

Forschungsbericht BWPLUS

**Bio-Elektrochemische Systeme in der Abwasser- und
Abfallaufbereitung –Möglichkeiten und Potenziale
BESA+A**

von

Dennis Haupt, Michael Niedermeiser, Bolong Jiang, Ottmar Schläfer, Michael Sievers

Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum der TU Clausthal
Abt. Abwasserverfahrenstechnik

Förderkennzeichen: BWBÖ17013

Die Arbeiten des Baden-Württemberg-Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre
Sicherung (BWPLUS) werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Juli 2018

Zusammenfassung

Die Bioelektrochemie ist ein relativ junges Forschungsgebiet mit großem Zukunftspotenzial. Sie kann einen signifikanten Beitrag zur Verbesserung der Ressourceneffizienz liefern. Die überproportionale Zunahme an Erkenntnissen und Aktivitäten der letzten Jahre, die Ankündigung erster Anwendungen insbesondere im internationalen Raum lässt die Anwendbarkeit solcher Systeme in naher Zukunft erwarten.

Im Rahmen dieser Konzeptstudie wurden die Möglichkeiten und Potenziale für die Umsetzung von bio-elektrochemischen Systemen in der Abwasser- und Abfallaufbereitung recherchiert. Diese betreffen die Energieeinsparung bzw. -gewinnung bei der Abwasseraufbereitung, die Möglichkeiten zur Erweiterung um die Stickstoff- oder Sulfat-Elimination sowie zur Gewinnung von Rohstoffen wie z.B. Metallen. Die thematisch relevanten Literaturstellen wurden in Bezug auf die technologischen Ansätze und die Anwendbarkeit bewertet.

Am weitesten fortgeschritten und am dichtesten an einer möglichen Anwendung sind die Entwicklungen an der Bio-Brennstoffzelle. Es werden hierzu derzeit jährlich mehr als 100 Publikationen mit realen Abwässern (kommunal und industriell), Gülle und Urin veröffentlicht, aber immer noch nur wenige mit Systemen im Technikums- und Pilotmaßstab. Zum Vorteil einer möglichen Energiewende kommt in diesem Bereich der Kostenvorteil einer erheblich reduzierten Schlammproduktion hinzu. Es erscheint daher sinnvoll, in diesem Bereich so schnell wie möglich eine Praxisanlage zu entwickeln und zu testen, da weltweit kaum Erfahrungen und Systemkompetenz für Gesamtanlagen vorliegen. Mögliche Erweiterungen um die Stickstoff- und ggfs. Phosphor-Elimination erscheinen als nachgelagerte Entwicklungsschritte sinnvoll, sofern die technische Umsetzung zur Kohlenstoffelimination als erfolversprechend bewertet werden kann.

Ein weiterer, ebenso erfolversprechender Ansatz ist die Behandlung von sulfat- und metallhaltigen Abwässern. Dieser Ansatz sieht eine mikrobiologische Sulfatreduzierung mit Strom statt Chemikalien vor. Das hat wesentliche logistische (Kosten-)Vorteile (Chemikalienverbrauch, -transport, -lagerung und -umgang entfallen) und neben der Industrieabwasserbehandlung auch die Behandlung von Abwässern aus der Rohstoffindustrie (Bergbau, Primärrohstoffgewinnung) sowie Bergbausickerwässern aus Altlasten. Letzteres wäre in abgelegenen Regionen z.B. mittels Solarstrom relativ einfach und preiswert realisierbar.

Auf die Bewertung einer Wasserstoffproduktion mittels Bio-Elektrolyse wird in dieser Studie verzichtet, da hierzu bereits umfangreiche Untersuchungsergebnisse des deutschen Verbundvorhabens Bio-Methanol (Leitung Prof. Kerzenmacher, s. www.nawam-erwas.de) vorliegen.

1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Möglichkeit, mit Bakterien Strom zu produzieren (Potter 1911), galt die mikrobiologische Brennstoffzelle über viele Jahrzehnte als wissenschaftliche Kuriosität. Dies änderte sich erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts mit der Erkenntnis, dass keine giftigen Mediatoren erforderlich und eine Vielzahl elektroaktiver Mikroorganismen verfügbar sind. Es wurde festgestellt, dass auch mit solch elektroaktiven Mikroorganismen technisch interessante Stromdichten erreichbar sind (Kim et al, 1999, Rabaey et al. 2003, Xing et al. 2008, Logan 2009). Die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet stiegen seitdem exponentiell an, abzulesen an der Anzahl der Publikationen und Zitationen auf diesem Gebiet (s. **Abb.1**, links). Von dieser großen Anzahl der Publikationen beschäftigten sich vergleichsweise wenige (ca. 5-10 %) mit realen Abwasser, Gülle und Urin.

