

Abschlussbericht

Geobiotechnologie: Innovative Verfahren zur Gewinnung Seltener Erden und anderer Wertmetalle aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption

Prof. Dr. Rainer Buchholz*, Prof. Dr. Thomas Brück,
Dr. Anna Becker*, Marcus Heilmann, M. Sc.*, Dipl.-Ing. Wojciech Jurkowski**,**

*Lehrstuhl für Bioverfahrenstechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,
Paul-Gordan Straße 3, 91052 Erlangen

und

**Fachgebiet Industrielle Biokatalyse, Technische Universität München, Fakultät der Chemie,
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching

Gliederung

Abstract	5
1. Aufgabenstellung	6
2. Umfassende Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur.....	6
2.1. Seltene Erden.....	6
2.1.1 Physykochemische Eigenschaften.....	7
2.1.2 Vorkommen.....	7
2.1.3 Gewinnung.....	8
2.2. Andere Wertmetalle.....	9
2.3. Biosorption und Bioakkumulation.....	9
2.3.1. Definition.....	9
2.3.2. Isothermen.....	9
2.3.3. Kinetik.....	10
2.3.4. Anwendungsgebiete der Biosorption.....	11
2.4. Phototrophe Mikroorganismen.....	11
3. Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden.....	13
4. Planung und Ablauf der Arbeiten	14
5. Zusammenstellung der Gesamtproblematik und bisher bekannt gewordener Ergebnisse auf dem Gebiet der Aufgabenstellun.....	15
5.1. Ökonomische und ökologische Bedeutung der SE	15
6.1. Bestimmung der Sorptionskapazitäten von Biomasse.....	16
6.2. Quantifizierung der Zielelemente	18
6.2.1. UV/VIS.....	18
6.2.2. Lumineszenz-spektroskopische Konzentrationsbestimmung von REEs.....	19
6.2.3. ICP-OES und ICP-MS.....	20
6.2.4 AAS.....	20
6.3. Charakterisierung der Biomasse	20
6.3.1. Titrationsversuche	20
6.3.2. FT-IR.....	21
6.3.4. Isolierung der Metallbindenden Fraktionen aus der Biomasse.....	21
6.4 Solubilisierung von Feststoffen	22
6.5 Charakterisierung der Sorption.....	22
6.5.1. Adsorptionsisothermen.....	22

6.5.2. pH-Abhängigkeit.....	22
6.5.3. Zeitabhängigkeit.....	23
6.5.4. Selektivität.....	23
6.5.5. Kultivierung der Biomasse.....	23
6.5.6 Dynamische Sorptionsversuche.....	24
6.5.8. Desorption.....	24
6.5.9. Sorption aus Modellproben.....	24
7. Während der Durchführung des Projekts der Universität bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.....	25
8. Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse und ihrer praktischen Anwendbarkeit.....	26
8.2. Screening.....	27
8.3. Charakterisierung der Biomasse.....	28
8.3.1. Titrationsversuche.....	28
8.3.2. FT-IR.....	29
8.3.3. Isolierung der Metallbindenden Fraktionen aus der Biomasse.....	30
8.4. Realproben.....	30
8.4.1 Solubilisierung von Feststoffen.....	30
8.4.2 Wässrige Proben aus Kasachstan.....	31
8.5. Charakterisierung der Sorption.....	31
8.5.1. Adsorptionsisothermen.....	31
8.5.2. pH-Abhängigkeit der Sorption.....	33
8.5.3. Zeitabhängigkeit.....	34
8.5.4. Selektivität.....	34
8.5.5. Dynamische Sorptionsversuche.....	36
8.5.6. Desorption.....	36
8.5.7. Sorption aus Modellproben.....	37
8.6. Biomasseherstellung und -optimierung.....	37
8.7. Wirtschaftlichkeitsanalyse.....	38
8.7.1. Technische Voraussetzungen.....	38
8.7.2. Ermittlung des Wertpotenzials der Probe.....	38
8.7.3. Verfahrensauslegung.....	39
8.7.4. Wirtschaftlichkeit.....	40
8.7.4.1. Kosten.....	40

8.7.4.2. Erlös.....	41
8.7.4.3. Gewinnberechnung	41
9. Zusammenfassung und Ausblick	41
10. Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	44
10.2. Posterpräsentationen	45
10.3. Publikationen	46
11. Literaturverzeichnis.....	46
12. Anhang.....	49

Abstract

Das Ziel dieses Projektes war es, ein innovatives Sorptionsverfahren auf Basis phototropher Organismen zur Gewinnung von Seltenen Erden (SE) und anderer Wertmetalle aus alternativen Quellen zu entwickeln. Der Prozess sollte eine umweltfreundliche Alternative zu den konventionellen Methoden darstellen und für hochverdünnte Lösungen der SE bzw. der Metalle geeignet sein.

Von den 37 im primären *Screening* untersuchten Spezies wurden auf Grund ihrer maximalen Sorptionskapazität für SE ($Q_{\max,SE}$) drei Vertreter ausgewählt: das Cyanobakterium *Calothrix brevissima* ($Q_{\max,Nd}=0,47 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), die Grünalge *Chlorella kessleri* ($Q_{\max,Nd}=0,37 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) und das Moos *Physcomitrella patens* ($Q_{\max,Nd}=0,74 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Weitergehende Charakterisierungen der Biosorption an den ausgesuchten Kandidaten zeigten, dass Hydroxyl-reiche Strukturen der Biomasse, insbesondere Polysaccharide, eine Rolle bei der Sorption der SE spielen. Adsorptionsisothermen bestätigten, dass vor allem *P. patens* und *C. brevissima* Neodym bereits aus sehr verdünnten Lösungen effektiv adsorbieren können. Darüber hinaus haben der pH-Wert und die Zusammensetzung der als SE-Quelle vorgesehenen Proben einen relevanten Einfluss auf die Biosorption der Zielelemente (Neodym und Europium). Beispielsweise liegt das pH-Optimum von $Q_{\max,Nd}$ für *P. patens* zwischen pH 3 und pH 6, während es für *C. brevissima* nur zwischen pH 5 und pH 6 liegt. Alle drei Spezies zeigten die höchste Affinität für Gold und Blei, gefolgt von den SE. Schließlich verdeutlichten die Untersuchungen der dynamischen Sorption von SE aus Modellproben an in einer Kartusche immobilisierten Biomasse, dass sie bis zu 100 % gebunden werden können, insbesondere auch in Gegenwart von Störstoffen wie Nickel, Kupfer, Blei oder Eisen.

Aufgrund des Preisverfalls der SE am Weltmarkt in den letzten Jahren stellt der hier vorgestellte Prozess zur Gewinnung von SE aus verdünnten Lösungen aktuell keine wirtschaftliche Konkurrenz zu den etablierten Verfahren dar. Nichtsdestoweniger stellt sich die Situation deutlich positiver dar, wenn andere höherwertige Metalle, wie z. B. Gold, als Zielstoffe in Betracht gezogen werden. Da in diesem Projekt gezeigt werden konnte, dass auch Gold an den ausgesuchten Spezies adsorbiert, ist eine zukünftige Weiterentwicklung des Verfahrens im Hinblick auf diese Wertstoffe sicher ökonomisch und ökologisch sinnvoll.

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollten neue mikroalgenbasierte Verfahren zur ökonomischen und ökologischen Wertmetall- und Seltenerdgewinnung entwickelt werden, um eine nachhaltige Rohstoffversorgung für die bayerische Hochtechnologie durch Nutzung unkonventioneller Quellen (z.B. Bergbauabraumhalden, Sickerwässer, Wässer aus der hydrothermalen Geothermie, Elektroschrott nach Aufschluss etc.) zu sichern. Dabei war das Hauptziel des Projektes, einen Prototyp einer Festbett-Kartusche mit immobilisierter Algenbiomasse zur Anreicherung der Metallionen aus hochverdünnten Lösungen auszulegen und dessen Potenzial zu charakterisieren. Zusätzlich dazu sollten die Mechanismen der Metallanreicherung untersucht werden, was sowohl einen Beitrag zur Grundlagenforschung darstellt, als auch eine gezieltere Optimierung der Biomasse ermöglichen kann.

Um das Hauptziel zu erreichen, mussten zunächst jene Algenspezies mit sehr guter Sorptionskapazität und selektiver Metallanreicherung identifiziert werden. Dazu wurde ein breit angelegtes Screening von Mikroorganismen durchgeführt. Gleichzeitig wurden geeignete Methoden zum Nachweis der Seltenen Erden (SE, engl. *rare earth elements*.) in der Algenbiomasse und in Lösung etabliert, die unter anderem beim Screening Anwendung fanden. Parallel dazu wurden Versuche durchgeführt, um den Sorptionsmechanismus für ausgesuchte Organismen aufzuklären, wobei zunächst Titrations-, FTIR-spektroskopische und fluorimetrische Methoden eingesetzt wurden. Darüber hinaus wurde die Sorption (Bestimmung der Bindungskapazitäten, Adsorptionsisothermen, kinetische Untersuchungen, Selektivitätsuntersuchungen, etc.) und Bioakkumulation im Detail charakterisiert. Des Weiteren wurden bislang durchgeführte Experimente an reale Wässer adaptiert und die Möglichkeiten einer Desorption der SE aus bzw. von der Algenbiomasse untersucht. Ferner wurden erste Optimierungsversuche der Biomasserstellung durchgeführt. Schließlich wurde eine kleine Kartusche zur Metallanreicherung konstruiert, die unter verschiedenen Bedingungen und verschiedenen Biomasse/Lösungen weiterhin getestet wurde. Abschließend wurde in der letzten Projektphase die erste Abschätzung des Potenzials des entwickelten Verfahrens aus technischen und ökonomischen Gesichtspunkten erarbeitet.

2. Umfassende Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur

2.1. Seltene Erden

Zu den seltenen Erden gehören alle 15 Lanthanoide (Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium) sowie Scandium und Yttrium, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften in den Lagerstätten oft vergesellschaftet vorkommen. Die Gruppe wird noch auf leichte Ceriterden (Sc bis Gd) und schwere Yttererden (Tb bis Lu) untergegliedert.

Die Thematik der SE ist sehr breit und gut in der Literatur beschrieben. Somit soll nachstehend nur eine grobe Einführung zum besseren Verständnis der Arbeiten im Projekt präsentiert werden.

2.1.1 Physykochemische Eigenschaften

Alle SE befinden sich in der 3. Nebengruppe des Periodensystems und gehören folglich zu den Übergangsmetallen. Sie kommen in der Oxidationsstufe 3 (in manchen Fällen auch 2 oder 4) vor, was für ihre chemischen Eigenschaften ausschlaggebend ist. Sie sind grau, glänzend und metallisch, haben einen Schmelzpunkt zwischen 800-1.500 °C und sind schlechte Stromleiter. Während Scandium und Yttrium eine gewöhnliche Elektronenkonfiguration besitzen, wird bei den Lanthanoiden bedingt durch die niedrigeren Energieniveaus das $4f$ -Orbital, das innere Orbital vor dem Valenzorbital mit Elektronen gefüllt. Diese sind nicht in der Lage, die Kernladungszahl gut abzuschirmen, weshalb es mit steigender Masse zur Reduktion der Ionen- bzw. Atomradien, der sog. Lanthanidkontraktion kommt. Weiterhin ist die ungefüllte innere Elektronenschale für besondere spektroskopische und magnetische Eigenschaften verantwortlich. So sind alle SE mit Ausnahme von Sc, Y, La, Yt und Lu paramagnetisch, weil sie eine stabile Konfiguration des $4f$ -Orbitals besitzen. In wässrigen Lösungen reagieren SE basisch, wobei die Basenstärke mit sinkendem Ionenradius steigt. In metallischer Form sind die SE sehr reaktiv und oxidieren an der Luft (besonders unter Feuchtigkeitseinwirkung), oft unter Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht (z.B. Nd und La). Die schwereren Elemente korrodieren allerdings deutlich langsamer. Reaktionen der SE mit verdünnten anorganischen Säuren führen zur Solubilisierung, konzentrierte Säuren (HF, HNO₃ oder HCl) greifen die Metalle dagegen schlechter an, da eine Passivschicht ausgebildet wird. Reaktionen mit starken Basen wie NaOH sind langsam, wobei es zu einer Bildung von unlöslichen SE-Hydroxiden kommt. Die leichteren Metalloxide bilden hexagonale Kristalle der Form SE₂O₃ aus, die selbst mit Wasserdampf in der Luft bereits Oxohydroxide bilden. SE-Oxide gehören wiederum zu den stabilsten Oxiden überhaupt, was dazu führt, dass sie andere Oxide (wie z.B. MgO oder Al₂O₃) zu metallischer Form reduzieren können. Darüber hinaus reagieren SE gut mit Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff unter Bildung von Nitriden, Hydriden und Carbiden. Salze der SE, wie Chloride, Nitrate, Bromide oder Perchlorate, sind löslich in Wasser. Oxide, Sulfide, Fluoride, Carbonate, Oxalate und Phosphate sind dagegen unlöslich in Wasser. (Nagaiyar Krishnamurthy et al. 2005) (C. Röhr 2011) Eine Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der SE stellt das **Diagramm 1** (im Anhang) dar.

2.1.2 Vorkommen

Die Seltenen Erden sind entgegen ihres Namens in der Erdkruste recht verbreitet (etwa 220 ppm, z.B. zum Vergleich von Pb mit 16 ppm), sie kommen allerdings meistens in sehr geringen Konzentrationen vor. Die besten Lagerstätten enthalten unter 20 % SE-Oxide (sind aber selten), wobei die wirtschaftlich wichtigsten lediglich einen Anteil von 6 % haben. Eine Nutzung von Ressourcen mit Konzentrationen unter 1 % ist allerdings keine Seltenheit, insbesondere bei chinesischen Ion-Adsorptions-Lagerstätten, welche leicht (zu ca. 80 %) durch Ionenaustausch ausgelaugt werden können. Es gibt über 200 Minerale, die SE enthalten, darunter zählen Bastnäsit und Monazit zu den wichtigsten. In Europa gibt es keine wirtschaftlich relevanten Lagerstätten. Die höchsten Reserven be-

finden sich in China mit 27 Mt, gefolgt von der Gemeinschaft Unabhängiger Staaten (GUS, 19 Mt), USA (13 Mt) und Australien (5,2 Mt) (Li, L. Zhi, Xiaosheng Yang 2014; Nagaiyar Krishnamurthy *et al.* 2005). Unter diesen Umständen wundert es nicht, dass China der Hauptlieferant für SE mit einem Marktanteil von über 90 % und einem Produktionsvolumen von 100.000 - 150.000 t/Jahr ist (Wang *et al.* 2017). Nach einer Krise in den Jahren 2012-2015, die viele Bergbauunternehmen die Existenz gekostet hat, wird heute weltweit die Gewinnung wieder aufgenommen (z.B. Lynas Corp in Australien, die die Produktion seit 2015 mehr als verdoppelt hat (Lynas Corp 2018)).

2.1.3 Gewinnung

Die klassische, metallurgische Gewinnung der SE richtet sich stark nach dem Ausgangsstoff. Ein generelles Verfahren existiert nicht, weil die zu entfernenden Verunreinigungen sehr unterschiedlicher Natur sein können. So ist z.B. die Gewinnung aus Ion-Adsorption-Erzen viel einfacher als aus festen Gesteinen. Oft werden die SE aus Nebenprodukten der Verarbeitung anderer Metallerze extrahiert und somit können die ersten Verfahrensschritte gemeinsam für Haupt- und Nebenprodukt genutzt werden. So ist es der Fall in der größten chinesischen Mine, Bayan-Obo, die hauptsächlich Eisen liefert.

Zuerst werden die groben physikalischen Prozesse wie den 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. Nachfolgend werden diese mit konzentrierter Schwefelsäure oder Natriumhydroxid behandelt. Bei dem sauren Verfahren werden die Metallsalze herausgelöst. Im Fall der basischen Methode befinden sich nach der Behandlung die Verunreinigungen 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. In einem noch anderen Ansatz werden die SE aus der Lösung mit organischen Extraktionsmitteln (Bis(2-Ethylhexyl)-Phosphat oder Tributylphosphat) abgetrennt.

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 kommt selektive Fällung und fraktionelle Kristallisierung in Einsatz.

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

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 HDEHP (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 regene-

riert, 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 (Nagaiyar Krishnamurthy *et al.* 2005).

2.2. Andere Wertmetalle

In diesen Arbeiten wurden neben SE auch Gold, Platin und Palladium auf ihre Sorptionskapazität hin untersucht. Platin und Palladium werden industriell beispielsweise in elektronischen Bauteilen, als Katalysatoren oder in diversen Legierungen unterschiedlichster Eigenschaften benötigt und besitzen deshalb industrielle Bedeutung. Darüber hinaus aufgrund ihres edlen Charakters finden sie zunehmend auch in der Schmuckherstellung und Vermögensanlage Anwendung.

Der bereits erwähnte chemische Charakter von Au, Pt und Pd spiegelt sich in deren Vorkommen in der Erdkruste wider: meist gediegen und miteinander vergesellschaftet. Die Gewinnung geschieht entweder durch Auslaugung durch cyanidische Lösung (Au) oder Lösen in Königswasser und anschließender fraktionierter Fällung (Au, Pt, Pd) bzw. elektrolytischer Goldabscheidung. Diese enorm umweltschädlichen Prozesse sind bei der Ausbeutung primärer Quellen alternativlos. Allerdings kommen vermehrt Bestrebungen auf, vor allem Gold aus sekundären Quellen wie beispielsweise Elektrolyseschlamm aus der Herstellung anderer Metalle zu gewinnen. Diese Elektrolyseschlamm können über eine Solubilisierung in heißer Schwefel- oder Salpetersäure der Goldelektrolyse zugeführt werden. (A. F. Hollemann, N. Wiberg 2007)

2.3. Biosorption und Bioakkumulation

2.3.1. Definition

Mit dem Begriff Biosorption bezeichnet man nicht gerichtet physikalisch-chemische Interaktionen von Metallen (oder anderer Sorbate) mit Biomasse. Es handelt sich also um eine passive Bindung oder Aufnahme, welche entweder an der Zelloberfläche oder auch im Zellinneren ohne Einwirkung spezifischer Botenstoffe (Transporter) erfolgt. Im Gegensatz dazu ist die Bioakkumulation ein gerichteter Prozess, der mit aktivem Metabolismus das Sorbat gegen einen Konzentrationsgradienten in das Zellinnere transportiert. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Biosorption und Bioakkumulation ist außerdem die Geschwindigkeit der Aufnahme, die im Fall der einfachen Interaktionen bei der Biosorption viel schneller ist (Gadd 1990). Ein weiterer Grund, weswegen in dieser Studie die Bioakkumulation vernachlässigt wurde, ist die Tatsache, dass dieser Prozess lebende Zellen erfordert. Die Beschaffenheit der zu verwendenden Rohstoffquellen muss also Lebensbedingungen für die Mikroorganismen bieten, was im Fall von stark verschmutzten, sauren Abwässern nicht gewährleistet werden kann.

2.3.2. Isothermen

Die Biosorption folgt oft dem Verlauf der empirischen Langmuir- oder Freundlich-Isothermen, welche das Verhältnis des akkumulierten 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 die Beiden in Kontakt kommen. Berücksichtigt wird aber auch, dass ein Molekül mit gewisser Wahrscheinlichkeit desorbiert wird. Für jede Konzentration stellt sich somit ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei dem genauso viele Moleküle ihre Bindungsstellen verlassen, wie neue gebunden werden. 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 (K_L). Die Formel hierfür lautet:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} * K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}}$$

mit

q_{eq} – Beladung im Gleichgewichtszustand;

C_{eq} – Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit

Die mit dieser Gleichung erstellte Funktion der Beladung in Abhängigkeit von der Konzentration hat eine Asymptote beim Wert q_{\max} , die der theoretischen maximalen Beladungskapazität entspricht. Steigt die Konzentration der Lösung, so wird nach dem Erreichen dieser Beladung kein Sorbat mehr aufgenommen (Bonilla-Petriciolet *et al.* 2017).

Als eine etwas andere Herangehensweise präsentierte Freundlich (1906) eine Gleichung für ein weiteres Model für Adsorptionsisotherme:

$$q_{eq} = K_F * C_{eq}^{1/n_f}$$

mit

K_F – Freundlich-Affinitätskonstante

$1/n_f$ – Heterogenitätskennzahl

Hier wird davon ausgegangen, dass mit steigender Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes in der Lösung die Beladung steigt, ohne dass jemals ein Maximum erreicht wird. In dem Fall kann also von keiner Beladungskapazität gesprochen werden. (Bonilla-Petriciolet *et al.* 2017)

2.3.3. Kinetik

Nicht nur das Gleichgewicht, sondern auch die Geschwindigkeit seiner Einstellung ist sehr wichtig für die praktische Realisierbarkeit eines Biosorptionsverfahrens. Im Fall von Satz-Reaktionen hängt die Kinetik in erster Linie davon ab, wie schnell die Moleküle des Sorbats eine Bindungsstelle auf dem Sorbent erreichen können. Ausschlaggebend dafür die äußere Massentransferrate (Lösung zu Partikel) sowie die Diffusionsrate in dem Partikel selbst (Durchgang durch Poren) und schließlich die Sorption und Desorption an den Bindungsstellen. Trotz der Komplexität des Vorgangs und schwerer Bestimmbarkeit der einzelnen Teilschritte wurden makroskopische Modelle zur effektiven Beschreibung der Kinetik entwickelt. Solche Modelle sind für die Praxis besonders von Bedeutung, da die Adsorptionsvorgänge nicht unendlich lange ablaufen können und der richtige Zeitpunkt für die Einführung neuer Charge im Satzbetrieb bestimmt werden muss.

