

Projektverbund für mehr Ressourceneffizienz in der bayerischen Wirtschaft  
insbesondere für KMU und Handwerk – **ForCYCLE II**

## Abschlussbericht

*Chemische Mobilisierung und Mikroalgen-basierte Bioadsorption von Seltenen Erden und Wertmetallen aus Kaolinit und anderen Wertstoffen – **MiKa***

### Projektleiter und durchführende Hochschule

Prof. Dr. Thomas Brück  
Werner Siemens-Lehrstuhl für  
Synthetische Biotechnologie  
Technische Universität München  
Fakultät der Chemie  
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching  
Tel.: 089 / 289 -13253  
Fax: 089 / 289 -13255  
E-Mail: brueck@tum.de

Prof. Dr. Tom Nilges  
Fachgebiet Synthese und  
Charakterisierung Innovativer Materialien  
Technische Universität München  
Fakultät der Chemie  
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching  
Tel.: 089 / 289 -13110  
Fax: 089 / 289 -13762  
E-Mail: tom.nilges@tum.de

### Projektmitarbeiter und -mitarbeiterinnen

M.Sc., Michael Paper, TUM  
M.Sc., Max Koch, TUM

### Kooperationspartner

Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG

Dr. Stefan Huber  
Georg-Schiffer-Straße 70, 92242 Hirschau  
E-Mail: huber.stefan@akw-kaolin.com

CO<sub>2</sub>biomass UG

Dipl.-Kfm. Albert Uwe Schön, Dipl.-Ing. Klaus Giese  
Feldmochingerstraße 1a, 80992 München  
Tel.: 089 - 74 65 36 31/ 0171-5117186  
E-Mail: kontakt@co2biomass.de/ albert.schoen@gmx.de

### Projektlaufzeit

01.07.2019 bis 30.12.2022

---

Garching, den 30.09.2022



**Amberger Kaolinwerke**  
EIN UNTERNEHMEN DER QUARZWERKE GRUPPE



---

## Abstract (Kurzzusammenfassung)

Seltene Erden (SE) sind in vielen Bereichen der Hochtechnologie von wesentlicher Bedeutung. Da es in Europa keine nennenswerte industrielle Produktion gibt, ist Deutschland von ausländischen Importen abhängig. Konventionelle Verfahren zur SE-Gewinnung sind energieintensiv und ökologisch nicht nachhaltig.

Das Ziel des Projekts MiKa ist die Entwicklung eines umweltfreundlichen SE-Anreicherungsverfahrens basierend auf der Adsorption an Algenbiomasse. Als Ausgangsrohstoff wurden dabei Reststoffströme aus der Kaolinproduktion bei den Amberger Kaolinwerken verwendet. Nach der Untersuchung verschiedener Ausgangsrohstoffe, wurde ein semi-kontinuierliches Elutionsverfahren unter Verwendung verdünnter Säuren entwickelt. Dabei konnten bis zu 72 % der vorhandenen SE aus dem Gestein gelöst werden.

Zur Entwicklung eines algenbiomasse-basierten SE-Anreicherungsverfahrens wurde ein Screening mit 20 Grünalgen und Cyanobakterien durchgeführt, um geeignete Mikroalgenstämme für die Biomasseproduktion zu finden. Anschließend wurden die Adsorptionseigenschaften der Biomasse näher charakterisiert. Hierbei wurden die maximale Adsorptionskapazität der Biomasse, die pH-Abhängigkeit der Metalladsorption, die Adsorptionskinetik, die Bindungsspezifität und die zugrundeliegenden molekularen Mechanismen genauer untersucht.

Auf Grundlage der ermittelten Ergebnisse wurde der entwickelte Prozess zur Anreicherung von SE aus Realproben mit Biomasse des Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* angewendet. Die Wirtschaftspartner im Projekt MiKa (Amberger Kaolinwerke (AKW) und CO<sub>2</sub>biomass) sind daran interessiert das entwickelte Verfahren in einer größeren Demonstrationsanlage am Werksgelände der AKW umzusetzen.

---

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Abstract (Kurzzusammenfassung)</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>Inhaltsverzeichnis</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>1 Hintergrund, Aufgabenstellung und Zielsetzung</b> .....   | <b>5</b>  |
| 1.1 Hintergrund .....  | 5         |
| 1.2 Aufgabenstellung .....   | 5         |
| 1.2.1. Seltene Erden .....   | 5         |
| 1.2.2. Vorkommen .....   | 6         |
| 1.2.3. Klassische Verfahren zur Gewinnung von SE .....   | 7         |
| 1.2.4. Biosorption.....  | 8         |
| 1.3 Zielsetzung.....   | 8         |
| <b>2 Planung und Ablauf der Arbeiten</b> .....   | <b>9</b>  |
| 2.1 Arbeitsplan .....  | 9         |
| 2.1.1. Arbeitspaket 1 - Entwicklung eines Aufschlusses / Trennverfahrens zur SE-Bereitstellung: .....  | 10        |
| 2.1.2. Arbeitspaket 2 - Identifikation und Abtrennung von Schwer- und Schadmetallen: .....   | 10        |
| 2.1.3. Arbeitspaket 3 – Intensivierung SE-bindender Polysaccharide und der Biomasse Raum-Zeit Ausbeute: .....  | 10        |
| 2.1.4. Arbeitspaket 4 – Algen basierte SE-Konzentration/Trennung:.....   | 11        |
| 2.1.5. Arbeitspaket 5 - Ausweitung des Screenings nach Algenstämmen mit höherer Bindungselektivität für SE .....   | 11        |
| 2.1.6. Arbeitspaket 6 - Identifikation und Charakterisierung der chemischen Strukturen, die für die Adsorptionseigenschaften verantwortlich sind .....       | 11        |
| 2.1.7. Arbeitspaket 7 - Inbetriebnahme eines Screening Roboters und Etablierung des Screening-Verfahrens zur Intensivierung SE-bindender Polysaccharide..... | 11        |
| 2.1.8. Arbeitspaket 8 – Entwicklung eines SE-Elutionsverfahrens:.....  | 11        |
| 2.1.9. Arbeitspaket 9 – Prozesskomplementierung/ Skalierung:.....  | 12        |
| 2.2 Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden .....  | 12        |
| 2.3 Stand der Wissenschaft und Technik.....  | 12        |
| 2.4 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden .....   | 13        |
| 2.4.1. Untersuchung der Bodenproben von AKW.....   | 13        |
| 2.4.2. Charakterisierung der Metalladsorption durch Algenbiomasse.....   | 14        |
| 2.4.3. Charakterisierung der Biomasse .....  | 17        |
| <b>3 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse</b> .....  | <b>18</b> |

---

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1 Elutions- und Aufschlussverfahren zur SE-Extraktion aus Kaolinit.....  | 18        |
| 3.1.1. Mikrowelle.....   | 18        |
| 3.1.2. Kontinuierlicher Prozess .....  | 23        |
| 3.1.3. Identifikation störender Elemente für die Biosorption .....   | 25        |
| 3.1.4. Chemische Konditionierung der Lösungen.....   | 27        |
| 3.2 Screening.....   | 28        |
| 3.3 Charakterisierung der Biomasse .....   | 29        |
| 3.3.1. pH-Abhängigkeit .....   | 29        |
| 3.3.2. Kinetik.....  | 30        |
| 3.3.3. Adsorptions-Isotherme .....   | 31        |
| 3.3.4. Bindungsspezifität.....   | 32        |
| 3.3.5. Mechanismus der Metallbindung.....  | 34        |
| 3.3.6. Isolation Metall-bindender Polysaccharide .....   | 36        |
| 3.3.7. FT-IR .....   | 37        |
| 3.3.8. Zuckanalytik.....   | 40        |
| 3.4 Entwicklung eines Adsorptionsprozesses .....   | 41        |
| 3.4.1. Säulen packen / Immobilisierung von Algenbiomasse.....  | 41        |
| 3.4.2. Metalladsorption mit Lösungen aus dem Elutionsprozess.....  | 42        |
| <b>4 Praktische Anwendbarkeit der Ergebnisse und Darstellung der Kooperation mit<br/>Wirtschaftspartnern .....</b> | <b>43</b> |
| <b>5 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts .....</b>   | <b>43</b> |
| 5.1 Publikationen.....   | 43        |
| 5.2 Poster.....  | 43        |
| 5.3 Vorträge .....   | 44        |
| <b>6 Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern und im Projektverbund .....</b>                                       | <b>44</b> |
| 6.1 CO2biomass UG.....   | 44        |
| 6.2 Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG .....   | 44        |
| <b>7 Zusammenfassung.....</b>  | <b>44</b> |
| <b>8 Ausblick .....</b>  | <b>45</b> |
| <b>Anhang .....</b>  | <b>47</b> |
| Anlage 1: Abkürzungsverzeichnis.....   | 47        |
| Anlage 2 .....   | 47        |
| Anlage 3: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wirtschaft .....  | 52        |
| <b>Literaturverzeichnis.....</b>   | <b>53</b> |

---

# 1 Hintergrund, Aufgabenstellung und Zielsetzung

## 1.1 Hintergrund

Für viele Jahre hatte China eine Monopolstellung bei der Produktion von Seltenen Erden (SE). Nachdem China im Jahr 2010 Export-Restriktionen für SE verhängte, führte dies zu einem rasanten Preisanstieg und die strategische Bedeutung dieser Elemente für viele Schlüsselindustrien wurde offensichtlich. Viele Länder unternahmen seither Anstrengungen eine eigenständige SE-Produktion aufzubauen, um wirtschaftlich und machtpolitisch unabhängiger zu sein. Aktuell werden weltweit noch ca. 60 % der SE in China produziert [1]. Die jährliche Produktion lag im Jahr 2021 bei ca. 280.000 Tonnen. Aus einer Mitteilung der EU-Kommission im Jahr 2020 geht hervor, dass SE in Europa weiterhin zu 98 - 99 % aus China importiert werden [2]. Da es keine relevanten, lokalen SE-Produktionsstätten gibt, besteht weiterhin eine nahezu 100-%ige Importabhängigkeit. Konventionelle Verfahren zur SE-Gewinnung sind sehr umweltschädlich. Für eine ressourcenschonende Rohstoffversorgung Bayerns soll daher ein alternatives SE-Anreicherungsverfahren am Standort der AKW entwickelt werden.

## 1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollte ein nachhaltiges mikroalgenbasiertes Verfahren zur Gewinnung SE entwickelt werden, um eine nachhaltige Rohstoffversorgung für die bayerische Hochtechnologie durch Nutzung von Reststoffströmen aus der Kaolinproduktion zu unterstützen. Basierend auf den in diesem Projekt gewonnen Erkenntnissen soll am Ende des Projekts eine Demonstrationsanlage auf dem Werksgelände der AKW errichtet werden, in der der entwickelte Prozess in größerem Maßstab umgesetzt wird.

Ein wesentlicher Teil der Aufgabenstellung war die Entwicklung eines Elutionsverfahrens, dass SE ohne den Einsatz konzentrierter Säuren oder anderer toxischer Chemikalien ermöglicht. Außerdem mussten Störmetalle, die eine spätere Anreicherung der SE mit Algenbiomasse beeinträchtigen identifiziert und nach Möglichkeit abgetrennt werden.

Ein weiteres Ziel war die Entwicklung eines SE-Anreicherungs-Prozesses, der auf Algenbiomasse basiert. Um dieses Ziel zu erreichen mussten zunächst Algenspezies mit guten Sorptionskapazitäten, selektiver Metallanreicherung und Wachstumseigenschaften, die eine Kultivierung in technischem Maßstab erlauben, identifiziert werden. Dabei sollten auch die Mechanismen der Metallanreicherung untersucht werden, was sowohl einen Beitrag zur Grundlagenforschung darstellt, als auch eine gezieltere Optimierung der Biomasse ermöglichen kann.

### 1.2.1. Seltene Erden

Zu den Seltene Erd-Elementen zählen 15 Elemente der Lanthanoid-Gruppe: Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb),

---

Lutetium (Lu) sowie Scandium (Sc) und Yttrium (Y). Diese Elemente weisen ähnliche chemischen Eigenschaften auf und sind wichtige Rohstoffe für die Produktion von technologischen Gütern. SE werden in zwei Gruppen untergegliedert: die leichten Ceriterden (Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Europium) und die schweren Yttererden (Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium sowie Yttrium).

SE gehören zu den Übergangsmetallen, die sich in der dritten Nebengruppe des Periodensystems befinden. SE liegen meist in der Oxidationsstufe 3 vor und kommen aufgrund ähnlicher Ionenradien als Beimischung in Mineralien und Erzen vor [3]. Durch ihre ähnlichen Eigenschaften lassen sie sich schwer voneinander trennen. Sie haben einen metallischen Charakter, sind meistens dreiwertig und haben einen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur (RT) von 60 bis 90  $\mu\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Die Schmelzpunkte der Lanthanoiden nehmen mit zunehmender Ordnungszahl von 800 °C für Cer auf etwa 1.600 °C für Lutetium zu. Bei Lanthaniden wird das 4f-Orbital infolge niedrigerer Energieniveaus vor dem Valenzorbital mit Elektronen gefüllt. Die daraus resultierende Elektronenkonfiguration ist nicht in der Lage, die Kernladungszahl gut abzuschirmen. Aus diesem Grund nehmen die Ionen- bzw. Atomradien von SE mit steigender Masse ab. Diesen Effekt bezeichnet man als Lanthanoidkontraktion. Weitere Besonderheiten der Seltenerdmetalle sind die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften, die durch die 4f-Elektronen entstehen. Die Anzahl der ungepaarten 4f-Elektronen hat einen Einfluss auf den Magnetismus, denn Metalle ohne ungepaarte 4f-Elektronen wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Lutetium und Ytterbium sind schwach magnetisch. Der Rest der SE mit ungepaarten 4f-Elektronen, der eine stabile Konfiguration des 4f-Orbitals aufweist, ist stark magnetisch. Außerdem lassen sich die magnetischen Strukturen der Lanthanoide mit der Temperatur ändern. In metallischer Form gibt es einen Unterschied zwischen den Ceriterden und Yttererden bei der Reaktivität mit Luft. Leichte SE oxidieren schnell oft unter Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, während die Korrosion von den schweren Lanthanoiden deutlich langsamer abläuft. Bei Kontakt mit Wasser reagieren SE basisch, wobei die Basizität mit sinkenden Ionenradien abnimmt. Es gibt eine heftige Reaktion der SE-Metalle mit allen Säuren außer Flußsäure (HF). Bei Flußsäure wird eine unlösliche SEF-Beschichtung gebildet, die eine weitere Reaktion hemmt. SE reagieren langsam mit starken Basen zu unlöslichen SE-Hydroxiden. Die leichteren SE-Metalloxide bilden eine hexagonale  $\text{SE}_2\text{O}_3$ -Struktur vom A-Typ; Lanthanoide (Samarium, Europium und Gadolinium) bilden eine monokline Modifikation vom B-Typ, wobei die schweren SE eine kubische Anordnung vom C-Typ annehmen. Im Allgemeinen ist die stabile  $\text{SE}_2\text{O}_3$  Zusammensetzung die üblichste Stöchiometrie bei SE-Oxiden für dreiwertige Seltenerdmetalle. Einige Lanthanoide bilden auch andere Stöchiometrien, wie beispielsweise Praseodymoxid ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) oder Ceroxid ( $\text{CeO}$ ).

### 1.2.2. Vorkommen

Der missverständliche Name der Seltene Erden bezieht sich nicht auf die Häufigkeit, denn sie sind in der Erdkruste reichlich vorhanden. Allerdings kommen sie in Erzen oft in sehr geringen Konzentrationen vor. Damit eine Lagerstätte wirtschaftlich gewinnbringend ist, sollte sie mehr als 5 % SE enthalten. Seltene Erden sind in vielen Mineralen auf der ganzen Welt zu finden: Bastnäsit, Monazit, Loparit und Laterittone zählen zu den wichtigsten Mineralien, die SE enthalten (ISE 2022). Hauptsächlich befinden sich die Lagerstätten in China, den Vereinigten Staaten, Australien und Russland.

---

### 1.2.3. Klassische Verfahren zur Gewinnung von SE

Konventionelle Verfahren zur Gewinnung SE sind stark an die Eigenschaften der Ausgangsrohstoffe angepasst. Ein generelles Verfahren existiert nicht, weil sich die zu entfernenden Verunreinigungen in der Regel unterscheiden. Die Gewinnung aus Ion-Adsorption-Erzen ist beispielsweise einfacher als aus festen Gesteinen. Oftmals werden SE aus Reststoffströmen der Verarbeitung anderer Metallerze extrahiert und die ersten Verfahrensschritte können somit gemeinsam für Haupt- und Nebenprodukt genutzt werden.

Zuerst werden die groben physikalischen Prozesse wie der Abbau, das Zermahlen sowie gravimetrische, magnetische und elektrostatische Trennungen eingesetzt, wodurch eine Anreicherung der SE-haltigen Minerale wie Monazit oder Bastnäsit auf über 90 % erreicht wird. Anschließend werden diese mit konzentrierter Schwefelsäure oder Natriumhydroxid behandelt. Beim sauren Verfahren werden die Metallsalze herausgelöst. Im Fall der basischen Methode hingegen befinden sich die Verunreinigungen nach der Behandlung in der Lösung und die SE liegen als Hydroxide im Sediment vor. Diese werden dann mit unterschiedlichen Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) gelöst und getrennt.

Um eine Mischung der SE, das sogenannte Mischmetall, aus den noch verunreinigten Konzentraten zu gewinnen, wird zunächst eine Kalzinierung bei hohen Temperaturen durchgeführt, dem eine selektive Fällung bei variierenden pH-Werten folgt. Eine andere Möglichkeit ist die Fällung der SE mit Natriumsulfat. Gelöste SE können auch mit organischen Extraktionsmitteln wie (bis(2-ethylhexyl)-phosphat oder Tributylphosphat) abgetrennt werden. Aus einem so hergestellten, sauberen SE-Konzentrat können anschließend die einzelnen Metalle isoliert werden. Eine Grundlage dafür stellen die nur geringen Unterschiede der Ionenradien und der Basizität dar. Auch wird die Ausbildung divalenter und tetravalenter Ionen durch einige SE und deren unterschiedliche Löslichkeit genutzt. Dabei wird eine selektive Fällung und fraktionelle Kristallisierung angewendet.

Die modernsten und heute am häufigsten verwendeten Methoden der Trennung von SE-Gemischen sind Ionenaustausch und Extraktion mit Lösungsmitteln. Im ersteren Fall kann im industriellen Maßstab eine Reinheit von bis zu 99,99 % für jedes der 15 Metalle erreicht werden.

Die Lösungsmittelextraktion beruht auf der unterschiedlichen Verteilung der einzelnen SE in organischen Extraktionsmitteln. Diese bestehen aus einer die Metalle bindenden Substanz sowie eines Lösungsmittels, welches die sonst zu hohe Viskosität reduziert. Am häufigsten werden z.B. Mischungen von DEHPA (Di-2-ethyl-hexyl-Phosphorsäure), TBP (Tributylphosphat) oder Koch-Säuren in Kerosin oder Toluol verwendet. Nach der Aufnahme der Metalle durch die organische Phase wird sie durch Salpetersäure regeneriert, wobei die Metalle in wässrige Phase übergehen. Um die angestrebte Reinheit zu erreichen, werden mehrere Extraktions- und Regenerationsschritte notwendig. Trotzdem wird die Methode wegen der guten Skalierbarkeit, kontinuierlicher Prozessführung und hoher Beladungskapazität der organischen Phase (ca.  $180 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) industriell verwendet [4].

Konventionelle Verfahren zur Gewinnung SE verwenden umweltschädliche Chemikalien und weisen einen hohen Energiebedarf auf. Für eine nachhaltige SE-Produktion müssen in Zukunft neue Prozesse entwickelt werden.



---

#### 1.2.4. Biosorption

Biosorption ist ein Überbegriff für eine Reihe verschiedener chemischer oder physikalischer Vorgänge, die zu einer passiven Anlagerung von Metallionen an die Oberfläche biologischer Verbindungen führen (z.B. Adsorption, Komplexbildung, Ionenaustausch oder Mikropräzipitation). Abzugrenzen ist dieser Begriff von der Bioakkumulation, welche eine aktive Aufnahme der Metalle durch lebende Organismen ins Innere der Zellen, darstellt. Dieser Vorgang verbraucht Energie und geschieht in der Regel langsamer.

Biosorption von Metallen an Algenbiomasse ist ein Prozess von großem wissenschaftlichen Interesse und wird bereits industriell angewendet, um beispielsweise Schwermetalle aus Abwässern zu entfernen [5]. Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche der Biomasse wie (z.B.  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$  oder  $-\text{OH}$ ) haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Metallbindungseigenschaften.

Die Anlagerung von Metallionen an die Oberfläche biologischer Verbindungen kann beispielweise durch die empirischen Langmuir- oder Freundlich-Isothermen erfolgen, welche das Verhältnis des sorbierten Stoffes als Funktion seiner Konzentration in der Lösung bei konstanter Temperatur darstellen. Diese Modelle beschreiben den Vorgang über die Wahrscheinlichkeit der Anhaftung eines Sorbat-Moleküls auf der Oberfläche des Sorbens, wenn beide in Kontakt treten.

Im Fall der Langmuir-Isotherme werden Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Sorbens und dem Sorbat durch zwei Kernparameter beschrieben: Die maximale Beladungskapazität ( $Q_{\max}$ ) sowie die Langmuir-Affinitätskonstante (KL). Die Formel hierfür lautet:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{\max} \times KL \times c_{eq}}{1 + KL \times c_{eq}} \quad (1)$$

mit

$Q_{eq}$  – Beladung im Gleichgewichtszustand;

$c_{eq}$  – Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit

### 1.3 Zielsetzung

Das Projekt MiKa zielte darauf ab, die Rohstoffversorgung mit SE in Bayern zu unterstützen und SE aus vorhandenen Rohstoffquellen zu gewinnen. Im Projekt sollte ein Rezyklisierungsprozess zur Gewinnung von SE-Elementen erarbeitet werden. Dabei sollten aus festen Reststoffströmen der Kaolinproduktion durch eine Kombination von anorganisch-chemischen und biotechnologischen Verfahren angewendet werden.

Die Arbeitsgruppe Nilges arbeitete dabei an der Entwicklung eines innovativen chemischen Verfahrens zur einfachen, umweltverträglichen und effizienten SE-Mobilisierung / Vorfraktionierung aus einem mineralischen, SE-haltigen Reststoffstrom der bayerischen Kaolinproduktion (Firma AKW). Ziel war das Herauslösen der SE und die gleichzeitige Abreicherung von Störmetallen (z. B. Eisen (Fe), Aluminium (Al), Blei (Pb), Kupfer (Cu), Cadmium (Cd) oder Quecksilber (Hg)) und die Erzeugung von verdünnten, wässrigen SE-Lösungen mit einem pH-Wert von 3-8, die anschließend zur Mikroalgen-Biosorption verwendet werden.

Für die weitere Anreicherung der SE arbeitete die Arbeitsgruppe Brück daran, das so erhaltene SE-haltige Eluat in einen Algenbiomasse Anreicherungsprozess zu überführen und die SE an der Biomasse anzureichern. Um die nachgeschaltete Algenbiomasse-basierte SE-Trennung und Aufkonzentration zu ermöglichen, durften im Verfahren keine extremen Bedingungen (z. B:

Temperaturen, Säuren) eingesetzt werden. Aus diesen Lösungen sollten durch Auswahl von spezifischen Algenstämmen SE-Ionen selektiv adsorbiert werden. Die quantitative SE-Gewinnung sollte dann, entweder durch ein Elutionsverfahren oder durch Verbrennung der Algenbiomasse erreicht werden. Letzteres ermöglicht eine Rückführung der Prozessenergie und Gewinnung von SE-Oxiden. Der Prozess sollte generell auf andere Reststoffe und Wertmetalle (Gold (Au), Platin (Pt), Palladium (Pd) etc.) übertragbar sein.