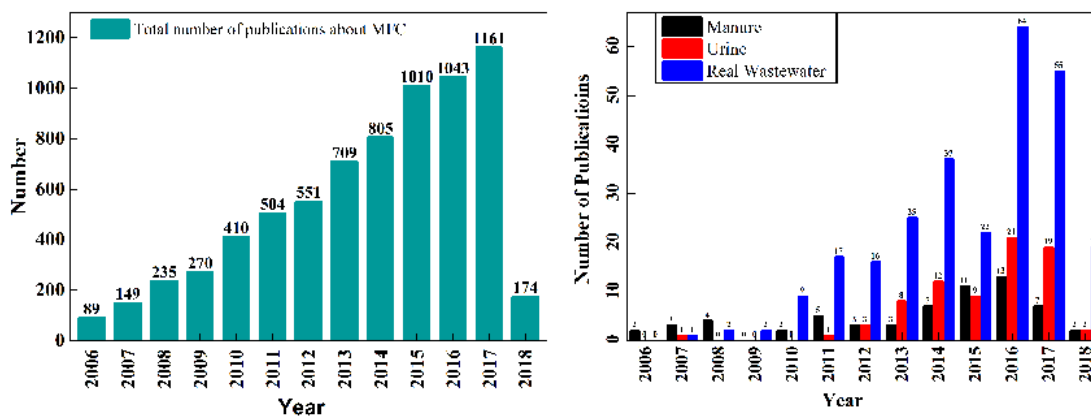


Abb. 1. Entwicklung der Anzahl der Publikation im Bereich Bio-Brennstoffzelle (**links**) und im Vergleich dazu die Anzahl der Publikationen, die sich mit realen Abwässern, Urin und Gülle beschäftigen (**rechts**).

Die Biobrennstoffzelle ist für die Abwasser- und Abfallbehandlung interessant, weil es keine andere Technologie gibt, die **ohne Hilfsmittel** in der Lage ist, im Abwasser chemisch gebundene Energie in elektrischen Strom zu überführen, noch dazu auch bei geringen Energiedichten von 0,5 bis 2 kWh/m³Abwasser. Zum Vergleich: Methan hat eine Energiedichte von ca. 10 kWh/Nm³.

Trotz der zunehmenden F&E Aktivitäten existiert – auch im internationalen Raum – noch keine technische Praxisanlage. Eine erfolgreiche Demonstration der Technologie unter praxisnahen Bedingungen als „proof-of-concept“ wäre hierfür die wesentliche Grundlage für spätere Anwendungen. Auch wenn für nahezu alle in der Literatur beschriebenen Ausführungs- und Anwendungsmöglichkeiten noch ausstehen, ist man der festen Überzeugung, dass dies gelingen kann (Santoro et al., 2017).

Als analoges Beispiel mag an dieser Stelle die Erfindung der Blei-Säure-Batterie in 1859 durch G. Planté und der lange Zeitraum bis zu ersten Anwendungen sowie die Entwicklung einer H₂-O₂-Säure-Zelle als „Gas-Battery“ durch Grove in 1838 herangezogen werden, weil diese erst 1932 von F. Bacon zur ersten funktionierenden H₂-O₂-Brennstoffzelle weiterentwickelt wurde. Es ist anzumerken, dass die „gas battery“, die die Grundlage für die heutige „fuel cell technology“ darstellt, noch 1896 von

W. Ostwald als „ohne praktischen Nutzen, aber interessant für theoretische Zwecke“ eingestuft wurde.

2 Anwendungsmöglichkeiten für bio-elektrochemischer Systeme

Bioelektrochemische Systeme können z.B. eingeteilt werden in Bio-Brennstoffzellen, Bio-Elektrolysezellen, Bio-Elektrosynthesezellen und Bio-Elektroentsalzungszellen. Unterschieden wird u.a. nach der Richtung des Stromflusses (Strominput oder -output), dem Aufbau der Zellen, oder einer Kombination mit anderen Technologien. Bei bio-elektrochemischen Systemen sind elektroaktive Mikroorganismen in den Elektronentransport von und zur Elektrode eingebunden. Dementsprechend ist die Leistungsdichte von solchen Systemen auch von der biologischen Aktivität und den für die Biologie bevorzugten Umgebungsbedingungen abhängig. Die Leistungsdichte bioelektrochemischer Systeme ist deshalb meist um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die von elektrochemischen Systemen.

Daraus ergibt sich auch ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu Anwendungen elektrochemischer Systeme. Bio-elektrochemische Systeme machen dort Sinn, wo bisher auch Bioreaktoren eingesetzt werden, da sie eine vergleichbare Größe und Raum-Zeit-Ausbeute haben. Dies können Bioreaktoren zur Abwasserreinigung sein, aber auch Bioreaktoren für die Produktion von Chemikalien etc. Der Vorteil bio-elektrochemischer Systeme gegenüber Bioreaktoren ist, dass man Elektronen, also Strom, als „Substrat“ einsetzen oder abzweigen kann und dass man diese gezielt dosieren kann. Wir befinden uns also auf dem Weg einer Elektrifizierung von Mikroorganismen. Letzteres kann auch gegenüber der klassischen Chemie von großem Vorteil sein, weil Biokatalysatoren, d.h. Enzyme, erheblich selektiver sein können als chemische Katalysatoren. Es ist deshalb zu erwarten, dass bio-elektrochemische Systeme einen Beitrag zur Fortentwicklung der Bioökonomie leisten.