Wenn allerdings eine völlig kontinuierliche Betriebsweise (in einer Säule) geplant ist, muss die richtige Durchflussrate anders bestimmt werden. Dafür setzt man das Fest-Bett-Sorptionsmodell ein. Zu bestimmen sind dabei die Durchbruchzeit und die Sätti-

gungszeit der Säule. In Laborversuchen wird zuerst eine sog. Durchbruchskurve aufgenommen, welche die Sorbatkonzentration in Funktion des Elutionsvolumens darstellt. Die Fläche unter dieser Kurve vom Anfang bis zum Erreichen der Eingangskonzentration am Ausgang der Säule entspricht der Sorptionskapazität der eingesetzten Menge des Sorbens. Somit wird die spezifische Sorptionskapazität im dynamischen Fall durch folgende Formel beschrieben:

$$q_{eq} = \frac{Q * C_0 \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{m}$$

mit

Q – Durchflussrate

t – Elutionszeit

t_b – Durchbruchzeit; Zeit zum Erreichen der Konzentration C_0 am Ausgang der Säule

C_0 – Sorbatkonzentration in der Probe

(Bonilla-Petriciolet *et al.* 2017)

2.3.4. Anwendungsgebiete der Biosorption

Die Technologie der Biosorption wurde bereits vor einigen Jahren für die Aufnahme von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen im Labormaßstab entwickelt und patentiert, jedoch niemals breit kommerzialisiert. Besonders Makroalgen waren die ersten vielversprechenden Spezies mit Bindungskapazitäten von über $1,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und gehören zu den in dieser Hinsicht am besten untersuchten Organismen. Ihr Schwermetallbindungspotenzial beruht auf dem Polysaccharid Alginate und anderen Zellwandbestandteilen (Davis *et al.* 2003). Auch Mikroalgen wie *Chlorella* und *Arthrospira* fanden Anwendung, beispielsweise in dem Präparat AlgaSORB, welches derzeit für ca. $1,5 \text{ \$} \cdot \text{kg}^{-1}$ verkauft wird. Die Anwendbarkeit der Biomasse für die Metallaufnahme zeigt jedoch im Vergleich zu synthetischen Ionentauschern deutliche Nachteile, z.B. gemischte und undefinierte funktionale Gruppen, und beschränkte Langzeitstabilität. Aus diesen Gründen muss es entsprechend günstiger in der Anschaffung sein. Wenn keine besondere Selektivität gefragt ist, können auch andere sehr billige Abfallstoffe der Industrie oder Landwirtschaft genutzt werden: z.B. Stroh, Olivenkerne, Kokosshalen oder Chitosan. Möglich ist nicht nur die Metallaufnahme, sondern auch die Absorption von Farbstoffen, Aromaten oder sogar von Ammonium-Stickstoff. Diese Stoffe müssen lediglich der Konkurrenz mit Aktivkohle standhalten, welche mit einem Preis von $21 \text{ \$} \cdot \text{kg}^{-1}$ wesentlich teurer ist. (Davis *et al.* 2003; Volesky 1990; He, Chen 2014; Babel, Kurniawan 2003; Gisi *et al.* 2016)

2.4. Phototrophe Mikroorganismen

Phototrophe Organismen nutzen den grünen Farbstoff Chlorophyll zum Bereitstellen von Energie, die dann für den Aufbau energetischer Kohlenstoffverbindungen wie beispielsweise Saccharide zur Verfügung steht. Dabei wird lediglich das Sonnenlicht und CO_2 aus der Umgebungsluft unter Produktion von Sauerstoff genutzt. Das CO_2 stellt hierbei die alleinige Kohlenstoffquelle dar. Mikroorganismen sind meist einzellig und somit nicht in größeren Funktionseinheiten organisiert. Die Hauptvertreter der phototrophen Mikroorganismen sind die Mikroalgen, zu denen man Grünalgen, Rotalgen oder auch Cyanobakterien zählt. Diese wachsen natürlicherweise in aquatischen Habitaten und lassen sich relativ einfach als Flüssigkulturen in geeigneten Kultivierungsmedien

ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle kultivieren. Einige der Mikroalgen besitzen außerdem die Fähigkeit, bei Dunkelheit unter Anwesenheit einer Kohlenstoffquelle im Kulturmedium auf den heterotrophen Stoffwechsel umzustellen. Bei diesen sogenannten mixotrophen Mikroorganismen kann durch eine geeignete Kulturführung ein sowohl photo- als auch heterotropher Stoffwechsel aktiviert werden, was zu Produktivitätssteigerungen führen kann.

Im vorausgehenden Abschnitt wurden die Begriffe der Biosorption und Bioakkumulation definiert. Die Oberflächenbeschaffenheit differiert für unterschiedliche biologische Materialien enorm, woraus zum einen sehr unterschiedliche Biosorptions- und Bioakkumulationseigenschaften resultieren. Zum anderen sorgt diese Tatsache für eine enorme Selektivität der Biomatrix. Synthetisch hergestellte Materialien bestehen auf ihrer Oberfläche aus definierten einfachen chemischen Strukturen, die Metalle zumeist unspezifisch und somit mit geringer Selektivität binden. Eine erhöhte Selektivität ist jedoch vor allem bei Seltenen Erden notwendig, da diese Elemente meist vergesellschaftet auftreten und chemisch sehr ähnlich sind, sodass sie auch an gleichen Bindungsstellen sorbiert werden können.

Synthetische Materialien, wie sie beispielsweise in Ionenaustauscherkartuschen Anwendung finden, bestehen, wie bereits erwähnt, meist aus funktionalisierten Kunststoffen, welche ihren Ursprung in fossilen, also nur begrenzt verfügbaren Materialien haben. Die Substitution durch Biomaterialien in diesem Bereich stellt somit einen Beitrag zum Übergang zu umweltverträglicher und nachhaltiger Gewinnung dar.

Gleichzeitig bedarf die Herstellung der Biomasse für eine Anwendung im Bereich der Biosorption eines relativ großen Aufwands. Sie muss unter axenischen Bedingungen unter Einsatz einer Licht-, Temperatur- und Begasungskontrolle und definiertem Kultivierungsmedium durchgeführt werden, um eine gleichbleibende Qualität sicherzustellen. Technisch weitaus einfacher ist eine offene Kultivierung im Außenbereich. Dies hat den Vorteil der Nutzung des Sonnenlichtes zur Energiezuführung und Temperierung. Jedoch birgt das gleichzeitig den Nachteil, dass das solare Spektrum unveränderlich besteht und der biologische Organismus möglicherweise nicht in seinem Wachstumsoptimum kultiviert werden kann, was Einbußen in der Produktivität nach sich zieht. Dazu ist diese Kulturführung aufgrund ungünstiger Beleuchtung durch die Sonne nur auf einige wenige Bereiche auf dem Festland beschränkt. Darüber hinaus besteht hier die Gefahr eines Eintrags von exogenen Stoffen von außen, die einer gleichbleibenden Qualität und Ausbeute entgegenstehen. Dies muss dem oben geschilderten ökonomischen Vorteil gegenübergestellt werden.

2.5. Alternative Prozesse für die Gewinnung Seltener Erden und anderer Wertmetalle

In diesem Abschnitt sollen alternative Routen zur Rohmetallgewinnung neben den konventionellen aufgezeigt werden. Eine sekundäre Gewinnung von Wertelementen ist dringend angezeigt, da deren primärer Abbau mit enormen ökologischen und ökonomischen Aufwendungen einhergeht. Die meisten Wertmetalle wie Gold, Silber, Platin und Palladium finden zwar in sehr vielen hochtechnisierten Bauteilen Anwendung, sie kommen dort jedoch in jeweils nur sehr geringer Konzentration vor. Somit ist eine Rückgewinnung aus diesen Abfallströmen aus Mangel an rentablen Methoden derzeit nicht an-

gezeigt. Noch übersteigt der Aufwand in den allermeisten Fällen den Ertrag aus rückgewonnenen Wertelementen. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass zwar der mengenmäßige Einsatz dieser Elemente in technologischen Bauteilen zunimmt, jedoch der Einsatz pro Bauteil aufgrund verbesserter Leistungsfähigkeit und zum Teil durch Substitutionserfolge abnimmt. Somit sinken auch die Konzentrationen der Wertelemente in Elektroschrott stetig, während das Aufkommen an Elektroschrott zunimmt.

Erste Versuche, diese Abfälle mit geringen Konzentrationen an Wertmetallen zu verwerten, zeigte die Firma BRAIN AG. Hier wurde eine Pilotanlage zur mikrobiologischen Metallextraktion aus Industrieabfällen konstruiert.

Ein weiteres Verfahren zur Nutzung von Mikroorganismen zum Zweck der Metallgewinnung, diesmal aus primären Quellen, stellt das *Bioleaching* dar, wie es bereits 1997 von Bosecker (Klaus Bosecker 1997) zusammengefasst wurde. Hierbei nutzt man das Vermögen von Mikroorganismen, Metallsalze aus ihren Kristallstrukturen durch Redox-, aber auch durch Umkristallisationsvorgänge zu lösen und in leichter lösliche Verbindungen zu überführen. Das Thema hat bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt Relevanz, wie es beispielsweise Sinha *et al.* (2018) in ihren Studien zur Rückgewinnung von Kupfer aus Elektronikschrott durch *Bioleaching* zeigen.

Darüber hinaus befinden sich diverse industrielle Recyclingverfahren zur Rückgewinnung von Seltenen Erden in der Erprobung. Diese wurden und werden zum überwiegenden Teil von etablierten Recyclingfirmen aufgebaut und untersucht. Hier werden jedoch leider zumeist keinerlei Informationen zu Details der Verfahren publiziert.

3. Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden

Um die für die Biosorption geeigneten Spezies zu identifizieren, wurde während der ersten Projekthälfte ein breitgefächertes Screening diverser Mikroorganismen unterschiedlicher Klassen durchgeführt. Dabei wurden 37 Organismen auf deren maximale Sorptionskapazität für Neodym ($Q_{\max, Nd}$) und Europium ($Q_{\max, Eu}$) untersucht. Diese beiden Metalle wurden hier stellvertretend für alle Seltenen Erden eingesetzt, da aufgrund der chemischen Ähnlichkeit ein vergleichbares Verhalten für die anderen SE zu erwarten ist. Bei der Auswahl der zu untersuchenden Vertreter wurden bereits berichtete biosorptive Potentiale einiger Mikroalgenfamilien (*Galdieria sp.* (Minoda *et al.* 2014), *Monoraphidium sp.* (Palmieri *et al.* 2000), *Desmodesmus sp.* (Birungi, Chirwa, E. M. N. 2014), *Chlorella sp.* (Hosea *et al.* 1986), *Sargassum sp.* (Diniz, Volesky 2005) zugrunde gelegt. Zudem konnte auf bereits vorhandene Biomasse aus vorausgehenden Projekten am BVT zurückgegriffen werden. Nach den ersten positiven Ergebnissen mit dem Moos *Physcomitrella patens* wurden auch weitere Moosstämme der Untersuchung bzgl. deren maximaler Sorptionskapazitäten unterzogen.

Ziel des Screenings war es, jene Spezies zu identifizieren, die eine besonders hohe Affinität gegenüber den Zielmetallen aufweisen, um sie später auf ihre Eignung für die Biosorption in dem geplanten Verfahren eingehender zu untersuchen. Dabei wurde nicht nur das Sorbensmaterial (Biomasse), sondern auch die Lösungen/Proben, die als Quelle der REEs dienen können, berücksichtigt. Als solche kommen wässrige metallbelastete Lösungen wie z.B. Bergbau-, Sicker-, Geothermal- oder Industrieabwässer in Betracht. Diesen Proben ist gemein, dass SE hier in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Für

eine adäquate Biosorption muss demnach eine große Probenmenge prozessiert werden. Der Vorgang soll also in einem angemessenen zeitlichen Rahmen stattfinden, die Biosorption muss schnell sein. Derartige Quellen 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 die meisten interessanten 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, wie Schwermetalle, Übergangsmetalle etc. vorhanden sind. Somit muss die Biosorption der SE auch in Gegenwart anderer unerwünschter Elemente und selektiv stattfinden.

Das hier beabsichtigte Verfahren soll nicht als Konkurrenz, sondern als Ergänzung zu klassischen metallurgischen Methoden angesehen werden. Der Prozess soll eine zusätzliche Möglichkeit anbieten, die SE aus neuen und/oder bisher ungenutzten Quellen zu gewinnen.

Darüber hinaus muss die Bereitstellung und die damit verbundene Kultivierbarkeit der Spezies in Bioreaktoren, die für die Biosorption eingesetzt werden sollten, realisierbar sein. Wie oben beschrieben, ist die Kultivierung der Biomasse ein kostenintensiver Aspekt des Prozesses. Um dies zu umgehen, ist eine Verwendung von Biomasse aus Restströmen bestehender Verfahren zu erwägen bzw. zu bevorzugen. Im Zuge dessen wurde eine Kooperation mit einem Biopharmazeutikahersteller geschlossen. Diese Firma produziert Biopharmazeutika mithilfe gentechnisch veränderter *Physcomitrella patens*-Stämme. Nach der Extraktion von bioaktiven Produkten muss diese Biomasse vorschriftsgemäß inaktiviert und entsorgt werden. Die Verwendbarkeit dieser Restbiomasse zum Zwecke einer potenten Biosorption wurde in diesen Arbeiten ebenfalls eruiert.

Als direkte Konsequenz aus der eingehenden Charakterisierung der Biosorption folgten die Konstruktion und Beurteilung eines Prototyps einer Metallanreicherungskolonie auf der Basis der Biosorption. Neben der Prototypentwicklung sollten die Sorptionsmechanismen aufgeklärt werden, z.B. mit Hilfe der mehrfach beschriebenen Lumineszenz der SE, um die optimale Steuerung des Verfahrens zu ermöglichen (Bunzli, Piguet 2005).

4. Planung und Ablauf der Arbeiten

Der ursprüngliche Ablaufplan (siehe **Tabelle 1**) der geplanten Untersuchungen musste aufgrund unvorhersehbarer Ergebnisse wie folgt etwas angepasst werden. Hierbei wurde die kostenneutrale Verlängerung des Bearbeitungszeitraums dieses Projektes bis Ende April 2018 berücksichtigt.

Im April 2017 wurde ein Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer (SIMAA 6000) für das Projekt am Lehrstuhl für Bioverfahrenstechnik angeschafft. Damit eröffnete sich uns zum einen die Möglichkeit, alle anfallenden Proben zur Quantifizierung von Neodym, Europium, Blei und Nickel selbst schnell, sehr genau und kostengünstiger als bisher zu analysieren. Dies war nötig, da im Laufe der Projektarbeiten ersichtlich wurde, dass vor allem bezüglich der Untersuchungen des Selektivitätsverhaltens verschiedener Spezies tiefere Untersuchungen als bisher nötig waren, um verlässliche Aussagen treffen zu können. Darüber hinaus konnten nun auch weitere Ele-

mente wie Platin, Gold, Kupfer und Eisen vermessen werden, die zuvor ausschließlich extern vermessen werden mussten.

Tabelle 1: Arbeitsprogramm des Projektes

Quartal	2015				2016				2017/2018					
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
AP 1: Algen-Screening auf REE-Adsorptionspotential (BVT)	X	X	X	X	X	X	X	X						
AP 2: Entwicklung v. Nachweismethoden für zelluläre Anreicherung der REE (IBK)	X	X	X	X	X	X	X	X						
AP 3: Untersuchung der Adsorption der REE an Algenbiomasse (BVT)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
AP 4: Untersuchungen und Optimierung der Biomasseproduktion (BVT)							X	X	X	X	X	X	X	
AP 5: Aufklärung der molekularen Mechanismen der Metallanreicherung (IBK)						X	X	X	X	X	X	X	X	
AP 6: Entwurf der Metallanreicherungsanlage (BVT)							X	X	X	X	X	X	X	
Endbericht (BVT & IBK)														X

*Projektende: 30. April 2018, Entreichung des Abschlussberichtes: 30. April 2018

5. Zusammenstellung der Gesamtproblematik und bisher bekannt gewordener Ergebnisse auf dem Gebiet der Aufgabenstellung

5.1. Ökonomische und ökologische Bedeutung der SE

Die Anwendungen der Seltenen Erden sind sehr breit und ihre Anzahl steigt kontinuierlich seit ihrer Entdeckung. In **Tabelle 2** sind einige der Hauptanwendungen ausgewählter Vertreter der REEs angegeben.

Abgesehen davon werden SE in Legierungen zusammen als Mischmetall oder gezielt alleine verwendet. So verleiht beispielsweise Y oder Sc Legierungen höhere Festigkeit, Ce erhöht die Temperatur bzw. Stromtoleranz in Schweißelektroden. Sogenannte Superlegierungen (*Superalloys*) werden für besonders beanspruchte Elemente an Düsen, Generatoren und Gasturbinen verwendet. Ein Vergleich solcher Einsatzgebiete zwischen 2002 und 2014 zeigt einen besonders starken Anstieg der Nachfrage bei Magneten. (Siehe **Diagramm 2 und 3** im Anhang).

Das besondere Potential der SE beruht auf deren eingangs erwähnten besonderen physikochemischen Eigenschaften. Es gibt zwar Bestrebungen, in einzelnen Bereichen ihren Einsatz zu minimieren oder sie zu substituieren, jedoch wird es immer dann problematisch, wenn die Bauteileigenschaften direkt aus der chemischen Natur der eingesetzten SE resultieren. Ein gesteigertes Bestreben zur Substitution ist direkte Folge der unsicheren Versorgung des Marktes, da der Weltbedarf an SE zu 85 % (2016) durch China bedient wird. Die Wichtigkeit der SE wurde auch durch die im Jahr 2017 veröffentlichte Studie der Europäischen Kommission zur Überprüfung der Liste der kritischen Rohstoffe

deutlich, in der die SE zu den 27 kritischen Rohstoffen gezählt wurden (Europäische Kommission, 2017).

Tabelle 2. Hauptanwendungen der industriell abgebauten REE (Humphries 2013).

Element	Hauptanwendungen
Yttrium	Fluoreszenzlampen, Keramik, Zusätze zu Metalllegierungen, Laserkristalle
Lanthan	Hybridfahrzeuge, Metalllegierungen
Cer	Autokatalysatoren, Ölraffinerie
Praseodym	Magnete
Neodym	Autokatalysatoren, Ölraffinerie, Festplatten in Notebooks, Hybridfahrzeuge
Samarium	Magnete
Europium	rote Farbe in Displays
Gadolinium	Magnete
Terbium	Permanentmagnete, Leuchtstoffe
Dysprosium	Permanentmagnete, Hybridfahrzeuge
Holmium	Färbung von Glas, Laserkristalle
Erbium	Leuchtstoffe
Thulium	medizinische Röntgengeräte
Ytterbium	Laserkristalle, Stahllegierungen
Lutetium	Katalysatoren zur Ölraffination

Konkret bedeutet dies für Deutschland und im Besonderen für Bayern, dass im Zuge des flächendeckenden Ausbaus der erneuerbaren Energien als direkter Konsequenz des Atomausstiegs SE an Bedeutung gewinnen. Wie in **Tabelle 2** ersichtlich, sind diverse Vertreter der SE in Permanentmagneten enthalten, die ihrerseits eine Hauptkomponente von Windkraftanlagen bilden. Auch für den Ausbau der Elektromobilität ist eine gesicherte Versorgung in Verbindung mit einem gesteigerten Bedarf indiziert. Somit ist hier mit einem gesteigerten Bedarf von SE zu rechnen. Mit einer konsequenten Weiterentwicklung des hier vorgestellten Verfahrens kann adäquat auf eventuell eintretende Preissteigerungen reagiert werden.

6. Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

6.1. Bestimmung der Sorptionskapazitäten von Biomasse

Um die Sorptionskapazitäten von Biomasse zu bestimmen, musste diese zunächst hergestellt werden. Eine Auflistung der eingesetzten und untersuchten Spezies mit ihren wissenschaftlichen Bezeichnungen, dem jeweils verwendeten Kultivierungsgefäß und dem jeweiligen Standardmedium ist in **Tabelle 3** gezeigt. Die genaue Kulturführung ist in **Gliederungspunkt 6.5.5** beschrieben.

Tabelle 3. Liste aller in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Spezies mit deren Spezies- und Stammbezeichnungen, dem jeweils eingesetzten Kultivierungsgefäß und Standardmedium.

