

Abschlussbericht

Einsatz eines bioelektrochemischen Systems zur Urinbehandlung auf Großveranstaltungen

von

Harald Horn, Johannes Gescher

Karlsruher Institut für Technologie
DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
Institut für Angewandte Biowissenschaften

Förderkennzeichen: L7520138

Laufzeit: 01.11.2020 - 31.01.2021

Die Arbeiten dieses Projekts wurden mit Mitteln
des Landes Baden-Württemberg durchgeführt.

Februar 2021



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Das Forschungsvorhaben hat zum Ziel, die Rahmenbedingungen für die großtechnische Behandlung des urinhaltigen Teilstroms aus der Besuchertoilette einer Großveranstaltung mittels mikrobieller Elektrolysezellen bzw. mikrobieller Brennstoffzellen zu ermitteln. Dabei soll zunächst der Anfall und die Zusammensetzung des Urins näher beschrieben bzw. quantifiziert werden. Dies soll konkret pro Urinal bzw. pro Trenntoilette ermittelt werden. Die so ermittelten Daten sollen dann für die Planung bzw. Auslegung eines bioelektrochemischen Behandlungskonzepts herangezogen werden.

Für den zweiten Teil sollen die verfügbare Literatur und laufende bzw. abgeschlossene Forschungsvorhaben (BMBF-BioBZ, BMBF-BioDME) ausgewertet werden. Am Ende des Vorhabens sollen konkrete Vorschläge für das Design des Reaktortyps (bioelektrochemischer Biofilmreaktor) gemacht werden. Darüber hinaus werden Daten zur Auslegung: Elektrodenmaterial und -potential, Anordnung der Elektroden und Elektrodenfläche pro Volumen Urin angegeben. Die mögliche Strom- bzw. Wasserstoffausbeute wird berechnet und Vorschläge zur Verwendung der Produkte werden dargestellt.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeitsgruppen von Prof. Gescher und Prof. Horn sind beide am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) angesiedelt und arbeiten auf dem Gebiet produktiver Biofilmprozesse bereits einige Jahre zusammen. Prof. Horn ist zeitgleich Leiter der DVGW-Forschungsstelle (Wasserchemie und Wassertechnologie), die am Engler-Bunte-Institut angegliedert ist.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt konnte wie geplant starten und das Personal direkt eingestellt werden. Der Verlauf des Projektes zwischen November 2020 und Januar 2021 lief wie im Antrag geplant.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Hauptaufgabe des Vorhabens bestand darin, den wissenschaftlichen und technischen Stand zur Behandlung von Urin mit einem bioelektrochemischen Reaktorsystem abzubilden, daher entfällt dieser Abschnitt.

Eigene Vorarbeiten

Prof. Horn war an den Entwicklungen für das BMBF Projekt BioBZ (vgl. Schlussbericht BioBZ unter <https://bmbf.nawam-erwas.de/sites/default/files/abschlussbericht-biobz-kompr.pdf>) beteiligt. Im Rahmen des Projekts wurde deutlich, wo die Möglichkeiten und Grenzen für eine energieeffizientere kommunale Abwasserbehandlung liegen. Der Stromverbrauch für die Belüftung im Belebungsbecken kann reduziert werden und die Oxidation der organischen Schmutzstoffe an der Anode kann für die Produktion elektrischen Stroms genutzt werden (Wirkungsgrad ca. 10 %). Das Projekt BioBZ zeigte darüber hinaus, dass die bisherigen Entwicklungen die grundsätzliche Machbarkeit aufzeigen, die tatsächliche Realisierung aber noch einiger verfahrenstechnischer Anstrengungen bedarf. Dies gilt im Besonderen für die Materialienzusammensetzung sowie einer verbesserten Konstruktion der Behandlungsanlage.

Neben der Beforschung von bioelektrischen Reaktoren wurden in der AG Horn verschiedenste Biofilmreaktoren entwickelt, die generell der Idee folgen, den Mikroorganismen eine optimale Umgebung für das Wachstum und den Stoffumsatz bereitzustellen. Neben der Entwicklung eines Sequencing Batch Reaktors (Rocktäschel *et al.*, 2015) für die Kultivierung von aeroben Granula im Pilotmaßstab ist es in der Vergangenheit gelungen, einen Membranbiofilmreaktor (MBfR) für die biologische Methanisierung (Umsatz von CO₂ und H₂ zu Methan) im Technikummaßstab zu bauen und erfolgreich am EBI zu betreiben (Pratofiorito *et al.*, 2021). Für die mit dem Deutschen Nachhaltigkeitspreis 2018 ausgezeichnete Biobrennstoffzelle (BMBF Projekt BioBZ) wurde am Engler-Bunte-Institut ein voll automatisiertes Monitoringsystem mit der optischen Kohärenztomographie entwickelt (Wagner & Horn, 2017).

Neben BioBZ hat Prof. Horn in den letzten 6 Jahren zusammen mit dem Kollegen Gescher mehrere Projekte zum Einsatz bioelektrochemischer Systeme durchgeführt. Dabei wurde am EBI vorrangig die Bildgebung der bioelektroaktiven Biofilme und die Konstruktion der entsprechenden Reaktoren behandelt (Edel *et al.*, 2019; Hackbarth *et al.*, 2020). Bereits 2009 wurde für das Bayerische Landesamt für Umwelt eine Studie zur „Kläranlage der Zukunft“ erstellt, die zentral anaerobe Verfahren in den Mittelpunkt gestellt hat (Horn *et al.*, 2009). Treibende Idee war, dass bei anaeroben Prozessen deutlich weniger Biomasse entsteht als dies bei der klassischen aeroben Behandlung der Fall ist. Darüber hinaus ist der Energiebedarf ebenfalls deutlich niedriger.

Prof. Gescher war als Mikrobiologe an dem BMBF geförderten Projekt Biomethanol beteiligt und ist auch Kooperationspartner im Nachfolgeprojekt BioDME. Ziel beider Projekte war bzw. ist der Aufbau mikrobieller Elektrolysezellen für die Behandlung industrieller Abwässer. Darüber hinaus leitet Prof. Gescher das BMBF-Projekt RECICL, in dem gezeigt wurde, dass Bio-

raffinerien auf Basis einer Umsetzung von Bioabfällen unter anderem durch mikrobielle Elektrolysezellen bereits jetzt wirtschaftlich sein können (Prof. Horn ist Projektpartner). Das BMBF hat Prof. Gescher zur Einreichung eines Vollartrags zur Weiterförderung und Hochskalierung aufgefordert und eine Weiterförderung bewilligt. Prof. Gescher koordinierte ebenfalls das BMBF-Projekt Bioelektroplast. Im Rahmen dieses Projekts wird Kohlendioxid aus Industrieabgasen in Bioplastik überführt. Dazu wird ein mikrobieller Biokatalyst benutzt, der als Biofilm auf Kathoden wächst und elektrische Energie als Energie- und Elektronenquelle nutzt.

Die Professoren **Gescher/Horn** haben aus den oben genannten Vorhaben ein technisch sehr weit ausgereiftes bioelektrochemisches Reaktorsystem zur Verfügung. Basierend auf den Erfahrungen aus der konventionellen Abwasserreinigung mit Biofilmreaktoren wurde die Grundidee eines Scheibentauchkörpers auf das bioelektrochemische System übertragen. In **Abb. 9** des vorliegenden Berichts ist der erste Prototyp dargestellt, der mit einem Volumen von 10 Litern gebaut wurde. Das System läuft aktuell im Rahmen des BMBF-Projekts Bioelektroplast mit dem sehr anspruchsvollen Organismus *Kyrpidia spormannii*, in dem CO₂ zu Polyhydroxybuttersäure (PHB) umgesetzt wird.

Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass für das Folgeprojekt des BMBF-Projekts BioBZ, DEMO-BioBZ, (<https://www.demo-biobz.de/>) ebenfalls ein Scheibentauchkörper gewählt wurde, mit dem kommunales Abwasser im technischen Maßstab (bis 1.000 Einwohnerwerte) behandelt werden soll. Hier gibt es aber noch keine weitergehende Planung für die Auslegung, da das Projekt DEMO-BioBZ bis 2024 läuft.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Entfällt

II. Eingehende Darstellung

Inhaltsangabe:

Tabellenverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	8
1. Der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	10
Einleitung	10
AP1. Anfall und Beschaffenheit von Urin bei Großveranstaltungen	17
a) Zusammensetzung von Urin	17
b) Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat MAP	19
c) Vorteile der Urinseparation für die Abwasserreinigung	20
d) Betrachtung des Energieaufwands für die Nährstoffrückgewinnung	21
e) Verwendung von Urinprodukten in der Landwirtschaft	22
f) Aufbereitungsverfahren für Urin	22
g) Hygienisierung	23
h) Volumenreduktion	23
i) Stabilisierung	23
j) Nährstoff-Rückgewinnung	23
k) Entfernung von Mikroverunreinigungen	24
l) Daten zur Bemessung des Bioelektrischen Systems	24
AP2. Aufbau einer mikrobiellen Elektrolysezelle für die Behandlung von Urin	25
a) Stromproduktion durch Mikroorganismen	25
b) Biochemie des extrazellulären Elektronentransfers	26
c) Aufbau bioelektrochemischer Systeme	28
d) Mikrobiome an Elektroden und Leistungsfähigkeit bestehender Systeme	30
e) Designlimitierungen mikrobieller Elektrolysezellen	34
f) Literaturdaten zur Produktivität von mikrobiellen Elektrolysezellen	36
g) Upscaling und Patentsituation	36
h) Outreach für Besucherinnen und Besucher	37

AP3. Technische Möglichkeiten für die Realisierung einer Behandlungsanlage für Urin	39
a) Kennzahlen für Biofilmreaktoren	39
b) Biofilmreaktoren	40
c) Reaktorkonzepte für Biobrennstoffzellen und mikrobielle Elektrolysezellen	44
d) Die urinbetriebenen Biobrennstoffzelle aus Bristol, UK	48
e) Konkrete Planung für einen als mikrobielles Elektrolysesystem ausgelegten Reaktor zur Behandlung von Urin auf einer Großveranstaltung	51
Zusammenfassung	56
Literatur	57

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Durchschnittliche Frachten im Zulauf einer kommunalen Kläranlage, in g/d auf Einwohner bezogen (zum Teil nach Imhoff und Imhoff (1999)).	Seite 14
Tabelle 2: Durchschnittliche einwohnerspezifische Tagesfrachten für Nährstoffe im Urin (TN - Gesamtstickstoff, TP - Gesamtphosphor, CSB - Chemischer Sauerstoffbedarf, BSB ₅ - Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen).	Seite 18
Tabelle 3: Durchschnittliche Konzentrationen in frischem und gelagertem Urin (TN – Gesamtstickstoff, TP - Gesamtphosphor, CSB - Chemischer Sauerstoffbedarf).	Seite 20
Tabelle 4: Redoxpotentiale verbreiteter biologisch genutzter Redoxpaare.	Seite 26
Tabelle 5: Übersicht über die mikrobiellen Schlüsselorganismen anodischer Mikrobiome.	Seite 32/33
Tabelle 6: Übersicht über häufige in Studien aufgeführte Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit mikrobieller Elektrolysezellen.	Seite 35
Tabelle 7: Biofilmverfahren zur Abwasserbehandlung. Die Angaben sind zum Teil aus Horn <i>et al.</i> (2008).	Seite 43
Tabelle 8: Geplanter Volumenstrom Urin und die zu erwartende Flächenbelastung <i>L_{Oberfläche}</i> an der Anode. Die Zahlen sind für den Reaktor in Abb. 18 mit 10 m ² Kathodenfläche gerechnet.	Seite 52

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Im Haushalt anfallende Abwasserteilströme, mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung und Menge. Die größte Abwassermenge stellt das Grauwasser dar. Mit der Toilettenspülung ist das Schwarzwasser die zweitgrößte Menge und das Gelbwasser der kleinste Anteil. Dargestellt sind auch potentielle Verwertungspfade (die Grafik wurde adaptiert aus Vorlesungsfolien der TU München, Norbert Schwarzenbeck/Peter Wilderer).	Seite 13
Abb. 2: CSB-, Stickstoff-, Trockensubstanz- und Biogasbilanz für eine kommunale Kläranlage (100.000 EW). Dargestellt sind die Behandlungsschritte Vorklärung, Belebungsanlage (Nitrifikation/Denitrifikation), Nachklärung und Faulbehälter (aus Schlussbericht BMBF- 02WA1260, 2017). Phosphor würde klassisch durch Fällung vor und Abtrennung im Nachklärbecken entfernt. CSB - chemischer Sauerstoffbedarf, oTS - organische Trockensubstanz (Vergleiche auch Ruffer <i>et al.</i> (2020)).	Seite 16
Abb. 3: Vergleich der Elektronentransportketten zur Zelloberfläche in <i>S. oneidensis</i> (A) und <i>G. sulfurreducens</i> (B). Für Details siehe Text. Rauten zeigen die Anzahl der Häm-Cofaktoren in c-Typ Cytochromen an.	Seite 28
Abb. 4: Einfluss des Redoxpotentials auf die Stromdichte. Ein Biofilm bestehend aus einer <i>G. sulfurreducens</i> und <i>S. oneidensis</i> Co-Kultur wurde auf einer Elektrode kultiviert. Danach wurde das Anodenpotential kontinuierlich erniedrigt und wieder erhöht und der Stromfluss wurde gemessen.	Seite 29
Abb. 5: Schematischer Aufbau einer mikrobiellen Brennstoffzelle in a) und einer mikrobiellen Elektrolysezelle in b).	Seite 30
Abb. 6: Zwei in Reihe geschaltete aufwärts durchströmte Biofilter.	Seite 41

Abb. 7: Scheibentauchkörper zur Behandlung von kommunalem Abwasser. a) Kaskadierung der Anlage zum schrittweisen Abbau von organischem Kohlenstoff (BOD - Biochemical Oxygen Demand) und Ammonium (NH ₄ ⁺) im Vergleich zum verfügbaren Sauerstoff (O ₂) (aus Henze <i>et al.</i> (2010)). b) Integration des Scheibentauchkörpers in den Prozess mit Vor- und Nachklärung (Gujer, 2007).	Seite 42
Abb. 8: Variante eines aufwärts durchströmten Biofilters (10 Liter Volumen) zur bioelektrochemischen Produktion von Acetoin und Wasserstoff, Anodenkugeldurchmesser rund 5 mm.	Seite 45
Abb. 9: 3D-Rendering des konstruierten Scheibentauchreaktors ohne Peripherie.	Seite 46
Abb. 10: 3D-Rendering des Scheibentauchkörpers geschnitten an der Längsachse.	Seite 47
Abb. 11: Kurzzeitige Stromproduktion in einer Biobrennstoffzelle (270 cm ² Anodenfläche) die mit 25 mL Urin gefüttert wurde. Rechts ist der absolute Strom aufgetragen, links der Strom pro Fläche (100 ist die Normierung, dies entspricht Fig. 2 aus Ieropoulos <i>et al.</i> (2012)).	Seite 48
Abb. 12: Miniaturisierte MFC (Microbial Fuel Cell, links) und deren Anordnung (28 Stück) in einem Modul, das Modular Stack enthält dann 560 Stück (aus Gajda <i>et al.</i> , (2018)).	Seite 49
Abb. 13: Das Modular Stack im Einsatz auf dem Festival in Glastonbury 2017 (das Foto wurde freundlicherweise von Ioannis Ieropoulos zur Verfügung gestellt).	Seite 49
Abb. 14: Die Bewerbung der Stromproduktion aus Urin auf dem Festival in Glastonbury 2019 (das Foto wurde freundlicherweise von Ioannis Ieropoulos zur Verfügung gestellt).	Seite 50
Abb. 15: Stoffübergangskoeffizienten für auto- und heterotrophe Biofilme in einem Rohrreaktor. Die Reynoldszahlen entsprechen Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 1 und 10 cm/s (aus Horn und Hempel (1995)).	Seite 51
Abb. 16: Volumen-/Stoffstrom und Energieausbeute für die in Abb.17 in eine Containersanitäranlage integrierte mikrobielle Elektrolysezelle mit Wasserstoffproduktion. Anoden rotieren und Kathoden sind feststehend.	Seite 53
Abb. 17: Containerlösung für eine Großveranstaltung mit Herren-Urinal und Damen-trenntoilette für die Getrenntsammlung von Urin. Der Urin wird dann zur mikrobiellen Elektrolysezelle geleitet, in der für das Publikum sichtbar Wasserstoff erzeugt wird. Letztere kann in einer Brennstoffzelle in Strom umgewandelt werden, der für eine Ladestation bereitgestellt wird.	Seite 54
Abb. 18: Vorstudie für eine mikrobielle Elektrolysezelle als 100 L Scheibentauchkörper (oben links) und die Anordnung für die Nutzbarmachung des Wasserstoffs.	Seite 55

Abkürzungsverzeichnis

A_{Biofilm}	Aufwuchsfläche für Biofilm
AMP	Adenosin-Monophosphat
AP	Arbeitspaket
ATP	Adenosintriphosphat
BES	Bioelektrochemische Systeme
Bfe	Bacterial flavin exporter

BOD	Biochemical Oxygen Demand (entspricht BSB)
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen
CE	Coulombsche Effizienz
CFD	Computational Fluid Dynamics
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (entspricht COD)
E	Einwohner
EKVO	Eigenkontrollverordnung
EW	Einwohnerwert
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
FMN	Flavin-Mononukleotid
HRT	Hydraulische Verweilzeit (Hydraulic Retention Time)
LCA	Life Cycle Assessment
L _{Oberfläche}	Oberflächenbezogene Schmutzstofffracht / Oberflächenbeladung
L _V	Raumbelastung
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
MBBR	Moving-Bed-Bio-Reaktor
MBfR	Membranbiofilmreaktor
MD	Membrandestillation
MFC	Mikrobielle Brennstoffzelle (Microbial Fuel Cell)
MPP	Magnesiumkaliumphosphat
OCT	Optische Kohärenz Tomographie (Optical Coherence Tomography)
oTS	Organische Trockensubstanz
PC	Polycarbonat
PEDOT-PSS	Poly(3,4-Ethylendioxythiophene)-Polystyrolsulfonate
PEEK	Polyetheretherketon
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
RO	Umkehr-Osmose (Reverse Osmosis)
RTK	Rotationstauchkörper
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SOTR	Standardsauerstoffeintrag
SRT	Schlammalter (Sludge Retention Time)
SüwVO	Selbstüberwachungsverordnung
TN	Gesamtstickstoff (Total Nitrogen)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)
TP	Gesamtphosphor (Total Phosphorous)
TS	Trockensubstanz
TSS	Gesamte Biomassekonzentration (Total Suspended Solids)
VCD	Dampfkomppressionsdestillation
VSS	Organischer Anteil der Biomassekonzentration (Volatile Suspended Solids)

1. Der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Ziel des Projekts ist es, zu prüfen, in wieweit ein bioelektrochemisches System (BES) auf einer Großveranstaltung zur Behandlung von Urin eingesetzt werden kann, der durch Trenntoiletten gewonnen wird. Insgesamt sollen in dem Verbundprojekt drei **Arbeitspakete (AP)** bearbeitet werden:

Arbeitspaket 1: Anfall und Beschaffenheit von Urin bei Großveranstaltungen

Arbeitspaket 2: Aufbau einer mikrobiellen Elektrolysezelle für die Behandlung von Urin

Arbeitspaket 3: Technische Möglichkeiten für die Realisierung einer Behandlungsanlage für Urin

Bei der getrennten Behandlung von Urin mit bioelektrischen Systemen (BES) kann Energie gewonnen werden. Gleichzeitig können die biologischen Abbauprozesse in einer Kläranlage einfacher, kostengünstiger und mit weniger Energieeinsatz gestaltet werden. Das Projekt kann einen Beitrag für die Bioökonomie in Baden-Württemberg leisten. In der Einleitung wird das Projekt daher zunächst in den Kontext der Landesstrategie eingeordnet. Weiterhin wird die herkömmliche Behandlung von kommunalem Abwasser beschrieben und, darauf aufbauend, im Anschluss der Sonderfall einer separaten Urinbehandlung mit bioelektrochemischen Systemen auf Großveranstaltungen anhand der APs abgeleitet.

Einleitung

Der Verbrauch fossiler endlicher Rohstoffe ist nicht nachhaltig und belastet die Umwelt. Die Bioökonomie kann den notwendigen Wandel zu einer auf erneuerbaren und biologischen Ressourcen beruhenden, kreislaforientierten Wirtschaftsweise unterstützen. Ein großes Potenzial liegt dabei in der stofflichen und energetischen Nutzung von Nebenprodukten und Reststoffen aus der Land- und Ernährungswirtschaft, von Holz aus nachhaltiger Waldbewirtschaftung sowie der Weiterentwicklung bestehender Biogasanlagen. Auch in urbanen Räumen spielt die Bioökonomie in Zukunft eine bedeutsame Rolle, da Energie und Rohstoffe (z.B. Nährstoffe) aus Abwasser und Abfällen gewonnen werden können.

Das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft sowie das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz haben gemeinsam die **Landesstrategie Nachhaltige Bioökonomie Baden-Württemberg** entwickelt, die 2019 von der Landesregierung beschlossen wurde. Die Landesstrategie orientiert sich an den Nachhaltigkeitsleitsätzen und -zielen des Landes sowie den Zielen für nachhaltige Entwicklung der Vereinten Nationen. Sie verfolgt dabei das Ziel, mit innovativen biologischen Konzepten erneuerbare und recycelbare Rohstoffquellen zu erschließen, die Treibhausgasemissionen zu senken, natürliche Ressourcen zu schonen und die Biodiversität zu erhöhen (Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft / Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz, 2019).

Das hier bearbeitete Projekt entwickelt innovative Konzepte, die insbesondere zu den Zielen 1 und 2 der „Landesstrategie Nachhaltige Bioökonomie“ beitragen (Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft / Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz, 2019): Aus dem Abfallstrom Urin soll bei einer Großveranstaltung mit einem Bioelektrischen System (BES) Energie gewonnen werden. Zudem wird der Energieverbrauch für die konventionelle Abwasserbehandlung reduziert. Dadurch kann perspektivisch der Einsatz fossiler Rohstoffe gesenkt und die Abhängigkeit von Energie- und Rohstoffimporten verringert werden. Gleichzeitig wird durch die Reduktion der CO₂-Emissionen ein Beitrag zu den **Klimaschutzzielen** in Baden-Württemberg geleistet.

Die Urinseparation wird seit Beginn des 21. Jahrhunderts intensiv beforscht (Maurer *et al.*, 2003). Urin ist ein wertvoller "Abfall"-Strom, der potenziell auch als Düngemittel genutzt werden kann. Die Rückgewinnung von Nährstoffen im Urin verbraucht zudem weniger Energie als für die Entfernung der Nährstoffe in der Kläranlage und die technische Produktion von Mineraldüngern benötigt werden (s. **AP1**). Die Idee der Urinseparation und Nährstoffrückgewinnung wurde bisher aber nur in wenigen Demonstrationsanlagen umgesetzt (Sievers *et al.*, 2016), da die vorhandene Infrastruktur (das Kanalnetz), nicht ohne weiteres ausgetauscht werden kann. Erst im Laufe des letzten Jahrzehnts wurde die Idee entwickelt, den Urin mit BES zu behandeln und dabei Strom zu erzeugen (Ieropoulos *et al.*, 2012). Im Folgenden werden zunächst der Anfall und die Zusammensetzung von kommunalem Abwasser sowie der Stand der Technik der Abwasserbehandlung als Grundlage und Randbedingung für die Entwicklung eines Konzeptes zur separaten Behandlung von Urin mit einem BES (s. **AP2** und **AP3**) dargestellt.