## 2 Planung und Ablauf der Arbeiten

### 2.1 Arbeitsplan

Der ursprüngliche Arbeitsplan für das Projekt MiKa sah 6 Arbeitspakete im Zeitraum zwischen dem 01.07.2019 bis zum 30.06.2022 vor. Aufgrund der während der Projektlaufzeit aufgetretenen Corona-Pandemie konnten viele Arbeiten nur unter Einschränkungen durchgeführt werden. Dies führte an vielen Stellen zu Verzögerungen, sodass der Plan angepasst und bis zum 30.12.2022 erweitert wurde.

**Tabelle 1:** Arbeitsplan des Projektes MiKa

|                         |  | 2019  |   | 2020 |   | 2021 |   | 2022 |   |   |   |   |   |   |   |
|-------------------------|--|---|---|------|---|------|---|------|---|---|---|---|---|---|---|
| Quartal                 |  | 3   | 4 | 1    | 2 | 3    | 4 | 1    | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| <b>AP 1:</b>            | Entwicklung eines Aufschluss /Trennverfahrens zur SE-Bereitstellung                | X   | X | X    | X |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| Meilenstein 1; Monat12  |  | SE-Aufschluss aus festem Rohstoff entwickelt  |   |      |   |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>AP 2:</b>            | Identifikation und Abtrennung von Schwer- und Schadmetallen                        |   |   | X    | X | X    | X | X    | X | X |   |   |   |   |   |
| Meilenstein 2; Monat 18 |  | Abtrennung Schadmetalle erreicht  |   |      |   |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>AP 3:</b>            | Intensivierung SE-bindender Polysaccharide und der Biomasse Raum-Zeit Ausbeute     | X   | X | X    | X |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| Meilenstein 3; Monat 18 |  | Erhöhung der SE-bindenden Polysaccharide/ Algenbiomasse erreicht  |   |      |   |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>AP 4:</b>            | Algen-basierte SE-Konzentration/Trennung   |   |   |      | X | X    | X |      |   |   |   |   |   |   |   |
| Meilenstein 4; Monat 20 |  | Algen-basierte SE-Trennung etabliert  |   |      |   |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>AP 5:</b>            | Ausweitung des Screenings nach Algenstämmen mit höherer Bindungselektivität für SE |   |   |      |   |      | X | X    | X |   |   |   |   |   |   |
| Meilenstein 5; Monat 24 |  | Mindestens ein Algenstamm mit ausreichender Bindungskapazität/-spezifität für SE und geeigneten Wachstumseigenschaften gefunden |   |      |   |      |   |      |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>AP 6:</b>            | Identifikation und Charakterisierung der chemischen Strukturen, die für            |   |   |      |   |      |   |      | X | X | X |   |   |   |   |

|  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| die Adsorptionseigenschaften verantwortlich sind   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Meilenstein 6; 30</b>   | <b>SE- bindende Polysaccharide isoliert und charakterisiert</b> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>AP 7:</b> Inbetriebnahme eines Screening Roboters und Etablierung des Screening-Verfahrens zur Intensivierung SE-bindender Polysaccharide |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Meilenstein 7; 42</b>   | <b>Screening-Verfahren etabliert und erfolgreich angewendet</b> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>AP 8:</b> Entwicklung eines SE-Elutionsverfahrens   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Meilenstein 8; Monat 30</b>   | <b>SE-Elutionsverfahren aus Mikroalgen etabliert</b>            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>AP 9:</b> Prozesskomplementierung/ Skalierung   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Meilenstein 9; Monat 42</b>   | <b>Entwicklung des Gesamtprozesses und Skalierung erreicht</b>  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Endbericht (Brück/Nilges)</b>   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

### 2.1.1. **Arbeitspaket 1 - Entwicklung eines Aufschlusses / Trennverfahrens zur SE-Bereitstellung:**

Für das MiKa-Projekt wurden Reststoffströme aus der Kaolinproduktion, die bei den AKW als Ausgangsrohstoff anfallen, verwendet. Ziel des MiKa-Projektes war es, ein effizientes, möglichst vollständiges mikrowellen-assistiertes Verfahren zur Elution der SE aus dem Restwertstoff zu entwickeln. Aus diesem Vorgang sollte langfristig ein kontinuierliches Verfahren entstehen. Die dafür erforderliche Elutionseffizienz wurde unter Anwendung von unterschiedlichen Inkubationszeiten und Lösemitteln untersucht und mittels ICP-OES-Messungen bestimmt.

### 2.1.2. **Arbeitspaket 2 - Identifikation und Abtrennung von Schwer- und Schadmetallen:**

Für eine Abtrennung der SE von Schwer- und Schadmetallen wurden die aus dem vorherigen AP 1 erhaltenen Eluate in einer Lösung gesammelt. Die Konzentration von Störmitteln wurde in einem anschließenden Trennungsgang durch chemische Konditionierung reduziert.

### 2.1.3. **Arbeitspaket 3 – Intensivierung SE-bindender Polysaccharide und der Biomasse Raum-Zeit Ausbeute:**

Zur Umsetzung der mikroalgen-basierten SE-Anreicherung wurde zunächst ein breit angelegtes Screening nach geeigneten Mikroalgen durchgeführt. Das Ziel war es, ausreichend Biotrockenmasse mit einer Sorptionskapazität von mind. 0,4 mmol/g in Photobioreaktoren zu generieren. Das Screening wurde im späteren Projektverlauf ausgeweitet, da sich gezeigt hat, dass vor allem Cyanobakterien mit erhöhter Wahrscheinlichkeit gute Adsorptionseigenschaften für Metalle aufweisen (siehe AP 5). Unterstützt wurde das Screening durch Anwendung eines Mikrofluidiksystems, mit dem auch einzelne Zellen untersucht werden können (siehe AP7).

---

#### **2.1.4. Arbeitspaket 4 – Algen basierte SE-Konzentration/Trennung:**

Das Ziel wurde erreicht, wenn nahezu alle SE und keine anderen Ionen aus der Lösung aufgenommen wurden. War dies unmöglich, so hatte die Reinheit der SE bzw. die Selektivität der Aufnahme eine höhere Priorität, als die komplette Abreicherung der Lösung. Diese konnte dann auch mit einem Restgehalt an SE in die chemischen Verfahrensschritte zur Anreicherung rezirkuliert werden

#### **2.1.5. Arbeitspaket 5 - Ausweitung des Screenings nach Algenstämmen mit höherer Bindungsselektivität für SE**

Im Verlauf des Projekts wurde das Screening um weitere Algenstämmen erweitert. Dabei wurde der Fokus vermehrt auf Cyanobakterien-Stämme gelegt, da diese in den Versuchen zu AP 3 gute Adsorptionseigenschaften für Metalle aufgewiesen haben. Die Adsorptionseigenschaften von insgesamt 8 terrestrischen Stämmen, die teilweise noch wenig beschrieben sind, wurden analysiert.

#### **2.1.6. Arbeitspaket 6 - Identifikation und Charakterisierung der chemischen Strukturen, die für die Adsorptionseigenschaften verantwortlich sind**

Im Verlauf des Projekts wurde ermittelt, dass EPS (extrazelluläre polymere Substanzen) die Bindungskapazitäten für Metalle erhöhen. Drei Cyanobakterien-Stämme, die unter Nährstofflimitation vermehrt EPS bilden wurden daraufhin genauer untersucht und deren EPS extrahiert. Die Zusammensetzung der EPS wurde über eine HPLC-Analytik nach chemischer Hydrolyse genauer bestimmt, um zugrundeliegende Mechanismen zu verstehen.

#### **2.1.7. Arbeitspaket 7 - Inbetriebnahme eines Screening Roboters und Etablierung des Screening-Verfahrens zur Intensivierung SE-bindender Polysaccharide**

Die Arbeitsgruppe Brück hat über weitere kompetitiv eingeworbene Drittmittel eine neues, Hochdurchsatz Mikrofluidiksystem der Firma Efficient Robotics angeschafft. Die hier eingesetzte Methodik erlaubte die Durchmusterung von bis zu 1 Mio. Zellen pro Probe in einem Versuchsdurchlauf. Durch den Einsatz dieser neuen Technologieplattform wurde das Screening nach geeigneten Algenstämmen unterstützt und später zur Optimierung der Biomasseproduktion und Intensivierung SE-bindender Polysaccharide herangezogen. Das Wachstum der Algen konnte anhand der Chlorophyll-Autofluoreszenz gemessen werden.

#### **2.1.8. Arbeitspaket 8 – Entwicklung eines SE-Elutionsverfahrens:**

In AP8 sollte die SE-beladene Algenbiomasse mittels Zentrifugation oder Filtration von den abgereicherten Lösungen getrennt werden. Zur Elution der SE könnte man die Desorption der Zielmetalle durch eine Änderung des pH-Werts einleiten. Dabei gehen die Metalle in ionischer Form in eine neue konzentrierte Lösung über, die nur noch entwässert werden muss. Das Ziel war eine geordnete Elution, bei der die Lanthanoide nacheinander aus der Biomasse in scharfen Peaks abgelöst wurden. Ist dies nicht möglich, besteht die alternative Möglichkeit, die Algenbiomasse zu verbrennen, wobei SE-Oxide in der Asche zurückblieben.

---

### 2.1.9. **Arbeitspaket 9 – Prozesskomplementierung/ Skalierung:**

Die entwickelten und optimierten Verfahren von vorherigen AP 1 bis 8 wurden im Arbeitspaket 9 kombiniert und sollten in einen industriellen Prozess aufskaliert werden. Dabei diene das erarbeitete Wissen als Grundlage zur Planung einer Pilotanlage für die semi-kontinuierliche Gewinnung von SE.

## 2.2 **Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden**

In diesem Projekt sollte ein nachhaltiges Verfahren zur Anreicherung von SE aus Reststoffströmen der Kaolinproduktion entwickelt werden. Die Amberger Kaolinwerke stellten hierfür Proben aus verschiedenen Produktionsschritten und Abbaugebieten zur Verfügung, um deren Eignung für die SE-Anreicherung zu untersuchen. Da SE generell in sehr geringen Mengen auftreten, war allen Proben gemein, dass SE in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Für eine adäquate Biosorption musste demnach eine große Probenmenge prozessiert werden können. Für die spätere Anreicherung über Algenbiomasse mussten die SE in Lösung gebracht werden. Grundsätzlich kamen auch andere wässrige metallbelastete Lösungen wie z.B. Bergbau-, Sicker-, Geothermal- oder Industrieabwässer in Betracht. Wässrige Proben weisen außerdem grundsätzlich einen sauren pH-Wert auf, da nur so eine ausreichende Löslichkeit der SE und anderer Metalle vorliegt. Bei höheren pH-Werten fallen viele Metalle als deren Hydroxide aus und sind somit nicht mehr in Lösung nachweisbar. Darüber hinaus zeigten die in Rahmen dieses Projektes durchgeführten Analysen, dass in diesen Proben neben den SE auch andere Metallionen, z.B. Aluminium oder Silicium, vorhanden waren.

Somit musste die Biosorption der SE auch in Gegenwart anderer unerwünschter Elemente selektiv stattfinden. Der Vorgang sollte außerdem in einem angemessenen zeitlichen Rahmen ablaufen, um technisch und wirtschaftlich umsetzbar zu sein.

Für den mikroalgen-basierten Anreicherungsprozess waren zur Aufarbeitung größerer Stoffströme in einer Demonstrationsanlage ausreichende Mengen an geeigneter Biomasse nötig. Die Produktion der Biomasse ist ein kostenintensiver Aspekt des Prozesses. Um Produktionskosten zu reduzieren, ist die Verwendung bereits lokal vorhandener Ressourcen bei den AKW (z.B. Wasser, Abwärme oder Abgas) sinnvoll. Darüber hinaus muss die Bereitstellung und die damit verbundene Kultivierbarkeit der Spezies in Bioreaktoren, die für die Biosorption eingesetzt werden sollten, realisierbar sein. Mikroalgen-Stämme, die für die Biomasseproduktion infrage kommen, sollten in technischem Maßstab kultivierbar sein. Der Aufbau einer Produktionsanlage für die Herstellung der Algenbiomasse ist auf dem Werksgelände der AKW theoretisch möglich.

Das in diesem Projekt zu entwickelnde Verfahren stellt keine Konkurrenz zu klassischen, metallurgischen SE-Produktionsmethoden dar. Vielmehr ist es eine Ergänzung, die eine zusätzliche Möglichkeit anbietet, SE aus neuen und/oder bisher ungenutzten Quellen zu gewinnen.

## 2.3 **Stand der Wissenschaft und Technik**

Da SE aufgrund ihrer Verknappung zum kritischen Rohstoff eingestuft wurden, ist die Entwicklung von Verfahren zur SE-Gewinnung aus Mineralien aus der Kaolinproduktion von entscheidender Bedeutung. Für die allgemeine Wiederverwertung sind mehrere Recyclingmethoden bekannt, wie z.B. das Recycling von Ni-Batterien oder Magneten [6]. Hierfür wurden effiziente Trennmethoden entwickelt, die spezifisch auf bestimmte Verbindungen wirken. Ebenfalls wurden auch

---

Wiederverwertungsmethoden zur Gewinnung von SE erarbeitet, wie die Aufarbeitung von Leuchtstofflampen mit ionischen Flüssigkeiten, Extraktion von Nd und La aus Monazit und das Verfahren mit Hilfe von Auslaugen mit Zitronensäure und anschließender elektro-chemischer Gewinnung [7, 8].

In China erfolgt der industrielle Abbau von SE aus oxydischen Erzen und Mineralien unter harschen Bedingungen, die markant umweltschädigend sind. Dafür werden konzentrierte Mineralsäuren Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF) eingesetzt [9].

## **2.4 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden**

### **2.4.1. Untersuchung der Bodenproben von AKW**

Die Amberger Kaolinwerke stellten diverse Gesteinsproben aus der Kaolinproduktion zur Verfügung, die als mögliches Ausgangsprodukt für die spätere Gewinnung der SE in Frage kommen. Diese Proben wurden näher charakterisiert und deren elementare Zusammensetzung im Hinblick auf SE und andere Metalle untersucht.

#### **2.4.1.1. Röntgendiffraktion**

Röntgendiffraktion (engl. X-ray diffraction, XRD) ist eine Analysemethode zur Ermittlung der Struktur und Phasenidentifikation kristalliner Materialien. Bei der XRD-Methode wird die Probe mit der Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Elektronen werden in einen höheren Energiezustand angeregt und hinterlassen eine Lücke, die von einem Elektron von der nächst höheren Schale unter Abgabe emittierter Strahlung annehmen können. Die dabei reflektierte Strahlung wird nach dem Bragg'schen Gesetz gemessen [10, 11].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

Theta  $\theta$  ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Reflexionsebene. Der Parameter  $d$  beschreibt den Abstand zwischen zwei Gitterebenen,  $n$  die Ordnung der Reflexion ( $n = 1, 2, 3...$ ) und  $\lambda$  die Wellenlänge. Zum Verständnis des Bragg'schen Gesetzes muss der Gangunterschied in Betracht gezogen werden. Die Wegdifferenz muss sowohl  $n\lambda$  als auch  $2d \cdot \sin\theta$  betragen. Daher wird der Winkel von  $2\theta$  gemessen [12, 13].

#### **2.4.1.2. Raman**

Zur Charakterisierung des Materials wurde die Analysemethode eingesetzt. Durch das eingestrahlte monochromatische Licht werden neben der eingestrahnten Frequenz (Rayleigh-Streuung) auch andere Wellenlängen, die Raman-Streuung, gestreut. Die daraus resultierenden Frequenzunterschiede zum eingestrahnten Licht ergeben für das Material charakteristische Energien, die Rückschlüsse auf die Struktur ermöglichen.

#### **2.4.1.3. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**

Die Atomemissionsspektrometrie (engl. inductively coupled plasma - optical emission spectrometry, ICP-OES) wird zur qualitativen und quantitativen Probenanalyse genutzt, da die Atome bei thermischer Anregung Strahlung mit charakteristischer Wellenlänge emittieren. Die Anregung erfolgt durch das Injizieren der Probe in einem Argonplasma. Dabei wird die Probe in der Plasmaflamme in ihre atomaren Einzelteile zerlegt und ionisiert [14].

---

Bei der thermischen Energie werden die Valenzelektronen auf höher liegende Energieniveaus angeregt, die durch Emission von Licht in den Grundzustand zurückkehren. Das emittierte Licht, das für jedes Element charakteristisch ist, wird von einem Spektrometer (Detektor) aufgenommen. Diese für Elemente charakteristischen Linien lassen sich mit einem Detektor wellenlängenselektiv differenzieren. Ein großer Vorteil der ICP-OES ist, dass ein breiter Wellenlängenbereich aufgenommen werden kann, wodurch Multielementmessungen durchgeführt werden können.

#### **2.4.1.4. Lumineszenz-spektroskopische Quantifizierung der Seltenen Erden**

Lumineszenz-Spektrometrie ist eine zuverlässige Methode zur Quantifizierung bestimmter SE in Mehrkomponentenproben. Hierzu werden die SE mittels Fluorimeter mit einer spezifischen Wellenlänge angeregt und die Lumineszenz-Intensität bei einer ebenfalls elementspezifischen Wellenlänge gemessen. Diese Methode wurde am Werner-Siemens-Lehrstuhl für Synthetische Biotechnologie in einem vorangegangenen Projekt etabliert und erfolgreich für Konzentrationsbestimmungen angewendet. Wichtig ist an dieser Stelle hervorzuheben, dass jegliche im Wasser gelöste Komplexbildner die Messung stark verfälschen können. Deswegen wurde jede zu testende Biomasseprobe mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) gewaschen.

#### **2.4.1.5. Elution der Seltenen Erden aus Reststoffen der Kaolinproduktion**

Die Elutionen und Aufschlüsse wurden in einer Mikrowelle der Firma MLS GmbH durchgeführt. Es wurden je 0,5 g Probensubstanz und 9 mL einer Säurelösung in Teflongefäße gegeben. Zum Einsatz kamen jeweils konzentrierte Salpetersäure (67-69 %), Schwefelsäure (96 %), Salzsäure (30 %), Flusssäure (47-51 %) und dazu verdünnte Salpetersäure (15-16 %), Schwefelsäure (19 %) und Salzsäure (5 %). Die präparierten Teflongefäße wurden in der Mikrowelle unter Rühren mit 400 W Leistung für eine Stunde auf 65 °C erhitzt. Hierzu wurde die Aufheizphase auf eine Dauer von 25 Minuten und die Abkühlphase auf 30 Minuten eingestellt. Anschließend wurde der Rückstand abfiltriert. Nach der Filtration wurden die Metallkonzentrationen mittels ICP-OES bestimmt.

### **2.4.2. Charakterisierung der Metalladsorption durch Algenbiomasse**

Für die Entwicklung des mikroalgen-basierten Anreicherungsprozesses wurden relevante Parameter für die spätere Prozessführung (Adsorptionskapazität, Adsorptionsisotherme, pH-Abhängigkeit, Adsorptionskinetik und Bindungsspezifität) näher untersucht und beschrieben.

#### **2.4.2.1. Bestimmung der Adsorptionskapazität**

Zur Ermittlung geeigneter Algenstämme wurde ein Screening mit verschiedenen Grünalgen und Cyanobakterien durchgeführt (siehe Tabelle 2). Da Cyanobakterien hierbei durchschnittlich höhere Adsorptionskapazitäten für SE aufwiesen als Grünalgen, wurde das Screening im Projektverlauf um zusätzliche Cyanobakterien-Stämme erweitert.

**Tabelle 2:** Auflistung der in diesem Projekt getesteten Spezies, sowie den jeweiligen Kultivierungsgefäßen und Medien zur Produktion der Biomasse

|                |    | Spezies                            | Kultivierungsgefäß                   | Medium          |
|----------------|----|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| Grünalgen      | 1  | <i>Dunaniella sp.</i>              | Erlenmeyerkolben                     | BG11 + 5% NaCl  |
|                | 2  | <i>Chlorella sorokiniana</i>       | Erlenmeyerkolben                     | BBM             |
|                | 3  | <i>Parachlorella kessleri</i>      | Erlenmeyerkolben                     | BG11            |
|                | 4  | <i>Microchloropsis salina</i>      | Erlenmeyerkolben                     | BG11 + 3% NaCl  |
|                | 5  | <i>Scenedesmus obtusisculus</i>    | Erlenmeyerkolben                     | BBM             |
| Cyanobakterien | 6  | <i>Calothrix brevissima</i>        | Erlenmeyerkolben                     | BG11            |
|                | 7  | <i>Calothrix desertica</i>         | Erlenmeyerkolben                     | BG11            |
|                | 8  | <i>Synechococcus elongatus</i>     | Erlenmeyerkolben,<br>Photobioreaktor | BG11            |
|                | 9  | <i>Thermosynechococcus namgene</i> | Erlenmeyerkolben,<br>Photobioreaktor | BG11            |
|                | 10 | <i>Arthrospira platensis</i>       | Erlenmeyerkolben                     | Spirul. -Medium |
|                | 11 | <i>Tolypothrix distoria</i>        | Erlenmeyerkolben                     | BG11            |
|                | 12 | <i>Odorella benthonica</i>         | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 13 | <i>Desmonostoc muscorum</i>        | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 14 | <i>Halotia longispora</i>          | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 15 | <i>Nostochopsis labatus</i>        | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 16 | <i>Chroococciopsis sp.</i>         | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 17 | <i>Symphyonema sp.</i>             | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 18 | <i>Scytonema ocellatum</i>         | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 19 | <i>Phormidium autumnale</i>        | emerse Kultivierung                  | BG11            |
|                | 20 | <i>Arthrospira maxima</i>          | Erlenmeyerkolben                     | Spirul. -Medium |

Die Bestimmung der Adsorptionskapazität für Metalle erfolgte durch Inkubation der Biomasse in definierten Metall-Lösungen. Die Adsorption der Metalle an die Biomasse wurde durch eine Analyse der Metallkonzentration vor und nach Inkubation der Biomasse ermittelt. Vor der Versuchsdurchführung wurde die Biomasse mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um andere Metalle zu entfernen, die die Messergebnisse verfälschen könnten. Die gewaschene Biomasse wurde anschließend gefriergetrocknet. Zur Ermittlung der Adsorptionskapazität (Q) der verschiedenen Stämme, wurden 10-20 mg lyophilisierte Biomasse der jeweiligen Spezies in Zentrifugenröhrchen eingewogen.



---

Die Adsorptionskapazität wurde anhand der Differenz der Metallkonzentration vor Zugabe der Biomasse ( $t_0$ ) und zum Zeitpunkt der Probenahme ( $t$ ) bestimmt.

$$Q = \frac{n_{t_0} - n_t}{m} = \frac{(c_{t_0} - c_t) \cdot V}{m} \quad (3)$$

mit  $n$ = gebundene Stoffmenge,  $c$ = Metallkonzentration,  $V$ = Volumen und  $m$ = Masse der eingewogenen Biomasse.

#### 2.4.2.2. Adsorptionsisotherme

Um die Metallbindungseigenschaftender Algenbiomassen bei unterschiedlichen Metallkonzentrationen zu untersuchen wurden Adsorptionsisotherme für  $Ce^{3+}$  und  $Tb^{3+}$  durchgeführt. Hierfür wurde, gemörserte Biomasse der untersuchten Cyanobakterien (10 - 20 mg) in Triplikaten mit je 2 mL SE-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (0,5 – 10,0 mM, versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurden die Proben abzentrifugiert (10.000 g, 10 min) und die Konzentrationen im Überstand mittels ICP-OES bestimmt. Aus dem Absinken der entsprechenden Metall-Konzentration wurden analog zur Bestimmung der maximalen Adsorptionskapazitäten die Gleichgewichtskonzentrationen und Adsorptionskapazitäten bestimmt und gegeneinander aufgetragen.

#### 2.4.2.3. pH-Abhängigkeit

Ein wichtiger Parameter für die Entwicklung des Adsorptionsprozesses war der pH-Wert, der auf die Biomasse aufgetragenen Metall-Lösungen. Aus diesem Grund wurden Adsorptionsversuche mit Lösungen bei pH-Werten von 1 bis 6 durchgeführt. Als Vertreter der SE wurden die Elemente Cer und Terbium in den Versuchen verwendet.

