



INFOR-Projekt Nr. 157

**Entfernung von Salz-Ionen aus Prozesswasser mittels
mikrobieller Entsalzungszelle**

Schlussbericht

November 2013

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. Anne Klose
Dipl.-Chem. Antje Kersten
Dr.-Ing. Hans-Joachim Putz

Schlussbericht INFOR-Projekt 157

Entfernung von Salz-Ionen aus Prozesswasser mittels mikrobieller Entsalzungszelle

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische
Verfahrenstechnik (PMV)
Technische Universität Darmstadt

Projektbearbeiter:

Dipl.-Ing. Anne Klose (PMV)

Dipl.-Chem. Antje Kersten (PMV)

Dr.-Ing. Hans-Joachim Putz (PMV)

November 2013



Projektbegleiter:

Herr Gerold Buck / Palm Paper Ltd, King´s Lynn

Herr Sven Honsbrok / Steinbeis, Glückstadt (Projektsprecher)

Herr Klaus Reimann / UPM, Dörpen

Kontakt:

Technische Universität Darmstadt

Fachgebiet Papierfabrikation und

Mechanische Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Alexanderstr. 8

D-64283 Darmstadt

Telefon: +49 – 61 51 – 16 21 54

Fax: +49 – 61 51 – 16 24 54

E-Mail: Schabel@papier.tu-darmstadt.de

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	5
2	Problemstellung.....	6
3	Forschungsziel und Lösungsweg	7
3.1	Prinzip der mikrobiellen Entsalzung	7
4	Prinzipielle Vorgehensweise	9
5	Probenmaterial, Geräte, Methoden und Versuchsdurchführung.....	10
5.1	Konstruktion und Bau der mikrobiellen Entsalzungszelle	10
5.2	Probenmaterial.....	11
5.2.1	Modellabwasser.....	11
5.2.2	Modellprozesswasser	12
5.2.3	Industrielle Abwasserproben.....	12
5.2.4	Industrielle Prozesswasserproben	12
5.2.5	Katholyth.....	13
5.2.6	Ionenaustauschmembranen	13
5.2.7	Leitende Materialien – Graphitpulver, Graphitelektroden, Graphitvliese	14
5.3	Methoden zur Analyse.....	14
5.3.1	Quantitative Bestimmung von Eisen(II)-Ionen	14
5.3.2	Batchtest zur Bestimmung des Einflusses von verschiedenen Ionen auf den anaeroben Abbau.....	15
5.3.3	Aufzeichnung der Elektronenübergänge	16
5.4	Analysengeräte	17
5.4.1	Ionenchromatographie.....	17
5.4.2	Photometrische Bestimmung von Chlorid- und Sulfat-Konzentrationen	17
5.4.3	Atomabsorptionsspektroskopie	17
5.4.4	Leitfähigkeitsmessung.....	17
5.4.5	pH-Wert-Messung.....	17
5.4.6	Messung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB).....	17
5.5	Versuchsdurchführung mit einer mikrobiellen Entsalzungszelle.....	18
6	Ergebnisse	19
6.1	Vorversuche.....	19
6.1.1	Überprüfung der Osmose-Wirkung ohne mikrobiologische Aktivität.....	19
6.1.2	Überprüfung der Elektronenübertragung aus mikrobiologischen Aktivitäten an eine Graphitelektrode ohne zusätzliche leitende Materialien.....	19

6.1.3	Erste Versuche mit Graphitpulver als Elektronenüberträger in der Anodenkammer – Vergleich verschiedener Korngrößen	20
6.1.4	Vergleich zweier Graphit-Materialien in der Anodenkammer	23
6.2	Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen Anionen auf die anaerobe Abbaubarkeit	25
6.3	Untersuchung zum Einfluss der Membranfläche auf die Entsalzungsleistung einer mikrobiellen Entsalzungszelle.....	28
6.3.1	Versuchsdurchführung	29
6.3.2	Ergebnisse zum Vergleich der Entsalzung mit unterschiedlich großen Membranflächen.....	29
6.4	Versuch zum Übergang von Calcium-Ionen	33
6.5	Betrieb der Entsalzungszelle mit industriellen Wasserproben	37
6.5.1	Ergebnisse Fabrik A	37
6.5.2	Ergebnisse Fabrik B	42
6.5.3	Ergebnisse Fabrik C	47
6.5.4	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit industriellen Wasserproben....	52
7	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	55
8	Anhang	56
9	Literaturverzeichnis.....	75

1 Zusammenfassung

Die Ressource Wasser ist ein elementarer Bestandteil bei der Herstellung von Papier. Eine Möglichkeit zur Verringerung des Wasserverbrauchs besteht z. B. durch die Einengung oder sogar Schließung von Wasserkreisläufen in der Papierproduktion. Häufig besteht aber dabei das Problem, dass sich durch die engen Kreisläufe verschiedene Salz-Ionen konzentrieren und nicht mehr ausgeschleust oder abgebaut werden. Problematisch sind vor allem Chlorid-, Sulfat-, Calcium- und Carbonat-Ionen. Sie verursachen beispielsweise Ablagerungen, Korrosion in verschiedenen Anlagenteilen oder Geruchsbelastungen. Da die Entfernung dieser Salz-Ionen mit etablierten Verfahren wie Umkehrosmose oder Elektrodialyse meist mit hohen Kosten für Investition und Unterhaltung verbunden sind, gibt es bisher kaum geschlossene oder sehr stark eingeeengte Kreisläufe oder großtechnische Entsalzungsanlagen für Prozesswasser in der Papierindustrie. Auch die mit einer Kreislaufeinengung einhergehende steigende Konzentration von organischen Frachten wie beispielsweise CSB und dem sich daraus ableitenden Potenzial zur Versäuerung im Kreislauf sind ein Problem. Die Bildung von organischen Säuren im Prozesswasser kann z. B. auch zu Geruchsbelastungen im Produkt und in der Anlage führen.

Das vorliegende Projekt beschäftigt sich mit einer neuen Technologie zur Entsalzung von Prozesswasser auf Basis von Mikroorganismen. Mit Hilfe einer sogenannten mikrobiellen Entsalzungszelle wird der mikrobielle Abbau von gelösten organischen Bestandteilen eines Abwassers mit der Entsalzung eines Prozesswassers kombiniert. Das System ist als Dreikammer-Einheit aufgebaut, wobei die einzelnen Kammern durch selektive Ionenaustauschmembranen räumlich voneinander getrennt sind. Das Prinzip der mikrobiellen Entsalzung basiert auf einem Ladungsausgleich zwischen den einzelnen Kammern.

Zum Sammeln von Erfahrungen im Umgang mit einer mikrobiellen Entsalzungszelle wurde zunächst eine Zelle im Labormaßstab nach Literaturangaben angefertigt. Der Betrieb der Zelle erfolgte mit Modellwasserproben und einem Ferrocyanid-Katholythen.

Im Projekt konnte gezeigt werden, dass sich mit einer mikrobiellen Entsalzungszelle sowohl Modellwasserproben als auch industrielle Wasserproben entsalzen lassen. Höherwertigere Ionen werden dabei deutlich schneller entfernt als einwertige Ionen. Der Aufbau der Zelle im Labormaßstab ist für die Durchführung der verschiedenen Versuche gut geeignet und die Untersuchungen konnten reproduzierbar durchgeführt werden. Für einen effizienten und wirtschaftlichen Betrieb der mikrobiellen Entsalzungszelle müssen noch verschiedene Parameter näher betrachtet und weiter optimiert werden.

2 Problemstellung

Die Papierindustrie ist ein Industriezweig mit einem großen Bedarf an Frischwasser. Eine der wichtigsten Ambitionen der Papierindustrie ist die Minimierung des Frischwasserbedarfs bei gleichbleibender Papierqualität und Prozessstabilität. Verschiedene Ansätze, wie beispielsweise der Einsatz von teilgereinigtem Wasser (Grauwasser) in den Kreisläufen einiger Papierfabriken sowie die Einengung der Prozesswasserkreisläufe, führten bereits zu erheblichen Einsparungen in diesem Bereich. 1976 lag der Frischwasserbedarf bei 36 l/kg Papier. Aktuell wird der Bedarf der deutschen Papierindustrie an Frischwasser noch mit etwa 10 l/kg Papier angegeben.¹ Langfristiges Ziel ist die weitere Reduzierung des Wasserbedarfs in der Papierindustrie. Allerdings ist die weitere Einengung oder gar Schließung von Wasserkreisläufen nicht unproblematisch. Zwar führen optimierte Wasserreinigungsverfahren, wie die Kombination von biologischen Reinigungsstufen (anaerob/aerob), zu einer Verbesserung der Wasserqualität nach der Klärung. Allerdings kommt es in den Prozesswasserkreisläufen zu einer Anreicherung verschiedener Salz-Ionen in Form von Sulfat, Chlorid, Carbonat, Calcium und Natrium. Die Anreicherung einiger dieser Ionen führt konzentrationsabhängig kurz- bis mittelfristig zu Betriebsproblemen und erhöhtem Anlagenverschleiß. Beispielsweise resultiert eine hohe Konzentration an Chlorid-Ionen in verstärkter Korrosion der Anlage. Hohe Gehalte an Sulfat-Ionen können bei entsprechender mikrobiologischer Belastung des Wassers zu Geruchsproblemen im Produkt und in der Anlage sowie zu mikrobiell induzierter Korrosion führen. Ein erhöhter Anteil an Calcium- und Carbonat-Ionen hat unter bestimmten Bedingungen große Ablagerungsprobleme zur Folge.

Die Entsalzung von Wasser wird zu Zwecken der Trinkwassergewinnung bereits seit einigen Jahren erfolgreich durchgeführt. Bekannte Techniken sind beispielsweise Ionenaustauschverfahren, Umkehrosmose oder Elektrodialyse. Letztere Techniken sind auch zur Entsalzung von Prozesswasser der Zellstoff- und Papierproduktion geeignet.² Jedoch sind sie mit einem hohen Energieverbrauch verbunden und konnten sich daher industriell nur langsam etablieren.

3 Forschungsziel und Lösungsweg

Ziel dieses Projektes war die Untersuchung der Anwendbarkeit einer sogenannten mikrobiellen Entsalzungszelle für die Reduktion der Salzfracht in Papierfabrikabwässern. Zu Beginn des Projektes wurde aufgrund des innovativen Charakters der Themenstellung eine Literaturrecherche zu mikrobiellen Entsalzungszellen zur Aufbereitung von synthetischem Meerwasser mit künstlichem Abwasser im Labormaßstab durchgeführt. Die Erkenntnisse dieser Recherche bildeten die Grundlage für die Konzeption und den Bau einer mikrobiellen Entsalzungszelle im Labormaßstab im Rahmen dieses Projektes. Im Vordergrund stand die Untersuchung der Wirkung einer solchen Zelle zur Entsalzung von zunächst synthetischem Modellprozesswasser.

Aufgrund des hohen Innovationsgrades des Projektthemas und zunächst fehlenden Erfahrungen zu Konzeption und Betrieb einer mikrobiellen Entsalzungszelle seitens der durchführenden Forschungsstelle, lag der Fokus des Projekts zunächst auf der Nachvollziehung von Ergebnissen, über die in der Literatur berichtet wurde. Mit entsprechendem Erfahrungstand sollten die so gewonnenen Erkenntnisse anschließend verstärkt auf die Bedürfnisse der Papierindustrie angewendet werden. Im Rahmen dieser Vorgehensweise wurden die Versuchsanordnungen anschließend schrittweise auf die Prozess- und Abwässer der Papierindustrie angepasst.

Neben der Gewinnung von Erkenntnissen zum Umgang und zum Erfolg einer solchen mikrobiellen Entsalzungszelle sollten noch weitere interessante Aspekte näher betrachtet werden (z. B. energetische Fragen). Die entstehende Energie in Form von Elektronen soll während der laufenden Versuche quantifiziert werden.

3.1 Prinzip der mikrobiellen Entsalzung

Eine mikrobielle Entsalzungszelle besteht aus einem Dreikammersystem (siehe Abbildung 1), dass durch verschiedene Ionenaustauschmembranen getrennt ist. Die Zelle besteht aus einer Anodenkammer mit Anode, einer Mittelkammer und einer Kathodenkammer mit Kathode. Die Anionenaustauschmembran trennt die Anodenkammer und die Mittelkammer, die Kationenaustauschmembran schließt die Mittelkammer von der Kathodenkammer ab. In der Anodenkammer befinden sich Mikroorganismen, ein künstliches oder reales Abwasser mit organischem, verwertbarem Material (z. B. Glukose) sowie ein elektronenleitendes Material (Graphit-Anode, Graphitpulver oder Graphitvlies). Die Mittelkammer enthält Wasser mit Salzionen wie beispielsweise Na^+ und Cl^- (z. B. Prozesswasser oder Meerwasser). Die Kathodenkammer enthält einen Katholythen mit rotem Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanidoferrat (III)).

Die Entsalzung von Anionen und Kationen aus der Mittelkammer basiert auf dem Prinzip des Ladungsausgleichs. Bei der Umsetzung von gelösten organischen Bestandteilen des Abwassers durch Mikroorganismen werden in der Anodenkammer Elektronen und Protonen freigesetzt. Die Elektronen werden dabei von dem leitenden Material (Graphit) zuerst an die Anode und von dort über eine Verbindung zur Kathode (ebenfalls Graphit) geleitet. Die Elektronen werden in der Kathodenkammer an der Kathode an den Katholythen abgegeben. Dabei wird das Fe^{3+} im Katholythen zu Fe^{2+} reduziert. Die, gleichzeitig mit den Elektronen, gebildeten Protonen sammeln sich in der Anodenkammer und verlagern das Ladungsgleichgewicht in der Zelle. Durch den Anstieg an positiv geladenen Protonen in der Anodenkammer werden die Anionen aus der Mittelkammer zum Ausgleich des Ladungsgleichgewichts durch die Anionenaustauschmembran in die Anodenkammer gezogen. Gleichzeitig wandern die Katio-

nen aus der Mittelkammer durch die Kationenaustauschmembran in die Kathodenkammer, um den Verlust der Anionen in der Mittelkammer auszugleichen. Das gesamte Prinzip ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

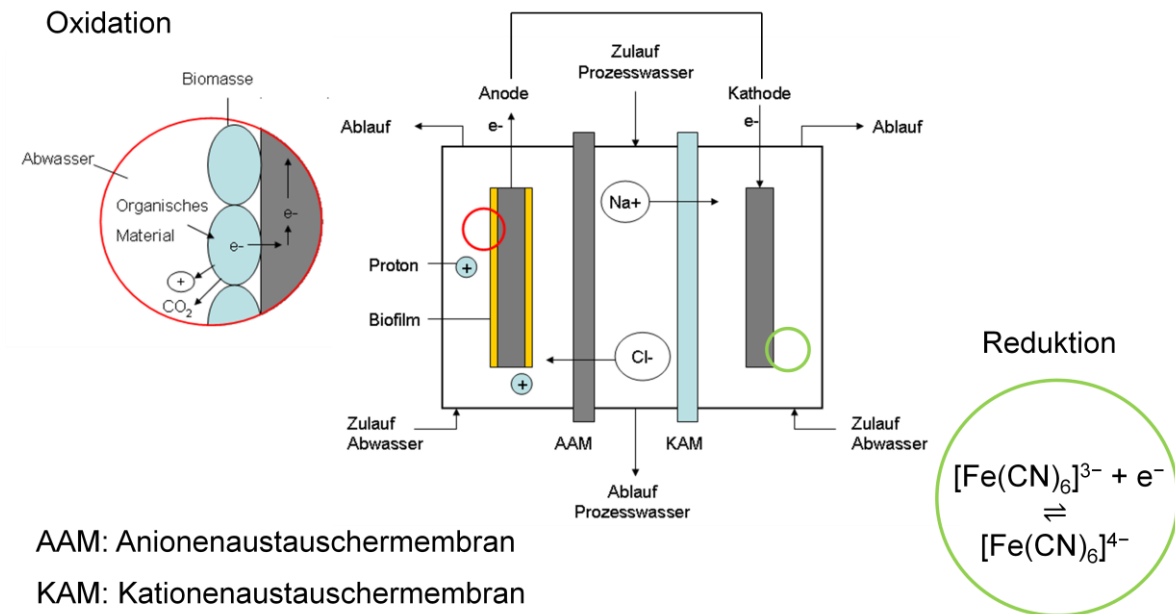


Abbildung 1: Prinzip einer mikrobiellen Entsalzungszelle³

4 Prinzipielle Vorgehensweise

Nach Recherchearbeiten zu bereits existierenden Entsalzungszellen im Labormaßstab, zum Beispiel für die Gewinnung von Trinkwasser aus Meerwasser, wurde ein Konzept für die im Projekt zum Einsatz kommende Entsalzungszelle entwickelt. Es wurde ein Drei-Kammer-System gebaut, das im Hinblick auf Konstruktion und Abmessungen den Angaben aus der Literatur entsprach.

Im Anschluss wurden je ein synthetisches Modellabwasser und Prozesswasser (Salzwasser) sowie das Katholythen-System hergestellt. Da zunächst überhaupt keine praktischen Erfahrungen im Umgang mit einer Entsalzungszelle vorhanden waren, wurde ein einfacher Batch-test etabliert, um die Dichtigkeit der Zelle im Allgemeinen und den Umgang mit den verschiedenen Einzelkomponenten (Graphitelemente zum Ableiten der Elektronen, Biomasse, Membranen) näher zu untersuchen.

Ein weiterer, elementarer Punkt war die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Diesbezüglich wurden mehrere Versuche unter identischen Bedingungen nacheinander durchgeführt und hinsichtlich Stromstärke, Entsalzungsleistung und CSB-Abbau bewertet.

Nach der Etablierung der Versuche mit Modellwässern wurden nach Absprache mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses aus jeder Fabrik ein geeignetes Wasser für den Einsatz in der Anodenkammer und ein zu entsalzendes Prozesswasser ausgewählt. Diese wurden anschließend entsprechend der Kriterien in Tabelle 8-32 und Tabelle 8-33 im Anhang charakterisiert. Die ausgewählten Wasserproben wurden im 5 l-Maßstab am PMV angeliefert, durch Zentrifugieren von Feststoffen befreit und kühl gelagert, bis sie im Versuch eingesetzt wurden.

5 Probenmaterial, Geräte, Methoden und Versuchsdurchführung

5.1 Konstruktion und Bau der mikrobiellen Entsalzungszelle

Die Konstruktion der Drei-Kammer-Zelle war an die in der Literatur bereits beschriebenen Zellendesigns angelehnt. Da der Fokus des Projektes maßgeblich auf der Überprüfung der Funktionalität und der Effizienz des Verfahrens lag, wurde zunächst ein funktionales und stabiles Zellendesign angestrebt. Eventuelle Optimierungen im Hinblick auf einen potenziellen Einsatz in industriellen Anlagen sollten erst nach der Durchführung aller geplanten Versuche evaluiert werden.

Im Lauf der Projektdauer wurden verschiedene Ausführungen der Entsalzungszelle konstruiert und umgesetzt. Prinzipiell sind die Zellen gleich aufgebaut, variiert wurden nur die Abmessungen der Membranflächen. Hintergrund dazu war die Überprüfung der Entsalzungskinetik bezüglich der zur Verfügung stehenden Übergangsflächen zwischen den einzelnen Kammern. Es wurde vermutet, dass die Entsalzungsleistung durch größere Membranoberflächen gesteigert werden kann.

Sowohl Konstruktion als auch Umsetzung der im Projekt verwendeten mikrobiellen Entsalzungszellen erfolgten durch die Projektbearbeitende Forschungsstelle nach in Abbildung 2 ausgeführter Art.

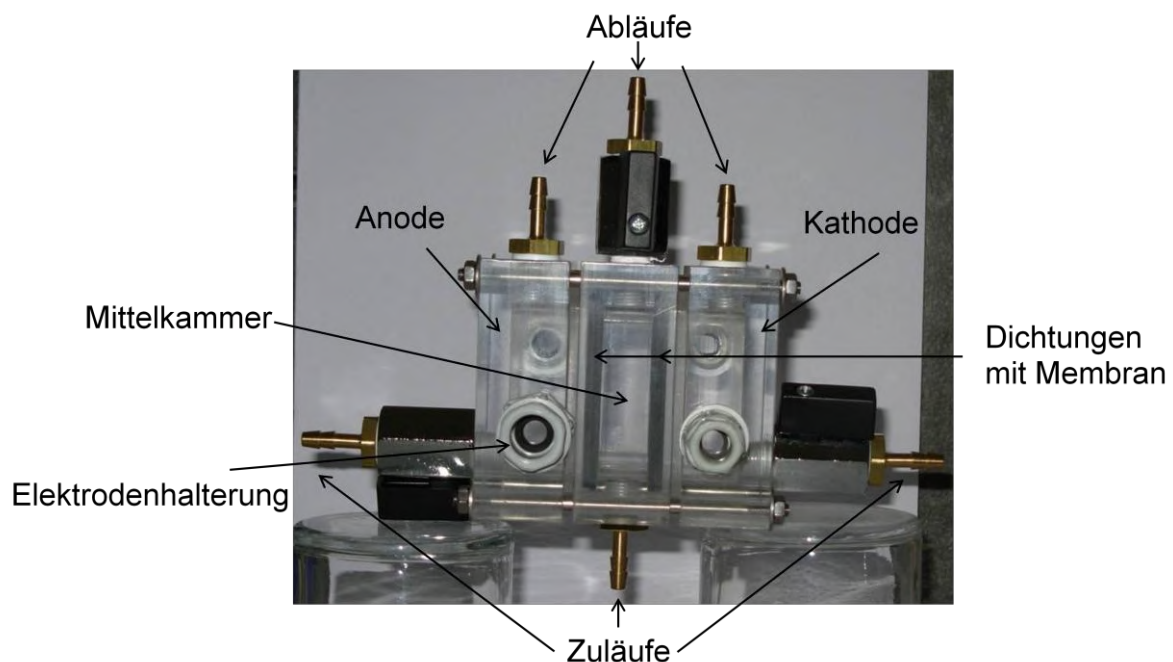


Abbildung 2: Foto der verwendeten Entsalzungszelle (Leerzustand ohne Schläuche und Graphitelektroden)

Das Zellengehäuse wurde aus Plexiglas (PMMA) gefertigt. Die einzelnen Kammern werden mit jeweils zwei säurebeständigen Gummidichtungen um die jeweilige Ionenaustauschmembran gegeneinander abgedichtet. Jede der drei Kammern besitzt einen Einlauf- und einen Auslaufstutzen (Messing), wobei letzterer über einen Kugelhahn verschlossen werden kann. Dadurch konnten bei den Versuchen sowohl Batch- als auch Fed-Batch-Systeme simuliert werden. Die beiden äußeren Kammern enthalten jeweils einen PVC-Anschluss für die Anode bzw. Kathode mit entsprechender Abdichtung.

5.2 Probenmaterial

Im Rahmen der ersten Versuche wurde jeweils mit synthetischen Modellabwasser- und Modellprozesswasserproben gearbeitet. Im letzten Drittel der Projektlaufzeit wurde mit drei verschiedenen Prozesswasserproben in Kombination mit jeweils drei unterschiedlichen Abwasserproben aus Industrieunternehmen gearbeitet.

5.2.1 Modellabwasser

Das verwendete Modellabwasser wurde entsprechend der Vorgaben aus der Literatur erstellt.³ Anstelle von Acetat wurde Glukose als Substrat verwendet. In allen Versuchen mit synthetischem Abwasser wurden je Liter Puffer 2 g Glukose zugegeben. Entsprechend der CSB-Fracht wurde die Modelllösung um 0,2 ml Eisen-Lösung und 5 ml Spurenelemente-Lösung ergänzt. In Tabelle 5-1 bis Tabelle 5-3 können die jeweiligen Zusammensetzungen der einzelnen Lösungen nachvollzogen werden.

Tabelle 5-1: Eisen-Lösung nach PTS-Methode WA 00397⁴

Substanz	Einwaage (in 100 ml dest. Wasser)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,21 g

Tabelle 5-2: Spurenelemente-Lösung nach PTS-Methode WA 00397⁴

Substanz	Einwaage (in 100 ml dest. Wasser)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10 mg
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	20 mg
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	5 mg
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	4 mg
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3 mg

Tabelle 5-3: Zusammensetzung des Puffers als Basis des synthetischen Abwassers

Substanz	Einwaage (pro Liter dest. Wasser)
KH_2PO_4	4,4 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3,4 g
NH_4Cl	1,5 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,1 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,1 g
KCl	0,1 g

Das synthetische Modellabwasser wurde alle zwei Tage neu angesetzt und bis zur Verwendung im Kühlschrank gelagert. Glukose und Spurenelemente-Lösung wurden jeweils kurz vor der Verwendung zugegeben.

5.2.2 Modellprozesswasser

Das synthetische Prozesswasser bestand aus destilliertem Wasser und verschiedenen Salzen wie NaCl, Na₂SO₄ oder CaCO₃. Die Konzentrationen der jeweiligen Salze wurden anhand von Daten aus der Literatur zusammengestellt. Im Allgemeinen finden sich in Wasserproben der Papierindustrie je nach Produkt und Rohstoff Chlorid- und Sulfat-Konzentrationen zwischen 100 und 1000 mg/l. Der Anteil an CaCO₃ schwankt zwischen 2 und 100 g/l.⁵

5.2.3 Industrielle Abwasserproben

Drei Projektpartner aus dem projektbegleitenden Ausschuss stellten jeweils zwei verschiedene Industriewasserproben zur Verfügung. Da der Projektfokus auf der Überprüfung der Entsalzungshypothese lag, wurden die jeweiligen Proben mittels Zentrifuge komplett von Feststoffen befreit, um eine potenzielle Verblockung der Membranen in der Zelle zu vermeiden. Die einzelnen Wasserproben wurden darüber hinaus von den Projektpartnern vorgeschlagen und beim zweiten Projekttreffen nach CSB-Belastung und Salzionen-Konzentration ausgewählt. Tabelle 5-4 gibt einen Überblick über die gewählten Wasserproben. Bis zum Einsatz in der Entsalzungszelle wurden die Proben bei 4°C dunkel gelagert.

Tabelle 5-4: Überblick über reale Industriewasserproben, die in der Anodenkammer als Abwasserprobe zum Einsatz kamen

	Fabrik A	Fabrik B	Fabrik C
Entnahmestelle	Klarfiltrat	Zulauf Kläranlage	Ablauf Mikroflotation
CSB-Konzentration	1264 mg/l	1201 mg/l	6817 mg/l

Die vollständigen Charakterisierungen der realen Abwasserproben können dem Anhang aus Tabelle 8-32 entnommen werden.

5.2.4 Industrielle Prozesswasserproben

Als zu entsalzendes Prozesswasser wurden von allen drei Projektpartnern Frischwasserproben zur Verfügung gestellt. Ein Überblick über die Zusammensetzung der Salzionen ist in Tabelle 5-5 dargestellt.

Tabelle 5-5: Überblick über reale Industriewasserproben, die in der Mittelkammer zur Entfernung der Salzionen zum Einsatz kamen

	Fabrik A	Fabrik B	Fabrik C
Entnahmeort	Frischwasser	Auslauf Sandfilter	Frischwasser
Chlorid-Gehalt	22 mg/l	72 mg/l	91 mg/l
Sulfat-Gehalt	29 mg/l	274 mg/l	94 mg/l
Nitrat-Gehalt	3 mg/l	65 mg/l	19 mg/l
Calcium-Gehalt	22 mg/l	178 mg/l	84 mg/l

Zur Vergleichbarkeit mit den industriellen Abwasserproben wurden auch die Prozesswasserproben zentrifugiert und bei 4°C bis zum Einsatz gelagert.

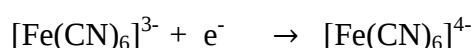
5.2.5 Katholyth

In der Literatur wurden verschiedene Katholythen-Systeme vorgestellt. Um erste Erfahrungen im Umgang mit der Entsalzungszelle zu sammeln, bot sich ein einfaches System an, das leicht reproduzierbar und im Labormaßstab gut anwendbar ist. Verwendet wurde ein Katholyth auf Basis von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Die genaue Zusammensetzung des Katholythen kann Tabelle 5-6 entnommen werden.