Abwasseranfall und -zusammensetzung: „Abwasser ist durch Gebrauch verändertes Frischwasser, im Haushalt im Allgemeinen als Trinkwasser aus öffentlichen Versorgungseinrichtungen bezogen. Der Trinkwasserverbrauch eines Einwohners in Deutschland lag 2007 im Mittel bei 122 L/d (Haushalte und Kleingewerbebetriebe). Der Wasserbedarf der Haushalte kann normalerweise von dem Bedarf der Kleingewerbebetriebe nicht getrennt werden, da beide in der Regel gemeinsam über einen Gebäudewasserzähler erfasst werden. Die mittlere einwohnerbezogene Wassernutzung der Haushalte und Kleingewerbebetriebe ist seit 1990 rückläufig. Dieses ist einerseits auf technische Einflüsse (bedarfsmindernde Einrichtungen) und andererseits auf soziale Einflüsse (preiselastisches und umweltbewusstes Verbraucherverhalten) zurückzuführen. Im Haushalt wird das Wasser vor allem als Toilettenspülwasser (33 L), Dusch- und Badewasser (44 L), zum Wäschewaschen (15 L) und zum Geschirrspülen (7 L) verwendet (aus Sicht der Hygiene zur Abwehr von seuchenhygienischen Gefahren). 18 L werden in sonstigen Bereichen (z.B. Raumreinigung, Gartenbewässerung) sowie in den Kleingewerbebetrieben eingesetzt (Massanek, 1996). Lediglich 3 L je Tag werden als Lebensmittel für die Zubereitung von Speisen und Getränken benötigt. Das genutzte Wasser fällt dann – im verunreinigten Zustand – fast zu 100 % wieder als Abwasser an: Wasser wird nicht verbraucht, sondern nur genutzt. Ein Verlust tritt im Allgemeinen nur durch Verdunstung im Haushalt (etwa bei der Raumreinigung) und auch als Verdunstung über den menschlichen Körper ein. So werden beispielsweise durch die Haut und die Lunge des Menschen täglich etwa 0,7 bis 2,5 L Wasser an die Luft abgegeben (Scheuermann, 1962).“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020))

Letztendlich geht es in dem vorliegenden Bericht um die kleinste Menge des verbrauchten Trinkwassers, die vom Menschen als Urin ausgeschieden wird. Wie im Weiteren (AP1)

erläutert wird, enthält aber der Urin auf Grund des menschlichen Stoffhaushalts und der metabolischen Aktivität nahezu 90 % des vom Menschen ausgeschiedenen Stickstoffs und hat im Hinblick auf bioelektrochemische Systeme (BES) durch den hohen Gehalt an Elektrolyt ideale Voraussetzungen im Vergleich zum stark verdünnten Gesamtstrom des kommunalen Abwassers. „Regional werden in Deutschland beträchtliche Differenzen in der Wassernutzung und im Abwasseranfall, aber auch in der Schmutzstoffkonzentration festgestellt. Sie sind in erster Linie auf die noch unterschiedlichen sanitären Ausrüstungen der Wohnungen zurückzuführen.“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020))

Gerade diese sehr stark verschiedenen Eigenschaften, die auch im Laufe eines Tages, einer Woche und saisonal (hohe oder niedrige Grundwasserstände) auftreten, machen es sehr schwierig, spezielle Behandlungssysteme (zum Beispiel BES) optimal auszulegen. Dies kann durch die separate Sammlung eines in der Zusammensetzung nicht so stark variierenden Urinteilstroms teilweise umgangen werden. Die Problematik der Abwasserableitung (-sammlung) und Verdünnung durch Fremdwasser wird im Folgenden noch einmal dargestellt:

„Die DIN 4045 (Begriffe der Abwassertechnik) kennt den Oberbegriff Abwasser (jegliches in die Kanalisation gelangendes Wasser) und unterscheidet darunter noch Schmutzwasser (verunreinigtes Wasser), Regenwasser, Fremdwasser, Mischwasser (die Mischung aus Schmutz-, Regen- und Fremdwasser) sowie Kühlwasser. Unter Fremdwasser versteht man Sickerwasser, das durch Undichtigkeiten in die Kanalisation eindringt, im Allgemeinen also oberflächennahes Grundwasser oder aber in gewissem Umfang Regenwasserzuflüsse über Schachtdeckel und Fehlanschlüsse bei Trennkanalisation. Ein besonders in den letzten Jahren zunehmend auftretendes Problem sind Abwasserverluste aus den Rohren in den Untergrund durch Bruchstellen, Risse und undichte Muffenverbindungen. In den Bundesländern gelten verschiedene Regelungen, die Dichtigkeit von öffentlichen Abwasserkanälen zu überprüfen. In der Regel wird dies mit Kamerabefahrungen gemacht. Die Betreiber der Kanalnetze waren angehalten, die Dichtigkeit der bestehenden Kanäle bis Ende 2015 nachzuweisen. Dies ist aber bis heute (2019) nur zum Teil umgesetzt.“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020))

In der Regel wird bei der Planung der Abwasserreinigung von einem zentralen Kanalnetz ausgegangen, bei dem das Schmutzwasser (zusehends aber ohne Ableitung des Regenwassers) in einem Kanal gesammelt wird. „Die Regeln der Technik kalkulieren bei Neuplanungen von Kläranlagen mit Richtwerten, so kann z.B. für den häuslichen und kleingewerblichen Bereich ein Spitzendurchfluss von $0,0144 \text{ m}^3/\text{h}$ je Einwohner angesetzt werden. Heute können zudem vorhandene Kläranlagen auf der Grundlage von regelmäßigen Messungen, die sich aus den länderspezifischen Eigenkontrollverordnungen (EKVO) oder auch Selbstüberwachungsverordnungen (SüwVO) herleiten, erweitert und saniert werden. Je geringer die Menge des genutzten Wassers je Einwohner ist, desto höher ist die Schmutzstoffkonzentration des Abwassers. Von wesentlichem Einfluss hierauf sind auch die tageszeitlichen Schwankungen des Abwasseranfalls, vor allem, wenn sie durch Fremdwassereinflüsse überlagert werden.“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020)). Eine gezielte Trennung von Schwarzwasser (Fäkalien), Gelbwasser (Urin) und Grauwasser (Waschbecken, Dusche, Waschmaschine...) direkt im Haushalt oder auch auf Großveranstaltungen erscheint zu aufwendig und ist nur an einigen Standorten

umgesetzt. Eine Übersicht zu den verschiedenen Typen von Abwasserströmen und deren potentieller Weiterverwertung im Haushalt gibt **Abb. 1**.

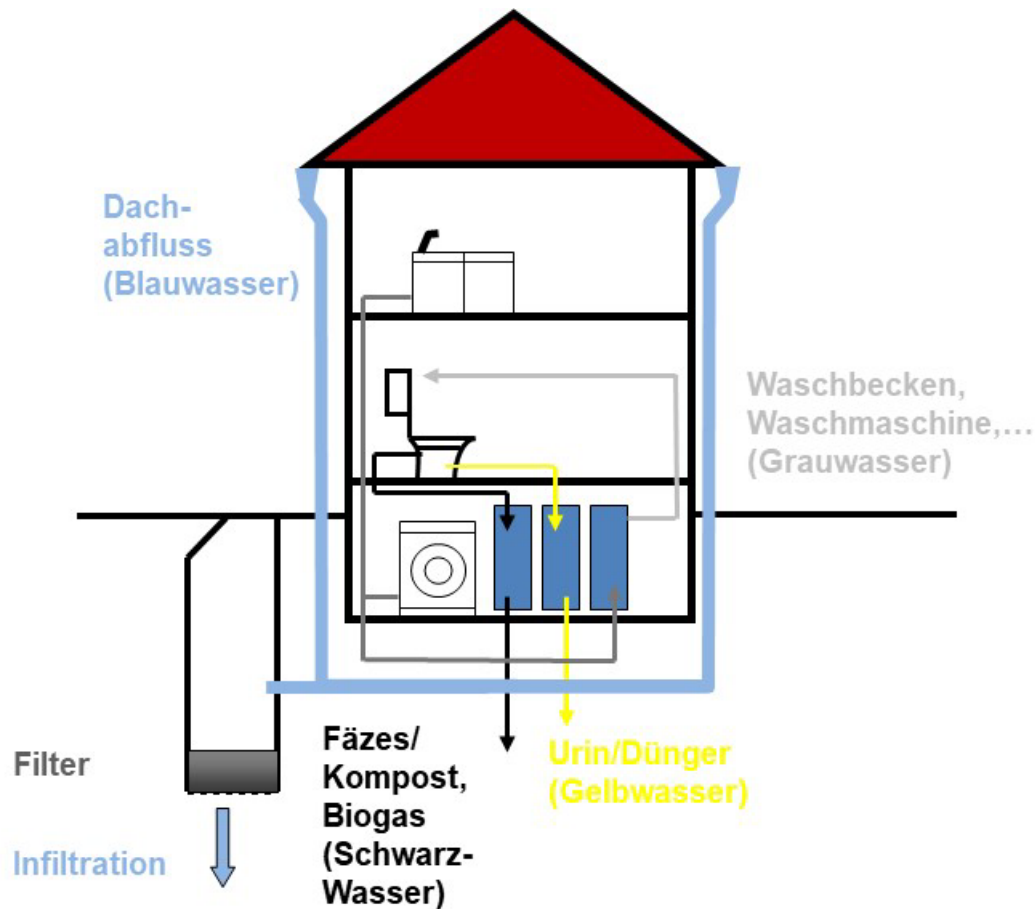


Abb. 1: Im Haushalt anfallende Abwasserteilströme, mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung und Menge. Die größte Abwassermenge stellt das Grauwasser dar. Mit der Toilettenspülung ist das Schwarzwasser die zweitgrößte Menge und das Gelbwasser der kleinste Anteil. Dargestellt sind auch potentielle Verwertungspfade (die Grafik wurde adaptiert aus Vorlesungsfolien der TU München, Norbert Schwarzenbeck/Peter Wilderer).

Wie oben bereits angedeutet, ist die Zusammensetzung von kommunalem Abwasser regional und entlang der Zeitachse sehr verschieden: „Der zeitbezogene Mengenanfall und die jeweilige Schmutzstoffkonzentration des Abwassers am Ende der Kanalisation werden darüber hinaus noch stark von der Größe des Entwässerungsnetzes sowie von dem Gefälle und den damit im Zusammenhang stehenden Fließgeschwindigkeiten und Verweilzeiten beeinflusst. Die Grenzen der vielfältigen Möglichkeiten lassen sich mit den folgenden Beispielen verdeutlichen. In der über eine große Fläche ausgedehnten Großstadt im Flachland mit geringem Gefälle und geringen Fließgeschwindigkeiten im Kanalisationssystem führt die unterschiedliche Verweilzeit des Abwassers von nahe der Kläranlage und von entfernter von ihr gelegenen Stadtgebieten zu einem weitgehenden Ausgleich des mit der Tageszeit schwankenden Anfalls und der Schmutzstoffkonzentration. In einer kleinen Siedlung (Dorf) mit starkem Gefälle in den Leitungen, also sehr kurzen Verweilzeiten des Abwassers, und mit einer Bevölkerung, die fast vollzählig zur Nacht ruht, erhält man Zulaufkurven an der Kläranlage mit ausgeprägten

Mengen- und Konzentrationsspitzen, vor allem am späten Mittag, aber auch früh morgens und abends, während nachts der Abwasserstrom fast versiegt.“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020))

Darüber hinaus beeinflussen auch die aus industrieller und gewerblicher Produktion eingeleiteten Abwässer die Zusammensetzung des kommunalen Abwassers, das letztendlich auf der Kläranlage ankommt: „Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die Schmutzstoffkonzentration des Abwassers und auf dessen Eigenschaften üben Gewerbe- und Industriebetriebe aus. Die Variationsmöglichkeiten sind so vielseitig, dass eine eigene, umfangreiche Literatur über Industrieabwasser existiert. In stark industrialisierten Ländern wie Deutschland gibt es kaum eine Stadt ohne Industrie. Aber auch in einem großen Teil der kleineren Gemeinden sind Gewerbe- und Industriebetriebe angesiedelt. Dabei handelt es sich durchaus nicht nur um traditionelle Betriebe wie Molkereien, Schlachtbetriebe, Brauereien und andere Betriebe der Nahrungsmittelproduktion. Ein gutes Beispiel für den Wandel ist z.B. die Anzahl der Molkereien, die sich in den letzten 30 Jahren sehr stark verändert hat. Die Anzahl der Molkereien sank von 500 im Jahr 1990 auf 204 im Jahr 2017 (Statistisches Bundesamt & MIV, 2019). Über die reine Nahrungsmittelindustrie hinaus, findet man im ländlichen Raum auch mittlere und kleinere Betriebe der chemisch-technischen Richtung, z.B. Druckereien, metallverarbeitende Betriebe und andere. Einen sehr guten Überblick zum Anfall von Abwasser aus der Industrie und zur Wiederverwendung bzw. Kreislaufführung geben Geißen *et al.* (2012) und Ante *et al.* (2014).“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020))

In **Tabelle 1** (aus Rüffer *et al.* (2020)) sind die wesentlichen Frachten für den organischen Kohlenstoff und Gesamtstickstoff im kommunalen Abwasser zusammengestellt. Messgrößen sind der biochemische Sauerstoffbedarf in fünf Tagen (BSB₅), der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der Gesamtstickstoff (total nitrogen, TN) und Gesamtphosphor (total phosphorous, TP). Während rund die Hälfte des organischen Kohlenstoffs partikulär vorliegt ist der Stickstoff tatsächlich zu über 90 % gelöst als Harnstoff (der durch Hydrolyse im Kanal die Kläranlage als Ammonium (NH₄⁺) erreicht).

Tabelle 1: Durchschnittliche Frachten im Zulauf einer kommunalen Kläranlage, in g/d auf Einwohner bezogen (zum Teil nach Imhoff und Imhoff (1999)).

	mineralisch	organisch	Gesamt	BSB ₅	CSB	TN _b	TP _b
absetzbare Stoffe	20	30	50	20	40	1	0,4 - 0,5
nicht absetzbare Schwebestoffe	5	10	15	10	20	-	-
gelöste Stoffe	75	50	125	30	60	10	-
Zusammen	100	90	190	60	120	11	1,8

Auch wenn die tägliche Fracht pro Einwohner in Deutschland/Europa kaum variiert, führen die oben genannten Gründe zu einer großen Heterogenität im Hinblick auf Abwasseranfall und -zusammensetzung. Letztendlich bestimmt diese Heterogenität, dass in Deutschland und auch weltweit sehr robuste Verfahren zur Abwasserbehandlung eingesetzt werden, die stark variierende Mengen und Stoffkonzentrationen durch eine entsprechende Auslegung gut kompensieren können.

Traditionelle Abwasserbehandlung: Es gibt seit zwei Jahrzehnten eine Debatte darum, ob es Möglichkeiten gibt, den Stand der Technik bei der Abwasserbehandlung deutlich weiter zu entwickeln. In der Tat ist das aber nicht nur in Deutschland durch eine sehr starke Regulierung schwierig. Eine gezielte Teilstrombehandlung (z.B. des Urins) bedürfte einer separaten Sammlung und Ableitung zur Behandlungsanlage, diese ist aber nicht immer beim Verbraucher akzeptiert (Lienert & Larsen, 2010). Um später in **AP3** die technischen Möglichkeiten auszuloten und vor allem zu verstehen, wie der abgetrennte Urinteilstrom einer separaten Behandlung in einem BES zugeführt werden kann, soll im Folgenden kurz die traditionelle Abwasserbehandlung abgebildet werden.

Wie aus **Tabelle 1** ersichtlich, liegt ein Großteil der organischen Fracht partikulär vor. Des Weiteren müssen der gelöste organische Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor behandelt werden. Dafür werden heute auf den bestehenden kommunalen Kläranlagen folgende Behandlungsschritte eingesetzt:

- „Die so genannte mechanische Reinigung, bestehend aus Rechen zum Abtrennen grober Stoffe, Sandfang, heute häufig Siebanlage mit integrierter Sandabscheidung, Absetzbecken als Vorklärbecken.
- Die aerob-biologische Stufe, zumeist Belebungsbecken, sei es mit Druckluftverteiltern, sei es mit Oberflächenbelüftern ausgerüstet, oder Tropfkörper (siehe unten **AP3**), beide Systeme ergänzt durch Nachklärbecken.
- Die weitergehende Reinigungsstufe dient der Entfernung der Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus dem Wasser. Während Stickstoff durch Überführung in den gasförmigen Zustand aus dem Abwasser entfernt werden kann, müssen Phosphorverbindungen immer in den festen Zustand einer gut abscheidbaren Schlammflocke eingebunden werden. Dies kann entweder durch chemische Fällung oder auf biologischem Wege durch Einlagerung in den belebten Schlamm geschehen.
- Die Stickstoffeliminierung ist als Nitrifikation/Denitrifikation verfahrenstechnisch bedingt ausschließlich in den Belebungsprozess, also in die aerob-biologische Stufe und hiervon abgetrennte anoxische Stufe, integriert.
- In der Phosphatentfernung dominierte lange Zeit die Fällung (Vor-, Simultan- oder Nachfällung). Heute wird entweder die Simultanfällung mit Abtrennung des Phosphatschlammes im Nachklärbecken oder aber die Nachfällung mit meist nachgeschalteter Filtration eingesetzt. Seit einigen Jahren wird die biologische Phosphatelimination favorisiert, die im Belebungsbecken stattfindet. Dabei kann eine chemische Fällung unterstützend zusätzlich vorgesehen werden.
- Die Schlammbehandlungsstufe, zumeist aus Eindickern, Schlammfaulbehältern (anaerob-biologische Schlammzersetzung) und Einrichtungen zur Schlammmentwässerung bestehend.“ (Zitat aus Rüffer *et al.* (2020))

Abb. 2 zeigt ein Fließbild einer kommunalen Kläranlage (für 100.000 Einwohnerwerte, EW) mit den Grundoperationen Sedimentation, aerober Abwasserbehandlung und anaerober Schlammbehandlung. Die in **Tabelle 1** ausgewiesenen absetzbaren Stoffe werden durch Sedimentation im Vorklärbecken entfernt. Die verbleibenden Feststoffe und die gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen und der Stickstoff (als Ammonium) werden mit Hilfe von

flockenförmiger Biomasse im Belebungsbecken zu Kohlendioxid und Nitrat umgewandelt. Dabei entsteht wiederum Biomasse die zusammen mit den abgesetzten Stoffen aus der Vorklärung im Faulbehälter anaerob zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt wird. Das Nitrat wird zum großen Teil über den Rücklaufschlamm und die interne Schlammrückführung in ein vorgeschaltetes anoxisches Becken rückgeführt und dort von den Bakterien als Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel) zum Abbau des organischen Kohlenstoffs eingesetzt.

Im geplanten BES (siehe **AP1** und **3**) zur Urinbehandlung übernimmt die Anode die Rolle des Elektronenakzeptors und macht theoretisch den Prozess besser regelbar. Neben dem Verfahrensfließbild sind in **Abb. 2** auch die Stoffströme für den organischen Kohlenstoff und den Stickstoff abgebildet. Es wird deutlich, dass hier beim Beispiel für eine kommunale Kläranlage mit 100.000 EW (Einwohnerwerten) relativ große Mengen an Schlamm (Überschussschlamm mit 3.600 kg oTS/d und 4000 kg CSB/d) anfallen, die letztendlich im Faulturn nur unzureichend minimiert werden können. Letztendlich müssen noch 3.160 kg oTS/d (oTS - organische Trockensubstanz) entsorgt werden. Auch hier hat das BES einen leichten Vorteil, da die elektroaktiven Mikroorganismen an der Anode deutlich weniger Überschussschlamm bilden (rund 20 % im Vergleich zu den aeroben Bakterien im Belebungsbecken)

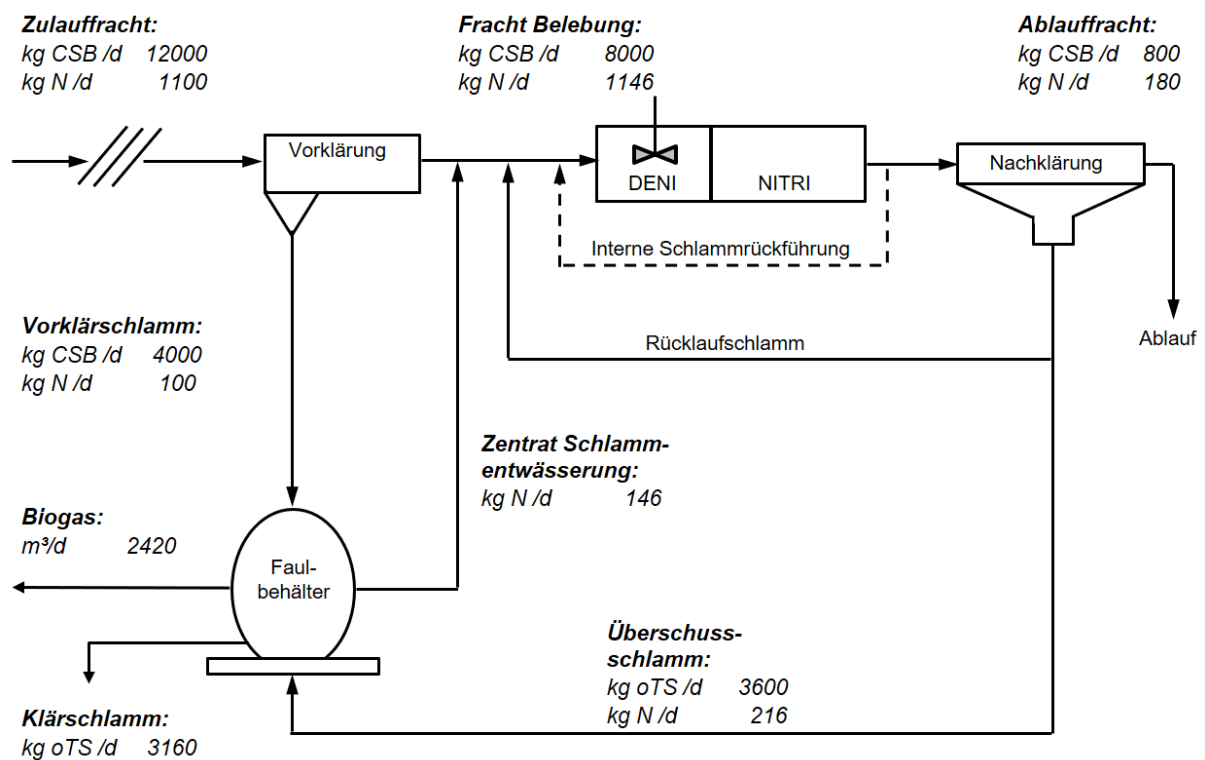


Abb. 2: CSB-, Stickstoff-, Trockensubstanz- und Biogasbilanz für eine kommunale Kläranlage (100.000 EW). Dargestellt sind die Behandlungsschritte Vorklärung, Belebungsanlage (Nitrifikation/Denitrifikation), Nachklärung und Faulbehälter (aus Schlussbericht BMBF- 02WA1260, 2017). Phosphor würde klassisch durch Fällung vor und Abtrennung im Nachklärbecken entfernt. CSB - chemischer Sauerstoffbedarf, oTS - organische Trockensubstanz (Vergleiche auch Rüffer *et al.* (2020)).

AP1. Anfall und Beschaffenheit von Urin bei Großveranstaltungen

Im **AP1** werden die Vorteile der Urinseparation bei der Behandlung von kommunalem Abwasser aufgezeigt und Verfahren für die Aufbereitung von Urin und Rückgewinnung der darin enthaltenen Nährstoffe dargestellt.

Weiterhin sollen die notwendigen Daten für den Betrieb eines bioelektrochemischen Systems (BES) ermittelt werden. Bisher wurde in erster Linie auf den Nährstoffgehalt abgehoben und der organische Kohlenstoff eher nachgeordnet betrachtet (Maurer *et al.*, 2003). Die Herausforderung besteht daher darin, zu ermitteln, wieviel für die elektroaktiven Bakterien an leicht verfügbarem organischem Kohlenstoff tatsächlich im Urin zur Verfügung steht. Das wurde bisher so im Detail nicht untersucht.

Darüber hinaus sollen in diesem Arbeitspaket auch die Rahmenbedingungen für die ungewünschte Ausfällung von MAP (Magnesiumammoniumphosphat) ermittelt werden. Dies ist notwendig, um bereits bei der Auslegung von Leitungen und Lagertanks das Risiko einer solchen Ausfällung zu vermeiden. Als Ergebnis von **AP1** stehen dann alle Daten (Menge, Konzentration und mögliche Reaktionen bei der Lagerung) zur Verfügung, um ein bioelektrisches System (BES) für eine entsprechende Großveranstaltung auslegen zu können.

a) Zusammensetzung von Urin

Urin ist ein wertvoller "Abfall"-Strom, der potenziell als Düngemittel genutzt werden kann. Ein erwachsener Mensch produziert am Tag 0,6 – 2,4 Liter Urin (Rose *et al.*, 2015), wobei die Menge vom Volumen der aufgenommenen Flüssigkeit und dem Ausmaß der Transpiration abhängt. Eine sehr häufig genutzte Bemessungsgröße ist 1,5 Liter pro Einwohner (E) und Tag (bzw. 550 Liter pro Jahr), die auf schwedischen Daten basiert. Kinder produzieren etwa die Hälfte des Urins eines Erwachsenen. Der Urin von gesunden Menschen wurde früher als steril angesehen. Inzwischen zeigen jedoch zahlreiche Studien, dass das nicht der Fall ist (Randall & Naidoo, 2018). Im Vergleich zu Faeces stellt Urin jedoch eine geringere Gefahr für die menschliche Gesundheit dar und enthält nur wenige enterische Mikroorganismen. Zu den humanpathogenen Mikroorganismen, die im Urin vorkommen können, gehören *Schistosoma haematobium*, *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi*, *Leptospira interrogans* und Helmintheneier (Rose *et al.*, 2015). Bei der Wiederverwertung von Urin in der Landwirtschaft kann *Schistosoma haematobium* ein Risiko darstellen. Dieser in Afrika sowie im Nahen und Mittleren Osten vorkommende Erreger kann die Infektionskrankheit Schistosomiasis hervorrufen, die auch zu Todesfällen führen kann (von Münch & Winker, 2009). Dennoch sind in gelagertem Urin häufig übertragbare Krankheitserreger nachweisbar. Ursachen sind häufig eine Kreuzkontamination mit Faeces in Trenntoiletten oder Verunreinigungen der Urinsammel- und Lagerungssysteme (Udert *et al.*, 2006).