Hintergrund der Versuche ist, dass die später verwendeten Realproben aus dem Kaolin-Elutionsverfahren pH-Werte aufweisen, die im sauren Bereich liegen. Bei pH-Werten über 6 beginnen SE als Hydroxide auszufallen. Aus diesem Grund können Adsorptionsversuche nicht bei neutralen oder basischen pH-Werten durchgeführt werden.

Die Versuche wurden analog zu den Versuchen für die Bestimmung der maximalen Adsorptionskapazitäten durchgeführt. Der pH-Wert der Metall-Lösungen wurde mit HCl bzw. NaOH eingestellt.

#### 2.4.2.4. Adsorptionskinetik

Zur Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit der Metalladsorption an die Algenbiomasse, wurden Versuche mit den Cyanobakterienstämmen *Halothia longisporra*, *Desmonostoc muscorum*, *Synechococcus elongatus* und *Odorella benthonica* durchgeführt. Hierbei wurde lyophilisierte Biomasse (ca. 5 g/L) in einer 10 mM  $Ce^{3+}$ -Lösung bei RT inkubiert. Nach einer Inkubationszeit von 2, 5, 15, 30, 60 und 480 min wurden die Proben für 2 min bei 10.000 g zentrifugiert und die Metallkonzentration im Überstand bestimmt.

#### 2.4.2.5. Spezifität der Metalladsorption

Um die Bindungsspezifität der Biomasse zu untersuchen, wurden Versuche mit äquimolaren Metall-Mischlösungen in Konzentrationen von 0,5 bis 4 mM durchgeführt. Untersucht wurde dabei, wie

---

andere Metalle, die ebenfalls aus den Gesteinsproben gelöst werden, in Anwesenheit von SE von der Algenbiomasse adsorbiert werden. Als mögliche Elemente, die eine Aufnahme der SE behindern könnten, kamen dabei vor allem Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie Eisen, Aluminium, Blei, Silicium, Nickel, Cobalt und Zink in Frage. Die Aufnahme der Metalle durch die Biomasse wurde über ICP-OES Messungen, analog zur Bestimmung der Adsorptionskapazität, gemessen.

Zusätzlich wurde die Spezifität der Metallbindung über eine Lumineszenz-photometrische Methode, bei der die Verdrängung von Terbium aus Komplexen gemessen wird, untersucht. Hierbei wurde die Signalintensität für Terbium bei der typischen Emissionswellenlänge 544 nm nach Zugabe anderer Metalle in unterschiedlichen Konzentrationen gemessen.

### 2.4.3. Charakterisierung der Biomasse

Für die Entwicklung eines Adsorptionsprozesses, der auf der Biomasse der ausgewählten Cyanobakterien basiert, wurde deren chemische Zusammensetzung und Struktur genauer bestimmt. Polysaccharide an der Zelloberfläche wurden als wesentlicher Faktor bei der Biosorption von SE ermittelt und nachfolgend genauer untersucht, um mögliche Zusammenhänge mit den Adsorptionseigenschaften der Biomasse herauszufinden.

#### 2.4.3.1. FPLC

Aufbauend auf einer lumineszenz-spektroskopischen Methode, die im Rahmen des Vorgängerprojekts ForCYCLE I entwickelt wurde [15], wurden SE-bindende Komponenten aus Biomasse der Cyanobakterien *Calothrix brevissima* und *Synechococcus elongatus* extrahiert und mit Hilfe eines Fast Protein Liquid Chromatographie (FPLC)-Systems isoliert (NGC Chromatography System, Bio-Rad). Hierbei wurden 250 mg lyophilisierte Biomasse mit 15 mL VE-Wasser vermischt. Die Biomasse wurde anschließend in einer Frech-Presse dreimal bei einem Druck von 6 bar aufgeschlossen und für eine Stunde bei 50 °C inkubiert. Vor der Injektion in das Chromatographiesystem wurden die Proben für 10 min bei 10.000 g zentrifugiert, der Überstand abgenommen und mit einem 0,45 µm Filter filtriert. Die Auftrennung erfolgte über eine Q-Sepharose-Säule. Als Laufmittel wurde ein Wasser - 100% - 1 M NaCl-Gradient mit einer Flussrate von 1,5 mL/min angewendet. Nach der Trennung wurden Fraktionen von jeweils 4 mL gesammelt. 290 µL jeder Fraktion wurden in einer 96-well Quarzplatte überführt. Anschließend wurde das Anregungsspektrum zwischen 230 und 330 nm bei einer Emissionswellenlänge von 545 nm ermittelt. Die gleiche Messung wurde im Anschluss nach einer Zugabe von je 10 µL einer 10 mM Terbium(III)-nitrat-Lösung wiederholt. Aus den Unterschieden in den Lumineszenzsignalen, konnten Terbium-bindende Fraktionen identifiziert werden.

#### 2.4.3.2. Extraktion der EPS

Da Polysaccharidstrukturen auf der Zelloberfläche vermutlich einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionskapazität der Algenbiomasse haben, wurden die EPS durch eine wässrige Extraktion von der Biomasse getrennt. Hierfür wurde das 5-fache Volumen (v/w), auf 55°C vorgeheiztes dest. Wasser, zur Algen-Zellmasse zugegeben. Die Suspensionen wurden in 50 mL Zentrifugenröhrchen verteilt und für 60 min bei 55°C in einem Überkopfschüttler inkubiert. Anschließend wurden die Proben für 10 min in einem Ultraschallbad behandelt. Danach wurde die Algenbiomasse durch Zentrifugation abgetrennt. Der EPS-haltige Überstand wurde für weitere Untersuchungen lyophilisiert.

---

#### **2.4.3.3. FT-IR**

FT-IR Analytik wurde angewendet, um funktionelle Gruppen in der Biomasse, die an der Bindung von SE beteiligt sind, festzustellen. Hierfür wurden ATIR (engl. Attenuated Total Reflection Infra-Red) –Spektren von Biomasseproben vor und nach Zugabe von 1 µmol Terbium(III)nitrat erstellt. Die Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer, das mit einem Diamant-Zn-Se-UATR-Polarisationszubehör (Frontier, Perkin Elmer, USA) ausgestattet war, aufgenommen. Anhand der Änderungen in den spektralen Eigenschaften konnten Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen, die an der Metallbindung beteiligt sind, getroffen werden.

#### **2.4.3.4. Zuckeranalytik über HPLC**

Zellwandkomponenten bestehen zu einem bedeutenden Anteil aus chemisch komplexen Zuckerpolymeren. Diese teilweise modifizierten Polysaccharide spielen nach jetzigem Kenntnisstand eine wesentliche Rolle bei der Adsorption positiv geladener Metallionen. Zur Bestimmung der monomeren Zusammensetzung dieser Polysaccharide wurde die untersuchte Biomasse zunächst chemisch hydrolysiert und anschließend mit einem HPLC (engl. High Performance Liquid Chromatography) -System analysiert. Für die chemische Hydrolyse wurde die Biomasse mit 2 %-iger Schwefelsäure vermischt und für eine Stunde bei 121 °C und 1 bar erhitzt. Die Lösungen wurden anschließend mit Calciumcarbonat neutralisiert, für 10 min bei 10.000 g zentrifugiert und mit einem 0,2 µm Filter filtriert. Die Analyse der Proben erfolgte über eine Rezex ROA-Organic Acid H<sup>+</sup> (8%) -Säule (300 mm, 7.8 mm Durchmesser; Phenomenex LTD.). Als Laufmittel wurde 5 mM Schwefelsäure mit einer Flussrate von 0,5 mL/min bei 70°C verwendet. Die Säule wurde dabei in einem HPLC Agilent Infinity II LC 1260 System (Agilent technologies, Waldbronn) eingebaut.

## **3 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse**

### **3.1 Elutions- und Aufschlussverfahren zur SE-Extraktion aus Kaolinit**

Ein wesentliches Ziel des Projekts war es ein ressourcenschonendes Verfahren zu entwickeln, bei dem SE aus dem Ausgangsrohstoff eluiert werden. Die dabei gewonnenen Lösungen weisen zum einen einen sehr niedrigen pH-Wert auf und zum anderen werden neben SE auch weitere Metalle aus den Gesteinsproben gelöst, die den Anreicherungsprozess stören können. Aus diesem Grund wurde eine chemische Konditionierung der Lösungen durchgeführt, bei dem der pH-Wert passt und die Konzentration von Störmetallen reduziert wurde. Die so erhaltenen Lösungen konnten im Anschluss auf die Algenbiomasse zur SE-Anreicherung aufgetragen werden.

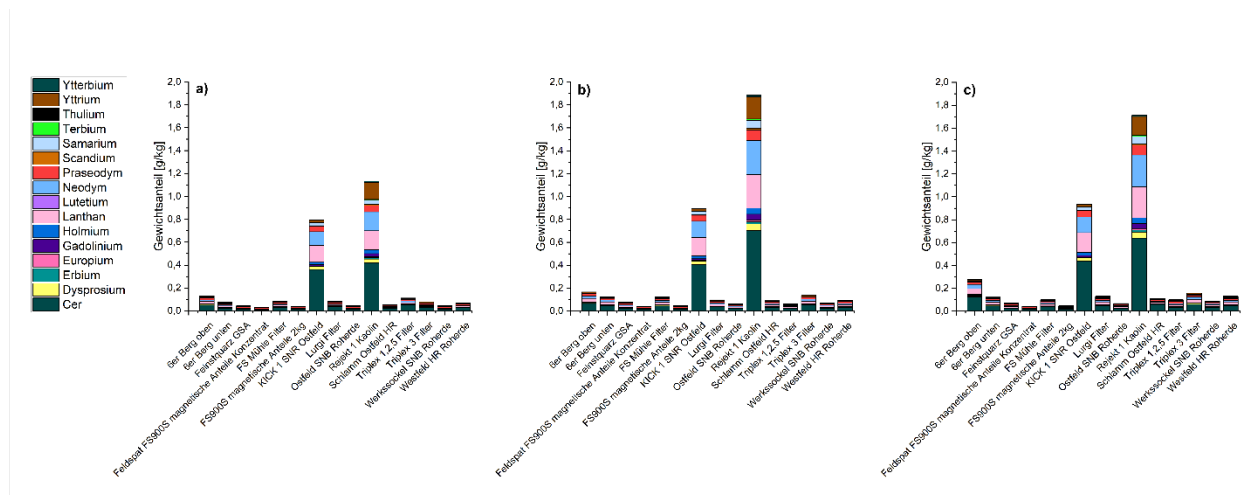
#### **3.1.1. Mikrowelle**

Mineralien aus der Kaolinproduktion wurden in verschiedenen anorganischen Säuren als Auslaugungsmittel in der Mikrowelle eluiert und mittels ICP-OES analysiert. Die aufgeführten Ergebnisse beziehen sich immer auf die Masse der Probe und stellen nur die lösliche Fraktion der SE in der untersuchten Bodenprobe dar. Die Ergebnisse der Mikrowellentests sind in Abbildung 1

dargestellt. Zunächst wurde eine Reihe von Experimenten mit konzentrierter (67 - 69%) Salpetersäure durchgeführt. Die Ergebnisse des Experiments mit konzentrierter Salpetersäure zeigten, dass die meisten der untersuchten Bodenproben einen geringen Gewichtsanteil an SE (< 0,2 g/kg) aufweisen, mit Ausnahme der Proben Kick1 und Rejekt1. Folglich fand mit Ausnahme dieser beiden Proben kein nennenswerter Austausch von Seltenen Erden statt. Daher war die Einlagerung von Seltenen Erden in Tonmineralen, die während des Verwitterungsprozesses stattfand, nur in diesen Phasen von Bedeutung. Für die Proben Rejekt1 und Kick1 ergab die Elution in konzentrierter Salpetersäure einen SE-Gewichtsanteil von 1,10 g/kg für Rejekt1 bzw. 0,78 g/kg für Kick1, wobei signifikante Unterschiede zwischen den Proben zu beobachten waren. Die Elemente Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym und Yttrium machten den größten Teil der SE-Adsorption aus.

Nach der Elution mit Salpetersäure wurde das Verhalten verschiedener Medien untersucht, um die mögliche Rückgewinnung dieser wirtschaftlich attraktiven Elemente besser beurteilen zu können. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Säuren hinsichtlich ihrer Eignung zum Lösen von SE aus Bodenproben verglichen. Zu diesem Zweck wurden Versuchsreihen mit konzentrierter Salzsäure (30 %) und Schwefelsäure (96 %) durchgeführt (Abb. 1). Im direkten Vergleich konnte in konzentrierter Salzsäure ein höherer Prozentsatz an SE (1,82 g/kg für Rejekt1 und 0,74 g/kg für Kick1) gewonnen werden als in Schwefelsäure (1,66 g/kg für Rejekt1 und 0,76 g/kg für Kick1). Der höchste Prozentsatz an SE konnte mit dem Flusssäureaufschluss (2,47 g/kg) erreicht werden (Abb. 3). Auffällig ist, dass der Prozentsatz der ausgelösten SE von Rejekt1 sowohl bei der Salzsäure als auch der Schwefelsäure höher ist als bei Kick1.

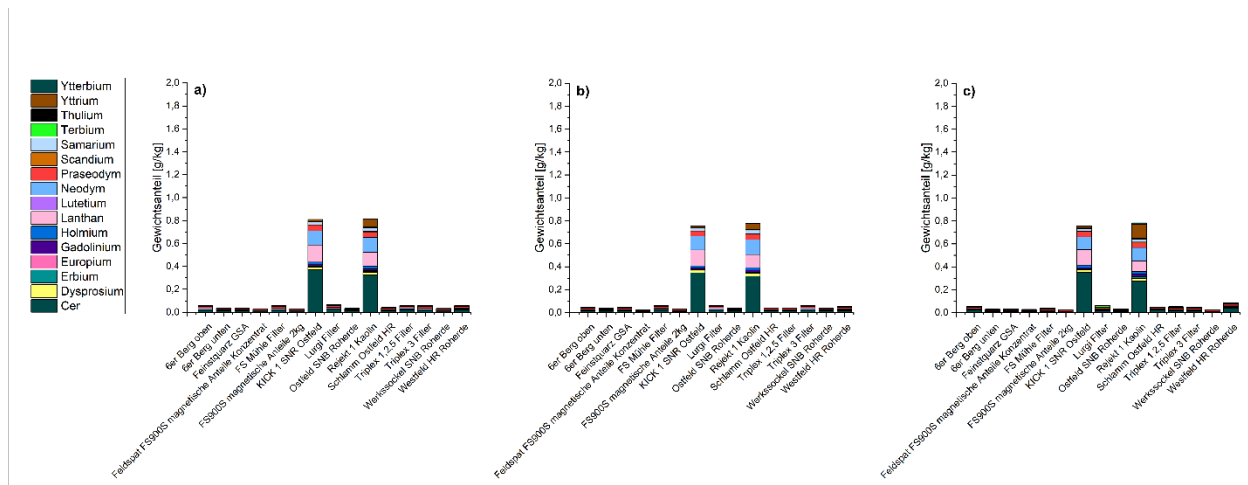
Generell ist festzustellen, dass bei der Verwendung verschiedener Säuren kein signifikanter Unterschied beim Herauslösen von SE aus der Mineralprobe Kick1 besteht. Bei der Probe Rejekt1 ist jedoch zu beobachten, dass das Lösungsvermögen der konzentrierten Säuren von Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) über Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zu Salzsäure (HCl) zunimmt.



**Abbildung 1:** Löslicher Gewichtsanteil der SE in konzentrierten Säuren nach der Elution in der Mikrowelle; a) Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) b) Salzsäure (HCl) und c) Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

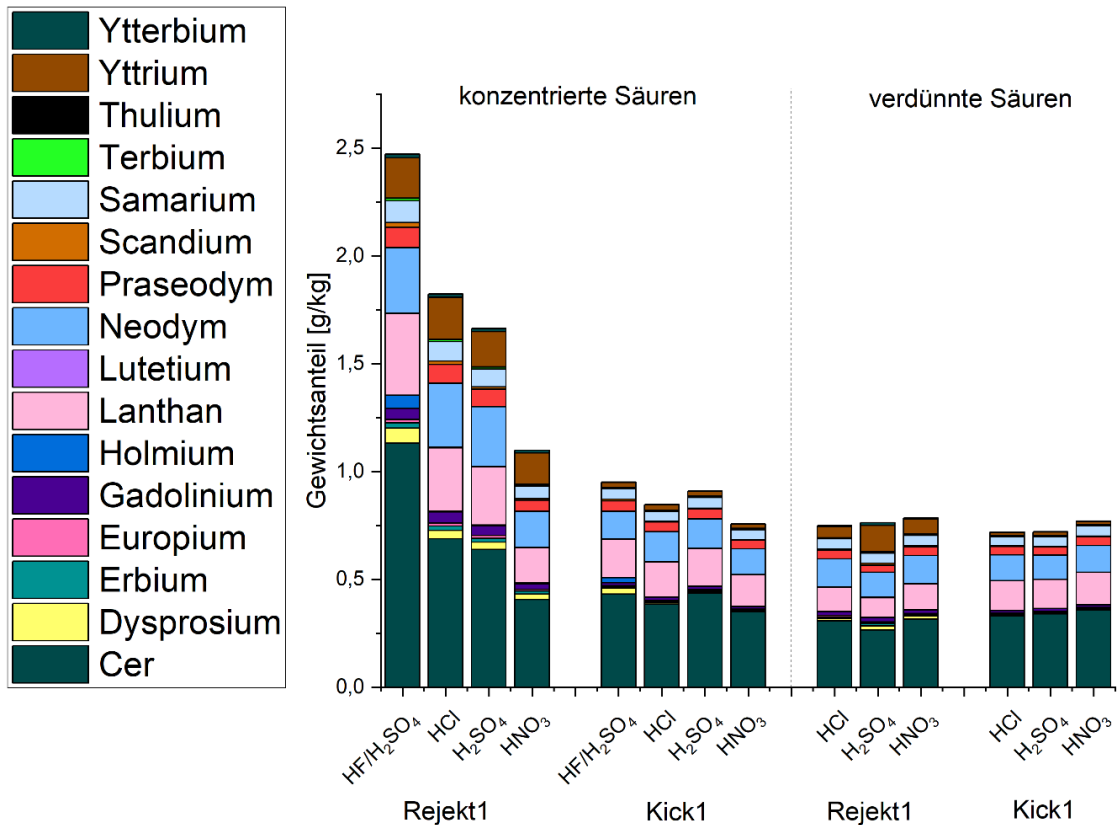
Es wurde eine Testreihe mit verdünnter Salpetersäure (15 %), Salzsäure (5 %) und Schwefelsäure (19 %) untersucht. Dabei war deutlich zu erkennen, dass sich die Gewichtsprozent unter Verwendung der verschiedenen Medien nicht signifikant unterscheiden (etwa 0,8 g SE pro Kilogramm Boden) (Abb. 2). Bemerkenswert war die Tatsache, dass das Lösungsvermögen

konzentrierter und verdünnter Säuren für die Kick1-Probe relativ konstant bei 0,8 g/kg lag, während der gelöste Gewichtsanteil von SE für die Rejekt1-Probe zunahm (Abb. 2).



**Abbildung 2:** Löslicher Gewichtsanteil der SE in verdünnten Säuren nach der Elution in der Mikrowelle; a) Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) b) Salzsäure (HCl) und c) Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Diese Beobachtung könnte darauf hinweisen, dass das Mineral Kick1 nicht mehr als etwa 0,8 g/kg SE enthält. Denkbar wäre auch, dass aufgrund der Oberflächeneigenschaften und der Festkörperstruktur der Probe nur der, an der Oberfläche der Partikel adsorbierte Anteil der SE extrahiert werden konnte. Durch einen vollständigen Aufschluss konnte bestätigt werden, dass der SE-Gewichtsanteil in der Bodenprobe Kick1 nicht höher als 0,8 g/kg ist (Abb.3). Da Rejekt1 auch bei verdünnten Säuren einen ähnlichen Gewichtsanteil an SE aufwies und erst bei konzentrierten Säuren der Gewichtsanteil an SE anstieg, konnte daraus geschlossen werden, dass bei den verdünnten Säuren zunächst die an der Oberfläche adsorbierten SE-Partikel herausgelöst wurden. Das Lösungsvermögen der verdünnten Säuren reichte also nicht aus, um die restlichen SE aus den Zwischenschichten des Alumosilikatminerals in Lösung zu bringen. Eine Möglichkeit wäre es, die Schichten des Alumosilikatminerals durch das Delaminieren temporär voneinander zu lösen und dann den Elutionsvorgang durchzuführen.

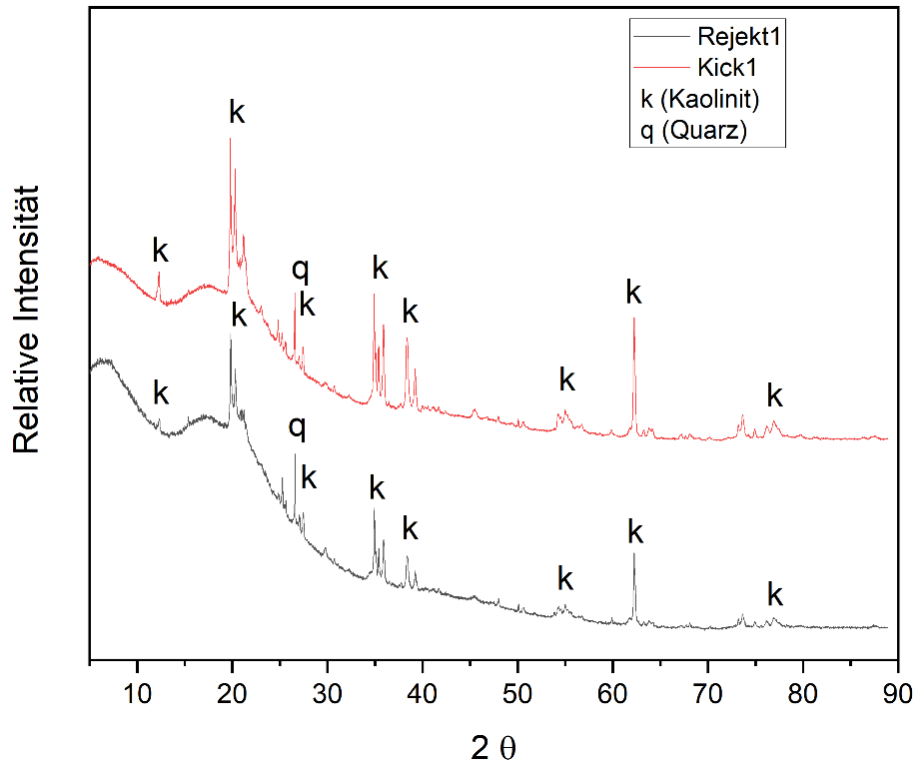


**Abbildung 3:** Löslicher Gewichtsanteil der SE von Rejekt1 und Kick1 in konzentrierten und verdünnten Säuren nach dem Flusssäureaufschluss (HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und den Elutionen in der Mikrowelle; links: konzentrierte Säuren und rechts: verdünnte Säuren.

Zur Ermittlung der Tonminerale wurden die Pulverdiffraktogramme mit Hilfe der Röntgendiffraktion aufgenommen. Das mäßige Signal-Rausch-Verhältnis könnte aufgrund der destruktiven Interferenzen von Röntgenstrahlen durch die Struktur des Schichtsilikats entstanden sein, die zur Abnahme der relativen Intensität von den Reflexen führte. Im Diffraktogramm sind die Hauptreflexe von Kaolinit zu erkennen und stimmen mit den Literaturdaten von der Pearsondatenbank überein (Abb. 4). Der Quarzreflex konnte durch die Textureffekte oder durch die Verunreinigung vom Quarzmineral entstanden sein.