Nachfolgend wird eine Auswahl an Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Abwasserbehandlung beschrieben. Die dort beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten sind auf Abwässern aus der Abfallbehandlung erweiterbar, sofern in diesen Abwässern gelöste biologisch abbaubare Kohlenstoffverbindungen enthalten sind.

Feststoffhaltige organische Abfälle bedürfen einer Vorbehandlung zur Verflüssigung der organischen Inhaltsstoffe, z.B. durch Aufschlussverfahren wie thermische Hydrolyse, bevor diese in bio-elektrochemischen Systemen weiterbehandelt werden können. Ob eine solche Behandlung zweckmäßig ist, muss separat unter Beachtung der jeweiligen örtlichen Randbedingungen geprüft werden, weil die Energiedichte von organischen Feststoffen im Vergleich zu Abwasser sehr hoch ist, und wirtschaftliche Behandlungsverfahren für organische Abfälle etabliert sind.

2.1 Stromproduktion mittels Bio-Brennstoffzellen

Die Stromproduktion erfolgt durch Umwandlung gelöster organischer Abwasserinhaltsstoffe. Die eigentliche Aufgabe ist die Abwasserreinigung, nicht die Energiegewinnung. Mit der Energiewandlung während der Abwasserreinigung, d.h. des Abbaus organischer Schmutzstoffe wird eine wesentlich energieeffizientere Abwasserbehandlung möglich. Der Abbau des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB,

Summenparameter und Maß für den organischen Verschmutzungsgrad des Abwassers) ist vergleichbar mit dem aeroben Abbau in der Belebung und der Sauerstoff an der Kathode fungiert als finaler Elektronenakzeptor. Da die bioelektrochemischen Systeme als Biofilmreaktoren funktionieren und die Wachstumsraten der elektroaktiven Mikroorganismen relativ klein sind, kann ein hohes sogenanntes „Schlammalter“ und damit auch ein vergleichsweise hoher Reinigungsgrad erzielt werden.

Im Vergleich verschiedener bio-elektrochemischer Systeme sind die Entwicklungen und Untersuchungen an Bio-Brennstoffzellen am weitesten fortgeschritten. Dies gilt z.B. die Vielfalt der unterschiedlichen Systeme, für die Größe der Zellen, aber auch für die Breite der Untersuchungen mit realen Abwässern (kommunale und industrielle) und sonstigen flüssigen Reststoffen wie Gülle und Urin.

Die Vielfalt untersuchter Bio-Brennstoffzellensystemen verdeutlicht **Abb. 2** (aus Zhou et al. 2012).

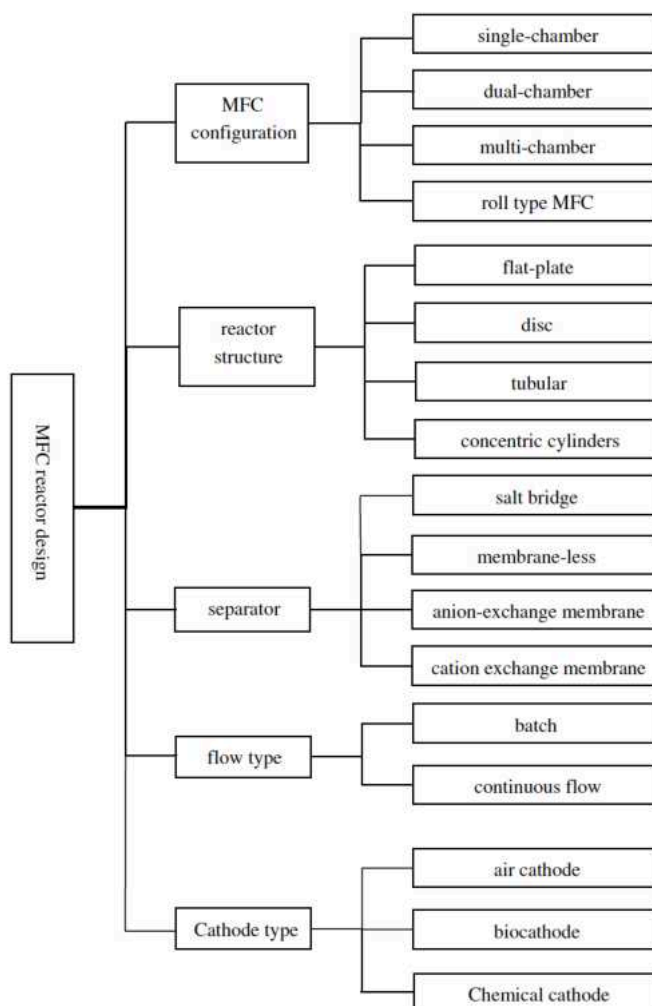


Abb. 2. Systemgestaltungsmöglichkeiten für Biobrennstoffzelle

Vergleichsversuche an verschiedenen Systemen für mögliche Anwendungen sind nicht bekannt, so dass auch in diesem Bereich noch Untersuchungsbedarf besteht. Ein Grund

hierfür ist sicherlich auch die fehlende Verfügbarkeit verschiedener Systeme im „proof-of-concept“ Maßstab, da diese sich gerade in der Entwicklung befinden.