Tabelle 5-6: Zusammensetzung des Katholythen in der Kathodenkammer

Substanz	Einwaage (in 1000 ml dest. Wasser)
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	16,5 g
KH_2PO_4	9,0 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	8,0 g

Die bei der Umsetzung des Substrates in der Anodenkammer durch die Mikroorganismen freigesetzten Elektronen werden über die Graphitelektrode abgeleitet und zur Kathode transportiert. Dort werden sie an den Katholythen in der Kathodenkammer abgegeben, wobei durch die Elektronenaufnahme Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen reduziert werden.



Durch diese Reduktion verbraucht sich der Katholyth mit andauernder Versuchszeit und muss regelmäßig erneuert bzw. getauscht werden.

5.2.6 Ionenaustauschmembranen

Im Projekt wurden Membranen der Firma Membranes International Inc. verwendet. Als Anionenaustauschmembran wurde AMI 7001 verwendet, als Kationenaustauschmembran der Typ CMI 7000. Beide Membranen wurden bereits bei, in der Literatur beschriebenen, Meerwasserentsalzungsversuchen im Labormaßstab eingesetzt.

Beide Membranen wurden entsprechend der Herstellervorgaben in 5% NaCl-Lösung bei 40°C für 24 Stunden im Trockenschrank konditioniert. Anschließend wurden beide Membranen jeweils vier Mal mit 2 Litern dest. Wasser gespült und danach sofort in die Entsalzungszelle eingebaut.

5.2.7 Leitende Materialien – Graphitpulver, Graphitelektroden, Graphitvliese

Um die Elektronen aus dem biologischen Abbauprozess abzuleiten, wurden Materialien auf Graphitbasis verwendet. Die Anode und die Kathode bestanden aus Graphitelektroden mit dem Reinheitsgrad „Ultra F“ (extrafein) der Firma Alfa Aesar. Diese hatten einen Durchmesser von 6,15 mm und eine Länge von 152 mm.

Um eine möglichst effektive Verbindung zwischen der elektronenabgebenden Biomasse und der Anode zu haben, wurden die Biomasse-Pellets mit Graphitpulver vermengt. Es kamen zwei Graphitpulver mit demselben Reinheitsgrad Ultra „F“ zum Einsatz. Sie unterschieden sich nur in der Partikelgröße der einzelnen Graphitteilchen (-200 und -325 mesh).

Da beim Einsatz des Graphitpulvers verschiedene Probleme auftraten (siehe Ergebnisse), kam als zweite Option Graphitvlies als leitendes Material zum Einsatz. Der Vlies wurde von der Firma SGL Group – The Carbon Company zur Verfügung gestellt. Es war aus der Serie SIGRACELL (GFD5EA) und wies folgende Eigenschaften auf (Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Übersicht zu Eigenschaften von Graphitvlies der Serie SIGRACELL

GFD5EA	
Carbon-Gehalt	> 99 %
Fasertyp	Viskose
Faserdichte	1,4 g/cm ³
Partikelgröße	7 – 8 µm

5.3 Methoden zur Analyse

5.3.1 Quantitative Bestimmung von Eisen(II)-Ionen

Der quantitative Nachweis von Fe²⁺-Ionen basiert auf einer Methode von Avron und Shavit aus dem Jahr 1963.⁶ Bei der Übertragung von Elektronen auf Fe³⁺-Ionen entstehen Fe²⁺-Ionen. Diese bilden mit Phenanthrolin einen farbigen Komplex, der bei einer Wellenlänge von 510 nm gegen eine Kalibrier-Lösung quantitativ nachgewiesen werden. Interaktionen des Phenanthrolin mit Fe³⁺-Ionen sind nicht gegeben, daher ist die Methode selektiv für Fe²⁺-Ionen.

Die Proben wurden entsprechend der Zirkulationszeiten in der Kathodenzelle mit dest. Wasser verdünnt. Die Zusammensetzung der Stammlösung zur Kalibrierung der Versuche können Tabelle 5-8 entnommen werden.

Tabelle 5-8: Zusammensetzung der Stammstandards für die Kalibrier-Reihe der Fe^{2+} -Ionen im Katholythen im Photometer

	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4	Standard 5
Konzentration	0,5 mg/l	1 mg/l	2 mg/l	4 mg/l	5 mg/l
Extinktion	0,098	0,200	0,404	0,808	1,009

Anhand der Messung der Standards im Photometer konnte eine Kalibrierkurve (siehe Abbildung 3) aufgenommen werden, mit deren Hilfe anschließend die Proben auf ihren Fe^{2+} -Gehalt berechnet werden konnten.

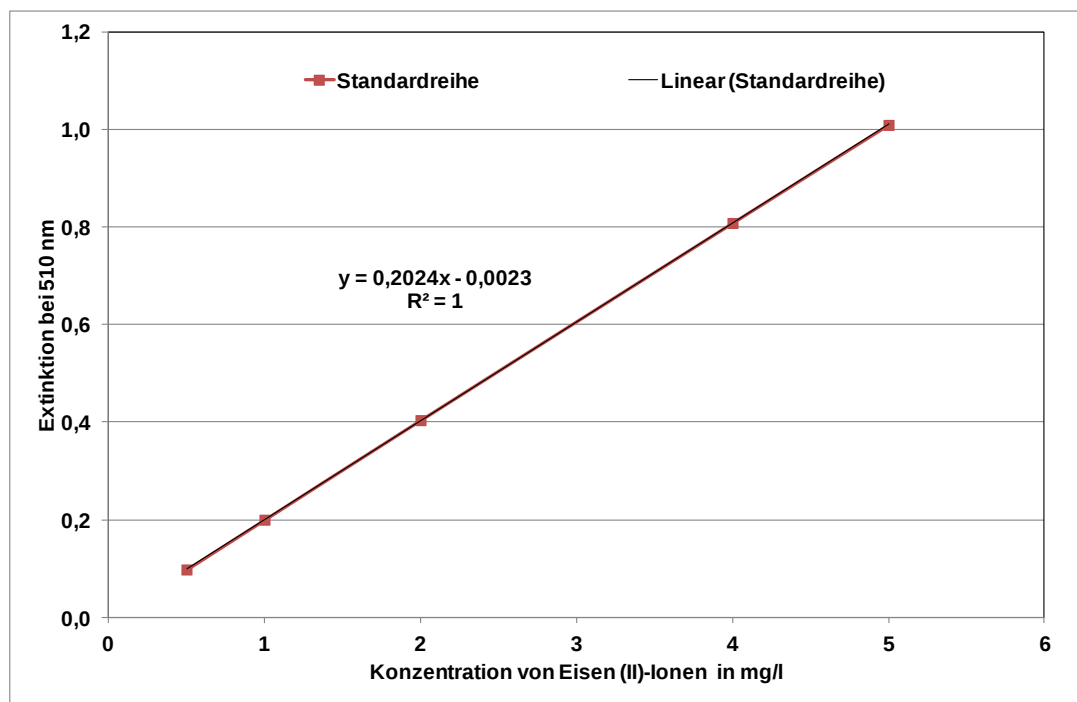


Abbildung 3: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der Konzentration von Fe^{2+} -Ionen im Katholythen

5.3.2 Batchtest zur Bestimmung des Einflusses von verschiedenen Ionen auf den anaeroben Abbau

Das Prinzip der mikrobiellen Entsalzung basiert auf dem Übergang von negativ geladenen Ionen aus der Mittelkammer in die Anodenkammer. Daher soll überprüft werden, ob die in der Anodenkammer eingesetzte Biomasse durch die eintretenden Ionen im anaeroben Abbau negativ beeinflusst wird. Zu diesem Zweck wurde ein Batchtest bei 37°C durchgeführt und die der CSB-Abbau sowie die Biogasbildung über einen Zeitraum von 48 h beobachtet. Die gewählten Ionen sowie deren Konzentrationen können Tabelle 5-9 entnommen werden.

Tabelle 5-9: Übersicht zur Ionen-Konzentration im Batchtest zur Überprüfung der an aeroben Abbaubarkeit

Ionen	Chlorid	Sulfat	Carbonat
1. Konzentration	100 mg/l	100 mg/l	500 mg/l
2. Konzentration	500 mg/l	500 mg/l	1000 mg/l
3. Konzentration	1000 mg/l	1000 mg/l	2 g/l

Die Batchtests wurden wie folgt zusammengestellt:

- 30 g Pellet-Biomasse,
- 6 g Graphitpulver,
- 1 l Puffer + Spurenelemente + 2 g Glukose.

Der Batchtest wurde entsprechend Abbildung 4 aufgebaut und bei 37°C für 48 Stunden inkubiert. Die ermittelten Parameter waren CSB-Abbau und Biogasbildung unter dem jeweiligen Einfluss der verschiedenen Ionen-Konzentrationen.

**Abbildung 4: Versuchsausrüstung zur Durchführung der Batchtests im Wärmeschrank**

5.3.3 Aufzeichnung der Elektronenübergänge

Die von der Anode aufgenommenen Elektronen aus dem Abbau der gelösten organischen Substanzen in der Anodenkammer wurden durch ein Multimeter der Firma Agilent geleitet und anschließend an die Kathode weitergegeben. Die Elektronen werden an den Katholythen abgegeben, wobei eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} stattfindet. Auf diese Weise wird der Katholyth mit zunehmender Versuchslaufzeit verbraucht. Das Multimeter war an einen PC

angeschlossen, der die gemessene Stromstärke alle 10 Sekunden im Mittel aufzeichnete. Aufgrund von Softwareproblemen ist die Aufzeichnung der Stromstärke teilweise lückenhaft.

5.4 Analysengeräte

5.4.1 Ionenchromatographie

Für die Bestimmung der Ionen Chlorid, Sulfat und Nitrat wurde ein isokratisches Ionenchromatographie-System ICS 90 der Firma Dionex verwendet. Als Vorsäule wurde das Modell IonPac AG14A verwendet. Als analytische Säule kam das Modell IonPac AS14A zum Einsatz.

Insgesamt sechs verschiedene Standards mit aufsteigenden Konzentrationen von Chlorid- und Sulfat-Ionen wurden zur quantitativen Analyse der Proben eingesetzt. Die Standards wurden aus einer Stammlösung (Merck, Einkauf Februar 2013) alle zwei Wochen neu angesetzt und bis zum Einsatz in der IC bei 4°C dunkel gelagert.

Die zu analysierenden Proben wurden entsprechend ihrer zu erwartenden Konzentrationen an Chlorid- und Sulfat-Ionen mit dest. Wasser verdünnt, in die Proben-Röhrchen gefüllt und gemessen.

5.4.2 Photometrische Bestimmung von Chlorid- und Sulfat-Konzentrationen

Die Notwendigkeit zur photometrischen Bestimmung von Chlorid- und Sulfat-Konzentrationen mittels Küvettentests bestand aufgrund eines längerfristigen Defektes des IC-Gerätes.

Zum Einsatz kamen Küvettentests der Firma Spectroquant. Der Messbereich für die Chlorid- bzw. Sulfat-Bestimmung lag zwischen 5 – 125 mg/l Cl^- und 100 und 1000 mg/l SO_4^{2-} . Für die Messung von Sulfat war kein Verdünnen der Proben notwendig. Für die Chlorid-Bestimmung wurden die zu messenden Proben mit dest. Wasser entsprechend ihrer Konzentration verdünnt.

5.4.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie zur Bestimmung von Natrium-Ionen und Calcium-Ionen wurde mit einem AAS 240FS der Firma Varian durchgeführt.

5.4.4 Leitfähigkeitsmessung

Alle Leitfähigkeitsbestimmungen wurden mit einem Leitfähigkeitsmessgerät des Typs 31501 der Firma WTW durchgeführt.

5.4.5 pH-Wert-Messung

Die pH-Wert-Bestimmung wurde mit einem pH-Meter des Typs pH3210 der Firma WTW durchgeführt. Das Gerät wurde mit der Zwei-Punkt-Methode jede Woche einmal kalibriert.

5.4.6 Messung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Zur Erfassung des Abbaus der organischen Substrate in der Anodenkammer wurde der CSB als Gesamtparameter erfasst. Dazu wurde ein Küvettentest der Firma Macherey Nagel mit einem Messbereich von 100 bis 1500 mg O_2 /l eingesetzt. Für eventuell notwendige Verdünnungen wurden die Proben mit dest. Wasser entsprechend dem angestrebten mittleren Mess-

bereich verdünnt und anschließend analysiert. Nach einer zweistündigen Kochzeit bei 148°C und einer halbstündigen Abkühlphase wurden alle Proben gegen einen Blindwert im Photometer bei 340 nm vermessen.

5.5 Versuchsdurchführung mit einer mikrobiellen Entsalzungszelle

Die Versuchsdurchführung zu den Versuchen mit der mikrobiellen Entsalzungszelle lief grundlegend identisch ab. Die Anodenkammer wurde mit Anode, Biomasse und elektronensammelndem Material bestückt und mit einer neuen Anionenaustauschmembran abgedichtet. Dann wurde die Mittelkammer aufgesetzt und zum Schluss die Kathodenkammer in Kombination mit der Kationenaustauschmembran angefügt. Nach der Befestigung der Schrauben wurde die Zelle zugeschraubt, sodass sie dicht war und die einzelnen Kammern wurden mit den jeweils benötigten Wasserproben befüllt. Nach vollständiger Füllung der Zelle wurden die Versuchsbedingungen an den Pumpen und Heizplatten eingestellt und die Stromstärkenmessung aktiviert. Dann konnte der Versuch begonnen werden. Da im Rahmen des vorliegenden Projektes verschiedene Parameter untersucht wurden, variieren auch die Versuchsdurchführungen hinsichtlich des Einsatzes von z. B. Biomasse oder elektronenleitenden Materialien. Aus diesem Grund sind die einzelnen Versuchsbedingungen und -durchführungen im anschließenden Kapitel 6 vor jedem Versuch detailliert erläutert.

6 Ergebnisse

6.1 Vorversuche

6.1.1 Überprüfung der Osmose-Wirkung ohne mikrobiologische Aktivität

Hintergrund zu diesem Versuch war es, festzustellen, wie stark sich einfach negativ und einfach positiv geladene Ionen zwischen den drei Kammern der Entsalzungszelle durch Osmose aufgrund von Konzentrationsunterschieden bewegen. Der Versuch wurde dazu wie folgt durchgeführt. Die drei Kammern der kleinen Entsalzungszelle wurden entsprechend Tabelle 6-1 gefüllt und zirkuliert im Batch betrieben.

Tabelle 6-1: Füllung der drei Kammern der kleinen Entsalzungszelle für die Bestimmung des Einflusses von Osmose aufgrund von Konzentrationsunterschieden ohne mikrobiologische Aktivität in der Anodenkammer

Anodenkammer	Mittelkammer	Kathodenkammer
1000 ml Puffer + Nährsalze + 2 g Glukose	1000 ml NaCl-Lsg. (1g/l)	100 ml Katholyth

Die Anodenkammer wurde ohne Biomasse und ohne zusätzlichen Graphitleiter ausgestattet. Der Versuch wurde über den Zeitraum von 8 Tagen durchgeführt, wobei an 6 Tagen die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, Chlorid- und Natrium-Gehalt, CSB und Eisen(II)-Ionen-Bildung gemessen wurden. Das Untersuchungsprogramm in den drei Kammern und die Ergebnisse sind dem Anhang aus Tabelle 8-1 bis Tabelle 8-4 zu entnehmen.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass trotz des Fehlens von Pelletbiomasse in der Anodenkammer ein CSB-Abbau im Puffer stattgefunden hat. Da der Puffer sowie das verwendete Equipment vor dem Einsatz nicht autoklaviert werden konnten, war eine Sicherstellung steriler Ausgangsverhältnisse nicht möglich. Der CSB-Abbaugrad von über 78 % in 8 Tagen Laufzeit unterstützt die Vermutung der mikrobiellen Verunreinigung des Puffers während der Laufzeit. Aus der Mittelkammer konnten innerhalb der 8 Tage 80 mg/l Cl⁻ bzw. 163 mg/l Na⁺ entfernt werden.

Aufgrund der des mikrobiellen Befalls des Puffers kann kein Rückschluss auf eine Entsalzungsleistung aufgrund des osmotischen Druckes gezogen werden. Die Möglichkeit zum Autoklavieren war aufgrund der Plexiglashülle der Entsalzungszelle nicht gegeben, da diese nur bis etwa 70°C wärmebeständig ist.

6.1.2 Überprüfung der Elektronenübertragung aus mikrobiologischen Aktivitäten an eine Graphitelektrode ohne zusätzliche leitende Materialien

Mit diesem Versuch sollte das Potenzial zur Elektronenübertragung von einer mikrobiologisch aktiven Biomasse an die Graphit-Anode ohne einen weiteren Graphit-Ladungstransporter überprüft werden. Der Versuch sollte Aufschluss darüber geben, ob der Einbau von zusätzlichen Graphiteinheiten wie beispielsweise Graphitpulver oder Graphitfließen notwendig ist.

Der Versuchsaufbau war mit dem, im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen, Versuch in der Parameteraufnahme identisch (siehe Tabelle 8-1). Allerdings wurden bei diesem Versuch 20 g Pellet-Biomasse aus einer anaeroben Reinigungsstufe einer Papierfabrik mit in die Ano-

denkammer gegeben. Die Zusammenstellung der drei Kammern der Entsalzungszellen kann Tabelle 6-2 entnommen werden.

Tabelle 6-2: Füllung der drei Kammern der kleinen Entsalzungszelle für die Bestimmung des Elektronentransportes ohne zusätzlichen Graphit-Ladungsfänger in der Anodenkammer

Anodenkammer	Mittelkammer	Kathodenkammer
1000 ml Puffer + Nährsalze + 2 g Glukose + 20 g Biomasse	1000 ml NaCl (1g/l)	100 ml Katholyth

Die Ergebnisse zu allen bestimmten Parametern können dem Anhang aus Tabelle 8-5 bis Tabelle 8-7 entnommen werden. Der Versuch lief insgesamt vier Tage. In diesem Zeitraum konnten in der Anodenkammer 61 % CSB abgebaut und 140 mg/l Chlorid aufgenommen werden. In der Mittelkammer konnten im Vergleich zum Beginn des Versuches 112 mg/l weniger Na^+ und 70 mg/l weniger Cl^- gemessen werden. Der Zuwachs an Fe^{2+} in der Kathodenkammer belief sich auf 229 mg/l.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Prinzip der Elektronenübertragung von Mikroorganismen auf die Anode auch ohne zusätzliche leitende Materialien funktioniert. Allerdings ist die Oberfläche der Anode im Vergleich zum Gesamtvolumen der Anodenkammer sehr klein und der Einsatz von zusätzlichen leitenden Materialien erhöht die Übertragungsmöglichkeiten für Elektronen, sodass eine verbesserte Entsalzungsleistung bei gleicher mikrobieller Aktivität erreicht werden kann.

6.1.3 Erste Versuche mit Graphitpulver als Elektronenüberträger in der Anodenkammer – Vergleich verschiedener Korngrößen

Aus den Versuchen ohne einen Elektronenüberträger neben der Graphit-Anode in der Anodenkammer wurde ersichtlich, dass die Übertragung der Elektronen an die Anode zwar möglich aber nicht ideal war. Dementsprechend fiel auch die Entsalzungsleistung nicht sehr hoch aus. Es wurde vermutet, dass die Elektronenübertragung durch einen erhöhten Graphitanteil in der Anodenkammer gesteigert werden könnte. Zur Durchführung des Versuches wurde Pellet-Biomasse mit einem losen Graphitpulver gemischt und in die Anodenkammer gefüllt. Die Verteilung des Graphits in der gesamten Kammer sollte sicher stellen, dass die freiwerdenden Elektronen möglichst in der gesamten Kammer gesammelt und weiter geleitet werden bis zur Anode.

Zwei verschiedene Graphitpulver mit unterschiedlichen Korngrößen (- 200 und - 325 mesh) wurden in diesem Versuch getestet. Da keine Erfahrungswerte zu einem geeigneten Verhältnis von Biomasse zu Graphit vorlagen wurden 30 g Pellet-Biomasse mit je 5 g, 6 g und 7 g des jeweiligen Graphitpulver vermengt und in die Anodenkammer gefüllt. Die Übertragung der Elektronen und die Entwicklung der Fe^{2+} -Ionen sowie die Entsalzungsleistung wurden aufgezeichnet.

Die Übersicht zu den Ergebnissen mit und ohne Graphitpulver finden sich in den Tabelle 8-8 bis Tabelle 8-13 im Anhang. In den Abbildungen 5 bis 7 sind jeweils die Verläufe der Elektronenübertragung von Anode zu Kathode ohne und mit Graphitpulver in verschiedenen Mengen und Korngrößen dargestellt. Im Bezug auf den Einsatz verschiedener Korngrößen konnte kein eindeutiges Ergebnis festgestellt werden. Es ergab sich bei Betrachtung von 5 g, 6 g und

7 g keine Tendenz, dass eine der beiden Korngrößen eine bessere Elektronenübertragung liefert. Im Vergleich mit der Probe ohne Graphitpulver schnitten mitunter die Proben mit Graphitpulver schlechter ab. Darüber hinaus fällt in Abbildung 6 und Abbildung 7 auf, dass die Proben mit Graphitpulver sehr stark untereinander variieren.

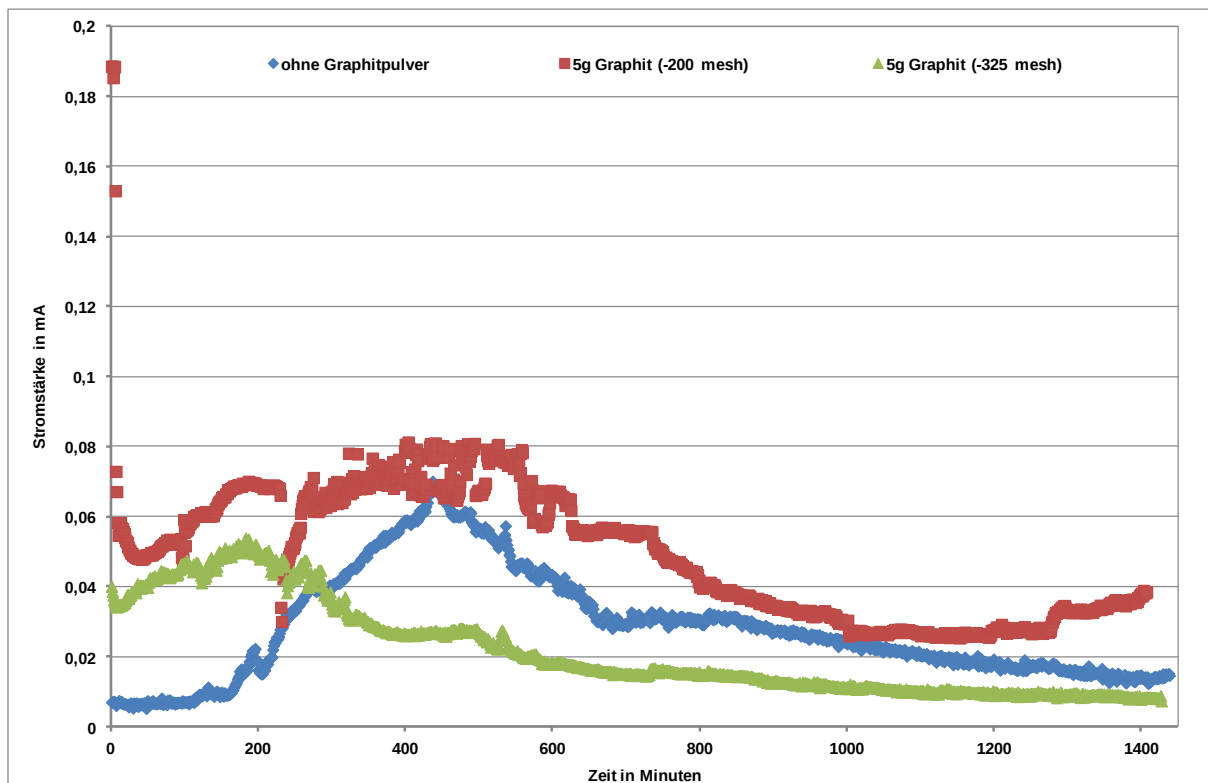


Abbildung 5: Vergleich der Stromstärke von 30 g Biomasse ohne Graphitpulver bzw. mit 5 g Graphitpulver in zwei verschiedenen Korngrößen

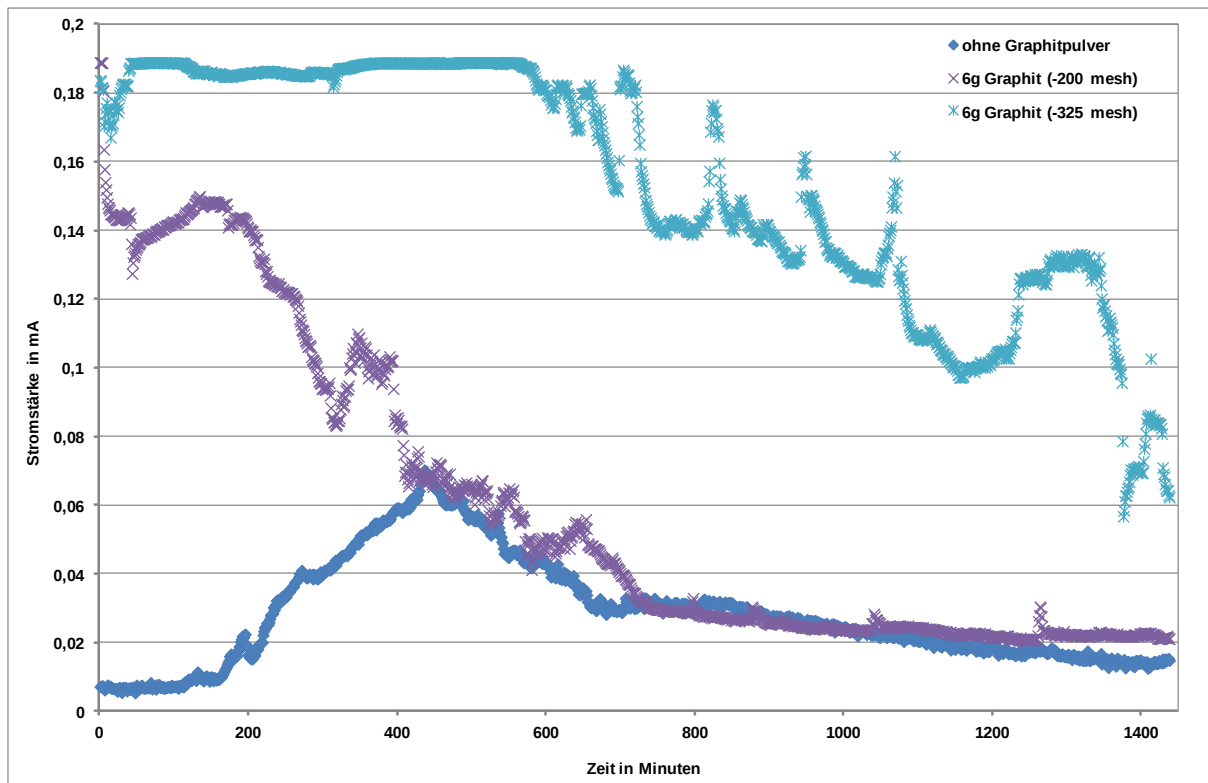


Abbildung 6: Vergleich der Stromstärke von 30 g Biomasse ohne Graphitpulver bzw. mit 6 g Graphitpulver in zwei verschiedenen Korngrößen

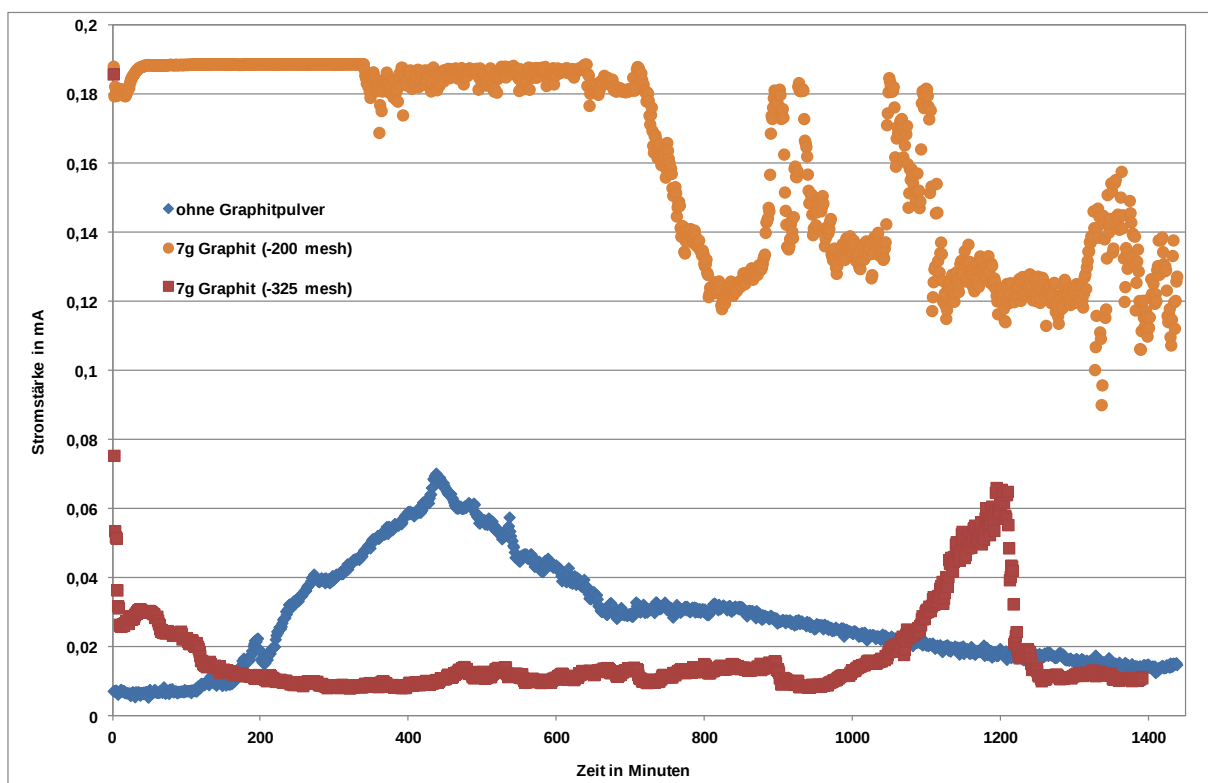


Abbildung 7: Vergleich der Stromstärke von 30 g Biomasse ohne Graphitpulver bzw. mit 7 g Graphitpulver in zwei verschiedenen Korngrößen

Die Ergebnisse aus diesem Versuch lassen keine näheren Rückschlüsse auf den Einfluss der Korngröße des Graphitpulvers auf die Übertragung der Elektronen zu. Darüber hinaus kann aus den Ergebnissen aus den unterschiedlichen Verhältnissen von Biomasse zu Graphitpulver kein Rückschluss auf die optimalen Verhältnisse gezogen werden. Besonders bei der Verwendung von 7 g Graphitpulver weichen die Ergebnisse stark voneinander ab.