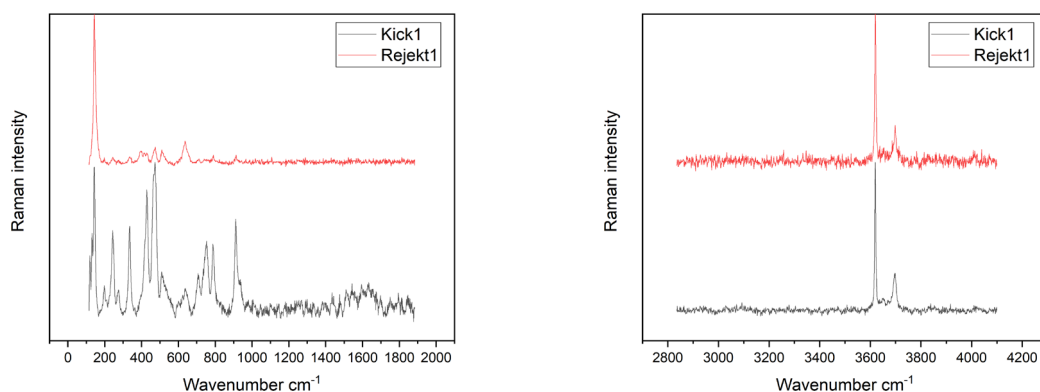
In Abbildungen 22-27 (im Anhang) sind die Pulverdiffraktogramme von Kaolinit, Quarz, Feldspat sowie die gemessenen Diffraktogramme von Rejekt1 und Kick1 dargestellt, da Quarz und Feldspat als Verunreinigungen in Kaolinit-Mineralien auftreten können.

Um einen weiteren Einblick in die Struktur zu erhalten, wurde eine Raman-Spektroskopie durchgeführt.



**Abbildung 4:** XRD-Spektrum von Bodenproben Kick1 und Rejekt1.

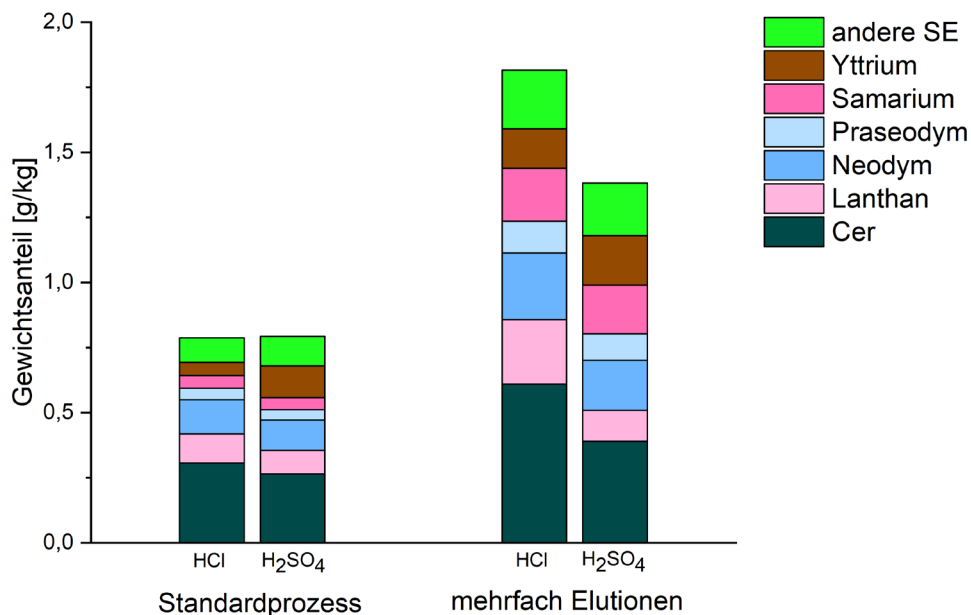
Die Kaolinit-Tonminerale haben ihre charakteristische intensive Bande bei  $143\text{ cm}^{-1}$  in der Raman-Spektroskopie [16]. Der Spektralbereich zwischen  $200 - 1.000\text{ cm}^{-1}$  wird als Fingerprintbereich definiert. Die Banden im Bereich von  $395 - 510\text{ cm}^{-1}$  wurden auf die Si-O-Biegeschwingung zurückgeführt. Die nächste intensive Bande bei  $636\text{ cm}^{-1}$  gehörte zur Si-O-Si-Streckschwingungen. Bei Banden von  $700 - 785\text{ cm}^{-1}$  wurden auf die Al-OH-Schwingungen der Hydroxylgruppen an der Oberfläche detektiert. Die OH-Schwingungen wurden bei  $910\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die Si-O-Streckschwingungen wurden bei  $1.000 - 1.100\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Bei der Raman-Spektroskopie wurden die Banden von der Hydroxylgruppe vom Kaolinit bei  $3.650$  und  $3.700\text{ cm}^{-1}$  erfasst. Die charakteristischen Banden von Kaolinit stimmten mit der Literatur überein [16].



**Abbildung 5:** Raman-Spektren von Kick1 und Rejekt1; links: Fingerprint-Bereich unterhalb von  $1.500\text{ cm}^{-1}$  und rechts: Raman-Verschiebung zwischen  $2.800 - 4.100\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.2. Kontinuierlicher Prozess

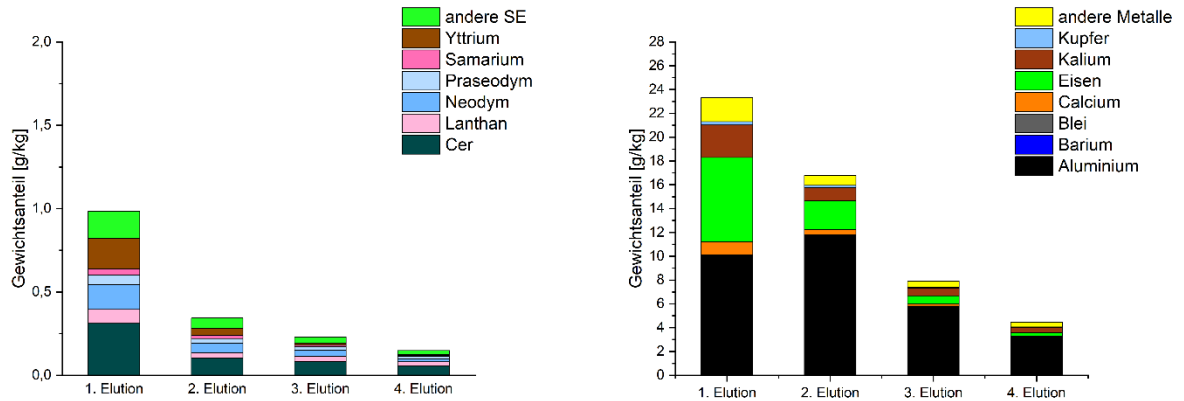
Aufgrund der extremen Bedingungen beim Einsatz von konzentrierten Säuren sind die Elutionen mit verdünnten Säuren besser für die umweltschonende Gewinnung von SE aus Restwertstoffen geeignet. Aus diesem Grund wurde versucht, die SE-Anteile bei den Versuchen mit verdünnten Säuren zu steigern. Dies geschah mit Hilfe eines mehrfachen Elutionsverfahrens (Batch-Prozess). Hierbei wurde die Probensubstanz viermal mit einer verdünnten Säure behandelt. Mit einem Gewichtsanteil von 1,81 g/kg in verdünnter Salzsäure und 1,38 g/kg in verdünnter Schwefelsäure sind die Anteile an SE um 130 % bei Salzsäure und um 74 % bei Schwefelsäure im Verhältnis einer einmaligen Elution gestiegen (Abb. 6).



**Abbildung 6:** Löslicher Gewichtsanteil der SE von Rejekt1 in verdünnten Säuren als Vergleich nach einmaliger Elution und mehrfachen Elutionen.

Um das Batch-Verfahren weiter zu optimieren, wurde ein halbkontinuierlicher Kreisprozess (Semibatch-Verfahren) entwickelt. Die dafür verwendete Apparatur besteht aus einem Glasreaktor, vier Schlauchpumpen, mehreren Sammelbehältern, einem KPG-Rührer und einem Magnetrührer mit einer Heizfunktion. Eine schematische Darstellung des semi-kontinuierlichen Elutions-Prozesses stellt die Abbildung 28 (im Anhang) dar. Angelehnt an die Funktionsweise des Leachingsprozesses (Ran 2017, Xiao 2015, Qiu 2014, Jun 2010) wurde das Auslaugungsmittel (Lixiviant), über eine Schlauchpumpe in das Reaktionsgefäß mit vorgelegtem Ausgangsrestwertstoff zugeführt. Der Glasreaktor wurde mit Hilfe eines Magnetrührers mit Heizfunktion erhitzt und die Durchmischung vom Gemisch erfolgte durch einen KPG-Rührer. Anschließend wurde das SE-haltige Eluat über einen selbstentwickelten Filter in einen Auffangbehälter aufgefangen. Durch eine weitere Schlauchpumpe wurde das Eluat wieder zurück in den Glasreaktor gepumpt, um so einen Kreisprozess zu ermöglichen. Am Ende des Elutionsvorgangs wurde das Eluat im Auffangbehälter gesammelt. Das SE-haltige Eluat konnte anschließend für den folgenden Schritt (Adsorption) überführt werden. Das Ziel dieses Prozesses war es, mit mehreren Elutionsschritten einen höheren Anteil an SE aus dem Ausgangsstoff herauszulösen und den Labormaßstab aufzuskalieren.





**Abbildung 7:** Löslicher Gewichtsanteil der Metalle von Rejekt1 in verdünnter Schwefelsäure nach den mehrmaligen Elutionen im Semibatch-Verfahren, links der Gewichtsanteil an SE und rechts der Gewichtsanteil an Störmetallen.

Im halbkontinuierlichen Prozess (Semi-Batch) wurde der Elutionsvorgang viermal mit einer verdünnten Schwefelsäure durchgeführt, um möglichst alle Metalle aus dem Restwertstoff



**Abbildung 8:** Rührkesselreaktor der Elutionsanlage mit einem Volumen von 5 Litern

herauszulösen. Hierbei wurde das Tonmineral, Rejekt1, viermal mit frischem Lixivianten versetzt. Die ermittelten Gewichtsanteile für SE und Störmetalle sind in Abbildung 7 aufgeführt. Im ersten Elutionsschritt wurden 0,98 g/kg an SE herausgelöst. Dies entspricht 60 % an SE beim Vergleich von der Elution mit der konzentrierten Schwefelsäure (1,66 g/kg). In den nächsten Durchgängen nahm der herausgelöste SE-Gewichtsanteil stetig ab: so erhielt man 0,34 g/kg an SE (20 %) für den zweiten Elutionsvorgang, 0,22 g/kg für den Dritten (13 %) und 0,14 g/kg an SE für den letzten Durchgang (1 %). Die Tendenz bei den Störmetallen war ähnlich zu SE, bei denen der Gewichtsteil an Metallen mit steigender Anzahl der Elutionsdurchgänge abnahm, sodass folgende Gewichtsanteile an Störmetallen bestimmt werden konnten: 23,30 g/kg für 1. Elution, 16,79 g/kg für 2. Elution, 7,90 g/kg für 3. Elution und 4,44 g/kg an Störmetallen für 4. Elution. Neben der generellen Tendenz stellt Aluminium eine Ausnahme dar, denn im zweiten Durchlauf ließ sich mehr Aluminium herauslösen als in allen anderen. Im Laufe des Projekts wurde der Prozess vom Labormaßstab in größere Reaktorsysteme hochskaliert. Hierfür wurde zunächst ein Prototyp in Form einer rotierenden Fritte mit einem Volumen von 0,5 Litern entwickelt. Anschließend erfolgte die Aufskalierung in einem Semi-Batch Prozess mit Hilfe einer Elutionsanlage, die mit einem 2 Liter Glasreaktor ausgestattet ist. Um ein Up-scale

---

im kommerziellen Maßstab zu erreichen, wurde im letzten Projektjahr eine Pilotanlage mit einem 5 Liter Glasreaktor angeschafft (Abb. 8).

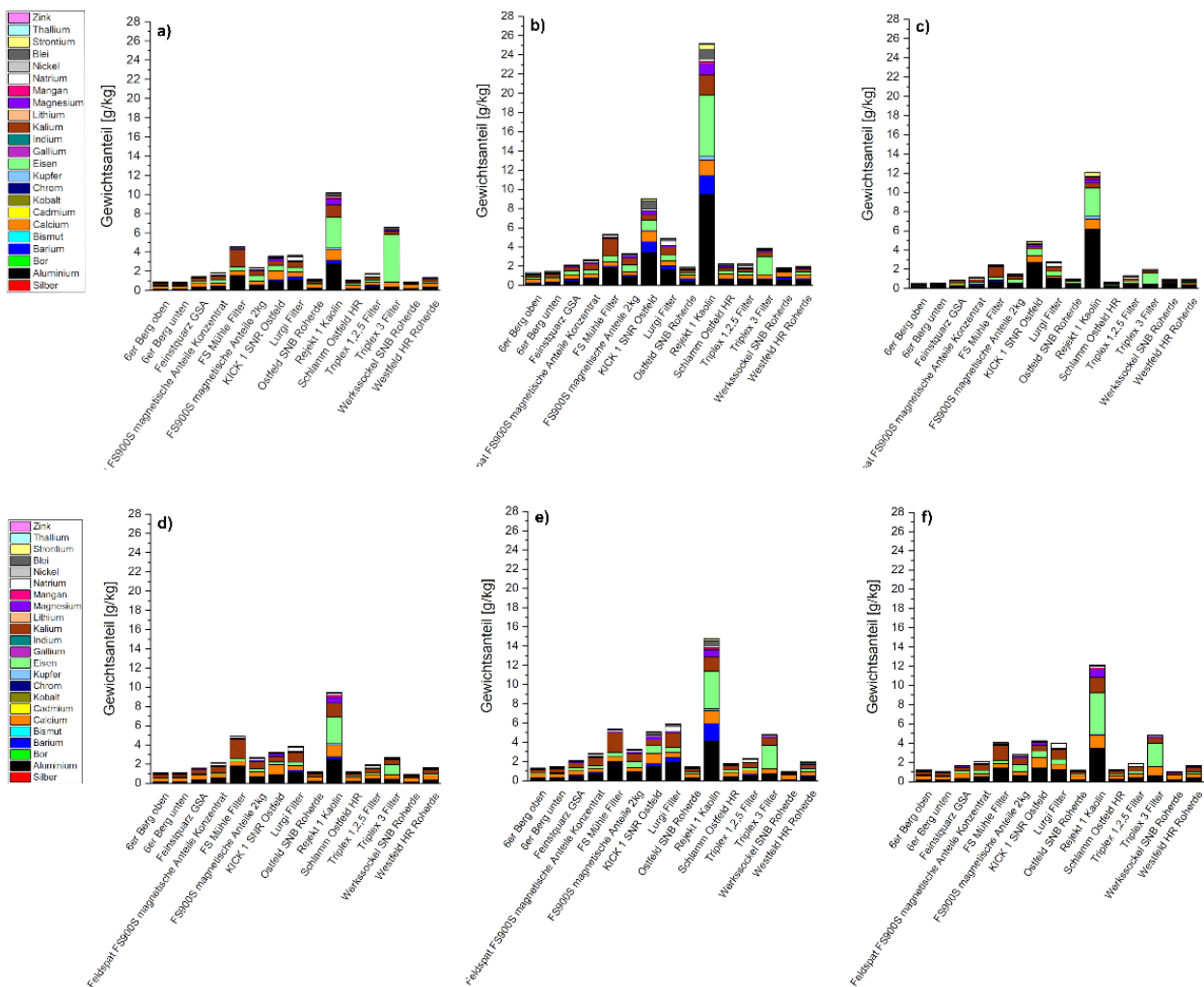
### 3.1.3. Identifikation störender Elemente für die Biosorption

Die Metallanalyse mittels ICP-OES ergab, dass, abgesehen von Aluminium, hauptsächlich Silicium, Eisen, Alkalimetalle und Erdalkalimetalle gelöst wurden. Die Elutionsversuche lieferten die folgende Verteilung der Gesamtmasse in den einzelnen Verfahren: die Elution in konzentrierter Salzsäure ergab die höchste Gesamtmasse an Metallen, die für den Auftrennungsschritt nachteilig ist. Besser geeignet war das Elutionsverfahren in konzentrierter Schwefelsäure, weil es im Vergleich mit Salzsäure etwa die Hälfte der Metalle löste und dazu einen ähnlichen SE-Gehalt aufwies, wodurch es eher für die folgende Biosorption in Frage kam. Die Elution in konzentrierter Salpetersäure war nicht so effektiv wie bei den anderen Verfahren.

Mit einer Konzentration von 6,31 g/kg in konzentrierter Salzsäure stellte Eisen den Großteil der Störmetalle in der Probe Rejekt 1 Kaolin dar und wurde mit dieser Säure besonders gut in Lösung gebracht. Cadmium und Nickel waren in den beiden Proben in keiner signifikanten Konzentration vorhanden.

Der Anteil an Kupfer, das auch zu den Störmetallen gehört, war trotz der hervorragenden Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure mit einer Konzentration von 0,1 g/kg nicht signifikant. Für Blei konnte anhand der Elutionsversuche mit konzentrierten Säuren hingegen beobachtet werden, dass sich der Pb-Anteil in verschiedenen Mineralsäuren unterscheidet. Den größten Anteil an Blei wurde mit einer Konzentration von 1,06 g/kg in konzentrierter Salzsäure festgestellt. Dazu war in Schwefelsäure praktisch kein Blei detektierbar. Dies konnte jedoch an der Bildung von unlöslichen Blei(II)-sulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) in Schwefelsäure liegen, die beim Abfiltrieren abgetrennt werden konnte.

Für das Projekt war es wichtig eine passende Elutionsmethode zu wählen, damit trotz der Problematik der Störmetalle eine optimale Biosorption mittels Biomasse stattfinden konnte.



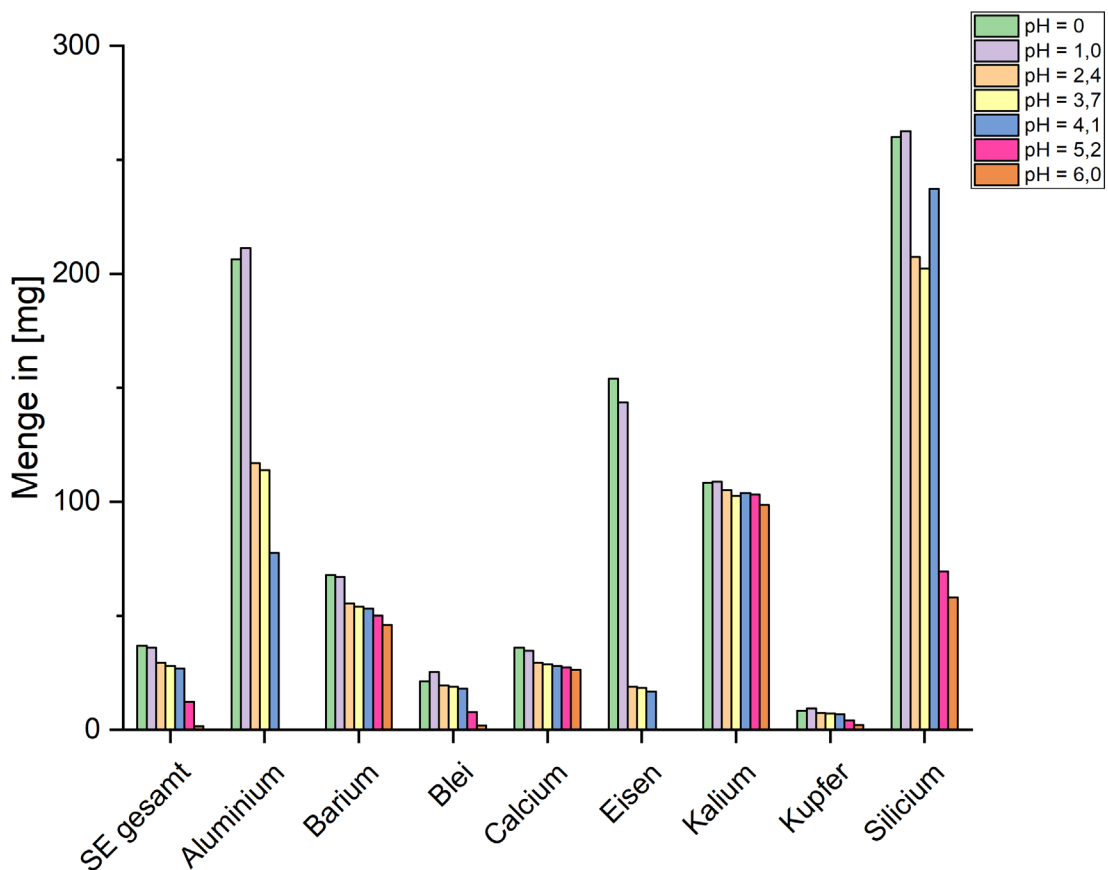
**Abbildung 9:** Löslicher Gewichtsanteil der Metalle nach der Elution in der Mikrowelle in konzentrierten Säuren; a) Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) b) Salzsäure (HCl) und c) Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und in verdünnten Säuren; d) Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) e) Salzsäure (HCl) und f) Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Die Auftrennung der Störelamente erwies sich aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften zu SE als sehr schwierig. Es wurden verschiedene Optionen zur Aufreinigung der SE von den Störmitteln untersucht. Dazu zählte die Umsetzung der Störmitteln mit Komplexbildner, wie beispielweise NH<sub>4</sub>Cl und Na<sub>2</sub>-EDTA, zu löslichen Komplexen (z.B. NaFe-EDTA, [FeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [FeOCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, Fe-Ammin- und Fe-Ammin-Komplexe). Daneben wurden Kationentrennungsgänge wie beispielweise der Trennungsgang mit der Urotropin-Gruppe durchgeführt, um das Eisen ausfallen zu lassen. In beiden Fällen waren die Ergebnisse wenig erfolgsversprechend, weil sich die Störmitteln von den SE nicht abtrennen ließen oder die SE wurden zusammen mit den anderen Metallen abgetrennt.

Die Fällungsexperimente von Störmitteln unter Bildung von schwerlöslichen Verbindungen erfolgte mit der Neutralisation des Eluats mit einer Base (z.B. Natron- oder Kalilauge). Dabei konnte das Eisen abgetrennt werden, in dem es ausgefallen ist (siehe Chemische Konditionierung der Lösungen im Kapitel 3.1.4). Des Weiteren ließ sich mit dieser Methode auch ein Teil des Aluminiumgehalts reduzieren.

### 3.1.4. Chemische Konditionierung der Lösungen

Im mikroalgenbasierten Verfahren sollte das gewonnene SE-haltige Eluat von der Elution mit 5 %-iger Salzsäure in Algenbiomasse überführt werden. Hierfür mussten die Reaktionsbedingungen zunächst angepasst werden, weil die Adsorption für SE an Biomasse idealerweise im neutralen Bereich (ca. pH = 6 - 7) abläuft und die Elutionen finden im sauren Bereich (pH <1) statt. Die Änderung des pH-Werts erfolgte durch die Neutralisation mittels einer Base (Natronlauge (NaOH) oder Kalilauge (KOH)). Durch eine dosierte Zugabe der Base wurde der pH-Wert stufenweise auf ca. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 eingestellt (Abb. 10). Ab einem gewissen pH-Wert fielen Metalle aus, wie beispielweise die Störmetalle Eisen (Fe) ab pH = 2 - 3 und Aluminium (Al) ab pH = 5,2. Die Eisenmenge ließ sich ab pH = 2,4 von 153,95 mg zu 18,89 mg um 88 % reduzieren. Die Gehaltsreduktion von Aluminium erfolgte von 206,38 mg bei pH = 0 zu pH = 3,7 mit 113,97 mg (45 %) und pH = 4,1 mit 77,59 mg (63 %). Für die Biosorption war es besonders wichtig, diese beiden störenden Elemente (Fe und Al) von den SE abzutrennen. Mit steigendem pH-Wert fielen ebenfalls mehr Seltene Erden aus, wodurch bei pH = 4,1 noch 72 %, pH = 5,2 33 % und pH = 6 ca. 0 % an SE im Eluat vorhanden waren. Demnach war die pH-Änderung nur bis pH = 4,1 möglich, weil bei höherem pH-Wert sonst zu viele SE ausgefallen wären.