Urin besteht zu 91 – 96 % aus Wasser. Die restlichen Bestandteile sind anorganische Salze, Harnstoff (Urea) und organische Ammoniumsalze (Rose *et al.*, 2015). Die Feststofffracht im Urin beträgt im Mittel 60 g TS/(E d). Dabei liegt der Anteil der organischen Substanz bei etwa

75 % (45 g oTS/(E d)) (Cross & Strauss, 1985). Urea macht ca. 50 % der organischen Feststoffe aus (Rose *et al.*, 2015). Als Bemessungsgröße wird in Deutschland der sogenannte Einwohnerwert (EW) verwendet, der definiert, dass pro Einwohner (E) und Tag 120 g CSB (60 g BSB₅), 11 g Stickstoff und bis zu 1,8 g Phosphor anfallen. Etwa 90 % des Stickstoffs, 50 – 65 % des Phosphors und 50 – 80 % des Kaliums werden über den Urin ausgeschieden (Rose *et al.*, 2015). Schwankungen hängen hauptsächlich von der Ernährung ab: Während bei gut verdaulicher Nahrung ein größerer Anteil an Nährstoffen über den Urin ausgeschieden wird, finden sich schlecht verdauliche Anteile im Faeces (von Münch & Winker, 2009). Erwachsene scheiden die über die Nahrung aufgenommene Menge an Nährstoffen vollständig wieder aus, wohingegen bei Kindern eine geringe Menge für das Knochenwachstum im Körper verbleibt. Die Stickstoffausscheidung hängt maßgeblich vom Proteingehalt der Nahrung ab. Im frischen Urin liegen 75 – 90 % des Stickstoffs als Harnstoff (1,4 – 35 g Urea/(E d)) vor. Hingegen liegt Phosphor fast ausschließlich in anorganischer Form (Phosphat, PO₄³⁻) vor (Jönsson *et al.*, 2005). Die organische Kohlenstofffracht wird vom Menschen nur in geringem Umfang über den Urin ausgeschieden. Die CSB-Konzentration im Urin beträgt bis zu 10 g O₂/L. In Bezug auf den CSB sind organische Säuren, Kreatinin, Aminosäuren und Kohlenwasserstoffe bedeutende organische Bestandteile (Urea, als häufigster organischer Bestandteil im Urin, ist für den CSB nicht relevant). 85 % des CSB im Urin sind biologisch leicht abbaubar (Udert *et al.*, 2006). Die Konzentrationen der Hauptelemente werden im Urin wie folgt angegeben: Kohlenstoff 6,87 g/L, Stickstoff 8,12 g/L, Sauerstoff 8,25 g/L und Wasserstoff 1,51 g/L (Rose *et al.*, 2015). Außerdem enthält Urin Mikroverunreinigungen wie synthetische Hormone, Arzneimittel und deren Stoffwechselprodukte. Etwa 64 % der in Arzneimitteln enthaltenen Wirkstoffe werden über den Urin freigesetzt, wobei die Konzentrationen je nach Person und Dosierung variieren (Udert *et al.*, 2006; Randall & Naidoo, 2018). **Tabelle 2** zeigt eine Zusammenstellung der einwohnerspezifischen Tagesfrachten für Nährstoffe im Urin aus der Literatur.

Tabelle 2: Durchschnittliche einwohnerspezifische Tagesfrachten für Nährstoffe im Urin (TN – Gesamtstickstoff, TP - Gesamtphosphor, CSB - Chemischer Sauerstoffbedarf, BSB₅ - Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen).

Parameter [Einheit]	Jönsson <i>et al.</i> (2005)	von Münch und Winker (2009)*	DWA-Arbeitsgruppe AK-1.6 (2009)	Rose <i>et al.</i> (2015)	Udert <i>et al.</i> (2006)*
Volumen [L/(E d)]	1,5	0,8 – 1,5		1,4 (0,6 – 2,4)	1,25
TN [g/(E d)]	10,9	10,2	10,4	11 (2 – 35)	11,5
NH ₄ ⁺ /NH ₃ [g N/(E d)]		0,5		0,3 – 0,9	0,6
CSB [g O ₂ /(E d)]		6,9	10,0**	8,8 – 14,8	12,5
BSB ₅ [g O ₂ /(E d)]			5,0		
TP [g/(E d)]	1,0	0,9 – 2,3	1,0	0,6 – 1,4	0,9
K ⁺ [g/(E d)]	2,7	3,2		1 – 3,3	2,75

*Konzentrationen im frischen Urin (**Tabelle 3**) wurden umgerechnet in einwohnerspezifische Frachten

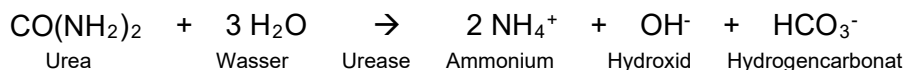
**CSB-Fracht wurde auf Basis der BSB₅-Fracht geschätzt

Aufgrund der hohen Ionenkonzentration hat der menschliche Urin auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Fazil Marickar (2010) gibt die elektrische Leitfähigkeit in frischem Urin von 2000

Proben im Mittel mit 21,5 mS/cm (Schwankungsbreite 1,1 – 33,9 mS/cm) an. Die elektrische Leitfähigkeit im Morgenurin war höher als in Proben, die zufällig über den Tag genommen wurden. Eine von Santoro *et al.* (2013) durchgeführte Studie zur elektrischen Leitfähigkeit im Urin eines Individuums zeigte zu unterschiedlichen Tageszeiten eine Schwankungsbreite von 7 bis 20 mS/cm in frischem Urin. Diese Werte verdreifachten sich nach einem Tag auf 21 – 63 mS/cm infolge des Zerfalls von Harnstoff zu Ammonium (s. dazu Abschnitt b) „Ausfällung von MAP“). Die elektrische Leitfähigkeit nimmt somit in gelagertem Urin zu. Die Osmolalität, als ein Maß der osmotisch wirksamen Bestandteile in menschlichem Urin, liegt zwischen 500 – 850 mosmol/L (Patel *et al.*, 2020).

b) Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP)

Während der Lagerung und des Transports unterliegt Urin mehreren spontanen Prozessen wie Hydrolyse, Ausfällung oder Verflüchtigung, die die Zusammensetzung des Urins erheblich verändern. Bei der Ausscheidung beträgt der pH-Wert des Urins im Mittel 6 (Schwankungsbreite 4,5 – 8,2). Während der Lagerung wird Harnstoff durch Urease-Enzyme zu Ammonium und Hydrogencarbonat hydrolysiert:



Dieser Vorgang geht mit einer Erhöhung des pH-Wertes auf 9 – 9,3 einher, was zur Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP bzw. Struvit, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) und Kalziumphosphat (Apatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) führt. Diese Kristalle, auch „Urinstein“ genannt, können sowohl Verkrustungen bilden (die vermehrt an den Innenwänden von Rohren auftreten) oder auch in Form von weichem, zähflüssigem Schlamm ausgefällt werden, der sich am Boden von Urintanks sammelt. Etwa 30 % des im Urin enthaltenen Phosphors werden als Schlamm ausgefällt. Somit kann die Phosphorkonzentration im Schlamm etwa doppelt so hoch sein, wie in der flüssigen Phase (Jönsson *et al.*, 2005; von Münch & Winker, 2009). Da infolge der Hydrolyse 90 % des Gesamtstickstoffs in Form von Ammoniak (NH_3)/Ammonium (NH_4^+) vorliegen, besteht zudem die Gefahr der Verflüchtigung, wenn die Urinlösung beispielsweise während des Transports geschüttelt wird. Diese Verluste vermindern nicht nur die Effizienz der Stickstoffrückgewinnung, verflüchtigter Ammoniak kann auch negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben und stellt eine Geruchsbelästigung dar. Bis zu 33 % des gesamten Ammoniaks können als flüchtiger Ammoniak vorliegen (Udert *et al.*, 2006). **Tabelle 3** zeigt einen Vergleich der Konzentrationen in frischem und vollständig hydrolysiertem Urin.

MAP entsteht meist an Stellen im System, an denen die Fließgeschwindigkeit des Urins verlangsamt wird (z.B. in Siphonen oder U-förmigen Rohren). Zur Vermeidung von Ausfällungen eignen sich glatte Materialien, wie beispielsweise PVC-Rohre mit großen Durchmessern. Weiterhin sollte zur Reinigung „weiches“ Wasser verwendet werden, das geringere Konzentrationen an Kalzium und Magnesium enthält (von Münch & Winker, 2009). Die Ausfällung von MAP kann zudem durch elektrochemische Behandlung, die Zugabe von natürlichen und künstlichen Inhibitoren, eine pH-Senkung durch Säure-Zugabe oder eine pH-Erhöhung durch

Zugabe von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Holzasche verhindert werden (Randall & Naidoo, 2018).

Tabelle 3: Durchschnittliche Konzentrationen in frischem und gelagertem Urin (TN - Gesamtstickstoff, TP - Gesamtphosphor, CSB - Chemischer Sauerstoffbedarf).

	von Münch und Winker (2009)	Udert <i>et al.</i> (2006)	
	Frischer Urin	Frischer Urin	Gelagerter Urin*
pH	6,2	6,2	9,1
TN [mg/L]	8.830	9.200	9.200
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ [mgN/L]	460	480	8.100
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ [mgN/L]	0,06		
CSB [mg O_2 /L]	6.000	10.000	10.000
TP [mg/L]	800 – 2.000	740	540
K^+ [mg/L]	2.740	1.300 – 3.100	2.200
SO_4^{2-} [mg/L]	1.500	1.500	1.500
Na^+ [mg/L]	3.450	1.800 – 5.800	2.600
Mg^{2+} [mg/L]	120	100	0
Cl^- [mg/L]	4.970	2.300 – 7.700	3.800
Ca^{2+} [mg/L]	230	190	0

*Vollständig hydrolysierter Urin (nach 2 – 4 Wochen)

c) Vorteile der Urinseparation für die Abwasserreinigung

Die Abtrennung von Urin besitzt aufgrund des hohen Nährstoffanteils ein großes Potenzial und stellt eine vielversprechende Alternative zu den derzeitigen kommunalen Abwassersystemen dar: Zum einen können Nährstoffe rückgewonnen werden und so eine Wertschöpfung ermöglichen und zum anderen können biologische Abbauprozesse in einer Kläranlage einfacher, kostengünstiger und mit weniger Energieeinsatz gestaltet werden (Bischof, 2007). Für den Fall, dass das kommunale Abwasser keinen Urin mehr enthält, verringert sich die Stickstoffkonzentration im Zulauf zur Kläranlage auf ca. 11 – 12 mg N/L (Wilsenach & Van Loosdrecht, 2003; Horn *et al.*, 2009). In diesem Fall könnte eine Kläranlage nur auf die Reduktion von Kohlenstoff ausgelegt werden und somit hohe Einsparungen bei der Größe der Belebungsbecken (mindestens 50 %) sowie kürzere Schlammalter (z.B. 5 Tage) ermöglichen. Alternativ könnte in einer bereits bestehenden Anlage auch die doppelte Menge an Abwasser behandelt werden (Randall & Naidoo, 2018). Horn *et al.* (2009) zeigten für eine Beispielkläranlage, dass das Volumen des Belebungsbeckens um bis zu 70 % reduziert werden könnte, während sich der für diesen Fall notwendige Sauerstoffeintrag um ca. 40 % vermindern würde, was in Bezug auf den durchschnittlichen Energieverbrauch von 35 kWh/(E a) für die Abwasserreinigung eine Einsparung von mehr als 20 % bedeuten würde.

Grundsätzlich werden zwei Ziele bei der separierten Behandlung von Urin verfolgt: Entweder eine Stabilisierung und Rückgewinnung von Stickstoff für eine spätere Verwendung (z.B. als Dünger) oder Entfernung des Stickstoffs durch Umwandlung in Distickstoffgas (N_2), das an die

Atmosphäre abgegeben wird. Für die Verwendung als Dünger ist eine „Stabilisierung“ erforderlich, um eine Verflüchtigung des in Form von Ammoniak vorliegenden Stickstoffs nach der Hydrolyse zu verhindern (Udert *et al.*, 2003).

Wann immer möglich, sollte eine Rückgewinnung und Wiederverwendung der Nährstoffe als primäres Ziel der Urinseparierung angestrebt werden. Sollte jedoch eine effiziente Wiederverwendung nicht möglich sein, kann die Stickstoffentfernung aus separiertem Urin eine gute Methode darstellen, um Energie und Ressourcen zu sparen und die Flexibilität der Abwasserreinigungsprozesse zu erhöhen. Wilsenach und van Loosdrecht (2003) simulierten mit Hilfe eines numerischen Modells die Auswirkungen der getrennten Urinsammlung und -behandlung auf den Betrieb einer zentralen Kläranlage mit biologischer Stickstoffentfernung (am Beispiel der Kläranlage Hardenberg in den Niederlanden, die täglich 8.500 m³ Abwasser reinigt). Da konventionelle Abwasserreinigungssysteme nicht auf die Elimination von sehr geringen Stickstofffrachten im Zulauf ausgelegt sind, wurden zur Optimierung des Prozesses unterschiedliche Anteile des separierten Urinstroms untersucht. Im ersten Behandlungsschritt des Urins wurde MAP ausgefällt. Im Anschluss waren noch etwa 2.400 mg N/L in Form von Ammonium enthalten, weshalb ein Sharon/Anammox-Prozess nachgeschaltet wurde. Dabei handelt es sich um ein Verfahren auf Basis der autotrophen Denitrifikation, das sehr energieeffizient bis zu 95 % an hochkonzentriertem Ammonium aus dem Urin entfernen kann. Der Reststrom, der noch etwa 5 % der ursprünglichen Ammoniumkonzentration enthält, wurde dem Belebungsbecken zugeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Urinseparierung von 60 % die Gesamtstickstoffkonzentration im Ablauf von 7,5 auf 2,5 mg N/L reduziert werden kann. Mit einem höheren Anteil an separiertem Urin (> 60 %) werden nur geringfügige Verbesserungen der Ablaufkonzentration erzielt, da die Ammonium-Konzentrationen im Zulauf des konventionellen Abwasserreinigungsprozesses zu gering wären für einen optimalen Betrieb. Die Urinseparierung würde zudem eine deutliche Energieeinsparung bewirken. Während die konventionelle biologische Abwasserreinigung etwa 6 Watt pro Einwohner (W/E) benötigt, könnte ein integrierter Prozess mit separater Behandlung von Urin und Abwasser sogar 1 W/E an zusätzlicher Energie produzieren. Die für die getrennte Sammlung und den Transport von Urin benötigte Energie darf nach dieser Bilanz daher maximal 7 W/E betragen.

d) Betrachtung des Energieaufwands für die Nährstoffrückgewinnung

Maurer *et al.* (2003) zeigten, dass die Rückgewinnung von Nährstoffen im Urin in vielen Fällen energetisch effizienter ist als die (zusammen betrachtete) Nährstoffentfernung aus dem Abwasser und die technische Produktion von Mineraldüngern aus natürlichen Ressourcen. Betrachtet man nur die Energie für die konventionelle Abwasserreinigung und Düngemittelproduktion, so lässt sich folgender spezifischer Energiebedarf errechnen: Für die Stickstoffelimination werden im Mittel für die Nitrifikation/Denitrifikation, als das vorherrschende Verfahren auf Kläranlagen, 45 MJ/kg N benötigt. Die Produktion von N-Dünger mit dem Haber-Bosch-Verfahren in Europa verbraucht ebenfalls 45 MJ/kg N. Für Phosphor werden durchschnittlich 49 MJ/kg P für die P-Fällung in der Kläranlage und 29 MJ/kg P für die Produktion von Mineraldünger benötigt. Diese Werte sind höher als der Energiebedarf, der für die thermische Volumenreduktion von Urin (35 MJ/kg N für die Eliminierung von 90 % Wasser) notwendig ist. Dabei lässt sich eine Volumenreduktion um 90 % einfach erreichen, während der letzte Schritt zu einem festen Produkt technisch zwar möglich, aber deutlich aufwendiger

ist. Obwohl in der Landwirtschaft auch Flüssigdünger zum Einsatz kommen, werden feste Produkte bevorzugt. Eine interessante Alternative stellt daher die Gewinnung von MAP (s. Abschnitt b) aus dem Urin dar. Der Energiebedarf erscheint mit 102 MJ/kg N zwar vergleichsweise hoch, dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass für jedes kg Stickstoff auch 2,2 kg Phosphor gewonnen werden. Für eine vollständige Ökobilanz (Life Cycle Assessment, LCA) muss zusätzlich der Energiebedarf für das System zur Sammlung des Urins berücksichtigt werden (Maurer *et al.*, 2003).

e) Verwendung von Urinprodukten in der Landwirtschaft

Die Zusammensetzung des Urins spiegelt den durchschnittlichen Bedarf an Nährstoffen für das Pflanzenwachstum wider. Deshalb ist die Verwendung von Urin als Dünger in der Landwirtschaft die naheliegende Anwendung. Bezogen auf den Düngerverbrauch in der EU könnten 12 % des Stickstoffs, 6 % des Phosphors und 10 % des Kaliums aus Urin zurückgewonnen werden (Maurer *et al.*, 2003). Randall und Naidoo (2018) geben für das Jahr 2011 an, dass die Rückgewinnung von Phosphor aus menschlichen Ausscheidungen insgesamt (Urin und Faeces) bis zu 22 % des globalen Bedarfs an P-Düngern decken könnte. Im Jahr 2010 wurden weltweit mit dem Haber-Bosch-Verfahren 99 % des verfügbaren Ammoniums produziert, wobei etwa 80 % als Dünger verwendet wurden. Dazu benötigt das Haber-Bosch-Verfahren ca. 1 % des weltweiten Energiebedarfs. In der EU geht etwa die Hälfte des in der Landwirtschaft durch Dünger zugeführten Stickstoffs wieder verloren, entweder durch Auschwemmung in die Gewässer oder Abgabe an die Atmosphäre. Zudem werden jährlich insgesamt etwa 7,4 Mio. t Stickstoff und 1,5 Mio. t Phosphor aus Kläranlagen in die Gewässer eingetragen (Van Drecht *et al.*, 2009; Randall & Naidoo, 2018).

Ein großes Potential für eine umfassende Rückgewinnung von Nährstoffen aus menschlichen Ausscheidungen besteht in Entwicklungsländern, da die Kosten für Düngemittel immens sinken, wenn diese lokal aus "Abfall"-Strömen recycelt werden (s. z.B. Etter *et al.* (2011)). Diese Entwicklungen könnten zudem ein Umdenken von zentralisierten konventionellen End-of-Pipe-Lösungen hin zu Systemen begünstigen, bei denen die Rückgewinnung von Ressourcen im Vordergrund stünde. Verfahren, die Urin und Faeces vor Ort oder in dezentralen Systemen trennen, behandeln und wiederverwerten könnten daher auch weltweit die Implementierung nachhaltiger Sanitärlösungen beschleunigen (von Münch & Winker, 2009; Randall & Naidoo, 2018).

f) Aufbereitungsverfahren für Urin

Für die Behandlung und Rückgewinnung von Nährstoffen aus Urin sind verschiedene Aufbereitungsverfahren verfügbar. Maurer *et al.* (2006) unterscheiden die Schritte Hygienisierung, Volumenreduktion, Stabilisierung, Phosphor- und Stickstoff-Rückgewinnung und Entfernung von Mikroverunreinigungen. In den letzten Jahren werden vermehrt auch bioelektrische Systeme (BES) entwickelt, um neben Nährstoffen auch Energie zu gewinnen.

g) Hygienisierung

Wie bereits oben dargestellt, kann es durch Verunreinigungen mit Fäzes zu einer Kontamination des Urins mit Krankheitserregern kommen (Udert *et al.*, 2006). Durch die Lagerung von Urin wird die Anzahl der meisten Erreger aufgrund der alkalischen pH-Werte (s. **Tabelle 3**) stark reduziert. Zusätzlich begünstigen höhere Temperaturen das Absterben von Erregern. Höglund *et al.* (2002) gehen davon aus, dass Urin nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei 20° C keine Gefahr für eine landwirtschaftliche Verwendung darstellt.

h) Volumenreduktion

Im Vergleich zu handelsüblichen Mineraldüngern ist der Nährstoffgehalt im Urin gering, weshalb eine Aufkonzentrierung für den Transport und die Lagerung von Vorteil ist. Die Evaporation ist das einfachste Verfahren, um Wasser aus dem Urin zu entfernen. Probleme können dabei eine mögliche Verflüchtigung von Ammoniak und der notwendige Energieaufwand darstellen. Ammoniakverluste können durch die Verwendung von nicht-hydrolysiertem Urin oder durch Ansäuerung vermieden werden. Der Energiebedarf kann durch Energierückgewinnung (z.B. bei thermischen Entsalzungsanlagen mit Dampfkomppressionsdestillation, VCD) verringert werden. Alternativ kann das Volumen des Urins durch Gefriertrocknung, Umkehr-Osmose (RO), Vorwärts-Osmose oder Membrandestillation (MD) reduziert werden (Maurer *et al.*, 2006; Randall & Naidoo, 2018).

i) Stabilisierung

Mit einer Stabilisierung des Urins sollen (i) der Abbau von organischen Substanzen (Geruchsbildung), (ii) Ausfällungsprozesse (Verstopfung von Rohren) und (iii) die Verflüchtigung von Ammoniak (und damit verbundene negative Auswirkungen bei Lagerung, Transport und Ausbringung als Flüssigdünger) vermieden werden. Eine Möglichkeit, die Harnstoffhydrolyse zu verhindern, besteht darin, den pH-Wert im Sammelbehälter durch Ansäuerung unter 4 zu halten (Maurer *et al.*, 2006). Ein anderes übliches Verfahren zur Stabilisierung ist die Nitrifikation. Dabei kann jedoch etwa nur die Hälfte des verfügbaren Ammoniums oxidiert werden. Durch die fortschreitende Nitrifikation wird der pH-Wert gesenkt, was sich in Kombination mit hohen Nitrit-Konzentrationen hemmend auf die Mikroorganismen auswirkt. Udert *et al.* (2003) erzielten beispielsweise gute Umsatzraten mit einem Moving-Bed-Bio-Reaktor (MBBR) von 380 g N/(m² d) zur Stabilisierung von Urin als 1:1 Ammoniumnitratlösung, die als Dünger verwendet werden kann.

j) Nährstoff-Rückgewinnung

Der wichtigste Prozess für die Phosphorrückgewinnung im Urin ist die Ausfällung von MAP. MAP enthält nicht nur Phosphor sondern auch Stickstoff in fester Form und kann daher als Langzeitdünger angewendet werden. Die Ausfällung wird durch die Zugabe von Magnesium, z.B. in Form von MgO, Mg(OH)₂ oder MgCl₂ ausgelöst (Siciliano *et al.*, 2020). Etter *et al.* (2011) haben die Herstellung eines granulierten Phosphatdüngers durch MAP-Fällung aus Urin in

verschiedenen Reaktorsystemen in Nepal untersucht. Als Magnesiumquelle wurde Bitterstoff, ein magnesiumreiches Abfallprodukt aus der Salzproduktion verwendet. Auf molarer Basis ist im Urin viel mehr Ammonium als Phosphat vorhanden. Infolgedessen können etwa 3 % des Stickstoffs durch eine Zugabe von Magnesium ausgefällt werden (Maurer *et al.*, 2006).

Neben MAP können weitere Produkte wie Kalziumphosphat oder auch Magnesiumkaliumphosphat (MPP, $\text{MgKPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ausgefällt werden. Die Entstehung von MPP ist jedoch nur bei geringen Ammonium- und hohen Kaliumkonzentrationen möglich, da sonst bevorzugt MAP ausgefällt wird. Aufgrund der hohen Ammoniumkonzentration im Urin ist die Gewinnung von Kaliumdünger in fester Form eine technische Herausforderung, für die noch weiterer Forschungsbedarf besteht (Randall & Naidoo, 2018). Ansonsten liegt die einzige Möglichkeit, Kalium (oder auch Schwefel) für die Düngung zurückzugewinnen, in der direkten Verwendung von konzentriertem oder verdünntem Urin (Maurer *et al.*, 2003).

Ein weiteres Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff ist der Ionenaustausch. Ein Ionenaustauscher mit hoher Affinität für Ammonium ist Klinoptilolith, eine natürlich vorkommende Varietät des Minerals Zeolith (Maurer *et al.*, 2006). Neue Technologien basieren auf Ionenaustauschmembranen, die in mikrobielle Elektrolysezellen eingebaut sind und Energie für die Trennung von NH_4^+ - und HPO_4^{2-} -Ionen liefern (Randall & Naidoo, 2018).

k) Entfernung von Mikroverunreinigungen

Düngemittel, die aus Urin hergestellt werden, müssen frei von pharmazeutisch wirksamen Verbindungen sein. Wie bereits weiter oben dargestellt, wird ein Großteil der in Arzneimitteln enthaltenen Wirkstoffe über den Urin wieder ausgeschieden. Grundsätzlich muss zwischen Trenn- und Eliminierungsverfahren unterschieden werden. Für die Herstellung eines urinbasierten Düngers ist eine „Trennung“ von Nährstoffen und Mikroverunreinigungen ausreichend, während für den Gewässerschutz eine „Elimination“ der Mikroschadstoffe erforderlich ist. Abtrennungsprozesse basieren hauptsächlich auf Membranverfahren oder Fällung, während für die Eliminierung Oxidations- oder Adsorptionsprozesse geeignet sind. Für die tatsächliche Entfernung von Mikroverunreinigungen aus dem Urin hat sich bisher nur die chemische Oxidation als wirksam erwiesen. Für die Abtrennung von Mikroverunreinigungen und Nährstoffen können MAP-Fällung, Ammoniakstrippung und Nanofiltration effektiv eingesetzt werden (Maurer *et al.*, 2006).

l) Daten zur Bemessung des Bioelektrischen Systems

Typischerweise fallen pro Einwohner (E) und Tag 120 g CSB (60 g BSB_5), 11 g Stickstoff und bis zu 2 g Phosphor an. Im Urin finden wir den größten Teil des Stickstoffs (10,4 g/(E·d)) und rund die Hälfte des Phosphors (1 g/(E·d)). Die organische Kohlenstofffracht wird vom Menschen nur in geringem Umfang über den Urin ausgeschieden. Rund 10 g/(E·d) CSB sind im Urin enthalten. Unabhängig davon hat Urin im Hinblick auf die Behandlung einen ganz entscheidenden Vorteil: Es handelt sich nahezu um einen Elektrolyten, in dem die elektrische Leitfähigkeit zehn Mal höher ist als bei kommunalem Abwasser.

AP2. Aufbau einer mikrobiellen Elektrolysezelle für die Behandlung von Urin

a) Stromproduktion durch Mikroorganismen

Die Evolution hat zu einer häufig schwer begreifbaren Vielfalt an Anpassungen der Organismen geführt. Der Treiber für diese Anpassungen ist dabei meist eine Optimierung der nutzbaren zur Verfügung stehenden metabolischen Energie. Je mehr Energie Organismen aus den zur Verfügung stehenden Ressourcen produzieren können, desto schneller ist ihr Wachstum und desto besser können sie sich gegen konkurrierende Organismen durchsetzen. Die Produktion elektrischer Energie ist ein Transferprodukt einer solchen evolutionären Anpassung an Umweltressourcen.