	Spezies	Kultivierungsgefäß	Medium
Cyanobakterien	1 <i>Arthronema africanum</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
	2 <i>Arthrospira platensis</i>	PSM	UTEX Spirulina
	3 <i>Calothrix brevissima</i>	PSM	M 1
	4 <i>Calothrix desertica</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
	5 <i>Lyngbya taylorii</i>	Erlenmeyerkolben	M 5(+)
	6 <i>Nostoc commune</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
	7 <i>Nostoc ellipso sporum</i>	PSM	M 1 ohne NO ₃ ⁻
	8 <i>Nostoc punctiforme</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
Grünalgen	9 <i>Ankistrodesmus densus</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
	10 <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	30 l-Photobioreaktor*	Tris-minimal (TP)
	11 <i>Chlorella kessleri</i>	Erlenmeyerkolben	M 12
	12 <i>Chlorella salina</i>	Erlenmeyerkolben	M 5
	13 <i>Chlorella sorokiniana</i>	PSM	M 1
	14 <i>Desmodesmus multivariabilis</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
	15 <i>Euglena gracilis</i>	PSM	EG
	16 <i>Euglena mutabilis</i>	PSM	EG
	17 <i>Euglena stellata</i>	PSM	M 1 c
	18 <i>Euglena viridis</i>	PSM	M 1 c
	19 <i>Eustigmatos magnus</i>	Erlenmeyerkolben	M 1 b
	20 <i>Monoraphidium braunii</i>	Erlenmeyerkolben	M 1
	21 <i>Nannochloropsis salina</i>	Erlenmeyerkolben	M 5
	22 <i>Picochlorum maculatum</i>	Erlenmeyerkolben	PcM
	23 <i>Prymnesium saltans</i>	PSM	M 6
	24 <i>Scenedesmus obtusiusculus</i>	25 l-Photobioreaktor	ASW
	25 <i>Tetraselmis chuii</i>	PSM	M 6
	26 <i>Tetraselmis suecica</i>	Erlenmeyerkolben	BG 11
Rotalgen	27 <i>Galdieria sulphuraria</i>	PSM	ABM
	28 <i>Porphyridium purpureum</i>	PSM	ASW (2)
Moose	29 <i>Funaria hygrometrica</i>	PSM	BG 11
	30 <i>Physcomitrella patens</i>	15 l-Photobioreaktor*	mod. Knop
	31 <i>Physcomitrium eurystomum</i>	PSM	BG 11
	32 <i>Physcomitrium pyriforme</i>	PSM	BG 11
	33 <i>Physcomitrium sphaericum</i>	PSM	BG 11
Andere	34 <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Von Aldi Süd erworben	
	35 <i>Schizochytrium limacinum</i>	Fermenter	M 4
	36 <i>Chaetoceros gracilis</i>	Erlenmeyerkolben ¹⁾	BG 11
	37 Cocolithen	²⁾	

* intern beleuchtet; ¹⁾ Siehe Rubner *et al.*, 2015; ²⁾ (Tobias Rubner, Ioanna Hariskos 2015)

Zur Bestimmung der jeweiligen Sorptionskapazität (Q) wurde die gefriergetrocknete Biomasse der jeweiligen Spezies zunächst auf RT gebracht und anschließend in Polykarbonat-Zentrifugenröhrchen, deren Leergewicht zuvor bestimmt wurde, jeweils in Triplikaten eingewogen ($10 - 40 \pm 1$ mg). Die Biomasse wurde zunächst gewaschen (2 ml Reinstwasser, H_2O_R , 1 h, RT, unter Rühren), anschließend abzentrifugiert ($10.000 \times g$, 10 min, RT), der Überstand wurde verworfen und der Restgehalt an H_2O_R in der nun gequollenen Biomasse durch erneutes Wiegen bestimmt. Nun wurden verschiedene Metalle in Form ihrer Chlorid-, Nitrat- bzw. Sulfatsalze ($Nd(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$, $PtCl_4$, $PdCl_2$, $AuHCl_4$) zugegeben (wässrig, 0,5 - 10 mM, jeweils 2 - 3 ml), deren pH-Werte mittels HCl bzw. NaOH (10 mM - 1 M) auf pH 5 eingestellt wurden und unter Rühren inkubiert (RT, ü. N.). Nach erneuter Zentrifugation ($10.000 \times g$, 10 min, RT) konnte die Metallsalzkonzentration im Überstand quantifiziert werden (mittels UV/Vis-Spektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES), elementare Massenspektroskopie (ICP-MS); im Folgenden beschrieben). Dadurch konnten die maximale Sorptionskapazität (Q_{max}), die Gleichgewichtssorptionskapazität (Q_{eq}) bei verschiedenen Startkonzentrationen (Adsorptionsisothermen), die pH-abhängige Sorptionskapazität und der zeitliche Verlauf des Anstiegs der Sorptionskapazität (Q_t) aufgenommen werden.

Anhand der Konzentrationsdifferenz zwischen initialer (c_i) und finaler (c_f) Metallkonzentration kann, basierend auf der Massenbilanz, Q berechnet werden:

$$Q = \frac{n_i - n_f}{m} = \frac{(c_i - c_f) \cdot V_f}{m} = \frac{(c_i - c_f) \cdot (V_i + V_z)}{m} \quad (1)$$

Mit n_i/n_f = initiale/finale gebundene Stoffmenge; V_i/V_f = initiales/finales Volumen; V_z = zusätzliches Volumen, z. B. durch die Quellung der Biomasse und m = Masse der eingewogenen Biomasse. Um sicherzustellen, dass für die diversen Spezies auch das jeweilige Maximum der Sorptionskapazität erreicht wurde, wurden jeweils mindestens zwei verschiedene Mengen an getrockneter Biomasse pro Spezies vermessen. Außerdem wurde die Einwaage aus Biomasse so gewählt, dass folgende Randbedingung erfüllt war:

$$c_f = 0,3 - 0,7 c_i \quad (2)$$

Die Abhängigkeit der so bestimmten Sorptionskapazität von Parametern wie metallionenkomplicierenden Molekülen, Medienrückständen, dem pH-Wert während der Sorption und einer unterschiedlichen Startbesetzung bzw. Protonierung der Sorptionsplätze wurde untersucht.

6.2. Quantifizierung der Zielelemente

6.2.1. UV/VIS

Für die Quantifizierung unbekannter Metallkonzentrationen wurde, basierend auf früheren Studien von Schmidt *et al.* (1967), ein spektralphotometrischer Xylenolorange-(XO)-Assay entwickelt. In einer 96-well-Quarzglasplatte erfolgte zunächst eine Kalibrierung für die Elemente Neodym, Europium, Blei und Nickel im Konzentrationsbereich von 10 - 100 μM (Nd, Eu, Pb; Stammlösung je 200 μM) bzw. 140 - 240 μM (Ni; Stammlö-

sung 2 mM) bei konstanter XO-Konzentration (Stammlösung 2 mM) von 200 μM , gemessen gegen $\text{H}_2\text{O}_\text{R}$. Eine beispielhafte Kalibrierungskurve ist dem **Diagramm 4** (im Anhang) zu sehen. Dabei wurden die verschiedenen Verdünnungsstufen in einem konstanten Endvolumen von 1 ml angesetzt. Von diesen Lösungen wurden je 300 μl in ein Well der Quarzglasplatte pipettiert und vermessen. Lösungen unbekannter Konzentrationen wurden mit $\text{H}_2\text{O}_\text{R}$ in den entsprechenden Messbereich verdünnt. Je 300 μl dieser vorverdünnten Lösungen wurde pro Well der Quarzglasplatte pipettiert. Außerdem wurden die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen (LOD, engl. *limit of detection*; LOQ, engl. *limit of quantification*) für Neodym bestimmt. Dafür wurden jeweils eine Leerwertprobe (XO: 200 μM , 300 μl) zehnmals vermessen und daraus die Leerwertstreuungen bestimmt. Für LOD wurden eine fünffache Leerwertstreuung und für LOQ eine zehnfache Leerwertstreuung definiert. Da die Kalibrierkurven für die Elemente Europium, Blei und Nickel keinen Nulldurchgang zeigten, war hier eine Berechnung von LOD bzw. LOQ nicht möglich. Die Messbereiche wurden für verwertbare Messwerte unbekannter Konzentrationen weder unter-, noch überschritten.

Kalibrierlösungen wie auch Probelösungen wurden bis zur Vermessung in der 96-well-Quarzglasplatte in geschlossenen Reaktionsgefäßen aufbewahrt, unverzüglich nach deren Öffnen vermessen, wie von Sommer *et al.* (1968) vorgeschlagen. Täglich durchgeführte Messungen von Reagenzienleerwerten und Kontrolllösungen bekannter Konzentration bestätigten die Richtigkeit der Messergebnisse.

6.2.2. Lumineszenz-spektroskopische Konzentrationsbestimmung von REEs

Neben der bereits etablierten indirekten Nachweismethode für REEs wurde auch mit der direkten Detektion ausgewählter Lanthanoide (Ce, Eu, Tb, Dy), über deren Lumineszenz, experimentiert. Eine zuverlässige quantitative Messung in Mehrkomponentenproben wurde für Ce etabliert. Hierzu wurde das Metall in jeder Probe mittels Fluorimeter mit 266 nm Angeregt und die Lumineszenz bei 365 nm gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde davor für alle verwendeten Metalle separat getestet. Dazu wurden Triplikate mit bekannten Konzentrationen (10, 20 and 40 mM) des jeweiligen Metalls (Cu, Pb, Ni, Fe, Ca, Co) in dem Konzentrationsbereich von Ce zwischen 2,5 mM und 10 mM gemessen. Die Datensätze konnten in jedem Fall mit der gleichen lineareren Regressionskurve beschrieben werden, und so betragen z.B. für Kupfer die Bestimmtheitsmaße: (R-Quadrat) 0,985 (Cu 40 mM) 0,987 (Cu 20 mM) und 0,992 (Cu 10 mM). Die zugehörige Kurve für Cu ist auf **Diagramm 5** (im Anhang) zu sehen. Der nutzbare Bereich dieser Methode endet bei ca. 1 mM Ce wenn andere Metalle in Lösung vorhanden sind – dies gilt also für Selektivitätsmessungen. Für Modelproben, die nur Ce enthalten kann der Verdünnungsfaktor verringert werden (bis zum konzentrationsbedingten Selbstauslöschung der Fluoreszenz) was zu einer Bestimmungsgrenze (LOQ) von 0,62 μM mit Signalen um 308 RFU verglichen zu 193 \pm 12 RFU für die Nullprobe führt. Die zugehörigen Daten befinden sich in **Tabelle 4** (Im Anhang).

Es muss an dieser Stelle jedoch hervorgehoben werden, dass jegliche im Wasser gelöste Komplexbildner die Messung stark verfälschen können. Deswegen wurde jede zu testende Biomasseprobe mindestens 2 mal mit 2 ml VE-Wasser je 20 mg Trockensubstanz gewaschen.

6.2.3. ICP-OES und ICP-MS

Mithilfe der ICP-OES- (engl. *inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*) und ICP-MS (Massenspektroskopie)-Analytik wurden wässrige Metalllösungen mit Nd^{3+} -Konzentrationen $\leq 10 \mu\text{M}$ und Mischungen verschiedener Metalle quantifiziert. Darüber hinaus wurden auch Kontrollmessungen zur Validierung des XO-Assays und Messungen von unbekanntem Nd^{3+} -Lösungen, die mittels des XO-Assays nicht möglich waren ($\text{pH} \leq 2$ und $\text{pH} \geq 12$), durchgeführt. Die unbekanntem Proben wurden jeweils in den entsprechenden Messbereich (1 – 100 ppm) mit H_2O_R verdünnt, wobei sich jeweils eine unterschiedliche Nachweisgrenze ergab. Neben Neodym wurden mit dieser Methode auch Europium, Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel und Blei (Messbereich jeweils 1 – 100 ppm) quantifiziert. Im Falle von ICP-OES-Messungen wurde der Probenzerstäuber vor der eigentlichen Emissionsmessung jeweils ca. 3 min gespült. Die Emission selbst wurde über einen Zeitraum von 2 min gemessen. Vorverdünnungen wurden bei der Angabe aller Messergebnisse berücksichtigt. Da hier nur jene Messergebnisse herangezogen wurden, die innerhalb des jeweiligen Messbereiches lagen, konnte auf die Bestimmung von LOD bzw. LOQ verzichtet werden.

6.2.4 AAS

Mittels der Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS) wurden die Elemente Nd, Eu, Fe, Cu, Pb, Ni, Au und Pt quantifiziert. In diesen Arbeiten wurde die Atomisierung der Elemente mittels eines Graphitrohrofens erreicht. Die elementspezifischen Parameter (Veraschungs- und Atomisierungstemperatur) wurden für jedes einzelne Element optimiert und die jeweiligen Messbereiche bestimmt. Je Messung wurden $20 \mu\text{l}$ der Probenlösung in den Graphitrohrofen eingebracht. Jede Probe wurde in Triplikaten vermessen. Der Graphitrohrofen wurde zunächst für 20 s auf $110 \text{ }^\circ\text{C}$, dann für 5 s auf $130 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nun wurden die elementspezifischen Veraschungs- und Atomisierungstemperaturen durchlaufen, bevor das Graphitrohr mit einer Temperatur von $2.600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 s ausgeheizt und für die nächste Probe vorbereitet wurde. Bei Neodymmessungen wurde der Ausheischritt zweimal wiederholt, zwischen den jeweiligen Proben wurde dreimal Reinstwasser vermessen. Außerdem wurden auch hier die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen für jedes Element bestimmt. Die Leerwertprobe bestand hier aus H_2O_R .

6.3. Charakterisierung der Biomasse

In diesem Gliederungspunkt werden Experimente zur Charakterisierung der Biomasse in Hinblick auf deren Biosorptionsverhalten beschrieben. Ziel dieser Experimente ist die Aufklärung des jeweils zugrunde liegenden Biosorptionsmechanismus.

6.3.1. Titrationsversuche

Mit Säure-Base-Titrations kann die Azidität von protonen tragenden funktionellen Gruppen bestimmt werden. Als Maß für die Azidität gilt die Säurekonstante (pK_S). Anhand dieser pK_S -Werte kann auf die jeweils zugrunde liegende funktionelle Gruppe geschlossen werden. Diese ist im Falle Biomasse maßgeblich an der Biosorption beteiligt. Hier ist außerdem zu beachten, dass auf der Oberfläche von Biomasse immer diverse funktionelle Gruppen vorherrschen, somit kann der gefundene pK_S -Wert immer nur ein Summenparameter vieler pK_S -Werte sein. Trotzdem können mit dieser Methode Rückschlüsse auf den Biosorptionsmechanismus gezogen werden.

Zur Durchführung wurde die jeweilige lyophilisierte Biotrockenmasse ausgewählter Spezies (*C. kessleri*, *C. brevissima*, *P. patens*) eingewogen (je 10 ± 1 mg), gewaschen (2 ml H_2O_R , 1 h, RT, unter Rühren), abzentrifugiert (10 min, $10.000 \times g$, RT), der Überstand verworfen und die Biomasse in NaCl (1 mM, je 10 ml) aufgenommen. Danach wurden jeweils HCl bzw. NaOH (0,1 M, 25 – 475 μ L) unter Rühren zugegeben und der jeweilige pH-Wert nach genau 2 h unter Rühren gemessen. Um die resultierende Titrationskurve auswerten zu können, wurde das frei zugängliche Softwaretool „ProtoFit 2.1“ verwendet, das zur Simulierung von Titrationskurven programmiert wurde.

6.3.2. FT-IR

Auch mit Infrarotspektroskopie (IR) können funktionelle Gruppen von diversen Materialien bestimmt werden. Dabei bedient man sich der molekularen Schwingungs- und Rotationsanregung durch elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich. Jede funktionelle Gruppe zeigt hier spezifische Muster. Lagern sich nun an bestimmten funktionellen Gruppen Atome in kovalenter Bindung an, so kommt es zu einer Veränderung im Schwingungs- und Rotationsverhalten der entsprechenden funktionellen Gruppe und damit zu einer Veränderung im IR-Muster. Im Falle der Biosorption kann mit dieser Methode bestimmt werden, an welchen funktionellen Gruppen SE-Ionen bevorzugt binden. Für die Messungen wurde die lyophilisierte Biomasse verschiedener Spezies mit getrocknetem KBr vermischt und unter einem konstanten Druck zu einem transparenten Pressling verpresst. Dieser wurde daraufhin in den Strahlengang eines IR-Spektrometers platziert und die resultierende IR-Transmission gegen die entsprechende Wellenzahl aufgetragen.

6.3.4. Isolierung der Metallbindenden Fraktionen aus der Biomasse

Ausgehend von den Erfahrungen im Umgang mit der Lumineszenz-Spektroskopie von SE zu deren Bestimmung wurde eine Methode zur Isolierung bzw. Aufreinigung von löslichen SE-Komplexen aus der Biomasse entwickelt. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass während die Emissionswellenlänge eines gegebenen Lanthanids im Komplex kaum verändert wird, die dafür notwendige Anregungswellenlänge von der molekularen Umgebung des Metalls beeinflusst wird.

Ausgehend davon wurden 3 ausgewählte Spezies (*Calothrix brevissima*, *Picocystis* sp., *Physcomitrella patens*) untersucht. Direkt vor dem Versuch wurde die, vorher in VE-Wasser gewaschene und lyophilisierte, Biomasse gemörsert. Jeweils 200 mg davon wurden in 3 ml VE-Wasser resuspendiert und mit Ultraschall-Sonotrode 3 min behandelt. Die aufgeschlossenen Zellen wurden 1 h bei Raumtemperatur geschüttelt, um die vollständige Lösung aller wasserlöslichen Substanzen zu gewährleisten. Danach wurde die Probe bei $10.000 \times g$, 15 min (RT) zentrifugiert, der Überstand abgenommen, filtriert (0,45 μ m) und in das Chromatographie-System injiziert. Verwendet wurde eine Gelfiltrationssäule, gefüllt mit Superdex-75 (Tricorn 10/300 GL, 30 cm x 10 mm, durchschnittliche Partikelgröße 13 μ m), als Laufmittel diente VE-Wasser, das Injektionsvolumen betrug 500 μ l und die Flussrate war $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Nach der Trennung wurden Fraktionen zu je 2 ml gesammelt, von denen jeweils 350 μ l in eine Quarz-Mikrotiterplatte überführt wurden. Das Messprotokoll wurde automatisch durchgeführt. Zuerst wurde das Absorptionsspektrum im Bereich 230 – 400 nm gemessen. Danach folgte das Anregungsspektrum der Lumineszenz zwischen 230 – 400 nm bei 545 nm Emission ohne Terbium (Tb),

welches als Hintergrund (natürliche Lumineszenz der Probe) diene. Schließlich wurde nach automatischer Zugabe von 30 µl einer 5 mM Tb(NO₃)₃ Lösung in VE-Wasser die Messung der Lumineszenz im gleichen Bereich wiederholt (Tb-spezifische Lumineszenz).

6.4 Solubilisierung von Feststoffen

Feststoffproben (Elektroschrott, Phosphorgips, Nd₂O₃) wurden vor der Analyse einerseits mit der folgenden Aufschlussmethode solubilisiert: HCl + HNO₃, 3:1 (Königswasser), 5 min Rampe auf 150 °C, 5 min 150 °C, 5 min Rampe auf 200 °C, 20 min 200 °C, 5 min Rampe auf 230 °C, 15 min 230 °C, Abkühlung.

Andererseits wurden Feststoffproben in einem tiefen Eutektikum (engl. *deep eutectic solvent*, DES) gelöst. Dieses Eutektikum wurde durch Rühren von Cholicchlorid (2,17 g, 15,6 mmol) und L-(+)-Milchsäure (3,12 g, 31,1 mmol) im molaren Verhältnis von 1:2 bei 80 °C für 5 min erhalten. Das Eutektikum ist komplett transparent und zeigt bei 80 °C eine ähnliche Viskosität wie Wasser (4,1 ml; 0,9793 g*ml⁻¹). Feststoffproben (bis zu 100 mg) wurden bei 80 °C zugegeben und bis zu 15 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auffüllen auf definiertes Volumen mit H₂O_R wurde die erhaltene Lösung auf diverse Metallionen hin untersucht.

6.5 Charakterisierung der Sorption

6.5.1. Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Q_{eq,Nd}-Werte für fallende Nd³⁺-Konzentrationen wurde die lyophilisierte, gemörserte Biomasse von *P. patens*, *C. brevissima* und *C. kessleri* (10 – 40 ± 1 mg) in Triplikaten mit verschiedenen Nd³⁺-Konzentrationen (0,5 – 7,0 mM, je 2 ml) versetzt und ü. N. bei RT gerührt. Anschließend wurden die Proben abzentrifugiert (10.000 *g, 10 min) und die Nd³⁺-Konzentrationen im Überstand mittels des XO-Assays bestimmt. Aus der absinkenden Nd³⁺-Konzentration wurden analog **Gliederungspunkt 6.1** die Q_{eq,Nd}-Werte bestimmt und gegen die jeweils vorherrschende Nd³⁺-Endkonzentration aufgetragen.