Bis vor kurzem waren auch die entsprechenden Reaktordimensionen für belastbare „proof-of-concept“-Untersuchungen nicht ausreichend. Deutlich wird das anhand der **Abb. 3** (aus Logan et al., 2015) mit Kennzeichnung des Bereiches bis 100 L Reaktorvolumen, der in verschiedenen deutschen F+E-Projekten untersucht wurde bzw. untersucht wird. Relevant für diese Studie sind die blauen Bereiche, die sich auf die Behandlung von Abwässern beziehen (ww = wastewater). Eine Ausnahme stellt das Projekt BioBZ dar, das mit einem Volumen größer 1 m³ rechts außerhalb der x-Achsen-Beschriftung angeordnet ist und sich mit 50 bis 100 mW/m² auch im oberen bis mittleren Bereich der Leistungsdichte befindet.

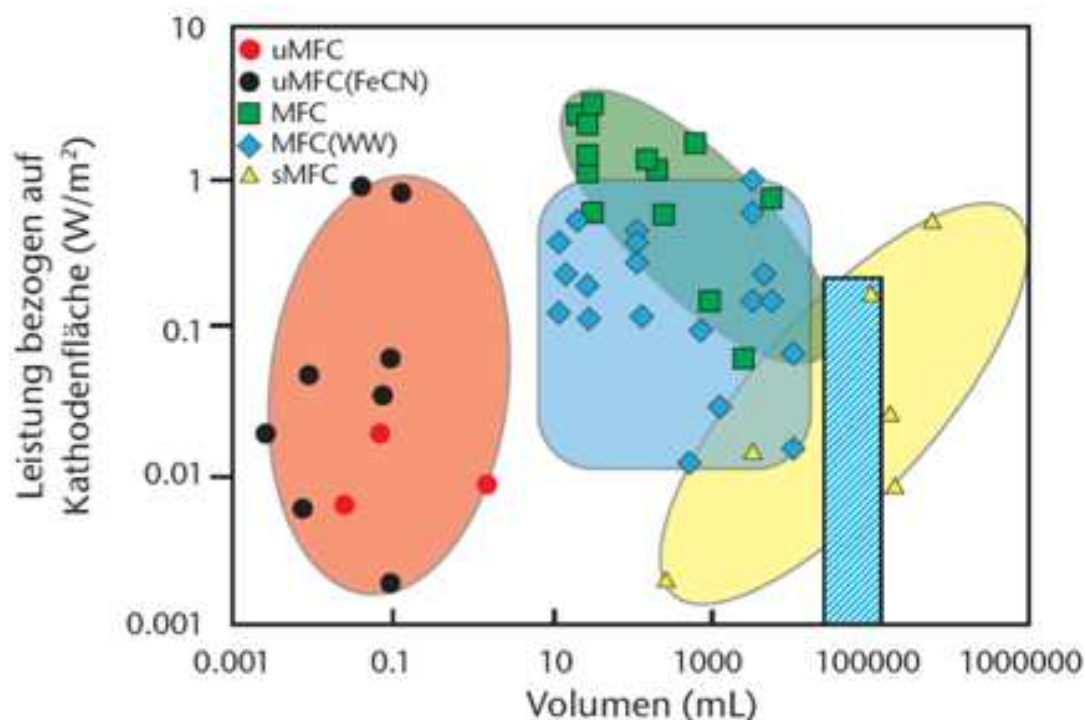


Abb. 3. Zusammenfassung von Bio-Brennstoffzellen anhand der erzielten Leistung als Funktion der Reaktorgröße.

Nachfolgende **Tabelle 1** gibt einen Überblick zu Literaturstellen der letzten 2 Jahre, in denen Untersuchungen an realen Abwässern mit der Bio-Brennstoffzelle beschrieben sind. Es wird deutlich, dass die Untersuchungen bis auf wenige Ausnahmen fast alle im Labormaßstab vorgenommen wurden.

Ferner beschränken sich die meisten Untersuchungen auf die Messung der Leistung, die die Mikroorganismen produzieren. Nur wenige Untersuchungen beschäftigen sich mit der Anwendung von Gesamtsystemen oder mit der Nutzung des gewonnenen Stroms.