Grundsätzlich lässt sich der abbauende Stoffwechsel von Mikroorganismen in die Sparten Atmung und Gärung unterteilen. Atmungsvorgänge sind häufig mit höheren Energieausbeuten verbunden und lassen sich mit einem größeren Spektrum an Ausgangsverbindungen durchführen. Die Energie dieser Ausgangsverbindungen wird durch die Organismen zur Produktion des zellulären Energieträgers ATP genutzt. Dafür gibt es zwei grundsätzliche Wege. Bei der Substratstufenphosphorylierung wird in einer Stoffwechselreaktion so viel Energie frei, dass die Umsetzung eines Substrates in das Produkt mit der Produktion eines ATP (Adenosintriphosphat) Moleküls verbunden werden kann. Gärende Organismen nutzen im Grunde ausschließlich Substratstufenphosphorylierungs-Reaktionen für die ATP-Gewinnung. Bei der oxidativen Phosphorylierung treibt die Übertragung von Elektronen des Substrats auf einen externen Elektronenakzeptor die ATP-Synthese an. Diese Redox-Reaktion findet an Membranen statt und ist der eigentliche Prozess der Atmung. Atmende Organismen produzieren den Hauptteil ihrer metabolischen Energie aus dieser oxidativen Phosphorylierung, während (im Gegensatz zu den gärenden Organismen) die Substratstufenphosphorylierung eine untergeordnete Rolle spielt. Dabei ist die Menge an Energie, die während der Atmung produziert werden kann, vom Unterschied des Redoxpotentials des Elektronendonors vom Elektronenakzeptor abhängig. Je höher das Potential des Elektronenakzeptors und je niedriger das des Elektronendonors, desto mehr Energie kann produziert werden. Dabei muss das Potential des Donors immer niedriger als das des Akzeptors sein. Die Atmung mit Sauerstoff, wie sie auch vom Menschen durchgeführt wird, ist nur ein Beispiel einer Atmungsreaktion. Tatsächlich hat Sauerstoff aber das höchste Redoxpotential, aller in biologischen Systemen genutzten Elektronenakzeptoren. **Tabelle 4** zeigt eine Übersicht über die Redoxpotentiale typischer Redox-Paare biologischer Systeme. In Abwesenheit von Sauerstoff nutzen Mikroorganismen andere zur Verfügung stehende Elektronenakzeptoren. Dazu gehören zum Beispiel lösliche Verbindungen wie Nitrat oder Sulfat. Ein anderer sehr abundanter Elektronenakzeptor ist Eisen, was das vierthäufigste Element der Erdkruste darstellt. Die Herausforderung der Nutzung von Eisen liegt in seiner Unlöslichkeit unter neutralen pH-Bedingungen. Eisen liegt im Boden in Form von Mineralen wie Hämatit oder Ferrihydrit vor. Daher kann es von Organismen nicht aufgenommen und an die Elektronentransportkette der inneren Membran geführt werden, sondern die Organismen müssen eine Elektronentransferkette auf die Zelloberfläche aufbauen. Dazu sind tatsächlich nur wenige bisher bekannte Organismen fähig.

Tabelle 4: Redoxpotentiale verbreiteter biologisch genutzter Redoxpaare.

Redox Paar	E0` (mV)
O ₂ /H ₂ O	+810
NO ₃ ⁻ /N ₂	+751
NO ₃ ⁻ /NH ₄ ⁺	+363
MnO ₂ /Mn ²⁺	+390
FeOOH/Fe ²⁺	+150
U(VI)/U(IV)	+76
SO ₄ ²⁻ /H ₂ S	-218
S ⁰ /H ₂ S	-240
CO ₂ /CH ₄	-244
2H ⁺ /H ₂	-414
CO ₂ /(CH ₂ O)	-434

Da das Eisen in Form von Kristallen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Formen und Oberflächenstrukturen vorliegt, mussten die terminalen Reduktasen, die die Eisenreduktion katalysieren, eine besondere Anpassung erhalten. Diese Enzyme bringen die Elektronen bis an die Proteinoberfläche und können somit fast jede Oberfläche reduzieren, solange ihr Potential positiv genug ist. Diese Tatsache machen wir uns in bioelektrochemischen Systemen zunutze, in dem wir billige Graphitmaterialien als Aufwuchsfläche und Elektronenakzeptor für die Organismen bereitstellen. Die Organismen bilden einen Biofilm auf den Elektroden. Je besser die Elektrodenfläche besiedelt ist, und je mehr Organismen die Elektronen an die Oberfläche abgeben können, desto mehr Strom kann produziert werden.

Strom-produzierende Organismen nutzen typischerweise kurzkettige Carboxylsäuren wie Lactat oder Acetat als Substrat. Daher sind sie bei manchen Substraten darauf angewiesen, dass andere Organismen zunächst Proteine und Zucker in diese Verbindungen umsetzen.

b) Biochemie des extrazellulären Elektronentransfers

Shewanella oneidensis MR1 ist der am besten verstandene Modellorganismus in Bezug auf dissimilatorische Metallreduktion und extrazellulären Elektronentransfer auf Kohlenstoffelektroden in bioelektrochemischen Systemen (Beblawy *et al.*, 2018). Dennoch sind *S. oneidensis*-Stämme typischerweise durch geringere dissimilatorische Eisenreduktions- und Stromproduktionsraten im Vergleich zu *Geobacter sulfurreducens* gekennzeichnet (Dolch *et al.*, 2014). Die allgemeine Annahme ist, dass *G. sulfurreducens* sich in der Evolution als Spezialist für anaerobe Atmung mit unlöslichen Elektronenakzeptoren entwickelt hat, während *Shewanella* ein Atmungsgeneralist ist, was durch seine Fähigkeit zur Atmung mit dem breitesten Spektrum an Elektronenakzeptoren (einschließlich Sauerstoff) bestätigt wird.

Ein Vergleich der biochemischen Maschinerie für den extrazellulären Elektronentransfer zeigt, dass die Gesamtstrategie zum Transport von Elektronen zur Zelloberfläche in *S. oneidensis* und *G. sulfurreducens* sehr ähnlich ist (**Abb. 3**). *S. oneidensis* verwendet ein Tetrahem-c-Typ-Cytochrom namens CymA, um Elektronen aus dem Menachinon-Pool in das Periplasma zu übertragen. Dabei ist CymA nicht nur am Elektronentransfer zu Eisen oder Anoden beteiligt,

sondern liefert darüber hinaus Elektronen an die Elektronentransportketten, die z.B. Fumarat, DMSO, Nitrat oder Nitrit reduzieren (Myers & Myers, 2000; Schwalb *et al.*, 2002; Schwalb *et al.*, 2003). Die Gegenstücke zu CymA in *S. oneidensis* sind die Nonaheme-*c*-Typ-Cytochrome ImcH und CbcL in *G. sulfurreducens*. Wenn *Geobacter*-Zellen auf Anoden wachsen, arbeitet der CbcL-abhängige Weg bei oder unterhalb von Redoxpotentialen von -0,10 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), während der ImcH-abhängige Weg nur oberhalb dieses Wertes arbeitet. Beide Organismen benutzen lösliche periplasmatische *c*-Typ Cytochrome als Elektronen-Shuttles, um die Lücke des Periplasmas zu überbrücken, die zu breit ist, um ein direktes Elektronen-Hopping zwischen dem Cytoplasma und der äußeren Membran zu ermöglichen.

Beide Organismen haben auch eine Elektronenleitung durch die äußere Membran entwickelt, die aus einem *c*-Typ Cytochrom auf der periplasmatischen Seite und einem oder zwei *c*-Typ Cytochromen auf der extrazellulären Seite der äußeren Membran besteht. *G. sulfurreducens* kann ähnlich wie bei ImcH und CbcL mehrere verschiedene Komplexe durch die äußere Membran exprimieren. Dennoch scheint ExtABCD der wichtigste Komplex für die Eisen- und Elektrodenreduktion zu sein (Otero *et al.*, 2018). In *S. oneidensis* endet die Elektronentransportkette fast direkt an der Oberfläche der äußeren Membran mit den beiden Decaheme-Cytochromen MtrC und OmcA, die einen nur lose gebundenen Komplex zu bilden scheinen (Shi *et al.*, 2006). Beide Cytochrome enthalten Flavin-Cofaktoren, die den terminalen Elektronentransferschritt zu beschleunigen scheinen, was den Transport eines Elektrons über die Bildung von Semichinonen erleichtert (Okamoto *et al.*, 2013; Okamoto *et al.*, 2014b; Okamoto *et al.*, 2014a; Xu *et al.*, 2016). Darüber hinaus scheint ein Überschuss an Riboflavin im Medium (insbesondere unter Batch-Bedingungen) für das Elektronen-Shuttling zu Elektronenakzeptoren, die in der Entfernung der Zelle lokalisiert sind, genutzt zu werden (Von Canstein *et al.*, 2008; Marsili *et al.*, 2008). Wie und wann der Flavin-Cofaktor an die oberflächengebundenen Cytochrome gebunden wird, ist noch nicht bekannt. Untersuchungen der Gralnick-Gruppe ergaben jedoch, dass FAD über einen definierten Transporter namens Bfe (*bacterial flavin exporter*) ins Periplasma transportiert wird (Kotloski & Gralnick, 2013). Im Periplasma wird zumindest ein Teil des FADs durch die periplasmatische 5'-Nukleotidase UshA in FMN und AMP gespalten (Covington *et al.*, 2010). Die Flavinkonzentration, die im Ausgabemedium von *S. oneidensis*-Zellen gemessen wird, kann offenbar abhängig von den Wachstumsbedingungen variieren und wurde mit 25 bis 500 nM angegeben (Von Canstein *et al.*, 2008; Marsili *et al.*, 2008; Velasquez-Orta *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2017).

Flavine wurden im Medium von *G. sulfurreducens*-Zellen nie gemessen, sind aber ebenfalls als Kofaktoren für *c*-Typ Cytochrome wichtig, die an der Zelloberfläche lokalisiert sind (Okamoto *et al.*, 2014b). Der Unterschied scheint darin zu bestehen, dass die Cytochrome der *Geobacter*-Außenmembran den Flavin-Cofaktor fester binden und so dessen möglichen Verlust an das Medium verhindern (Xu *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2017). Der größte Unterschied in der Elektronentransferstrategie der beiden Organismen ist die Verlängerung der Elektronentransferkette über die Zelloberfläche hinaus in *G. sulfurreducens*. Es wurden dazu drei Strategien aufgeklärt. Zum einen konnte gezeigt werden, dass das Octaheme-*c*-Typ-Cytochrom OmcZ in der extrazellulären Polymersubstanz des Organismus lokalisiert ist (Rollefson *et al.*, 2011). Darüber hinaus führte die Deletion von Schlüsselgenen für die Synthese eines extrazellulären Polysaccharids zu Stämmen, die nicht mit unlöslichem Eisen oder einer Anode

als Elektronenakzeptor gedeihen konnten. Kürzlich wurde aufgeklärt, dass das c-Typ Cytochrom OmcS lange Proteinfilamente bildet, die sich mehrere Mikrometer von der Zelle weg erstrecken können. Tatsächlich gibt es Hinweise darauf, dass es sich bei diesen OmcS-Filamenten um die für *G. sulfurreducens* lange diskutierten Nanodrähte handelt, von denen man bisher annahm, dass sie von Typ-IV-Pilus-Untereinheiten gebildet werden, die über überlappende Orbitale leitfähig sein sollten (Filman *et al.*, 2019; Lovley & Walker, 2019; Wang *et al.*, 2019). Doch auch wenn diese Pili nicht per se leitfähig sind, wurde gezeigt, dass sie OmcS-Proteine binden, was sie zumindest in gewissem Maße leitfähig machen könnte (Leang *et al.*, 2010). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Strategien für den Elektronentransfer von der Cytoplasmamembran durch das Periplasma und die äußere Membran zwar ähnlich sind, *G. sulfurreducens* aber Lösungen für den Elektronentransfer über die Dimensionen der einzelnen Zellen hinaus etabliert hat.

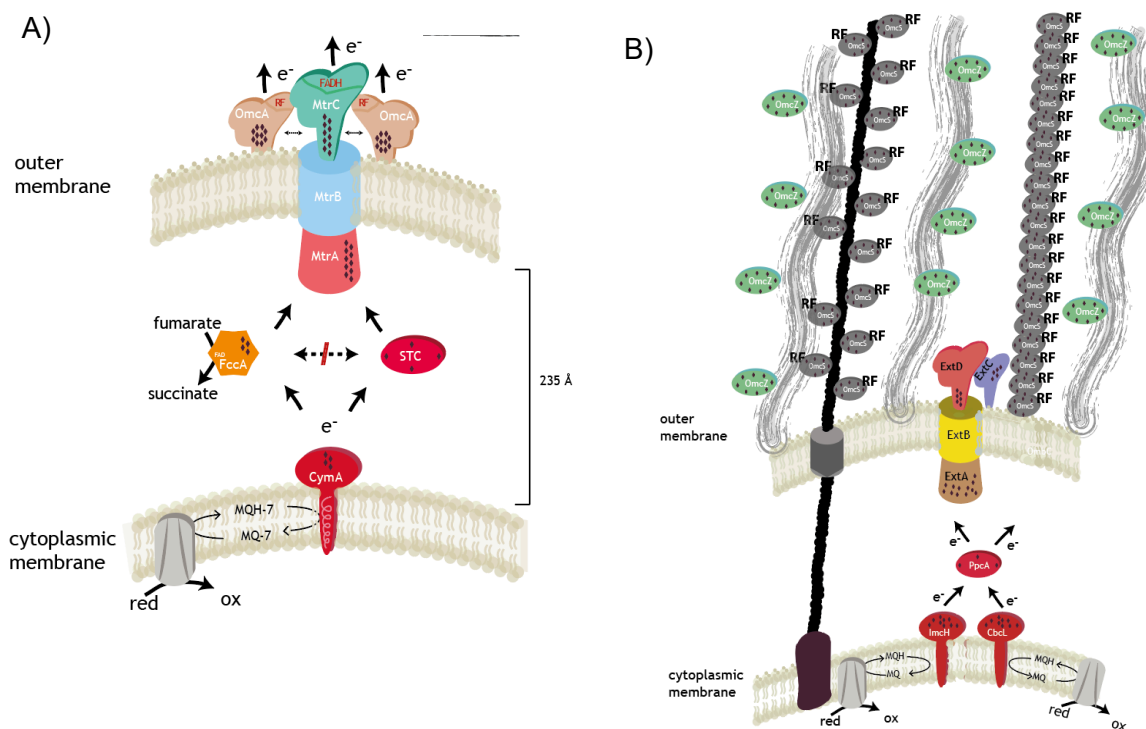


Abb. 3: Vergleich der Elektronentransportketten zur Zelloberfläche in *S. oneidensis* (A) und *G. sulfurreducens* (B). Für Details siehe Text. Rauten zeigen die Anzahl der Häm-Cofaktoren in c-Typ Cytochromen an.

c) Aufbau bioelektrochemischer Systeme

Es lassen sich grundsätzlich zwei Typen von bioelektrochemischen Systemen unterscheiden, die auf der Interaktion von Mikroorganismen mit Anoden beruhen. Die beiden Fälle unterscheiden sich nur in der Ausgestaltung der Kathodenreaktion. Identisch ist, dass ein Biofilm von exoelektrogenen Mikroorganismen auf der Anode organischen Kohlenstoff oxidiert und die Elektronen im Rahmen der Atmungskette an die Anode überträgt. Dazu sollte das Anodenkompartiment keinen anderen Elektronenakzeptor enthalten. Das Anodenpotential muss ausreichend hoch sein, um den Elektronentransfer zu unterstützen. Unsere Arbeiten

zeigen, dass minimal -200 mV gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode notwendig sind. Eine Erhöhung des Redoxpotentials beschleunigt den Elektronentransfer und erhöht damit die erreichbaren Stromdichten (**Abb. 4**).

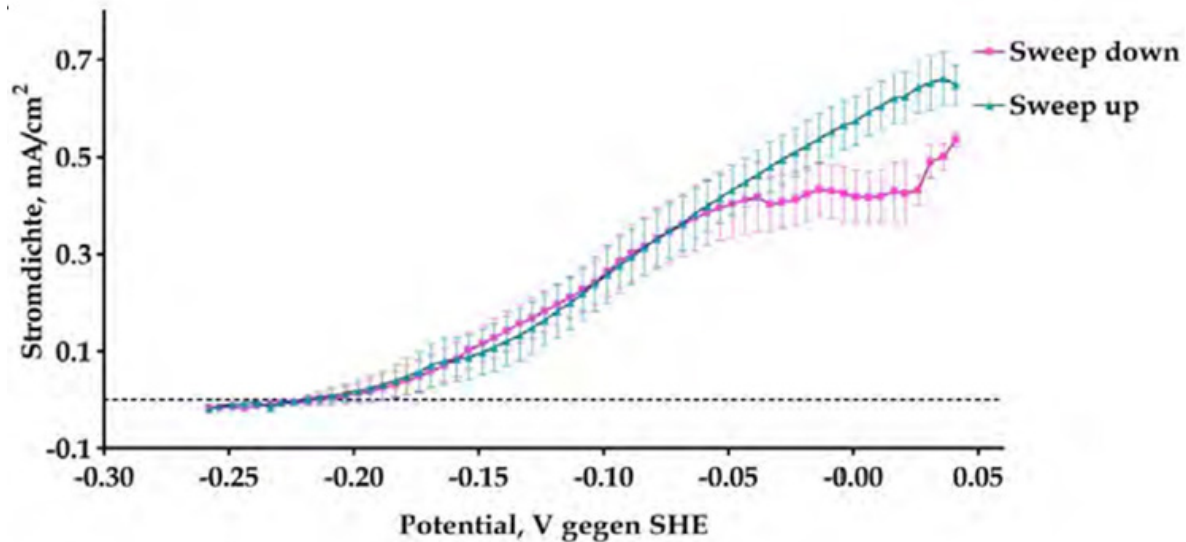


Abb. 4: Einfluss des Redoxpotentials auf die Stromdichte. Ein Biofilm bestehend aus einer *G. sulfurreducens* und *S. oneidensis* Co-Kultur wurde auf einer Elektrode kultiviert. Danach wurde das Anodenpotential kontinuierlich erniedrigt und wieder erhöht und der Stromfluss wurde gemessen.

Wenn das bioelektrochemische System als mikrobielle Brennstoffzelle (**Abb. 5a**) ausgestattet wird, so erfolgt kein aktiver Eingriff in das Redoxpotential von Anode und Kathode. Durch die Abwesenheit alternativer Elektronenakzeptoren stellt sich automatisch ein niedriges Potential im Anodenraum ein. Die Kathode muss ein höheres Potential als die Anode aufweisen. Darum wird die Kathode häufig mit Luft umspült oder ist direkt mit der Luft in Kontakt. Die Kathodenreaktion ist damit die abiotische Reduktion von Luftsauerstoff. Durch den Unterschied im Redoxpotential zwischen Anode und Kathode kann elektrische Energie produziert und in einem elektrischen Verbraucher benutzt werden. Damit dies funktioniert müssen das Anoden- und Kathodenkompartiment durch einen ionenleitfähigen Separator voneinander getrennt werden, da es sonst zu einer Kontamination der Anode mit Sauerstoff käme. Diese Strukturen, bei denen es sich häufig um Anionen oder Kathionenaustauschmembranen handelt, sind typischerweise die teuersten Bauteile einer mikrobiellen Brennstoffzelle. Die Leistung der Brennstoffzelle wird häufig durch die Kathodenreaktion limitiert, weshalb die Kathode eigentlich um ein Vielfaches größer ausgestaltet sein müsste als die Anode.

In mikrobiellen Elektrolysezellen (**Abb. 5b**) erfolgt an der Kathode eine Reduktion von Protonen zu molekularem Wasserstoff. Dazu muss das Potential an der Kathode auf etwa -1 V und weniger abgesenkt werden. Die Wasserstoffproduktion ist effizient, weil die Elektronen dafür bereits auf einem relativ niedrigen Potential durch die Zellen angeliefert werden. Somit reduziert sich der Energiebedarf gegenüber einem typischen Elektrolyseur auf etwa die Hälfte. Da der Anoden- und der Kathodenraum anoxisch sind, ist es nicht notwendig mit einer Separatorstruktur zu arbeiten. Dies reduziert den preislichen Aufwand für das Verfahren. Weiterhin ist es möglich durch das Anodenpotential Einfluss auf die Kinetik des Prozesses zu

nehmen. Je höher das Potential desto höher ist die Stromdichte und desto schneller verläuft die Kinetik der Kohlenstoffelimination.

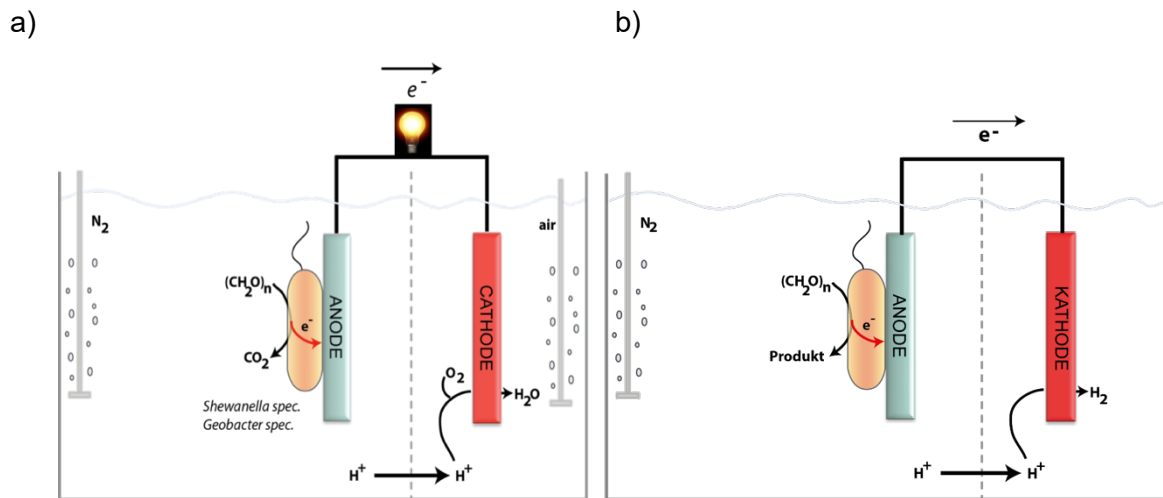


Abb. 5: Schematischer Aufbau einer mikrobiellen Brennstoffzelle in a) und einer mikrobiellen Elektrolysezelle in b).

d) Mikrobiome an Elektroden und Leistungsfähigkeit bestehender Systeme

Bioelektrochemische Technologien sind in ihrer Leistungsfähigkeit typischerweise abhängig von der angebotenen aktiven Oberfläche. Je größer die Elektrodenfläche, die in ein bestehendes Reaktorvolumen integriert werden kann, desto größer die Leistungsfähigkeit des Reaktors. Gleichzeitig ist die Elektrodenfläche in offenen Systemen nicht nur ein Biofilmsubstrat für exoelektrogene Mikroorganismen, sondern es gibt eine Konkurrenz mit anderen Organismen um die zur Verfügung stehende Oberfläche. Das Problem wird dadurch akzentuiert, dass die Möglichkeit aktiv an der Stromproduktion teilhaben zu können mit dem Abstand zur Elektrode abnimmt. Vor diesem Hintergrund ist es sinnvoll eine Reaktortechnologie anbieten zu können, die es ermöglicht die Arbeitselektroden immer wieder, insbesondere von weiter außen liegenden Teilen des Biofilms zu befreien. Dies lässt sich sehr gut an der Substratkonkurrenz zwischen *Geobacter*-Zellen und typischen acetoklastischen methanogenen Organismen verdeutlichen. Beide Organismen nutzen Acetat als Substrat. *G. sulfurreducens* oxidiert das Acetat zu Kohlendioxid mit der Anode als Elektronenakzeptor. Damit produziert der Organismus mehr Energie als die um das Acetat konkurrierenden Methanbildner. Man könnte annehmen, dass sich die *Geobacter*-Zellen daher durchsetzen sollten. Dies gilt aber nur dann, wenn der aufgewachsene Biofilm nicht zu dick ist. In diesem Fall wachsen methanogene Organismen in äußeren Biofilmschichten auf, die von der Elektrode als Elektronenakzeptor kaum beeinflusst werden. Somit findet ein Acetat-Verbrauch in äußeren Biofilmschichten statt, bevor das Substrat auf *Geobacter*-Zellen treffen kann, die optimal mit der Elektrode interagieren können. Die Konsequenz dieser Überlegungen ist somit, dass die Elektrodenbiofilme kontinuierlich getrimmt oder zumindest diskontinuierlich teilweise abgetragen werden müssen. In der später vorgestellten Reaktorstudie ist diese Möglichkeit inkludiert. Ein Puls der Drehgeschwindigkeit der Arbeitselektroden in die Gegenrichtung und die damit erhöhte Überströmungsgeschwindigkeit wären vermutlich ausreichend, um sogenannte Biofilmstreamer-Strukturen von der Oberfläche zu entfernen.

Neben der verfahrenstechnischen Optimierung der Biofilmdicke sind weitere Verbesserungen der Anodenbiologie in der Literatur vorgeschlagen worden. Hierzu gehört zum Beispiel eine Vorkultivierung des Reaktors mit exoelektrogenen Anreicherungs- oder Reinkulturen. Hierdurch lässt sich insbesondere bei Industrieabwässern, die sich durch eine über lange Zeit stabile Zusammensetzung auszeichnen, eine Erhöhung der Stromdichten erreichen. Diese Technologie funktioniert auch dann, wenn aus Vorversuchen eine Anreicherung mit typischen Modellorganismen erreicht werden kann. **Tabelle 5** listet typische Schlüsselorganismen aus Mikrobiomstudien von Anoden auf. Es wird klar, dass vielfach *Geobacter*-Stämme für die Stromproduktion maßgeblich sind. Dieses Ergebnis ist dabei unabhängig vom verwendeten Anodenmaterial. Interessanterweise scheinen mit Urin betriebene Reaktoren diesem Trend zumindest nicht immer zu folgen. Die tatsächlichen Schlüsselorganismen für den Prozess der Anoden-assistierten Kohlenstoffelimination von Urin wurden in vorangegangenen Studien noch nicht klar herausgearbeitet, so dass eine biologische Optimierung des Prozesses nur schwer gelingen kann und weiterer Vorexperimente bedürfte.