Über die Ursachen dieser widersprüchlichen Ergebnisse können zunächst nur Vermutungen angestellt werden. Eine Verblockung der Biomasse mit dem Graphitpulver und einer damit einhergehenden Einstellung der mikrobiologischen Aktivität kann anhand der Ergebnisse zum CSB-Abbau ausgeschlossen werden. Ein Problem ist unter anderem der potenzielle Austrag des losen Graphitpulvers aus der Anodenkammer durch die anliegenden Strömungsverhältnisse. Außerdem kann durch die fehlende Fixierung der Biomasse in Kombination mit dem Graphitpulver nicht davon ausgegangen werden, dass die Übertragung der Elektronen konstant sichergestellt und darüber hinaus reproduzierbar verläuft.

6.1.4 Vergleich zweier Graphit-Materialien in der Anodenkammer

Während des Projektes kamen zwei verschiedene Arten von leitenden, graphitbasierten Materialien in der Anodenkammer zum Einsatz – loses Graphitpulver und in einer Vliesstruktur gebundenes Graphitpulver. Da verschiedene vorangegangene Versuche nahelegten, dass eine lose Graphitstruktur Nachteile für die Reproduzierbarkeit der Versuche hat, sollte eine lose Struktur mit einer fixierten verglichen werden. Durch die fixierte Struktur des Graphits beanspruchte 1 g Graphitvlies deutlich mehr Volumen als 1 g loses Graphitpulver. Um die Anodenkammer schließen zu können, wurde dieser Versuch mit 20 g Biomasse durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden 20 g Pellet-Biomasse einmal mit 1 glosem Graphitpulver gemischt und in eine Anodenkammer der Entsalzungszellen gefüllt. Die Anodenkammer der zweiten Entsalzungszelle wurde an einer Seite mit 1 g Graphitvlies ausgelegt und anschließend mit 20 g Pellet-Biomasse bedeckt. Das Befüllen der Kammern der jeweiligen Entsalzungszellen entsprach den Angaben in Tabelle 6-1. Die Laufzeit des Versuches betrug 1 Woche. Ziel war es zum einen, die Entsalzungsleistung und zum anderen, die Elektronenübertragung von Anodenkammer zu Kathodenkammer zu vergleichen. Die während des Versuches zu bestimmenden Parameter können Tabelle 8-1 im Anhang entnommen werden.

Die Ergebnisse können ebenfalls dem Anhang aus Tabelle 8-14 bis Tabelle 8-19 entnommen werden. Die Darstellung der Stromstärke in beiden Zellen während des Betriebes mit den jeweiligen graphitbasierten Materialien findet sich in Abbildung 8.

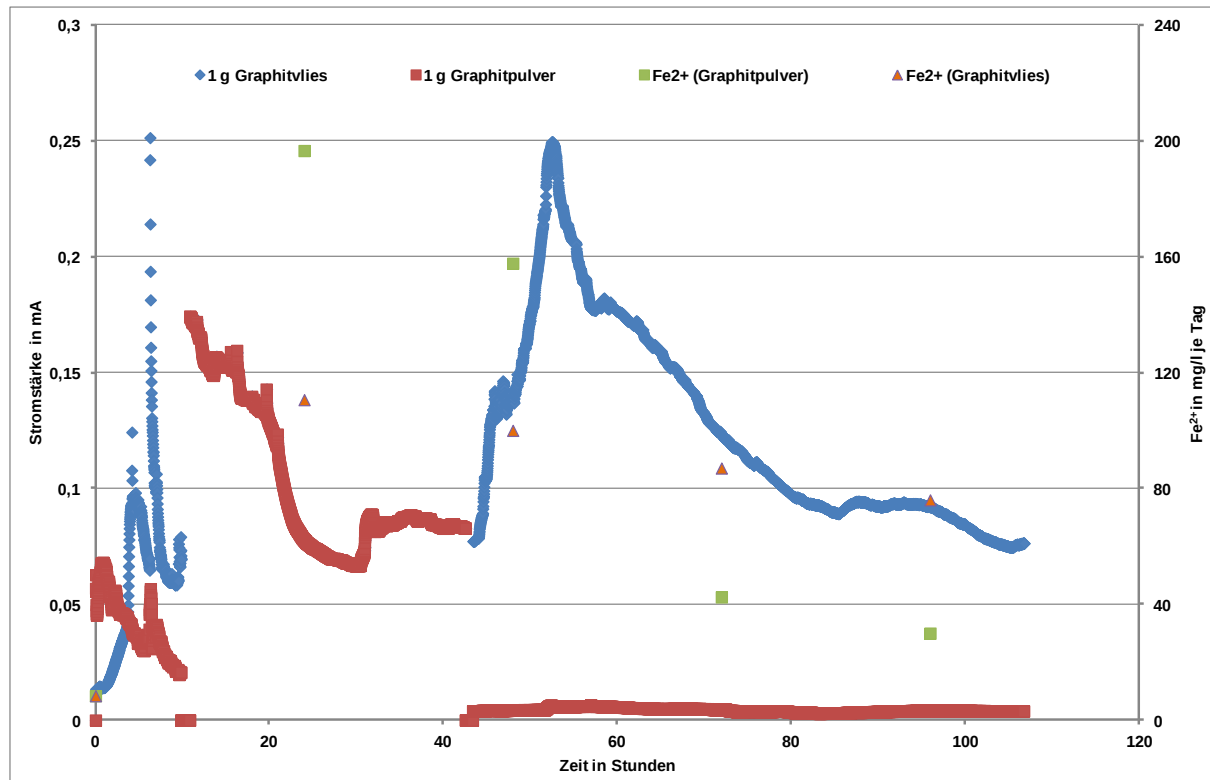


Abbildung 8: Verlauf der Stromstärke und Fe^{2+} -Bildung während des Versuches zum Einfluss von unterschiedlichen graphitbasierten Materialien in der Anodenkammer

Eine vergleichende Übersicht zu den zusammengefassten Ergebnissen ist in Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Vergleich der Ergebnisse aus den Vergleichsversuchen zu unterschiedlichen Elektronensammelmaterialien

	1 g Graphitpulver	1 g Graphitvlies
CSB-Abbaurrate	> 83 %	> 81 %
Cl^- -Aufnahme in Anodenkammer	+ 83 mg/l	+ 126 mg/l
Abgabe Na^+ aus Mittelkammer	- 170 mg/l	- 193 mg/l
Abgabe Cl^- aus Mittelkammer	- 21 mg/l	- 65 mg/l
Zuwachs an Fe^{2+} in Kathodenkammer	+ 482 mg/l	+ 527 mg/l

Die CSB-Abbauraten in der Anodenkammer lagen mit beiden elektronenleitenden Materialien auf einem vergleichbaren Niveau. Insgesamt zeigte sich aber, dass die Zelle, die mit Graphitvlies betrieben wurde, bessere Ergebnisse hinsichtlich der Entsalzung und der Elektronenübertragung erreichte. Die Aufnahme von Chlorid aus der Mittelkammer in die Anodenkammer war bei der Verwendung von Graphitvlies 50 % höher als bei Graphitpulver. Auch die Abgabe von Na^+ - bzw. Cl^- -Ionen aus der Mittelkammer war bei der Verwendung von Graphitvlies höher.

Es fällt auf, dass die Aufnahme von Chlorid-Ionen in der Anodenkammer deutlich höher ist, als die Chlorid-Reduktion in der anliegenden Mittelkammer. Werden die aus den jeweiligen Mittelkammern abgegebenen Chlorid-Mengen von den in die Anodenkammern aufgenommenen Mengen ab so wird deutlich, dass 61 mg/l bzw. 63 mg/l Chlorid mehr aufgenommen wurden. Es wird vermutet, dass das überschüssige Chlorid aus den vor Versuchsbeginn mit NaCl konditionierten Ionenaustauschmembranen stammt. Die Membranen werden vor ihrem Einbau in die Entsalzungszelle viermal mit dest. Wasser gespült, dennoch besteht die Möglichkeit, dass die Ionen nicht vollständig ausgewaschen sind und nach ihrem Einbau aus den Membranen in die Kammern austreten können.

Insgesamt zeigt der Versuch, dass ein stabiler Graphitträger, in dem das elektronenleitende Material fixiert vorliegt und permanenten Kontakt zur Anode hat, sich besser eignet, um Elektronen zu übertragen und eine Entsalzung des Prozesswassers in der Mittelkammer zu erreichen. Ein loses Material zur Elektronenübertragung bringt hinsichtlich Entsalzung und Elektronenübertragung zu einem schlechteren Ergebnis und ist auch weniger prozessstabil durch eine potenzielle Austragung aus der Kammer.

6.2 Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen Anionen auf die anaerobe Abbaubarkeit

Hintergrund zu diesen Untersuchungen war die Überprüfung des Einflusses verschiedener Anionen-Konzentrationen auf die Abbauleistung der Biomasse unter anaeroben Bedingungen. Die zu erwartende Entsalzungsleistung der mikrobiellen Entsalzungszelle ist davon abhängig, wie stabil die in der Anodenkammer eingesetzte Biomasse die zugesetzten Substrate abbaut. Getestet wurde der Einfluss von Sulfat, Calcium und Chlorid. Die eingesetzten Konzentrationen richteten sich nach, in der Papierindustrie, üblichen Konzentrationen der einzelnen Ionen im Kreislaufwasser. Die Versuchsdurchführung kann dem Abschnitt 5.3.2 entnommen werden.

Im Folgenden sind die Ergebnisse zur Überprüfung des Ionen-Einflusses auf den anaeroben Abbau in Abbildung 9 bis Abbildung 11 dargestellt. Die Ergebnisse für den CSB-Abbau und die Biogasbildung innerhalb von 48 h unter dem Einfluss von verschiedenen Carbonat-Konzentrationen sind in Abbildung 9 dargestellt. Es zeigte sich, dass im Vergleich zu einer carbonatfreien Referenzprobe keine negativen Einflüsse in den unterschiedlichen carbonatbelasteten Proben hinsichtlich CSB-Abbau und Biogasbildung festgestellt werden konnten. In allen vier dargestellten Proben lag der CSB-Abbaugrad bei etwa 40 %. Auch die Menge an gebildetem Biogas war im Vergleich zur Referenzprobe vergleichbar.

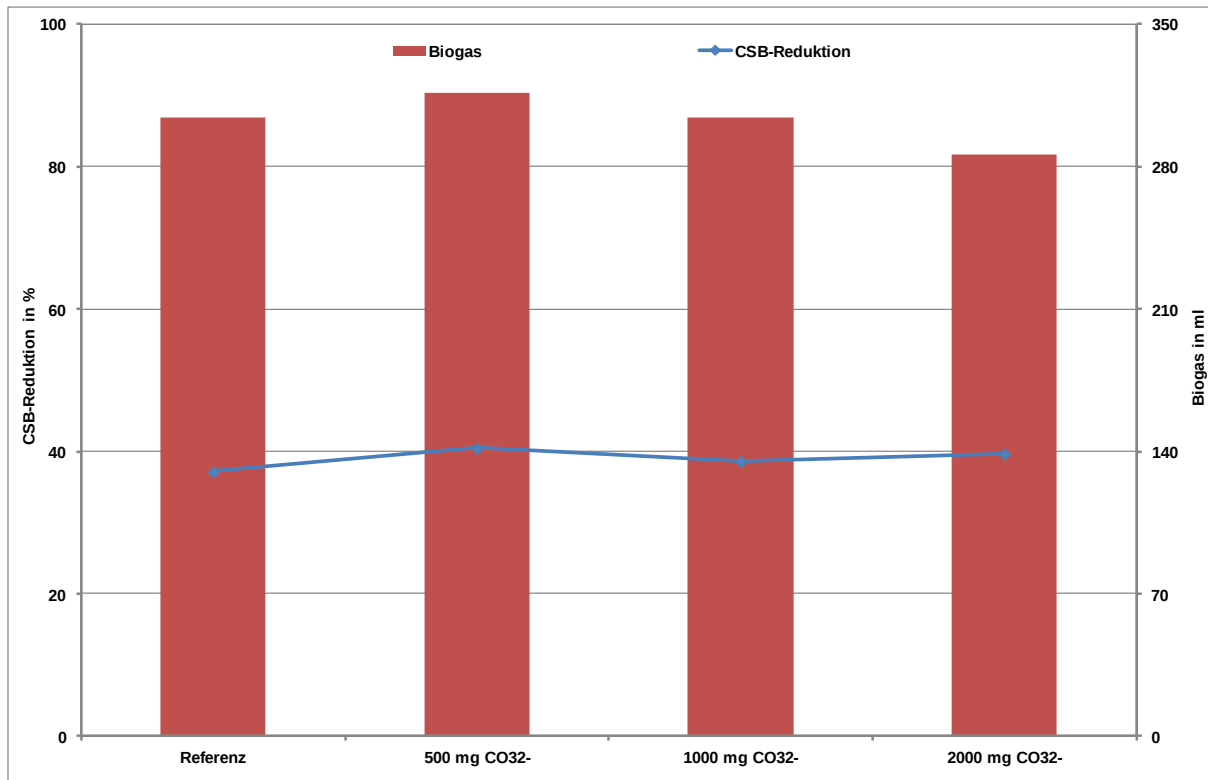


Abbildung 9: Ergebnisse zum Einfluss von verschiedenen Carbonat-Konzentration auf Biogasbildung und CSB-Abbau nach 48 h in einem anaeroben Batchtest

Der Einsatz von verschiedenen Chlorid-Konzentrationen im Batchtest ist in Abbildung 10 dargestellt. Im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe ergaben sich bezüglich CSB-Abbauraten und Biogasbildung keine negativen Einflüsse durch die Anwesenheit des Chlorids. Die CSB-Abbauraten lag in allen Proben bei etwa 35 % in 48 h, die Biogasbildung war in der Referenzprobe geringfügig schlechter als in den behandelten Proben. Die Unterschiede in der Biogasbildung können vermutlich auf Ungenauigkeiten im Messverfahren zurückgeführt werden.

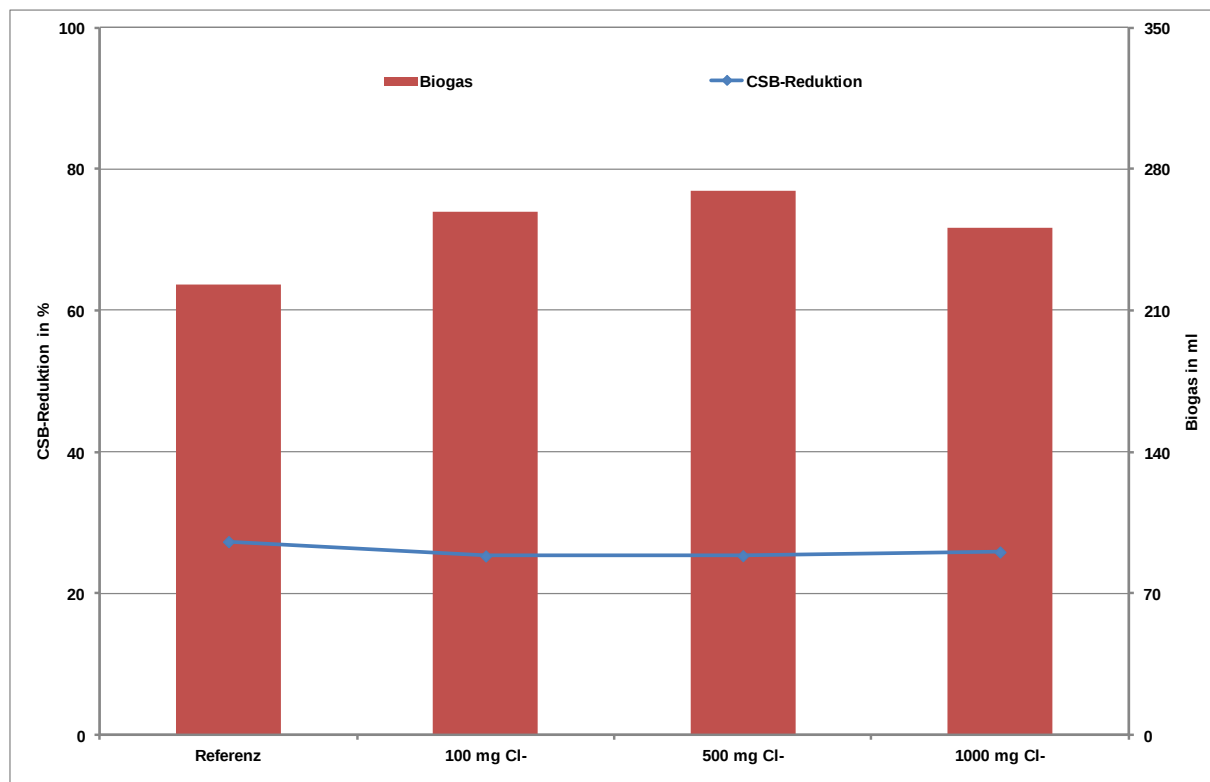


Abbildung 10: Ergebnisse zum Einfluss von verschiedenen Chlorid-Konzentration auf Biogasbildung und CSB-Abbau nach 48 h in einem anaeroben Batchtest

Die Ergebnisse beim Einsatz von verschiedenen Sulfat-Konzentrationen im Batchtest zeigen in Abbildung 11 in der höchsten Konzentration leicht reduzierte CSB-Abbauraten. Im Vergleich zur Referenzprobe mit etwa 40 % CSB-Reduktion in 48 h verringern sich die Abbauraten bei 500 mg/l Sulfat auf 35 % und bei 1000 mg/l auf 30 %. Die Biogasbildung ist bei der Zugabe von 1000 mg/l Sulfat um etwa 100 ml reduziert. Der Grund für die reduzierten Ergebnisse liegt vermutlich in der, durch das Sulfat entstandenen, toxischen Umgebung für die methanogenen Mikroorganismen in der Biomasse. Durch einen erhöhten Sulfat-Anteil im Wasser läuft die energetisch bevorzugte Sulfat-Reduktion ab und die Methanbildung sowie der Verbrauch an organischen Säuren werden inhibiert. Dadurch sinkt der pH-Wert ab. Die Konzentration an toxischem Schwefelwasserstoff, der nicht dissoziiert vorliegt, steigt mit sinkendem pH-Wert. Dadurch werden der CSB-Abbau und die Biogasbildung in nicht konditionierten Systemen bei erhöhten Sulfat-Konzentrationen gehemmt.

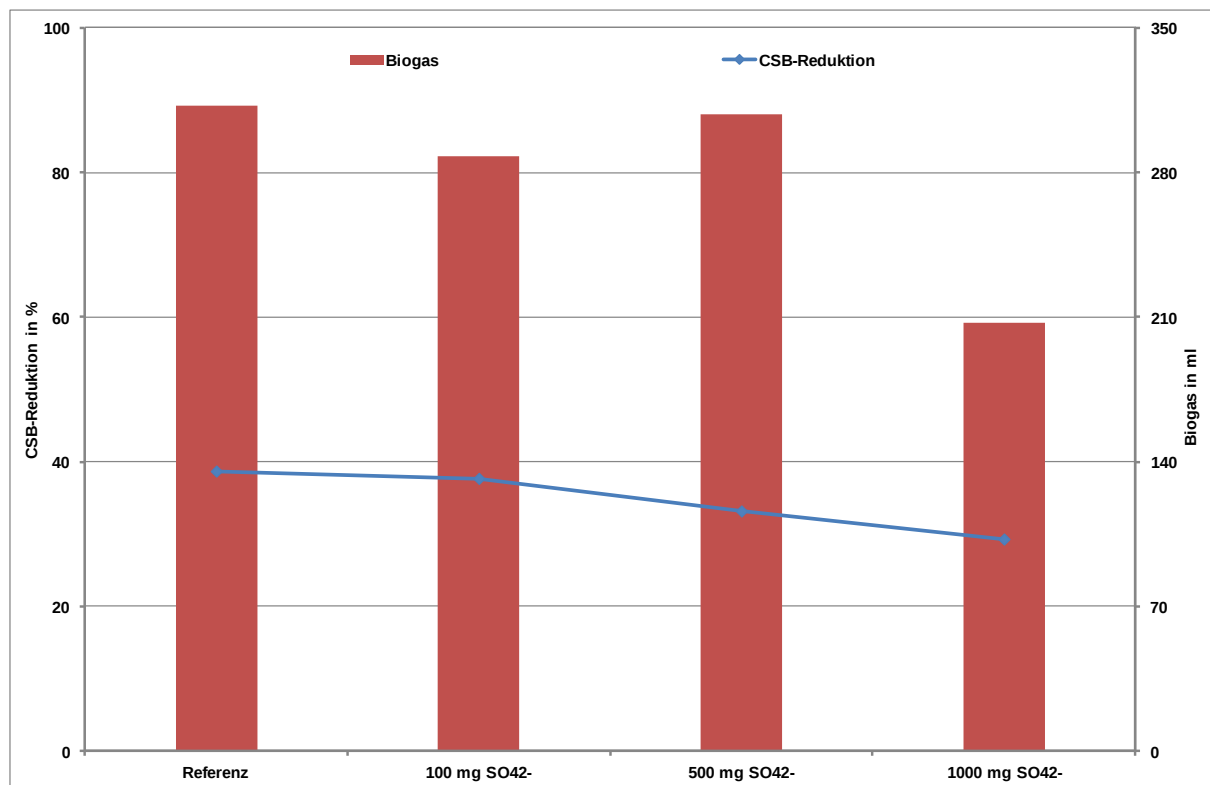


Abbildung 11: Ergebnisse zum Einfluss von verschiedenen Sulfat-Konzentration auf Biogasbildung und CSB-Abbau nach 48 h in einem anaeroben Batchtest

6.3 Untersuchung zum Einfluss der Membranfläche auf die Entsalzungsleistung einer mikrobiellen Entsalzungszelle

Ziel des Versuches war es, zu untersuchen, ob sich durch eine Verdopplung der Membranfläche zwischen Anoden-, Kathoden- und Mittelkammer eine bessere und schnellere Entsalzungsleistung einstellt.

Die Randbedingungen für diesen Versuch sind in Tabelle 6-4 aufgeführt.

Tabelle 6-4: Randbedingungen des Versuches zum Vergleich des Einflusses der Membranflächen auf die Entsalzungsleistung

	Membranfläche 4,5 x 4,5 cm	Membranfläche 4,5 x 9,0 cm
Biomasse	20 g	20 g
Anodenlänge für Biomasse- und Graphitvlieskontakt	4,5 cm	9,0 cm
Zellenvolumen	Identisch, aber unterschiedliche geometrische Verhältnisse	
Durchflussrate Puffer	1 l/d	1 l/d
Graphitvlieseinwaage (Maße)	1 g (4,5 x 4,5 x 0,5 cm)	1 g (4,5 x 9,0 x 0,25 cm)

6.3.1 Versuchsdurchführung

Für diesen Versuch wurde eine zweite Entsalzungszelle mit einer verdoppelten Membranfläche konzipiert und gebaut. Zum Einsatz kamen die in Abschnitt 5.2.6 bereits beschriebenen Ionenaustauschmembranen.

Als Substrat in der Anodenkammer wurde der unter 5.2.1 beschriebene Puffer mit 2 g Glukose und den entsprechenden Nährlösungen eingesetzt. Der Puffer wurde nicht zirkuliert, sondern alle 2 - 3 Tage erneuert. Die Zusammensetzung des Modellprozesswassers in der Mittelkammer sowie der Katholyth der Kathodenkammer können den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.5 entnommen werden. Der Katholyth und das Modellprozesswasser wurden rezirkuliert.

6.3.2 Ergebnisse zum Vergleich der Entsalzung mit unterschiedlich großen Membranflächen

Im Anhang in Tabelle 8-20 bis Tabelle 8-25 sind alle Ergebnisse zu pH-Werten, Leitfähigkeiten, CSB-, Chlorid- und Natrium-Werten in tabellarischer Form zu Modellabwasser, Modellprozesswasser und dem Katholythen des Versuches mit der kleinen Membranfläche zu finden. Die Daten zu den Parametern bzw. zu den Ergebnissen des Versuches mit der großen Membranfläche können Tabelle 8-26 bis Tabelle 8-31 im Anhang entnommen werden.

Der CSB-Wert des Puffers für die Anodenkammer lag zu Beginn beider Versuche bei etwa 2 g/l. Aufgrund der Erwärmung der Puffer auf 37 °C, der Standzeit von bis zu 3 Tagen unter diesen Bedingungen und unsterilen Verhältnissen siedelten sich in beiden Pufferflasche Mikroorganismen an, die den CSB zum Teil schon in der Flasche verbrauchten. Die pH-Werte der Puffer in der Anodenkammer verliefen vom zunächst neutralen Bereich aufgrund der stattfindenden Versäuerung hin zum sauren Bereich. Die Leitfähigkeit nahm von Zulauf zum Ablauf hin mitunter schwach zu, blieb aber über weite Bereiche konstant.

Werden die Zuwächse an Chlorid in den beiden Anodenpuffern über die Versuchsdauer miteinander verglichen (siehe Abbildung 12 und Abbildung 13) so wird ersichtlich, dass die Zelle mit der doppelten Membranfläche bei gleicher Versuchszeit etwa 230 mg/l (ca. 50%) mehr Chlorid aufgenommen hat.