Tabelle 1. Abwasserarten, die mit Biobrennstoffzellen untersucht wurden

Kategorie	Jahr	Nummer Literaturstelle	Typ des Abwassers	CSB / mg/L	CSB-Abbaugrad	Volumen Reaktor / Fläche der Kathode
Abwasser	2018	1	barley-processing wastewater	1200	95,8%	200 mL/4 cm ²
		2	domestic wastewater	241.5	61,40%	910 mL/140 cm ²
		3	secondary sedimentation wastewater	*	70%	84 mL/6.25 cm ²
		4	industrial wastewater	951	39,2%	101 mL/9 cm ²
		5	domestic wastewater	240	96%	1589 mL/706 cm ²
		6	petroleum refinery wastewater	2150	82%	68 mL/65.34 cm ²
		7	pharmaceutical wastewater	200	92%-94%	-
		8	aerobic sludge/synthetic wastewater	468	34,4%	37 mL/16 cm ²
		9	industrial wastewater	600-1000	72%	250 mL/1.2 cm ²
		10	dairy wastewater	600-3000	60-100%	2.5 L/-
		11	industrial wastewater	*	68%	*
	2017	12	real food wastewater	*	60%	*/6.25 cm ²
		13	pharmaceutical wastewater	12000-13500	85%	1000 mL/70 cm ²
		14	aniline industrial wastewater	10930	95%	100 mL/25 cm ²
		15	petroleum refinery wastewater	806	70,50%	*/25 cm ²
		16	textile wastewater	45600	92-98%	125 mL/*
		17	pharmaceutical wastewater	810	83%	*/87.5 cm ²
		18	brewery wastewater	2888	88%	2 L/117 cm ²
		19	aerobic sludge	100-1000	93,60%	30 L/*
		20	essence processing wastewater	8723	48,7%	720 mL/160 cm ²
		21	food factory wastewater	960	32,7%	*
	2016-	22	pharmaceutical wastewater	29000	85%	1.1 L/0.24 m ²
		23	brewery wastewater	*	84,7%	90 L/600 cm ²
		24	distillery wastewater	2250	92%	*/100 cm ²
		25	treatment plant effluent wastewater	650-1250	67%	250 mL/13.35 cm ²
		26	domestic wastewater	*	63,1%	88 L/3.4 m ² /m ³
		27	swine wastewater	5845	90,80%	295 mL/187.5 cm ²
Urin	2018	28	urine	1448	89,10%	75 mL/75 cm ²
		29	urine	*	25%	*/25 cm ²
	2017	30	urine	7550	75,50%	2 mL/*
		31	urine	3400	42%	2.5 L/0.5 m ²
		32	urine	*	94%	*/90 cm ²
	2016-	33	urine	1500-7500	82%	2.5 L/755 cm ²
	Gülle	2018	34	dairy manure	*	75%
35			swine manure	18220	50%	0.5 L/*
2017		36	cattle manure	1500	84,72%	*
		37	swine manure	2470	1.9 ± kg/m ³ ·d removal rate	50 L/*
		38	cattle manure	*	56,70%	0.5 L/58.5 cm ²
2016-		39	dairy manure	*	40%	321 mL/*
		40	cattle manure	2400	52%	*

Die Nutzung des Stroms kann dabei mit entsprechender Schaltungstechnik zur Spannungserhöhung direkt erfolgen oder indirekt, indem der Strom zunächst zwischengespeichert wird, um ihn anschließend flexibel einzusetzen. Letzteres wurde im Projekt BioBZ erstmals als selbstanlaufender Wandler von relevanten Spannungen der Mikroorganismen (50-200 mV) auf Spannungen 2-4 V bei gleichzeitig hoher Wandlungseffizienz von ca. 70 bis 80 % entwickelt.

Die Anwendung von Gesamtsystemen setzt eine ganzheitliche Optimierung voraus. Eine Schwachstelle im Gesamtsystem ist die Leistung der Kathode. Diese Schwachstelle fand erst in den letzten Jahren eine größere Beachtung in der Forschung und Entwicklung. Im Projekt BioBZ (www.bio-bz.de) wurde beispielsweise eine relativ robuste Katalysatormischung auf Molybdänsulfid-Basis (mit Manganoxid) entwickelt, die mehr als 6 Monate bis zum Versuchsabbruch stabil war.

Viele Arbeiten untersuchten Platin als chemischen Katalysatoren auf der Kathodenseite. Hierzu ist anzumerken, dass sowohl die Kosten als auch die vergleichsweise kurze Lebensdauer (ca. 2 bis 4 Wochen) keine Anwendung ermöglicht. Bei Platin wirkt sich z.B. Schwefel als Katalysatortoxin aus, und Schwefel entsteht unter den reduzierenden Bedingungen an der Kathode aus Sulfat, welches in vielen Abwässern enthalten ist.

In Bezug auf eine mögliche Anwendung kommt es insbesondere auf die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten an. Diese können nur erreicht werden, wenn sich Entwicklungen konsequent auf Kostenreduzierung beim Materialeinsatz, bei der Fertigung sowie auf die Entwicklung von preiswerten und langlebigen Materialien konzentrieren. Im Projekt BioBZ wurde Einiges in diese Richtung entwickelt (Recyclingmaterialien für Graphit, dünne, preiswerte Beschichtungen für Kathode etc., Kleinserienfertigung für Spannungswandler), es besteht allerdings nach wie vor noch ein erhebliches Verbesserungspotenzial.