Neben kompetitiven Interaktionen existieren ebenfalls synergistische Interaktion innerhalb von Multispezies-Anodenbiofilmen. Dabei hängt die Komplexität der Interaktionen von der Komplexität des Substrates ab. Typischerweise erfolgt hier zunächst eine fermentative Umsetzung von Zuckern oder Polymeren zu den Substraten der exoelektrogenen Mikroorganismen. Dabei ist dieser erste fermentative Schritt für die Effizienz der Anodenreaktion nicht schädlich, solange es sich um eine reine Gärung handelt also kein anderer Elektronenakzeptor im System ist. Dies erklärt sich daraus, dass gärende Organismen den Oxidationszustand des Substrates nicht verändern, sondern höchstens in den Produkten neu verteilen. Wenn die Menge der Elektronen in den Verbindungen gleichbleibt, kann somit auch die Gesamteffizienz bezogen auf die Anodenreaktion stabil sein. Häufig wirkt sich eine solche Interaktion von gärenden mit exoelektrogenen Organismen positiv auf die Stromdichte und Kinetik der Kohlenstoffeliminierung aus. Die konstante Umsetzung der Gärungsendprodukte durch die exoelektrogenen Mikroorganismen beschleunigt die Gärungsrate. Effizienz-limitierend ist dagegen der oben beschriebene Prozess der Methanogenese, da das Methan für exoelektrogene Mikroorganismen nicht verstoffwechselbar ist und als Gas den Reaktionsraum verlässt.

Tabelle 5: Übersicht über die mikrobiellen Schlüsselorganismen anodischer Mikrobiome.

Anodische Gemeinschaft	Substrat	Membran	Anode	Kathode	Quelle
<i>Tissierella</i> <i>Burkholderiaceae</i> <i>Proteiniphilum</i>	menschlicher Urin	Keine	Kohlenstoff-Faser	Aktivkohle (+ PTFE)	(Obata <i>et al.</i> , 2020)
<i>Bacteroida</i> <i>Bacilli</i> <i>Gammaproteobacteria</i> <i>Betaproteobacteria</i> <i>Clostridia</i>	menschlicher Urin	Terracotta-Keramik-Membran	Kohlenstoff-Faser	Kohlefaser mit Mikroporen	(Cid <i>et al.</i> , 2018)
<i>Tissierella</i> <i>Bacilli</i> <i>Gammaproteobacteria</i> <i>Negativicutes</i> <i>Betaproteobacteria</i> <i>Firmicutes</i>	menschlicher Urin	Kationen-Austausch-Membran	Netz aus rostfreiem Stahl	Netz aus rostfreiem Stahl	(Sharma & Mutnuri, 2019)
<i>Pelobacter propionicus</i> <i>Geobacter sulfurreducens</i>	Acetat	Keine	mit Ammoniakgas behandelte Graphitfaserbürsten	Kohlenstoffgewebe mit Ni oder Pt	(Selembo <i>et al.</i> , 2010)
<i>Geobacter</i> <i>Desulfovibrio</i> <i>Coprothermobacter</i> <i>Pelobacteraceae</i>	Acetat	Anionen-austausch-Membran	Graphitfaserbürsten	Kohlenstoffgewebe mit Pt	(Hari <i>et al.</i> , 2017)
<i>Geobacter</i> <i>Desulfovibrio</i> <i>Coprothermobacter</i> <i>Dethiosulfovibrionaceae</i> <i>Anaerolinaceae</i>	Propionat				
<i>Bacteroides</i> <i>Dysgonomonas</i> <i>Geobacter</i> (9 %)	Acetat	Anionen-austausch-Membran	Kohlenstofffaser-Bündel	Stahlnetz	(Zakaria <i>et al.</i> , 2019)
<i>Dysgonomonas</i> <i>Bacteroides</i> <i>Dechloromonas</i> <i>Clostridium</i> <i>Prevotella</i> <i>Geobacter</i> (4,2 %)					
<i>Paludibacter</i> (42 %) <i>Ruminococcus</i> <i>Bacteroides</i> <i>Geobacter</i> (0,5 %)					

<i>Geobacter sulfurreducens</i> <i>Porphyromonadaceae</i> <i>Gracilibacteraceae</i>	Laktat und Acetat	Anionen- austausch- Membran	Kohlenstoffplatte	Platin-Iridium-Geflecht	(Flayac <i>et al.</i> , 2018)
<i>Geobacter toluenoxidans</i> <i>Geobacter pelophilus</i> <i>Geobacter metallireducens</i>	Butyrat und Propionat				
<i>Geobacter metallireducens</i> <i>Geobacter lovleyi</i> <i>Pelobacter propionicus</i> <i>Rhodopseudomonas</i> <i>Desulfotalea</i>	Abwasser aus der Kartoffelverarbeitung	Keine	mit Ammoniakgas behandelte Graphitfaserbürsten	Kohlefasergewebe + Pt	(Kiely <i>et al.</i> , 2011)
<i>Clostridium</i> <i>Geobacter</i> <i>Pelobacter carbinolicus</i> <i>Thauera</i> <i>Leptothrix</i> <i>Rhodopseudomonas</i>	Molkereidünger- Abwasser				

e) Designlimitierungen mikrobieller Elektrolysezellen

Die bestehende Literatur zeigt eine Reihe von Einflussfaktoren für einen optimalen mikrobiellen Elektrolyseprozess auf (siehe **Tabelle 6**). Dabei gibt es einige Faktoren, die in mehreren Studien beobachtet wurden.

Ein häufig auftretendes Problem ist, dass hohe Überspannungen notwendig wurden, um eine stabile Wasserstoffbildung zu erreichen. Als Gründe hierfür wurden in der Literatur häufig das Reaktordesign, das verwendete Kathodenmaterial oder Biofouling genannt. Ein wichtiger Designparameter ist eine Minimierung des Abstands zwischen Anode und Kathode des Systems. Insbesondere wenn die Leitfähigkeit des Elektrolyten gering ist, führt ein zu hoher Elektrodenabstand zu Prozesslimitationen, die sich in hohen notwendigen Überspannungen zeigen. Ein ähnliches Bild kann sich ergeben, wenn die Kathode des Systems selber von einem Biofilm bewachsen wurde und somit nur noch beschränkt für den Kathodenprozess zur Verfügung steht. Für beide Problemstellungen wurden aber ebenfalls bereits Lösungsansätze aufgezeigt, die in dem geplanten, später beschriebenen Reaktorkonzept schon berücksichtigt wurden. Die Abstände zwischen den Elektroden zu verringern ist natürlich häufig sehr leicht möglich. Dennoch muss das System so gestaltet sein, dass es nicht zu Verblockungen kommen kann oder dass bestimmte Teile des Reaktors nicht mehr aktiv durchflossen werden. Beweglich ausgelegte Elektroden können ein Schlüssel sein, um dieses Problem zu umgehen. Außerdem wurde in der Literatur aufgezeigt, dass ein Kathodenfouling zumindest partiell behoben werden kann, indem das Kathodenpotential kurzzeitig rapide herabgesetzt wird. Die entstehenden Wasserstoffgasblasen sorgen für ein Abreißen des Biofilms von der Kathode und legen die aktive Kathodenoberfläche wieder frei. Hierbei erscheint es wichtig eine möglichst glatte Kathodenoberfläche anzubieten, um das Ablösen der Biomasse bestmöglich zu unterstützen.

Ein ebenfalls häufig beschriebenes Problem ist die Produktion von Methan statt Wasserstoff. Wenn methanogene Organismen die Kathodenoberfläche besetzen, können diese den an der Kathode entstehenden Wasserstoff direkt zehren und mit gelöstem Kohlendioxid zu Methan verwerten. Lösungen für dieses Problem können das oben beschriebene wiederkehrende Abscheren des Biofilms sein. Außerdem lassen sich methanogene Organismen durch einen leicht abgesenkten pH-Wert hemmen. Derselbe Effekt kann durch kurzzeitige Zugabe von Fluoromethan erreicht werden. Es handelt sich dabei um ein nicht-toxisches Gas, das lediglich die Methanogenese im Reaktor hemmen würde.

Als problematisch wird in der Literatur ebenfalls die Anlaufphase der mikrobiellen Elektrolysezellen beschrieben. Hier scheint insbesondere ein zu niedriger CSB-Wert die Entwicklung eines stabilen Prozesses nachhaltig zu erschweren. Die Lösung des Problems könnte in einem initialen Zufüttern bestehen, was dann ausschleichend beendet werden könnte. Hier wäre es, wie oben beschrieben, sinnvoll direkt die Organismen durch die Zufütterung zu fördern, die auch später für die Anodenreaktion von entscheidender Bedeutung sind. Die ebenfalls aufgezeigte möglicherweise niedrige CSB-Elimination würde sich natürlich auch durch eine Verlängerung der hydraulischen Verweilzeit lösen lassen.

Tabelle 6: Übersicht über häufige in Studien aufgeführte Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit mikrobieller Elektrolysezellen.

Quelle	Volumen [L]	Anode	Kathode	Membran	Probleme	Lösungen
(Cusick <i>et al.</i> , 2011)	1000	Graphit-faserbürsten	Netz aus rostfreiem Stahl	nein	Langsamer Start durch: <ul style="list-style-type: none"> • fehlendes Acetat • vorakklimatisiertes Inokulum • geringe Temperaturschwankungen • niedriger pH-Wert 	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung der Konzentrationen an flüchtigen Fettsäuren • konstante Temperatur • pH-Wert über 6 • seriell Überführen des Inokulums
					Hoher Methangehalt	<ul style="list-style-type: none"> • Isolierung der Kathode aus der Abwasserlösung
(Gil-Carrera <i>et al.</i> , 2013)	10 (2x5)	7 Lagen Carbonvlies	Kohlenstoffpapier mit galv. abgeschied. Ni	ja	Elektrolysezelle war unterbelastet	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung der organischen Beladung (> 1-2 g/(L d)) zur Maximierung der H₂-Produktion • Verringerte hydraulische Verweilzeit
					Hoher Energiebedarf	<ul style="list-style-type: none"> • Anliegende Spannung kontrollieren und optimieren
(Escapa <i>et al.</i> , 2015)	6,6	Graphitvlies	Gasdiffusions-elektroden auf Ni-Basis	ja	Inbetriebnahme scheitert wegen niedrigem CSB	<ul style="list-style-type: none"> • Verwendung von frischem Haushaltsabwasser + Zugabe von 500 mg/L Acetat • Verwendung von Abwässern mit hohem CSB
					Niedriger kathodischer Wirkungsgrad (< 10 %)	<ul style="list-style-type: none"> • Verbesserung des Reaktordesigns (besseres Oberflächen-Volumen-Verhältnis)
					Hoher interner Widerstand	<ul style="list-style-type: none"> • Verbesserter Stromabnehmer
					Geringer CSB-Abbau	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung der Rezirkulationsrate • Reaktordesign: Vermeidung von "Totzonen" • Einsatz von CFD- (Computational fluid dynamics) basierten Analysetechniken zur Verbesserung von HRT (Hydraulic retention time), Anodenvolumenumsatzzeit, Mischungsdispersionszeit etc.
(Heidrich <i>et al.</i> , 2014)	100	2x Carbonvlies	20 g rostfreie Stahlwolle	ja	Hohe Überspannung	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktordesign mit geringerem Überpotential • Möglichkeit zur Reinigung und Entfernung von organischem und anorganischem Biofouling
					Wasserstoffverlust (Kunststoffteile des Reaktors sind durchlässig)	<ul style="list-style-type: none"> • Alternative stabile und undurchlässige Materialien
					Geringer CSB-Abbau	<ul style="list-style-type: none"> • Längere Verweilzeit • Vergrößerte Anodenfläche zum Reaktorvolumen • Rezirkulation

f) Literaturdaten zur Produktivität von mikrobiellen Elektrolysezellen

Die Literatur zeigt eine sehr große Varianz in Bezug auf die erreichbaren Raum-Zeit-Ausbeuten (siehe Gleichung 5) für die Wasserstoffproduktion. Tatsächlich ist es aber auch nicht einfach, bestehende Studien miteinander zu vergleichen, weil die Menge an Einflussfaktoren auf den Prozess (Reaktordesign, Elektrodenmaterial, Substrat, Substratkonzentration, Inokulum) hoch ist.

Die Nutzung einer mikrobiellen Elektrolysezelle für die CSB-Elimination in Urin ist wenig untersucht. Nichtsdestotrotz zeigen zum Beispiel Kuntke *et al.* (2014) das mögliche Potential einer solchen Technologie. In dieser Studie wurde verdünnter Urin für die Wasserstoffproduktion in einer mikrobiellen Elektrolysezelle eingesetzt. Die Autoren konnten in dem von Ihnen entwickelten Laborsystem eine stabile Stromdichte von 23 A/m^2 erreichen, die mit einer Wasserstoffproduktion von $49 \text{ m}^3 \text{ H}_2/(\text{m}^3 \text{ d})$ gekoppelt war. Eine sehr ähnliche Wasserstoff-Raum-Zeitausbeute erreichten Jeremiasse *et al.* (2010) oder LaBelle *et al.* (2014) mit definierten Katholyten. Dabei wurden unterschiedliche Elektrodenmaterialien benutzt. Kuntke *et al.* (2014) geben in ihrer Studie den Energieverbrauch pro m^3 Wasserstoff mit $2,3 \text{ kWh}$ an. Das ist etwa die Hälfte des Energieverbrauchs für die Wasserstoffproduktion in Atmosphärischen Elektrolyseuren (Friedl *et al.*, 2016).

Manche Systeme streben neben der Wasserstoffproduktion auch eine Rückgewinnung von Ammonium an. Dazu werden die Anoden- und Kathodenbereiche durch eine Membran voneinander getrennt. Die Ammoniumionen diffundieren ihrer Ladung wegen in das Kathodenkompartiment und könnten hier als Wertstoff gewonnen werden. Allerdings liegt die bisher erreichte Ammoniumausbeute auf der Kathodenseite noch bei etwa 30 % und es wären recht hohe Stromdichten und ein Ammoniumstripping notwendig, um dies weiter zu verbessern. Letztlich ist eine Ammoniumgewinnung aus Urin mit Hilfe einer mikrobiellen Elektrolysezelle möglich, allerdings muss die Frage nach der Realisierbarkeit einer solchen Technologie in Bezug auf die Kosten für typische Separatormembranen gestellt werden.

g) Upscaling und Patentsituation

Die Zahl der Up-Scaling-Versuche für mikrobielle Elektrolysesysteme ist spärlich. Nach unserem Kenntnisstand war die größte bisher betriebene mikrobielle Elektrolysezelle ein 1000-Liter-Reaktor, der zur Behandlung von Abwässern aus der Weinherstellung (4-7 g löslicher CSB/L) gebaut wurde. Das System litt unter einer starken Methanproduktion und zeigte relativ niedrige volumetrische Wasserstoffproduktionsraten von nur $\sim 0,1 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ (Cusick *et al.*, 2011). Die in der Studie aufgezeigten Prozesslimitationen wurden in Abschnitt d) bereits näher beleuchtet. Und es scheint möglich zu sein auch in größeren Reaktoren Lösungsmöglichkeiten anbieten zu können. Wichtig hierfür ist, die Möglichkeit sowohl Anoden als auch Kathodenbiofilme in ihrem Wachstum zu begrenzen und die Entstehung von Totvolumen zu vermeiden.

Eine Patentrecherche bezüglich der Anwendung mikrobieller Elektrolysezellen zeigt eine Reihe von Patenten auf, die ihrem Titel nach eine Kommerzialisierung der Technologie erschweren könnten. Eine eingehendere Analyse zeigt aber, dass eine geplante Umsetzung für den Einsatz auf Festivals unproblematisch zu sein scheint:

- A) *Production of a biofilm on an electrode for a biocell, electrode and biocell obtained (WO2009153499A2)*. Das Patent beschreibt ein Verfahren, das die Biofilmbildung mit Hilfe eines angelegten Potentials zwischen zwei Elektroden ermöglicht. Dieses Patent ist hier nicht relevant.
- B) *Bio-electrochemically assisted microbial reactor that generates hydrogen gas and methods of generating hydrogen gas (US20060011491A1)*. Das Patent wurde vor einigen Jahren angemeldet und läuft 2026 aus. Eine Anmeldung für ein Weltpatent wurde zurückgezogen. Das Patent beschreibt das Prinzip einer mikrobiellen Elektrolysezelle. Es ist jedoch nur für die USA anwendbar und läuft aus, wenn die hier beschriebene Technologie für die industrielle Umsetzung bereit wäre.
- C) *System and method for renewable resource production for example hydrogen production by microbial electrolysis, fermentation and/or photosynthesis (EP11742998)*. Dies ist eine sehr weitreichende Patentanmeldung, die unter anderem auch die mikrobielle Elektrolyse umfasst. Aufgrund der vorhandenen Publikationen ist es unwahrscheinlich, dass die Patentanmeldung erfolgreich sein wird. Espacenet führt das Patent als „*deemed to be with-drawn*“ auf.
- D) *Electrolytic cell and use of thereof (US8075748 B2)*. Das Patent ist sehr spezifisch und listet nur eine bestimmte Form einer Elektrolysezelle mit einem weiterentwickelten Gas-transport auf. Das Patent scheint hier nicht relevant zu sein.

h) Outreach für Besucherinnen und Besucher

Bisher gibt es nur wenige Beispiele für die direkte Nutzung der Energie mikrobieller Brennstoffzellen auf Festivalgeländen. Zu mikrobiellen Elektrolysezellen gibt es unseres Wissens nach keine verfügbaren Beispielanwendungen.

Prof. Ieropoulos von der University of the West of England in Bristol führt das Feld der Nutzung kleiner Energiemengen aus mikrobiellen Brennstoffzellen an. Er zeigt in seinen Ausbeuten die Speicherung der Energie und Nutzung für ein Beleuchtungssystem oder das Aufladen eines Handy-Akkus. Außerdem ließen sich die geringen Energiemengen auch für die Nutzung von Sensoren nutzen, die etwa die Nutzungshäufigkeit des Toilettensystems oder ähnliches auswerten.

Es ist zu erwarten, dass der produzierte Wasserstoff von Urin-betriebenen mikrobiellen Elektrolysezellen breitere Einsatzmöglichkeiten bietet, weil die zur Verfügung stehende Energiemenge höher ist (s.u.). Die einfachste Nutzungsmöglichkeit auf einem Festivalgelände wäre die Verstromung mit Hilfe einer Wasserstoffbrennstoffzelle. Das ist sicher keine ökonomisch oder ökologisch erstrebenswerte Lösung, verdeutlicht aber Besucherinnen und

Besuchern das Potential der Technologie als eine reine Wasserstofferte oder weiterführende biotechnologische Nutzung. Trotzdem sollte diese Anwendung verbunden sein mit einer kontinuierlichen Information bezüglich der produzierten Wasserstoffmenge.

Am einfachsten könnten verschließbare Ladestationen an der Containertoilette angebracht werden, um den Besucherinnen und Besuchern das Laden eines Handys oder einer Kamera zu erlauben.

AP3. Technische Möglichkeiten für die Realisierung einer Behandlungsanlage für Urin

a) Kennzahlen für Biofilmreaktoren

In den **AP1** und **2** wurden die Rahmenbedingungen für die Behandlung von Urin in einem BES aufgezeigt. Im **AP3** sollen weitestgehend konkrete Dimensionierungsvorschläge für die Gestaltung eines Reaktors zum Einsatz auf einer Großveranstaltung gemacht werden. Mit der Darstellung von mikrobiellen Elektrolysezellen (**Abb. 5b**) in **AP2** wird ein Reaktor mit einem Biofilmsystem quasi festgelegt. Biofilmreaktoren werden für die Abwasserreinigung typischerweise eher selten eingesetzt. Die konventionelle Abwasserbehandlung auf einer kommunalen Kläranlage ist in **Abb. 2** mit einem Belebungsverfahren dargestellt. Für die Auslegung solcher Anlagen werden verschiedene Parameter verwendet, die hier zunächst aufgeführt werden:

- | | | |
|---|-------------------------------|--------------------------|
| • Schlammalter, Verweilzeit der Feststoffe | <i>SRT</i> | [d] |
| • Hydraulische Verweilzeit | <i>HRT</i> | [h] |
| • Biomassekonzentration (gesamt oder organischer Anteil) | <i>TSS</i> oder <i>VSS</i> | [kg/m ³] |
| • Volumenbezogene Schmutzfracht <ul style="list-style-type: none"> ○ (organischer Kohlenstoff oder Stickstoff) | <i>L_V</i> | [g/(m ³ d)] |
| • Schlammbezogene Schmutzfracht <ul style="list-style-type: none"> ○ (organischer Kohlenstoff oder Stickstoff) | <i>L_{TSS}</i> | [g/(g _{TSS} d)] |
| • Oberflächenbezogene Schmutzfracht <ul style="list-style-type: none"> ○ in Biofilmreaktoren ○ (organic carbon or nitrogen) | <i>L_{Oberfläche}</i> | [g/(m ² d)] |
| • Standardsauerstoffeintrag | <i>SOTR</i> | [g/h] |

Da wir im Folgenden ein anaerobes System betrachten (siehe **AP2**), spielt die SOTR keine Rolle. Im Hinblick auf die Verweilzeiten von Biomasse (SRT) und Flüssigphase (HRT des Urins) gibt es deutliche Unterschiede zwischen einer Belebungsanlage und einem Biofilmreaktor. Im Biofilmreaktor werden die Organismen an der „Elektroden“-oberfläche zurückgehalten, während die Biomassekonzentration in Belebungsanlage (siehe **Abb. 2**) durch Rezirkulation aus dem Nachklärbecken kontrolliert wird.

Der deutliche Unterschied zwischen den beiden Systemen macht sich auch bei der Auslegung bemerkbar. Biofilmreaktoren werden zum Teil über die Oberflächenbeladung *L_{Oberfläche}* ausgelegt:

$$L_{Oberfläche} = \frac{Q_{in} * c_{Sin}}{A_{Biofilm}} \quad [\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})] \quad (1)$$

Q_{in} ist der Volumenstrom des zugeführten Abwassers, c_{Sin} die Konzentration an organischem Kohlenstoff (meistens gemessen als CSB) und $A_{Biofilm}$ ist die im Reaktor zur Verfügung stehende Aufwuchsfläche für den Biofilm. Die Aufwuchsfläche ist damit ein ganz wesentliches Kriterium von Biofilmreaktoren. Sie liegt in Tropfkörpern bei zum Teil nur $60 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und kann in Biofiltern bis theoretisch $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ betragen. Für das Belebungsverfahren wird die volumenbezogene Beladung des Reaktors herangezogen:

$$L_V = \frac{Q_{in} \cdot c_{Sin}}{V_{Reaktor}} \quad [\text{g}/(\text{m}^3 \text{ d})] \quad (2)$$

$V_{Reaktor}$ ist das Reaktorvolumen. Die Hydraulische Verweilzeit HRT berechnet sich zu:

$$HRT = \frac{V_{Reaktor}}{Q_{in}} \quad [\text{d}] \quad (3)$$

Im Hinblick auf den Betrieb von BES muss bei der Auslegung auch der notwendige Strom und/oder die Coulombsche Effizienz (CE) berücksichtigt werden:

$$CE = Q_{gemessen} / Q_{theoretisch} = \int I dt / n z F \quad (4)$$

Dabei ist Q die Ladung (As oder C), I ist die Stromstärke, n die Stoffmenge der umgesetzten Elektronen (mol), z die Ladung und F die Faraday'sche Konstante (96.400 As/mol). Da in dem BES gezielt ein Produkt (Wasserstoff) gebildet werden soll, kann mit Hilfe der Raum-Zeit-Ausbeute RZA die Menge an Produkt pro Reaktorvolumen berechnet werden:

$$RZA = dm_{Produkt} / dt V_{Reaktor} \quad (5)$$

Ökonomisch ist aber viel interessanter, wieviel Produkt aus dem eingesetzten Substrat (im vorliegenden Fall der chemische Sauerstoffbedarf, CSB) produziert werden kann. Dafür wird der Ertragskoeffizient Y berechnet:

$$Y = m_{Produkt} / m_{Substrat (CSB)} \quad (6)$$

Im Folgenden werden einige Varianten an Biofilmreaktoren vorgestellt, wie sie in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden und welche sich unter Umständen auch für den Einsatz als BES eignen.

b) Biofilmreaktoren

Eine Variante wären die sogenannten Biofilter. Sie wurden in den 1990 Jahren am Markt etabliert, haben sich aber nicht nachhaltig durchgesetzt, da die Energiekosten für die Pumpleistung im Betrieb erheblich sind.

Bemessungshinweise für Biofilter bei kommunalen Abwässern gibt der Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe KA-6.4 (2000). **Abb. 6** zeigt den prinzipiellen Aufbau von zwei nacheinander geschalteten Biofiltern in dem zunächst der CSB und das Ammonium aerob abgebaut werden und dann in der zweiten Stufe das Oxidationsprodukt des Ammoniums, Nitrat, durch Denitrifikation mit einer künstlichen Kohlenstoffquelle zu Stickstoff umgewandelt wird.

Das Trägermaterial in Biofiltern besteht typischerweise aus Kunststoff oder Blähton mit einer Korngröße von 5 – 10. Dadurch können sehr große Aufwuchsflächen für den Biofilm generiert werden ($A_{\text{Biofilm}} = 500 - 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Im Vergleich zu Tropf- und Tauchkörpern ist das um den Faktor 5 bis 10 höher.