**Abbildung 10:** Menge von SE und Metallen bei der Neutralisation des Eluats von der Elution mit der verdünnten Salzsäure (HCl) mit der Natronlauge (NaOH).

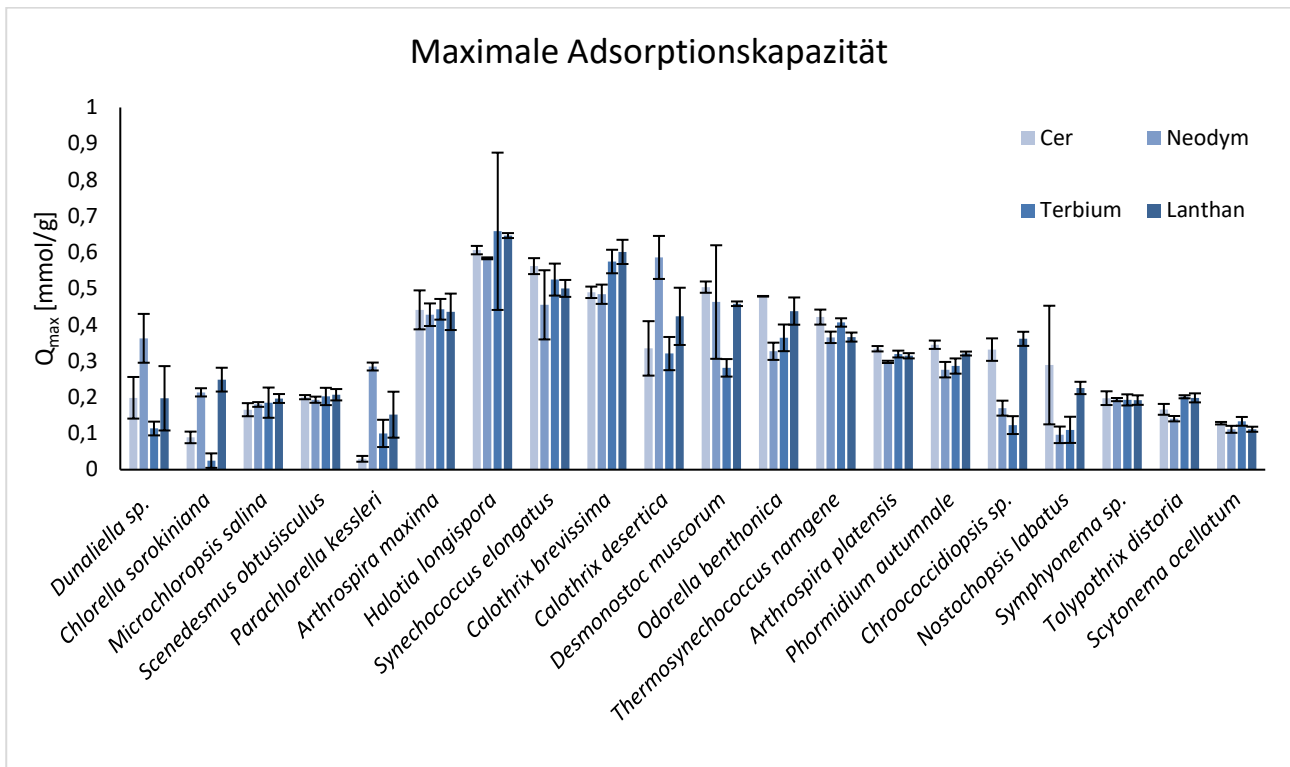
---

Die Neutralisation des Eluats von 19 %-iger Schwefelsäure erwies sich als komplexer, denn anders als beim Eluat mit der verdünnten Salzsäure war die Neutralisationsreaktion vom Eluat mit der verdünnten Schwefelsäure mit der Base gehemmt. Der Grund für die Hemmung war Aluminiumhydroxid, das unter Bildung eines gallertartigen Niederschlags als Passivierungsschicht um die NaOH-Pellets fungierte, die den Neutralisationsvorgang extrem verlangsamte. Bei dieser Reaktion mit der enthaltenden Schwefelsäure wurde das Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) gebildet, das die meisten Metalle in der Lösung beim Ausfällen mitriss. Diese Eigenschaft von Aluminiumsulfat wird häufig zur Wasseraufbereitung und -reinigung verwendet. Es bewirkt, dass die Metallpartikel in der Lösung verklumpen, so dass sie sich im Wasser absetzen oder leicht abgetrennt werden können.

### 3.2 Screening

Zur Ermittlung geeigneter Algenstämme wurde ein Screening mit verschiedenen Grünalgen und Cyanobakterien durchgeführt. Erreicht werden sollte eine Adsorptionskapazität von mindestens 0,4 mmol SE /g Biomasse. Die ermittelten maximalen Adsorptionskapazitäten für trockene Biomasse der entsprechenden Algen sind in Abbildung 11 aufgeführt. Als Vertreter der SE wurden Cer, Neodym, Terbium und Lanthan in Form von trivalenten Ionen untersucht. Cyanobakterien zeigten in diesem Screening tendenziell bessere Adsorptionseigenschaften als Grünalgen. Das Screening wurde im Verlauf des Projekts deswegen um zusätzliche Cyanobakterien-Stämme erweitert.

*Synechococcus elongatus* zeigte in diesem Screening mit ca. 0,5 mmol/g sehr gute Adsorptionskapazitäten. Zudem ist dieser Cyanobakterienstamm vergleichsweise einfach zu kultivieren und verfügt über eine sehr schnelle Wachstumsrate [17]. *Halothia longispora*, *Desmonostoc muscorum*, *Calothrix brevissima* und *Odorella benthonica* zeigten ebenfalls vielversprechende Adsorptionseigenschaften.



**Abbildung 11:** Screening verschiedener Mikroalgen auf maximale Adsorptionskapazität für SE nach Kultivierung in deren jeweiligem Standardmedium. Inkubation der Biotrockenmasse in 10 mM Lösungen bei RT für 8 Std., Analytik über ICP-OES (n=3).

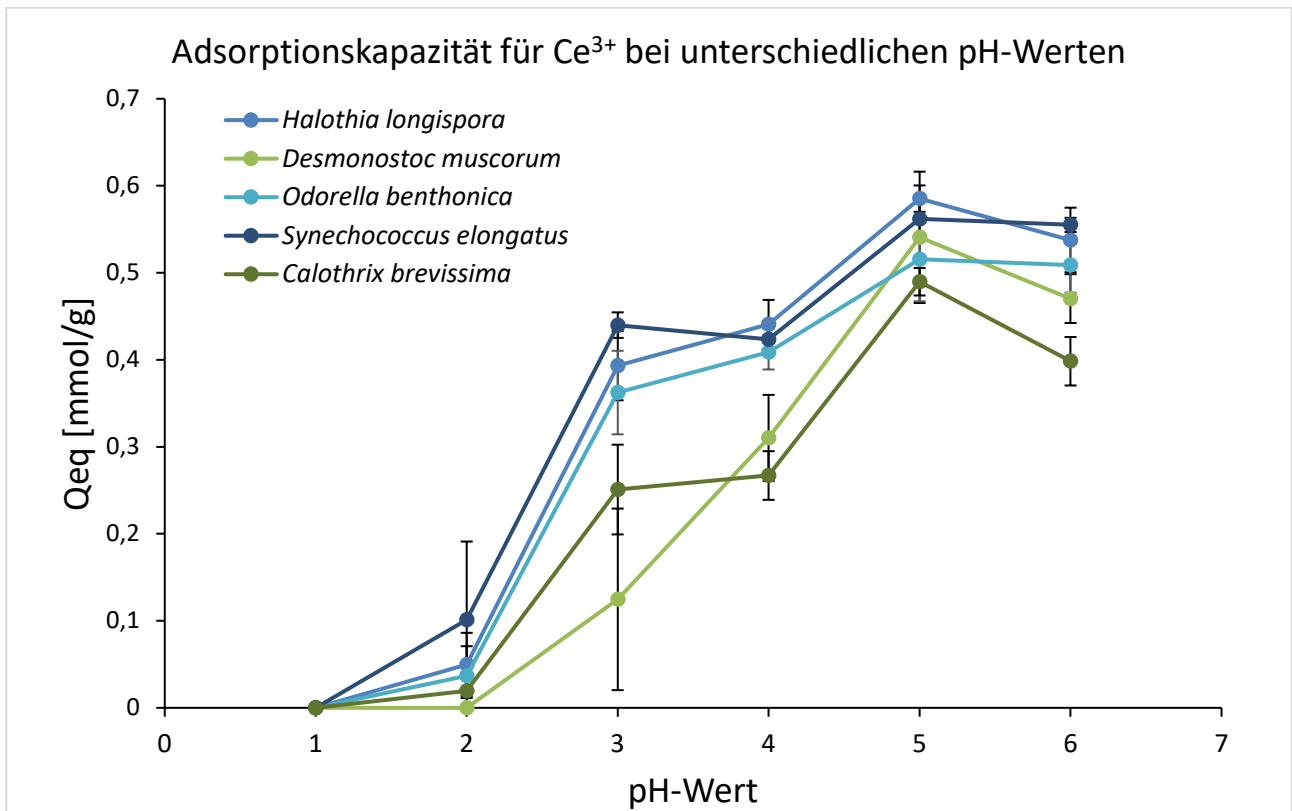
### 3.3 Charakterisierung der Biomasse

Für die Entwicklung eines algenbasierten Prozesses zur Anreicherung und Trennung von SE aus den metallhaltigen Lösungen, wurden Parameter untersucht, die für eine technische Umsetzung relevant sind. Dazu zählen die Abhängigkeit der Metallbindung vom pH-Wert der Lösungen, die Adsorptionskinetik und der Einfluss der Metall-Konzentration. Da die Lösungen aus AP 1 und 2 neben SE auch andere Metalle beinhalten, wurde außerdem untersucht, welchen Einfluss Störmetalle auf die Adsorptionskapazität der Algenbiomasse für SE haben.

#### 3.3.1. pH-Abhängigkeit

Ein wesentlicher Parameter für die Entwicklung des SE-Anreicherungsprozesses war die Ermittlung eines geeigneten pH-Werts der auf die Biomasse aufgetragenen Lösungen. Da für die Elution der Metalle aus den Ausgangsrohstoffen verdünnte Säuren angewendet wurden, wiesen die Lösungen einen pH-Wert von ungefähr 0 auf.

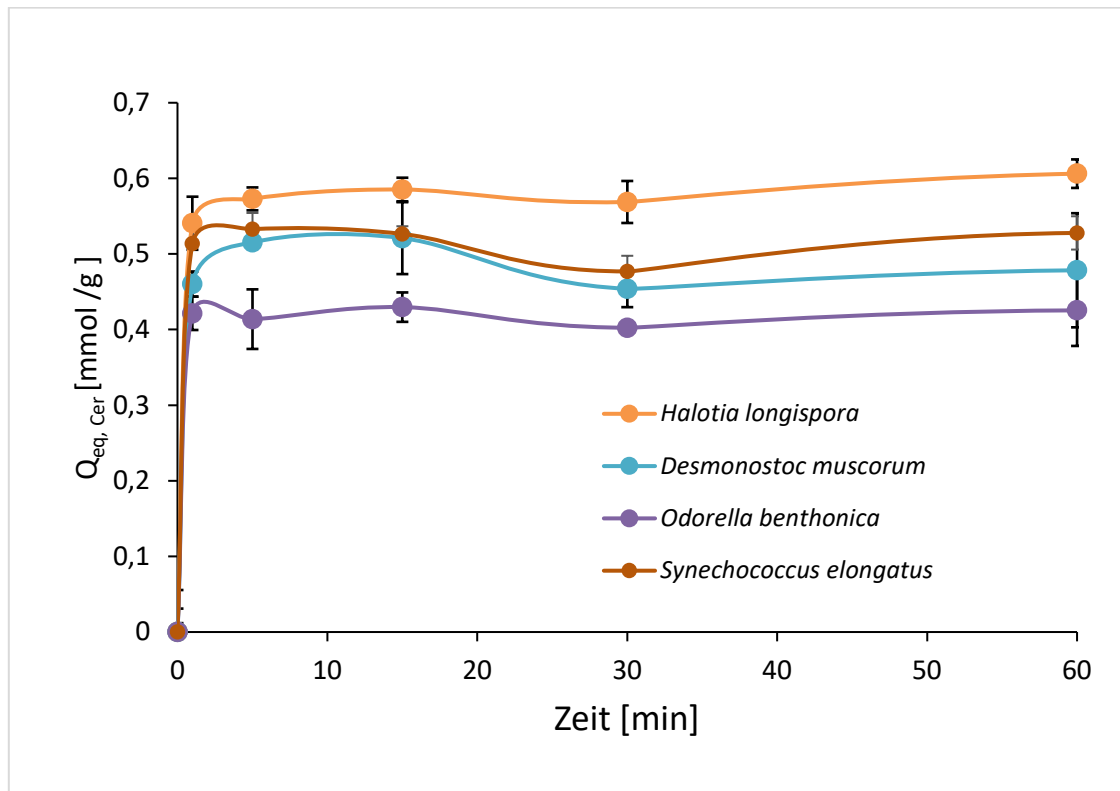
Die Ergebnisse zeigen, dass bei leicht sauren pH-Werten deutlich höhere Adsorptionskapazitäten erreicht werden, als bei stark sauren pH-Werten (Abb. 12). Die Oberflächenstrukturen auf der Algenbiomasse sind bei niedrigen pH-Werten vermutlich vorwiegend positiv geladen, wodurch eine Anlagerung der ebenfalls positiv geladenen Metall-Ionen erschwert wird. Für eine effiziente SE-Anreicherung musste der pH-Wert der Realproben deswegen entsprechend eingestellt werden.



**Abbildung 12:** Abhängigkeit der Adsorptionskapazität verschiedener Algenbiomassen für  $Ce^{3+}$  bei pH-Werten zwischen 1-6

### 3.3.2. Kinetik

Für die Charakterisierung der Adsorptionskinetik wurde der zeitliche Verlauf bis zum Erreichen des Adsorptionsmaximums für SE an Biomasse ausgewählter Cyanobakterien untersucht. Bei allen untersuchten Stämmen wurde die maximale Adsorptionskapazität bereits nach wenigen Minuten erreicht (Abb. 13). Für die spätere Umsetzung in einen technischen Prozess ist dies günstig, da dadurch längere Inkubationszeiten vermieden und höhere Masseströme erreicht werden können.

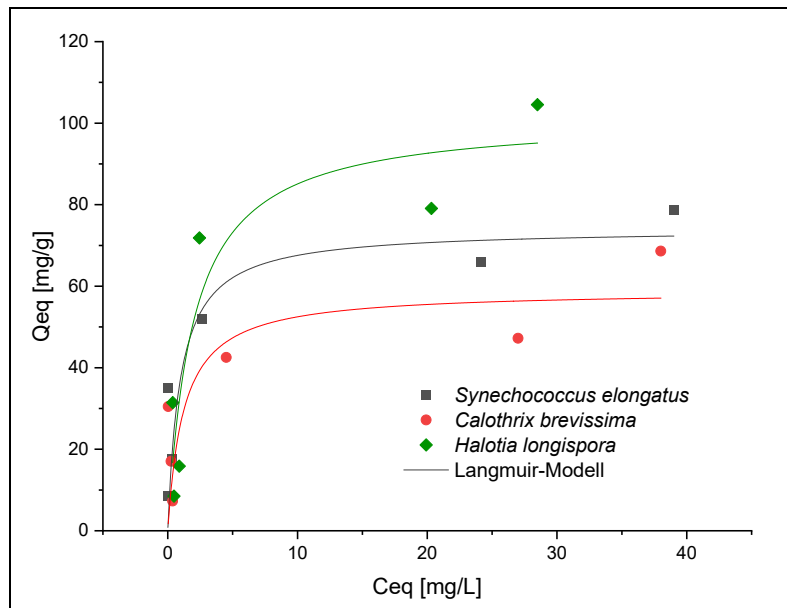


**Abbildung 13:** Zeitlicher Verlauf der Einstellung der Gleichgewichtssorptionskapazität ( $Q_{eq}$ ) bezüglich  $Ce^{3+}$  für Biomasse ausgewählter Cyanobakterien über den Zeitraum von 60 min; (n = 3)

### 3.3.3. Adsorptions-Isotherme

Für die Untersuchung der Sorptionseigenschaften bei unterschiedlichen Metall-Konzentrationen wurden Adsorptionsisotherme ermittelt, indem die Sorptionskapazität für  $Ce^{3+}$  verschiedener Cyanobakterien-Stämme bei unterschiedlichen Metall-Konzentrationen gemessen wurde. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse für die Cyanobakterien *S. elongatus*, *C. brevissima* und *H. longispora* exemplarisch dargestellt.





**Abbildung 14:** Adsorptionsisotherme für  $\text{Ce}^{3+}$  von Biomasse der Cyanobakterien *S. elongatus*, *C. brevissima* und *H. longispora*, die Auswertung der Messpunkte erfolgte anhand des Langmuir-Modells

Die untersuchte Biomasse von allen getesteten Stämmen zeigte bereits bei niedrigen Konzentrationen gute Adsorptionseigenschaften. Die Messdaten wurden anhand des Freundlich- und Langmuir-Modells ausgewertet, wobei durch das letztere Modell eine bessere Annäherung erreicht werden konnte. Die maximalen Adsorptionskapazitäten, die durch das Langmuir-Modell ermittelt wurden, waren für *Halotia longispora* 0,73 mmol/g, *Odorella benthonica* 0,58 mmol/g, *Desmonostoc muscorum* 0,57 mmol/g, *Calothrix brevissima* 0,42 mmol/g und *Synechococcus elongatus* 0,53 mmol/g. Diese Werte zeigten gute Übereinstimmung mit den im vorangegangenen Screening ermittelten Daten.

### 3.3.4. Bindungsspezifität

Die Adsorption von Metallen beruht auf der Präsenz von spezifischen Oberflächenstrukturen auf der Zellwand der Mikroalgen. Dabei spielen Zellwandpolysaccharide, die in der Lage sind Metall-Ionen zu komplexieren, eine maßgebliche Rolle. Diese Komplexbildner wurden mit Hilfe einer FPLC gezielt isoliert, um die Adsorptionseigenschaften der Algenbiomasse genauer zu untersuchen.

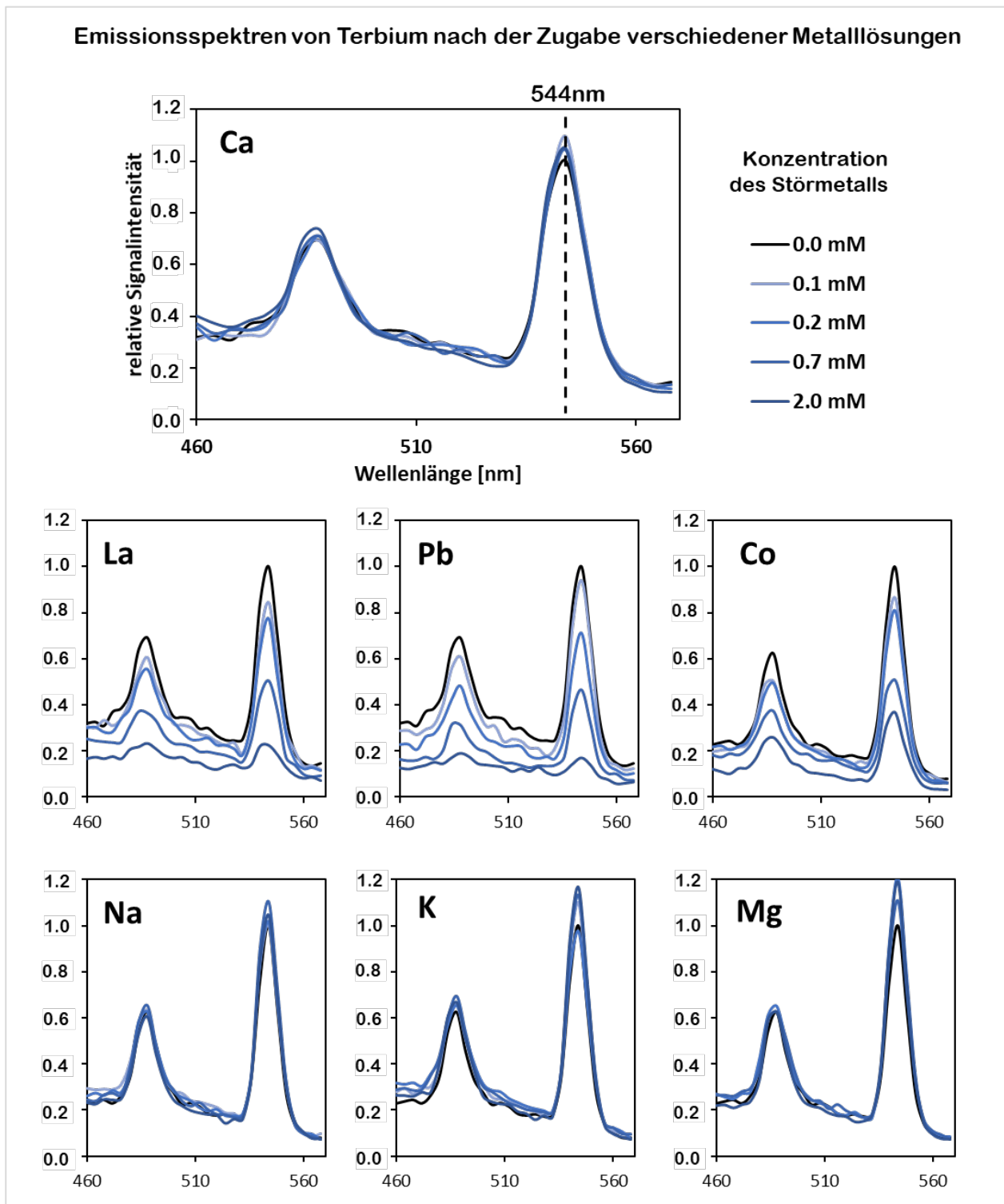
Die Bindung von SE durch isolierte Chelatoren aus Algenbiomasse wurde mittels Terbium-Lumineszenzspektroskopie analysiert. Aufgrund ihres schwachen molaren Absorptionsvermögens haben Lanthanoide eine geringe Lumineszenzquantenausbeute. Die Quantenausbeute kann jedoch durch Komplexbildung mit geeigneten organischen Liganden, die Energie intramolekular auf das emittierende Lanthanid-Ion übertragen (Sensibilisierung) [18] stark erhöht werden.

Die isolierten Chelatoren bilden einen Komplex mit  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen, der empfindlicher auf Anregung bei einer Wellenlänge von 230 nm reagiert, was zu einer höheren Emissionsintensität führt. Typischerweise zeigt Tb ein starkes Emissionssignal bei einer Wellenlänge von ca. 544 nm [19]. Der Austausch von Tb-Ionen durch andere Metallionen führt bei dieser Wellenlänge aufgrund der geringeren Menge an lumineszierenden Tb-Komplexen zu einer verringerten Signalintensität. In dem gewählten Versuchsaufbau mit der niedrigen Tb-Konzentration von 0,2 mM sind nur die komplexierte Ionen detektierbar. Die schrittweise Zugabe von Tb zu den isolierten Metallchelatoren

---

führt zu einer erhöhten Signalintensität, bis alle verfügbaren Bindungsstellen gesättigt sind. Somit konnte die Bindungskapazität für Tb der isolierten Chelatoren grob auf 20–40 mg/g geschätzt werden.