Getragen werden die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten von mehreren Faktoren:

- Der Stromverbrauch für die Belüftung der Abwasserbehandlung entfällt größtenteils. Es ist eine energieautarke, bzw. energieproduzierende Abwasserreinigung, insbesondere dezentral möglich
- Es wird ca. 80% weniger Überschussschlamm erzeugt. Der Primärschlamm fällt weiterhin an, es sei denn, er wird (teilweise) verflüssigt und ebenfalls abgebaut.
- Biofilmverfahren können wartungsarm bzw. weitgehend wartungsfrei betrieben werden

2.2 Denitrifikation mittels Bio-Elektrolyse

Für kommunale Abwässer sowie Industrieabwässer mit Stickstoffverbindungen bestehen bei möglichen Anwendungen bestimmte Einschränkungen aufgrund der noch nicht integrierten Stickstoff- und Phosphorelimination, da diese für gute Gewässerqualitäten notwendig ist. Eine Integration der Denitrifikation in die Biologische Brennstoffzelle ist seit 2010 zunehmend Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Die Anzahl der Publikationen stieg seitdem von jährlich ca. 20 in 2010 auf über 100 in 2018. Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten zur Denitrifikation, u.a. eine Integration in der Anodenkammer oder in der Kathodenkammer, aber auch als separate Denitrifikation mit Solarstrom als Substrat. Letzteres ist z.B. für die Erweiterung von Kläranlagen zur vollständigen Stickstoffelimination vor allem bei Kohlenstoffmangel interessant. Solche Kläranlagen verwenden in der Regel Chemikalien wie Essigsäure oder Methanol als Kohlenstoffquelle für eine nachgeschaltete Denitrifikation. Bei solchen Anwendungen besteht das Potenzial einer chemikalienfreien und damit ressourcenschonenden Denitrifikation, insbesondere wenn Solarstrom als Elektronenquelle verwendet wird. An der Kathode erfolgt dabei eine Reduktion von Nitrat zu Stickstoff anstelle von Sauerstoff zu Wasser.

Ein anderes ähnliches Konzept wie z.B. nach Clauwert et al., 2007, Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells, Environ. Science&Technology 41(9) 3354-3360). ist auch interessant, da die Elektronen aus dem CSB-Abbau in der Anodenkammer für eine Denitrifikation an der Kathode genutzt werden. Man erzeugt trotzdem Strom, doch die Stromausbeute ist kleiner und die Anforderungen an diesen gekoppelten Prozess sind größer und bedürfen noch eines weiteren Entwicklungsaufwandes in Richtung einer robusten Prozessführung. Ein Scale-up mit zunächst separatem CSB- und Nitrat-Abbau erscheint sinnvoll, bevor diese beiden Prozesse gekoppelt werden. Bei diesem Prozess ist die Zwischenschaltung einer Nitrifikation, die Strom verbraucht, erforderlich. Dieses senkt den energetischen Gesamtwirkungsgrad der bioelektrochemischen Abwasserbehandlung. Deshalb versuchen einige Arbeitsgruppen,

auch die Nitrifikation (Zhang und He, 2011, Simultaneous nitrification and denitrification with electricity generation in dual-cathode microbial fuel cells, J Chem Technol Biotechnol 2012; 87: 153–159) oder die Anaerobe Ammonium Oxidation (Anamox, Li et al, 2015, Study on anaerobic ammonium oxidation process coupled with denitrification microbial fuel cells (MFCs) and its microbial community analysis, Bioresource Technology 2015, Vol 175, 545-552) zu integrieren.

Die Integration einer Stickstoffelimination für spätere Anwendungen setzt allerdings voraus, dass die Kohlenstoffelimination in der Biobrennstoffzelle in entsprechendem Maßstab funktioniert. Da auch die Kohlenstoffelimination noch nicht im technischen Maßstab erprobt wurde, ist die Stickstoffelimination sinnvollerweise nur in einem nachgelagerten Entwicklungsschritt zu integrieren.

2.3 Sulfatelimination und Metallrückgewinnung mittels Bio-Elektrolyse

Eine Sulfatentfernung sowie eine Metallentfernung und Rückgewinnung aus Abwässern ist prinzipiell mit einem erhöhten Chemikalienaufwand verbunden. Hinzu kommt, dass der Aufwand umso größer wird, je kleiner die einzuhaltenden Grenzkonzentrationen der jeweiligen Metalle sowie Sulfat für das Einleiten von Abwässern sind. Die gesetzlichen Vorgaben zur Anwendung von bestverfügbaren Techniken zum Schutz der Umwelt liefern die Anforderungen an die Metallentfernung aus Abwässern. Eine Wertschöpfung durch Metallrückgewinnung ist derzeit zu klein, um den Aufwand zu kompensieren.

Dies könnte sich mit einer neuen Methode der Bio-Elektrolyse ändern. Eine biologische Sulfatreduktion durch sulfatreduzierende Mikroorganismen in sauren Abwässern ist bekannt und wird allgemein durch Zugabe von Kohlenstoffquellen aufrechterhalten. Diese Sulfatreduzierung kann nun auch durch Elektronenzugabe, d.h. ohne Chemikalien realisiert werden, wie z.B. beschrieben wird in Pozo et al. 2015, Methanobacterium enables high rate electricitydriven autotrophic sulfate reduction, RSC Adv., 2015, 5, 89368–89374, und Pozo et al. Cathodic biofilm activates electrode surface and achieves efficient autotrophic sulfate reduction Electrochimica Acta 213 (2016) 66–74.