Biofilter zum Abbau von organischem Kohlenstoff werden in der Regel mit einer maximalen Filtergeschwindigkeit von 10 m/h betrieben. Für Reaktoren zur Nitrifikation werden Geschwindigkeiten bis ca. 15 m/h erreicht. Konstruktiv werden Biofilter meist rechteckig mit Oberflächen von 20 m² bis max. 60 m² gebaut.

Die im Biofilter aufwachsende Biomasse wird typischerweise durch diskontinuierliche Rückspülvorgänge mit einer Kombination von Wasser und Luft durchgeführt. Dabei werden Spülgeschwindigkeiten für die Wasserspülung von 20 – 90 m/h und für die Luftspülung von 60 – 100 m³/(m² h) gefahren.

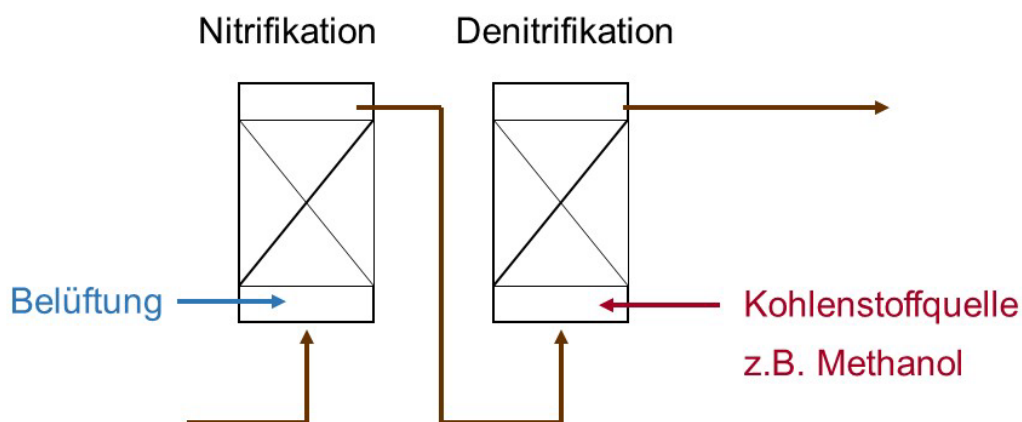
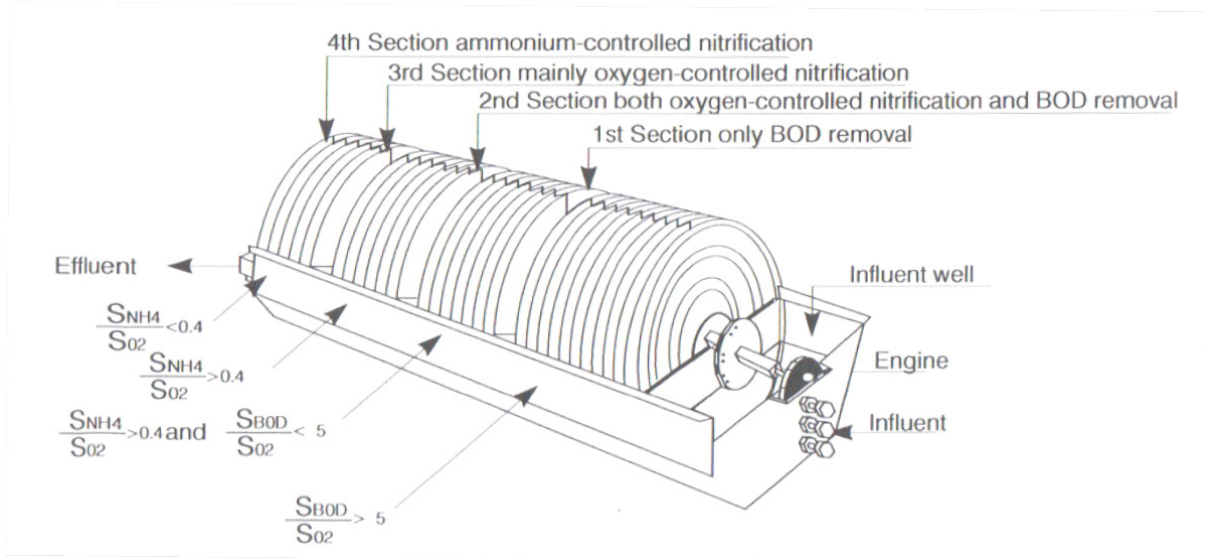


Abb. 6: Zwei in Reihe geschaltete aufwärts durchströmte Biofilter.

„Rotationstauchkörper (RTK) tauchen teilweise in eine vom Abwasser durchflossene Wanne ein und drehen sich langsam. Der auf den Bewuchsflächen haftende Biofilm wird während der Drehung abwechselnd der Luft und dem Abwasser ausgesetzt (ATV-DVWK-Arbeitsgruppe KA-6.3, 2001). Sie werden grundsätzlich in mehreren Einheiten, meist 2 bis 4 Walzen, hintereinander angeordnet. Scheibentauchkörper bestehen aus mehreren auf einer horizontalen Welle angeordneten glatten, oder strukturierten Scheiben aus Polypropylen, die im Abstand von ca. 2 cm parallel zueinander sind. Scheibendurchmesser bis 3,5 m sind möglich.“ (Zitat aus DWA (2004))

In **Abb. 7a)** ist ein Scheibentauchkörper in 3D abgebildet und darüber hinaus wird gezeigt, wie das System im Abwasserreinigungsprozess integriert werden kann.

a)



b)

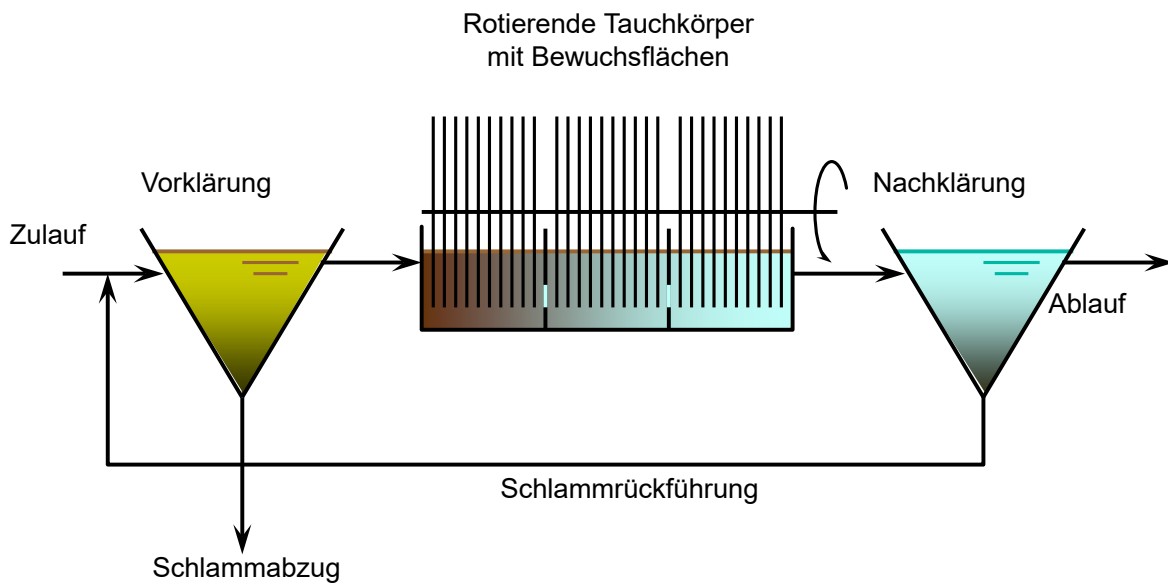


Abb. 7: Scheibentauchkörper zur Behandlung von kommunalem Abwasser. a) Kaskadierung der Anlage zum schrittweisen Abbau von organischem Kohlenstoff (BOD - Biochemical Oxygen Demand) und Ammonium (NH_4^+) im Vergleich zum verfügbaren Sauerstoff (O_2) (aus Henze *et al.* (2010)). b) Integration des Scheibentauchkörpers in den Prozess mit Vor- und Nachklärung (Gujer, 2007).

Tabelle 7: Biofilmverfahren zur Abwasserbehandlung. vF, Filtergeschwindigkeit, qA, Oberflächenbeladung. Die Angaben sind zum Teil aus Horn et al. (2008).

Reaktortyp	H/D – Verhältnis Beckenform	Raumbelastung L_v	Biomasse- konzentration	Raumumsatzleistung	Aufenthaltszeit [h]	Literatur
Tropf-/Tauchkörper*						
Mit weitest gehender Nitrifikation:						
Lavatropfkörper	meist < 0,3	CSB: 0,4 kg/(m ³ d) NH ₄ ⁺ -N: 0,05 kg/(m ³ d)	1 - 3 kg/m ³ **	CSB: 0,3 – 0,4 kg/(m ³ d)** NH ₄ ⁺ -N: 0,05 kg/(m ³ d)**	0,2 – 0,33 h qA bis 0,8 m/h	(ATV-DVVWK- Arbeitsgruppe KA-6.3, 2001)
Scheibentauchkörper	Scheibendurch- messer: 3 m	CSB: 1,5 kg/(m ³ d) NH ₄ ⁺ -N: 0,15 kg/(m ³ d)	2 - 3 kg/m ³ **	CSB: bis 1,3 kg/(m ³ d)** NH ₄ ⁺ -N: 0,14 kg/(m ³ d)**	1,5 – 4 h	(Dutta, 2007)
Biofilter*						
Zur Nitrifikation:						
in der Regel rechteckig mit 3 m Schütthöhe		NH ₄ ⁺ -N: 1 - 2 kg/(m ³ d)	rd. 1 kg/m ³ **	NH ₄ ⁺ -N: 1,2 kg/(m ³ d)	vF bis 12 m/h	(ATV-DVVWK- Arbeitsgruppe 2.6.4, 2000)
Zur nachgeschalteten Denitrifikation:						
		NO ₃ ⁻ -N: bis 1,8 kg/(m ³ d)	bis 3 kg/m ³ **	NO ₃ ⁻ -N: bis 1,8 kg/(m ³ d)	vF bis 6 m/h	(Horn & Telg- mann, 2000)
		NO ₃ ⁻ -N: bis 4,6 kg/(m ³ d)***		NO ₃ ⁻ -N: bis 4,6 kg/(m ³ d)***	vF bis 28 m/h***	

Im Hinblick auf die Auslegung und Dimensionierung von Biofilmreaktoren ist die erzielbare Umsatzrate oder auch die typische Beladung (als Flächenbeladung $L_{\text{Oberfläche}}$ und Raumbeladung L_V) von Interesse. In **Tabelle 7** sind für die beiden Reaktortypen Tropfkörper (vgl. mit dem Scheibentauchkörper) und Biofilter Kennzahlen zusammengestellt. Es kann aus den möglichen Umsatzraten heraus abgeleitet werden, wieviel organisches Substrat von den im Biofilm siedelnden Mikroorganismen umgesetzt werden kann.

Ziel einer Behandlungsanlage für Urin kann es sein, Strom oder Wasserstoff zu produzieren. Für eine Anlage (130 L) zur Behandlung von rund 25 g CSB/d aus kommunalem Abwasser wurde ein Ertrag von 4 L (0,35 g) Wasserstoff erzielt, das entspräche einem Ertrag Y von nur 0,02 g/g (Baeza *et al.*, 2017). Die in dem Reaktor angebotene Elektrodenfläche betrug in der Tat nur 1,6 m², was zu einer Flächenbeladung im Reaktor $L_{\text{Oberfläche}}$ von 15 g CSB/m²·d führt. Die Aufenthaltszeit (HRT) lag bei rund 1 d.

In einem kleinen Laborreaktorsystem (4 L Volumen), das mit salzhaltigem Abwasser betrieben wurde, konnten Carmona-Martínez *et al.* (2015) deutlich mehr Wasserstoff, nämlich 200 L_{Wasserstoff}/(m² d) Kathodenfläche erzeugen.

Die Ergebnisse von Baeza *et al.* (2017) und Carmona-Martínez *et al.* (2015) zeigen, dass die Reaktorkonzepte für BES noch nicht ausgereift sind und die bekannten Biofilmreaktoren, wie sie in **Abb. 6** und **7** dargestellt sind, noch nicht wirklich Eingang in das Design von BES gefunden haben.

c) Reaktorkonzepte für Biobrennstoffzellen und mikrobielle Elektrolysezellen

Die beiden Biofilmreaktoren, wie sie oben dargestellt wurden, können zunächst in die engere Auswahl gezogen werden. Zum einen der oben erwähnte Scheibentauchkörper (siehe **Abb. 7**). Zum anderen gibt es noch die Möglichkeit, den Reaktor als abwärts durchströmten Biofilter zu gestalten (**Abb. 6**). In **Abb. 8** ist die geplante Variante eines aufwärts durchströmten Reaktors für das laufende BMBF-Projekt ContiBio-Elect gezeigt. In dem laufenden Projekt sollen aus Glucose (C₆) die höherwertige Plattformchemikalie Acetoin (C₄) und Kohlenstoffdioxid durch anaerobe Organismen gewonnen werden. Die Elektronen sollen an der Anode abgeführt werden. Zusätzlich entsteht an der Kathode Wasserstoff.

Die Herausforderung bei einem solchen Reaktor ist die Bereitstellung eines einheitlichen Potentials über die gesamte Anodenschüttung. Wie in **Abb. 8** abgebildet, sind die Anodenkugeln in Anlehnung an den oben benannten Biofilter mit einem Durchmesser von rund 5 mm geplant. Das ermöglicht eine sehr große Anodenfläche pro Reaktorvolumen. Zurzeit ist das konkrete Design des Reaktors aber noch in der Planungsphase.

Vor diesem Hintergrund wird sich die weitere Planung des BES zur Urinbehandlung auf den Scheibentauchkörper konzentrieren, für den deutlich mehr Erfahrungen und zwei erprobte Prototypen im 10 L Maßstab bereits vorhanden sind.

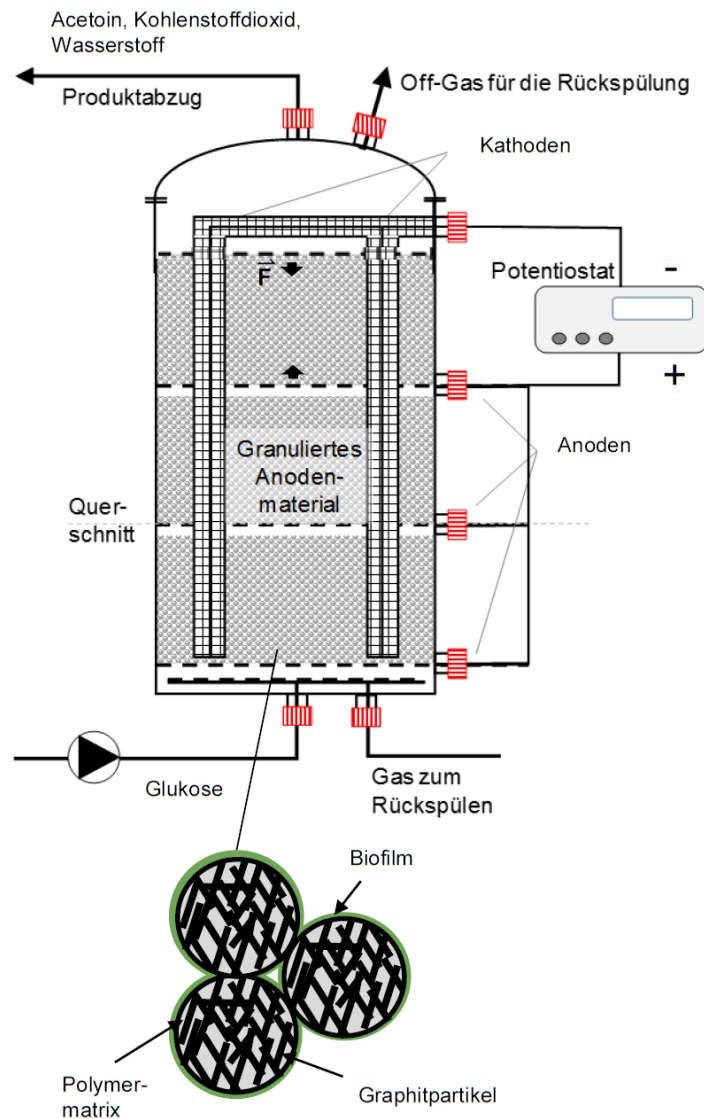


Abb. 8: Variante eines aufwärts durchströmten Biofilters (10 Liter Volumen) zur bioelektrochemischen Produktion von Acetoin und Wasserstoff, Anodenkugeldurchmesser rund 5 mm.

In dem vom Land Baden-Württemberg geförderten Projekt „Biotechnological Production of Platform-Chemicals using Anode-Assisted-Fermentations – BioProChem (Förderkennzeichen: 7533-10-5-191) wurde von den Forschungspartnern Gescher/Horn die zweite Variante des Scheibentauchkörpers entwickelt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Korrosionsbeständigkeit des Systems sowie der kontinuierlichen Abführung der entstehenden Gase.

Abb. 9 zeigt ein 3D-Rendering des entwickelten Scheibentauchreaktors. Die Peripherie, bestehend aus Zahnradpumpe, Referenzelektrodenhalterung und Vorratsdoppelwandmischgefäß, ist in der Darstellung nicht abgebildet.

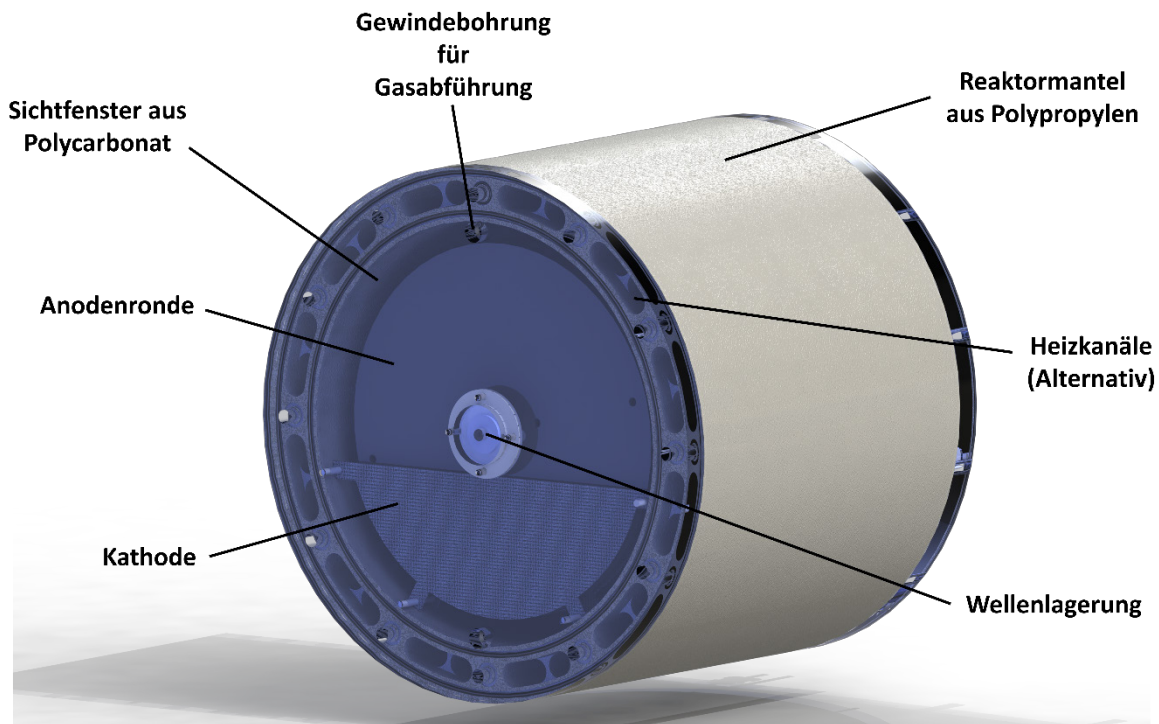


Abb. 9: 3D-Rendering des konstruierten Scheibentauchreaktors ohne Peripherie.

Der Reaktormantel wurde aus Kunststoff gefertigt, um Schleichströme (dielektrische Eigenschaften) und Korrosion zu vermeiden. Im Gegensatz zu den Fließzellen (Hackbarth et al., 2019), die für die Aufklärung von Prozessen an den Elektroden eingesetzt werden, wurde hier Polypropylen (PP) gewählt, da der Einsatz von Polyetheretherketon (PEEK) bei der gewählten Reaktorgröße weder finanziell noch technisch realisierbar gewesen wäre. Polypropylen (PP) ist autoklavierbar, eine ausreichende Festigkeit wird über die entsprechende Dicke der Wandstärken erreicht. Der Reaktionsraum ist als horizontal liegender Hohlzylinder ausgelegt.

Die vorliegende Grundform des als BES ausgelegten Scheibentauchkörpers ist platzsparend und lässt eine einfache Hochskalierung des Systems zu. Der zylindrische Reaktor wird zu beiden Seiten mit Flanschen begrenzt, welche durch O-Ringe den Innenraum zu den Heizkanälen als auch die Heizkanäle zur Umgebung und umgekehrt abdichten. Als Material für diese Flansche wurde durchsichtiges und ebenfalls autoklavierbares Polycarbonat (PC) gewählt, das die Visualisierung des aufwachsenden Biofilms über den kompletten Durchmesser der Anodenrönde mittels Optische Kohärenz Tomographie (OCT) erlaubt. Diese Gestaltung erlaubt darüber hinaus auch, dass der Reaktor im Falle einer Demonstrationsanlage einen Einblick in den Reaktorraum ermöglicht.

Ein weiterer Vorteil des Fensters ist die Sichtbarkeit des an der Kathode entstehenden Wasserstoffs im Reaktionsraum. Um diesen Wasserstoff aus dem Reaktionsraum abführen zu können, wurde für das Projekt direkt angrenzend zum Mantel (höchster Punkt des Innenraums) eine Gewindebohrung im PC-Sichtfenster angebracht. Somit kann der sich im oberen Teil des Hohlzylinders ansammelnde Wasserstoff entweder händisch durch das Öffnen eines angebrachten Ventils fluktuierend (Volumen messbar) oder geregelt und kontinuierlich durch

die Einbindung des Gasauslasses in die Peripherie (Volumen nicht messbar) ausgespült werden, wie dies im Falle einer Anlage für die Behandlung von Urin ebenfalls notwendig wäre.

In **Abb. 10** ist der Längsschnitt des Reaktionsraumes dargestellt. Die Welle, auf der die beweglichen Elektroden befestigt sind, wird von einem Schrittmotor mit integriertem Encoder angetrieben. Dieser Schrittmotor wurde im Projekt BioProChem im Wesentlichen für die korrekte Positionierung des Optischen Kohärenztomographen (OCT) gewählt. Letztere ermöglicht das Monitoring des aufwachsenden Biofilms. Die Welle ist als Gewindestange gefertigt, auf die die Elektroden montiert werden können. Zwischen jeweils zwei der Aufnahmen wird eine Anodenrunde aus Graphit eingespannt und gleichzeitig zentriert. Insgesamt können 14 Elektrodenscheiben einer Stärke von 3 mm und einem Durchmesser von 210 mm auf der Welle befestigt werden. Dies entspricht einer aktiven Anodenoberfläche (Vorder- und Rückseite, $A_{Biofilm}$) von 1 m² und gerechnet auf das Reaktionsraumvolumen von 10 L einem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von 100 m²/m³. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Reaktorsystemen ist dies ein akzeptables Fläche/Volumen-Verhältnis. Die Gegenelektroden (Titanblech mit Ir-Ta-Beschichtung) wurden als Halbronden gefertigt und mittels Titangewindestangen miteinander verbunden. Insgesamt wurden 15 feststehende Gegenelektroden mit einer aktiven Fläche von ca. 0,5 m² im Reaktionsraum verbaut. Der Abstand zwischen Anode und Kathode beträgt dabei 5,5 mm und entspricht dem geringsten Elektrodenabstand in den Fließzellen.

Mit dem als BES ausgelegten Scheibentauchkörper steht nun ein Reaktorsystem zur Verfügung, das für die verschiedensten bioelektrochemischen Systeme sowohl als Biobrennstoffzelle als auch als mikrobielle Elektrolysezelle eingesetzt werden kann. Durch die an den beiden Kopfseiten des Reaktors installierten Zu- und Abläufe kann die Produktion des Wertstoffes sowohl im Repeated-Batch Verfahren mit Rezirkulation der Flüssigphase realisiert werden, als auch als Plug-Flow Prozess im kontinuierlich durchflossenen System.