6.5.2. pH-Abhängigkeit

Als eine weitere Möglichkeit zur näheren Charakterisierung der Sorption wurde die pH-Abhängigkeit der Sorptionskapazität bei pH-Werten von 1 bis 6 bestimmt. Der Hintergrund ist hier, dass Realproben unterschiedliche pH-Werte aufweisen, die meist im sauren Bereich liegen. Bei pH-Werten über 6 beginnt Neodym, als Hydroxid auszufallen. Aufgrund der bereits erwähnten chemischen Ähnlichkeit der SE ist dies auch bei den übrigen SE zu erwarten.

Hier wurden die Q_{eq,Nd}-Werte für diese Spezies analog **Gliederungspunkt 6.1** bestimmt, jedoch wurde der jeweilige pH-Wert während der Sorption von Nd³⁺-Ionen durch Zugabe von HCl bzw. NaOH (10 mM bis 1 M) eingestellt und über die gesamte Inkubationszeit konstant gehalten. Die zusätzlichen Volumina durch die zugegebene HCl/NaOH wurden bei der Berechnung von Q_{eq,Nd} berücksichtigt. Abweichend zu Gliederungspunkt 6.1 wurden die Inkubationsüberstände nach erfolgter Sorption nicht mit dem XO-Assay, sondern mit der GF-AAS quantifiziert.

6.5.3. Zeitabhängigkeit

Um die Kinetik der Aufnahme der Metallionen durch die Biomasse näher zu charakterisieren, wurde der Zeitverlauf der Metallanreicherung exemplarisch für das Moos und einen Vertreter der Grünalgen (*C. reinhardtii*) untersucht. Dafür wurde lyophilisierte Biomasse ($5 - 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) in Nd^{3+} -Lösung (10 mM, 2 ml) bei Raumtemperatur über 4 h ($n = 2$) inkubiert und die Konzentration des Neodyms im Überstand nach Zentrifugation (10 min, $10.000 \cdot g$) via des XO-UV/Vis-Assays bestimmt bzw. der pH-Wert nach 30, 60, 120 und 180 min gemessen.

6.5.4. Selektivität

Zur Untersuchung der Selektivität wurden neben den Sorptionskapazitäten für Nd^{3+} auch jene für Eu^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und Pb^{2+} bestimmt, anhand derer Rückschlüsse auf selektive Bindungseigenschaften von *P. patens*, *C. brevissima* und *C. kessleri* gezogen wurden. Die Startkonzentration der einzelnen Elemente betrug jeweils 10 mM in einem Inkubationsvolumen von 2 ml. Die Vor- und Nachbehandlung der Biomasse ($10 - 30 \pm 1 \text{ mg}$) erfolgten analog **Gliederungspunkt 6.1** und die Konzentrationen der einzelnen Elemente wurden wahlweise mit dem UV/Vis-, Ce-Lumineszenz-Assay sowie der ICP-OES quantifiziert. Im Fall der Selektivitätsbestimmung mit UV-Vis waren strikt genommen nur die Beladungskapazitäten der einzelnen Metalle in Einelement-Proben messbar. Eine bessere Aussage lieferte erst der Ce-Assay, mit welchem die Aufnahme von Cer bei Anwesenheit von anderen Metallen in der Lösung bestimmt werden konnte. Solche Angaben sind zwar für die Verfahrensauslegung ausreichend, liefern allerdings aus wissenschaftlicher Sicht nicht das volle Bild. Hierzu wurde also ICP-OES herangezogen, mit welchem sich die Sorptionskapazität für jedes einzelne Metall der Mischung (und nicht nur Ce) bestimmen lässt.

6.5.5. Kultivierung der Biomasse

Für das Screening wurden die einzelnen Spezies in ihrem jeweiligen Standardmedium kultiviert. Viele Spezies waren bereits in der hauseigenen Stammsammlung vorhanden, andere wurden zusätzlich aus diversen Stammsammlungen angeschafft. Die Kultivierung und Vermehrung erfolgte in Erlenmeyerkolben (0,1 - 2,0 l) bei Raumtemperatur, kontinuierlicher Belichtung und zum Teil unter CO_2 -Begasung (bis zu 3 Vol.%).

Da einige der Vertreter aus dem Screening weiteren Experimenten unterzogen wurden, wurde hier mehr Biomasse benötigt. Die Kultivierung im Erlenmeyerkolben ist hierfür schlecht geeignet, da hier das Wachstum aufgrund von Limitierungen im Licht- und Gaseintrag nicht unter optimalen Bedingungen stattfinden kann. Deshalb wurde das sogenannte Photobioreaktor-Screening-Module (PSM; am Lehrstuhl für Bioverfahrenstechnik selbst entwickelt) herangezogen. Es handelt sich hierbei um eine 0,7 l fassende gläserne Blasensäule, die von außen beleuchtet wird und zur monoseptischen Kultivierung von phototrophen Organismen geeignet ist. Mit diesem Reaktor wurde die Kultivierung von *C. kessleri*, *P. patens* und *C. brevissima* hinsichtlich der Temperatur optimiert. Die Produktivitäten der jeweiligen Kultivierungen wurden nach einer konstanten Kultivierungszeit von 14 d in BG-11-Medium bei konstanter Begasung ($0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$), Beleuchtung ($80 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), CO_2 -Begasung (3 Vol.%) und Temperatur (15 – 35 °C) ermittelt. Nach erfolgter Kultivierung wurde die Biomasse aus dem Erlenmeyerkolben bzw. aus dem PSM aus dem jeweiligen Kulturmedium abzentrifugiert ($3.000 \cdot g$, 10 min) und der Über-

stand abdekantiert. Medienrückstände wurden durch zweimaliges Waschen mit H_2O_R und erneutes Zentrifugieren entfernt. Die noch nasse Biomasse wurde im Vakuum lyophilisiert und anschließend gemörsert.

6.5.6 Dynamische Sorptionsversuche

Auf dem Weg hin zu einer automatisierten Metallanreicherungs säule musste zunächst die grundsätzliche Anwendbarkeit von Biomasse als Metalladsorber in durchströmter Säule untersucht werden. Dazu wurde in grundlegenden Versuchen lyophilisierte und gemörserte Biomasse von *P. patens* in einem Spritzenfilter (Roth, PA 0,2 μm , KC 64.1) mit definierter Nd-Lösung (0,2 mM) durchströmt. Das Filtrat wurde dabei in mehreren Fraktionen aufgefangen und die Nd-Konzentration mittels des zuvor beschriebenen XO-Assays bestimmt. Als Nachteile dieser Methode zeigte sich eine limitierte und nicht reproduzierbare Flussrate und ein ungünstiges Verhältnis zwischen Packungshöhe des Adsorbers und Durchmesser der Säule. Deshalb wurden für eine eingehendere Untersuchung der dynamischen Adsorptionseigenschaften kleine Kartuschen (Bond Elut, 12131008, Agilent Technologies, USA) mit einem Innenvolumen von 3 ml verwendet. Diese wurden mit der lyophilisierten Biomasse, die mit Seesand (Aldrich; 50 - 70 Mesh; 2,5 ml; 3,87 g) vermischt wurde (um zu hohem Druckverlust zu vermeiden) befüllt. Diese Säulenpackung gewährleistet eine nahezu rückdruckfreie Durchströmung einer wässrigen Lösung durch die Säule. Die Säule wurde an ein automatisiertes Chromatographiesystem (ÄKTApurifier, GE, USA) angeschlossen und alle weiteren Säulenexperimente hier durchgeführt.

6.5.8. Desorption

Dynamische Desorptionsuntersuchungen wurden durchgeführt nach Vorkonditionierung (10 ml H_2O_R), vollständiger Beladung (50 ml Nd, 0,2 mM) der mit Biomasse und Immobilisator gefüllten Kartusche, Waschen (10 ml H_2O_R), Durchströmen der Kartusche mit einem Desorptionsmittel (EDTA, 200 μM , 50 ml; Citrat, 400 μM , 50 ml; HCl, 0,1 M, 50 ml) und Analyse des Metallgehalts im Filtrat via ICP-OES.

In einem weiteren Experiment wurde die Desorptionsfähigkeit durch weiteres Herabsetzen des pH-Wertes (HCl, pH 0,7 und pH 0,4; je 50 ml) untersucht.

6.5.9. Sorption aus Modellproben

Modellproben wurden mit den Elementen Fe, Cu, Pb, Ni, Nd und Eu hergestellt. Grundlage für diese Modellproben bildete zum einen eine Veröffentlichung von Merten *et al.* (2004a) aus dem Jahre 2004, die den Ionengehalt einiger anorganischer und Metallionen aus Sickerwässern eines früheren Uranabbaugebietes in Ostthüringen untersuchten. Hier wurde Blei nicht quantifiziert, deshalb ist dieses Element in der Modellprobe nicht vorhanden. Die Konzentration für REEs wurde als Summe aller REEs zu 712 $\mu g \cdot l^{-1}$ angegeben, dies wurde im Modellwasser zu gleichen Teilen auf Neodym und Europium aufgeteilt. Zum anderen wurden Sickerwässer aus *heap leaching*-Anlagen eines Scandiumverarbeitenden Werkes in Kasachstan mittels ICP-MS auf deren Konzentrationen diverser Metalle untersucht. Hier wurde Kupfer nicht quantifiziert, stattdessen fand sich in dieser Probe zusätzlich Blei. **Tabelle 5** zeigt die Konzentrationen für die Elemente Eisen, Kupfer, Nickel, Blei, Neodym und Europium. Bei der experimentellen Umsetzung wurde analog den zuvor beschriebenen Säulenversuchen (**Gliederungspunkt 6.5.6**) vorgegangen, indem eine Säule mit Sand (5,66 g) und *P. patens* ($10 \pm 0,5$ mg) gepackt und mit

H₂O_R (10 ml) gespült wurde. Daraufhin wurden jeweils 50 ml der Modellproben mit den in **Tabelle 5** angegebenen Konzentrationen manuell mit konstanter Geschwindigkeit (ca. 1 ml*min⁻¹) durch die Säule geleitet und anschließend deren Metallgehalte mittels ICP-MS analysiert.

Tabelle 5. Konzentrationen der artifiziell hergestellten Modellproben ausgehend von Realproben.

	Element	Konz. (mg*L ⁻¹)	Konz. (µM)	Anteil (%)
Merten et al. (2004a)	Fe	0,10	1,80	0,8
	Cu	1,18	18,6	8,5
	Ni	11,4	194,2	88,5
	Nd	0,356	2,47	1,1
	Eu	0,356	2,34	1,1
Kasachstan 1	Fe	41	734,2	85,6
	Ni	69,37	118,2	13,8
	Pb	0,5393	2,603	0,3
	Nd	0,2998	2,078	0,240
	Eu	0,0989	0,651	0,076
Kasachstan 2	Fe	311	556,9	96,5
	Ni	0,599	10,21	1,77
	Pb	0,1244	0,60	0,104
	Nd	0,5171	3,58	0,621
	Eu	0,8522	5,61	0,972

7. Während der Durchführung des Projekts der Universität bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Ende des Jahres 2017 wurden zwei umfassende techno-ökonomische Studien zur Gewinnung von Seltenen Erden aus Feststoffen und Flüssigkeiten in den USA veröffentlicht (Jin *et al.* 2017; Park *et al.* 2017). Eine Kernrolle spielte dabei die Biosorption durch gentechnisch modifizierte Bakterien. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass mit Hilfe von Biosorption eine Herstellung von SE-Oxiden aus alternativen Quellen auf dem Kostenniveau von 15 \$*kg⁻¹ möglich ist. Das dort beschriebene Verfahren basiert auf speziellen, von der Arbeitsgruppe entwickelten Bakterien: *Caulobacter crescentus* und *Escherichia coli*, die mit Lanthanid-bindenden Tags auf der Zelloberfläche ausgerüstet worden sind, um eine selektive Adsorption von SE zu erreichen. Diese Tags bestehen aus kurzen Aminosäuresequenzen, die besonders gut Lanthanide binden können (Park *et al.* 2016). Trotz den maßgeschneiderten Tags war die Selektivität in der Praxis nicht absolut und Störstoffe wie Cu oder Ca haben bei Konzentrationen über 100 µM eine 50 %-ige Desorption der SE hervorgerufen. Die maximale Sorptionskapazitäten waren mit etwa 30 mg Tb*g⁻¹ Biomasse (0,19 mM*g⁻¹) relativ niedrig und den bisher am effektivsten sorbierenden Algenspezies deutlich unterlegen. Ein großer, allerdings nicht diskutierter

Nachteil dieser Methode ist der Einsatz von genmodifizierten Mikroorganismen in offenen Reaktorsystemen. Des Weiteren benötigen Bakterien im Gegensatz zu autotrophen Organismen stets eine organische Kohlenstoffquelle im Medium, um die Biomasse herzustellen.

Eine weitere Arbeitsgruppe entwickelte ein mit Ethylenglycol-bis(aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraessigsäure (EGTA) modifiziertes Adsorbens auf Chitosanbasis zur Rückgewinnung von Scandium aus einer mineralischer Quelle, i.e. Bauxit (Roosen *et al.* 2016). Das Material zeigt eine Sorptionskapazität von $0,2 \text{ mM Ln}^* \text{g}^{-1}$ in synthetischen Lösungen. Ein Versuch mit der Realprobe zeigte vielversprechende Ergebnisse. Das Material wies ausgeprägte Selektivität gegenüber Scandium auf und wurde in Ionenaustauschchromatographie als Packung verwendet. Durch Einsatz eines sinkenden pH-Gradienten können verschiedene gebundene Metalle getrennt voneinander aus der Säule eluiert werden.

Auch die Entwicklung synthetischer Absorber für die selektive Aufnahme von SE schreitet schnell voran. In diesem Zusammenhang sind z.B. Polymere aus 2-methyl-2-oxazolin (MOL) und Divinylbenzen (DVB) (Li *et al.* 2018) bzw. Diglycol-Amic-Säure (Ogata *et al.* 2015) zu nennen. Diese erreichen jedoch Kapazitäten von etwa $0,1\text{-}0,2 \text{ mmol}^* \text{g}^{-1}$.

Arbeiten der Gruppe von Prof. König (Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität Regensburg) an tiefeutektischen Schmelzen habe gezeigt, dass Neodymoxid auch mit Cholinchlorid und Milchsäure in Lösung gebracht werden kann. Die Methode wurde jedoch nicht weiterverfolgt und nicht veröffentlicht, vermutlich angesichts der hohen Kosten dieser Lösungsmittel. Lediglich eine Anwendung bei der Herstellung von Palladiumkatalysatoren wurde beschrieben (Iwanow *et al.* 2017).

Im Allgemeinen wird auf dem Gebiet der alternativen Gewinnung von SE sehr viel geforscht und zahlreiche neue Ansätze werden publiziert. Bisher wurden hierzu leider keine Studie im technischen Maßstab vorgestellt. Parallel wird die großtechnische Nutzung alternativer Quellen mit klassischen Methoden weiter untersucht. So wurde z.B. eine Pilotanlage in Russland zur Gewinnung von SE aus Phosphorsäurerückständen beschrieben (Mashkovtsev *et al.* 2016).

8. Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse und ihrer praktischen Anwendbarkeit

8.1. Quantifizierung der Zielelemente und Bestimmung der Sorptionskapazität

Um ein weitreichendes Screening diverser biologischer Spezies zum Zweck der Beurteilung der maximalen Sorptionskapazität (Q_{max}) durchzuführen, wurde zunächst eine schnelle und einfache Nachweismethode zur Quantifizierung unbekannter Metallkonzentrationen in wässriger Lösung entwickelt, wie sie unter **Gliederungspunkt 6.2.1** beschrieben wurde. Mit dieser UV/Vis-spektroskopischen Nachweismethode waren die Elemente Neodym, Europium, Nickel und Blei quantifizierbar. Da der komplexbildende Farbstoff mit allen hier genannten Metallionen allerdings gleichermaßen reagierte, waren mit dieser Methode lediglich monoelementare Lösungen oder Gemische summarisch quantifizierbar. Neodym, Europium und Blei konnten jeweils im Bereich von $10 - 100 \mu\text{M}$ gemessen werden, für Nickel ergab sich ein Messbereich von $140 - 240 \mu\text{M}$ bei Messwellenlängen von $571 - 583 \text{ nm}$. In **Diagramm 4** (im Anhang) sind exemplarisch

die Kalibriergeraden für Neodym dargestellt, alle weiteren Elemente zeigten sehr ähnliche Verläufe. Durch Vergleich der Absorbanzen unbekannter Lösungen mit denen der jeweiligen Kalibrierlösungen konnte auf die unbekanntene Konzentration mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes geschlossen werden. Wie unter Gliederungspunkt 6.1 beschrieben, kann anhand der Reduktion der Metallionenkonzentration, bedingt durch die Bindung an die Biomasse, auf die statische Sorptionskapazität geschlossen werden. Um sicherzustellen, dass es sich jeweils auch um die maximale Sorptionskapazität handelte, wurden die Sorptionsteste für jede Spezies mit unterschiedlichen Gehalten an Biomasse durchgeführt. Für Neodym wurden eine Nachweisgrenze von $5,3 \mu\text{M}$ und eine Bestimmungsgrenze von $5,4 \mu\text{M}$ berechnet (siehe **Tabelle 6**). Für alle Elemente wurden Probelösungen unter $10 \mu\text{M}$ bei entsprechend geringerer Verdünnung erneut vermessen. Für Mehrelementexperimente wurden die einzelnen Elemente jeweils mit der ICP-AES oder der AAS-Analytik quantifiziert. Für die AAS ergaben sich folgende Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen:

Tabelle 6. Optimierte Messparameter der GF-AAS-Messungen verschiedener Elemente.

Element	Veraschung (°C)	Atomisierung (°C)	Messbereich (ppm)	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Nd	1.100	2.350	2,5 - 10,0	17	46
Eu	900	2.100	0,25 - 1,0	29	43
Fe	1.400	2.150	0,025 - 0,1	0,9	1,3
Pb	850	1.600	0,025 - 0,1	1,7	3,1
Ni	1.100	2.300	0,005 - 0,02	2,5	4,8

LOD – engl. *limit of detection*, Nachweisgrenze; LOQ – engl. *limit of quantification*, Bestimmungsgrenze.

8.2. Screening

Für das breit angelegte Screening bezüglich maximaler Sorptionskapazität wurden diverse biologische Spezies verwendet. Darunter befinden sich Cyanobakterien, Grünalgen und Rotalgen aus dem Bereich der Mikroalgen, und einige Moose und wenige andere Spezies. Natürlich decken diese Vertreter nur einen sehr geringen Bereich des breiten Spektrums der potentiell für Biosorptionsuntersuchungen geeigneten biologischen Materialien ab. Dem Antrag folgend wurden für dieses Screening vor allem Vertreter der Mikroalgen herangezogen. Bei der Auswahl wurden jene Vertreter bevorzugt, für die bereits gesteigerte Biosorptionseigenschaften hinsichtlich vor allem der Schwermetalle bereits publiziert wurden. Außerdem konnte auf Biomasse aus anderen Projekten am Lehrstuhl für Bioverfahrenstechnik zurückgegriffen werden. Alle im Rahmen dieses Projektes untersuchten Spezies sind in **Diagramm 7** aufgeführt. Dabei waren besonders das Cyanobakterium *Calothrix brevissima*, die Grünalgen *Chlorella kessleri* und *Monoraphidium braunii* und das Moos *Physcomitrella patens* auffällig, die die höchsten $Q_{\text{max,Nd}}$ -Werte zeigten. Diese lagen für die obengenannten Spezies bei $0,47 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,37 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ und $0,74 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Für jede Spezies wurde zusätzlich $Q_{\text{max, Eu}}$ bestimmt. Zunächst fiel auf, dass $Q_{\text{max, Eu}}$ für die meisten Kandidaten einen geringeren Wert als $Q_{\text{max,Nd}}$ aufwies. Für einige Vertreter lag $Q_{\text{max, Eu}}$ sogar unterhalb der Nachweisgrenze. Dies waren erste Hinweise auf eine selektive Bindungskraft der untersuchten Organismen (vgl. **Gliederungspunkt 8.5.4**). Für weitere tiefergreifende Untersuchungen des Adsorptionsverhal-

tens und Mechanismus wurden die drei ausgesuchten Spezies verwendet, da diese neben einer leichten Kultivierbarkeit zum Teil auch wirtschaftliche Relevanz aufweisen.