Zur Analyse der Bindungsspezifität für Terbium wurden Proben, bei denen alle Bindungsstellen mit Tb gesättigt waren, mit verschiedenen Metalllösungen versetzt. Eine Abnahme der Signalintensität bei 544 nm zeigt einen Austausch von Tb in dem durch diese hinzugefügten Metalle gebildeten Komplex an. Abbildung 15 zeigt Änderungen der Emissionsspektren von 0,2 mM Tb-Lösungen nach Zugabe verschiedener Metalllösungen mit Konzentrationen zwischen 0,1 und 2,0 mM. In den durchgeführten Experimenten führte die Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallen (Na, K, Mg, Ca) nicht zu einer verringerten Signalintensität bei 544 nm, was anzeigt, dass diese Elemente die Komplexbildung nicht stören. Eine Erhöhung der Konzentration von Co, La und Pb verringerte jedoch die Intensität der charakteristischen Emissionsbande für Tb. Diese Elemente scheinen während der Komplexbildung mit Tb zu konkurrieren. Eine T-Test-Analyse, die die Änderungen der Emissionsintensität bei 544 nm vergleicht, zeigte einen signifikanten Unterschied ( $p < 0,05$ ) zwischen den nicht störenden Metallen (Na, K, Mg, Ca) und den Metallen Co, La und Pb bei allen getesteten Konzentrationen zwischen 0,1 und 2,0 mM.



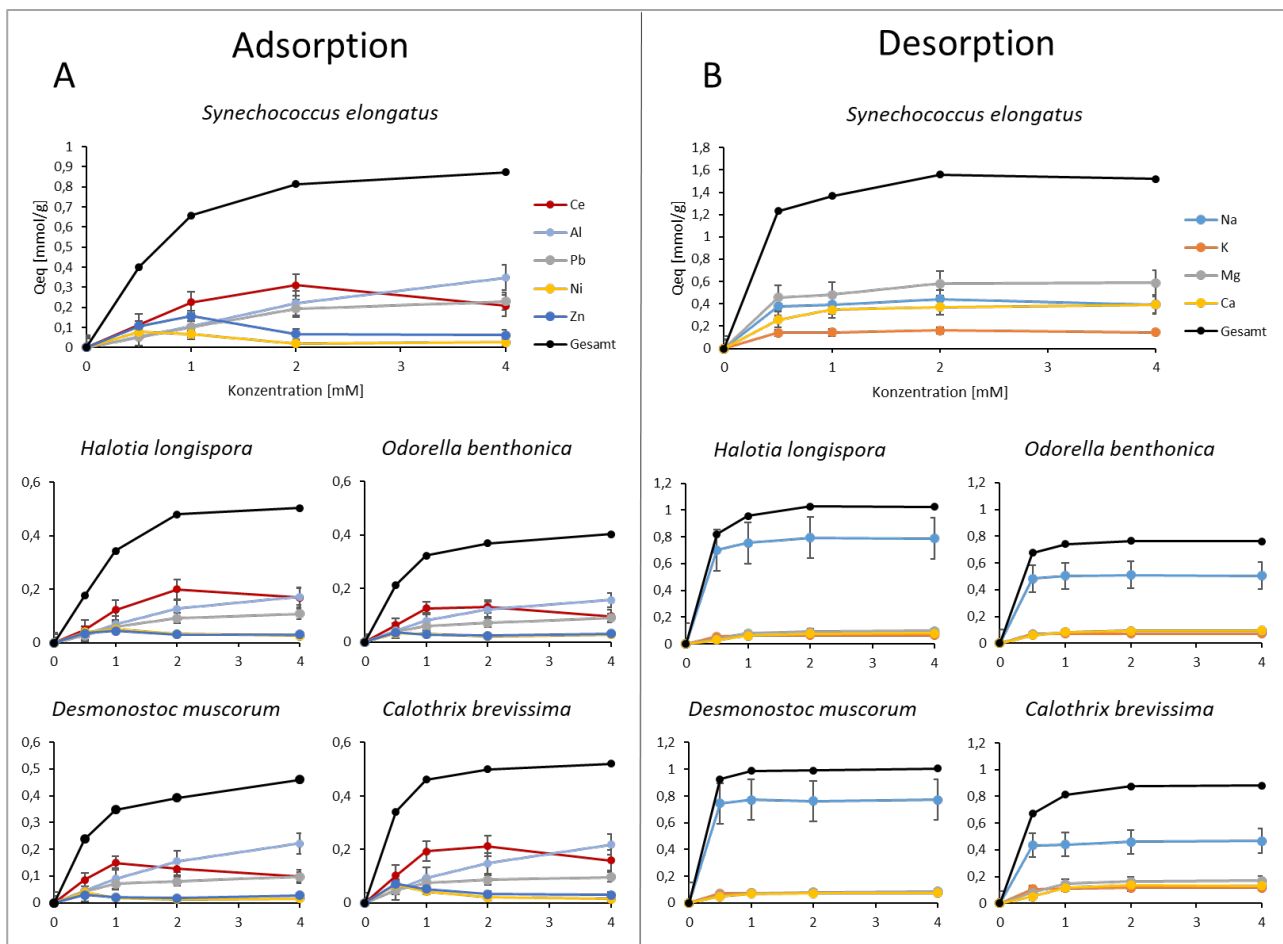
**Abbildung 15:** Konkurrenz verschiedener Metalle um die Komplexbildung mit isolierten Chelatoren aus *Calothrix brevissima*, ermittelt durch Analyse der Emissionsintensität von Terbium; Die Tb-Konzentration in allen Proben beträgt 0,2 mM. Störmetalle wurden in Konzentrationen zwischen 0,1 mM und 2,0 mM zugegeben, Anregungswellenlänge wurde auf 230 nm eingestellt

### 3.3.5. Mechanismus der Metallbindung

Die Gewinnung aufgereinigter SE sollte durch Abtrennung von Störmetallen anhand der Bindungsspezifität der Algenbiomasse für SE erreicht werden. Die von AK-Nilges bereitgestellten SE-haltigen Lösungen weisen bedingt durch die verwendeten Aufschluss- und Trennungsmethoden

(AP1 und AP2) eine Mischung aus verschiedenen Metallen in unterschiedlichen Konzentrationen auf. Versuche zur Bindungsspezifität haben bereits gezeigt, dass manche Metalle um die Bindungsstellen mit SE konkurrieren, während andere Elemente kaum Einfluss auf die Adsorption von SE haben. Die unterschiedlich starke Anbindung verschiedener Elemente an die Algenbiomasse sollte ausgenutzt werden, um unterschiedliche Metalle gezielt nacheinander von der Algenbiomasse zu lösen.

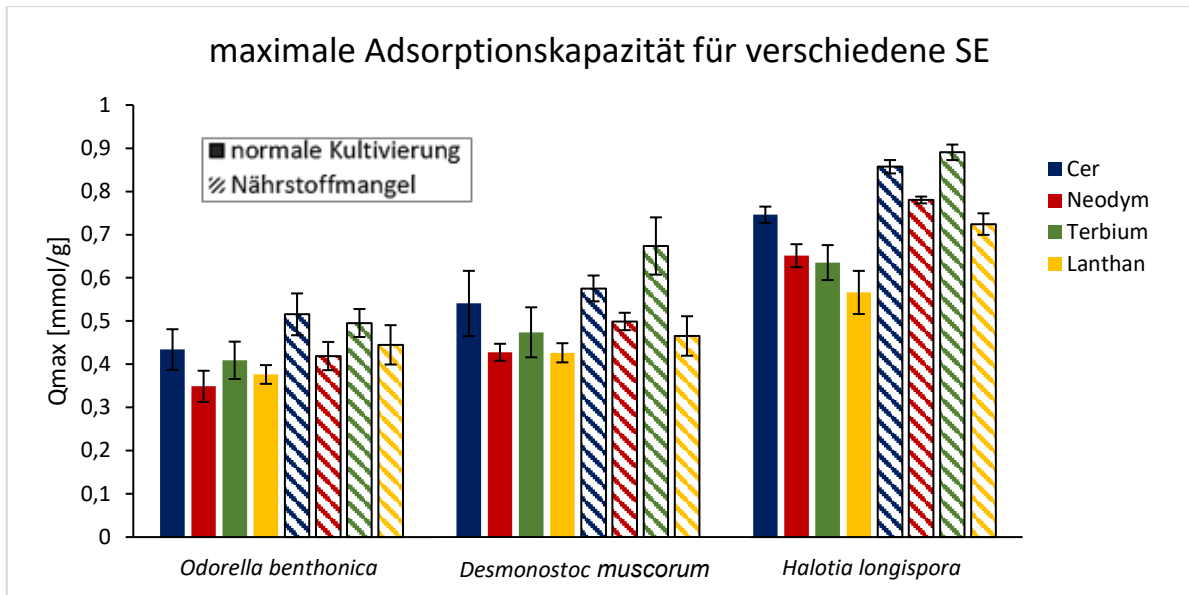
Adsorptionsversuche mit Mischmetall-Lösungen zeigten, dass die Biomasse der getesteten Cyanobakterien verschiedene Metalle relativ unspezifisch adsorbiert, solange freie Bindungsstellen vorhanden sind. Sobald die Bindungsstellen bei höheren Metall-Konzentrationen gesättigt sind, verdrängen stärker bindende Elemente andere Elemente, die schwächer binden, aus der Biomasse. Die Messungen zeigten beispielsweise, dass Aluminium und Blei eine hohe Affinität zur Algenbiomasse aufweisen und bei hohen Konzentrationen sogar SE verdrängen, während sich Nickel und Zink relativ leicht ablösen (Abb. 16). Neben der Adsorption von Metallen aus den Lösungen, wurde gleichzeitig eine Desorption positiv geladener Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  beobachtet. Der zugrundeliegende Mechanismus für die Adsorption von Metallen aus wässrigen Lösungen an die Algenbiomasse ist deswegen vermutlich ein Ionenaustauschprozess.



**Abbildung 16:** Adsorption von Metallionen aus äquimolaren Mischlösungen (Ce, Al, Pb, Ni, Zn; Konzentrationen 0,5-4 mM) an Biomasse verschiedener Cyanobakterien; B) Desorption von Na, K, Mg und Ca-Ionen aus Biomasse verschiedener Cyanobakterien nach Inkubation in äquimolaren Metall-Mischlösungen (Ce, Al, Pb, Ni, Zn; Konzentrationen 0,5-4 mM)

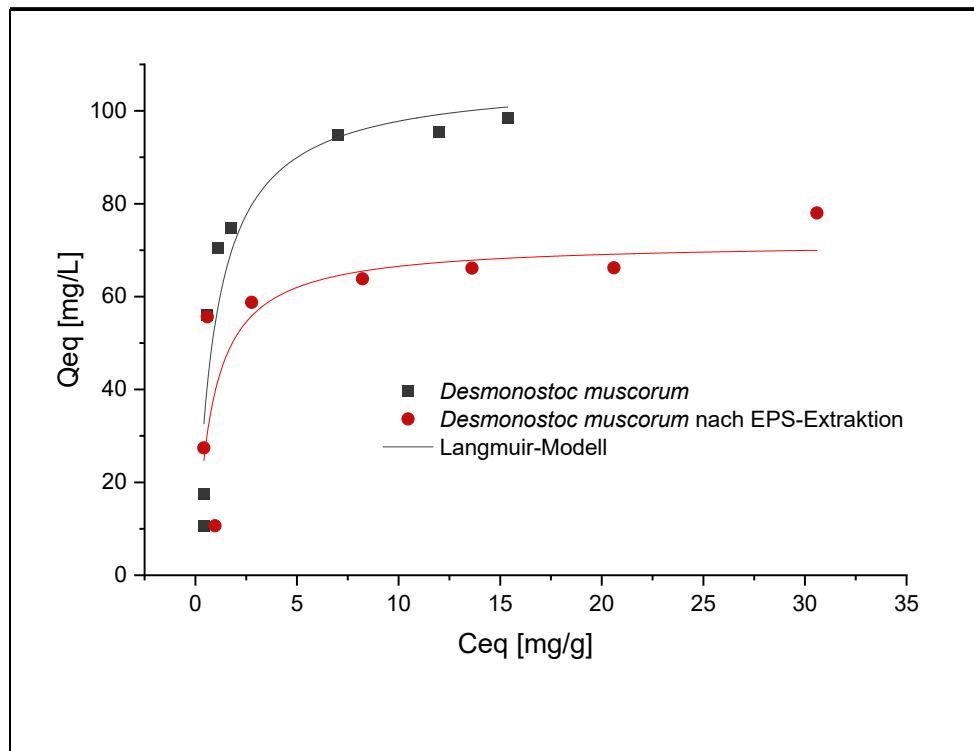
### 3.3.6. Isolation Metall-bindender Polysaccharide

Die molekularen Oberflächenstrukturen der Zellwände haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften der Algenbiomasse. Im erweiterten Screening nach geeigneten Algenstämmen wurde Biomasse von Cyanobakterien-Stämmen getestet, die unter Nährstofflimitierung vermehrt EPS ausbilden. Versuche haben gezeigt, dass eine erhöhte EPS-Bildung die Adsorptionskapazität vor SE erhöht (Abb. 17). Da das Verständnis zum molekularen Aufbau dieser EPS und deren funktionelle Gruppen wichtig ist, um die Adsorptionseigenschaften der Biomasse zu verstehen und zu optimieren, wurden die EPS isoliert und deren chemische Struktur genauer untersucht.



**Abbildung 17:** Maximale SE-Adsorptionskapazität verschiedener EPS bildender Cyanobakterien, verglichen wurde Biomasse aus Standardkultivierung und Biomasse, die unter Nährstofflimitierung produziert wurde; (n=3)

Die Adsorptionskapazität der Algenbiomasse nahm nach der EPS-Extraktion zum Teil signifikant ab (beispielhaft dargestellt für die Adsorption von  $Tb^{3+}$  durch *Desmonostoc muscorum* in Abbildung 18). Dennoch blieb die Adsorption für SE bei allen untersuchten Cyanobakterien-Stämmen auch nach der EPS-Extraktion relativ stark ausgeprägt. Die Bildung der EPS fördert somit die Bindungsfähigkeit der Biomasse für Metalle. EPS sind aber nicht alleine für die Fähigkeit der Biomasse, Metalle zu binden, verantwortlich.



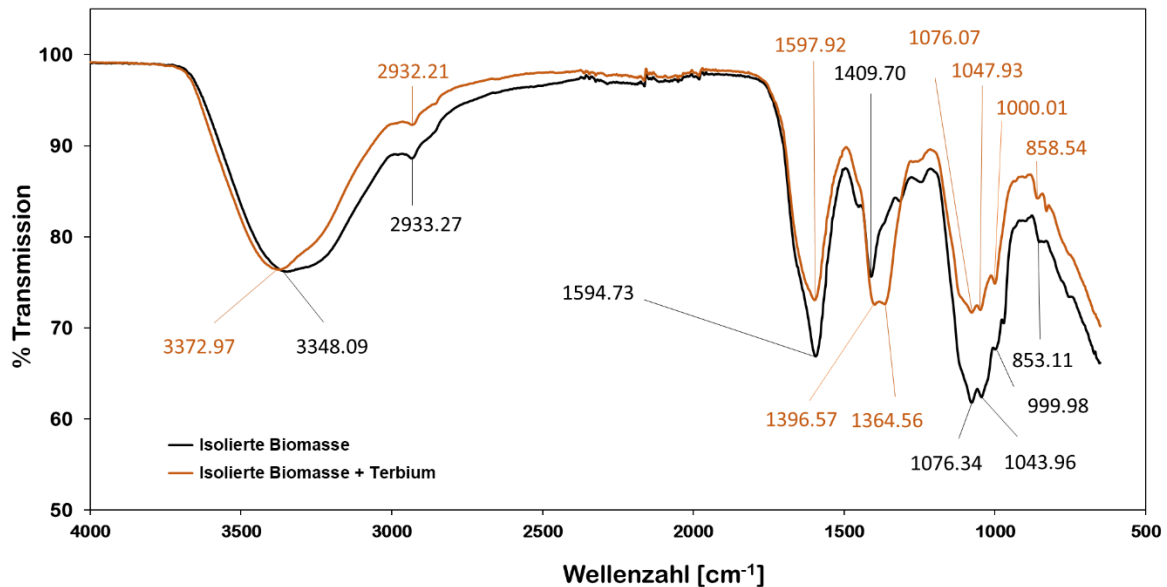
**Abbildung 18:** Adsorptionsisotherme für  $Tb^{3+}$  von Biomasse des Cyanobakteriums *Desmonostoc muscorum*, Verglichen wurden Biomasse, die unter Nährstofflimitierung produziert wurden und Biomasse, aus der EPS abgetrennt wurden.

Versuche mit unterschiedlichen Metallkonzentrationen zeigten, dass die untersuchte Biomasse der Cyanobakterien auch nach Abtrennung der EPS weiterhin bei niedrigen Konzentrationen SE-Metalle binden konnte. In Abbildung 18 sind die Ergebnisse zu Isothermen-Bestimmung von  $Tb^{3+}$  für Biomasse von *Desmonostoc muscorum* dargestellt. Wie bereits in vorangegangenen Versuchsreihen konnten die Messdaten durch das Langmuir-Modell beschrieben werden.

### 3.3.7. FT-IR

Die FT-IR-Spektroskopie ist eine nützliche Methode zur qualitativen Messung organischer funktioneller Gruppen. Im Rahmen dieses Projekts wurde IR-Spektroskopie angewendet, um funktionelle Gruppen, die mit Tb interagieren, zu identifizieren und zu charakterisieren. Die erhaltenen IR-Spektren zeigten große Ähnlichkeit mit anderen IR-Spektren von Polysacchariden [20]. Die starke breite Bande im Bereich von  $3.348$  und  $3.373\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum kann den Streckenschwingungen von Hydroxylgruppen zugeordnet werden [21], die Absorptionsbanden bei etwa  $2.932$  und  $2.933\text{ cm}^{-1}$  kann mit den C-H-Streckenschwingungen von  $CH_2$ -Gruppen in Verbindung gebracht werden [22]. Die Signale bei  $1.595$  und  $1.598\text{ cm}^{-1}$  könnten antisymmetrische Streckenschwingungen von Carboxylationen sein [23]. Literaturdaten [24] legen nahe, dass die Signale um  $1.076\text{ cm}^{-1}$  und  $1.047\text{ cm}^{-1}$  sowie ein charakteristischer Peak nahe  $1.000\text{ cm}^{-1}$   $\beta$ -gebundenen Arabinanen und  $\beta$ -Galactanen zugeordnet werden können bzw. die Extinktion bei  $859$  und  $853\text{ cm}^{-1}$  könnte durch das Vorhandensein von glykosidischen Bindungen vom  $\alpha$ -Typ verursacht werden [25]. Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, trat die deutlichste Veränderung des Spektrums bei Metallbindung bei  $1.409$  und  $1.365\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Verschiebung könnte asymmetrischen Streckenschwingungen von Organosulfatgruppen zugeordnet werden [26]. Die Koordination dieser Sulfatgruppen mit  $Tb^{3+}$ -Ionen könnte ihre IR-Signale in Richtung von Sulfonaten verändern, die

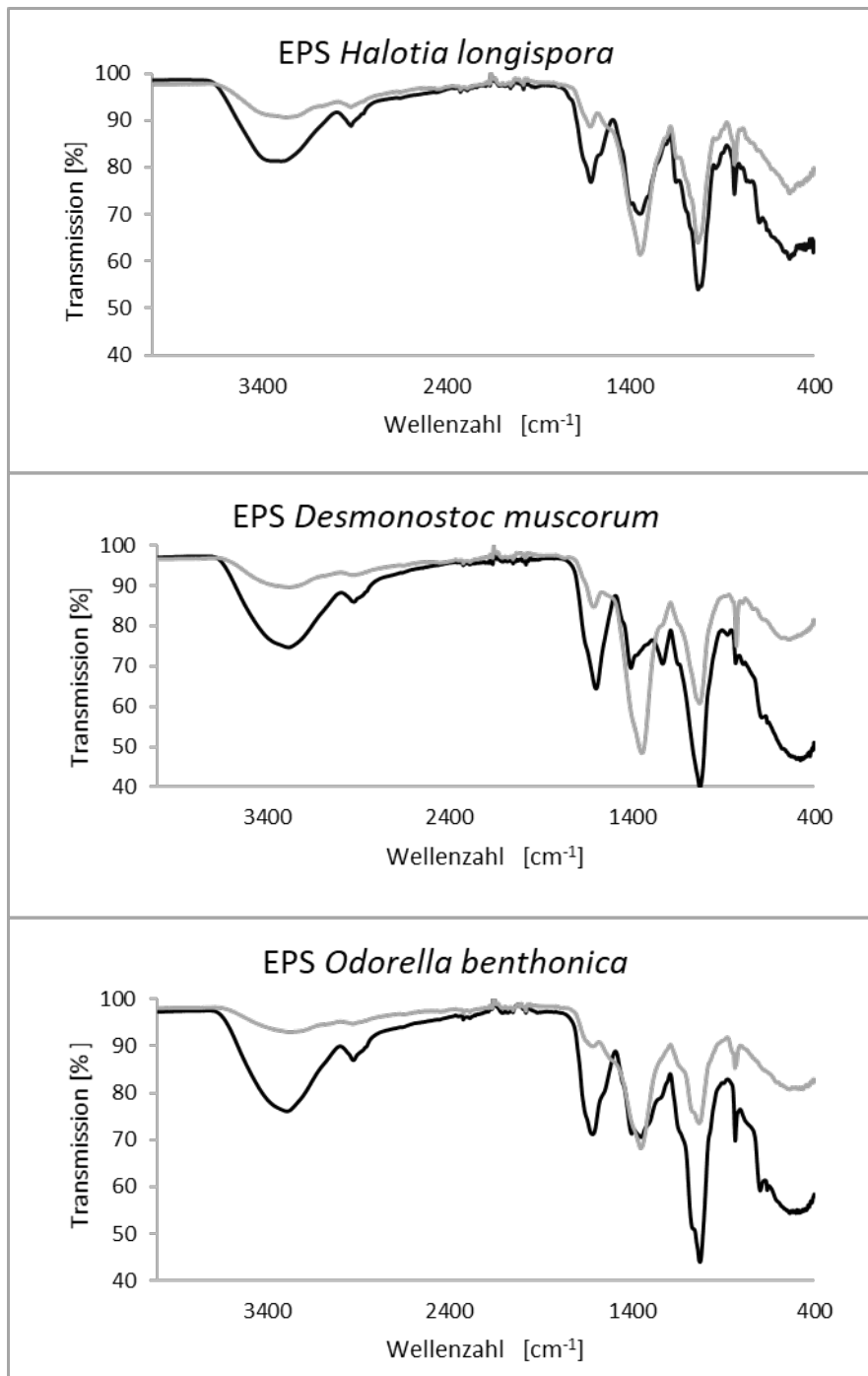
typischerweise zwischen  $1.365$  und  $1.340\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind [26]. Sulfatierte Zucker in Polysaccharidketten, die Teil der Zellwand sind, wurden in der Vergangenheit für verschiedene Cyanobakterien beschrieben [27-29]. Neben diesem Hinweis auf eine Tb-Wechselwirkung könnte die schwache Signalverschiebung der Hydroxyl-Streckschwingung von bei  $3.348\text{ cm}^{-1}$  auf  $3.373\text{ cm}^{-1}$  darauf hindeuten, dass diese funktionellen Gruppen auch in geringem Maße am Bindungsmechanismus beteiligt sind.