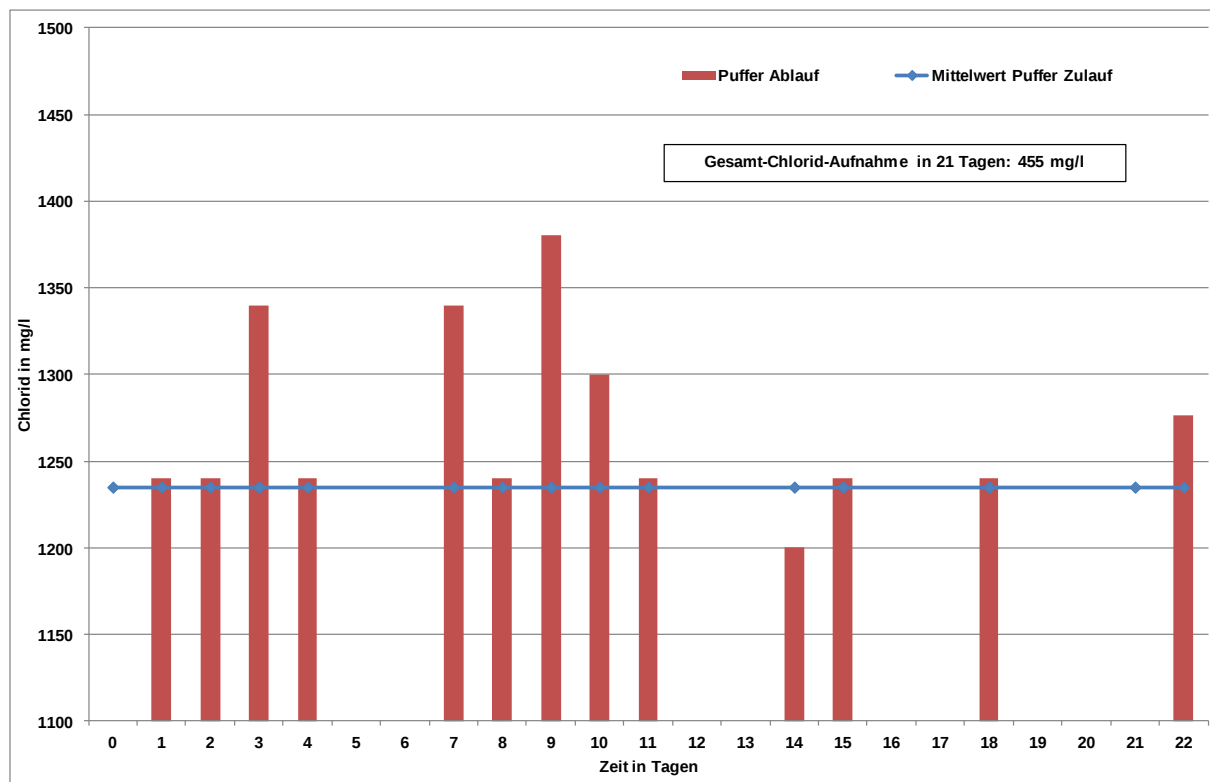


Abbildung 12: Vergleich der Aufnahme an Chlorid des Anodenpuffers je Tag im Vergleich zum gemittelten Chlorid-Gehalt des Ausgangspuffers (kleine Membranfläche)

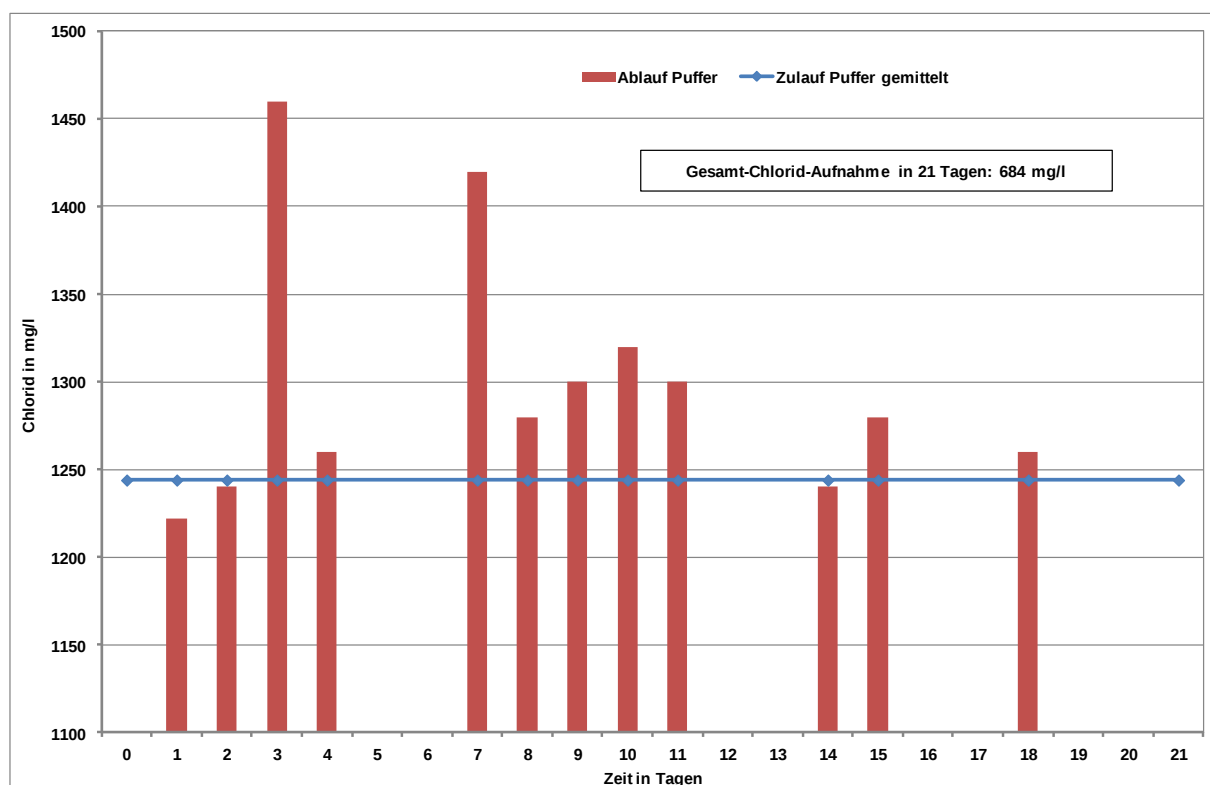


Abbildung 13: Vergleich der Aufnahme an Chlorid des Anodenpuffers je Tag im Vergleich zum gemittelten Chlorid-Gehalt des Ausgangspuffers (große Membranfläche)

Abbildung 14 zeigt den Verlauf der Chlorid-Reduktionen in den jeweiligen Mittelkammern der beiden Versuchszellen. Beide Verläufe zeigen zunächst einen kurzen Anstieg des Chlorid-Gehaltes, was sich vermutlich auf eine Diffusion von Chlorid-Rückständen aus den vorkonditionierten Ionen-Austauschmembranen zurückführen lässt. Im weiteren Verlauf des Versuches wird deutlich, dass die Chlorid-Reduktion in dem Modellprozesswasser der Zelle mit der verdoppelten Membranfläche höher ausfällt bzw. schneller abläuft. Weiterhin wird ersichtlich, dass die Chlorid-Reduktion nach etwa zweiwöchiger Versuchszeit in beiden Zellen stagniert. Da die Aufnahmekapazität der Puffer in der Anodenkammer durch regelmäßiges Tauschen immer wieder erneuert wird, liegt die Vermutung nah, dass die Membranen aufgrund von mikrobiologischen Aktivitäten zur Seite der Anodenkammern blockiert werden. Diese Hypothese wird weiterhin gestützt durch Abbildung 15. Diese zeigt den Verlauf der Zunahme an Eisen(II)-Ionen in den jeweiligen Katholythen der beiden Versuchszellen. Eine Zunahme zeigt, dass ein Elektronentransport von Anode zu Kathode stattfindet und dementsprechend auch eine mikrobiologische Aktivität in der Anodenkammer abläuft. Dennoch findet kein nennenswerter Übergang von Kationen aus der Mittelkammer in die Anodenkammer statt. Ein weiteres Indiz für die Membran-Verblockung ist die Entdeckung einer Schleimschicht auf der Anionenaustauschmembran auf der Mittelkammerseite nach Abschluss des Versuches. Weiterhin ergibt sich auch aus der Bestimmung der Na^+ -Ionen in der Mittelkammer, dass innerhalb der letzten Versuchstage keine weitere Reduktion stattgefunden hat (siehe Anhang in Tabelle 8-30). Bei fehlender Reduktion von Anionen in der Mittelkammer findet auch kein Ladungsausgleich über einen Na^+ -Transport in die Kathodenkammer statt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich durch die Verdopplung der Membranflächen eine Verbesserung der Entsalzungsleistung in Bezug auf Geschwindigkeit und Qualität der Entsalzung feststellen lässt.

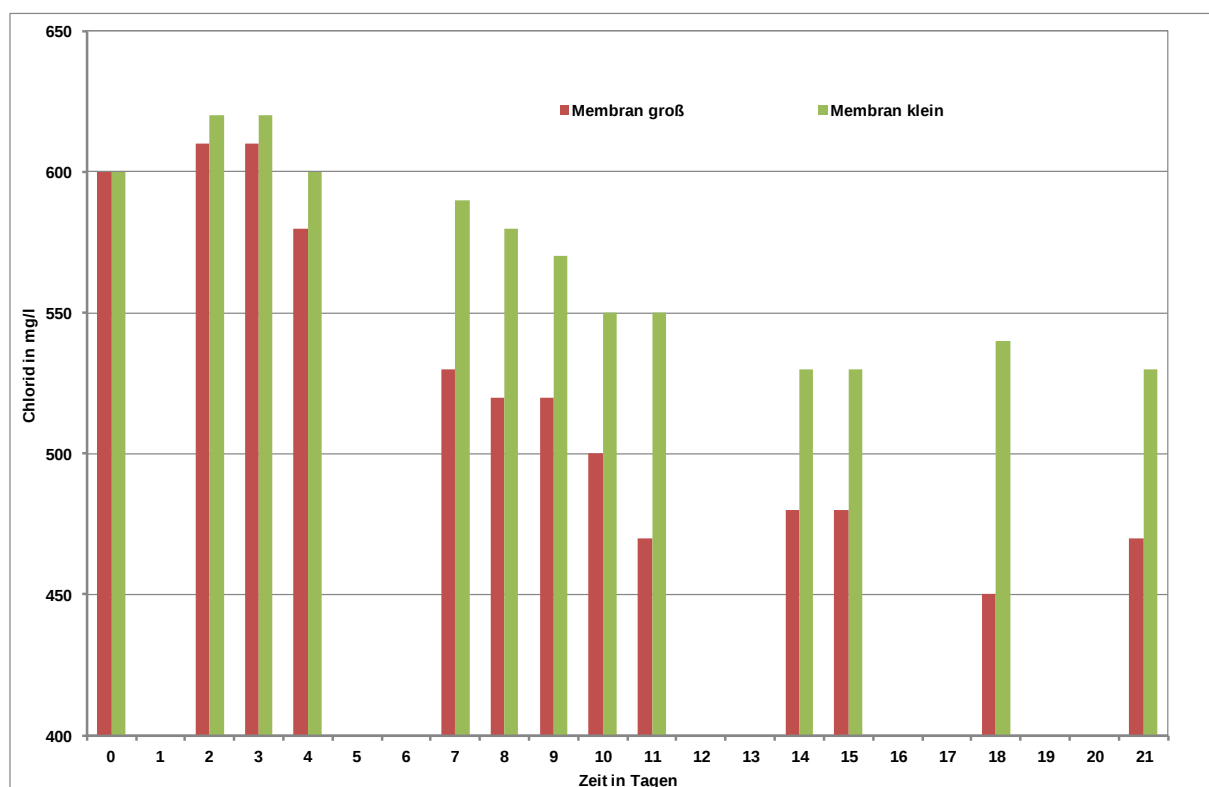


Abbildung 14: Vergleich der Chlorid-Reduktion in den beiden Modellprozesswässern während des gesamten Versuches

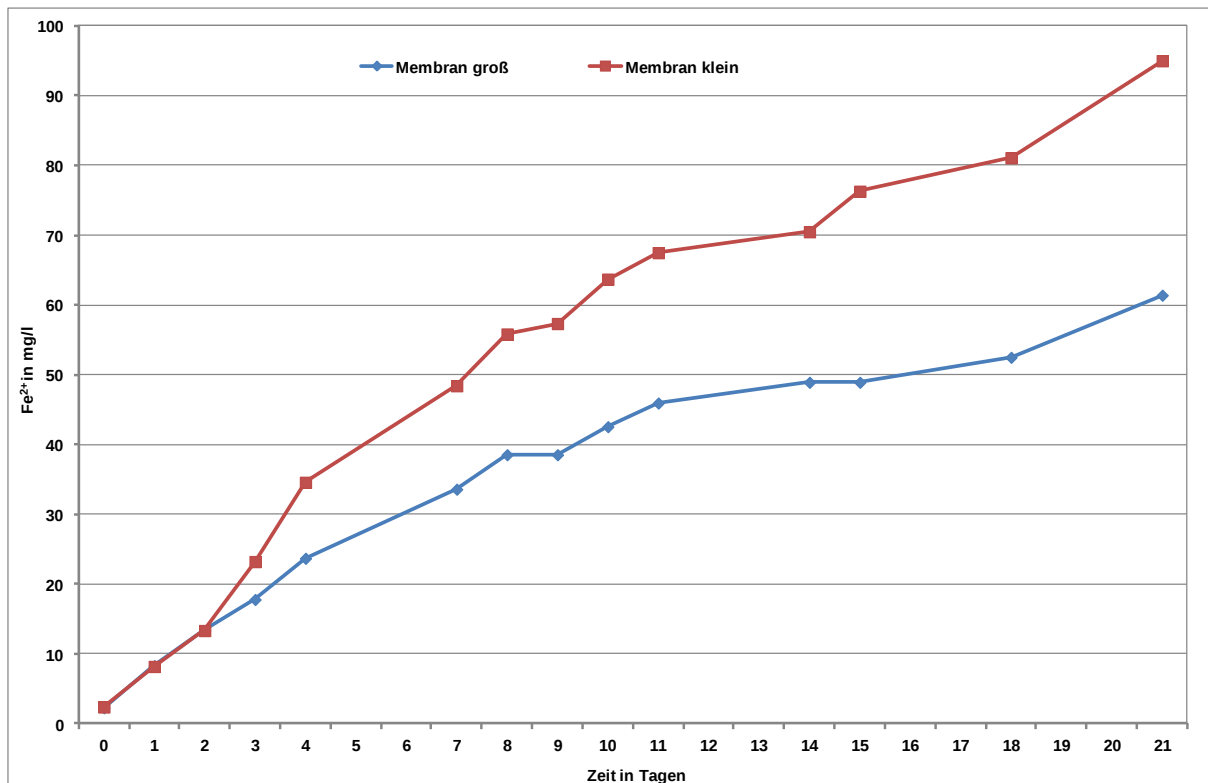


Abbildung 15: Verlauf der Fe²⁺- Zunahme in den jeweiligen Katholythen der beiden Versuchszellen über die gesamte Laufzeit des Versuches

Der Verlauf der Fe²⁺-Bildung in den jeweiligen Kathodenkammern der beiden Entsalzungszellen ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Zelle mit der halbierten Membranfläche hatte im direkten Vergleich mit der Zelle mit doppelter Membranfläche eine höhere Bildung an Fe²⁺-Ionen. Möglicherweise hat die erhöhte Bildung von Fe²⁺-Ionen in der Kathodenkammer mit der kleinen Membran ihre Ursache in der kürzeren Anode und der kompakteren Form der Kammer zu tun. Unterschiede im Betrieb der beiden Zellen können ausgeschlossen werden.

Der Verlauf der Stromstärken in beiden Zellen ist in Abbildung 16 abgebildet. Beide verlaufen auf ähnlichen Niveaus und zeigen keine Auffälligkeiten.

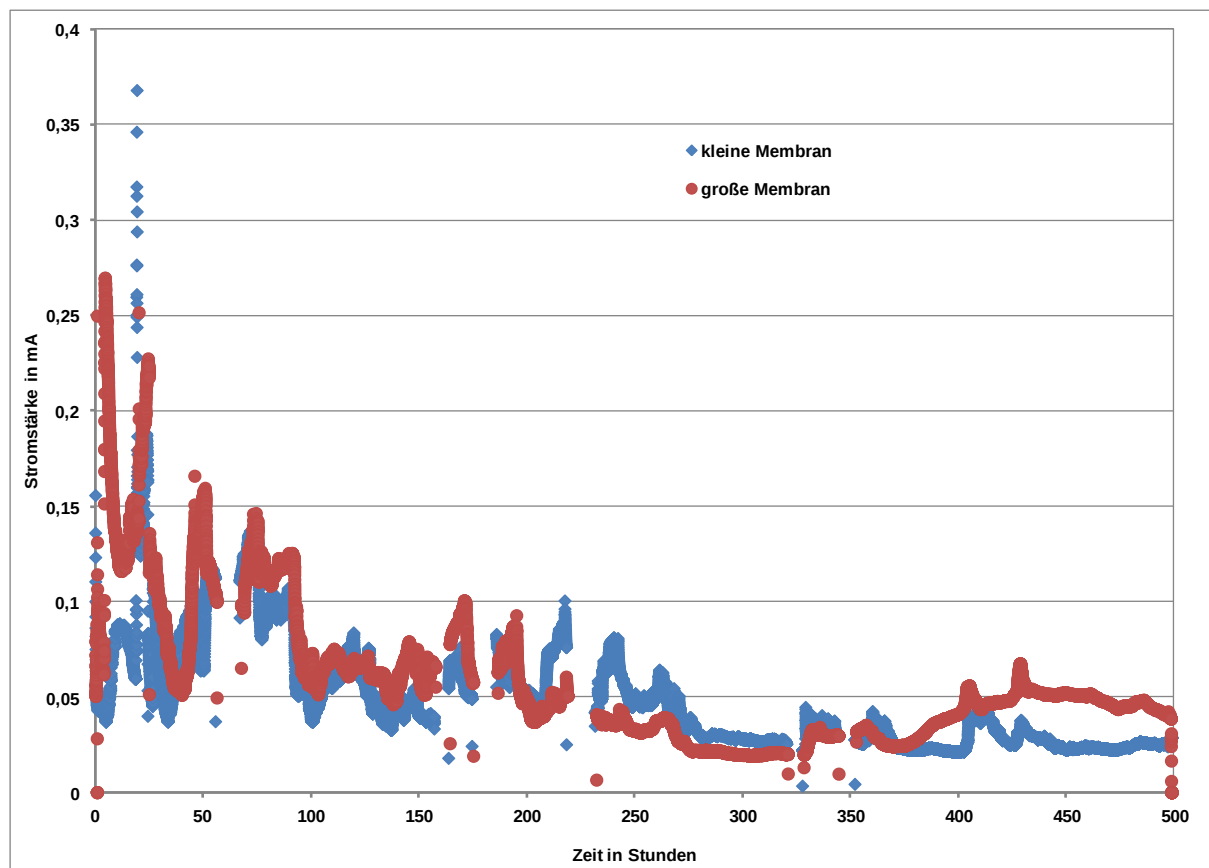


Abbildung 16: Vergleich der Verläufe der Stromstärken in beiden Entsalzungszellen mit einfacher und verdoppelter Membranfläche

6.4 Versuch zum Übergang von Calcium-Ionen

Der Versuch sollte zeigen, ob sich auch Calcium-Ionen zusammen mit anderen Kationen entsalzen lassen. Der Versuch wurde wie folgt initiiert. 1 g Calciumcarbonat wurden zusammen mit 1 g NaCl in 1000 ml dest. Wasser eingewogen. Aufgrund des geringen Löslichkeitsproduktes von Calciumcarbonat blieb ein Bodensatz in der Flasche, der durch Rühren während des Versuches im Wasser verteilt und somit auch in die Zelle gepumpt wurde. Aufgrund der in der Mittelkammer fehlenden Turbulenz blieb der Bodensatz teilweise in der Zelle liegen.

Neben der Entsalzung von Calcium aus der Mittelkammer lag bei diesem Versuch auch ein Fokus auf dem Entsalzungsverhalten von anderen einwertigen Kationen wie z. B. Natrium bei Anwesenheit des zweiwertigen Calcium-Ions.

Die Ergebnisse können den Abbildungen 17 und 18 entnommen werden. Abbildung 17 zeigt die Entwicklung von CSB- und Chlorid-Gehalt in der Anodenkammer. Das Substrat in der Anodenkammer wurde als 1-l-Batch vorgelegt und rezirkuliert. Die in Abbildung 17 eingezeichneten Abschnitte 1 – 5 kennzeichnen jeweils einen Rezirkulationszyklus eines Substratbatches in der Anodenkammer. Die Verläufe der Chlorid-Konzentrationen in den verschiedenen Abschnitten zeigten meist eine Aufnahme von Chlorid. Nur in Abschnitt zwei ist ein leichter Rückgang der Chlorid-Konzentration zu beobachten. Die Verläufe von pH-Wert und Leitfähigkeit in der Anodenkammer sind Abbildung 18 dargestellt. Beide Parameter verlaufen gleichmäßig ohne Auffälligkeiten.

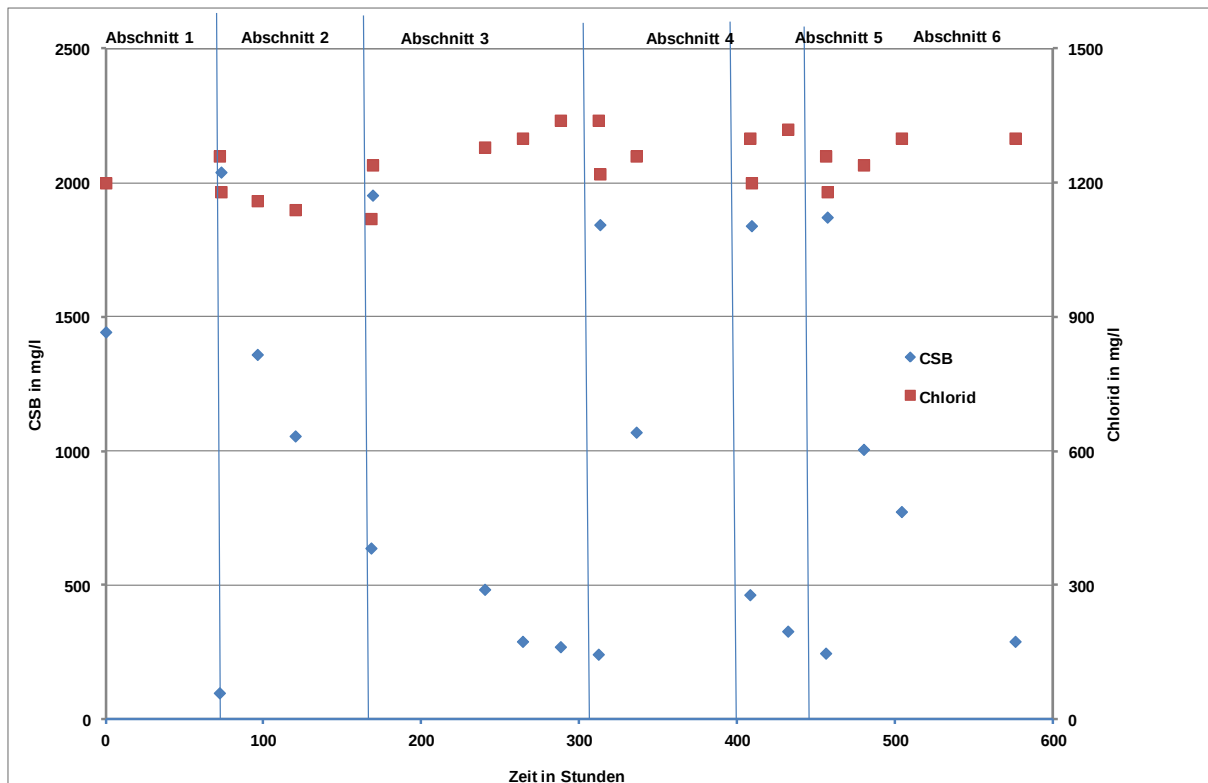


Abbildung 17: Verlauf von CSB- und Chlorid-Gehalt in der Anodenkammer während der gesamten Versuchslaufzeit

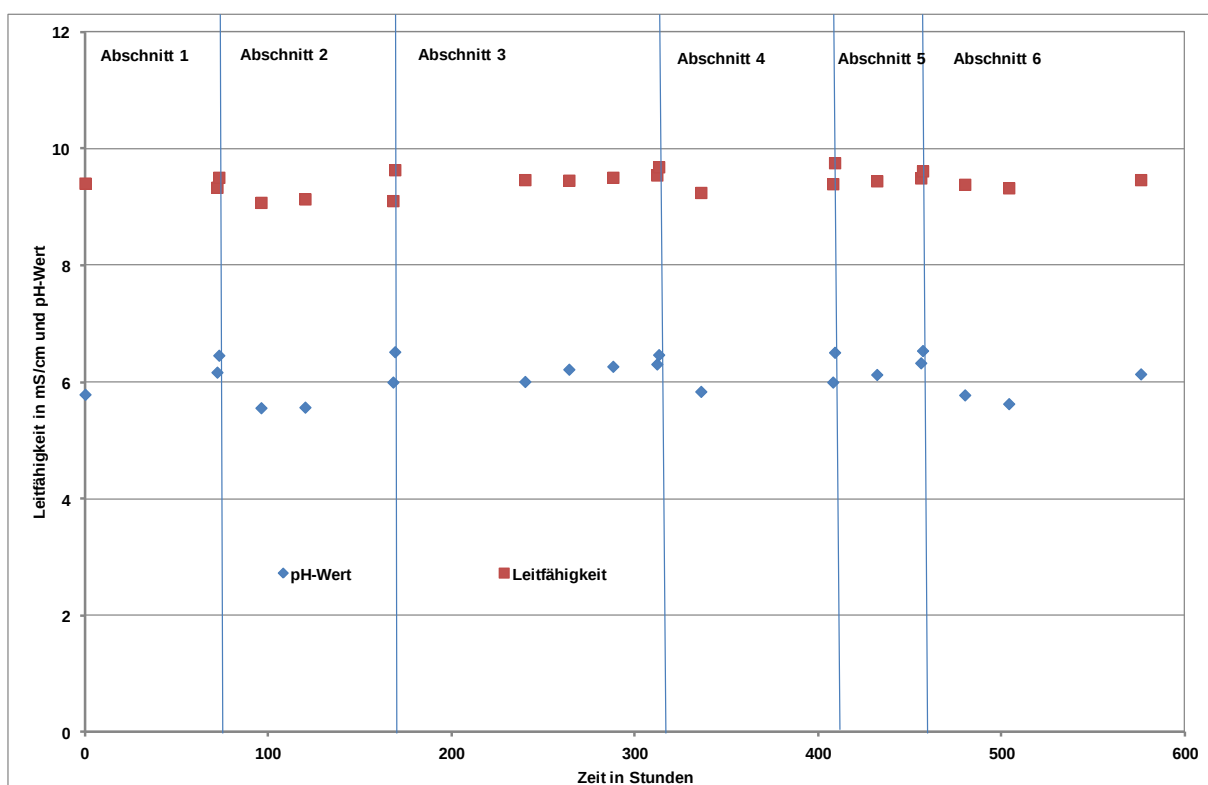


Abbildung 18: Verlauf von Leitfähigkeit und pH-Wert in der Anodenkammer während der gesamten Versuchslaufzeit

Die Entwicklung der Konzentrationen von Calcium-, Chlorid- und Natrium-Ionen in der Mittelkammer ist in Abbildung 19 dargestellt. Es zeigte sich, dass Chlorid im Lauf der Versuchs-

zeit von 600 mg/l auf minimal 470 mg/l reduziert werden konnte. Die Konzentration von Na^+ -Ionen sank von 416 mg/l auf 39 mg/l. Damit konnte Natrium um mehr als 90 % reduziert werden. Die Chlorid-Reduktion lag dagegen bei maximal 22 %. Möglicherweise wurden die in der Lösung ebenfalls vorliegenden Carbonat- und Bicarbonat-Ionen selektiver und schneller aus der Anodenkammer ausgetragen, sodass die Reduktion von Chlorid langsamer und zeitversetzt stattfindet. Ob eine Verblockung der Anionenaustauschmembran durch die Anwesenheit von Carbonat-Ionen ausgelöst wurde, konnte nicht gezeigt werden.