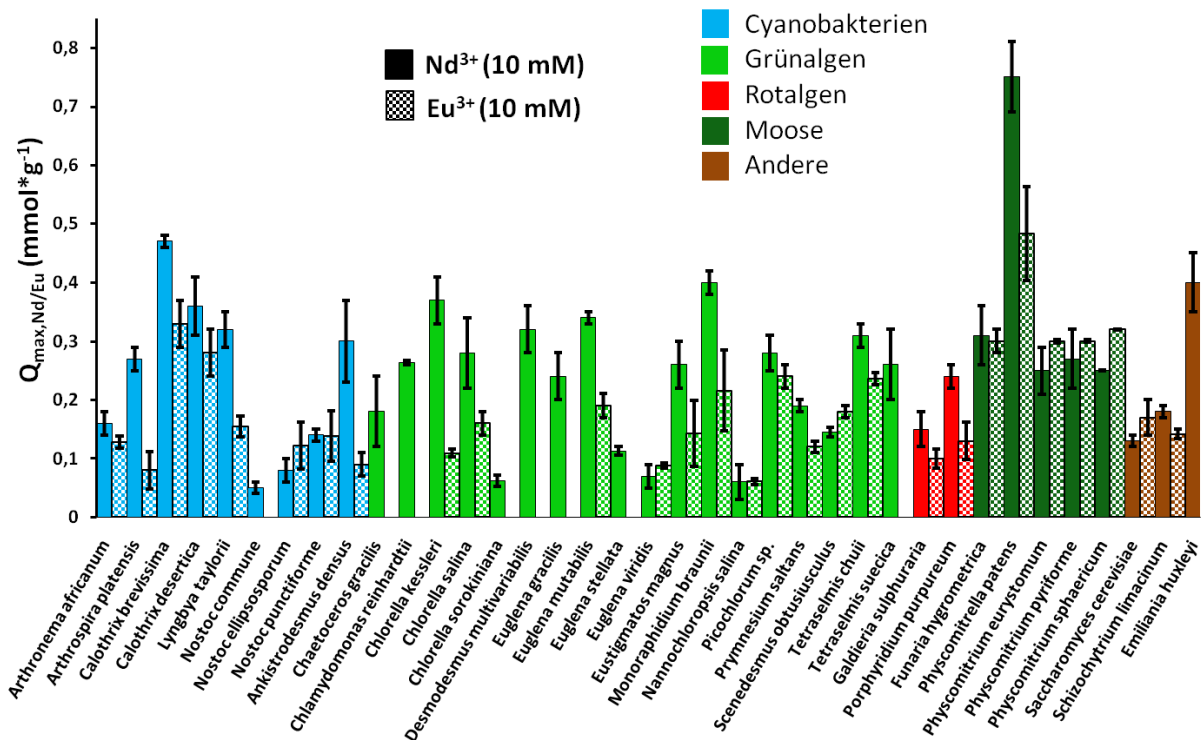


Diagramm 7. Screening diverser biologischer Spezies auf maximale Sorptionskapazität bezüglich Neodym und Europium nach Kultivierung in deren jeweiligem Standardmedium. Inkubation der Biotrockenmasse (10 – 60 mg) in wässriger Nd³⁺/Eu³⁺-Lösung (10 mM, 2 ml) bei RT (24 h), Analytik via XO-Assay, (n = 3).

Schließlich wurden von der Firma Greenovation Proben ihrer Restbiomasse, die bei Gewinnung der Wertstoffe anfällt, angefordert. Die gelieferte Biomasse kam in gefrorenem autoklavierten Zustand bei uns an. Diese wurde dann lyophilisiert und gemörsert und einem Sorptionstest unterzogen. Dabei konnte die maximale Sorptionskapazität zu **0,37 ± 0,02 mmol*g⁻¹** berechnet werden. Dies lag in etwa bei der Hälfte des mit unserer Biomasse erreichten Wertes. Dieses kann an der vorheriger Extraktion des rekombinant-hergestellten Proteins die bei der Firma durchgeführt wird liegen. Trotz niedrigerem Bindungskapazität der Restbiomasse für Nd birgt das Einsetzen des Materials aus anderen Anwendungen die Möglichkeit, unser Verfahren wirtschaftlich zu betreiben.

8.3. Charakterisierung der Biomasse

In diesem Kapitel sollen Untersuchungen hinsichtlich des Biosorptionsmechanismus gezeigt werden. Die Analyse des Mechanismus, der für die Bindung verantwortlich ist, stellt einen wichtigen Baustein bei der Begutachtung und Optimierung des dynamischen Prozesses dar, wie er in **Gliederungspunkt 8.5.5** beschrieben ist.

8.3.1. Titrationsversuche

Diagramm 8 (im Anhang) zeigt Säure-Base-Titrationskurven von *P. patens*, *C. kessleri* und *C. brevissima*. Anhand von Säure-Base-Titrationskurven können Pufferkapazitäten von deprotonierbaren Substanzen bestimmt werden. Unterschiedliche Pufferkapazitätä-

ten schlagen sich in unterschiedlichen Säurekonstanten, den sogenannten pK_a -Werten, nieder. Anhand des Titrationsverhaltens von Biomasse konnte auf die dominierenden funktionellen Gruppen auf der Biomasseoberfläche geschlossen werden.

Da auf biologischem Material sehr viele funktionelle Gruppen zu erwarten sind, können mit dieser Methode lediglich die mengenmäßig dominierenden funktionellen Gruppen charakterisiert werden. Jedoch gaben diese Hinweise auf den jeweils vorherrschenden Biosorptionsmechanismus, der wiederum für Unterschiede in der maximalen Sorptionskapazität verantwortlich ist. Den berechneten pK_a -Werten wurden die jeweils häufigsten funktionellen Gruppen zugeordnet, dies ist in **Tabelle 7** (im Anhang) angegeben. Der pK_a -Wert 1 repräsentiert Carboxylgruppen (-COOH), pK_a 2 steht für α -Aminogruppen (-NH₂) und die phenolische Hydroxidgruppe (Ar-OH), pK_a für Phosphat(-O-PO₃) und Hydroxidgruppen (-OH) und pK_a 4 repräsentiert wiederum Carboxyl- und Hydroxidgruppen. Darüber hinaus wurden in **Tabelle 7** außerdem die jeweiligen $Q_{\max, Nd}$ und $Q_{\max, Eu}$ -Werte angegeben. Somit konnten diese funktionellen Hauptgruppen in direkten Zusammenhang mit einer erhöhten Biosorptionskapazität gebracht werden.

Während für *C. brevissima* lediglich Carboxyl-, Amino- und phenolische Hydroxidgruppen (pK_s -Werte 1 und 2) zu detektieren waren, zeigten *P. patens* und *C. kessleri* alle der erwähnten funktionellen Gruppen (pK_s -Werte 1 – 4). Diese Zuordnung dient jedoch nur einer groben Abschätzung, da die Wendepunkte in der Titrationskurve ineinander übergehen.

8.3.2. FT-IR

Neben Säure-Base-Titrationsen gibt es auch die Möglichkeit, funktionelle Gruppen in lyophilisierter Biomasse, die für die Sorption der Metalle verantwortlich sind, mittels der IR-Spektroskopie zu bestimmen. Mit dieser Methode wurden wiederum *C. brevissima*, *C. kessleri* und *P. patens* näher untersucht. Dabei traten 4 Hauptpeaks auf, deren Veränderungen in ihrer Wellenzahl nach Bindung mit Nd³⁺ bzw. Eu³⁺ Aufschluss über eine Bindung an die zugrunde liegenden funktionellen Gruppen gaben. Der erste Peak liegt im Bereich von 1.023 – 1.080 cm⁻¹ und zeigt Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungen der C-O-Bindung in Alkoholen und Carbonsäuren an, der zweite Peak liegt im Bereich 1.636 – 1.657 cm⁻¹ und zeigt Valenzschwingungen der Carbonylfunktionalität (-C=O) auf, der dritte Peak liegt bei 2.919 – 2.924 cm⁻¹ und zeigt C-H-Valenzschwingungen aliphatischer Reste und der vierte Peak liegt bei 3.400 – 3.450 cm⁻¹, welcher Valenzschwingungen von Hydroxyl- (-CHOH) und Aminofunktionalitäten (-NH₂) anzeigt. Exemplarisch sind in **Diagramm 9** (im Anhang) drei FT-IR-Spektren von *P. patens*, zum einen der unbehandelten lyophilisierten Biomasse und zum anderen nach Nd³⁺- bzw. Eu³⁺-Beladung gezeigt. Dabei wurden die 4 Hauptpeaks jeweils indiziert.

Treten Veränderungen in den Schwingungen der jeweiligen funktionellen Gruppen auf, so gibt dies einen Hinweis auf eine veränderte chemische Umgebung dieser funktionellen Gruppe, wie sie beispielsweise durch eine Bindung eines Metallions an dieser funktionellen Gruppe auftritt. Als signifikante Veränderung wurde hier eine Verschiebung der Wellenzahl um mindestens 10 cm⁻¹ angesehen, um Ungenauigkeiten beim Ablesen der Peaks auszuschließen. Für *P. patens* traten keine Veränderungen für die Hauptpeaks 1 und 3 auf, wohl aber für die Peaks 2 und 4, deren Wellenzahl um bis zu 17 cm⁻¹ variierte. *P. patens* vermag demnach Neodym und Europium über terminale Carbonyl- und Hyd-

roxyl- bzw. Aminogruppen zu binden. Diese stimmt gut überein mit den Ergebnissen der Säure-Base-Titrationsen.

Tabelle 8 (im Anhang) zeigt neben *P. patens* auch die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der 4 Hauptpeaks für *C. kessleri* und *C. brevissima*, jeweils in unbehandelter Biomasse und nach Nd- bzw. Eu-Inkubation. Für *C. kessleri* tritt eine signifikante Veränderung nur in der Wellenzahl für Peak 4 (Hydroxylgruppe) auf, für *C. brevissima* sind dagegen alle Peaks außer Peak 3 nach der Metallbehandlung verändert.

In ihren Untersuchungen der Zellwand von *Chlorella pyrenoidosa* fanden Northcote *et al.* (1958) in der Hauptfraktion mit Glycoproteinen funktionalisierte Hemicellulose vor. Polysaccharide und glycosylierte Proteine tragen sehr viele terminale Hydroxylgruppen. Aus den FT-IR-Untersuchungen in Verbindung mit den Säure-Base-Titrationsen konnten die Hauptbindungsstellen für Nd^{3+} und Eu^{3+} als Hydroxyl- und Carboxylgruppen identifiziert werden.

8.3.3. Isolierung der Metallbindenden Fraktionen aus der Biomasse

Gemäß des beschriebenen Protokolls (siehe 6.3.4) wurden die Biomasseproben von *C. brevissima*, *P. patens* und *Picocystis* sp. fraktioniert und die Fraktionen auf Interaktionen mit Metallen untersucht. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse für *C. brevissima* stellt **Diagramm 10** (im Anhang) dar.

Anhand der Spektren, die für einzelne Fraktionen aufgenommen wurden, ist es erkennbar, dass in den Fraktionen 3, 4 und 5 Moleküle vorhanden sind, die mit Terbium wechselwirken. Es handelt sich dabei um große Moleküle von mehreren 100 kD, die nahe am Ausschlusslimit der Säule liegen. Andere kleinere Moleküle im weiteren Verlauf zeigen keine Interaktionen mit Tb. Ähnliche Ergebnisse wurden für die 2 anderen potenziellen Biosorbentien erreicht. Um den Charakter dieser Fraktionen eindeutig zu bestimmen, wurde ein enzymatischer und chemischer Aufschluss mit anschließender Identifizierung der Bausteine mittels NMR, HPLC und GC-MS durchgeführt. Alle drei Methoden haben eindeutig bestätigt, dass es sich um komplexe Polysaccharide handelt, deren genaue Zusammensetzung allerdings schwer zu bestimmen ist.

8.4. Realproben

8.4.1 Solubilisierung von Feststoffen

Die klassische Herangehensweise zur vollständigen Solubilisierung von Feststoffproben ist der chemische Aufschluss mittels Königswasser, wie er unter **Gliederungspunkt 6.4** beschrieben wurde. Im Zuge der Arbeit im Projektverbund ForCYCLE konnte eine Kooperation mit Herrn Prof. König von der Universität Regensburg ins Leben gerufen werden. Hier fand man unter anderem heraus, dass sich viele in Wasser schwerlösliche Metalloxide in einigen tiefen Eutektika lösen. Diese Erkenntnis wurde in unseren Arbeiten mit dem leicht zu handhabenden Eutektikum Cholinchlorid/Milchsäure (ChM) in einem molaren Verhältnis von 1:2 untersucht. Es zeigte sich zwar keine vollständige Auflösung des jeweiligen Elektroschrottpulvers, jedoch verfärbte sich die ChM-Lösung über die Zeit der Inkubation braun. Nach Auffüllen auf ein definiertes Volumen mit H_2O_R wurden die Konzentrationen von Neodym, Europium, Eisen und Blei via GF-AAS analysiert und mit den zuvor erhaltenen Werten des Königswasseraufschlusses verglichen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 8** (im Anhang) gezeigt.

Neodym war in allen hier untersuchten Proben bis zu $2,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ vorhanden, ermittelt durch einen Königswasseraufschluss. Durch ChM konnte dieses Neodym lediglich in der Elektroschrottprobe A solubilisiert werden, nicht aber in den Proben B und C. Möglicherweise lag es in diesen Proben in größeren Partikeln und/oder von anderen Elementen eingeschlossen vor. Eisen war in den Proben bis zu $174 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ vorhanden, dieses wurde von Königswasser wie ChM gleichermaßen solubiliert. Blei wurde ebenfalls in den Königswasserproben und im ChM detektiert, allerdings in letzterem jeweils in geringerer Konzentration. Als Konsequenz konnte also festgestellt werden, dass ChM Nd aus Feststoffen prinzipiell herauslösen kann. Vor dem Hintergrund, dass Realproben Werteelemente in sehr geringen Konzentrationen enthalten, wie es in **Gliederungspunkt 5.1** erwähnt wurde, müssen jedoch DES gefunden werden, die die jeweils enthaltenen Werteelemente vollständig solubilisieren können. Aufgrund der gefundenen Erkenntnisse, dass dieses Eutektikum einige Elemente löst, andere jedoch nicht, prädestiniert es allerdings zu einer Nutzung zum Zweck der Vorselektion bestimmter Elemente aus komplexen Stoffgemischen. Die Eignung für diese Anwendung muss jedoch näher untersucht werden.

8.4.2 Wässrige Proben aus Kasachstan

Im Zuge einer eingehenden Untersuchung potentieller realer Proben wurden Kontakte nach Kasachstan geknüpft. Die bereitgestellten Proben aus einem Vanadium gewinnenden Werk wurden mittels ICP-MS vermessen, die Daten zusammen mit in Kasachstan generierten Werten in **Tabellen 9 und 10** (im Anhang) gelistet. Leere Felder bezeichnen nicht gemessene Elemente an dem jeweiligen Standort, Werte in fetter Schrift weichen deutlich voneinander ab.

Zunächst fiel auf, dass die allermeisten in Kasachstan ermittelten Werte auch mit unseren Analysen bestätigt werden konnten. Lediglich bei den Seltenen Erden in Probe 1 traten größere Abweichungen auf, somit wurden hier nur die bei uns ermittelten Werte zur Interpretation herangezogen. Im Vergleich zu den anderen Proben konnten in der Probe 1 nur geringe Mengen der SE festgestellt werden. (häufigster Vertreter Sc: $0,32 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Probe 2 zeigte deutlich erhöhte Werte ($8,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) für Y, aber auch Gd und Sc als zweithäufigste Vertreter ($0,7$ bzw. $0,33 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) erreichten adäquate Konzentrationen. Neben den REE wiesen die Proben 1 und 2 Na und andere Alkali- und Erdalkalielemente auf (bis zu $2,8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$). Probe 2 enthielt zudem sehr viel Al ($1,6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Proben 3 und 4 zeigten ähnliche Verteilungen der REE mit den häufigsten Vertretern: Y ($1,4$ bzw. $1,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), La ($0,5$ bzw. $0,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), Ce ($0,4$ bzw. $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) und Nd ($0,4$ bzw. $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Basierend auf diesen Werten wurden Modellwässer erstellt, welche Säulenexperimenten unterzogen wurden (siehe **Gliederungspunkt 8.5.8**). Die zum Teil sehr unterschiedlichen Metallkonzentrationen verdeutlichen, dass auch der hier beabsichtigte Prozess auf die jeweilige Probe angepasst werden muss, um optimale Resultate zu erzielen.

8.5. Charakterisierung der Sorption

8.5.1. Adsorptionsisothermen

Für die Begutachtung der Sorptionseigenschaften von Adsorbentien spielt das Verhalten bei unterschiedlichen Konzentrationen des zu adsorbierenden Stoffes eine entscheidende

de Rolle. Deshalb wurden hier Adsorptionsisothermen aufgenommen, indem die Sorptionskapazitäten verschiedener biologischer Spezies bei unterschiedlichen Nd^{3+} -Konzentrationen gemessen wurden (**Diagramm 11**). Dazu wurden die beim Screening ermittelten besten Vertreter (*P. patens*, *C. brevissima* und *C. kessleri*) ausgewählt.

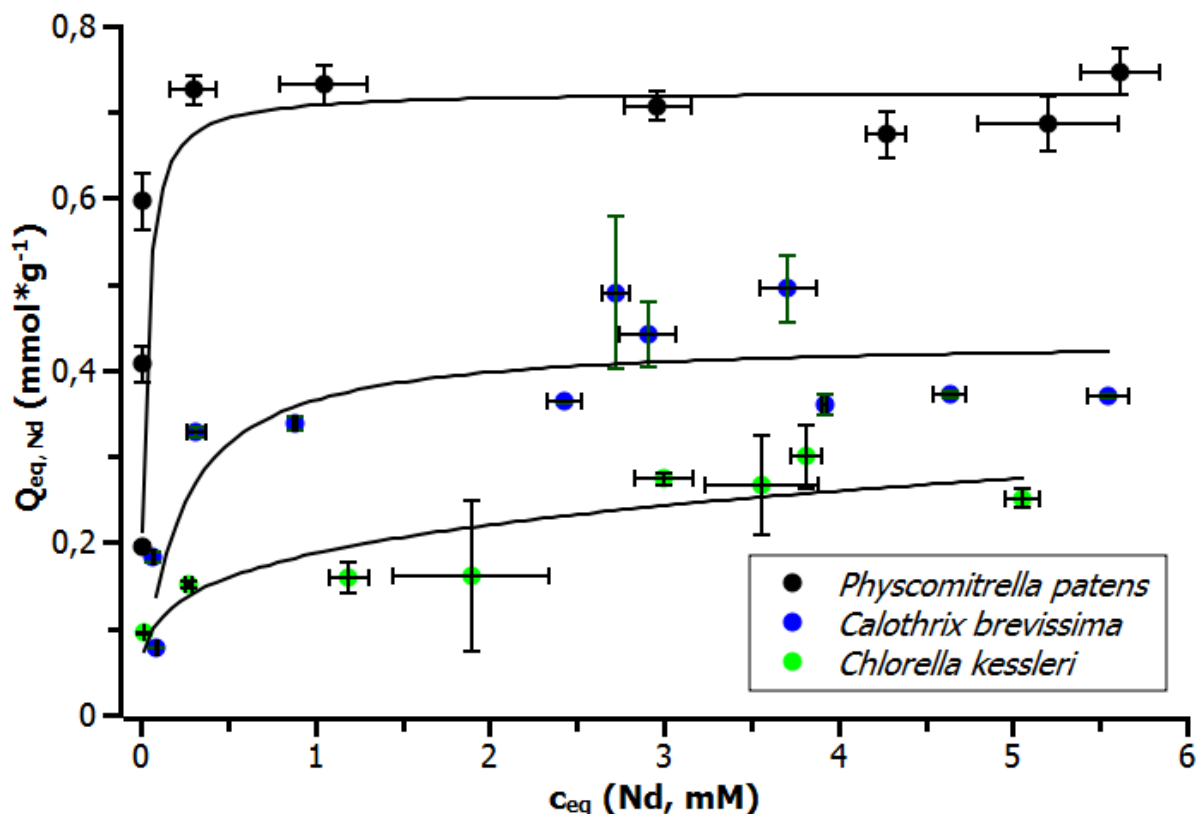


Diagramm 11. Adsorptionsisothermen verschiedener Spezies bzgl. Nd. Die Kurven wurden mit der Langmuir- (*P. patens* und *C. brevissima*) oder der Freundlich-Isotherme (*C. kessleri*) gefittet. Bedingungen: pH 5, Raumtemperatur, 5 h, n = 3.

Für die beabsichtigte Anwendung der Sorption bei sehr geringen Konzentrationen, wie sie in **Gliederungspunkt 8.4** beschrieben wurden, sind die Adsorptionsisothermen besonders wichtig für die Bewertung eines potenziellen und vielversprechenden Kandidaten. Es zeigt sich in **Diagramm 11**, dass die Adsorptionsisotherme der hier vermessenen Grünalge eine maximale Sorptionskapazität von Q_{max} von $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die Steigung dieser Kurve für kleine Nd^{3+} -Konzentrationen relativ niedrig ausfiel. Im Gegensatz dazu wurden für den hier vermessenen Vertreter der Cyanobakterien (*C. brevissima*) und das Moos (*P. patens*) deutlich größere Sorptionsmaxima Q_{max} von $0,44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0,72 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ festgestellt, die darüber hinaus in einer guten Übereinstimmung zu den im Screening gefundenen Werten ($0,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) sind. Des Weiteren ist bei diesen beiden Vertretern die anfängliche Steigung der Kurven für kleine Nd^{3+} -Konzentrationen sehr viel höher als im Falle der zuvor beschriebenen Grünalge. Dies bedeutet, dass bereits bei kleineren Nd^{3+} -Konzentration die maximale Sorptionskapazität erreicht werden konnte, was eine effektive Bindung der SE aus hochverdünnten Proben ermöglicht. Aus diesem Grund ist vor allem *P. patens* ein vielversprechender Kandidat für einen Einsatz als Bio-

adsorber in einer Metallanreicherungskolonie. Die Experimente in diesem Bereich sind in **Gliederungspunkt 8.5.5** wiedergegeben.