**Abbildung 19:** Gegenüberstellung zweier IR-Spektren isolierter Algenbiomasse vor und nach Zugabe von Terbium

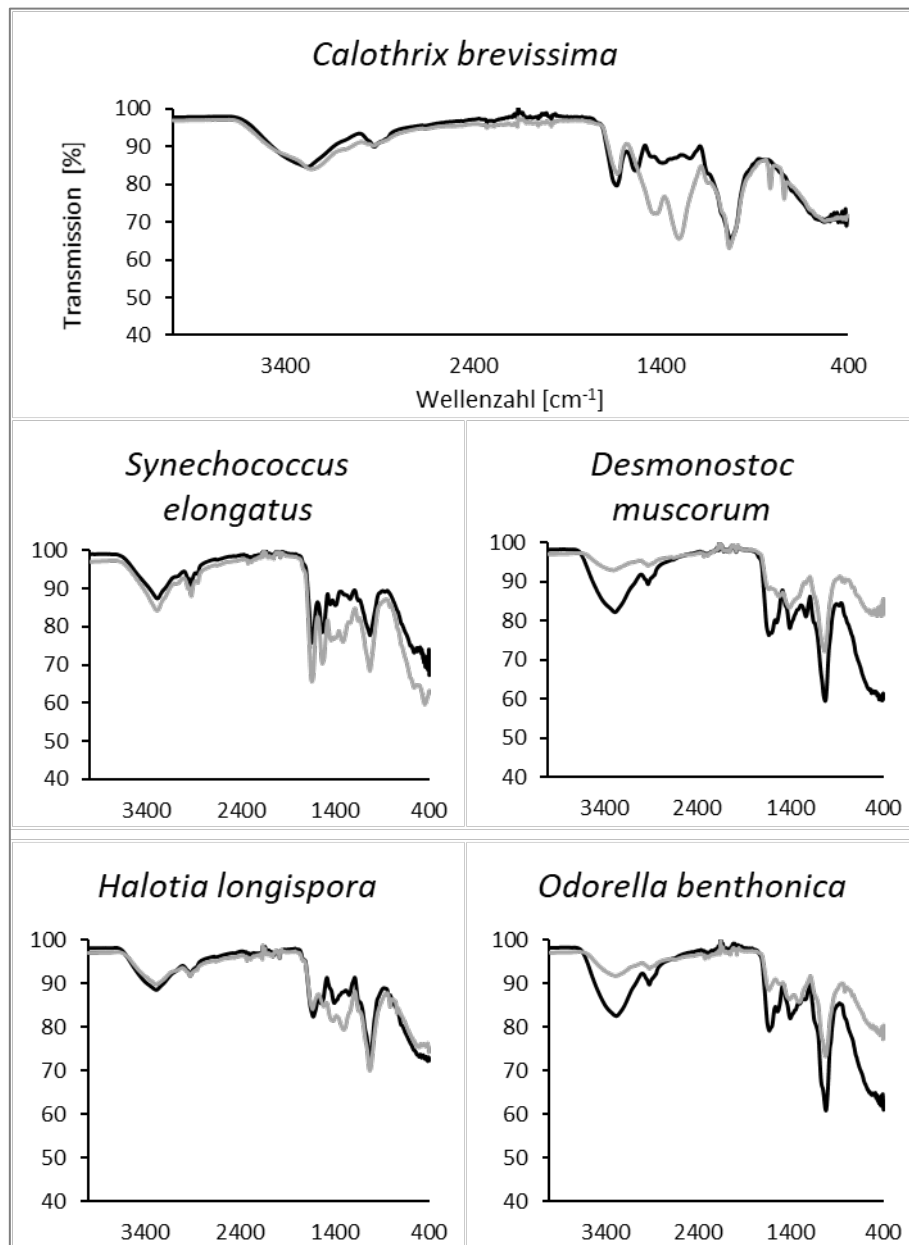
IR-Spektren der drei analysierten EPS-Proben zeigten Signale, die charakteristisch für Substanzen sind, die Polysaccharide enthalten (Abbildung 20). Die breite Bande im Bereich um  $3350\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren kann den Streckschwingungen von Hydroxylgruppen zugeordnet werden, während das Signal bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  den C-H-Streckschwingungen von zugeordnet werden kann CH<sub>2</sub>-Gruppen. Signale um  $1630\text{ cm}^{-1}$ , die C=O-Streckschwingungen zugeordnet werden können, weisen auf das Vorhandensein von Carboxylgruppen hin. Die starken Signale um  $1040\text{ cm}^{-1}$  werden durch C-O-Streckschwingung in Polysacchariden verursacht. Weiterhin könnten die Signale um  $1340\text{ cm}^{-1}$  und im Bereich von  $830\text{ cm}^{-1}$  durch asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen von NO<sub>3</sub> verursacht werden.

FT-IR-Spektren von Biomassen nach Wechselwirkung mit Cer(III)-Nitrat sind durch Intensitätsänderungen und Positionsverschiebungen bestimmter Banden aufgrund der Wechselwirkung mit den adsorbierten Metallionen gekennzeichnet. Die erste beobachtete Veränderung war die Abschwächung der Intensität im Bereich zwischen  $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine Abnahme freier Hydroxylgruppen in der Biomasse hinweist. Ebenso weisen Intensitätsänderungen um  $1630\text{ cm}^{-1}$  und  $1040\text{ cm}^{-1}$  auf eine starke Wechselwirkung mit Carboxylgruppen hin.



**Abbildung 20:** IR-Spektren von EPS-Proben vor (schwarz) und nach Inkubation in einer Cer(III)-nitrat-Lösung (1 µmol/mg Biomasse) (grau)





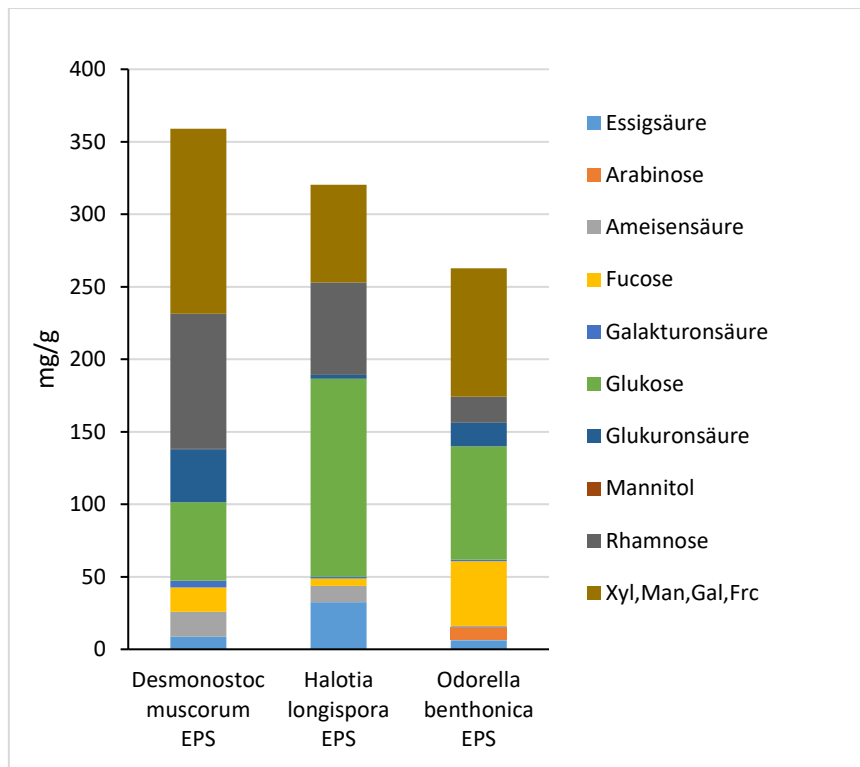
**Abbildung 21:** IR-Spektren der Algenbiomasse vor (schwarz) und nach Inkubation in einer Cer(III)-nitrat-Lösung (1 µmol/mg Biomasse) (grau)

Die Auswertung der IR-Spektren der Biomasse aller untersuchten Cyanobakterien, zeigte, dass eine Wechselwirkung zwischen der Biomasse und dem zugegebenen Metall besteht (Abbildung 21). Aufgrund der Komplexität der Signale ist eine eindeutige Zuordnung der Signale schwierig. Bei *Odorella benthonica* und *Desmonostoc muscorum* ist eine Interaktion mit Hydroxyl-Gruppen zu erkennen, die bei den anderen Proben nicht auftritt.

### 3.3.8. Zuckanalytik

Zur genaueren Charakterisierung der monomeren Zusammensetzung der EPS wurde eine chemische Hydrolyse mit 2 %-iger Schwefelsäure durchgeführt. Nachfolgend wurden die Zuckermomere der EPS über eine HPLC-Analyse bestimmt. Die EPS der untersuchten

Cyanobakterien-Stämme unterschieden sich in der Zusammensetzung. Bei allen untersuchten Stämmen konnten jedoch erhöhte Anteile an Glukose, Rhamnose und Xylose, Mannose, Galaktose oder Fruktose nachgewiesen werden. Bei EPS von *Odorella benthonica* wurde vergleichsweise viel Arabinose und Fucose gemessen. Für die Metallbindung können die funktionellen Gruppen der Säuren eine größere Bedeutung haben, da diese in der Regel negativ geladen sind und somit positiv geladene Ionen, wie z. B. Metallionen, anziehen und binden können.



**Abbildung 22:** Zuckeranalytik der EPS-Biomasse über HPLC nach chemischer Hydrolyse mit 2 %-iger Schwefelsäure

### 3.4 Entwicklung eines Adsorptionsprozesses

Ein Ziel des Projekts war die Anreicherung der SE aus den im Elutionsprozess erhaltenen Lösungen. Hierfür sollte Algenbiomasse in eine Säule gepackt werden, über die anschließend wässrige Lösungen geleitet werden. Die Metalle aus den Lösungen binden dabei an die Biomasse und sollten in einem nachfolgenden Schritt spezifisch abgetrennt werden. Alternativ sollte die Biomasse verbrannt werden, um eine mit Wertmetallen angereicherte Asche zu erhalten.

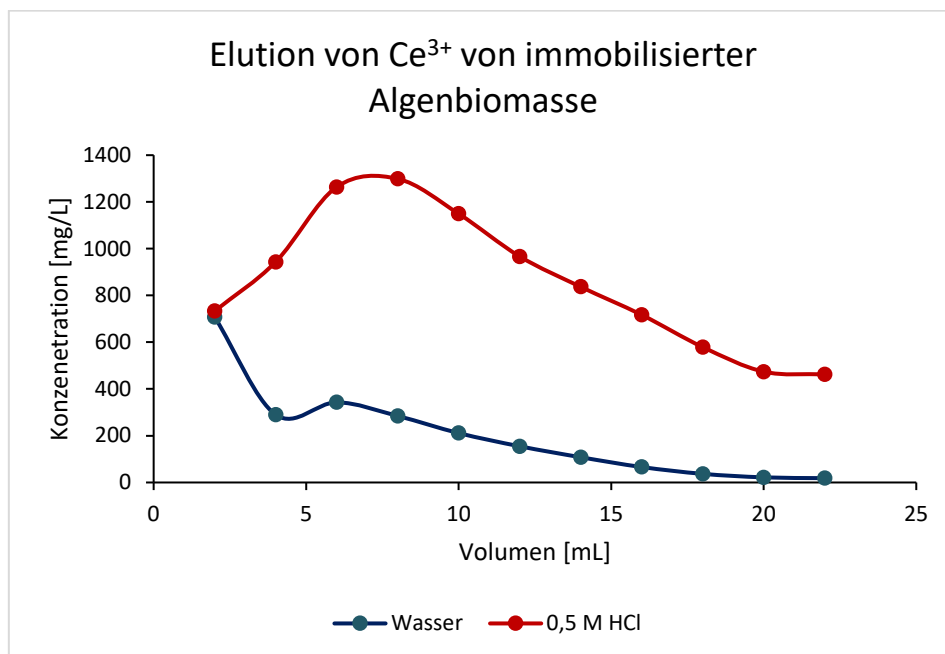
#### 3.4.1. Säulen packen / Immobilisierung von Algenbiomasse

Die Anreicherung der SE aus den wässrigen Lösungen sollte über eine Säule realisiert werden, in die Algenbiomasse eingefüllt wird. Die SE-haltigen Lösungen werden über das Füllmaterial geleitet und binden dort an die Algenbiomasse. In einem nachfolgenden Schritt sollten die gebundenen Metalle selektiv durch ein geeignetes Elutionsverfahren von der Biomasse abgetrennt werden.

Bei der technischen Umsetzung dieser Methode traten zunächst Probleme mit der Umsetzung einer geeigneten Flussrate für die Eintragung der SE-haltigen Lösungen auf. So konnte keine pure, getrocknete Biomasse als Füllmaterial verwendet werden, da die gepackten Säulen in diesem Fall sofort verblockten.

Die Vermischung der Algenbiomasse mit Quarzsand oder feiner Glaswolle verbesserte die erzielbaren Flussraten deutlich. Allerdings wurde hier festgestellt, dass die Biomasse mit der Zeit aus der Säule gewaschen wird, sodass dieses Verfahren für eine dauerhafte Anwendung ungeeignet ist. Infolgedessen wurden verschiedene Methoden getestet bei denen Biomasse an eine Matrix gebunden oder in eine Matrix eingebettet wird, um Material herzustellen, das für ein Befüllen und Betreiben der Säulen geeignet ist [30]. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Immobilisierung der Algenbiomasse durch Alginat erzielt [31]. Dabei wird eine 4 %-ige (w/v) Natrium-alginat Lösung mit Biomasse im Verhältnis 4:1 hergestellt und in eine 0,5 molare Calciumchlorid-Lösung getropft. Dadurch entsteht ein festes Gel, das als Säulenmaterial verwendet werden kann.

Adsorptionsversuche mit definierten SE-Lösungen zeigten, dass auf diese Weise hergestellte Säulen in der Lage sind die SE zu binden. Durch Herabsetzen des pH-Werts mit 0,5 molarer Salzsäure konnten diese wieder aus dem Säulenmaterial gelöst werden. Bei pH-neutralem Wasser hingegen verblieben die SE in der Säule gebunden und wurden nicht herausgewaschen (Abb. 21).



**Abbildung 23:** Elution von  $\text{Ce}^{3+}$  von immobilisierter Algenbiomasse mit verdünnter Salzsäure

Mit 0,1 molarer Zitronensäure konnten Metalle ebenfalls von der Biomasse abgelöst werden. Die Verwendung von EDTA als Elutionsmittel zur gezielten Abtrennung einzelner Metall-Elemente konnte in diesem Zusammenhang nicht erfolgreich angewendet werden, da sich die Matrix, in dem die Algenbiomasse immobilisiert wurde, zersetzte.

### 3.4.2. Metalladsorption mit Lösungen aus dem Elutionsprozess

Bei der Entwicklung des technischen Adsorptionsprozesses wurden Lösungen aus dem Elutionsprozess aus AP 1 und AP 2 mit einem pH-Wert von ca. 4 auf Algenbiomasse des Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* aufgetragen. In dieser Versuchsreihe wurden insgesamt ca. 40 mg Metalle pro g Biomasse adsorbiert. Aluminium und Silicium wurden dabei mit ca. 21,5 mg/g und 9,6 mg/g am meisten an die Biomasse gebunden. Die Adsorption von SE betrug ca. 5,1 mg/g. Dies ist deutlich weniger als die theoretisch mögliche Menge, wie in vorangegangenen Versuchen gezeigt wurde. Hauptgrund für die relativ geringe SE-Ausbeute ist vor allem die

---

Konkurrenz mit anderen Störmitteln um freie Bindungsstellen an der Algenbiomasse. Da die SE-Konzentration in den Lösungen im Vergleich zu den Störmitteln niedrig ist, wird dieser Effekt verstärkt. Für eine gezielte Anreicherung SE ist die Bindungsspezifität der Algenbiomasse nicht ausreichend.

Eine selektive Abtrennung der SE von anderen Metallen, die an die Algenbiomasse gebunden haben konnte in den Versuchen nicht erreicht werden. Sowohl bei Verwendung von Zitronensäure als auch Salzsäure als Elutionsmittel, wurden SE und andere Metalle gleichzeitig von der Biomasse gewaschen.

Als alternative Methoden sind deswegen ein Verbrennen der mit Metallen angereicherten Biomasse oder ein Pyrolyse-Verfahren möglich, bei denen eine mit SE angereicherte Asche als Endprodukt entsteht.

## **4 Praktische Anwendbarkeit der Ergebnisse und Darstellung der Kooperation mit Wirtschaftspartnern**

Die Amberger Kaolinwerke stellten im Laufe des Projekts diverse Gesteinsproben aus der Kaolinproduktion zur Verfügung, die als mögliches Ausgangsprodukt für die spätere Gewinnung der SE in Frage kommen. Eine Anreicherung der aus den Reststoffströmen der Kaolinproduktion gelösten SE an Algenbiomasse, während des mikroalgen-basierten Adsorptionsprozesses, konnte gezeigt werden. Die wirtschaftliche Bewertung und Koordination unter den Projektpartnern erfolgte durch CO<sub>2</sub>biomass.

Basierend auf den ermittelten Ergebnissen sind die Wirtschaftspartner im Projekt MiKa (Amberger Kaolinwerke und CO<sub>2</sub>biomass) daran interessiert, das entwickelte Verfahren in einer Single-Purpose-Demonstrationsanlage am Werksgelände der AKW umzusetzen. Hierzu ist ein Folgeprojekt geplant, zu dem Gespräche über Finanzierung und Konkretisierung mit der Werksleitung stattfinden.

## **5 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts**

### **5.1 Publikationen**

Jurkowski, W., Paper M. and Brück T. B. (2022). "Isolation and Investigation of Natural Rare Earth Metal Chelating Agents From *Calothrix brevissima* - A Step Towards Unraveling the Mechanisms of Metal Biosorption." *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 10. [32]

### **5.2 Poster**

Paper, M.; Koch, M. (2019: Chemische Mobilisierung und Mikroalgenbasierte Bio-adsorption von Seltenen Erden und Wertmetallen aus Kaolinit und anderen Wertstoffen, Auftaktveranstaltung ForCYCLE II, 06. November, München

---

Paper, M.; Koch, M. (2021): Chemische Mobilisierung und Mikroalgenbasierte Bio-adsorption von Seltenen Erden und Wertmetallen aus Kaolinit und anderen Wertstoffen, 2. Statustreffen ForCYCLE II, 11. November, Onlineveranstaltung

### **5.3 Vorträge**

Paper, M.; Koch, M. (2019): Chemische Mobilisierung und Mikroalgenbasierte Bio-adsorption von Seltenen Erden und Wertmetallen aus Kaolinit und anderen Wertstoffen, Auftaktveranstaltung ForCYCLE II, 06. November, München

Paper, M.; Koch, M. (2020): Chemische Mobilisierung und Mikroalgenbasierte Bio-adsorption von Seltenen Erden und Wertmetallen aus Kaolinit und anderen Wertstoffen, 1. Statustreffen ForCYCLE II, 04. November, Onlineveranstaltung

Paper, M.; Koch, M. (2021): Chemische Mobilisierung und Mikroalgenbasierte Bio-adsorption von Seltenen Erden und Wertmetallen aus Kaolinit und anderen Wertstoffen, 2. Statustreffen ForCYCLE II, 11. November, Onlineveranstaltung

## **6 Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern und im Projektverbund**

### **6.1 CO2biomass UG**

Das Unternehmen CO2biomass UG verfügt mit Herrn Schön und Herrn Giese über langjährige Erfahrung in der Projektplanung und der ökonomischen Analyse bei der Förderung mineralischer Rohstoffe. Herr Schön stand in engem Kontakt mit den Wissenschaftlern der TU München und organisierte die Anschaffung vieler Proben für weiterführenden Analysen. Damit die ermittelten Daten zu einer praxisbezogenen Umsetzung der Projektziele führen, wurden die Ergebnisse regelmäßig unter ökonomischen Aspekten mit ihm besprochen.

### **6.2 Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG**

Die Amberger Kaolinwerke mit Herrn Dr. Huber als Ansprechpartner stellten diverse Gesteinsproben aus der Kaolinproduktion zur Verfügung, die als mögliches Ausgangsprodukt für die spätere Gewinnung der SE in Frage kommen.

## **7 Zusammenfassung**

Das Ziel des Projekts MiKa war die Rohstoffversorgung Bayerns mit SE zu unterstützen, indem lokal vorhandenen Rohstoffe aus der Kaolinproduktion genutzt werden. Dabei sollte ein umweltschonender Rezyklisierungsprozess der Gewinnung von SE-Elementen mit einer Kombination aus anorganisch-chemischen und biotechnologischen Verfahren entwickelt werden.

Im ersten Projektteil wurden geeignete Ausgangsrohstoffe aus Reststoffströmen der

---

Kaolinproduktion bestimmt. Hierbei zeigte vor allem der Aluminium-Silikat Reststoff „Rejekt1“ einen hohen SE-Anteil mit ca. 2,5 g/kg.

Durch ein neuartiges, semi-kontinuierliches Verfahren mit verdünnten Säuren konnten 1,4-1,8 g/kg aus dem Rohstoff gelöst werden. Zusätzlich lösten sich weitere Metalle wie z. B. Aluminium, Blei, Silicium oder Eisen. Die Konzentration dieser Störmetalle wurde durch eine chemische Konditionierung mit NaOH oder KOH gesenkt, wobei vor allem Eisen und Blei erfolgreich abgereichert werden konnte. Das SE-haltige Eluat konnte anschließend in einen mikroalgen-basierten Anreicherungsprozess überführt werden. Die Bindung der Metalle erfolgt dabei über Oberflächenstrukturen auf der den Zellwänden der Mikroalgen. Diese Oberflächenstrukturen besitzen funktionelle Gruppen, die Metalle über Biosorption binden können.

Zur Entwicklung des mikroalgen-basierten Anreicherungsprozesses wurde ein Screening mit 19 verschiedenen Grünalgen und Cyanobakterien-Stämmen durchgeführt. Dabei zeigten vor allem Cyanobakterien gute Metallbindungseigenschaften mit einer Adsorptionskapazität von ca. 0,5-0,7 mmol/g. Relevante Parameter für den späteren Prozess (pH-Abhängigkeit, Adsorptionskinetik, Adsorptionsisotherme und Bindungsspezifität) wurden näher untersucht und beschrieben. Dabei zeigte sich, dass die Algenbiomasse bei leicht saurem pH-Werten (5 bis 6) Metalle am besten binden kann. Der pH-Wert der Lösungen aus dem Elutionsprozess musste entsprechend erhöht werden, um eine SE-Anreicherung zu ermöglichen. Die Bindung der Metalle an die Biomasse erfolgte innerhalb weniger Minuten. Dies ist vorteilhaft für die Umsetzung in einen industriellen Prozess, da längere Inkubationszeiten vermieden werden können. Die Algenbiomasse der getesteten Stämme adsorbierten Metalle bereits bei geringen Konzentrationen. SE konnten deshalb aus den Lösungen des entwickelten Elutionsprozesses angereichert werden. Als zugrundeliegender Mechanismus der Adsorption wurde ein Ionenaustauschprozess festgestellt. Auf der Zellwandoberfläche der Algenbiomasse sind positiv geladene Ionen von Alkali- und Erdalkalimetalle (vor allem Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium) gebunden. Diese Ionen wurden während der Biosorption durch positiv geladene Ionen anderer Metallelemente verdrängt und ersetzt. Zwischen den Ladungen der ausgetauschten Ionen bestand eine direkte Korrelation.

Da im entwickelten Elutionsprozess neben SE auch andere Metalle gelöst werden, wurden Versuche zur Bindungsspezifität durchgeführt. Es zeigte sich, dass bestimmte Metalle wie Blei, Aluminium, Eisen oder Silicium um freie Bindungsstellen mit SE konkurrieren. Dies verringerte die Effizienz der SE-Anreicherung zum Teil erheblich. Aus diesem Grund wurden die Konzentration dieser Störmetalle durch eine chemische Konditionierung in den Lösungen reduziert. Dabei konnten vor allem die Konzentration der Elemente Blei und Eisen effektiv verringert werden. Aluminium konnte zu ca. 65 % abgetrennt werden. Für eine rentable Anwendung des Adsorptionsverfahrens ist eine weitere Optimierung des Verfahrens zur chemischen Konditionierung sinnvoll. Um SE effektiver an die Algenbiomasse zu binden, sollte die Konzentration der Störmetalle weiter reduziert werden, ohne dabei ungewollt SE abzutrennen.

## 8 Ausblick

Für eine erfolgreiche Umsetzung des Adsorptionsprozesses sollte das Verfahren zur chemischen Konditionierung der Lösungen, die auf die Algenbiomasse aufgetragen wird, weiter optimiert werden. Der Grund hierfür ist, die Konkurrenz bestimmter Metalle um freie Bindungsstellen an der

---

Zellwandoberfläche. Dies führte bisher zu einer Reduzierung der potentiellen SE-Bindungskapazität der Algenbiomasse. Es könnte außerdem sinnvoll sein, andere Ausgangsrohstoffe (wie z. B. Elektroschrott) zu untersuchen, aus denen ebenfalls SE gelöst werden können, bei denen der Anteil an Störmetallen niedriger ist.