Die Konzentration von Calcium-Ionen in der Mittelkammer variierte zwischen 6 und 8 mg/l. Durch den in der Mittelkammer akkumulierten Bodensatz von Calciumcarbonat wurden bei Abtransport der Calcium-Ionen aus der Mittelkammer in die Kathodenkammer wieder aufgefüllt, sodass keine messbare Reduktion der Calcium-Ionen im wässrigen Medium festgestellt werden konnte. Eine Messung des Anstiegs der Calcium-Ionen im Katholythen war nicht möglich, da für die notwendige Messung in der AAS die Probe mit Säure behandelt werden muss. Für diese Prozedur ist der Katholyth aufgrund von giftigen Gasen, die im sauren pH-Bereich frei gesetzt werden, nicht geeignet.

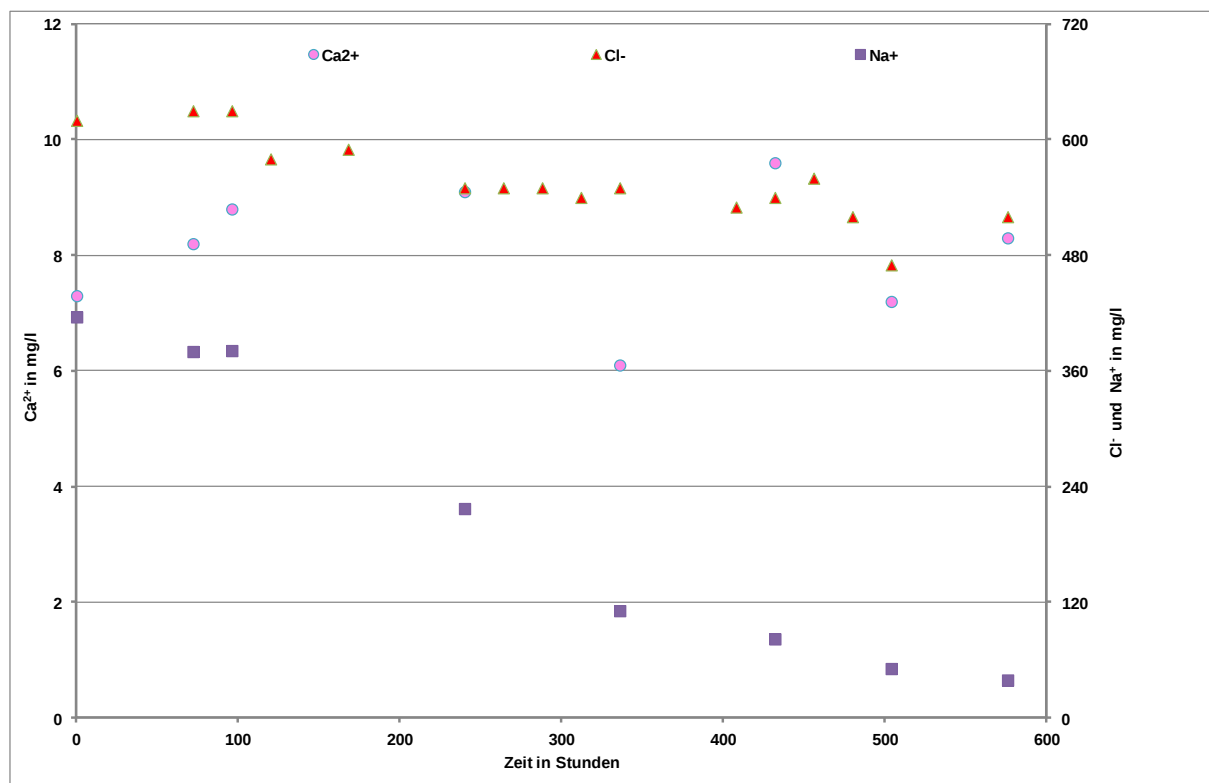


Abbildung 19: Entwicklung von Chlorid-, Natrium- und Calcium-Gehalt in der Mittelkammer während der gesamten Versuchslaufzeit

Der Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit in der Mittelkammer ist in Abbildung 20 dargestellt. Es zeigte sich, dass der pH-Wert im Lauf des Versuches von 9,5 auf 7 sank. Die Leitfähigkeit stieg von 2 mS/cm auf 3 mS/cm an. Die Verschiebung des pH-Wertes ergibt sich vermutlich durch den Verlust von Hydrogencarbonat in die Anodenkammer. Durch das Absinken des pH-Wertes kann wiederum mehr Calciumcarbonat in Lösung gehen, wodurch sich der Anstieg der Leitfähigkeit ergibt.

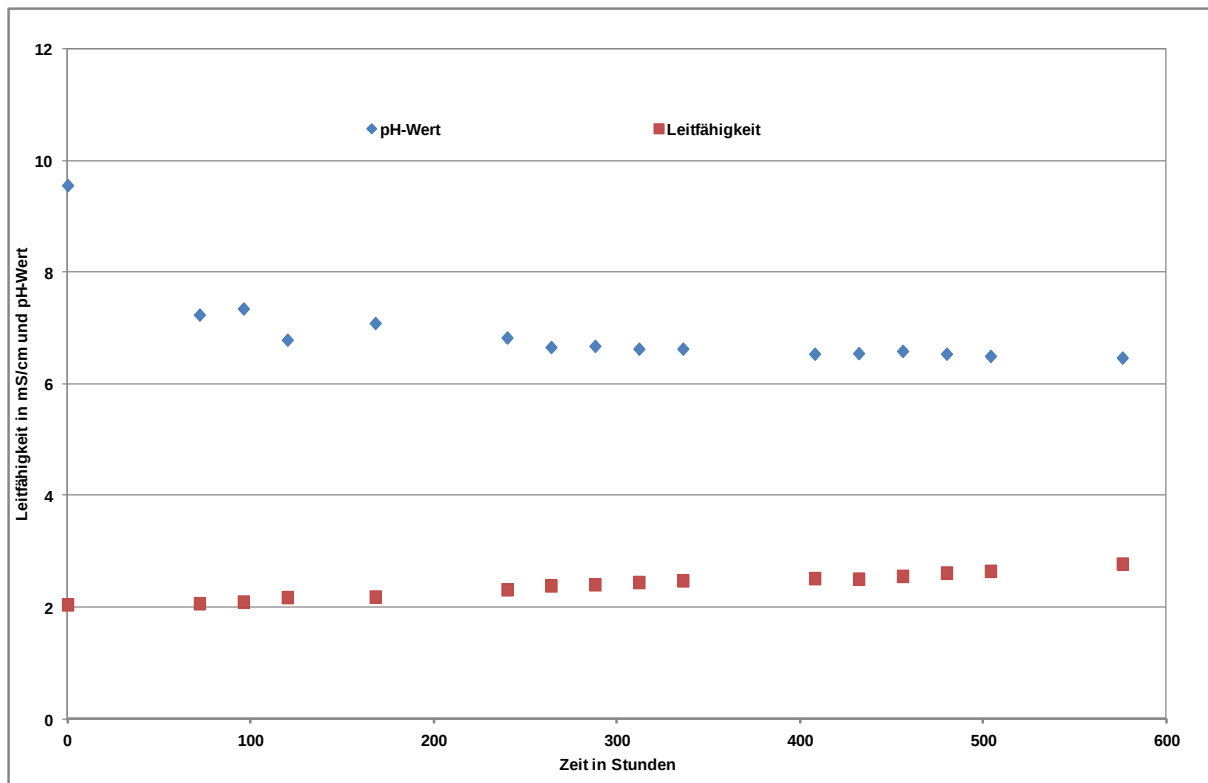


Abbildung 20: Entwicklung von pH-Wert und Leitfähigkeit in der Mittelkammer während der gesamten Versuchslaufzeit

In Abbildung 21 sind die Verläufe von Leitfähigkeit, pH-Wert und die Zunahme der Konzentration von Fe^{2+} -Ionen im Katholythen dargestellt. Der Verlauf der aufsummierten Fe^{2+} -Ionen-Konzentrationen zeigt einen konstanten Elektronenfluss von der Anode zur Kathode. Die Leitfähigkeit fiel im Verlauf des Versuches leicht ab, der pH-Wert war konstant.

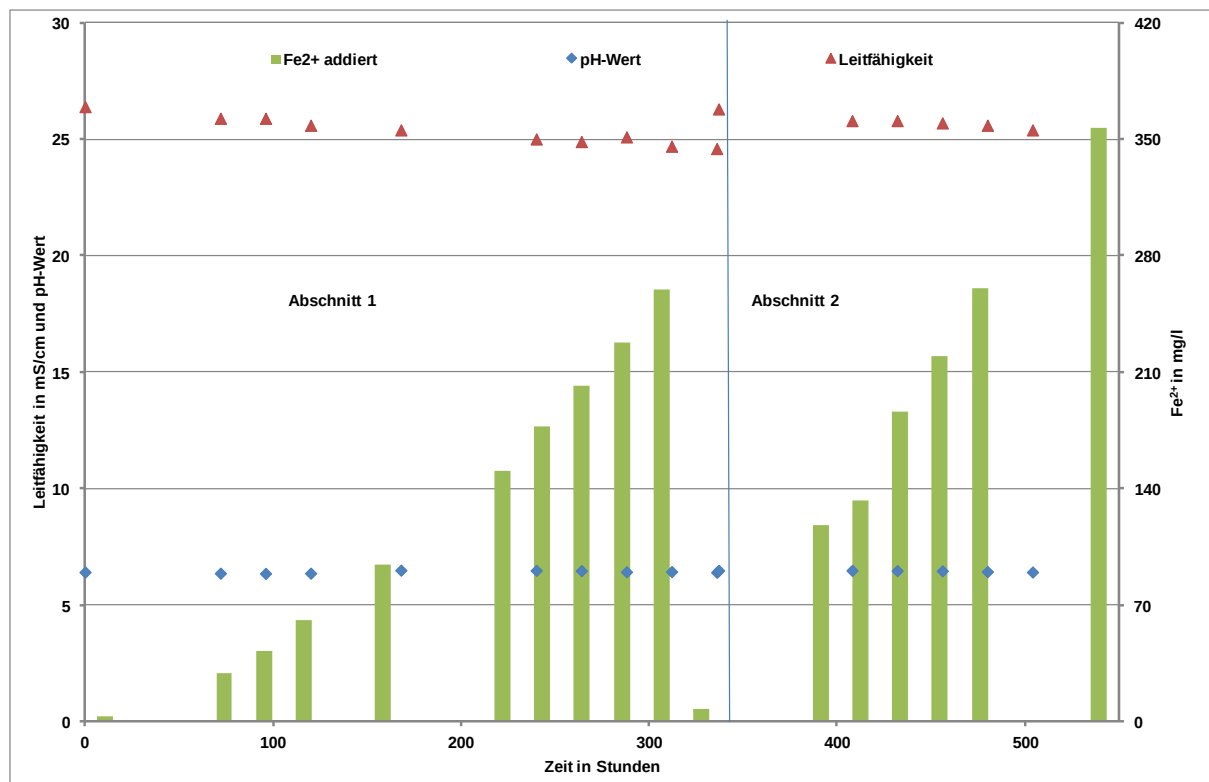


Abbildung 21: Verlauf von pH-Wert, Leitfähigkeit sowie Zunahme der Konzentration von Fe^{2+} -Ionen im Katholythen während der gesamten Versuchsdauer

6.5 Betrieb der Entsalzungszelle mit industriellen Wasserproben

Für die Versuche mit realem Wasser aus industriellen Prozessen wurden jeweils zwei Wasserproben aus drei verschiedenen Papierfabriken in Europa ausgewählt. Eine Wasserprobe stellte die Probe für zu entsalzende Mittelkammer, die zweite Wasserprobe diente als Substrat für die Biomasse in der Anodenkammer. Aufgrund der kleinen Abmessungen der Entsalzungszelle sowie der zu- und ablaufenden Pumpenschläuche wurden alle Wasserproben vor ihrem Einsatz in der Entsalzungszelle von Feststoffen befreit.

Die in der Anodenkammer eingesetzte Wasserprobe wurde je nach CSB-Reduktion im Verlauf des Versuches rezirkuliert und bei zu geringem CSB-Gehalt getauscht. Der Katholyth und das zu entsalzende Wasser in der Mittelkammer wurden während der gesamten Versuchslaufzeit zirkuliert. Probenahme von je 7,5 ml in allen drei Kammern wurde 5 Mal pro Woche durchgeführt.

6.5.1 Ergebnisse Fabrik A

Fabrik A produziert Feinpapier. Als Wasserprobe für die Anodenkammer wurde ein Klarfiltrat eingesetzt. Die zu entsalzende Wasserprobe war ein Frischwasser. Die analysierten Werte der beiden Wasserproben können Tabelle 8-32 und Tabelle 8-33 im Anhang entnommen werden.

In Abbildung 22 sind die aufgezeichnete Stromstärke und die Zunahme der Konzentration von Fe^{2+} -Ionen in der Kathodenkammer pro Versuchstag während des Betriebs der mikrobiellen Entsalzungszelle mit den Wasserproben von Fabrik A dargestellt. Der Versuch lief insgesamt 7 Tage.

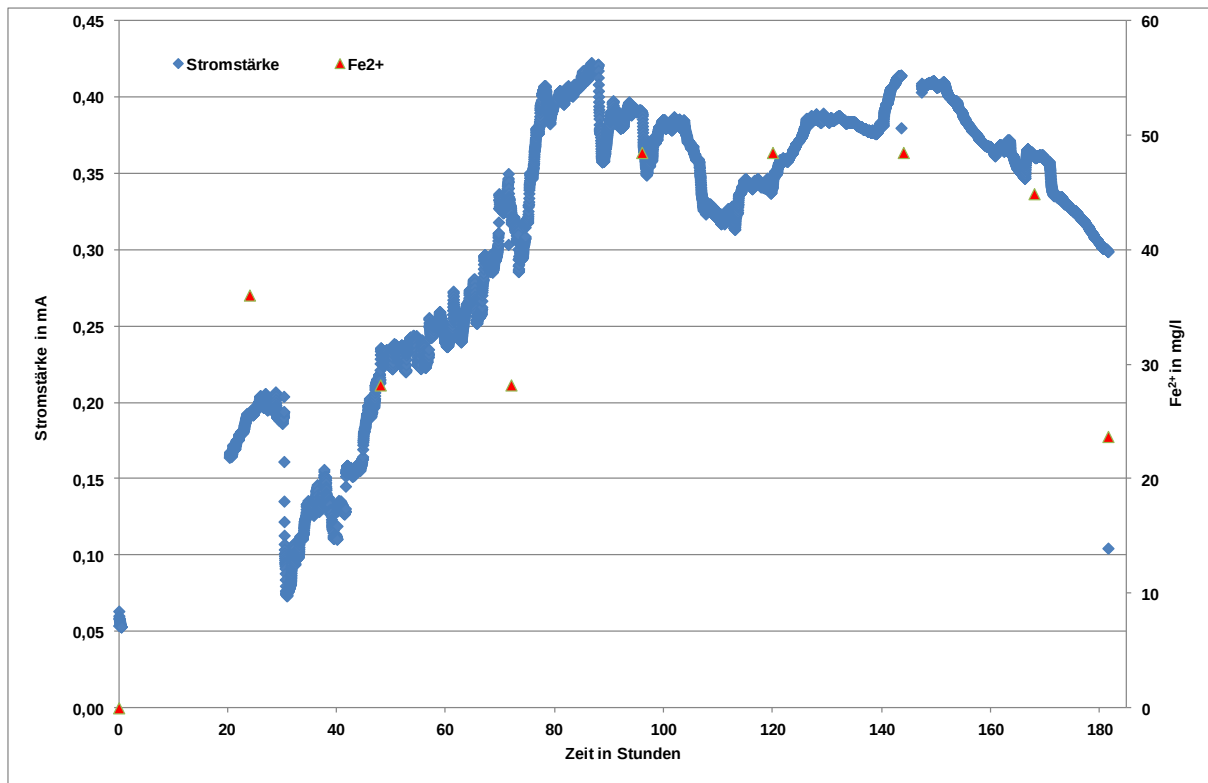


Abbildung 22: Stromstärke und Anstieg der Fe^{2+} -Ionen in der Kathodenkammer während des Betriebes der mikrobiellen Entsalzungszelle mit industriellen Wasserproben von Fabrik A

Die Stromstärkeaufzeichnung verläuft nicht gleichmäßig und weist einige Fehlstellen auf. Diese sind dem Messsystem geschuldet, das mitunter aufgrund von technischen Problemen nicht vollständig aufgezeichnet hat.

Die Zunahme an Konzentration von Fe^{2+} -Ionen pro Versuchstag zeigt einen anhaltenden Übergang von Elektronen von Anode zu Kathode. Da es sich beim Messen dieser Konzentration um eine Momentaufnahme aller 24 Stunden handelt, kann keine Aussage über die Regelmäßigkeit des Elektronenübergangs gemacht werden. Die Stromaufzeichnung legt nahe, dass kein gleichmäßiger Elektronentransport stattfand, wodurch sich auch der alternierende Verlauf der Stromstärke ergibt. Eine mögliche Erklärung dafür ist die im Verhältnis zur Biomasseoberfläche nur sehr kleine Fläche der Graphit-Anode und des Graphitvlieses. Dadurch wird nur ein Anteil der in der Anodenkammer tatsächlich generierten Elektronen abgefangen und weitertransportiert. Zwar besitzt das Graphitvlies eine große Oberfläche, allerdings durchdringen die Mikroorganismen das Vlies erst im Lauf des Versuches, so dass in einem 7-tägigen Versuch sehr wahrscheinlich nicht das volle Potenzial zur Elektronenübertragung genutzt wird. Unter Betrachtung dieses Aspektes könnte es Vorteile bringen, die elektronensammelnden Materialien vor ihrem Einbau in die Anodenkammer mit Mikroorganismen zu inkubieren und so eine Biofunktionalisierung der gesamten Vliesoberfläche zu erreichen. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung eines Materials mit größerer, offenporiger Struktur wie zum Beispiel Reticulated Vitreous Carbon (RVC), in das sich die Biomasse während des laufenden Zellenbetriebes sehr schnell und gut einfügt und somit eine möglichst intensive Elektronenübertragung ermöglicht.

In Abbildung 23 ist der Verlauf von Leitfähigkeit und pH-Werten im Klarfiltrat in der Anodenkammer dargestellt. Es sind zwei verschiedene Abschnitte eingetragen, da die Klarfiltrat-

Probe während des Versuches einmal getauscht wurde. Das Klarfiltrat wurde rezirkuliert bis ein kritisches CSB-Minimum unterschritten war oder ein Wochenende überbrückt werden musste. Die Leitfähigkeit verläuft schwach ansteigend durch die Aufnahme von Chlorid aus der Mittelkammer. Der pH-Wert des Klarfiltrates in der Anodenkammer steigt mit zunehmender Rezirkulationszeit ebenfalls leicht an. Dies ist vermutlich dem Verbrauch der im Klarfiltrat vorliegenden organischen Säuren geschuldet.

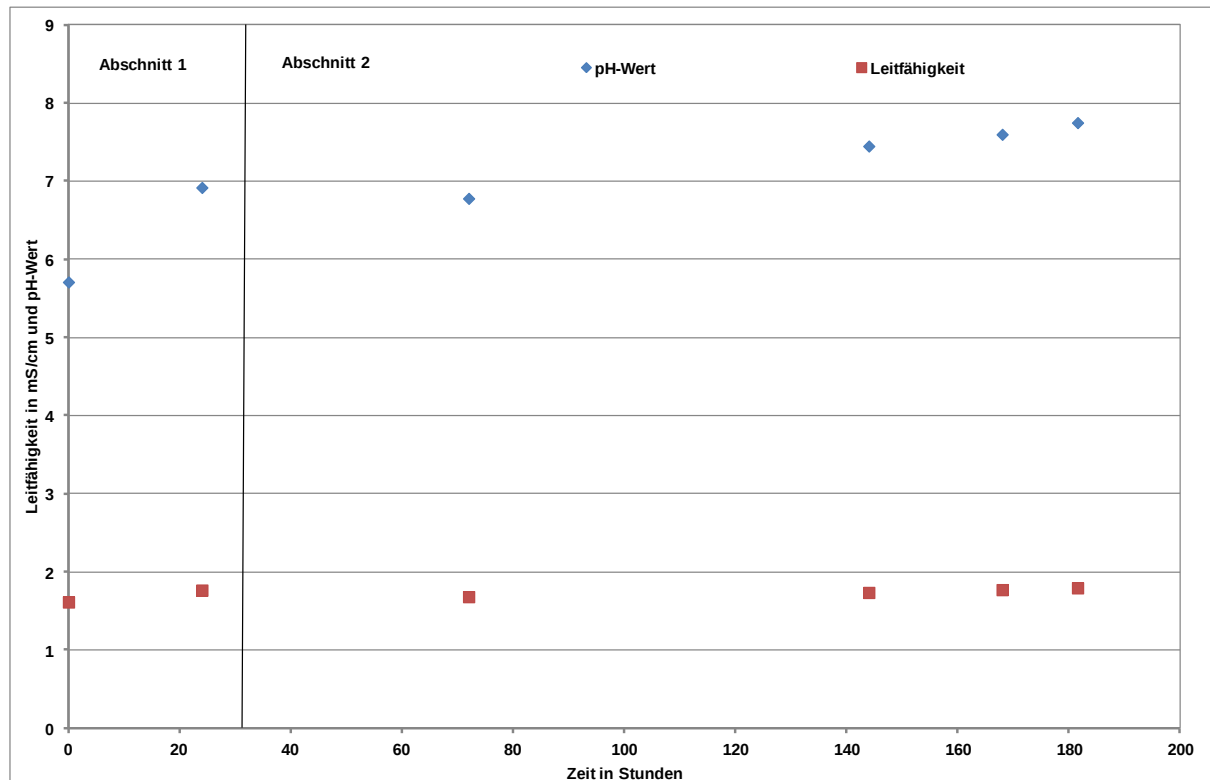


Abbildung 23: Verlauf der Leitfähigkeit und des pH-Wertes im Klarfiltrat aus Fabrik A in der Anodenkammer

Abbildung 24 zeigt die Verläufe von Chlorid-, Sulfat- und CSB-Konzentration im Klarfiltrat in der Anodenkammer während des gesamten Versuches. Es zeigte sich, dass innerhalb der beiden Abschnitte 1 und 2 insgesamt 1875 mg/l CSB abgebaut wurden.

In Abschnitt 1 reduzierte sich das Sulfat um 147 mg/l, in Abschnitt 2 um weitere 49 mg/l. Die Möglichkeiten zur Sulfat-Reduzierung bestehen einerseits in der Reduktion zu Schwefelwasserstoff und in der Bindung an die Anionenaustauschmembran. Das Sulfat-Ion kann die Membran aufgrund seiner Größe nicht passieren. Es wird vermutet, dass das Sulfat aufgrund seiner Zweiwertigkeit sehr schnell an die Anionenaustauschmembran wandert, dort bindet und im Verlauf des Versuches durch entsprechende Mikroorganismen reduziert wird.

In Abschnitt 1 sank die Chlorid-Konzentration innerhalb der ersten 24 Stunden zunächst stark ab, stieg dann aber nach 33 Stunden um 35 mg/l Chlorid im Vergleich zur Ausgangskonzentration an. In Abschnitt 2, nach dem Austausch des Klarfiltrates, sinkt das Niveau von Chlorid zunächst wieder leicht ab und steigt dann bis zum Ende des Versuches um 32 mg/l an. Da die Konzentration von Chlorid im Klarfiltrat in der Anodenkammer deutlich höher ist als in Mittelkammer mit Frischwasser und die mikrobielle Aktivität nicht sofort nach Befüllung der Zelle beginnt, diffundiert vermutlich zu Beginn des Versuches das Chlorid zur Anionenaustauschmembran und in die Mittelkammer. Erst mit einsetzendem Elektronenfluss durch den Beginn des Substratabbaus in der Anodenkammer werden negative geladene Ionen

aus der Mittelkammer entgegen dem Konzentrationsgefälle transportiert und der Chlorid-Gehalt in dem Klarfiltrat nimmt zu.

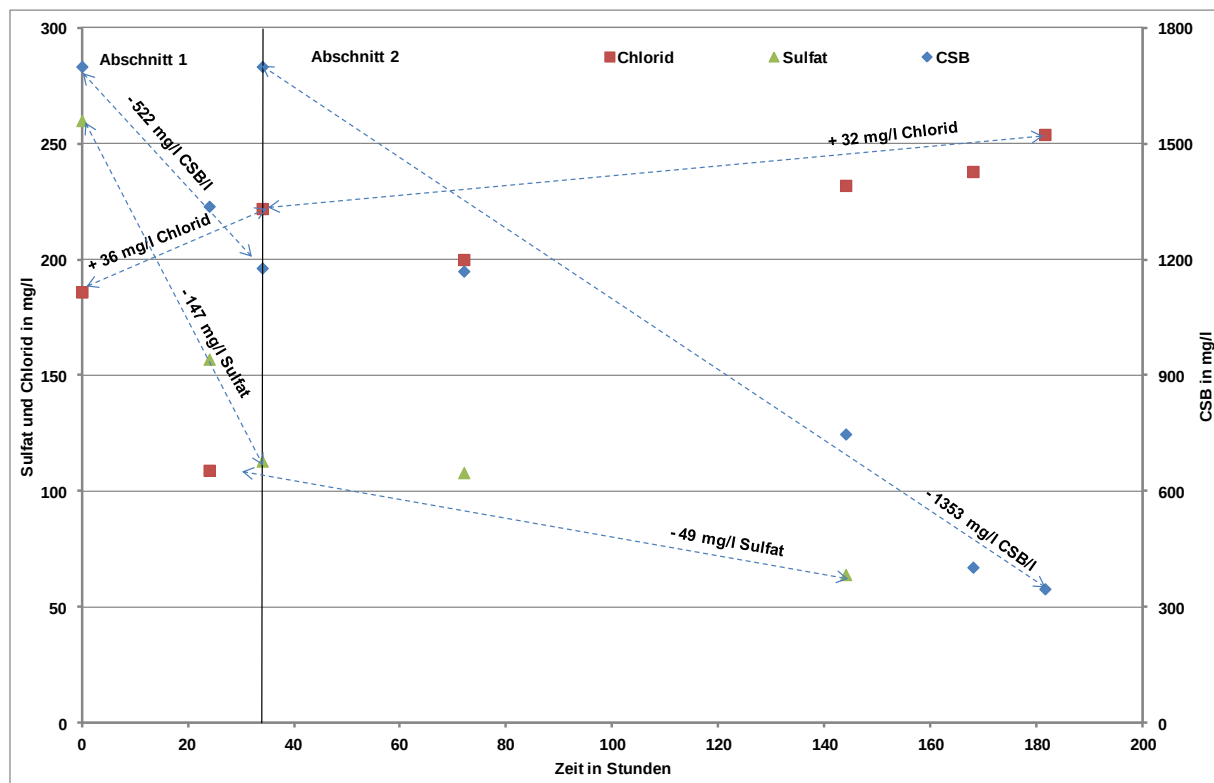


Abbildung 24: Chlorid-, Sulfat- und CSB-Konzentration im Klarfiltrat aus Fabrik A, das in der Anodenkammer rezirkuliert wurde

Die folgenden zwei Abbildung 25 und Abbildung 26 zeigen die Werte für das rezirkulierte Frischwasser in der Mittelkammer. Das Frischwasser wurde nicht getauscht, daher gibt es keine Abschnitte in der Darstellung. Insgesamt ging die Leitfähigkeit mit zunehmender Versuchsdauer kontinuierlich nach unten. Der pH-Wert des Frischwassers war über 75 % der Versuchsdauer nahezu konstant im neutralen Bereich. Erst nach 6 Tagen fällt der pH-Wert in den schwach sauren Bereich. Die Ursache ist vermutlich in der langen Rezirkulationszeit zu sehen. Da die Mittelkammer nur durch die Anionenaustauschmembran von der Anodenkammer getrennt ist, ist ein Übergang von organischen Säuren, die wiederum zum Absinken des pH-Wertes führen, denkbar.