8.5.2. pH-Abhängigkeit der Sorption

In diesen Experimenten wurden die Sorptionskapazitäten in Abhängigkeit des während der Inkubation vorherrschenden pH-Wertes bestimmt. Da Nd^{3+} -Ionen in wässriger Lösung ab einem pH von 6 als Hydroxide ausfallen, wurden diese Versuche in einem pH-Bereich von 1 – 6 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Diagramm 12** gezeigt. $Q_{\text{eq,Nd}}$ stieg für alle drei Spezies mit steigendem pH-Wert an, allerdings mit unterschiedlicher Startsteigung: Während *P. patens* bereits bei pH 3 sein Maximum erreichte ($0,72 \pm 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), wurde dies bei *C. brevisissima* und *C. kessleri* erst bei pH 6 ($0,43 \pm 0,14 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0,35 \pm 0,14 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass SE vor allem in sauren Wässern zu finden sind, musste beachtet werden, dass $Q_{\text{max,Nd}}$ für *P. patens* und *C. brevisissima* bei pH 2 bereits auf ca. 50 % bzw. 10 % des Wertes für pH 6 abfiel, es hier also zu teils enormen Kapazitätseinbußen kam. In den Realproben aus Kasachstan (**Gliederungspunkt 8.4.2**) bewegten sich die jeweiligen pH-Werte um pH 3. Für diesen Fall wäre wiederum *P. patens* am besten geeignet, da diese Spezies bei pH 3 bereits $Q_{\text{max,Nd}}$ erreichte, wogegen die anderen hier gezeigten Spezies deutlich geringere $Q_{\text{eq,Nd}}$ -Werte aufwiesen.

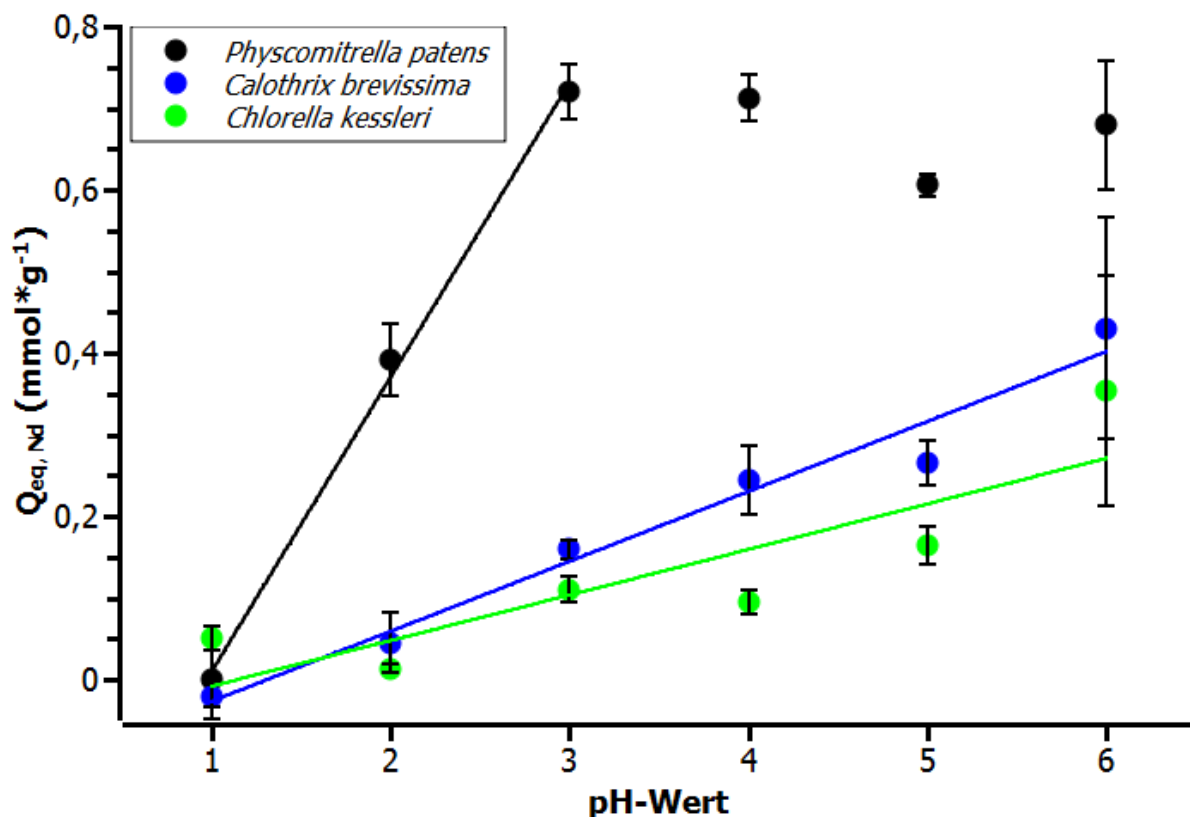


Diagramm 12. pH-abhängige Gleichgewichtssorptionskapazitäten für Nd^{3+} ($Q_{\text{eq,Nd}}$) durch Justage des pH-Wertes während der gesamten Inkubationszeit. Einwaage je 10 - 20 mg lyophilisierte Biomasse, Startkonzentration Nd^{3+} 10 mM, RT, ü. N. (n = 3).

8.5.3. Zeitabhängigkeit

Hier wurde der zeitliche Verlauf bis zum Erreichen des jeweilige Sorptionsmaximums für *P. patens*, *C. kessleri* und *C. brevissima* bestimmt (**Diagramm 13**, im Anhang). Für die beiden letztgenannten wurden das Gleichgewicht und somit auch die maximale Sorptionskapazität bereits nach ca. 40 min erreicht. Im Falle von *P. patens* war dies erst nach ca. 60 min der Fall. Diese Daten wurden bei der Wirtschaftlichkeitsanalyse (**Gliederungspunkt 8.7**) berücksichtigt. Für unseren Prozess ist natürlich eine möglichst geringe Zeit bis zum Erreichen des Maximums zu favorisieren, da bei hochverdünnten Lösungen ein entsprechend großes Probenvolumen durch den Adsorber geleitet werden muss, um adäquate Mengen zu binden.

8.5.4. Selektivität

Um unterschiedliche Beladungskapazitäten für andere Elemente neben den SE zu ermitteln, wurden Sorptionsexperimente mit dem gleichen Vorgehen wie im Falle der SE, aber mit anderen Metallionen wie Pb, Ni, Fe und Cu durchgeführt. Pb und Ni stellen die häufigen Vertreter der Schwermetalle und Fe und Cu jene der Buntmetalle dar. Als biologische Spezies wurden wiederum die im Screening besten Vertreter bzgl. Nd, nämlich *P. patens*, *C. brevissima* und *C. kessleri* vermessen. Die Ergebnisse sind in **Diagramm 14** illustriert.

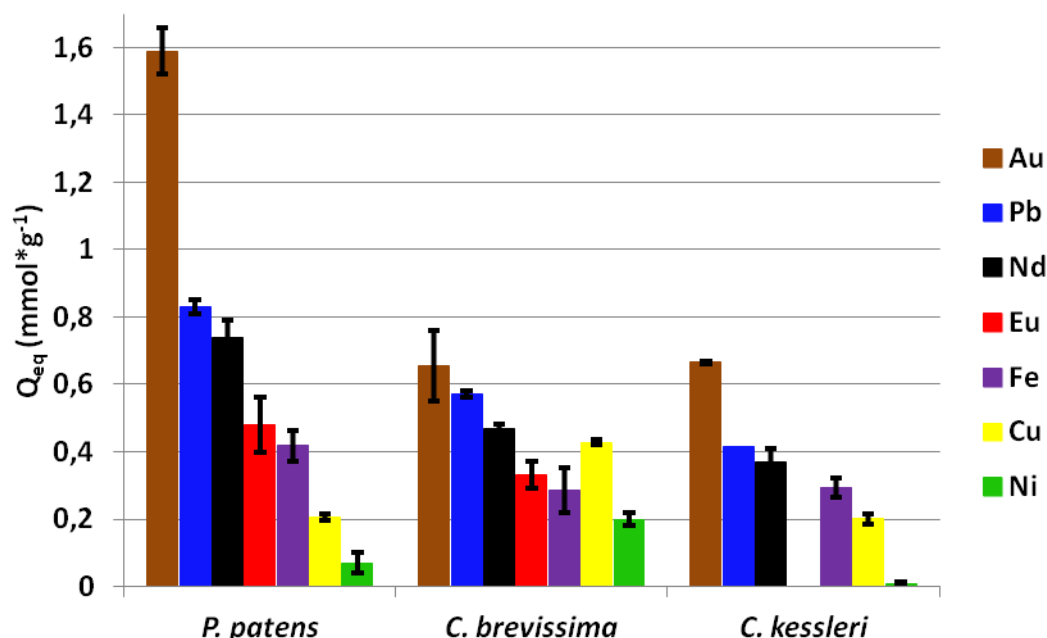


Diagramm 14. Sorptionskapazität bezüglich verschiedener Elemente, bei sonst gleichen Bedingungen wie im Screening (10 mM, 2 mL, 24 h, RT, XO-Assay (Nd, Eu, Ni, Pb) bzw. ICP-AES (Fe, Cu), n = 3).

Für alle drei vermessenen Vertreter wurde die beste Sorptionskapazität für Pb, gefolgt von Nd, erreicht. Alle anderen Elemente wurden mit geringerer Affinität gebunden. Dies verdeutlichte, dass unterschiedliche Metalle durchaus in unterschiedlicher Effektivität

am Adsorber gebunden werden konnten. Mit Ausnahme von Blei kann gesagt werden, dass Neodym gegenüber Nickel als weiterem Vertreter der Schwermetalle bevorzugt wurde. Geht man von einem vorherrschenden Ionenaustauschmechanismus aus, kommt es hier im Falle von Neodym aufgrund der erhöhten Affinität zu einer Verdrängung von Nickel auf der Biomasseoberfläche. Somit kann Neodym in Anwesenheit von Nickel aufkonzentriert werden.

Alle anderen Elemente wurden mit geringerer Affinität gebunden. Dies verdeutlichte, dass unterschiedliche Metalle durchaus in unterschiedlicher Effektivität am Adsorber gebunden werden konnten. Mit Ausnahme von Blei kann gesagt werden, dass Neodym gegenüber Nickel als weiterem Vertreter der Schwermetalle bevorzugt wurde. Geht man von einem vorherrschenden Ionenaustauschmechanismus aus, kommt es hier im Falle von Neodym aufgrund der erhöhten Affinität zu einer Verdrängung von Nickel auf der Biomasseoberfläche. Somit kann Neodym in Anwesenheit von Nickel aufkonzentriert werden.

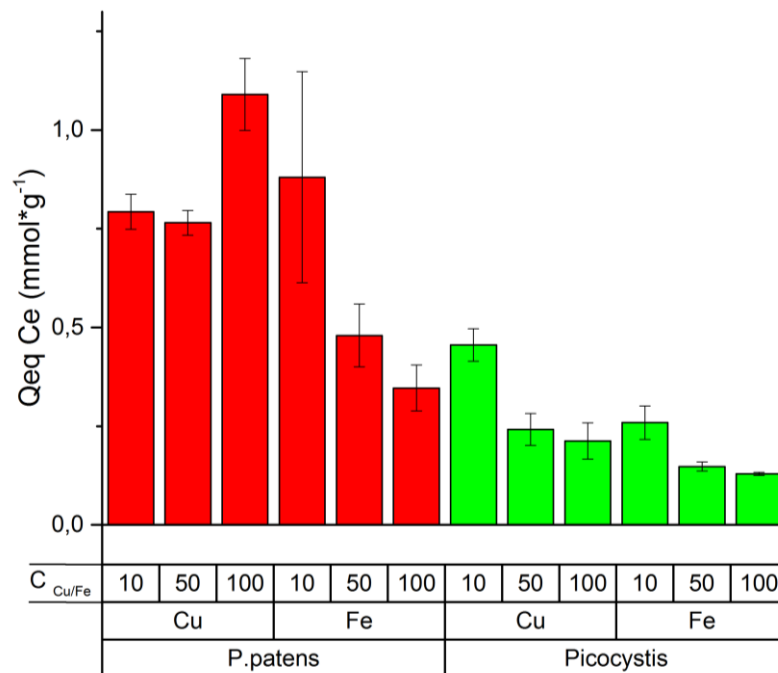


Diagramm 15: Beladungskapazität von *P. patens* (Pflänzchen) sowie *Picocystis* sp. bei unterschiedlichen Konzentrationen von Cu und Fe in der Lösung und immer gleicher Konzentration von Ce (10 mM), 20 mg Biomasse in 2 ml Lösung, Inkubation 3 h bei RT, n = 3, Messung über Ce-Lumineszenz.

Da in den Untersuchungen mit Realwässer potenzielle Störungen der Sorption durch hohe Konzentrationen von Fe und Cu vermutet wurden, wurden weitere Versuche mit diesen beiden Elementen und zwei Spezies - *P. patens* und *Picocystis* sp.- durchgeführt. Auf dem **Diagramm 15** wird die Abnahme der Sorptionskapazität für Ce bei steigenden Konzentrationen von Cu und Fe veranschaulicht. Der Effekt ist im Fall von Fe (bei 50 mM) im Vergleich zu 10 mM Ce sehr deutlich bei den beiden getesteten Spezies. Die Steigerung der Konzentration der Ionen in der Lösung war hier jedoch, im Gegensatz zu dem Vorversuch mit Blei, nicht proportional zu dem Rückgang an Sorptionskapazität – es wird viel mehr ein asymptotisch fallender Verlauf vermutet. Der Versuch mit Cu zeigte keinen nennenswerten Einfluss des Metalls auf die Sorption von SE bei *P. patens* und

einen Rückgang bei *Picocystis sp.*, welcher allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei *Fewar*. Dennoch wurde hier bei 5-fachem Überschuss an Cu die Sorptionskapazität der Alge für Ce halbiert.

8.5.5. Dynamische Sorptionsversuche

Alle bis jetzt beschriebenen Experimente bezogen sich auf eine statische Sorption im Reagenzglas. Um diese Ergebnisse auch auf dynamische Verhältnisse zu adaptieren, wurden Säulenversuche, wie sie unter **Gliederungspunkt 6.5.6** beschrieben wurden, durchgeführt. Dies wurde notwendig, da unser beabsichtigter Prozess einen Durchsatz von großen Flüssigkeitsmengen vorsah. Diese Säulenversuche mit Sand als Trägermaterial wurden mit den drei Spezies *P. patens*, *C. kessleri* und *C. brevissima* (**Diagramm 16**, im Anhang) durchgeführt. Als Vergleichsgröße der einzelnen Kurven wurde die Sorptionskapazität bei Erreichen von 30 % der Ausgangskonzentration im Auslauf ($Q_{30\%}$) herangezogen. Die maximal erzielbare Sorptionskapazität ist hier irrelevant, da man die einströmende Flüssigkeit möglichst vollständig von Nd befreien möchte. Es stellte sich heraus, dass $Q_{30\%}$ analog den jeweiligen Q_{\max} -Werten anstieg, jedoch auf geringerem Niveau (0,12 - 0,24 mmol*g⁻¹). Der jeweilige Anteil dieser $Q_{30\%}$ -Werte am Sorptionsmaximum (Rate $Q_{\max,stat.}$) blieb dabei nahezu gleich bei ca. 33 %. Die Werte für $Q_{\max,stat.}$, $Q_{30\%}$ und Rate $Q_{\max,stat.}$ sind in **Tabelle 11**, im Anhang zusammengefasst. Die verringerten Werte von $Q_{30\%}$ im Vergleich zu $Q_{\max,stat.}$ sind auf eine verringerte Kontaktzeit zwischen der Lösung und dem Bioadsorber von ca. 2 min zurückzuführen. Im dynamischen Fall wird demnach die maximale Sorptionskapazität nicht erreicht. Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, Mikroorganismen zu finden die ein hohes Q_{\max} aufweisen.

8.5.6. Desorption

Darüber hinaus stellte sich die Frage nach der Desorptionsfähigkeit der zuvor gebundenen Metallionen. Dies wird vor allem aus Gründen einer Regenerierbarkeit und damit verbundenen Wiederverwendbarkeit der Adsorptionssäulen interessant. Als potentielle Desorptionsmittel wurden EDTA und Citrat als geläufige Metallchelatoren und HCl identifiziert und untersucht. Die Ergebnisse sind in **Diagramm 17** gezeigt. EDTA zeigte für *P. patens* die größte Desorptionsrate (67 %), gefolgt von Citrat (61 %) und HCl (39 %). Für *C. brevissima* und *C. kessleri* generierte Citrat die besten Desorptionsraten (64 % bzw. 47 %), gefolgt von EDTA (43 % bzw. 31 %) und HCl (36 % bzw. 17 %). Mit diesen Experimenten konnte gezeigt werden, dass eine Desorption von Nd³⁺, gebunden auf lyophilisierter Biomasse, prinzipiell möglich ist. Da die Säure das deutlich kosteneffizienteste Desorptionsmittel darstellt, wurde hier versucht, deren relativ schlechtes Abschneiden zu optimieren. Die Desorptionsfähigkeit der Säure beruht auf einem Protonenaustauschmechanismus, deshalb wurde die Protonenkonzentration durch Herabsetzen des pH-Wertes erhöht. Die Ergebnisse sind in **Diagramm 18** (im Anhang) gezeigt. Bis zu einem pH von 0,4 kommt es zu keiner Veränderung der Desorptionsrate, diese liegt für alle hier getesteten Fälle (pH 1, pH 0,7, pH 0,4) bei durchschnittlichen 36 %. Dies lässt den Schluss zu, dass neben reversiblen Bindungen von Nd³⁺-Ionen auf der Biomasse, die durch Protonenaustausch wieder gelöst werden können, auch irreversible Bindungen vorliegen.

Für eine weitere Maximierung der Desorptionsraten und eine damit einhergehende Regenerierbarkeit des Bioadsorbers müssen die Anteile an reversibel und irreversibel gebundenen Nd³⁺-Ionen an der maximalen Sorptionskapazität näher untersucht werden.

8.5.7. Sorption aus Modellproben

Die in **Gliederungspunkt 8.4.2** beschriebenen Messwerte der Realproben aus Kasachstan wurden in einem nächsten Versuch verwendet, um die Anwendbarkeit des Prozesses auf Realproben zu zeigen. Dazu wurden, basierend auf den erzielten Analyseergebnissen und einer Veröffentlichung von Merten *et al.* (2004b) Modellwasser hergestellt und der dynamische und selektive Bindung der enthaltenen Metallionen an Biomasse untersucht, wie bereits in **Gliederungspunkt 6.5.10** erwähnt. Dabei wurden die Ionen von Pb, Ni, Fe, Cu, Eu und Nd gewählt, da diese Elemente bereits in Selektivitätsuntersuchungen zum Einsatz kamen (**Gliederungspunkt 8.5.4**). Die Ergebnisse sind in **Tabelle 12** gezeigt. Grundsätzlich konnten diese Versuche die früher gewonnenen Erkenntnisse aus **Gliederungspunkt 8.5.4** bestätigen. Cu, Pb, Nd und Eu wurden aus der Probe nahezu vollständig an der Biomasse sorbiert, Ni und Fe dagegen nicht. Es konnte lediglich ein negativer Einfluss auf die Sorption von Nd und Eu bei Vorliegen größerer Konzentrationen von Fe (ab 360 mg*L⁻¹) ermittelt werden, wobei Fe selbst nicht sorbiert wurde.

Tabelle 12. Konzentrationen der den Modellproben zugrunde liegenden Realproben vor und nach Durchlaufen einer Säule, gepackt mit *P. patens*. Analytik der Proben ICP-MS.