Auf Grundlage der ermittelten Ergebnisse wurde der entwickelte Prozess zur Anreicherung von SE aus Realproben mit Biomasse des Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* angewendet. Die Wirtschaftspartner im Projekt MiKa (Amberger Kaolinwerke und CO<sub>2</sub>biomass) sind daran interessiert das entwickelte Verfahren in einer größeren Demonstrationsanlage am Werksgelände der AKW umzusetzen. Hierzu ist ein Folgeprojekt geplant, bei dem eine Single-Purpose-Pilotanlage entworfen und aufgebaut werden soll. Die Anlage soll im Anschluss an das Projekt im Erfolgsfall zur Optimierung einer industriellen Produktionsanlage verwendet werden. Es können hierbei weitere Rohstoffe (auch aus anderen Lagerstätten) auf ihre Eignung zur Gewinnung von SE mit dem neuen Verfahren untersucht werden.

---

# Anhang

## Anlage 1: Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Einheit        | Bedeutung  |
|-----------|----------------|--|
| SE        |                | Seltene Erden  |
| AKW       |                | Amberger Kaolinwerke   |
| ICP-OES   |                | engl. „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“ |
| XRD       |                | X-ray diffraction  |
| KPG       |                | Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät                               |
| V         | m <sup>3</sup> | Volumen  |

## Anlage 2: Auflistung aller in diesem Projekt getesteten Bodenmaterialien von den AKW

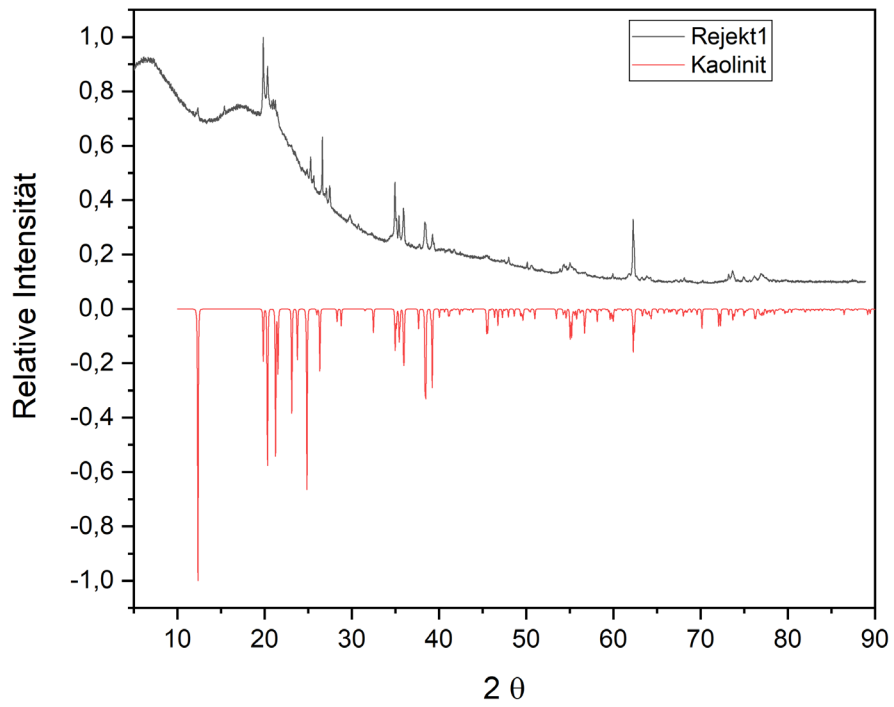
**Tabelle 3:** Auflistung aller in diesem Projekt getesteten Bodenmaterialien von AKW.

|    | Bodenproben                                    | Abk.    |
|----|--|---------|
| 1  | 6er Berg oben                                  |         |
| 2  | 6er Berg unten                                 |         |
| 3  | Feinstquarz GSA                                |         |
| 4  | Feldspat FS900S magnetische Anteile Konzentrat |         |
| 5  | FS Mühle Filter                                |         |
| 6  | FS900S magnetische Anteile 2kg                 |         |
| 7  | KICK 1 SNR Ostfeld                             | Kick1   |
| 8  | Lurgi Filter                                   |         |
| 9  | Ostfeld SNB Roherde                            |         |
| 10 | Rejekt 1 Kaolin                                | Rejekt1 |
| 11 | Schlamm Ostfeld HR                             |         |
| 12 | Triplex 1,2,5 Filter                           |         |
| 13 | Triplex 3 Filter                               |         |
| 14 | Werkssockel SNB Roherde                        |         |
| 15 | Westfeld HR Roherde                            |         |

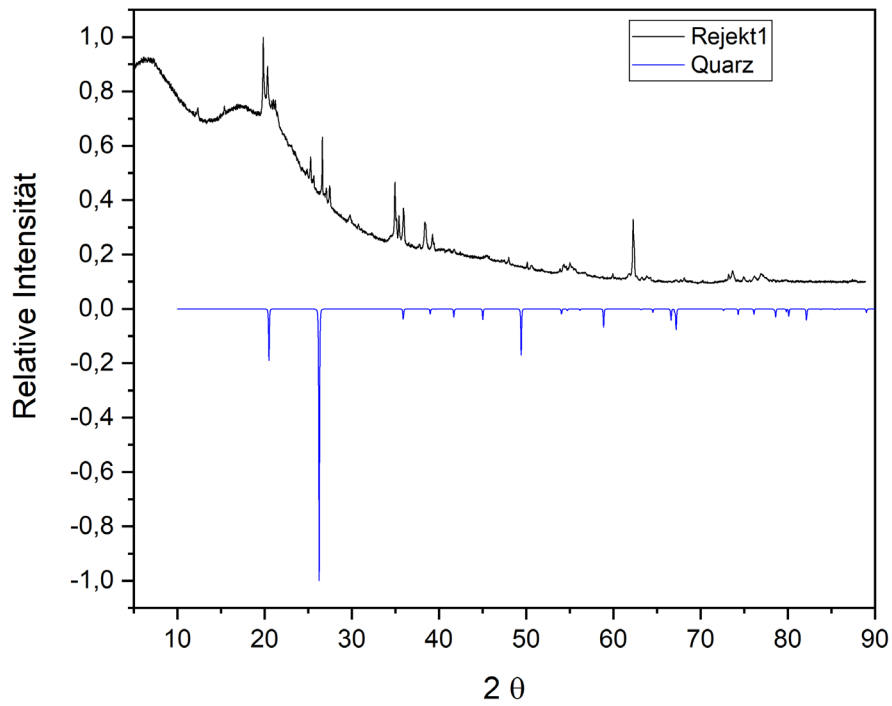


---

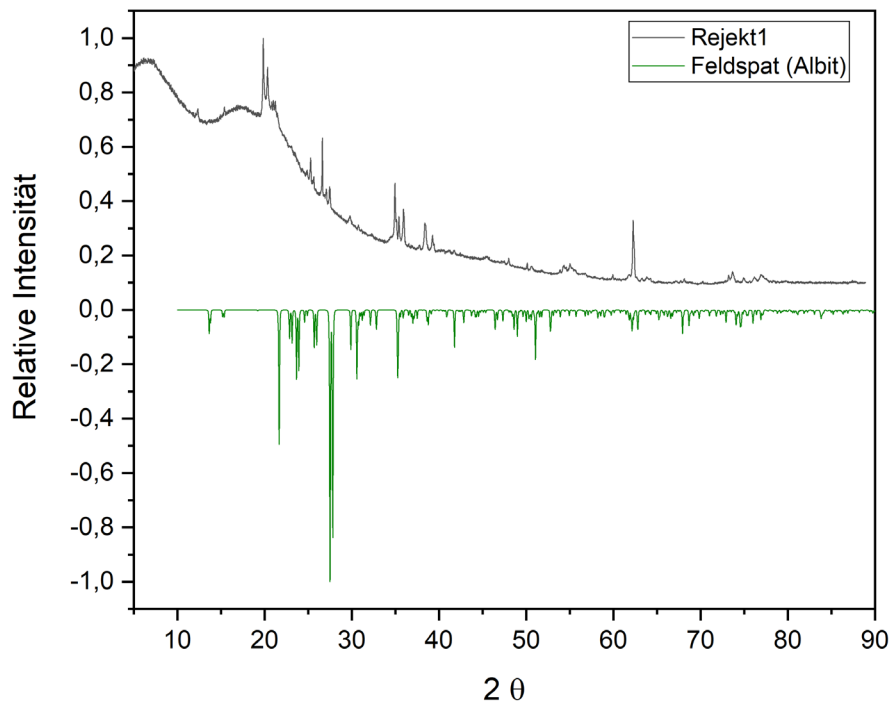
## Anlage 2: Ergebnisse der XDR-Spektroskopie



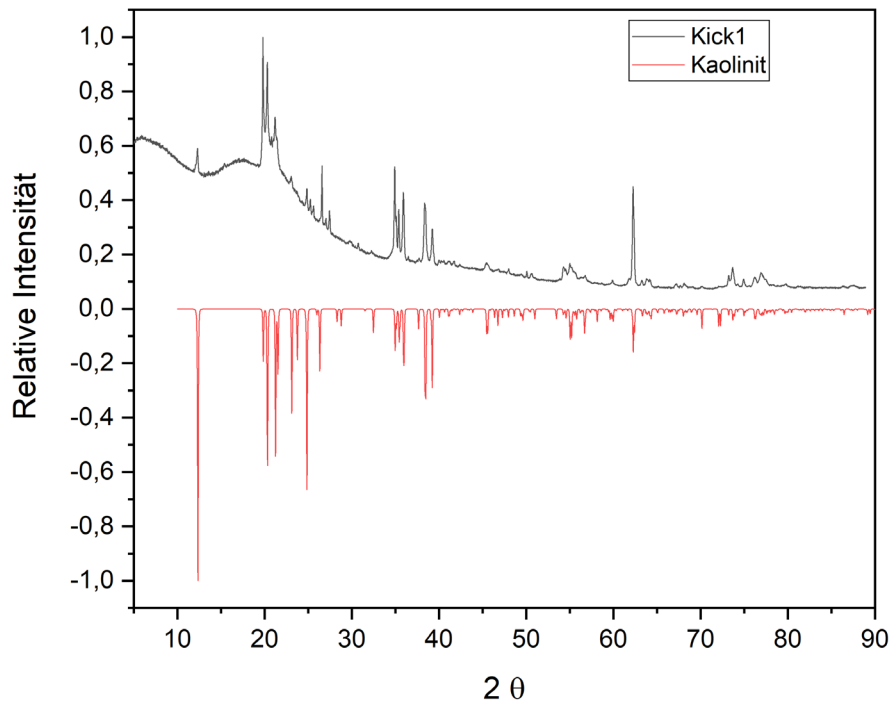
**Abbildung 24:** XRD-Spektrum von der Bodenprobe Rejekt1 (oben) und das Pulverdiffraktogramm von Kaolinit aus der Pearsondatenbank (unten).



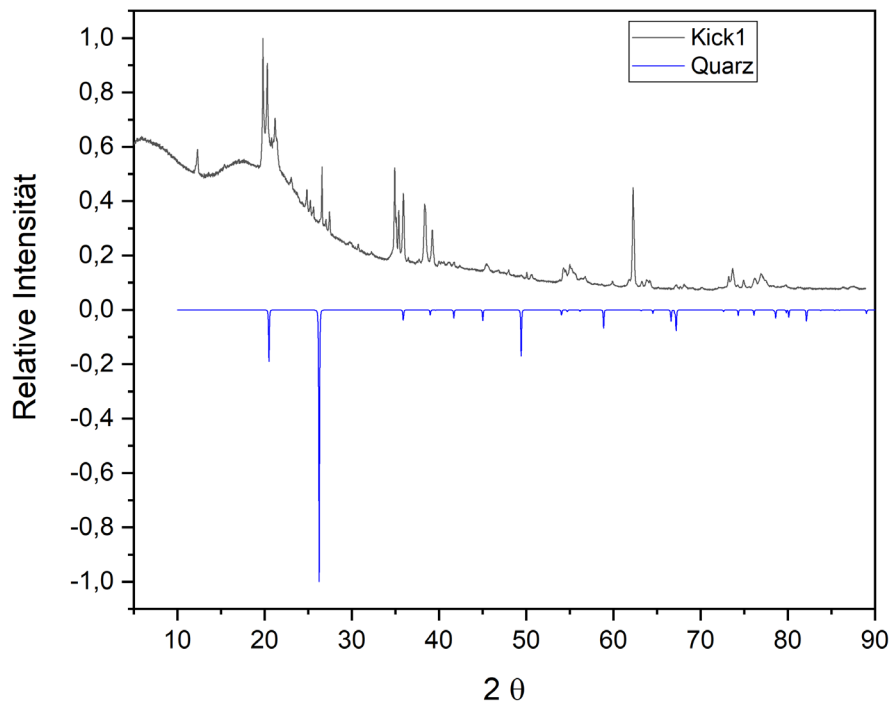
**Abbildung 25:** XRD-Spektrum von der Bodenprobe Rejekt1 (oben) und das Pulverdiffraktogramm von Quarz aus der Pearsondatenbank (unten).



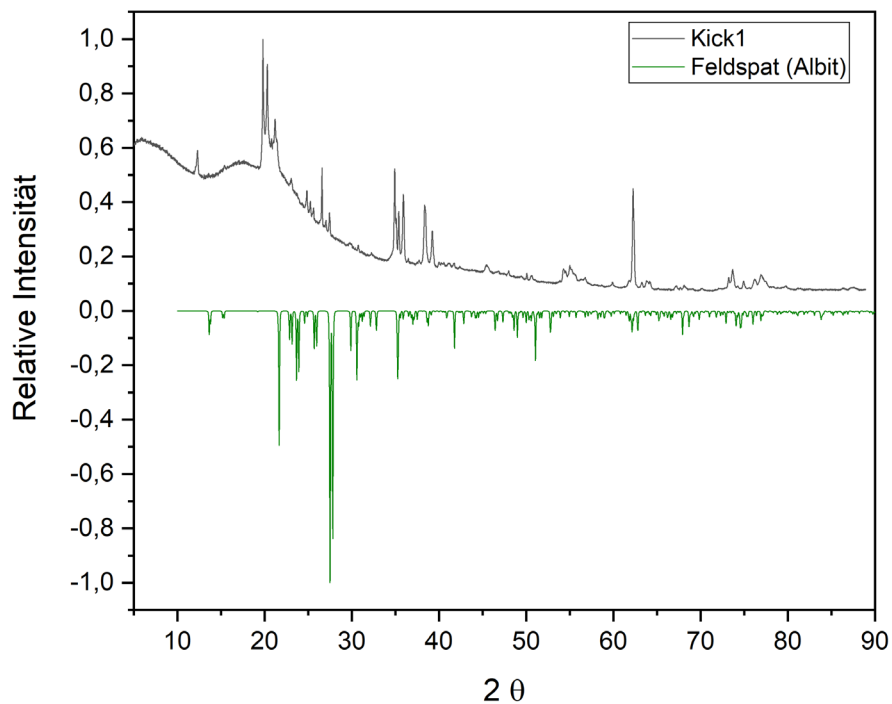
**Abbildung 26:** XRD-Spektrum von der Bodenprobe Rejekt1 (oben) und das Pulverdiffraktogramm von Feldspat aus der Pearsondatenbank (unten).



**Abbildung 27:** XRD-Spektrum von der Bodenprobe Kick1 (oben) und das Pulverdiffraktogramm von Kaolinit aus der Pearsondatenbank (unten).

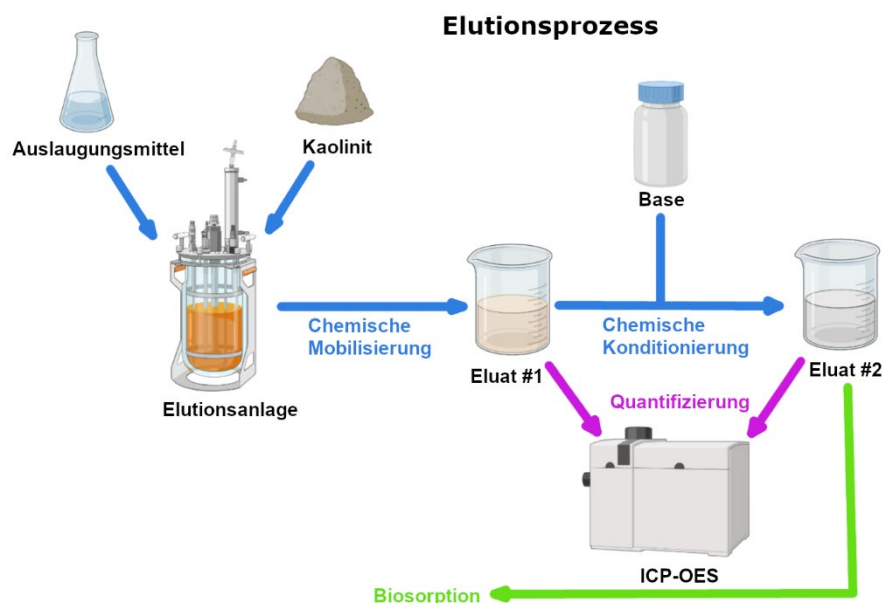


**Abbildung 28:** XRD-Spektrum von der Bodenprobe Kick1 (oben) und das Pulverdiffraktogramm von Quarz aus der Pearsondatenbank (unten).



**Abbildung 29:** XRD-Spektrum von der Bodenprobe Kick1 (oben) und das Pulverdiffraktogramm von Feldspat aus der Pearsondatenbank (unten).

## Anlage 4: Schematischer Aufbau des semi-kontinuierlichen Elutionsprozesses



**Abbildung 30:** Schematischer Aufbau des semi-kontinuierlichen Elutionsprozesses

---

## **Anlage 5: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wirtschaft**

Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG

Dr. Stefan Huber

Georg-Schiffer-Straße 70, 92242 Hirschau

E-Mail: [huber.stefan@akw-kaolin.com](mailto:huber.stefan@akw-kaolin.com)

CO<sub>2</sub>biomass UG

Dipl.-Kfm. Albert Uwe Schön, Dipl.-Ing. Klaus Giese

Feldmochingerstraße 1a, 80992 München

Tel.: 089 - 74 65 36 31/ 0171-5117186

E-Mail: [kontakt@co2biomass.de](mailto:kontakt@co2biomass.de)/ [albert.schoen@gmx.de](mailto:albert.schoen@gmx.de)

---

## Literaturverzeichnis

1. Survey, U.S.G., *Mineral commodity summaries 2022*, in *Mineral Commodity Summaries*. 2022.
2. Sozialausschuss, E.W.-u. *Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken*. 2020; Available from: <https://op.europa.eu/de/publication-detail/-/publication/160da878-edc7-11ea-991b-01aa75ed71a1/language-de/format-PDF/source-254855930>.
3. Castor, S. and J. Hedrick, *Industrial minerals volume: Society for mining, metallurgy, and exploration*. Littleton, Colorado, 2006: p. 769-792.
4. Gupta, C. and N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths* CRC press. Boca Raton, Florida, 2005. **65**: p. 70-75.
5. Leong, Y.K. and J.-S. Chang, *Bioremediation of heavy metals using microalgae: recent advances and mechanisms*. Bioresource technology, 2020. **303**: p. 122886.
6. Binnemans, K., et al., *Recycling of rare earths: a critical review*. Journal of cleaner production, 2013. **51**: p. 1-22.
7. Maes, S., et al., *Concomitant leaching and electrochemical extraction of rare earth elements from monazite*. Environmental science & technology, 2017. **51**(3): p. 1654-1661.
8. Dupont, D. and K. Binnemans, *Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf 2 N]*. Green chemistry, 2015. **17**(4): p. 2150-2163.
9. Huang, X.-W., et al., *Technology development for rare earth cleaner hydrometallurgy in China*. Rare Metals, 2015. **34**(4): p. 215-222.
10. Massa, W., *Röntgenbeugung*, in *Kristallstrukturbestimmung*. 2015, Springer. p. 13-28.
11. Fultz, B. and J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 2012: Springer Science & Business Media.
12. Chorkendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*. 2017: John Wiley & Sons.
13. Brittain, H.G., *X-ray diffraction and x-ray fluorescence*. Comprehensive Analytical Chemistry, 2006. **47**: p. 177-226.
14. Olesik, J.W., *Elemental analysis using icp-oes and icp/ms*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(1): p. 12A-21A.
15. Jurkowski, W., et al., *Terbium Excitation Spectroscopy as a Detection Method for Chromatographic Separation of Lanthanide-Binding Biomolecules*. Acs Omega, 2020. **5**(42): p. 27050-27056.
16. Frost, R., *The structure of the kaolinite minerals—a FT-Raman study*. Clay Minerals, 1997. **32**(1): p. 65-77.
17. Yu, J., et al., *Synechococcus elongatus UTEX 2973, a fast growing cyanobacterial chassis for biosynthesis using light and CO<sub>2</sub>*. Scientific reports, 2015. **5**(1): p. 1-10.
18. Al-Kindy, S.M.Z., et al., *Terbium sensitized luminescence for the determination of fexofenadine in pharmaceutical formulations*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(8): p. 2457-2463.
19. Li, C.W. and G.V. Korshin, *Studies of metal-binding sites in natural organic matter and their role in the generation of disinfection by-products using lanthanide ion probes*. Chemosphere, 2002. **49**(6): p. 629-636.
20. Qian, J.Y., et al., *Adulteration identification of some fungal polysaccharides with SEM, XRD, IR and optical rotation: A primary approach*. Carbohydrate Polymers, 2009. **78**(3): p. 620-625.

- 
21. Qian, S.Q., et al., *Ultrasonic-assisted enzymatic extraction of a water soluble polysaccharide from dragon fruit peel and its antioxidant activity*. Rsc Advances, 2018. **8**(73): p. 42145-42152.
  22. Bhattacharya, P., et al., *Algal Biomass as Potential Biosorbent for Reduction of Organic Load in Gray Water and Subsequent Reuse: Effect on Seed Germination and Enzyme Activity*. Bioremediation Journal, 2014. **18**(1): p. 56-70.
  23. He, X., *Cr (VI) removal from aqueous solution by chitosan/carboxymethyl cellulose/silica hybrid membrane*. World Journal of Engineering and Technology, 2015. **3**(03): p. 234.
  24. Kacurakova, M., et al., *FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses*. Carbohydrate Polymers, 2000. **43**(2): p. 195-203.
  25. Ruperez, P. and J.A. Leal, *Mannoglucogalactans from the Cell-Walls of Penicillium-Erythromellis - Isolation and Partial Characterization*. Carbohydrate Research, 1987. **167**: p. 269-278.
  26. Coates, J., *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. 2000, Citeseer.
  27. Hayashi, T., et al., *Calcium spirulan, an inhibitor of enveloped virus replication, from a blue-green alga Spirulina platensis*. J Nat Prod, 1996. **59**(1): p. 83-7.
  28. Ngatu, N.R., et al., *Anti-inflammatory effects of sacran, a novel polysaccharide from Aphanothece sacrum, on 2,4,6-trinitrochlorobenzene-induced allergic dermatitis in vivo*. Ann Allergy Asthma Immunol, 2012. **108**(2): p. 117-22.
  29. El-Baky, A.H., H.K. El Baz, and S. El-Latife, *Induction of sulfated polysaccharides in Spirulina platensis as response to nitrogen concentration and its biological evaluation*. Journal of Aquaculture Research & Development, 2014. **5**(1): p. 1.
  30. Tariq, M., et al., *Lab-scale continuous flow studies for comparative biosorption of cadmium (II) on untreated and xanthated Ficus religiosa biomass*. Water Environment Research, 2021. **93**(11): p. 2681-2695.
  31. Villen-Guzman, M., C. Jiménez, and J.M. Rodriguez-Maroto, *Batch and Fixed-Bed Biosorption of Pb (II) Using Free and Alginate-Immobilized Spirulina*. Processes, 2021. **9**(3): p. 466.
  32. Jurkowski, W., M. Paper, and T.B. Brück, *Isolation and Investigation of Natural Rare Earth Metal Chelating Agents From Calothrix brevissima-A Step Towards Unraveling the Mechanisms of Metal Biosorption*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022. **10**.