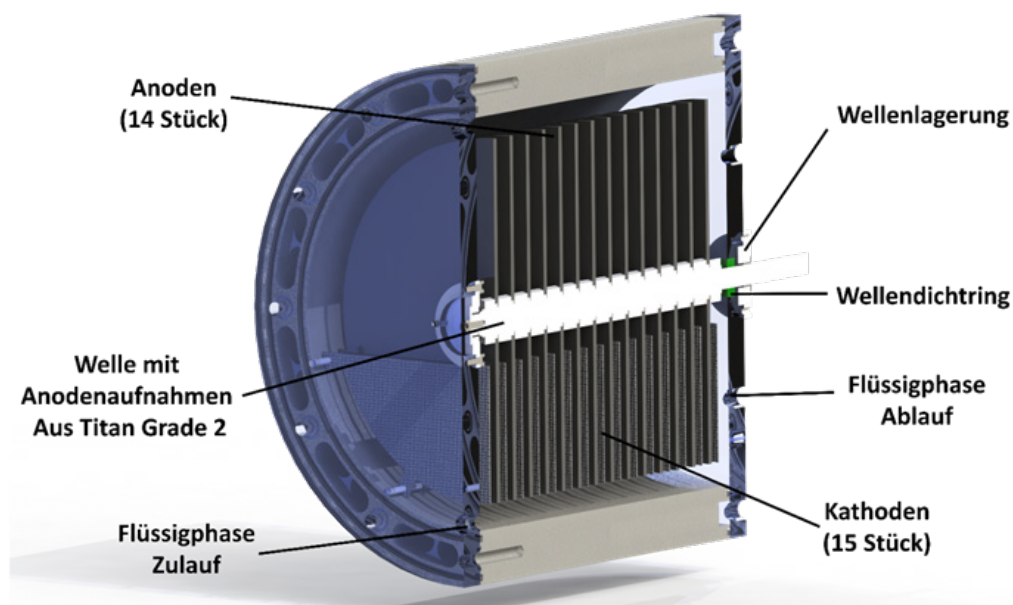


Abb. 10: 3D-Rendering des Scheibentauchkörpers geschnitten an der Längsachse.

d) Die urinbetriebene Biobrennstoffzelle aus Bristol, UK

Wie oben bereits beschrieben, wurde die Urinseparation bereits im ersten Jahrzehnt des 21. Jahrhunderts intensiv beforscht (Maurer *et al.*, 2003). Dabei ging es in erster Linie darum, ob eine getrennte Sammlung und anschließende Behandlung (Nährstoffrückgewinnung) zielführend ist. Die Autoren argumentierten sehr stark mit dem Energieaufwand, der für die Elimination von Stickstoff und Phosphor (vergleiche **Abb. 2**) aufgewendet werden muss und verglichen dies mit den Zahlen für die Erzeugung der beiden Nährstoffe (Haber-Bosch für Stickstoff und Phosphoraufbereitung aus Rohphosphaten). Alleine diese Zahlen sprechen dafür, dass man die Nährstoffe zurückgewinnt. Es gab auch Vorschläge, mit welchen Behandlungsmethoden man dies umsetzen kann (Gajurel *et al.*, 2003).

Letztendlich hat sich diese Idee aber nur an sehr wenigen Demonstrationsanlagen durchgesetzt (Sievers *et al.*, 2016). Der grundlegende Konflikt wurde oben bereits diskutiert, es ist in erster Linie die Infrastruktur (das Kanalnetz), welche nicht so ohne weiteres ausgetauscht werden kann, weil damit die meisten Kosten (sowohl für langfristige Investitionen als auch für die Erhaltung der Infrastrukturen) verursacht würden.

Im Laufe der letzten zehn Jahre hat die Arbeitsgruppe von Ioannis Ieropoulos von der *University of the West of England* in Bristol die Idee entwickelt, den Urin mit einer Biobrennstoffzelle zu behandeln und dabei Strom zu erzeugen (Ieropoulos *et al.*, 2012). Wie oben bereits geschildert, ist dies im Ansatz zielführend, da die elektrische Leitfähigkeit des Urins sehr hoch ist und ausreichend organischer Kohlenstoff als Elektronendonator zur Verfügung steht. **Abb. 11** zeigt die maximale Produktion von 8 mA/m^2 , die in kleinen Zellen (Elektrodenfläche 270 cm^2) erzeugt werden konnte.

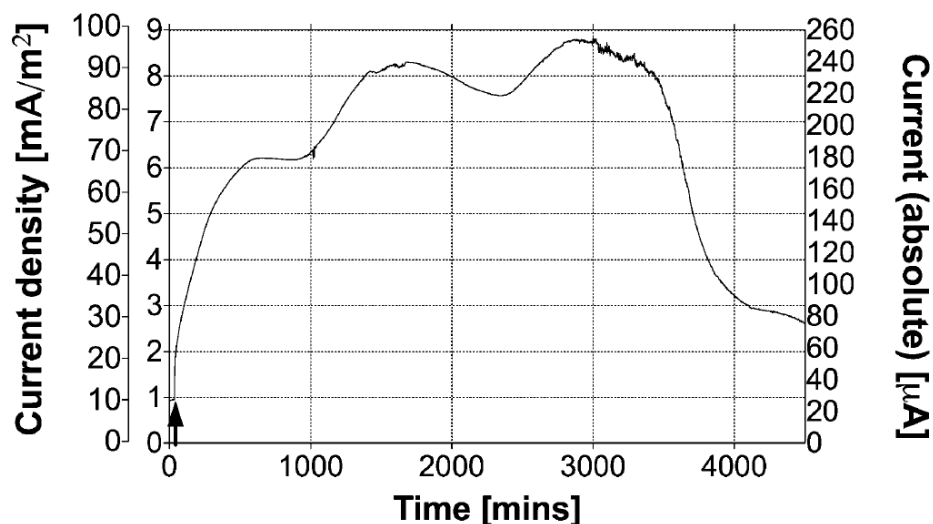


Abb. 11: Kurzzeitige Stromproduktion in einer Biobrennstoffzelle (270 cm^2 Anodenfläche) die mit 25 mL Urin gefüttert wurde. Rechts ist der absolute Strom aufgetragen, links der Strom pro Fläche (100 ist die Normierung, dies entspricht Fig. 2 aus Ieropoulos *et al.* (2012)).

In einer Weiterentwicklung zu einem Modul mit 560 Einzelzellen (Trennung von Anoden- und Kathodenraum über Terrakotta) wurde der Ansatz technisch vorangetrieben. Die Leistung die mit einem Kubikmeter eines solchen Moduls erzielt werden kann, wird von den Autoren mit 24 W angegeben (Gajda *et al.*, 2018). Aus den Angaben im Manuskript kann die Elektrodenfläche pro Kubikmeter mit rund 60 bis 80 m² berechnet werden.

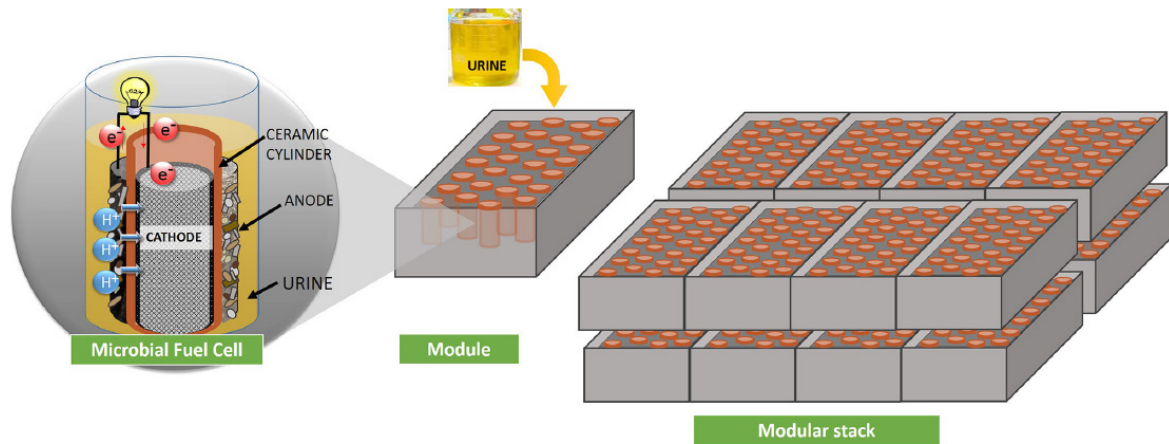


Abb. 12: Miniaturisierte MFC (Microbial Fuel Cell, links) und deren Anordnung (28 Stück) in einem Modul, das Modular Stack enthält dann 560 Stück (aus Gajda *et al.*, (2018)).

Die Module wurden bereits erfolgreich eingesetzt, um auf Großveranstaltungen (in der Regel Open Air) Strom aus dem Urin der aufgestellten Toiletten zu erzeugen. Die **Abb. 13** und **14** zeigen Beispielbilder vom Festival in Glastonbury 2017.



Abb. 13: Das Modular Stack im Einsatz auf dem Festival in Glastonbury 2017 (das Foto wurde freundlicherweise von Ioannis Ieropoulos zur Verfügung gestellt).



Abb. 14: Die Bewerbung der Stromproduktion aus Urin auf dem Festival in Glastonbury 2019 (das Foto wurde freundlicherweise von Ioannis Ieropoulos zur Verfügung gestellt).

Der Aufbau der Einzelzellen inklusive des Aufbaus der Module ist bei dem vorgestellten System extrem einfach. Es gibt keine bewegten Teile und der Transport der Flüssigphase (Urin) geschieht im freien Gefälle, so dass auch keine Pumpenergie benötigt wird. Wie in **Abb. 13** zu sehen, werden die Module unterhalb der Geländeoberkante installiert. In einer aktuellen Arbeit der Gruppe aus Bristol aus dem letzten Jahr wurde mit einem neuen Anodenmaterial (Poly(3,4-Ethylendioxythiophene)-Polystyrolsulfonate, PEDOT-PSS) gearbeitet und eine verbesserte Leistung erzielt (Salar-Garcia *et al.*, 2020).

Ein weitergehendes Reaktordesign erscheint zielführend, da der Stoffübergang zwischen der Flüssigphase über dem Biofilm und dem Biofilm selbst eine wesentliche Limitierung bei allen Biofilmreaktoren darstellt. Dabei muss das Substrat (hier der organische Kohlenstoff, gemessen als CSB) die Konzentrationsgrenzschicht (in der Regel 50 bis 100 μm) an der Biofilmoberfläche durch Diffusion überwinden.

$$j_{\text{CSB}} = k_L (c_{\text{CSB_Flüssigphase}} - c_{\text{CSB_Biofilmoberfläche}}) \quad [\text{g}/(\text{m}^2 \text{d})] \quad (7)$$

j_{CSB} ist der Flux an Substrat in den Biofilm hinein, der Flux hat dieselbe Einheit wie die Oberflächenbeladung $L_{\text{Oberfläche}}$ (Gl. 1). $c_{\text{CSB_Flüssigphase}}$ und $c_{\text{CSB_Biofilmoberfläche}}$ sind die CSB Konzentrationen in der Flüssigphase (dem Urin) und an der Biofilmoberfläche. k_L ist der Stoffübergangskoeffizient, der direkt von der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Turbulenz im Reaktor abhängt. Gerade dies wird sowohl in einem Biofilter (durch die Filtergeschwindigkeit) und in einem Scheibentauchkörper (durch die Rotation der Scheiben) gezielt unterstützt.

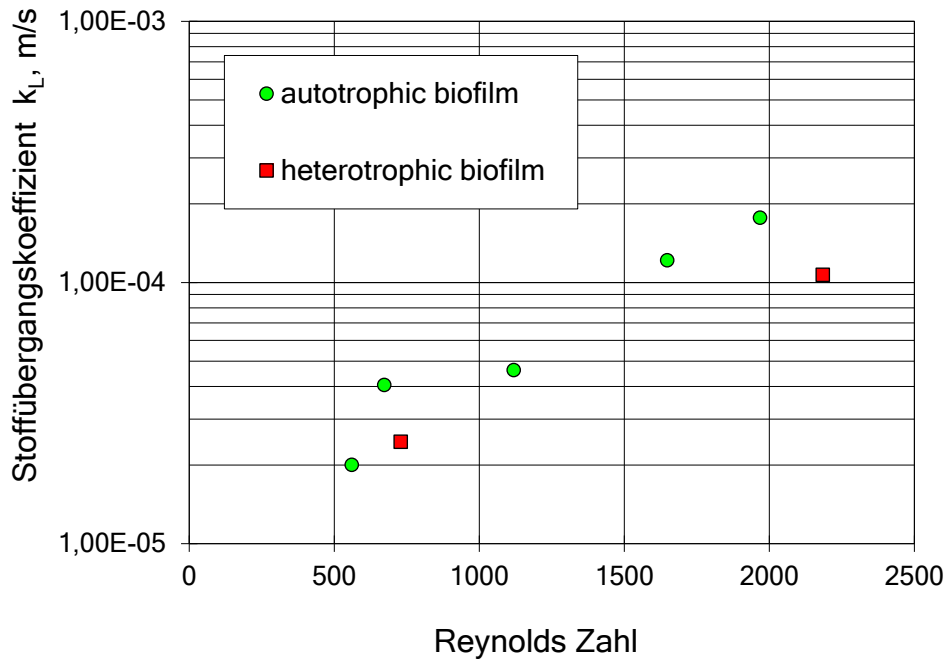


Abb. 15: Stoffübergangskoeffizienten für auto- und heterotrophe Biofilme in einem Rohrreaktor. Die Reynoldszahlen entsprechen Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 1 und 10 cm/s (aus Horn und Hempel (1995)).

Der sehr starke Einfluss des Stoffübergangs wird in **Abb. 15** deutlich. Für Reynoldszahlen zwischen 500 und 2.000 steigt der Stoffübergangskoeffizient an Biofilmen in einem Rohrreaktor nahezu um den Faktor 10 an. Damit kann der Umsatz in einem Biofilm direkt beeinflusst werden. Im Nachfolgenden wird das bei der angestrebten technischen Lösung zu berücksichtigen sein.

e) Konkrete Planung für einen als mikrobielles Elektrolysesystem ausgelegten Reaktor zur Behandlung von Urin auf einer Großveranstaltung

Auf der Basis von typischen Besucherzahlen einer Großveranstaltung (2 Mio. über 6 Monate) und der geforderten Toiletten (0,6 Urinale pro 100 männlichen Besuchern und 1 Toilettenbecken pro 100 weiblichen Besucherinnen am Tag) kann die anfallende Menge an Urin pro Tag abgeschätzt werden.

Wie in **AP1** dargestellt liegt der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) im Urin bei 6.000 bis 10.000 mg/L (**Tabelle 3**). Damit kann man auf einen organische Kohlenstoffgehalt (TOC) von 2.000 bis 3.000 mg/L hochrechnen. Das Volumen des Urins, das innerhalb von einem Tag anfällt, hängt dabei auch von der Nutzung der Toilette ab. Mit einer attraktiven Bewerbung des Containers zur Erzeugung von Strom/Wasserstoff auf einer Großveranstaltung könnten zwischen 100 und 200 Liter Urin pro Tag gesammelt werden. Das entspricht einer Fracht von 800 – 1.600 g CSB (siehe dazu **Tabelle 8**).

Theoretisch kann aus **1 mol (12g) organischem Kohlenstoff** (gerechnet als $(\text{CH}_2\text{O})_n$) der auf einer Anodenfläche von einem m^2 oxidiert wird (4 Elektronen werden abgegeben) eine Stromdichte (Vergleiche Gl. 5) von **40 A/m² anodisch** in einer mikrobiellen Brennstoffzelle (**Abb. 5a**) produziert werden oder es können entsprechend **56 L H₂/m²** an der Kathode in einer mikrobiellen Elektrolysezelle (**Abb. 5b**) erzeugt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es sich um theoretische Werte handelt, die zurzeit durch entsprechende Daten aus der Literatur nur unzureichend abgesichert sind. Generell sind die verfügbaren Literaturdaten zum Teil schwer zu bewerten, da die Flächen in den Reaktionssystemen nicht klar charakterisiert sind. Ein sehr hoher Wert für die Wasserstoffproduktion wurde von Carmona-Martínez et al. (2015) mit 200 L/m²·d angegeben. Die Autoren machen sich dabei aber eine hohe Salinität des von ihnen behandelten Abwassers zu nutze.

Die in **Tabelle 8** errechnete Ausbeute an Wasserstoff wird darüber kalkuliert, dass von den 80 g/m²·d CSB tatsächlich 50 – 80 % gut umgesetzt werden können. Das entspricht bei einem Verhältnis CSB/TOC von rund drei schließlich 13 – 21 g/(m² d) TOC (Gesamter organischer Kohlenstoff). Bei einer großtechnischen Realisierung des Konzeptes wären weitergehende Behandlungsschritte notwendig, um auch Stickstoff und Phosphor zu entfernen oder als Wertstoff verfügbar zu machen. Mit der oben genannten Menge an produzierbarem Wasserstoff ergibt sich eine Ausbeute von 50 – 100 L/(m² d).

Tabelle 8: Geplanter Volumenstrom Urin und die zu erwartende Flächenbelastung $L_{\text{Oberfläche}}$ an der Anode. Die Zahlen sind für den Reaktor in **Abb. 18** mit 10 m² Kathodenfläche gerechnet.

Volumen pro Tag, L/d	CSB Fracht, g/d	CSB Flächenbelastung, g/(m ² d)	Erwartete Wasserstoffproduktion pro Fläche, L/(m ² d)
100	800	80	50 – 100

Die Zahlen sind in **Abb. 16** für eine Anlage zusammengeführt. Dargestellt ist die geplante Größenordnung, der Volumenstrom, die Beladung ($L_{\text{Oberfläche}}$) und die erwartete Wasserstoffausbeute der mikrobiellen Elektrolysezelle. Zusätzlich ist die Leistung einer kommerziellen Brennstoffzelle (Wasserstoff in Strom) mit Ladestation für Smartphones abgebildet.

Die Zahlen in **Abb. 16** sind eher konservativ gerechnet. Für eine optimale Betriebsweise ist es notwendig, den Reaktor für einen längeren Zeitraum mit Urin zu betreiben, dies sollte unter kontrollierten Bedingungen im Labor erfolgen.

Die für eine Großveranstaltung zu planende Gesamtinstallation mit Sanitäreinrichtungen, mikrobieller Elektrosynthese, Brennstoffzelle und angedeuteter Visualisierung für die interessierten Besucherinnen und Besucher ist in **Abb. 17** zu sehen.

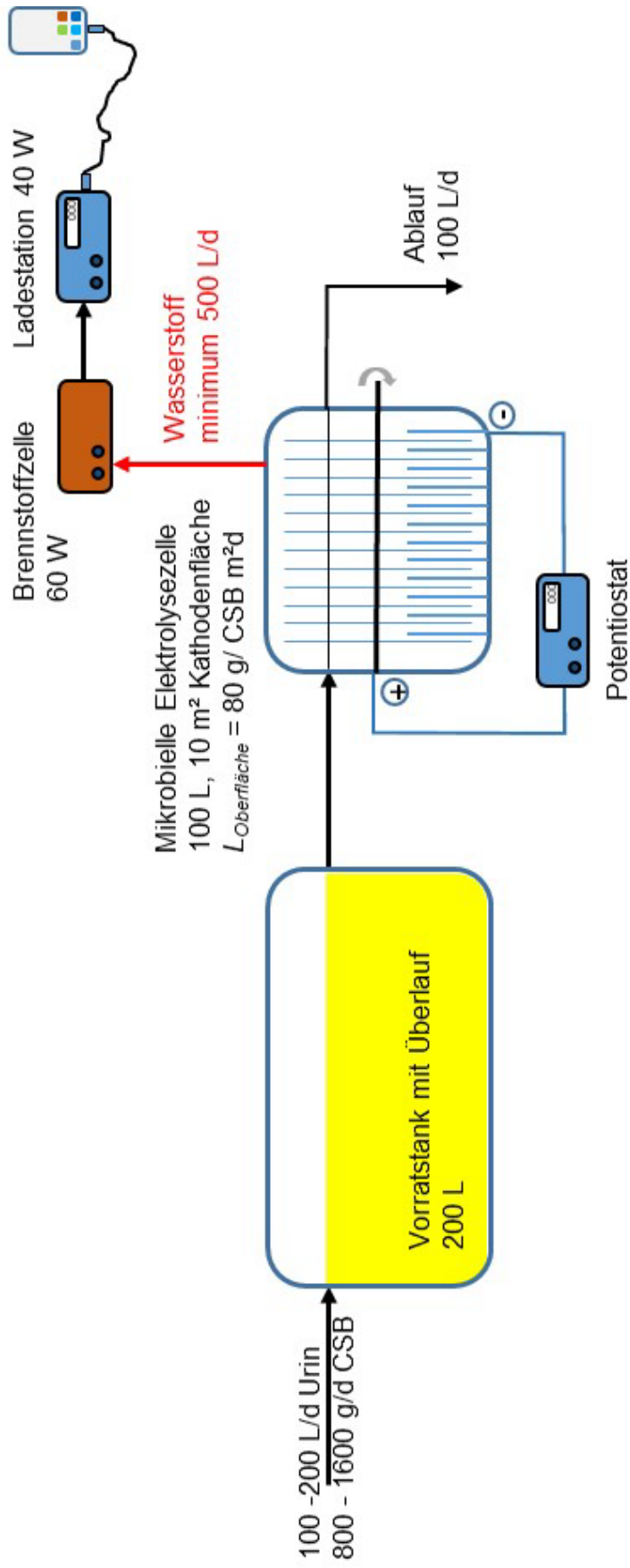


Abb. 16: Volumen-/Stoffstrom und Energieausbeute für die in Abb. 17 in eine Containersanitäranlage integrierte mikrobielle Elektrolysezelle mit Wasserstoffproduktion. Anoden rotieren und Kathoden sind feststehend.

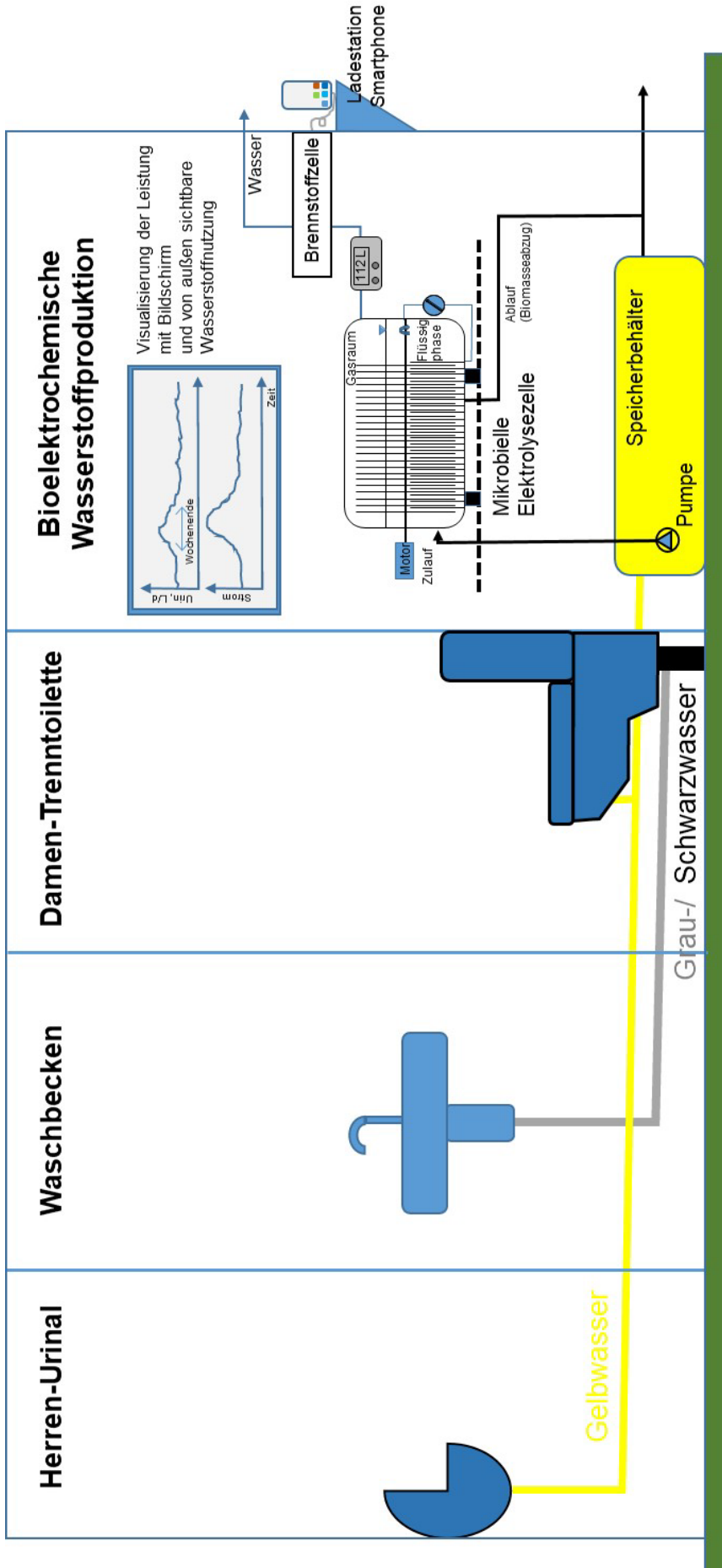


Abb. 17: Containerlösung für eine Großveranstaltung mit Herren-Urinal und Damentrenntoilette für die Getrenntsammlung von Urin. Der Urin wird dann zur mikrobiellen Elektrolysezelle geleitet, in der für das Publikum sichtbar Wasserstoff erzeugt wird. Letztere kann in einer Brennstoffzelle in Strom umgewandelt werden, der für eine Ladestation bereitgestellt wird.

Es liegen zurzeit schon konkrete Planungen für die als Scheibentauchkörper zu gestaltende mikrobielle Elektrolysezelle vor. Der Reaktionsraum soll dem des 10 Liter Reaktors (vgl. **Abb. 9** und **10**) nachempfunden und als liegender Hohlzylinder konzipiert werden. Die rotierenden Elektroden sollen aus einem Komposit (in Polymer eingebundenes Graphit, siehe **Abb.8**) gefertigt werden, für die feststehenden Elektroden ist Titanblech mit Ir-Ta-Beschichtung vorgesehen. Wie aus **Tabelle 5** zu ersehen, gibt es eine große Bandbreite an verschiedenen Materialien. Das Material von Eisenhuth GmbH & Co. KG hat sich in laufenden und abgeschlossenen Projekten bewährt.