Das Sulfat im metallhaltigen Abwasser wird von den Mikroorganismen unter Nutzung von Elektronen an der Kathode zu Schwefelwasserstoff reduziert. Der Schwefelwasserstoff kann dann zur Metallfällung eingesetzt werden (s. z.B. Teng et al., 2016, Simultaneous sulfate and zinc removal from acid wastewater using an acidophilic and autotrophic biocathode, Journal of Hazardous Materials, Vol 304, 159-165.)

Es entstehen Metallsulfide, die z.B. in der Hüttenindustrie verarbeitet werden können. Eine solche Anwendung ist nicht nur für Abwässer aus der Metallindustrie interessant, es könnte auch dazu beitragen, in Bergbausickerwässer dauerhaft zu behandeln und die weltweit erheblichen Metallemissionen zu reduzieren. Es ist zu vermuten, dass eine bioelektrochemische Behandlung solcher Abwässer wesentlich ressourcen- und kosteneffizienter möglich ist, da der nicht unerhebliche Aufwand für die Chemikalienlogistik entfallen und im Falle von Bergbausickerwasser preiswerter Solarstrom dezentral bereitgestellt werden kann.

Liste der Literaturstellen in Tab. 3

Abwasser

- [1] Larrosa A., Scott K., Head I.M., Mateo F., Ginesta A., Godinez C., Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. *Fuel*, 89 (2010) 3985–3994.
- [2] Zuo K. Chen M. Liu F., Coupling microfiltration membrane with biocathode microbial desalination cell enhances advanced purification and long-term stability for treatment of domestic wastewater. *J. Membrane Sci.*, 547 (2018) 34–42.
- [3] Zhang, J., Dong S.,; Zhang, X., Photocatalytic removal organic matter and bacteria simultaneously from real WWTP effluent with power generation concomitantly: Using an Er-Al-ZnO photo-anode. *Sep. Purif. Technol.*, 191 (2018) 101–107.
- [4] Mohamed H., Sayed E., Cho, H., Effective strategies for anode surface modification for power harvesting and industrial wastewatertreatment using microbial fuel cells. *J. Environ. Manage.*, 206 (2018) 228-235.
- [5] Yang, Z., Pei H., Hou Q., Algal biofilm-assisted microbial fuel cell to enhance domestic wastewater treatment: Nutrient, organics removal and bioenergy production. *Chem. Eng. J.*, 332 (2018) 277–285.
- [6] Mohanakrishna G., Abu-Reesh I., Al-Raoush R., Cylindrical graphite based microbial fuel cell for the treatment of industrial wastewaters and bioenergy generation. *Bioresour. Technol.*, 247 (2018) 753–758.
- [7] Liu Y., Tuo A., Jin X., Quantifying biodegradable organic matter in polluted water on the basis of coulombic yield. *Talanta*, 176 (2018) 485–491.
- [8] Kokabian B., Smith R., Brooks J., Bioelectricity production in photosynthetic microbial desalination cells under different flow configurations. *J. Ind. Eng. Chem.*, 58 (2018)131-139.
- [9] Hassan H., Jin B., Donner E., Microbial community and bioelectrochemical activities in MFC for degrading phenol and producing electricity: Microbial consortia could make differences. *Chem. Eng. J.*, 332 (2018) 647–657.
- [10] Ceconet D., Molognoni D., Callegari A., Agro-food industry wastewater treatment with microbial fuel cells: Energetic recovery issues. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 43 (2018) 500 -511.
- [11] Haj K., Galai S., Perez R., New efficient laccase immobilization strategy using ionic liquids for biocatalysis and microbial fuelcells applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 93 (2018) 174–183.
- [12] Mohamed H., Obaid M., Sayed E., Graphite Sheets as High-Performance Low-Cost Anodes for Microbial Fuel Cells Using Real Food Wastewater. *Chem. Eng. Technol.*, 12 (2017) 2243-2250.