Modellprobe	Element	vorher (mg*L ⁻¹)	nachher (mg*L ⁻¹)	Reduktion um (%)
(Merten et al. 2004a)	Fe	0,1	< 1,0	-
	Ni	11,39	11,00	3,4
	Cu	1,18	0,082	93,1
	Nd	0,356	0,062	82,6
	Eu	0,356	0,001	99,7
Kasachstan 1	Fe	41	46	-
	Ni	69,4	69	0,6
	Pb	0,539	0,001	99,8
	Nd	0,3	0,062	79,3
	Eu	0,099	0,001	99,0
Kasachstan 2	Fe	311	360	-
	Ni	0,599	0,67	-
	Pb	0,124	0,0005	99,6
	Nd	0,517	0,44	14,9
	Eu	0,8522	0,67	21,4

8.6. Biomasseherstellung und -optimierung

Für eine weiterführende Untersuchung und Optimierung des Kultivierungsverhaltens wurden wiederum die Spezies *P. patens*, *C. kessleri* und *C. brevissima* ausgewählt. Es wurde eine Temperaturoptimierung hinsichtlich maximaler Biomasseproduktivität

durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Diagramm 19** gezeigt. Die jeweilige optimale Temperatur und dazugehörige Produktivität sind in **Tabelle 13** gezeigt.

Bei den jeweils gezeigten Produktivitäten handelt es sich nicht um die jeweilige maximale Produktivität, da die Kultivierung immer nach genau 14 d abgebrochen wurde, unabhängig davon, in welcher Wachstumsphase sich die jeweilige Kultur gerade befand. Im Falle von *C. kessleri* und *C. brevissima* konnte demnach in gleicher Zeit nahezu doppelt so viel an Biotrockenmasse bei sonst gleichen Bedingungen (außer der Temperatur) produziert werden als bei *P. patens*. Für *P. patens* wurde ein Temperaturoptimum von 25,0 °C, für *C. kessleri* 32,5 °C und für *C. brevissima* 27,5 °C gefunden. Darüber hinaus zeigten *P. patens* und *C. brevissima* jeweils ein sehr scharfes Temperaturoptimum, schon geringe Abweichungen von der optimalen Temperatur ließen die Produktivität jeweils deutlich absinken. *C. kessleri* hingegen zeigte ein breiteres Temperaturoptimum zwischen 27,5 °C und 32,5 °C, in dem eine nahezu konstante Produktivität erreicht wurde.

8.7. Wirtschaftlichkeitsanalyse

8.7.1. Technische Voraussetzungen

Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse wurden die hier untersuchten Wasserproben aus Kasachstan herangezogen. Die genaue Zusammensetzung befindet sich im Anhang (**Tabelle 9** und **10**). Dabei wurde Probe Nr. 4 als die bestgeeignete für den beabsichtigten Prozess gewählt. Sie wies mit 4,258 mg·l⁻¹ (16,29 mmol·m⁻³ Lanthanide) die zweithöchste Konzentration SE, gleichzeitig aber die geringste Konzentration potenzieller Störstoffe, wie Cu, Pb, Th, U (7,08 mmol·m⁻³ Gesamtstörstoffe, siehe **Tabelle 10**) auf.

Aufgrund eines hohen Anteils an Trägermaterial (Quarzsand) bei den Kartusche-Versuchen und Verlusten der Sorptionskapazität bei der dynamischen Sorption wurde für die Wirtschaftlichkeitsanalyse anhand eines Batch-Modells beschrieben, welches eine mögliche Skalierung der statischen Sorptionsversuche darstellt.

Die hierfür geeignete Spezies soll nicht nur eine hohe Beladungskapazität besitzen, sondern auch leicht in einem Batch-Verfahren von der Flüssigkeit trennbar sowie schnell und kostengünstig kultivierbar sein. Trotz niedrigerer maximaler Sorptionskapazität (0,47 mmol Nd·g⁻¹) im Vergleich zu *P. patens* (0,74 mmol Nd·g⁻¹) treffen diese Eigenschaften auf das Cyanobakterium *C. brevissima* mit einer doppelt so hohen Wachstumsrate wie das Moos *P. patens* (siehe **Diagramm 12** und **Tabelle 13**) und einer Sedimentationsgeschwindigkeit von ca. 0,5 cm·s⁻¹ am besten zu. Zusätzlich wird die vollständige Beladung nach 40 min (im Vergleich zu 60 min bei *P. patens*) erreicht.

Betrachtet man die Anwendbarkeit dieser Biomasse für die Probe 4, so müssen zuerst alle Störstoffe berücksichtigt werden, die möglicherweise die Beladungskapazität herabsetzen könnten. Aufgrund der Zusammensetzung der Probe (Störstoffe) könnte die ursprüngliche Sorptionskapazität von 0,47 mmol·g⁻¹ lediglich zu 70 % genutzt werden und somit 0,28 mmol·g⁻¹ betragen würde. Um in dieser Konstellation alle Lanthanide vollständig aus dem Wasser zu gewinnen, benötigte man also ca. 58 g Biomasse pro m³ der Wasserprobe.

8.7.2. Ermittlung des Wertpotenzials der Probe

Aus der Probe 4 könnten bei einer vollständigen Aufnahme folgende Metalle gewonnen werden: La, Ce, Nd, Gd und Dy. Ausgehend von den Marktpreisen für die einzelnen SE

(Quelle: Argus Media Group, Rare Earth Monthly Outlook, 09. 2017, siehe **Diagramme 20-23**) wurden für diese Metalle folgende theoretische Marktwerte ermittelt:

- **La** 0,00070 kg*m⁻³ im Wert von ca. 6 \$*kg⁻¹ = 0,0042 \$*m⁻³
- **Ce** 0,00048 kg*m⁻³ im Wert von ca. 7 \$*kg⁻¹ = 0,0034 \$*m⁻³
- **Nd** 0,00048 kg*m⁻³ im Wert von ca. 100 \$*kg⁻¹ = 0,048 \$*m⁻³
- **Gd** 0,00015 kg*m⁻³ im Wert von ca. 400 \$*kg⁻¹ = 0,06 \$*m⁻³
- **Dy** 0,00012 kg*m⁻³ im Wert von ca. 500 \$*kg⁻¹ = 0,06 \$*m⁻³

Da andere Metalle in dieser Probe nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sind, wird deren Wert für die Kalkulation nicht einbezogen. Sc und Y gehören nicht zu den Lanthaniden und sind mit dem Verfahren aufgrund erheblicher Masseunterschiede wahrscheinlich nicht zu gewinnen. In Summe ergibt sich für die ausgewählte Probe ein potenzieller Wert von 0,176 \$ je m³ des Wassers unter der Voraussetzung, dass alle Metalle aus dem Wasser durch die Biomasse aufgenommen, voneinander getrennt und zu Metallen reduziert würden.

8.7.3. Verfahrensauslegung

Das Wasser, das hier als Probe 4 beschrieben wird, fällt nicht kontinuierlich an, sondern ist ein Altbestand, welcher in großen Becken seit mehreren Jahren gelagert wird. Idealerweise sollte das gesamte Becken vor der Biosorption neutralisiert werden. Dies hätte den Vorteil, dass dabei viele Störstoffe potenziell ausgefällt werden bevor sie in das eigentliche Verfahren gelangen und die SE-Aufnahme verhindern.

Das Wasser kann jederzeit nach Bedarf umgepumpt werden und die Abnahme muss nicht kontinuierlich erfolgen. Auch längere Stillstände der Biosorptionsanlage hätten keinen Einfluss auf die anderen Prozesse im Werk. Deswegen kann anstatt eines komplexeren kontinuierlichen Systems ein günstiger und einfacher Satzbetrieb in einem Rührkesseln konzipiert werden.

In diesem Rührkessel würde die Biomasse mit einer Charge Wasser gemischt und gerührt, bis nahezu alle SE aufgenommen worden sind. Die für *C. brevissima* in dem Projekt dafür ermittelte, notwendige Zeit betrug ca. 40 min. Danach würde das Rührwerk ausgeschaltet, und die beladene Biomasse setzte sich am Boden des Behälters langsam ab (0,5 cm*s⁻¹). Damit die Biomasse möglichst effizient und mit wenig Wasser gewonnen werden kann, sollte der Rührkessel mit einem konischen Boden mit Auslauf ausgerüstet sein. Der Boden sollte in einem senkrechten Rohr münden, welches mit zwei Schiebern und einem Entlüftungsrohr auszustatten wäre. Der erste Schieber läge am Eingang dieses Rohrs und trennte es von dem Rührkessel. Der zweite Schieber sollte am unteren Ende des Rohrs angebracht werden und diente dazu, das mit der Biomasse gefüllte Rohr zu entleeren. Ein oben am Rohr angebrachtes Entlüftungsrohr, das an der Seite über den Wasserspiegel im Rührkessel geführt wäre, würde das Entleeren des Rohrs unterstützen. Die vorgeschlagene Konstruktion sowie Beschreibung der nacheinander durchzuführenden Schritten mit eine Abschätzung der dafür benötigter Zeit wird schematisch in der **Diagramm 24** dargestellt und beschrieben (im Anhang).

Die geschätzte Dauer des Zyklus beträgt ca. 60 Minuten. Eine weitere Aufkonzentrierung der Biomasse wäre bei Bedarf z.B. über eine Dekanterzentrifuge bis auf etwa 40 % Trockensubstanz möglich, wobei Lufttrocknung und Verbrennung die wirtschaftlichste Al-

ternative darstellt. Aus der Verbrennungasche könnten dann die Metalle in oxydischer Form gewonnen werden.

Die Größe der Pilotanlage sollte es ermöglichen, 1 kg SE-Mischmetall pro Tag zu erzeugen. Laut **Tabelle 10** (im Anhang) enthält ein Kubikmeter Wasser ca. 2 g biosorbierbare SE. Pro Tag müssten also 500 m³ (1000 g SE/2 g*m⁻³ SE in Wasserprobe) umgesetzt werden. Dies musste in 24 Zyklen (je 1 h) durchgeführt werden. Damit ergeben sich eine Charge von 20,8 m³ (500 m³ Wasser /24 Zyklen) und das Arbeitsvolumen des Rührkessels von ca. 21 m³. Zur optimalen Durchmischung sollte der Durchmesser gleich der Höhe sein, was in einem Durchmesser und eine Höhe des Zylinders von 3,0 m resultiert. Das Rührwerk und die Rohrleitungen müssten vor Ort optimiert werden. Das ganze System könnte automatisiert werden und benötigte daher nur minimalen Arbeitsaufwand.

8.7.4. Wirtschaftlichkeit

8.7.4.1. Kosten

Die nachstehende Berechnung bezieht sich auf einen Tag des Betriebs der Biosorptionsanlage bei einem geplanten Durchsatz von 1 kg SE-Mischmetall*d⁻¹. Dafür müssen mehrere Kostenfaktoren einbezogen werden: Herstellung der Biomasse, Energiekosten, Kapitalkosten, Kosten der Metallaufbereitung. Da die Analyse der Kosten für die **Produktion der Algenbiomasse** in einer dafür ausgelegten Anlage den Rahmen dieser Studie sprengen würde, werden die als **0,39 \$*kg⁻¹** angenommen. Diese entspricht einer Kultivierung in offenen *raceway ponds* in geeigneter Klimazone (Davis *et al.* 2016). Am Tag werden **24,5 kg Biomasse** verbraucht, was einem Wert von **9,8 \$*d⁻¹** entspricht.

Aufgrund der Entfernung zum Wasserbecken und des Höhenunterschiedes wurde angenommen, dass ein Druck von 1 bar zu überwinden ist. Dabei kann man den Verbrauch einer Pumpe als 4 kWh pro 100 m³ ansetzen. Dies entspricht also 16,88 kWh*d⁻¹. Ein weiterer Energieverbrauch würde durch das Rührwerk, mit einer durchschnittlichen Stromaufnahme von 0,5 kW, anfallen. Die Betriebszeit des Rührwerks von 18 h ergibt einen Wert von 9 kWh*d⁻¹. Insgesamt müsste man also mit einem **Energieverbrauch von 25,88 kWh*d⁻¹** rechnen. Bei einem Preis von 0,10 \$*kWh⁻¹ würden sich also täglich **2,6 \$** für Energiekosten ergeben.

Die relativ unkomplizierte Anlage besteht hauptsächlich aus dem Rührkessel, einer Pumpe und Rohrleitungen. Dabei wird der Preis des Rührkessels als 20.000 \$, der Pumpe als 3.000 \$ und der Rohrleitungen inkl. Armaturen zu 5.000 \$ geschätzt. Zuzüglich Ersatzteile und Reparaturen kann man von **30.000 \$** Investitionskosten ausgehen, was bei 15-jährigen Investition in **Kapitalkosten** von **5,47 \$ d⁻¹** resultierte.

Um das SE-Mischmetall zu erzeugen, würde lediglich eine Verbrennung der Biomasse unter reduktiven Bedingungen erforderlich. Diese Kosten werden hier nicht berücksichtigt, da diese stark von der vor Ort vorhandenen metallurgischen Infrastruktur abhängen. Gleiches gilt für die Trennung der Metalle, falls kein Mischmetall, sondern einzelne hochreine Elemente gewonnen werden sollen.

8.7.4.2. Erlös

Da der Marktwert aller Metalle in der Probe **0,17556 \$*m⁻³** entspricht, könnten bei einem angenommenen Volumen von 500 m³ potenziell **74 \$ d⁻¹** Erlös generiert werden. Sollte lediglich Mischmetall produziert werden, so sinkt dieser Wert auf ca. **6 \$ d⁻¹**.

8.7.4.3. Gewinnberechnung

Tabelle 14. Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsanalyse.

Variante	Erlös vom Verkauf	Stromkosten	Kapitalkosten	Kosten der Biomasse	Ertrag (pro kg Metall)
SE-Mischmetall	6,00 \$	-2,6 \$	-5,47 \$	-9,8 \$	-11,87 \$
Einzelne SE	68,00 \$	-2,6 \$	-5,47 \$	-9,8 \$	50,13 \$

Aus der obigen Wirtschaftlichkeitsanalyse (siehe **Tabelle 14**) folgt, dass ein solches Verfahren nur bei einer weiteren Trennung der einzelnen SE- Metalle zu hohen Reinheitsgraden wirtschaftlich sein kann. Da letzteres natürlich zusätzliche, hier nicht berücksichtigte Kosten verursachen würde, muss in dem Fall eine Analyse der Kosten durch ein spezialisiertes Unternehmen erfolgen, welches die beladene Biomasse abnehmen und aufreinigen würde. In diesem Fall muss man aber davon ausgehen, dass die mit SE beladene Biomasse von dem Unternehmen nicht zum Marktwert eines Mischmetalls abgenommen würde. Da die Biomasse mehr als die Hälfte der Kosten darstellt, müsste man entweder die benötigte Biomassemenge reduzieren, z.B. durch Regeneration und mehrfache Nutzung (was allerdings wieder zusätzliche Kosten verursachen würde) oder diese aus einem anderem Prozess, in dem sie als Reststoff anfällt, beziehen. Somit stellt die Wirtschaftlichkeit des hier vorgeschlagenen Prozesses eine große Herausforderung dar. Neben der Reduktion der durch die Produktion der Biomasse verursachten Kosten könnte das Verfahren durch Nutzung von Biomasse mit höheren Sorptionskapazitäten sowie von Wässern mit höherem SE-Gehalt die ökonomische Attraktivität des Verfahrens deutlich verbessern.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Das angestrebte Projektziel war es, ein innovatives, algenbasiertes Biosorptionsverfahren zur Gewinnung von Seltenen Erden und anderen Wertmetallen aus alternativen Quellen bzw. Mienenrestströmen zu entwickeln. Der Prozess sollte eine selektive Zielstoff-Aufkonzentrierung aus verdünnten Lösungen ermöglichen und eine umweltfreundliche Alternative zu den konventionellen Methoden darstellen. Um dieses Ziel zu erreichen, mussten zuerst eine oder mehrere Spezies ermittelt werden, die als potenzielle Kandidaten die Biomasse für den beabsichtigten Prozess liefern können, um dort als Bioabsorber eingesetzt zu werden.

Um möglichst viele verschiedene Organismen innerhalb kurzer Zeit untersuchen zu können, wurden mehrere Analysemethoden parallel, basierend auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden, wie z.B. ihrer Lumineszenz, etabliert. Die

Wahl der Methoden und ihre Ausgestaltung erfolgten immer unter Berücksichtigung der Anforderungen in den jeweiligen Phasen des Projektes. So wurden z.B. im Screening einfache und schnelle Tests (Xylenol-Orange UV/vis-Assay, Lumineszenz) zur Bestimmung der Konzentrationen von Seltenen Erden angewendet, andererseits bei den Selektivitätsuntersuchungen Methoden, die eine zuverlässige Quantifizierung von Ionenmischungen (wie z.B. ICP-MS oder GF-AAS) ermöglichen, herangezogen.

Insgesamt 37 verschiedene biologische Spezies wurden in Rahmen des Screenings auf ihre maximale Sorptionskapazität (Q_{\max}) für Nd und Eu hin untersucht. Dazu gehören 8 verschiedene Cyanobakterien, 18 Grünalgen, 2 Rotalgen, 5 Moose und 4 weitere Spezies: eine Hefe, ein Netzschleimpilz, eine Kieselalge und ein Kalkflagellat. Anhand des Screenings wurden drei Kandidaten mit den jeweils höchsten $Q_{\max, \text{Nd}}$ -Werten aus unterschiedlichen Organismenklassen ausgewählt und für die weiteren Untersuchungen herangezogen: das Cyanobakterium *Calothrix brevissima* ($Q_{\max, \text{Nd}} = 0,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), die Grünalge *Chlorella kessleri* ($Q_{\max, \text{Nd}} = 0,37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) und das Moos *Physcomitrella patens* ($Q_{\max, \text{Nd}} = 0,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Um die Sorption der Seltenen Erden an der Biomasse der ausgesuchten Spezies zu charakterisieren und die dafür verantwortlichen Mechanismen zu identifizieren, wurden im weiteren Verlauf des Projektes mehrere Versuche wie z.B. Titration, Fraktionierung mit Detektion der funktionellen Gruppen, die die Seltene Erden binden, die Aufnahme von Adsorptionsisothermen und der pH-Abhängigkeit der Sorption durchgeführt. Basierend auf den Titrations- und Infrarotspektroskopie-Versuchen konnten unterschiedliche Verteilungen der für die Sorption der Seltenen Erden möglicherweise verantwortlichen funktionellen Gruppen in der Biomasse der ausgesuchten Kandidaten festgestellt werden. Während *P. patens* Nd und Eu über terminale Carbonyl- und Hydroxyl- bzw. Aminogruppen zu binden vermag, konnte für *C. kessleri* lediglich die Beteiligung der Hydroxyl-Gruppen festgestellt werden, was die niedrigeren Sorptionskapazitäten für diese Spezies im Vergleich zu dem Moos erklären kann. Durch die Extraktion mit anschließender Fraktionierung und Detektion der Terbium-bindenden Moleküle der Biomassestrukturen sowie mit weiteren Untersuchungen von *P. patens* und *C. brevissima* konnte die Rolle großer Polysaccharidstrukturen ($> 100 \text{ kDa}$) bei der Biosorption von Seltenen Erden identifiziert werden.

Die für die *P. patens*, *C. brevissima* und *C. kessleri* aufgenommene Adsorptionsisothermen zeigten, dass vor allem die ersten beiden Kandidaten Nd bereits bei niedrigen Konzentrationen ($< 0,5 \text{ mM Nd}$), somit auch aus sehr verdünnten Lösungen, effektiv adsorbieren können. Die Untersuchung des Einflusses des pH-Werts der Lösungen, aus denen Seltene Erden isoliert werden sollen, verdeutlicht die Unterschiede zwischen den untersuchten Spezies und die Relevanz dieses Parameters. Während die Sorptionskapazität für Nd bei *P. patens* zwischen pH 3 und 6 konstant blieb, verringerten sich die Sorptionskapazitäten bei *C. kessleri* und *C. brevissima* bei pH 3 um ca. 50 %. Die Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Sorption zeigten, dass während das Maximum für *C. kessleri* und *C. brevissima* nach 40 min erreicht wird, werden für *P. patens* 60 min benötigt.

Neben der effizienten Sorption der Seltenen Erden muss auch die Selektivität (Bevorzugung der Zielmetalle gegenüber Störstoffen und einzelner Zielmetalle untereinander) für den beabsichtigten Prozess gesichert werden. Aus diesem Grund wurden die Sorptionskapazitäten der drei ausgesuchten biologischen Spezies für mögliche Störstoffe - wie Pb, Ni, Fe und Cu - untersucht. Alle drei Spezies zeigten zu den Seltenen Erden Nd und

Eu höhere Affinität als zu den Störstoffen (allerdings mit der Ausnahme von Pb), was eine selektive Aufkonzentrierung von Seltenen Erden auch in Gegenwart von Ni, Fe, Cu hindeutet.

Da der Biosorptionsprozess für verdünnte Lösungen eingesetzt werden soll, muss das Verfahren auch für große Volumen metallhaltiger Wässer geeignet sein. Dieses kann durch die Konstruktion einer Biosorptionskolonne erreicht werden. Demzufolge wurde auch die dynamische Sorption SE in einer mit Biomasse gefüllten Kartusche untersucht. Leider betragen die in dem dynamischen Versuch erreichten Sorptionskapazitäten für alle drei Spezies lediglich ca. ein Drittel des in dem statischen Sorptionsversuch erreichten Q_{\max} , was auf die niedrige Verweilzeit in der Kartusche zurückgeführt werden konnte. Die Option, die Kartuschen zu regenerieren, wurde in den anschließenden Desorptionsversuchen untersucht. Mit EDTA oder Citrat konnte eine Desorptionsrate von etwa 60 % bei allen drei Kandidaten erreicht werden. Die einfachste und kostengünstigste Methode der pH-Verschiebung (Säuredesorption) resultierte maximal in einer Desorptionsrate von ca. 40 %.