Eine der großen Herausforderungen ist dabei die kontinuierliche und sichere Abführung des kathodisch entstehenden Wasserstoffs. Ohne diese kontinuierliche Entnahme des gasförmigen Wasserstoffs würde der Druck im System unkontrolliert steigen, da sich das Gas im Reaktionsraum ansammeln und nicht entweichen könnte. Durch das entstehende Gas würde kein vollständiger Kontakt des Biofilms mit der Flüssigphase und zudem kein sicherer Betrieb mehr gewährleistet werden können. Aus diesen Gründen sollen am höchstgelegenen Punkt des Reaktormantels Stutzen vorgesehen werden, durch welche ein kleiner Teilstrom des Urins, und somit auch der entstandene Wasserstoff, aus dem Reaktor gefördert werden können (**Abb. 18**). Dies soll durch den Einsatz einer präzise einstellbaren Zahnradpumpe erfolgen. Der Urin und die Wasserstoffblasen gelangen auf diesem Weg zu einer Gasfalle in welcher sich die Flüssigphase entspannt und der Wasserstoff vom Urin getrennt wird. Da die Speicherung von Wasserstoff das Gefahrenpotential erhöht und zudem meist ineffizient ist, soll der Wasserstoff kontinuierlich durch einen angelegten Inertgas-Strom (z.B. Stickstoff) aus der Gasfalle ausgetrieben werden. Dieses Gasgemisch wird anschließend direkt in die vorgesehene Brennstoffzelle eingeleitet und erst hier mit Luftsauerstoff versetzt. Durch diese Konstruktion kann gewährleistet werden, dass sich nie elementarer Wasserstoff in großen Mengen im System befindet. Zudem wird dieser durchgehend von Flüssigkeit oder Inertgas umgeben sein, wodurch das Gefahrenpotential minimiert wird.

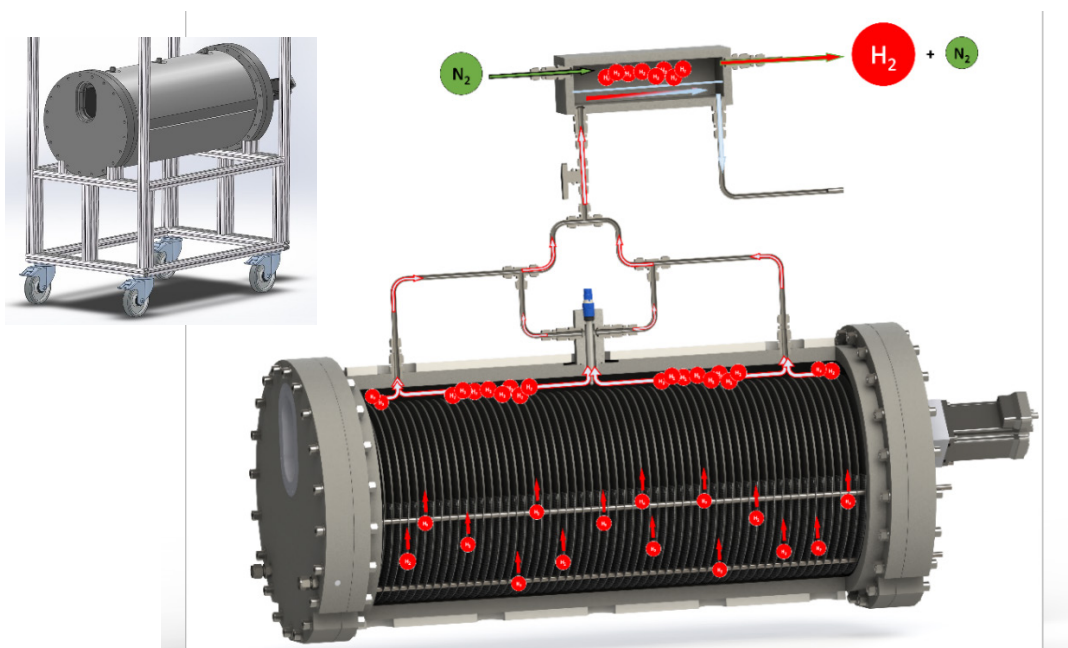


Abb. 18: Vorstudie für eine mikrobielle Elektrolysezelle als 100 L Scheibentauchkörper (oben links) und die Anordnung für die Nutzbarmachung des Wasserstoffs.

Zusammenfassung

Die Aufgabe des Projektes bestand darin, zu prüfen, in wieweit ein bioelektrochemisches System (BES) auf einer Großveranstaltung zur Behandlung von Urin eingesetzt werden kann, der durch Trenntoiletten gewonnen wird.

Dafür wurde zunächst in AP1 zusammengestellt, welche Urinmengen anfallen und mit welchen Konzentrationen an organischem Kohlenstoff zu kalkulieren ist. Konkret wurde für die weitere Planung mit rund 50 bis 100 Liter Urin pro Tag für jede installierte Toilette gerechnet. Die verfügbare Urinmenge ist in der Tat von weiteren Bedingungen wie Standort und Bewerbung abhängig. Der verfügbare chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurde mit im Mittel 8 g/L CSB angenommen. Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden auch weitergehende Behandlungsmöglichkeiten für separierten Urin aufgezeigt. Wichtig erscheint bei der konkreten Planung das Risiko der Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP), dem durch Kontrolle des pH-Wertes partiell entgegengewirkt werden kann.

Im zweiten Arbeitspaket (AP2) werden die Grundlagen von bioelektrochemischen Systemen dargestellt. Bisher verwendete Elektrodenmaterialien und die in der Forschung gängigen Reaktordesigns werden erläutert. Dabei werden auch die Limitierungen aufgezeigt, die sich aus dem apparativen Aufbau ergeben. Auch wird differenziert zwischen einer mikrobiellen Brennstoffzelle, die ausschließlich zur Produktion von Strom genutzt werden kann, und der mikrobiellen Elektrolysezelle, die an der Kathode ein Produkt erzeugt. Im konkreten Fall wäre das Wasserstoff. Das Konzept der Wasserstoffproduktion aus Urin erscheint bei der derzeit stark in der Öffentlichkeit wahrgenommenen Wasserstoffstrategie der Bundesrepublik Deutschland eine Möglichkeit, mit dem Demonstrationsobjekt auf einer Großveranstaltung ein entsprechendes Interesse zu bekommen. Dabei ist die Visualisierung dessen, was in der Demonstrationsanlage passiert, von Bedeutung. Neben einem Blick auf den Reaktor sollte der Prozess auf entsprechenden Bildschirmen, u.U. interaktiv, begreifbar gemacht werden.

Im dritten Arbeitspaket (AP3) wurde basierend auf den Erfahrungen bei der Auslegung von Biofilmreaktoren in der traditionellen Abwasserbehandlung ein Reaktorkonzept abgeleitet. Es gibt zurzeit am Markt keine im Großmaßstab realisierten Reaktorkonzepte. Die meisten Anlagen sind im Labormaßstab, technisch nicht ausgereift und daher für einen Dauerbetrieb über mehrere Monate ungeeignet. Es wird vorgeschlagen, einen für die mikrobielle Elektrosynthese designten Scheibentauchkörper für die Produktion von Wasserstoff aus Urin einzusetzen. Der Reaktor (100 Liter Volumen) soll pro Tag 100 – 200 Liter Urin behandeln. Dafür sind Vorversuche erforderlich. Beim Elektrodenmaterial soll für die Anode ein Komposit verwendet werden, für die Kathode ist Titanblech mit Ir-Ta-Beschichtung vorgesehen. Im letzten Schritt kann der erzeugte Wasserstoff mit Hilfe einer kommerziellen Brennstoffzelle in Strom für eine Ladestation zur Verfügung gestellt werden.

Literatur

- Ante, A., Behrendt, J., Bennemann, H., Blöcher, C., Bolduan, P., Geißen, S.U., Horn, H., Krull, R., Kunz, P.M., Marzinkowski, J.M., Neumann, S., Oles, V., Rösler, H.-W., Rother, E., Schramm, K.-W., Sievers, M., Szewzyk, U., Track, T., Voigt, I. und Wienan, H. (2014) *Trends und Perspektiven in der industriellen Wassertechnik*. ProcessNet-Fachgruppe „Produktionsintegrierte Wasser- und Abwassertechnik“, Dechema e.V., Frankfurt a. M.
- ATV-DVWK-Arbeitsgruppe 2.6.4 (2000) *ATV-DVWK-Arbeitsbericht: Biofilter zur Abwasserreinigung*. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, Hennef.
- ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.6 (2004) *Aerobe Biofilmverfahren in der Industrieabwasserreinigung: Definitionen, Verfahrenstechniken, Einsatzgebiete, Bemessungshinweise*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef.
- ATV-DVWK-Arbeitsgruppe KA-6.3 (2001) *Bemessung von Tropfkörpern und Rotationstauchkörpern*. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, Hennef.
- Baeza, J.A., Martínez-Miró, À., Guerrero, J., Ruiz, Y., and Guisasola, A. (2017) Bioelectrochemical hydrogen production from urban wastewater on a pilot scale. *J Power Sources* **356**: 500–509.
- Beblawy, S., Bursac, T., Paquete, C., Louro, R., Clarke, T.A., and Gescher, J. (2018) Extracellular reduction of solid electron acceptors by *Shewanella oneidensis*. *Mol Microbiol* **109**: 571–583.
- Bischof, F. (2007) New aspects for wastewater treatment after urine separation. International Conference Advanced Sanitation, Aachen.
- Canstein, H. Von, Ogawa, J., Shimizu, S., and Lloyd, J.R. (2008) Secretion of flavins by *Shewanella* species and their role in extracellular electron transfer. *Appl Environ Microbiol* **74**: 615–623.
- Carmona-Martínez, A.A., Trably, E., Milferstedt, K., Lacroix, R., Etcheverry, L., and Bernet, N. (2015) Long-term continuous production of H₂ in a microbial electrolysis cell (MEC) treating saline wastewater. *Water Res* **81**: 149–56.
- Cid, C.A., Stinchcombe, A., Ieropoulos, I., and Hoffmann, M.R. (2018) Urine microbial fuel cells in a semi-controlled environment for onsite urine pre-treatment and electricity production. *J Power Sources* **400**: 441–448.
- Covington, E.D., Gelbmann, C.B., Kotloski, N.J., and Gralnick, J.A. (2010) An essential role for UshA in processing of extracellular flavin electron shuttles by *Shewanella oneidensis*. *Mol Microbiol* **78**: 519–532.
- Cross, P., and Strauss, M. (1985) *Health Aspects of Nightsoil and Sludge Use in Agriculture and Aquaculture - Pathogen Survival*. International Reference Centre for Waste Disposal, Dübendorf, Switzerland.
- Cusick, R.D., Bryan, B., Parker, D.S., Merrill, M.D., Mehanna, M., Kiely, P.D., et al. (2011) Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. *Appl Microbiol Biotechnol* **89**: 2053–2063.
- Dolch, K., Danzer, J., Kabbeck, T., Bierer, B., Erben, J., Förster, A.H., et al. (2014) Characterization of microbial current production as a function of microbe-electrode-interaction. *Bioresour Technol* **157**: 284–292.
- Drecht, G. Van, Bouwman, A.F., Harrison, J., and Knoop, J.M. (2009) Global nitrogen and phosphate in urban wastewater for the period 1970 to 2050. *Global Biogeochem Cycles* **23**.

- Dutta, S. (2007) *Mathematical Modeling of the Performance of a Rotating Biological Contactor for Process Optimisation in Wastewater Treatment*. Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, TH Karlsruhe.
- DWA-Arbeitsgruppe AK-1.6 (2009) *Energiebilanz der Desintegration*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef.
- Edel, M., Horn, H., and Gescher, J. (2019) Biofilm systems as tools in biotechnological production. *Appl Microbiol Biotechnol* **103**: 5095–5103.
- Escapa, A., San-Martín, M.I., Mateos, R., and Morán, A. (2015) Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations. *Bioresour Technol* **180**: 72–78.
- Etter, B., Tilley, E., Khadka, R., and Udert, K.M. (2011) Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Res* **45**: 852–862.
- Fazil Marickar, Y.M. (2010) Electrical conductivity and total dissolved solids in urine. *Urological Research*. pp. 233–235.
- Filman, D.J., Marino, S.F., Ward, J.E., Yang, L., Mester, Z., Bullitt, E., et al. (2019) Cryo-EM reveals the structural basis of long-range electron transport in a cytochrome-based bacterial nanowire. *Commun Biol* **2**: 219.
- Flayac, C., Trably, E., and Bernet, N. (2018) Microbial anodic consortia fed with fermentable substrates in microbial electrolysis cells: Significance of microbial structures. *Bioelectrochemistry* **123**: 219–226.
- Friedl, M., Meier Fabian Ruoss, B., and Schmidlin, L. (2016) *Thermodynamik von Power-to-Gas, Version 2.1*. Ostschweizer FH, Institut für Energietechnik, Rapperswil.
- Gajda, I., Stinchcombe, A., Merino-Jimenez, I., Pasternak, G., Sanchez-Herranz, D., Greenman, J., and Ieropoulos, I.A. (2018) Miniaturized Ceramic-Based Microbial Fuel Cell for Efficient Power Generation From Urine and Stack Development. *Front Energy Res* **6**: 84.
- Gajurel, D.R., Li, Z., and Otterpohl, R. (2003) Investigation of the effectiveness of source control sanitation concepts including pre-treatment with Rottebehalter. *Water Sci Technol* **48**: 111–118.
- Geißen, S.-U., Bennemann, H., Horn, H., Krull, R., and Neumann, S. (2012) Industrieabwasserbehandlung und -recycling - Potenziale und Perspektiven. *Chemie Ing Tech* **84**: 1005–1017.
- Gil-Carrera, L., Escapa, A., Mehta, P., Santoyo, G., Guiot, S.R., Morán, A., and Tartakovsky, B. (2013) Microbial electrolysis cell scale-up for combined wastewater treatment and hydrogen production. *Bioresour Technol* **130**: 584–591.
- Gujer, W. (2007) *Siedlungswasserwirtschaft*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Hackbarth, M., Jung, T., Reiner, J.E., Gescher, J., Horn, H., Hille-Reichel, A., and Wagner, M. (2020) Monitoring and quantification of bioelectrochemical *Kyrpidia spormannii* biofilm development in a novel flow cell setup. *Chem Eng J* **390**: 124604.
- Hari, A.R., Venkidusamy, K., Katuri, K.P., Bagchi, S., and Saikaly, P.E. (2017) Temporal microbial community dynamics in microbial electrolysis cells - Influence of acetate and propionate concentration. *Front Microbiol* **8**: 1371.
- Heidrich, E.S., Edwards, S.R., Dolfing, J., Cotterill, S.E., and Curtis, T.P. (2014) Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12month period. *Bioresour Technol* **173**: 87–95.

- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J., and Arvin, E. (2010) *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. 3rd ed., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Höglund, C., Stenström, T.A., and Ashbolt, N. (2002) Microbial risk assessment of source-separated urine used in agriculture. *Waste Manag Res* **20**: 150–61.
- Horn, H., and Hempel, D.C. (1995) Mass transfer coefficients for an autotrophic and a heterotrophic biofilm system. *Water Sci Technol* **32**: 199–204.
- Horn, H., Hille, A., Neu, T.R., and Ochmann, C. (2008) *Neue Biofilmverfahren zur Industrieabwasserreinigung*. gwf - Wasser-Abwasser, Essen.
- Horn, H., Rapp-Fiegle, S., Günthert, W.F., Holtorff, M.S., Bischof, F., and Chwistek, M. (2009) Forschungsvorhaben „Kläranlage der Zukunft“: Themenbereiche Faulgasproduktion, Anaerobtechnik und Deammonifikation (Schlussbericht). 217.
- Horn, H., and Telgmann, U. (2000) Simulation of tertiary denitrification with methanol in an upflow biofilter. In *Water Science and Technology*. IWA Publishing, pp. 185–190.
- Ieropoulos, I., Greenman, J., and Melhuish, C. (2012) Urine utilisation by microbial fuel cells; Energy fuel for the future. *Phys Chem Chem Phys* **14**: 94–98.
- Imhoff, K., and Imhoff, K.R. (1999) *Taschenbuch der Stadtentwässerung*. 30. Aufl., Oldenbourg Industrieverlag, München.
- Jeremiasse, A.W., Hamelers, H.V.M., Saakes, M., and Buisman, C.J.N. (2010) Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell. *Int J Hydrogen Energy* **35**: 12716–12723.
- Jönsson, H., Stintzing, A.R., and Salomon, E. (2005) *Guidelines on the use of urine and faeces in crop production*. Stockholm Environment Institute, Stockholm.
- Kiely, P.D., Cusick, R., Call, D.F., Selemba, P.A., Regan, J.M., and Logan, B.E. (2011) Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters. *Bioresour Technol* **102**: 388–394.
- Kotloski, N.J., and Gralnick, J.A. (2013) Flavin electron shuttles dominate extracellular electron transfer by *Shewanella oneidensis*. *MBio* **4**.
- Kuntke, P., Sleutels, T.H.J.A., Saakes, M., and Buisman, C.J.N. (2014) Hydrogen production and ammonium recovery from urine by a Microbial Electrolysis Cell. *Int J Hydrogen Energy* **39**: 4771–4778.
- LaBelle, E. V., Marshall, C.W., Gilbert, J.A., and May, H.D. (2014) Influence of acidic pH on hydrogen and acetate production by an electrosynthetic microbiome. *PLoS One* **9**.
- Leang, C., Qian, X., Mester, T., and Lovley, D.R. (2010) Alignment of the c-type cytochrome OmcS along pili of *Geobacter sulfurreducens*. *Appl Environ Microbiol* **76**: 4080–4.
- Lienert, J., and Larsen, T.A. (2010) High Acceptance of Urine Source Separation in Seven European Countries: A Review. *Environ Sci Technol* **44**: 556–566.
- Lovley, D.R., and Walker, D.J.F. (2019) *Geobacter* Protein Nanowires. *Front Microbiol* **10**: 2078.
- Lu, M., Chan, S., Babanova, S., and Bretschger, O. (2017) Effect of oxygen on the per-cell extracellular electron transfer rate of *Shewanella oneidensis* MR-1 explored in bioelectrochemical systems. *Biotechnol Bioeng* **114**: 96–105.
- Marsili, E., Baron, D.B., Shikhare, I.D., Coursolle, D., Gralnick, J.A., and Bond, D.R. (2008) *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. *Proc Natl Acad Sci U S A* **105**: 3968–73.

- Massanek, R. (1996) *Technische und soziale Einflüsse auf die Entwicklung des Trinkwasserbedarfs*. Universität Hannover, Hannover.
- Maurer, M., Pronk, W., and Larsen, T.A. (2006) Treatment processes for source-separated urine. *Water Res* **40**: 3151–66.
- Maurer, M., Schwegler, P., and Larsen, T.A. (2003) Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. *Water Sci Technol* **48**: 37–46.
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft / Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz (Hrsg.) (2019): Landesstrategie Nachhaltige Bioökonomie Baden-Württemberg.
- Münch, E. von, and Winker, M. (2009) *Sustainable sanitation - ecosan program*. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH (GTZ), Eschborn.
- Myers, J.M., and Myers, C.R. (2000) Role of the tetraheme cytochrome CymA in anaerobic electron transport in cells of *Shewanella putrefaciens* MR-1 with normal levels of menaquinone. *J Bacteriol* **182**: 67–75.
- Obata, O., Salar-Garcia, M.J., Greenman, J., Kurt, H., Chandran, K., and Ieropoulos, I. (2020) Development of efficient electroactive biofilm in urine-fed microbial fuel cell cascades for bioelectricity generation. *J Environ Manage* **258**: 109992.
- Okamoto, A., Hashimoto, K., and Nealson, K.H. (2014a) Flavin Redox Bifurcation as a Mechanism for Controlling the Direction of Electron Flow during Extracellular Electron Transfer. *Angew Chemie Int Ed* **53**: 10988–10991.
- Okamoto, A., Hashimoto, K., Nealson, K.H., and Nakamura, R. (2013) Rate enhancement of bacterial extracellular electron transport involves bound flavin semiquinones. *Proc Natl Acad Sci U S A* **110**: 7856–7861.
- Okamoto, A., Kalathil, S., Deng, X., Hashimoto, K., Nakamura, R., and Nealson, K.H. (2014b) Cell-secreted flavins bound to membrane cytochromes dictate electron transfer reactions to surfaces with diverse charge and pH. *Sci Rep* **4**: 5628.
- Otero, F.J., Chan, C.H., and Bond, D.R. (2018) Identification of different putative outer membrane electron conduits necessary for Fe(III) citrate, Fe(III) oxide, Mn(IV) oxide, or electrode reduction by *Geobacter sulfurreducens*. *J Bacteriol* **200**.
- Patel, A., Mungray, A.A., and Mungray, A.K. (2020) Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review. *Chemosphere* **259**: 127372.
- Pratofiorito, G., Hackbarth, M., Mandel, C., Madlanga, S., West, S., Horn, H., and Hille-Reichel, A. (2021) A membrane biofilm reactor for hydrogenotrophic methanation. *Bioresour Technol* **321**: 124444.
- Randall, D.G., and Naidoo, V. (2018) Urine: The liquid gold of wastewater. *J Environ Chem Eng* **6**: 2627–2635.
- Rocktäschel, T., Klarmann, C., Ochoa, J., Boisson, P., Sørensen, K., and Horn, H. (2015) Influence of the granulation grade on the concentration of suspended solids in the effluent of a pilot scale sequencing batch reactor operated with aerobic granular sludge. *Sep Purif Technol* **142**: 234–241.
- Rollefson, J.B., Stephen, C.S., Tien, M., and Bond, D.R. (2011) Identification of an extracellular polysaccharide network essential for cytochrome anchoring and biofilm formation in *Geobacter sulfurreducens*. *J Bacteriol* **193**: 1023–33.

- Rose, C., Parker, A., Jefferson, B., and Cartmell, E. (2015) The characterization of feces and urine: A review of the literature to inform advanced treatment technology. *Crit Rev Environ Sci Technol* **45**: 1827–1879.
- Rüffer, H., Karger, R., Telgmann, U., and Horn, H. (2020) 13. Abwasserreinigung. In *Wasser*. De Gruyter, pp. 989–1084.
- Salar-Garcia, M.J., Obata, O., Kurt, H., Chandran, K., Greenman, J., and Ieropoulos, I.A. (2020) Impact of Inoculum Type on the Microbial Community and Power Performance of Urine-Fed Microbial Fuel Cells. *Microorganisms* **8**.
- Santoro, C., Ieropoulos, I., Greenman, J., Cristiani, P., Vadas, T., Mackay, A., and Li, B. (2013) Current generation in membraneless single chamber microbial fuel cells (MFCs) treating urine. *J Power Sources* **238**: 190–196.
- Scheuermann, E. (1962) *Das Wasser als Lebensmittel*. gwf Wasser-Abwasser, Essen.
- Schwalb, C., Chapman, S.K., and Reid, G.A. (2002) The membrane-bound tetrahaem c-type cytochrome CymA interacts directly with the soluble fumarate reductase in *Shewanella*. *Biochem Soc Trans* **30**: 658–62.
- Schwalb, C., Chapman, S.K., and Reid, G.A. (2003) The tetraheme cytochrome CymA is required for anaerobic respiration with dimethyl sulfoxide and nitrite in *Shewanella oneidensis*. *Biochemistry* **42**: 9491–7.
- Selemba, P.A., Merrill, M.D., and Logan, B.E. (2010) Hydrogen production with nickel powder cathode catalysts in microbial electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy* **35**: 428–437.
- Sharma, P., and Mutnuri, S. (2019) Nutrient recovery and microbial diversity in human urine fed microbial fuel cell. *Water Sci Technol* **79**: 718–730.
- Shi, L., Chen, B., Wang, Z., Elias, D.A., Mayer, M.U., Gorby, Y.A., et al. (2006) Isolation of a high-affinity functional protein complex between OmcA and MtrC: Two outer membrane decaheme c-type cytochromes of *Shewanella oneidensis* MR-1. *J Bacteriol* **188**: 4705–14.
- Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G.M., and Molinari, R. (2020) Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater. *Sustainability* **12**: 7538.
- Sievers, J.C., Wätzel, T., Londong, J., and Kraft, E. (2016) Case study: characterization of source-separated blackwater and greywater in the ecological housing estate Lübeck “Flintenbreite” (Germany). *Environ Earth Sci* **75**: 1428.
- Statistisches Bundesamt, and MIV (2019) *Betriebe in der Landwirtschaft in Deutschland bis 2019*. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden.
- Udert, K.M., Fux, C., Münster, M., Larsen, T.A., Siegrist, H., and Gujer, W. (2003) Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine. In *Water Science and Technology*. pp. 119–130.
- Udert, K.M., Larsen, T.A., and Gujer, W. (2006) Fate of major compounds in source-separated urine. In *Water Science and Technology*. pp. 413–420.
- Velasquez-Orta, S.B., Head, I.M., Curtis, T.P., Scott, K., Lloyd, J.R., and Canstein, H. von (2010) The effect of flavin electron shuttles in microbial fuel cells current production. *Appl Microbiol Biotechnol* **85**: 1373–81.
- Wagner, M., and Horn, H. (2017) Optical coherence tomography in biofilm research: A comprehensive review. *Biotechnol Bioeng* **114**: 1386–1402.

- Wang, F., Gu, Y., O'Brien, J.P., Yi, S.M., Yalcin, S.E., Srikanth, V., *et al.* (2019) Structure of Microbial Nanowires Reveals Stacked Hemes that Transport Electrons over Micrometers. *Cell* **177**: 361-369.e10.
- Wilsenach, J., and Loosdrecht, M. Van (2003) Impact of separate urine collection on wastewater treatment systems. In *Water Science and Technology*. pp. 103–110.
- Xu, S., Adhikari, D., Huang, R., Zhang, H., Tang, Y., Roden, E., and Yang, Y. (2016) Biochar-Facilitated Microbial Reduction of Hematite. *Environ Sci Technol* **50**: 2389–95.
- Zakaria, B.S., Lin, L., and Dhar, B.R. (2019) Shift of biofilm and suspended bacterial communities with changes in anode potential in a microbial electrolysis cell treating primary sludge. *Sci Total Environ* **689**: 691–699.