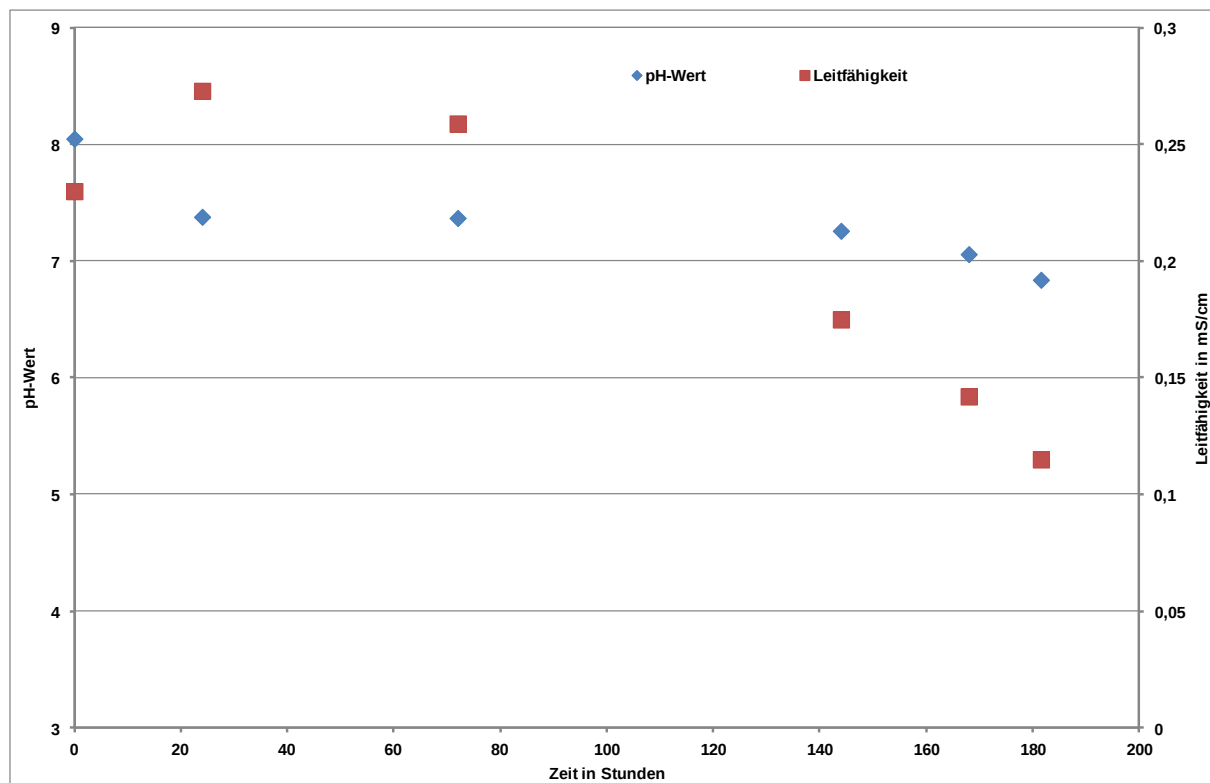


Abbildung 25: Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit im Frischwasser aus Fabrik A in der Mittelkammer

Die Konzentration von Sulfat-Ionen im Frischwasser, das in der Mittelkammer rezirkuliert wurde, sank im Lauf des Versuches von ursprünglich 27 mg/l kontinuierlich bis auf 6 mg/l. Da in der Anodenkammer kein Anstieg an Sulfat zu messen war, kann davon ausgegangen werden, dass das Sulfat an die Anionenaustauschmembran diffundiert ist. Im Fall einer Anwesenheit von entsprechenden sulfatreduzierenden Mikroorganismen besteht die Möglichkeit einer Reduktion des Sulfats an der Membran zu Schwefelwasserstoff, dies wurde aber in dem Versuch nicht näher beleuchtet.

Im Vergleich zum Sulfat stieg der Anteil an Chlorid-Ionen in der Mittelkammer zunächst von ursprünglich 20 mg/l auf fast 35 mg/l an. Das Chlorid stammt vermutlich aus der Anodenkammer. Werden die Abnahme an Chlorid in der Anodenkammer und der Zuwachs an Chlorid in der Mittelkammer innerhalb des ersten Versuchstages miteinander verglichen so kann festgestellt werden, dass es eine deutliche Differenz gibt. Vermutlich war die Anionenaustauschmembran auf der Seite der Anode sehr schnell mit Sulfat-Ionen besetzt, die einfach negativ geladenen Chlorid-Ionen wanderten entsprechend ihrer Ladung langsamer in Richtung der Membran und konnten möglicherweise nur partiell durch die Membran wandern, wodurch sich der deutlich geringere Zuwachs in der Anodenkammer erklären lässt. In der gesamten Versuchslaufzeit konnte der Chlorid-Gehalt in der Mittelkammer von zunächst 20 mg/l auf 7 mg/l gesenkt werden. Vergleichen mit den Zuwächsen in der Anodenkammer ergibt sich erneut eine Differenz. Das in der Anodenkammer aufgenommene Chlorid entstammt vermutlich sowohl der Mittelkammer als auch der, zu Beginn des Versuches mit NaCl konditionierten, Membran. Trotz mehrfacher Spülgänge mit dest. Wasser muss davon ausgegangen werden, dass die Membran noch Rückstände von NaCl enthielt. Neben Sulfat und Chlorid wurden noch 22 mg/l Calcium-Ionen aus der Mittelkammer entfernt.

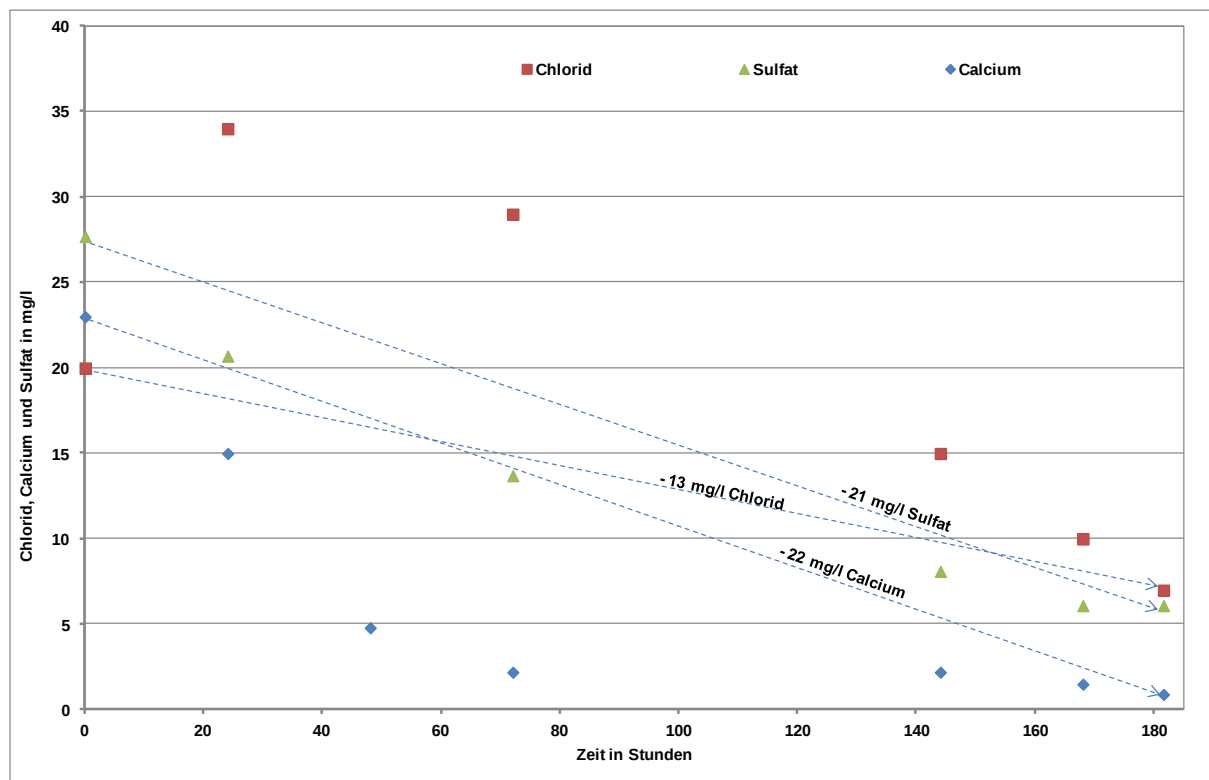


Abbildung 26: Verlauf der Chlorid-, Calcium- und Sulfat-Konzentrationen im Frischwasser aus Fabrik A in der Mittelkammer

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass mit feststofffreien Wasserproben aus Fabrik A das Frischwasser in der Mittelkammer erfolgreich von Calcium, Sulfat und Chlorid entsalzt werden konnte.

6.5.2 Ergebnisse Fabrik B

Fabrik B produziert Zeitungsdruckpapier. Als Wasserprobe für das Substrat zur Anodenkammer wurde der Zulauf zur Abwasserreinigungsanlage eingesetzt. Ein Oberflächenwasser wurde als Wasserprobe für die zu entsalzende Mittelkammer eingesetzt. Die jeweiligen Zusammensetzungen der Wasserproben können dem Anhang entnommen werden.

Aus Abbildung 27 können die Zunahme an Fe^{2+} -Ionen-Konzentration pro Versuchstag und der Verlauf der Stromstärke während des Versuches mit Wasserproben aus Fabrik B entnommen werden. Die Stromaufzeichnung konnte aus technischen Gründen nach 13 Tagen nicht weiter geführt werden, so dass ab Tag 14 nur noch die Messung der täglichen Fe^{2+} -Konzentration als Referenz für die Stromerzeugung durch die Mikroorganismen in der Anodenkammer diente. Insgesamt ist ersichtlich, dass die Stromstärke bzw. die Bildung von Fe^{2+} nicht auf einem konstanten Niveau verläuft sondern alterniert. Die Ursachen dafür wurden bereits unter 6.5.1 diskutiert.

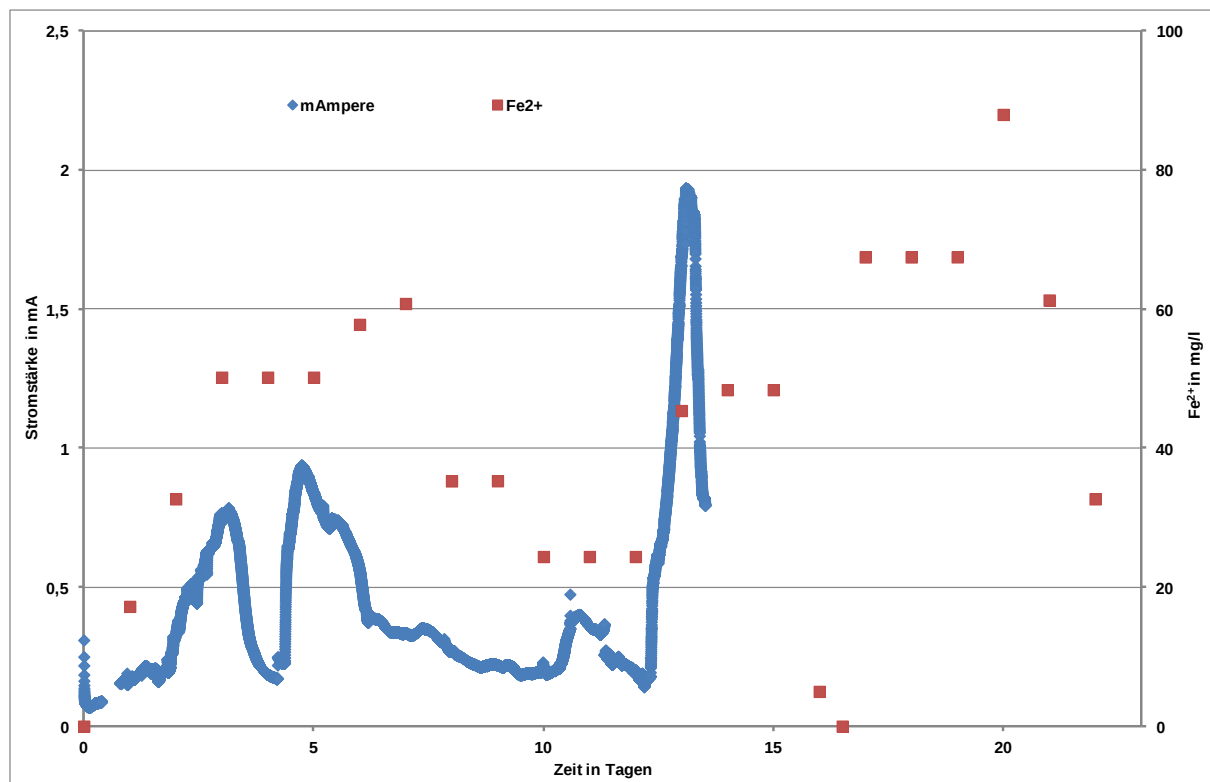


Abbildung 27: Verlauf von Stromstärke und tägliche Bildung von Fe²⁺-Ionen im Katholyth während der gesamten Versuchszeit mit Wasserproben aus Fabrik B

In Abbildung 28 und Abbildung 29 sind die Ergebnisse aus dem, in der Anodenkammer, eingesetzten Zulauf zur Abwasserreinigungsanlage von Fabrik B dargestellt. Die Wasserprobe für die Anodenkammer wurde in einer 1-l-Flasche als Batch angesetzt und solange rezirkuliert bis der CSB unter eine kritische Grenze sank oder ein längerer Zeitraum (Wochenende) überbrückt werden musste. Insgesamt betrug die Laufzeit des Versuches 23 Tage, innerhalb derer der Zulauf zur Anodenkammer 5 Mal erneuert wurde. Die Leitfähigkeit verändert sich in allen fünf Abschnitten nicht, der pH-Wert steigt in jedem Abschnitt leicht an, was auf den Verbrauch von organischen Säuren durch die, in der Anodenkammer anliegenden, Mikroorganismen zurückgeführt werden kann.

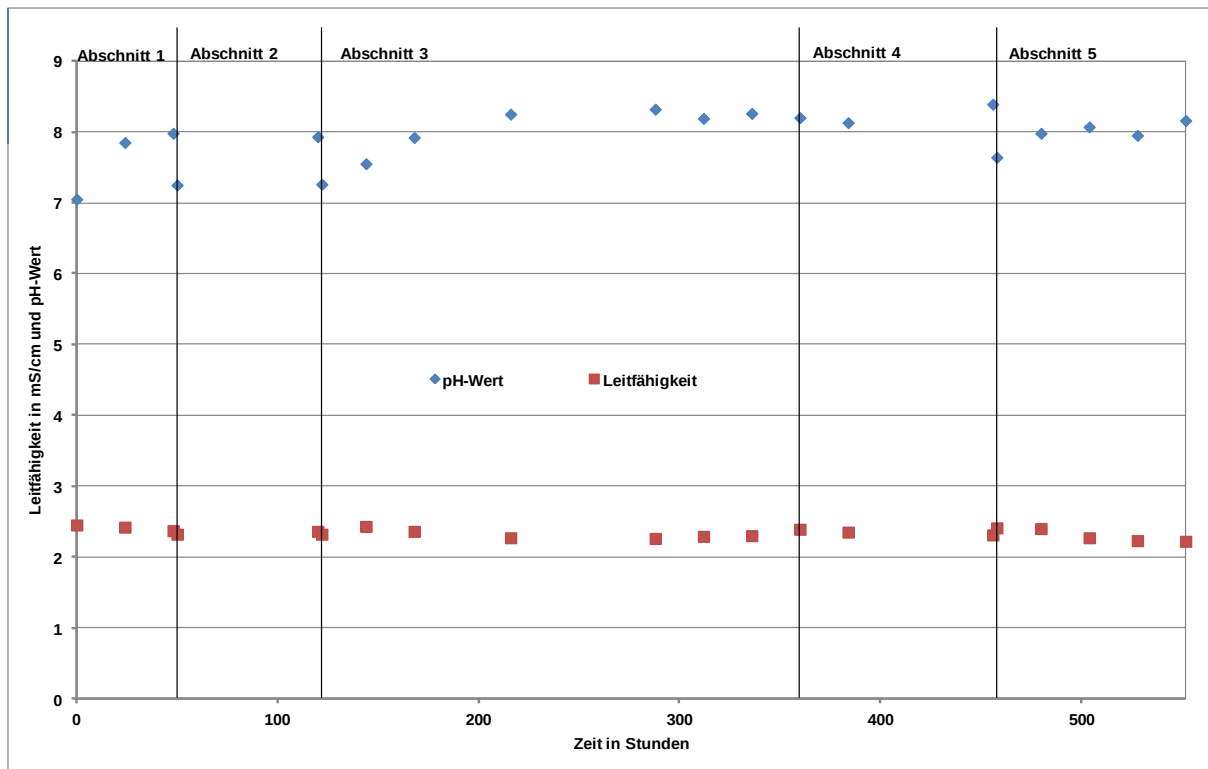


Abbildung 28: Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit des Abwassers aus Fabrik B in der Anodenkammer

Aus Abbildung 29 können die Verläufe von CSB, Chlorid und Sulfat entnommen werden. Im ersten Abschnitt werden Chlorid und Sulfat in der Anodenkammer zunächst reduziert. Dies kann vermutlich auf die Konzentrationsunterschiede hinsichtlich der beiden Ionen in der Anodenkammer im Vergleich zur Mittelkammer sowie die zunächst langsam beginnenden mikrobiologischen Abbauvorgänge in der Anodenkammer zurückgeführt werden. In allen folgenden Abschnitten werden Sulfat und Chlorid in die Anodenkammer aufgenommen.

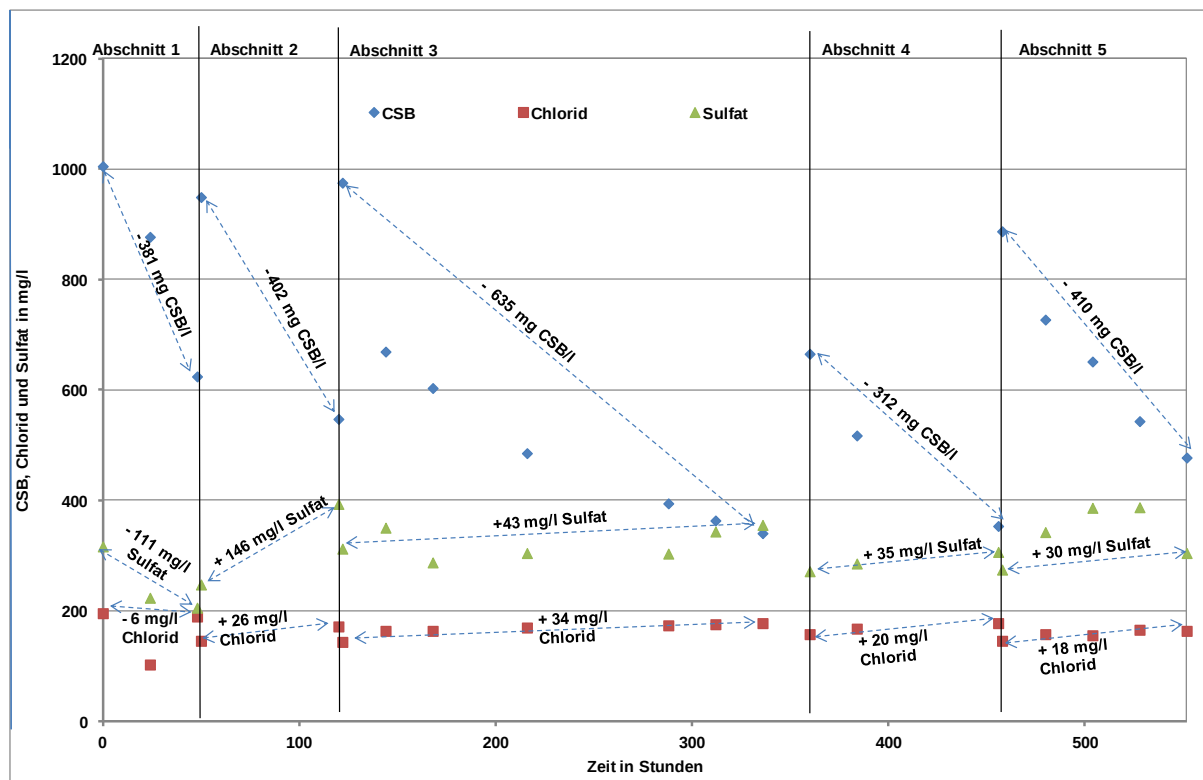


Abbildung 29: Verlauf von Sulfat-, Chlorid- und CSB-Gehalt im Abwasser aus Fabrik B in der Anodenkammer

Aus Abbildung 30 kann der Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit im Frischwasser in der Mittelkammer entnommen werden. Der pH-Wert verlief während des gesamten Versuches auf einem konstanten Niveau zwischen acht und neun. Die Leitfähigkeit sank mit ansteigender Versuchsdauer leicht ab. Dies ist vermutlich der Abnahme der Ionen im Frischwasser geschuldet.

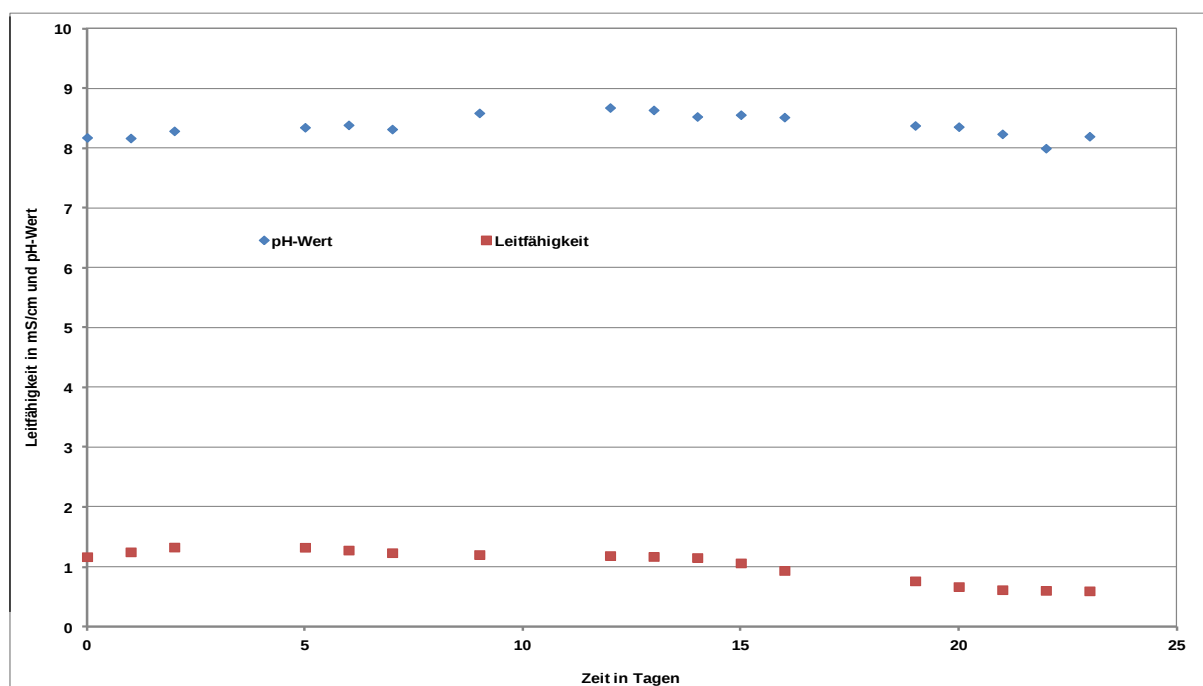


Abbildung 30: Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit des Frischwassers aus Fabrik B in der Mittelkammer

In Abbildung 31 ist der Verlauf von Sulfat-, Chlorid- und Natriumgehalt im Frischwasser während des Versuches dargestellt. Es zeigte sich, dass das Sulfat am schnellsten reduziert wurde. Innerhalb der ersten 7 Versuchstage wurden 176 mg/l Sulfat aus dem Frischwasser entfernt. Danach verlief der Sulfat-Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze. Es wird vermutet, dass das Sulfat aufgrund seiner Zweiwertigkeit sehr schnell an die Membranen diffundiert und dann langsamer hindurch wandert. Auf diese Weise kann der, im Vergleich sehr viel geringeren Anstieg des Sulfats in der Anodenkammer begründet werden. Da der Anstieg der Sulfat-Konzentration in allen 5 Abschnitten in Abbildung 29 präsent ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Sulfat auch bei nicht mehr bestimmbarer Konzentration in der Mittelkammer weiter ausgetragen wurde.

Die Chlorid-Reduktion in der Mittelkammer verlief im Vergleich zum Sulfat deutlich langsamer ab, was vermutlich der geringeren Wertigkeit des Chlorid-Ions geschuldet ist. Außerdem ist zunächst eine Zunahme von Chlorid-Ionen in der Mittelkammer zu beobachten. Diese sind zum einen wahrscheinlich aufgrund des herrschenden Konzentrationsunterschiedes aus der Anodenkammer in die Mittelkammer übergegangen, bis sich ein stabiler Elektronenfluss zwischen Anode und Kathode eingestellt hatte. Für diese Hypothese spricht die Abnahme an Chlorid-Ionen in der Anodenkammer innerhalb der ersten 24 h. Zum anderen besteht aber auch die Möglichkeit, dass das Chlorid aus der vor Beginn des Versuches konditionierten Membran ausgetreten ist. Insgesamt konnten 41 mg/l Chlorid während des Versuches aus der Mittelkammer entfernt werden.

Neben Sulfat und Chlorid konnten noch insgesamt 19 mg/l Natrium und 174 mg/l Calcium aus der Mittelkammer entfernt werden. Das zweiwertige Calcium wurde dabei deutlich schneller aus der Mittelkammer entfernt als das einwertige Natrium-Ion.

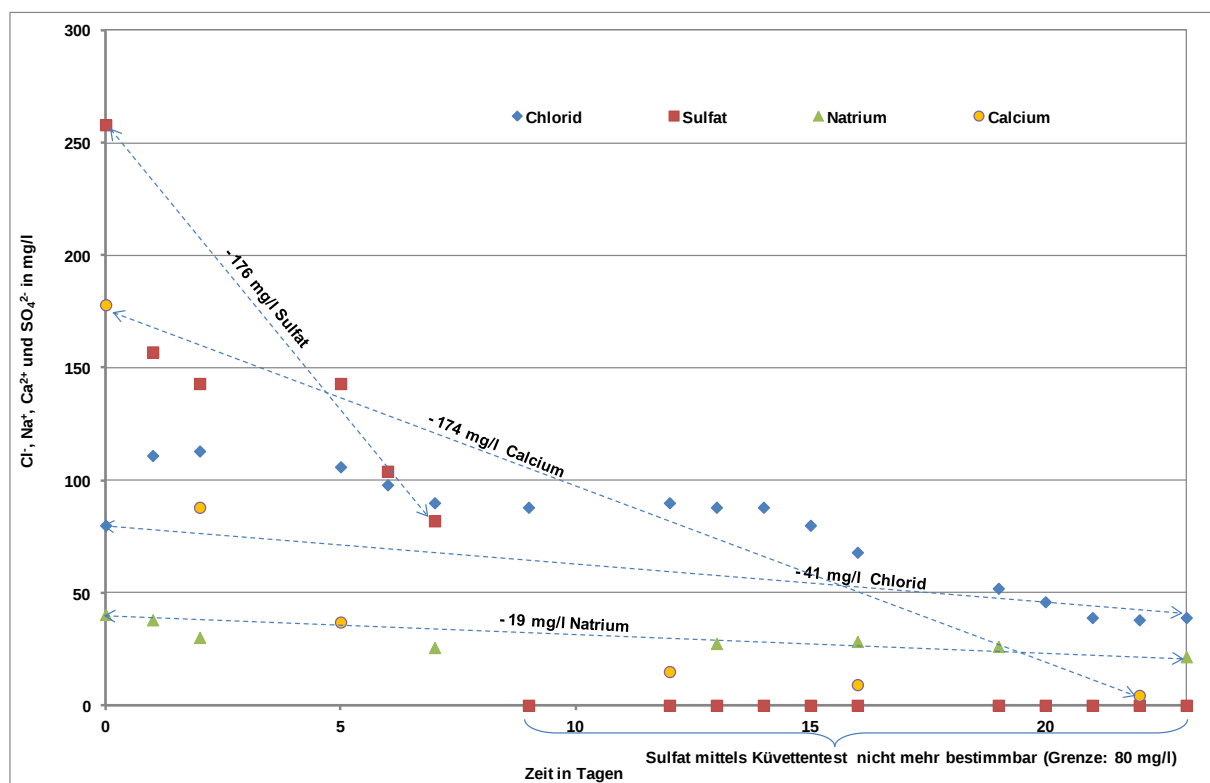


Abbildung 31: Verlauf von Sulfat-, Chlorid- und Natriumgehalt im Frischwasser aus Fabrik B in der Mittelkammer

Abbildung 32 gibt die Entwicklung von pH-Wert, Leitfähigkeit und der Fe^{2+} -Konzentration im Katholythen wieder. Der Katholyth wurde während des gesamten Versuches dreimal getauscht, da die Fe^{3+} -Konzentration zu niedrig war. Dies wurde mit den drei eingezeichneten Abschnitten markiert. Der pH-Wert blieb in allen drei Abschnitten konstant. Die Leitfähigkeit verringerte sich mit zunehmender Versuchsdauer leicht nach unten. Insgesamt wurden im ersten Abschnitt fast 600 mg/l Fe^{2+} gebildet. In Abschnitt zwei wurden knapp 400 mg/l Fe^{2+} gebildet und in Abschnitt 3 noch etwa 50 mg/l. Der Anstieg der Fe^{2+} -Konzentration (hier aufsummiert dargestellt) verläuft kontinuierlich, was für einen konstanten Elektronenfluss zwischen Anode und Kathode spricht.