- [13] Nikhil, G. N., Suman, P., Mohan, S., Swamy Y.N., Energy-positive nitrogen removal of pharmaceutical wastewater by coupling heterotrophic nitrification and electrorophic denitrification. *Chem. Eng. J.*, 326 (2017) 715–720.
- [14] Li X., Jin X., Zhao N., Efficient treatment of aniline containing wastewater in bipolar membrane microbial electrolysis cell-Fenton system. *Water Res.*, 119 (2017) 67-72.
- [15] Sevda S., Abu-Reesh I., Yuan H., Bioelectricity generation from treatment of petroleum refinery wastewater with simultaneous seawater desalination in microbial desalination cells. *Energy Convers. Manage.*, 141 (2017) 101–107.
- [16] Logrono W., Perez M., Urquizo G., Single chamber microbial fuel cell (SCMFC) with a cathodic microalgal biofilm: A preliminary assessment of the generation of bioelectricity and biodegradation of real dye textile wastewater. *Chemosphere*, 176 (2017) 378-388.
- [17] Ismail Z., Habeeb A., Experimental and modeling study of simultaneous power generation and pharmaceutical wastewater treatment in microbial fuel cell based on mobilized biofilm bearers. *Renew. Energy*, 101 (2017) 1256-1265.
- [18] Tejedor-Sanz, S., Ortiz, J., Esteve-Nunez A., Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of brewery wastewater. *Chem. Eng. J.*, 330 (2017) 1068–1074.
- [19] Cui D., Cui M., Lee H., Comprehensive study on hybrid anaerobic reactor built-in with sleeve type bioelectrocatalyzed modules. *Chem. Eng. J.*, 330 (2017) 1306–1315.
- [20] Zuo K., Chang J., Liu F., Enhanced organics removal and partial desalination of high strength industrial wastewater with a multi-stage microbial desalination cell. *Desalination*, 423 (2017) 104–110.
- [21] Mohamed H., Abdelkareem M., Obaid M., Cobalt oxides-sheathed cobalt nano flakes to improve surface properties of carbonaceous electrodes utilized in microbial fuel cells. *Chem. Eng. J.*, 326 (2017) 497–506.
- [22] Yeruva D.K., Velvizhi G., Mohan S. V., Coupling of aerobic/anoxic and bioelectrogenic processes for treatment of pharmaceutical wastewater associated with bioelectricity generation. *Renew. Energy*, 98 (2016) 1-7.
- [23] Dong Y., Qu Y., He W., A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode. *Bioresour. Technol.*, 195 (2015) 66–72.
- [24] Ghosh Ray S., Ghangrekar M.M., Enhancing organic matter removal, biopolymer recovery and electricity generation from distillery wastewater by combining fungal fermentation and microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.*, 176 (2015) 8–14.
- [25] Brown R. K., Harnisch F., Wirth S., Evaluating the effects of scaling up on the performance of bioelectrochemical systems using a technical scale microbial electrolysis cell. *Bioresour. Technol.*, 163 (2014) 206–213.

[26] Elizabeth S., Heidrich, Stephen R., Edwards, Jan Dolfing, Sarah E., Cotterill, Thomas P., Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12 month period. *Bioresour. Technol.*, 173 (2014) 87–95.

[27] Zhuang, L, Zheng, Y, Zhou, S.G., Yuan Y., Yuan H.R., Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. *Bioresour. Technol.*, 106 (2012) 82–88.

Urine

[28] Qin M., White C., Zou S., Passive separation of recovered ammonia from catholyte for reduced energy consumption in microbial electrolysis cells. *Chem. Eng. J.*, 334 (2018) 2303–2307.

[29] Qin M., Liu Y., Luo S., Electricity production from human urine in ceramic microbial fuel cells with alternative non-fluorinated polymer binders for cathode construction. *Sep. Purif. Technol.*, 187 (2017) 436–442.

[30] Barbosa S. G., Peixoto L., Ter Heijne, A., Investigating bacterial community changes and organic substrate degradation in microbial fuel cells operating on real human urine. *Water Res. Technol.*, 3 (2017) 897-904.

[31] Zamora P., Georgieva T., Ter Heijne A., Ammonia recovery from urine in a scaled-up Microbial Electrolysis Cell. *J. Power Sources*, 356 (2017) 491-499.

[32] Merino-Jimenez I., Celorrio, V., Fermin J., Enhanced MFC power production and struvite recovery by the addition of sea salts to urine. *Water Res.*, 109 (2017) 46-53.

[33] Jadhav, Dipak A., Jain Sumat C., Ghangrekar, Makarand M., Cow's urine as a yellow gold for bioelectricity generation in low cost clayware microbial fuel cell. *Energy*, 113 (2016) 76-84.

Manure

[34] Shen J., Wang C., Liu Y., Effect of ultrasonic pretreatment of the dairy manure on the electricity generation of microbial fuel cell. *Biochem. Eng. J.*, 129 (2018) 44–49.

[35] Cerrillo M., Vinas M., Bonmati A., Microbial fuel cells for polishing effluents of anaerobic digesters under inhibition, due to organic and nitrogen overloads. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 92 (2017) 2912-2920.

[36] Xie B., Gong W., Ding A., Microbial community composition and electricity generation in cattlemanure slurry treatment using microbial fuel cells: effects of inoculum addition. *Environ Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 23226–23235.

[37] Vilajeliu-Pons A., Puig, S., Salcedo-Davila I., Long-term assessment of six-stacked scaled-up MFCs treating swine manure with different electrode materials. *Water Res. Technol.*, 3 (2017) 947-959.

[38] Inoue, K., Ito T., Kawano Y., Iguchi A., Electricity generation from cattle manure slurry by cassette-electrode microbial fuel cells. *J. Biosci. Bioeng.*, 116 (2013) 610-615.

[39] Zhang G.D., Zhao Q.L., Jiao Y., Wang K., Lee D.J., Ren N.Q., Biocathode microbial fuel cell for efficient electricity recovery from dairy manure. *Biosens. Bioelectron.*, 31 (2012) 537– 543.

[40] Boris T., Punita M., Guido S., Caroline R., Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 89 (2014) 1501-1506.

Prof. Dr.-Ing. Michael Sievers