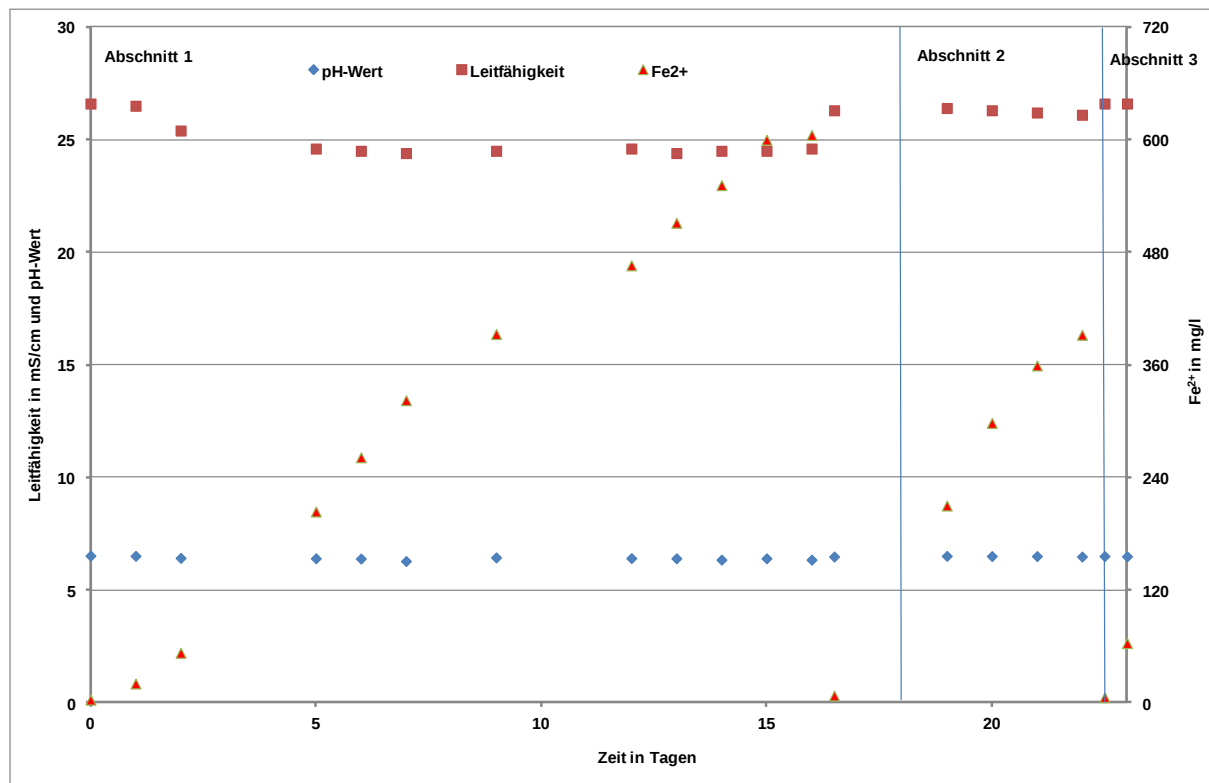


Abbildung 32: Entwicklung der Fe^{2+} -Ionen in der Kathodenkammer sowie Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit im Katholythen

6.5.3 Ergebnisse Fabrik C

Fabrik C produziert Magazin- und Büropapiere. Als Wasserprobe für das Substrat zur Anodenkammer wurde der Ablauf einer Mikroflotation eingesetzt. Ein Oberflächenwasser wurde als Wasserprobe für die zu entsalzende Mittelkammer eingesetzt. Die jeweiligen Zusammensetzungen der Wasserproben können dem Anhang entnommen werden.

In Abbildung 33 sind der Verlauf der Stromstärke und die Bildung von Fe^{2+} im Katholythen während des Versuches mit den Wasserproben aus Fabrik C dargestellt. Es sind zwei verschiedene Abschnitte erkennbar, da der Katholyth einmal während der Laufzeit getauscht wurde. Der Verlauf der Fe^{2+} -Bildung pro Tag sowie die aufgezeichnete Stromstärke zeigen keinen kontinuierlichen Verlauf sondern deutliche Schwankungen über den gesamten Versuchszeitraum. Die Ursachen sind bereits in vorangegangenen Abschnitten diskutiert worden. Darüber hinaus sind einige Unterbrechungen der Stromstärke erkennbar. Diese sind auf Aussetzer in der Stromstärkenaufzeichnung zurückzuführen.

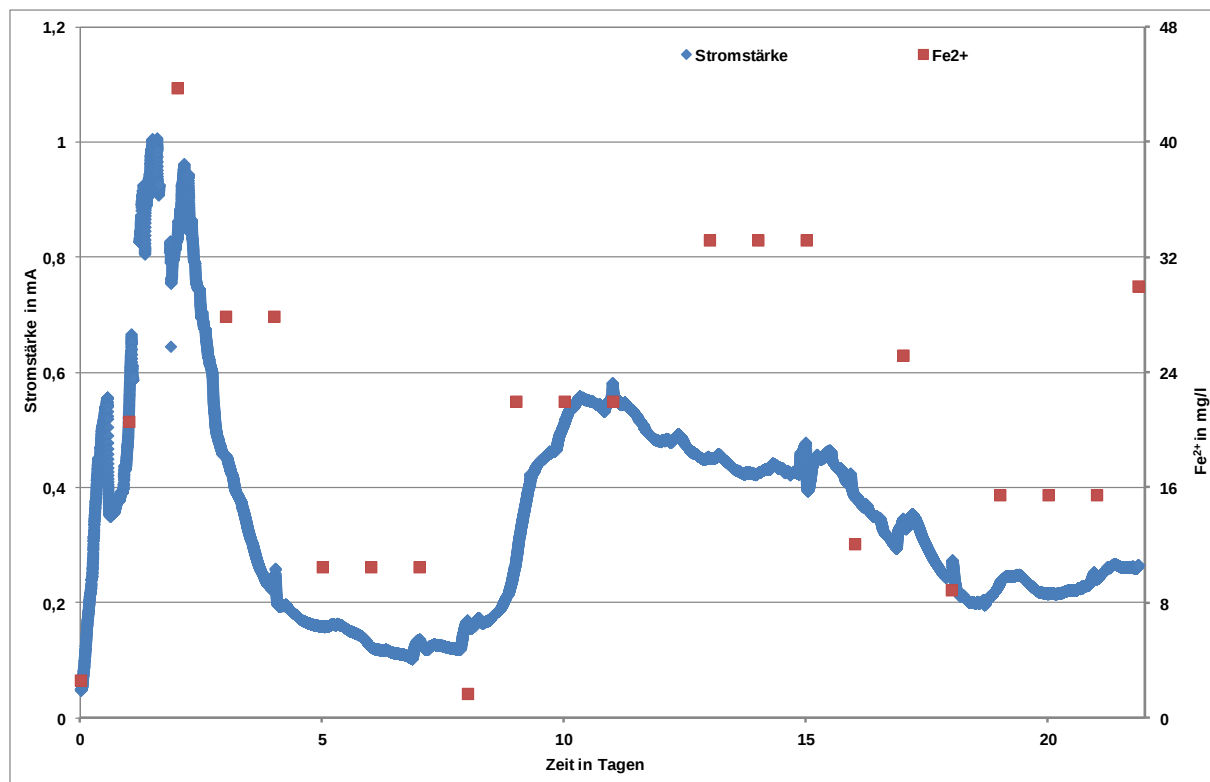


Abbildung 33: Verlauf der Stromstärke und Zunahme von Fe²⁺-Ionen in der Kathodenkammer während des gesamten Versuches von Fabrik C

In Abbildung 34 wird der Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit in der Anodenkammer dargestellt. Da das Substrat während des Versuches einmal ausgetauscht wurde, sind zwei Abschnitte in das Diagramm eingetragen. Die Leitfähigkeit steigt in beiden Abschnitten im Versuchsverlauf leicht an. Dies kann vermutlich auf die Aufnahme der Ionen aus der Mittelkammer zurückgeführt werden. Der pH-Wert des Zulaufes zur Mikroflotation in der Anodenkammer fällt kurz nach Beginn der jeweiligen Abschnitte durch Bildung von organischen Säuren in den sauren Bereich. Mit dem Verbrauch der Säuren durch die Mikroorganismen in der Anodenkammer steigt der pH-Wert innerhalb des jeweiligen Abschnittes wieder an bis zum neutralen Bereich.

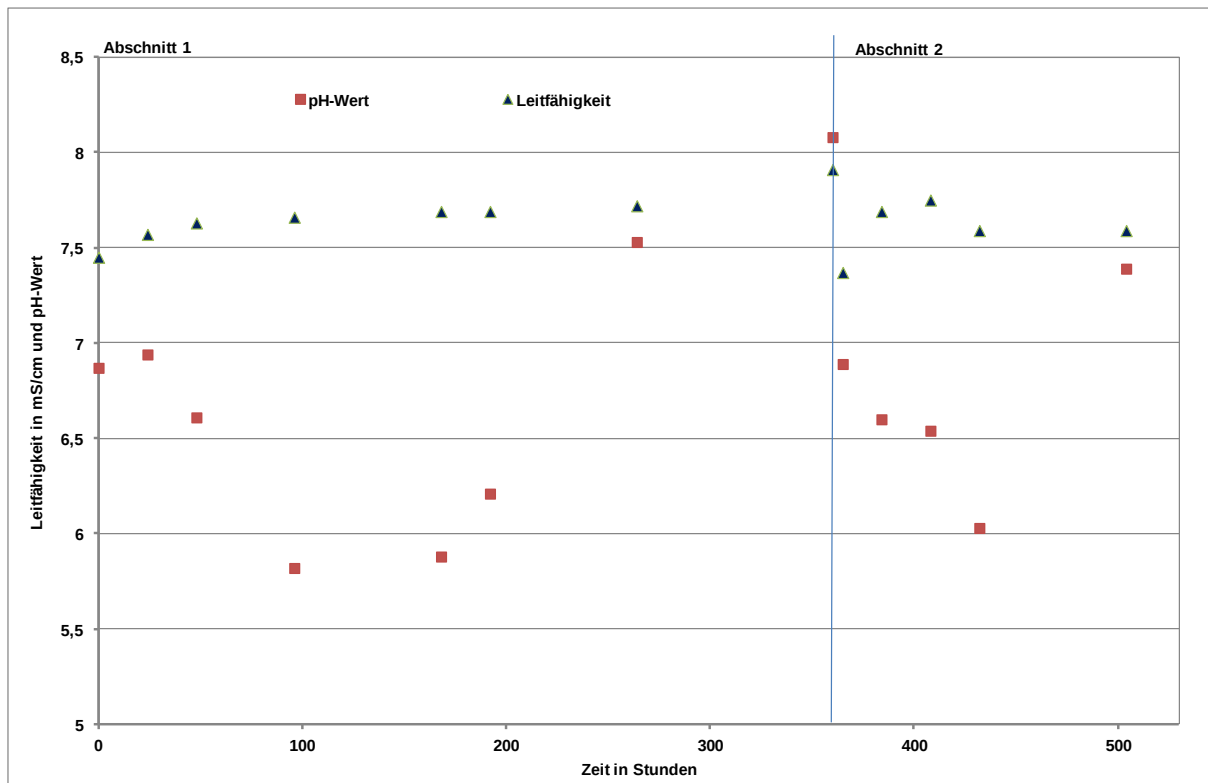


Abbildung 34: Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit in der Anodenkammer während des gesamten Versuchs mit Wasserproben aus Fabrik C

Abbildung 35 zeigt den CSB-Abbau und die Chlorid-Aufnahme in die Anodenkammer. In beiden Abschnitten sind deutliche CSB-Reduktionen erkennbar. Insgesamt werden in beiden Abschnitten fast 7000 mg/l CSB abgebaut. Gleichzeitig findet eine sehr gut messbare Aufnahme von Chlorid in das Substrat in der Anodenkammer statt. Insgesamt werden über den gesamten Versuchszeitraum 190 mg/l Chlorid aufgenommen.

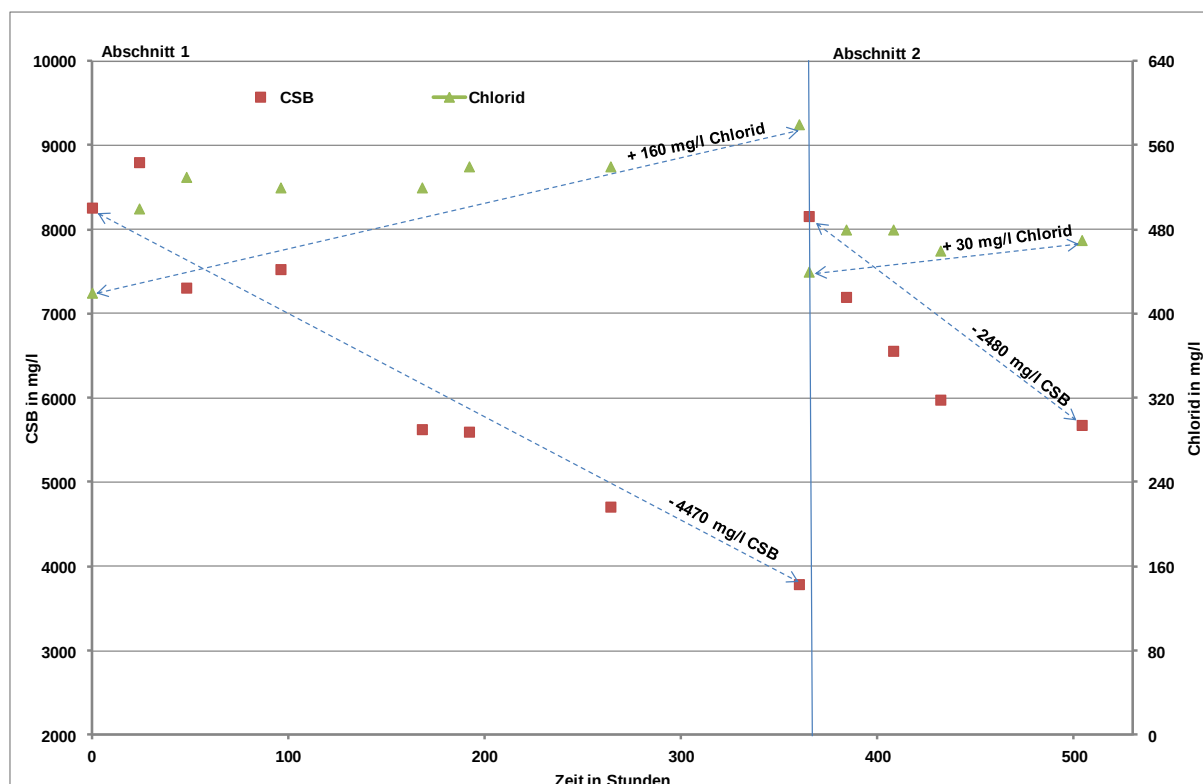


Abbildung 35: Verlauf der CSB-Reduktion und der Chlorid-Aufnahme in der Anodenkammer während des gesamten Versuchs mit Wasserproben aus Fabrik C

Das in der Mittelkammer eingesetzte Oberflächenwasser aus Fabrik C wurde über den gesamten Versuchszeitraum in der Mittelkammer zirkuliert. In Abbildung 36 sind pH-Wert und Leitfähigkeit in der Mittelkammer dargestellt. Der pH-Wert bewegte sich über den gesamten Versuchszeitraum im neutralen Bereich. Auch die Leitfähigkeit lag meistens im Bereich zwischen 0,7 und 0,8 mS/cm.

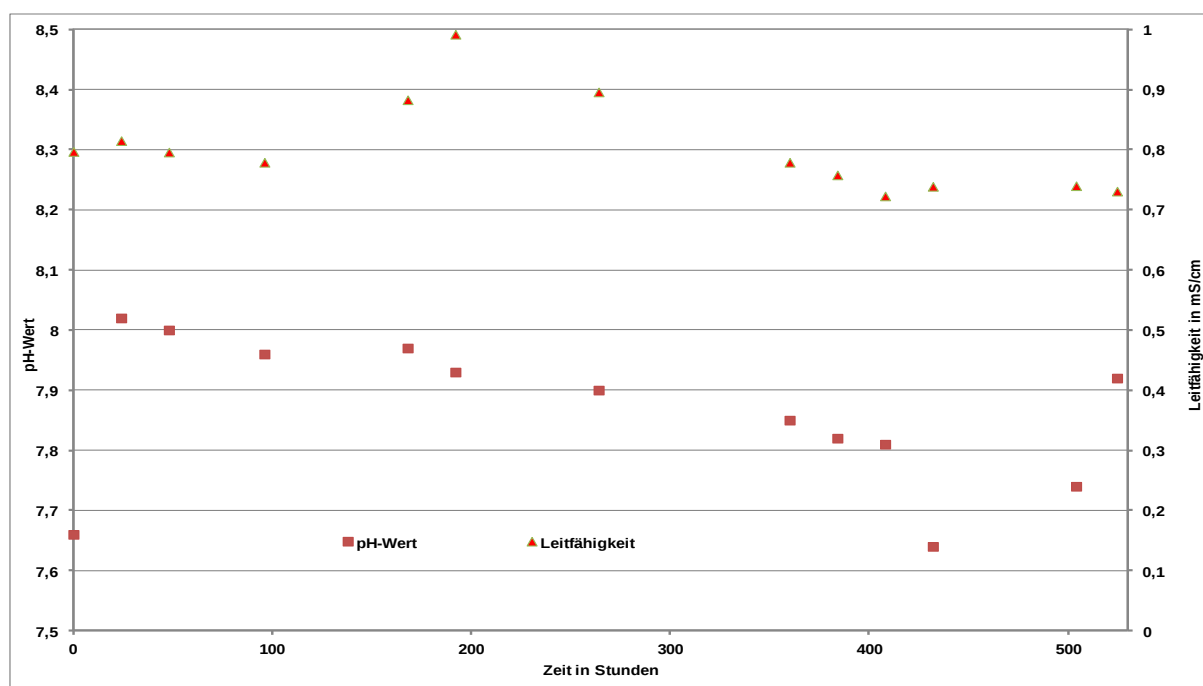


Abbildung 36: Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit im Oberflächenwasser aus Fabrik C, das während des gesamten Versuchszeitraumes in der Mittelkammer zirkuliert wurde

Der Verlauf des Chlorid-, Sulfat- und Natrium-Gehaltes in der Mittelkammer ist in Abbildung 37 dargestellt. Innerhalb der gesamten Versuchszeit konnten 38 mg/l Natrium, mehr als 32 mg/l Sulfat und 24 mg/l Chlorid aus der Wasserprobe in der Mittelkammer entfernt werden. Aufgrund seiner zweifachen negativen Ladung wurde das Sulfat sehr schnell entfernt. Der Anteil an Chlorid stieg dagegen in der ersten Hälfte der Versuchszeit an und fiel erst danach langsam unter das Niveau des Wassers zu Versuchsbeginn. Eine mögliche Eintragsquelle ist das Chlorid aus der Anodenkammer, da der Chlorid-Anteil der Wasserprobe mit 400 mg/l deutlich höher war als in der Mittelkammer. Da aber der Chlorid-Anteil in der Anodenkammer auch ansteigt ist es wahrscheinlicher, dass das zusätzliche Chlorid aus den vor Versuchsbeginn konditionierten Membranen austritt.

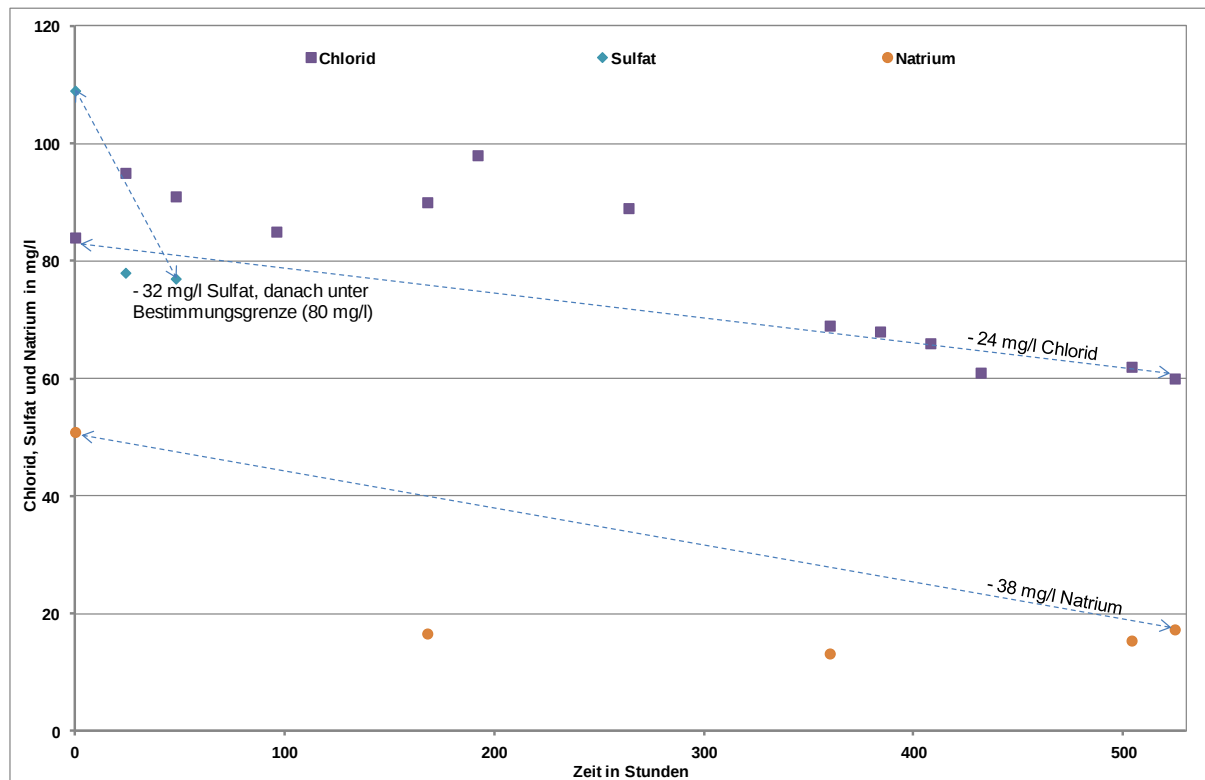


Abbildung 37: Reduktion von Chlorid-, Natrium- und Sulfat-Ionen im Oberflächenwasser aus Fabrik C, das während des gesamten Versuchszeitraumes in der Mittelkammer zirkuliert wurde

Abbildung 38 zeigt den Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit des Katholythen in der Kathodenkammer. Beide verlaufen gleichbleibend über den gesamten Versuchszeitraum. Der Anstieg der Fe^{2+} -Konzentration zeigt die Elektronenaufnahme in der Kathodenkammer. Die ausführliche Stromstärkeaufzeichnung findet sich in Abbildung 33.

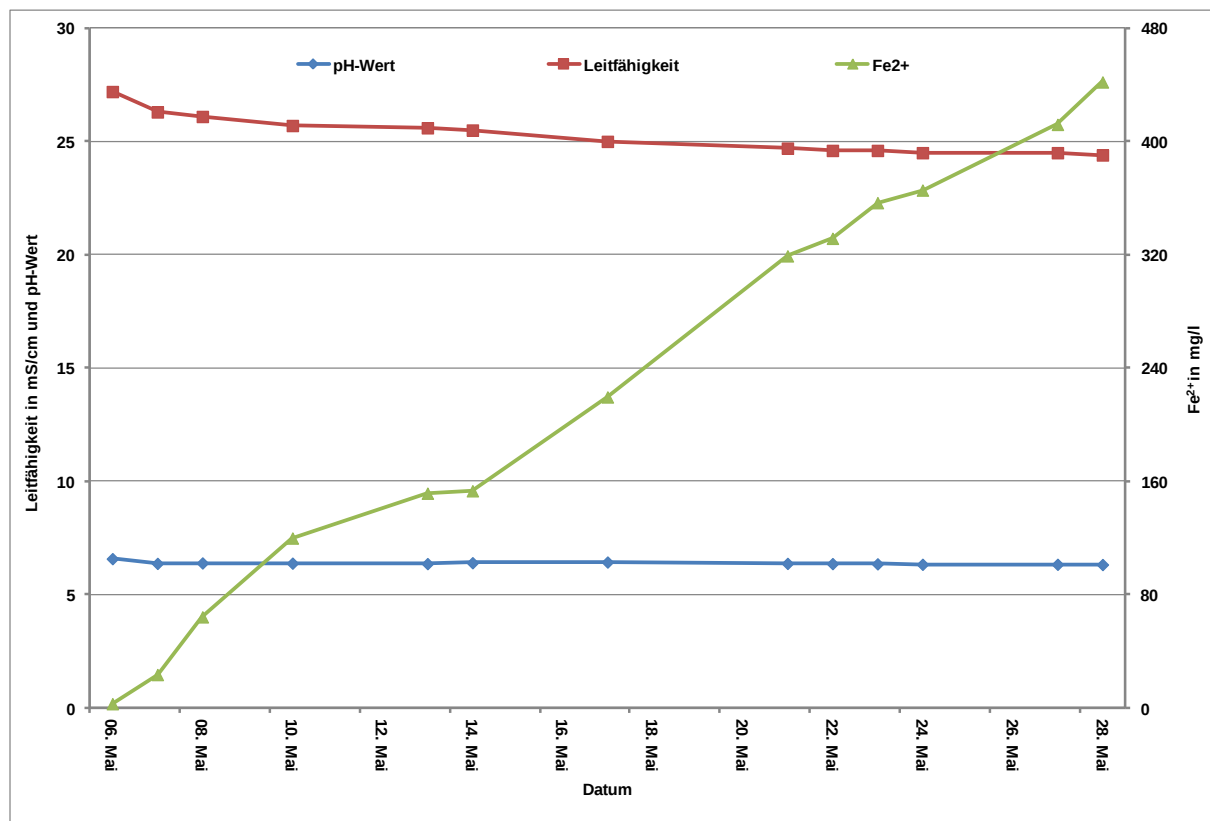


Abbildung 38: Verlauf von pH-Wert, Leitfähigkeit und Konzentration von Fe²⁺ im Katholythen während des gesamten Versuchszeitraumes mit Wasserproben aus Fabrik C

6.5.4 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit industriellen Wasserproben

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine mikrobielle Entsalzungszelle geeignet ist, industrielle Wasserproben zu entsalzen, nachdem diese von Feststoffen befreit wurden. Die Überprüfung zur Eignung der Zelle hinsichtlich feststoffhaltiger Wasserproben muss in einem Folgeforschungsvorhaben näher untersucht werden.

Auch die Verwendung von feststofffreien industriellen Wasserproben zur Versorgung der Mikroorganismen in der Anodenkammer ist gut durchführbar. Aus Tabelle 6-5 können zur besseren Vergleichbarkeit einzelne Ergebnisse zu verschiedenen Parametern aus den Versuchen zur Entsalzung von industriellen Wasserproben entnommen werden. Die ursprünglichen Parameter aller industrieller Wasserproben vor ihrem Einsatz in der mikrobiellen Entsalzungszelle können Tabelle 8-32 und Tabelle 8-33 im Anhang entnommen werden.

Tabelle 6-5: Vergleich einzelner Ergebnisse aus den Versuchen zur Entsalzung von industriellen Wasserproben

Parameter	Fabrik A	Fabrik B	Fabrik C
CSB-Konzentration in Anodenkammer zu Beginn	1200 mg/l	1200 mg/l	6500 mg/l
CSB-Reduktion pro Tag in der Anodenkammer	249 mg/l	93 mg/l	332 mg/l
Fe ²⁺ -Zuwachs pro Tag in Kathodenkammer	34 mg/l	40 mg/l	21 mg/l
SO ₄ ²⁻ -Reduktion in der Mittelkammer pro Tag	3 mg/l	25 mg/l	16 mg/l
Cl ⁻ -Reduktion in der Mittelkammer pro Tag	2 mg/l	2 mg/l	1 mg/l
Na ⁺ -Reduktion in der Mittelkammer pro Tag	-	1 mg/l	2 mg/l
Ca ²⁺ -Reduktion in der Mittelkammer pro Tag	3 mg/l	8 mg/l	-

In allen drei Versuchen mit industriellen Wasserproben kamen in der Mittelkammer Frischwasserproben zum Einsatz. Diese zeichneten sich aus durch relativ geringe Konzentrationen von Ionen wie Chlorid, Calcium, Sulfat und Natrium. In der Anodenkammer kamen CSB-reiche Wasserproben, wie z. B. der Zulauf zur Kläranlage, der Ablauf einer Mikroflotation oder ein Klarfiltrat, zum Einsatz. Diese Wasserproben enthielten neben dem CSB auch höhere Konzentrationen der bereits genannten Ionen. Die Entsalzung der Frischwasserproben fand daher entgegen eines deutlichen Konzentrationsgefälles statt. Am stärksten mit Ionen belastet, war der Ablauf der Mikroflotation von Fabrik C. Das Klarfiltrat und der Zulauf zur Kläranlage aus Fabrik A bzw. B waren in ihrer Ionen-Konzentration deutlich geringer und auch in einem gut vergleichbaren Bereich. Werden die Ergebnisse in Tabelle 6-5 miteinander verglichen, kann festgestellt werden, dass es deutliche Unterschiede in der täglichen Fe²⁺-Bildung und damit auch der Stromstärke gab. Die Zellen mit den beiden, im CSB niedriger dosierten Wasserproben in der Anodenkammer, zeigten mit 34 mg/l bzw. 40 mg/l eine höhere Elektronenübertragung als die Zelle mit der zu Beginn des Versuches sehr hohen CSB-Fracht. Im Hinblick auf die CSB-Reduktion pro Tag wird allerdings deutlich, dass die Elektronenübertragung vermutlich nicht durch die Wasserbeschaffenheit sondern eher durch zellenbedingte Eigenschaften wie z. B. Anordnung des Graphitvlies, der Anode und der Biomasse in der Anodenkammer beeinflusst wird.

Bei der Reduktion der einwertigen und zweiwertigen Ionen in der Mittelkammer zeigte sich, dass die Wertigkeit eines Ions sich auf der Reduktionsgeschwindigkeit positiv auswirkt. So konnte gezeigt werden, dass sich in einer Wasserprobe mit nahezu gleichverteilten Verhältnissen von einwertigen und zweiwertigen Ionen eine ähnliche Reduktionsgeschwindigkeit für alle Ionen ergibt (siehe Fabrik A). Kommt allerdings, wie bei der Wasserprobe von Fabrik B, ein höherwertiges Ion wie z.B. Sulfat in deutlich höherer Konzentration vor als z.B. Chlorid so verschiebt sich des Gleichgewicht der Reduktionsgeschwindigkeit zu Gunsten des höherwertigen Ions. Zusätzlich muss noch erwähnt werden, dass die hohen Raten zur Reduzierung von Sulfat sich messbedingt erhöhen, weil die Sulfat-Konzentration nur bis zu einer Minimalkonzentration von 80 mg/l bestimmt werden konnte. Der Abtransport der Ionen aus der Mittelkammer findet aber nicht linear statt sondern verläuft mit abnehmender Konzentration in der Mittelkammer asymptotisch. Daher stammen die Ergebnisse zur Verminderung des Sul-

fats in der Mittelkammer aus dem ersten Drittel des Versuches, in dem Sulfat sehr schnell aus der Mittelkammer entfernt wurde (siehe Abbildung 31 und 37), ergeben. Daher ist die Reduktion von Calcium (berechnet aus der Reduktion über die gesamte Versuchsdauer) im Wasser von Fabrik B deutlich geringer als die Sulfat-Reduktion obwohl es sich bei beiden um zweiwertige Ionen handelt.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass sich alle drei industriellen Wasserproben in der Mittelkammer gut zur Entsalzung eigneten. Auch die Wasserproben in der Anodenkammer waren zur Substratversorgung der Mikroorganismen und zur Aufnahme der Ionen aus der Mittelkammer geeignet. Optimierungspotenzial besteht vor allem in der Effizienz des Verfahrens, da in den gezeigten Versuchen pro Tag nur sehr niedrige Ionen-Konzentrationen entsalzt werden konnten. Vorschläge diesbezüglich werden in Abschnitt 7 detailliert ausgeführt und diskutiert. Darüber hinaus soll die Überprüfung von höher belasteten Wasserproben wie z.B. ein faserbelastetes Prozesswasser in einem nachfolgenden Forschungsvorhaben untersucht und evaluiert werden.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Zusammenfassend konnte im Projekt INFOR 157 festgestellt werden, dass sich das Prinzip der mikrobiellen Entsalzung im Labormaßstab sowohl mit Modellwasserproben als auch mit feststofffreien Industriewasserproben umsetzen lässt. Die Entsalzung von Sulfat- Chlorid-, Natrium- und Calcium-Ionen konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Es zeigte sich dabei, dass die Entsalzung von zweiwertigen Ionen deutlich schneller verläuft als die einwertigen Ionen.

Insgesamt betrachtet konnte beim Einsatz von realen Wasserproben maximal eine Stromstärke von 2 mA gemessen werden. Mögliche Veränderungen hinsichtlich einer besseren Elektronenübertragung sind die elektronenleitenden Materialien sowie die generelle Gestaltung der Anodenkammer als eine Kombination aus Anode, Elektronenleiter und Biomasse zu überdenken und zu optimieren. Die Verwendung von losem Graphitpulver als Elektronensammelmaterial erwies sich als ungeeignet. Der Einsatz von fixiertem Graphit in Form eines textilen Vlieses erwies sich als deutlich bessere Wahl für die Anodenkammer, da ein Austrag des Graphits aus der Anodenkammer vermieden wird. Nachteilig am Vlies ist seine kompakte Struktur, die für Pelletbiomasse nur langsam zu besiedeln war. Aufgrund der vorliegenden Erfahrungen mit den beiden Graphitmaterialien wird vorgeschlagen für weiterführende Versuche ein Material zu verwenden, das sich in der Anodenkammer ubiquitär verteilt und eine grobporige offene Struktur besitzt. Ein Beispiel für ein solches Material ist Reticulated Vitreous Carbon (RVC).

Der Einsatz des Ferrocyanid-Katholythen war für die Arbeiten im Labormaßstab und unter den gegebenen Bedingungen sehr gut geeignet. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar und der Umgang mit dem System erwies sich als leicht. Da die Entsalzungszelle unter den untersuchten Bedingungen mit hoher Wahrscheinlichkeit noch nicht unter den optimalen Bedingungen arbeitete und vermutlich bei verbesserten Bedingungen in der Anodenkammer hinsichtlich der Elektronenübertragung deutliche höhere Stromstärken erreicht werden können, kann für weiterführende Versuche auch ein effizienteres Kathoden/Katholythen-System in Form einer sogenannten Luft-Kathode verwendet werden. Der Einsatz einer Luft-Kathode hat Vorteile im Vergleich zum bisher verwendeten System. Zum einen muss der Katholyth nicht getauscht werden, da er sich nicht verbraucht. Zum anderen kann ein variables Größenverhältnis von Kathode zu Katholyth eingestellt werden und die Elektronenübermittlung wird vermutlich effizienter und schneller ablaufen.

Insgesamt funktioniert das Prinzip der mikrobiellen Entsalzung sowohl für Modellwasserproben als auch für feststofffreie reale Wasserproben. Die Effizienz des Verfahrens und die bisher notwendige zeitliche Aufwand zur Entsalzung sind bisher jedoch nicht als wirtschaftlich einzustufen. In weiterführenden Versuchen muss eine Optimierung der Anodenkammer und der dort stattfindenden Elektronenübertragung durchgeführt werden. Darüber hinaus sollten die Zellenkonstruktion sowie die anliegenden Strömungsverhältnisse in den einzelnen Kammern hinsichtlich der Lebensdauer der Ionenaustauschmembranen optimiert werden. Der optische Eindruck nach mehrwöchigen Versuchen wies auf einen mittleren Bewuchs der Ionenaustauschmembranen hin. Dieser kann möglicherweise durch zelleninterne Strömungen verringert und somit die Einsatzdauer der Membranen verbessert werden.

8 Anhang

Tabelle 8-1: Übersicht über die Parameter während des Versuches zur Osmose-Wirkung

Parameter	Puffer Anode	NaCl-Lsg. Mitte	Katholyth
pH-Wert	x	x	x
Leitfähigkeit in mS/cm	x	x	x
Eisen (II)-Bildung	-	-	x
Cl ⁻ in mg/l	x	x	-
Na ⁺ in mg/l	-	x	-
CSB in mg/l	x	-	-

Tabelle 8-2: Übersicht der Ergebnisse des Puffers der Anodenkammer während des Versuches zur Osmose-Wirkung

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Chlorid in mg/l
1	6,54	9,62	1876	1200
4	5,96	9,19	856	1240
5	5,96	9,19	856	1240
6	6,03	9,11	706	1260
7	6,01	9,17	468	1280
8	6,06	9,18	408	1300
Differenz	-	-	- 1468	+ 100

Tabelle 8-3: Übersicht der Ergebnisse der NaCl-Lösung in der Mittelkammer während des Versuches zur Osmose-Wirkung

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Cl ⁻ in mg/l	Na ⁺ in mg/l
1	7,30	1,93	580	380
4	6,30	1,93	580	336
5	6,30	2,00	570	277
6	6,30	2,00	550	241
7	6,20	2,10	500	218
8	6,30	2,10	510	217
Differenz	-	-	- 70	- 163

Tabelle 8-4: Übersicht der Ergebnisse des Katholythen in der Kathodenkammer während des Versuches zur Osmose-Wirkung

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Fe ²⁺ in mg/l
1	6,50	26,60	8
4	6,45	26,40	215
5	6,45	26,30	282
6	6,42	27,80	362
7	6,40	27,90	457
8	6,29	28,50	597
Differenz	-	-	+ 589

Tabelle 8-5: Übersicht der Ergebnisse des Puffers der Anodenkammer während des Versuches zur Elektronenübertragung ohne zusätzlichen Graphitladungsfänger

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l
1	6,51	9,64	1938	1240
2	5,80	9,17	1184	1260
3	5,76	9,19	844	1300
4	5,88	9,15	752	1380
Differenz	-	-	- 1186	+ 140

Tabelle 8-6: Übersicht der Ergebnisse der NaCl-Lösung in der Mittelkammer während des Versuches zur Elektronenübertragung ohne zusätzlichen Graphitladungsfänger

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Na ⁺ in mg/l	Cl ⁻ in mg/l
1	7,30	1,997	322	630
2	6,90	2,05	266	600
3	6,60	2,02	229	570
4	6,60	2,14	210	560
Differenz	-	-	- 112	- 70

Tabelle 8-7: Übersicht der Ergebnisse des Katholythen in der Kathodenkammer während des Versuches zur Elektronenübertragung ohne zusätzliche graphitbasierte Materialien

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Fe ²⁺ in mg/l
1	6,60	26,90	3
2	6,58	26,80	79
3	6,40	26,80	162
4	6,40	26,90	232
Differenz	-	-	+ 229

Tabelle 8-8: Übersicht zu Ergebnissen in allen drei Kammern: Versuch ohne zusätzliches Graphit in der Anodenkammer

	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l
Probe: Puffer in Anodenkammer					
Tag 1	6,55	9,26	1850	1102	-
Tag 2	-	-	1490	1192	-
Probe: Modellprozesswasser (NaCl-Lösung) in Mittelkammer					
Tag 1	5,54	1,95	-	554	-
Tag 2	-	-	-	540	-
Probe: Katholyth in Kathodenkammer					
Tag 1	6,60	26,40	-	-	0
Tag 2	-	-	-	-	64

Tabelle 8-9: Übersicht zu Ergebnissen in allen drei Kammern: Versuch mit 6 g (-200 mesh) Graphitpulver

	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l
Probe: Puffer in Anodenkammer					
Tag 1	6,54	9,41	1908	1040	-
Tag 2	5,46	9,21	1434	1088	-
Probe: Modellprozesswasser (NaCl-Lösung) in Mittelkammer					
Tag 1	6,18	1,48	-	418	-
Tag 2	7,36	1,57	-	399	-
Probe: Katholyth in Kathodenkammer					
Tag 1	6,55	26,50	-	-	0
Tag 2	6,47	26,10	-	-	45

Tabelle 8-10: Übersicht zu Ergebnissen in allen drei Kammern: Versuch mit 7 g (-200 mesh) Graphitpulver

	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l
Probe: Puffer in Anodenkammer					
Tag 1	6,49	9,40	1882	1101	-
Tag 2	5,63	9,01	1230	903	-
Probe: Modellprozesswasser (NaCl-Lösung) in Mittelkammer					
Tag 1	6,05	1,96	-	519	-
Tag 2	7,13	-	-	525	-
Probe: Katholyth in Kathodenkammer					
Tag 1	6,50	26,40	-	-	0
Tag 2	6,54	25,90	-	-	54

Tabelle 8-11: Übersicht zu Ergebnissen in allen drei Kammern: Versuch mit 7 g (- 325 mesh) Graphitpulver

	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l
Probe: Puffer in Anodenkammer					
Tag 1	6,56	9,40	1872	1085	-
Tag 2	5,58	8,98	1114	1114	-
Probe: Modellprozesswasser (NaCl-Lösung) in Mittelkammer					
Tag 1	6,08	1,95	-	572	-
Tag 2	7,21	2,05	-	546	-
Probe: Katholyth in Kathodenkammer					
Tag 1	6,58	26,50	-	-	0
Tag 2	6,53	26,10	-	-	25

Tabelle 8-12: Übersicht zu Ergebnissen in allen drei Kammern: Versuch mit 5 g (- 200 mesh) Graphitpulver

	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l
Probe: Puffer in Anodenkammer					
Tag 1	6,63	9,88	1914	1098	-
Tag 2	5,75	9,38	1346	1187	-
Probe: Modellprozesswasser (NaCl-Lösung) in Mittelkammer					
Tag 1	6,07	1,96	-	530	-
Tag 2	7,08	2,07	-	587	-
Probe: Katholyth in Kathodenkammer					
Tag 1	6,61	25,40	-	-	-
Tag 2	6,54	23,40	-	-	-

Tabelle 8-13: Übersicht zu Ergebnissen in allen drei Kammern: Versuch mit 5 g (- 325 mesh) Graphitpulver

	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l
Probe: Puffer in Anodenkammer					
Tag 1	6,53	9,99	1840	1273	-
Tag 2	5,76	9,64	1302	1218	-
Probe: Modellprozesswasser (NaCl-Lösung) in Mittelkammer					
Tag 1	6,13	1,92	-	584	-
Tag 2	-	-	-	564	-
Probe: Katholyth in Kathodenkammer					
Tag 1	6,57	25,50	-	-	-
Tag 2	6,44	22,90	-	-	-

Tabelle 8-14: Übersicht der Ergebnisse des Puffers der Anodenkammer während des Vergleichsversuches zweier Graphit-Ladungsfänger – 1 g Graphitvlies

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l
1	6,72	9,66	1922	1200
2	5,87	9,28	1328	1215
3	5,77		848	1280
4	5,95	9,41	774	1326
7	5,86	9,40	376	1302
Differenz	-	-	- 1546	+ 126

Tabelle 8-15: Übersicht der Ergebnisse der NaCl-Lsg. in der Mittelkammer während des Vergleichsversuches zweier Graphit-Ladungsfänger – 1 g Graphitvlies

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Na ⁺ in mg/l	Cl ⁻ in mg/l
1	7,80	1,99	379	580
2	6,70	2,00	304	598
3	6,70	2,09	255	613
4	6,70	2,13	224	565
7	6,70	2,17	186	515
Differenz	-	-	- 193	- 65

Tabelle 8-16: Übersicht der Ergebnisse des Katholythen in der Kathodenkammer während des Vergleiches zweier Graphit-Ladungsfänger – 1 g Graphitvlies

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Fe ²⁺ in mg/l
0	6,56	27,00	8,4
1	6,39	24,90	119
2	6,46	24,00	219
3	6,44	23,00	306
7	6,42	21,00	535
Differenz	-	.-	+ 527

Tabelle 8-17: Übersicht der Ergebnisse des Puffers der Anodenkammer während des Vergleichsversuches zweier Graphit-Ladungsfänger – 1g Graphitpulver

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	CSB in mg/l	Cl ⁻ in mg/l
1	6,72	9,66	1922	1200
2	5,75	9,36	1602	1215
3	6,02	9,33	984	1278
4	6,01	9,34	836	1283
7	6,13	9,34	336	1265
Differenz	-	-	- 1586	+ 83

Tabelle 8-18: Übersicht der Ergebnisse der NaCl-Lsg. in der Mittelkammer während des Vergleichsversuches zweier Graphit-Ladungsfänger – 1g Graphitpulver

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Na ⁺ in mg/l	Cl ⁻ in mg/l
1	7,80	1,99	379	580
2	6,60	2,00	331	604
3	6,50	2,07	293	600
4	6,50	2,11	258	591
7	6,40	2,22	209	559
Differenz	-	-	- 170	- 21

Tabelle 8-19: Übersicht der Ergebnisse des Katholythen in der Kathodenkammer während des Vergleiches zweier Graphit-Ladungsfänger -1g Graphitpulver

Tag	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Fe ²⁺ in mg/l
1	6,56	27,00	8,4
2	6,41	24,80	205
3	6,39	23,60	358
4	6,41	22,90	401
7	6,36	21,10	491
Differenz	-	-	+ 482

Tabelle 8-20: Übersicht über die CSB-Werte von Zu- und Ablauf des Puffers in der Anodenkammer – kleine Membranfläche

Tag	CSB in mg/l Zulauf Puffer	CSB in mg/l Ablauf Puffer
0	2260	-
1	2080	2060
2	1720	1690
3	1630	1500
4	906	1102
7	1430	1480
8	1310	1290
9	1390	1230
10	1110	980
11	800	962
14	204	-
15	1420	1570
18	-	980
21	1060	-

Tabelle 8-21: pH-Werte von Zu- und Ablauf des Anodenkammerpuffers – kleine Membranfläche

Datum	pH Zulauf Puffer	pH Ablauf Puffer
0	-	-
1	6,36	6,37
2	5,81	5,57
3	5,74	5,77
4	5,85	5,78
7	5,67	5,6
8	5,81	5,63
9	5,88	5,79
10	5,89	5,86
11	6,14	5,81
14	5,83	5,83
15	5,92	5,67
18	-	5,76
21	5,69	-

Tabelle 8-22: Leitfähigkeiten von Zu- und Ablauf des Anodenkammerpuffers – kleine Membranfläche

Datum	Leitfähigkeit in mS/cm Zulauf Puffer	Leitfähigkeit in mS/cm Ablauf Puffer
0	-	-
1	9,94	10,26
2	9,32	10,04
3	9,52	9,82
4	9,21	9,56
7	9,44	10,12
8	9,42	9,88
9	9,44	10,02
10	9,38	10,1
11	9,13	9,75
14	9,19	9,74
15	9,36	9,80
18	-	9,84
21	9,29	-

Tabelle 8-23: Chlorid-Werte von Zu- und Ablauf des Anodenkammerpuffers – kleine Membranfläche

Datum	Cl ⁻ in mg/l Zulauf Puffer	Cl ⁻ in mg/l Ablauf Puffer	Veränderung Cl ⁻ in mg/l in 24 h
0	1240	-	-
1	1280	1240	± 0
2	1260	1240	- 40
3	1260	1340	+ 80
4	1240	1240	- 20
7	1220	1340	+ 100
8	1240	1240	+ 20
9	1240	1380	+140
10	1200	1300	+ 60
11	1200	1240	+ 40
14	1220	1200	± 0
15	1220	1240	+40
18	-	1240	+20
21	1240	-	-

Tabelle 8-24: Übersicht zu pH-Werten, Leitfähigkeit und Chlorid-Werten im Modellprozessabwasser der Mittelkammer während der gesamten Versuchslaufzeit – kleine Membranfläche

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Cl ⁻ in mg/l
0	-	-	600
1	6,41	1,76	-
2	5,96	2,02	620
3	6,35	2,05	620
4	6,34	2,09	600
7	6,40	2,08	590
8	6,42	2,09	580
9	6,43	2,08	570
10	6,38	2,09	550
11	6,36	2,23	550
14	6,36	2,24	530
15	6,35	2,23	530
18	6,33	2,40	540
21	6,34	2,41	530

Tabelle 8-25: pH-Werte, Leitfähigkeit und Fe^{2+} -Entwicklung im Katholyth während des gesamten Versuches – kleine Membranfläche

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Fe^{2+} in mg/l
0	-	-	2
1	6,40	26,30	8
2	6,37	26,30	13
3	6,36	26,20	23
4	6,32	26,10	35
7	6,33	26,10	48
8	6,32	26,00	56
9	6,32	26,10	57
10	6,34	26,00	64
11	6,37	25,80	68
14	6,38	25,90	71
15	6,37	25,80	76
18	6,33	25,40	81
21	6,33	25,60	95

Tabelle 8-26: Übersicht über die CSB-Werte von Zu- und Ablauf des Puffers in der Anodenkammer – große Membranfläche

Datum	CSB in mg/l Zulauf Puffer	CSB in mg/l Ablauf Puffer
0	2240	-
1	2040	2070
2	1670	1450
3	1920	1210
4	612	972
7	1440	1350
8	1280	670
9	1180	1160
10	1640	840
11	1114	1234
14	1050	1050
15	1200	1420
18	840	1128
21	1100	-

Tabelle 8-27: pH-Werte von Zu- und Ablauf des Anodenkammerpuffers – große Membranfläche

Datum	pH-Wert Zulauf Puffer	pH-Wert Ablauf Puffer
0	-	-
1	6,36	6,50
2	5,81	5,19
3	5,58	5,93
4	6,05	5,89
7	5,78	5,89
8	5,79	5,88
9	5,86	5,77
10	5,87	5,82
11	5,74	5,63
14	5,64	5,64
15	5,81	5,66
18	5,73	5,62
21	5,68	-

Tabelle 8-28: Leitfähigkeiten von Zu- und Ablauf des Anodenkammerpuffers – große Membranfläche

Datum	Leitfähigkeit in mS/cm Zulauf Puffer	Leitfähigkeit in mS/cm Ablauf Puffer
0	-	-
1	10,12	10,68
2	9,32	10,21
3	9,52	9,86
4	9,16	9,67
7	9,41	10,65
8	9,21	9,88
9	9,32	10,39
10	9,36	10,10
11	9,25	10,12
14	9,26	9,66
15	9,28	9,67
18	9,63	10,02
21	9,43	-

Tabelle 8-29: Chlorid-Werte von Zu- und Ablauf des Anodenkammerpuffers – große Membranfläche

Datum	Cl ⁻ in mg/l Zulauf Puffer	Cl ⁻ in mg/l Ablauf Puffer
0	1280	-
1	1270	1222
2	1270	1240
3	1280	1460
4	1220	1260
7	1240	1420
8	1280	1280
9	1240	1300
10	1180	1320
11	1180	1300
14	1240	1240
15	1260	1280
18	1260	1260
21	1220	-

Tabelle 8-30: Übersicht zu pH-Werten, Leitfähigkeit und Natrium- und Chlorid-Werten im Modellprozessabwasser der Mittelkammer während der gesamten Versuchslaufzeit – große Membranfläche

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Cl ⁻ in mg/l	Na ⁺ in mg/l
0	-	-	600	-
1	6,46	2,61	-	-
2	5,96	2,03	610	357
3	6,25	2,09	610	-
4	6,41	2,14	580	-
7	6,34	2,2	530	--
8	6,38	2,24	520	-
9	6,37	2,23	520	-
10	6,32	2,2	500	111
11	6,31	2,34	470	-
14	6,31	2,35	480	-
15	6,3	2,32	480	72
18	6,28	2,54	450	-
21	6,28	2,56	470	72

Tabelle 8-31: pH-Werte, Leitfähigkeit und Fe²⁺-Entwicklung im Katholyth während des gesamten Versuches – große Membranfläche

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Fe ²⁺ in mg/l
0	-	-	2
1	6,46	26,10	8
2	6,38	26,10	13
3	6,37	26,10	18
4	6,34	25,60	24
7	6,35	26,00	34
8	6,34	25,80	39
9	6,34	25,90	39
10	6,34	25,70	43
11	6,35	24,90	46
14	6,35	24,90	49
15	6,34	24,80	49
18	6,35	24,40	53
21	6,35	24,40	61

Tabelle 8-32: Zusammenfassung der Daten aller, in der Anodenkammer der mikrobiellen Entsalzungszelle verwendeten, industriellen Wasserproben

	Fabrik A	Fabrik B	Fabrik C
Entnahmestelle	Klarfiltrat	Zulauf Kläranlage	Ablauf Mikroflotation
CSB-Konzentration	1264 mg/l	1201 mg/l	6817 mg/l
pH-Wert	6,88	6,86	6,84
Leitfähigkeit	1,61 mS/cm	2,44 mS/cm	7,55 mS/cm
Cl ⁻	162 mg/l	120 mg/l	399 mg/l
SO ₄ ²⁻	250 mg/l	260 mg/l	2418 mg/l

Tabelle 8-33: Zusammenfassung der Daten aller, in der Mittelkammer der mikrobiellen Entsalzungszelle verwendeten industriellen Prozess- bzw. Frischwasserproben

	Fabrik A	Fabrik B	Fabrik C
Entnahmestelle	Frischwasser	Auslauf Sandfilter	Frischwasser
CSB-Konzentration	11 mg/l	31 mg/l	43 mg/l
pH-Wert	7,32	6,42	6,10
Leitfähigkeit	0,23 mS/cm	1,18 mS/cm	0,80 mS/cm
Cl ⁻	22 mg/l	72 mg/l	91 mg/l
Ca ²⁺	22 mg/l	169 mg/l	84 mg/l
Mg ²⁺	3 mg/l	16,6 mg/l	14,3 mg/l
SO ₄ ²⁻	29 mg/l	274 mg/l	94 mg/l
NO ₃ ⁻	3 mg/l	65 mg/l	19 mg/l

9 Literaturverzeichnis

¹ N. N.: Papier 2013 - VDP-Leistungsbericht 2013. Verband Deutscher Papierfabriken, 2013, Bonn

² Pfromm, P. H.: Low effluent processing in the pulp and paper industry: Electrodialysis for continuous selective chloride removal. Separation Science and Technology, Vol. 18 (1997), 32, pp. 2913-2926

³ Cao, X., Huang, X., Liang, P., Xiao, K., Zhou, Y., Zhang, X., Logan, B. E.: A new method for water desalination using microbial desalination cells. Environ. Sci. Technol., Vol. 43 (2009), 18, pp. 7148-7152

⁴ Weinberger, G. und Reitberger, M.: Bestimmung der anaeroben biologischen Abbaubarkeit. Prüfmethode PTS-Methode WA 00397

⁵ Möbius, C.: Abwasser der Papier- und Zellstoffindustrie - Biologische Reinigung von Abwässern aus der Erzeugung von Papier und Zellstoff. 4. Auflage. www.cm-consult.de/download/AbwasserCM_412.pdf
Abgerufen am 27.2.2013

⁶ Avron, M. und Shavit, N.: A sensitive and simple method for determination of Ferrocyanide. Analytical Biochemistry, Vol. 6 (1963), 6, pp. 549-554