Neben der Charakterisierung des Sorptionsvorgangs an der ausgesuchten Biomasse wurden in dem Projekt wässrige und feste Proben untersucht, die als Quellen SE für den Prozess dienen könnten. Von den untersuchten flüssigen Proben wiesen lediglich Abwässer, die aus einem Vanadium-verarbeitenden Werk aus Kasachstan stammen, ausreichende Konzentrationen Seltener Erden auf. Die solubilisierten Elektroschrottproben zeigten zwar hohe Konzentrationen von Nd (bis $2,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), wurden aufgrund des zusätzlichen Verarbeitungsschritts (Solubilisierung der SE) und hohem Gehalt an Störstoffen (Kunststoff, andere Metalle) für dieses Projekt ausgeschlossen.

Schließlich wurden, anhand der hier durchgeführten Analysen und den Literaturangaben, drei Modellproben anhand der Veröffentlichung von Marten et al. (2004a) hergestellt und die Sorption von Nd und Eu in Gegenwart von weiteren Metallen (Pb, Ni, Cu, Fe) bei realen Konzentrationen an der mit Moos (*P. patens*) gefüllten Kartusche getestet. Trotz des hohen Überschusses an Ni (Faktor 32) konnte Nd und Eu bis zu 83 respektive 100 % an der Biomasse gebunden werden. Bemerkenswert ist, dass diese Selektivität trotz des über dreifachen Überschusses an Cu erreicht wurde, obwohl dieser Kupferüberschuss ebenso effektiv gebunden wurde (93 %). Wie die vorherigen Selektivitätsversuche gezeigt haben, wurde auch Pb sehr effektiv an der Biomasse gebunden (100 %, Probe 1 Kasachstan). Trotz höherer Konzentration von Pb als Nd und Eu wurden aus der Probe dennoch alle drei Metalle sorbiert (79 % Nd, 99 % Eu) was daraufhin deutet, dass Pb andere Bindungsstellen an der Biomasse besetzt als die Seltenen Erden. Weder der Überschuss an Ni (Faktor 230 im Vergleich zu Nd) noch Fe (Faktor 137 im Vergleich zu Nd) schien einen negativen Einfluss auf die Sorption der zwei Seltenen Erden zu haben. Lediglich ein noch höherer Eisen-Überschuss in Probe 2 Kasachstan (Faktor 602 im Vergleich zu Nd) führte zu einer reduzierten Aufnahme der Zielmetalle (15 % für Nd und 21 % Eu). Diese Ergebnisse verdeutlichen, wie wichtig die Wahl der geeigneten Quellen für die Seltenen Erden für die Effektivität der eingesetzten Bioadsorber ist. Neben der Selektion geeigneter Biomasse muss auch die Quelle der Zielstoffe – in diesem Fall Wasser – bei der Auslegung eines solchen Verfahrens im Vorfeld festgelegt werden. Nur so kann man den Prozess optimal auslegen und für Wirtschaftlichkeit sorgen.

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigte, dass vor allem die Herstellung der Biomasse hohe Ausgaben verursacht, was bei einmaliger Nutzung zur Sorption besonders ins Gewicht

fällt. Berücksichtigt man sowohl diese Kosten als auch die Investitionskosten für die benötigte Apparatur, die relativ geringen Konzentrationen an SE in den hier untersuchten Abwässern und ein Vorgehen ohne weitere Trennung der einzelnen Zielstoffe, wäre der Prozess bei den derzeitigen Weltmarktpreisen der SE nicht wirtschaftlich. Nichtsdestoweniger stellt ein solcher Biosorptionsprozess eine interessante Alternative zur Gewinnung SE aus bisher ungenutzten Quellen dar. Um die ökonomische Bilanz zu verbessern, sollte man allerdings weitere Quellen suchen und das Verfahren an deren Gegebenheiten anpassen, sodass die Sorption möglichst effizient wird. Um die Kosten der Biomasseherstellung zu umgehen und die Gesamtbilanz zu verbessern, könnte man darüber hinaus für die Biosorption die Restbiomasse aus anderen Prozessen nutzen. Auch dies wurde im Rahmen des Projektes untersucht. Zwar waren die Sorptionskapazitäten der Restbiomasse des Moores von einer pharmazeutischen Firma niedriger als die eigenhergestellte Biomasse, sie bewegte sich jedoch immer noch im Bereich der Sorptionskapazitäten der besten Cyanobakterien und Grünalgen.

Das Mikroalgen-basierte Verfahren zur Gewinnung von SE aus verdünnten Lösungen ist aktuell aus der ökonomischen Sicht zu etablierten Verfahren nicht kompetitiv. Dies ist jedoch weitgehend durch den Preisverfall von SE am Weltmarkt zu erklären. Dieses Szenario ändert sich wenn man höherwertige Metalle wie Au und Pt betrachtet die aus industriellen Produktionsprozessen nicht wegzudenken sind. Da in diesem Projekt auch gezeigt werden konnte, dass Au und Pt absorbiert werden können, ist eine zukünftige Weiterentwicklung des Verfahrens im Hinblick auf diese Wertstoffe sicher ökonomisch und ökologisch sinnvoll.

10. Veröffentlichungen der Ergebnisse

10.1. Vorträge

- Heilmann, M.; Glemser, M. (2015 a): Geobiotechnologie: Innovative Verfahren zur Gewinnung Seltener Erden und anderer Wertmetalle aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption - Vorläufige Ergebnisse, Cluster-Bilanz-Workshop, 24. März, Augsburg
- Heilmann, M.; Jurkowski, W. (2015 b): Geobiotechnologie: Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen. Doktorandenworkshop, 30. November - 01. Dezember, Augsburg
- Jurkowski, W.; Heilmann, M. (2016 a): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption. Cluster-Bilanz-Workshop, 12. April, Augsburg
- Heilmann, M.; Jurkowski, W. (2016 b): Biosorption of Neodymium and Europium by Selected Photoautotrophic Species - Thermodynamics, Kinetics, Biosorption Mechanisms and Selectivity. Young Algaeneers Symposium, 23. - 25. April, Malta
- Buchholz, R.; Heilmann, M.; Brück, T.; Becker, A. (2016 c): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption. 1. Europäische Ressourcenkonferenz, 31. Mai - 02. Juni, München

- Jurkowski, W.; Heilmann. (2016 d): REE recovery from highly diluted solutions by microalgae based biosorption. Polish Geological Institute – National Research Institute, Szczecin, 05. Mai 2016.
- Heilmann, M. (2017): Biotechnological Production of Neodymium from Wastewaters. European Rare Earth Resources Conference, Kurzpräsentation zum Poster, 28. – 31. Mai, Santorini, Griechenland
- Heilmann, M. (2017): Smart Production of Rare Earths via Biosorption. Inorganic Chemistry Conference Erlangen, 5. – 8. September, Erlangen

10.2. Posterpräsentationen

- Heilmann, M.; Becker, A. M.; Buchholz, R.; Brück, T. (2015 a): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption. Poster zum Aushang im Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz, Februar/März, München
- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Becker, A. M.; Buchholz, R.; Brück, T. (2015 b): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption. Poster zum Aushang im Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz, Mai/Juni, München
- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Büttner, A.; Becker, A. M.; Brück, T.; Buchholz, R. (2015 c): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption. Zwischensymposium zum Projektverbund ForCYCLE: Rohstoffwende Bayern - Projektverbund ForCYCLE und Leitfaden Abfallvermeidung, 18. November, München
- Jurkowski, W.; Heilmann, M.; Becker, A. M.; Buchholz, R.; Brück, T. (2015 d): Mikroalgenbasierte Biosorption zur Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen. Bundesalgenstammtisch, DECHEMA, 07. - 08. September, Garching
- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Büttner, A.; Becker, A. M.; Brück, T.; Buchholz, R. (2016 a): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen durch mikroalgenbasierte Bioadsorption. 4. Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen, 17. - 18. Februar, Tutzing
- Jurkowski, W.; Heilmann, M.; Becker, A. M.; Brück, T.; Buchholz, R. (2016 b): REE recovery from highly diluted solutions by microalgae based biosorption: Species dependent selectivity. European Networks Conference on Algal and Plant Photosynthesis, 26. - 29. April, Malta
- Jurkowski, W.; Heilmann, M.; Becker, A. M.; Brück, T.; Buchholz, R. (2016 c): REE recovery from highly diluted solutions by biosorption. AlgaEurope Conference, 13. - 15. Dezember, Madrid
- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Becker, A. M.; Brück, T.; Buchholz, R. (2017): Gewinnung Seltener Erden aus hochverdünnten Lösungen. ForCYCLE Abschluss Symposium, 16. Februar, Augsburg
- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Buchholz, R.; Brück, T.; Becker, A., M. (2017): Biotechnological Production of Neodymium from Wastewaters. European Rare Earth Resources Conference, 28. – 31. Mai, Santorini, Griechenland

10.3. Publikationen

- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Buchholz, R.; Brück, T.; Becker, A. M. (2015): Biosorption of Neodymium by Selected Photoautotrophic and Heterotrophic Species. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 6, 4
- Jurkowski, W.; Heilmann, M.; Becker, A. M.; Brück, T. (2018): Isolation of rare earth metal binding cellular components identified by post-column terbium excitation spectroscopy. eingereicht bei *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Heilmann, M.; Jurkowski, W.; Buchholz, R.; Brück, T.; Becker, A. M. (2016): Recovery of rare earth elements from wastewaters by biosorption - a proof of principle and biosorption mechanisms. In Vorbereitung

11. Literaturverzeichnis

A. F. Hollemann; N. Wiberg (2007): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102nd ed. Berlin, New York: Walter de Gruyter.

Babel, Sandhya; Kurniawan, Tonni Agustiono (2003): Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. A review. In *Journal of Hazardous Materials* 97 (1), pp. 219–243. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00263-7.

Birungi, Z. S.; Chirwa, E. M. N. (2014): The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: Comparative analysis. In *Special Issue on Biosorption* 160 (0), pp. 43–51.

Bonilla-Petriciolet, Adrian; Mendoza-Castillo, Didilia Ileana; Reynel-Ávila, Hilda Elizabeth (2017): *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Cham: Springer International Publishing.

Bunzli, Jean-Claude G.; Piguet, Claude (2005): Taking advantage of luminescent lanthanide ions. In *Chemical Society reviews* 34 (12), pp. 1048–1077. DOI: 10.1039/b406082m.

C. Röhr (2011): *Chemie der Metalle*. Kap. 7.1: Vorlesung. Available online at http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_7_1.html, checked on 3/7/2018.

Davis, Ryan; Markham, Jennifer; Kinchin, Christopher; Grundl, Nicholas; Tan, Eric C.D.; Humbird, David (2016): Process Design and Economics for the Production of Algal Biomass. *Algal Biomass Production in Open Pond Systems and Processing Through Dewatering for Downstream Conversion*. DOI: 10.2172/1239893.

Davis, Thomas A.; Volesky, Bohumil; Mucci, Alfonso (2003): A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. In *Water Research* 37 (18), pp. 4311–4330. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00293-8.

Diniz, Vivian; Volesky, Bohumil (2005): Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. In *Water Research* 39 (1), pp. 239–247. DOI: 10.1016/j.watres.2004.09.009.

Eggert, Roderick; Wadia, Cyrus; Anderson, Corby; Bauer, Diana; Fields, Fletcher; Meinert, Lawrence; Taylor, Patrick (2016): Rare Earths. Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains. In *Annual Review of Environment and Resources* 41 (1), pp. 199–222. DOI: 10.1146/annurev-enviro-110615-085700.

Gadd, G. M. (1990): Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. In *Experientia* 46 (8), pp. 834–840. DOI: 10.1007/BF01935534.

Gisi, Sabino de; Lofrano, Giusy; Grassi, Mariangela; Notarnicola, Michele (2016): Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment. A review. In *Sustainable Materials and Technologies* 9, pp. 10–40. DOI: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.

He, Jinsong; Chen, J. Paul (2014): A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass. Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. In *Special Issue on Biosorption* 160, pp. 67–78. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.068.

Hosea, Michael; Greene, Benjamin; Mcpherson, Robert; Henzl, Michael; Dale Alexander, M.; Darnall, Dennis W. (1986): Accumulation of elemental gold on the alga *Chlorella vulgaris*. In *Inorganica Chimica Acta* 123 (3), pp. 161–165. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86339-2.

Humphries, Marc (2013): Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. In *CRS Report for Congress R41347*, pp. 1–27.

Iwanow, Melanie; Finkelmeyer, Jasmin; Soeldner, Anika; Kaiser, Manuela; Gaertner, Tobias; Sieber, Volker; König, Burkhard (2017): Preparation of supported Palladium Catalysts using Deep Eutectic Solvents. In *Chemistry-A European Journal*.

Jin, Hongyue; Park, Dan M.; Gupta, Mayank; Brewer, Aaron W.; Ho, Lewis; Singer, Suzanne L. et al. (2017): Techno-economic Assessment for Integrating Biosorption into Rare Earth Recovery Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (11), S. 10148–10155. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02147.

Klaus Bosecker (1997): Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. In *Microbiology Reviews* 20, pp. 591–604.

Li, Wen-kui; Lin, Piao; Dai, Sheng; Sun, Xiao-qi; Shen, Ying-lin (2018): Preparation of a mesocellular siliceous foam supported lanthanide-sensitive polymer for the selective adsorption of lanthanides. In *Dalton Trans* 47 (14), pp. 4840–4846. DOI: 10.1039/C7DT04255H.

Li, L. Zhi, Xiaosheng Yang (Ed.) (2014): China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. *European Rare Earth Resource Conference*.

Lynas Corp (2018): Half Year Results Highlights. H1 2018. Available online at <https://www.lynascorp.com/Shared%20Documents/Investors%20and%20media/Announcements%20and%20media/2018/180305%20Half%20Year%20Results%20Presentation%201777934.pdf>, updated on 3/5/2018, checked on 3/7/2018.

Mashkovtsev, Maxim; Botalov, Maxim; Smyshlyaev, Denis; Pajarre, Risto; Kangas, Petteri; Rychkov, Vladimir; Koukkari, Pertti (2016): Pilot-scale recovery of rare earths and scandium from phosphogypsum and uranium leachates. In *E3S Web of Conferences* 8. DOI: 10.1051/e3sconf/20160801026.

Merten, D.; Kothe, E.; Bchel, G. (2004a): Studies on Microbial Heavy Metal Retention from Uranium Mine Drainage Water with Special Emphasis on Rare Earth Elements. In *Mine Water and the Environment* 23 (1), pp. 34–43. DOI: 10.1007/s10230-004-0034-2.

Merten, Dirk; Kothe, Erika; Büchel, Georg (2004b): Studies on Microbial Heavy Metal Retention from Uranium Mine Drainage Water with Special Emphasis on Rare Earth Elements. In *Mine Water and the Environment* 23, pp. 34–43.

Minoda, Ayumi; Sawada, Hitomi; Suzuki, Sonoe; Miyashita, Shin-Ichi; Inagaki, Kazumi; Yamamoto, Takaiku; Tsuzuki, Mikio (2014): Recovery of rare earth elements from the sulfothermophilic

red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid. In *Applied microbiology and biotechnology*. DOI: 10.1007/s00253-014-6070-3.

Nagaiyar Krishnamurthy; Chiranjib Kumar Gupta; Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. (2005): *Extractive Metallurgy of Rare Earths // Extractive metallurgy of rare earths*. London: CRC press.

Northcote, D. H.; Goulding, K. J.; Horne, R. W. (1958): The chemical composition and structure of the cell wall of *Chlorella pyrenoidosa*. In *Biochem. J.* 70 (3), pp. 391–397. DOI: 10.1042/bj0700391.

Ogata, Takeshi; Narita, Hirokazu; Tanaka, Mikiya (2015): Rapid and selective recovery of heavy rare earths by using an adsorbent with diglycol amic acid group. In *Hydrometallurgy* 155, pp. 105–109. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.04.015.

Palmieri, Mauricio C.; Garcia, Oswaldo; Melnikov, Petr (2000): Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. In *Process Biochemistry* 36 (5), pp. 441–444. DOI: 10.1016/S0032-9592(00)00236-3.

Zeitschriftenaufsatz

Park J.H., Dan M.; Gupta, Mayank; Brewer, Aaron W.; Ho, Lewis; Singer, Suzanne L. et al. (2017): Techno-economic Assessment for Integrating Biosorption into Rare Earth Recovery Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (11), S. 10148–10155. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02147.

Roosen, Joris; van Roosendaal, Stijn; Borra, Chenna Rao; van Gerven, Tom; Mullens, Steven; Binnemans, Koen (2016): Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan-silica hybrid materials. *Green Chem* 18 (7), S. 2005–2013. DOI: 10.1039/C5GC02225H.

Schmidt, A. (1967): Eine spektrophotometrische Simultanbestimmung von Thorium und Seltenen Erden mit Xylenorange. In *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 229 (4), p. 293.

Sinha, Rachna; Chauhan, Garima; Singh, Azad; Kumar, Arinjay; Acharya, Sanigdha (2018): A novel eco-friendly hybrid approach for recovery and reuse of copper from electronic waste. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (1), pp. 1053–1061. DOI: 10.1016/j.jece.2018.01.030.

Sommer, L. (1968): Xylenorange (I) als Indikator bei der chelatometrischen Bestimmung von Seltenen Erden (S.E.) sowie deren spektralphotometrische Bestimmung. In *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 237 (3), p. 215.

Tobias Rubner, Ioanna Hariskos (2015): Investigation of Cell Growth and Chlorophyll a Content of the Coccolithophorid Alga *Emiliania huxleyi* by Using Simple Bench-Top Flow Cytometry. In *J Bioprocess Biotech* 05 (06). DOI: 10.4172/2155-9821.1000234.

Volesky, Bohumil (1990): *Biosorption of heavy metals*: CRC press.

Wang, Liangshi; Huang, Xiaowei; Yu, Ying; Zhao, Longsheng; Wang, Chunmei; Feng, Zongyu et al. (2017): Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China. In *Journal of Cleaner Production* 165, pp. 231–242. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.107.

12. Anhang

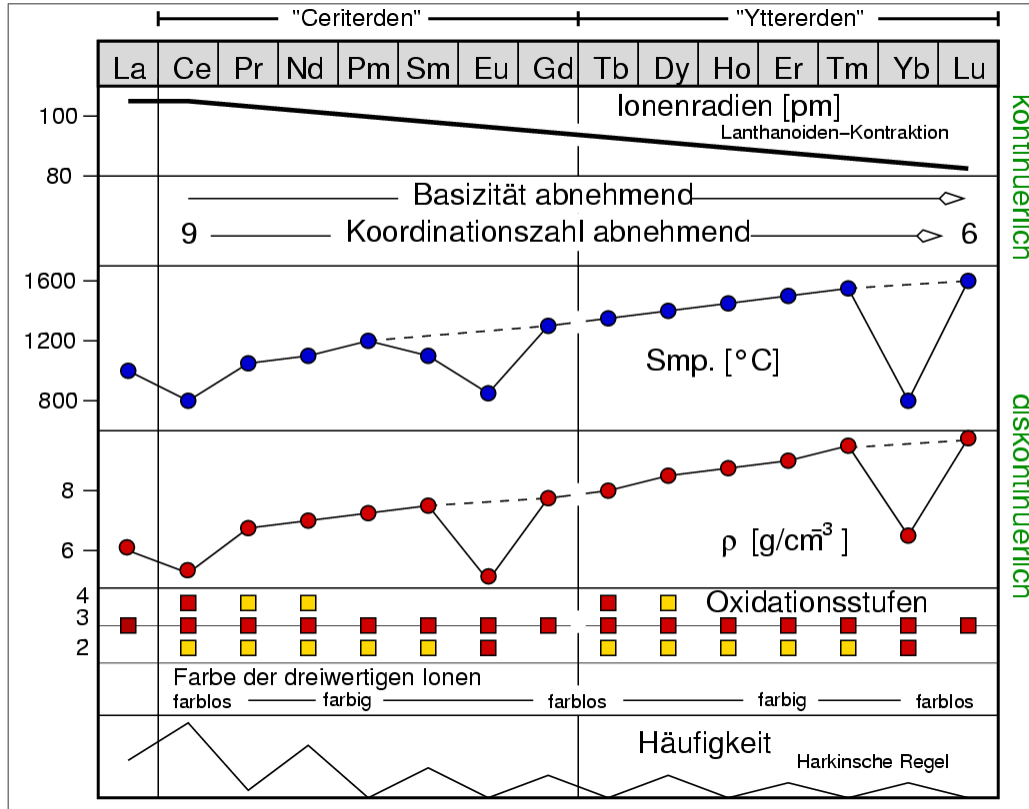


Diagramm 1: Charakteristische Eigenschaften der Lanthanide (C. Röhr 2011)

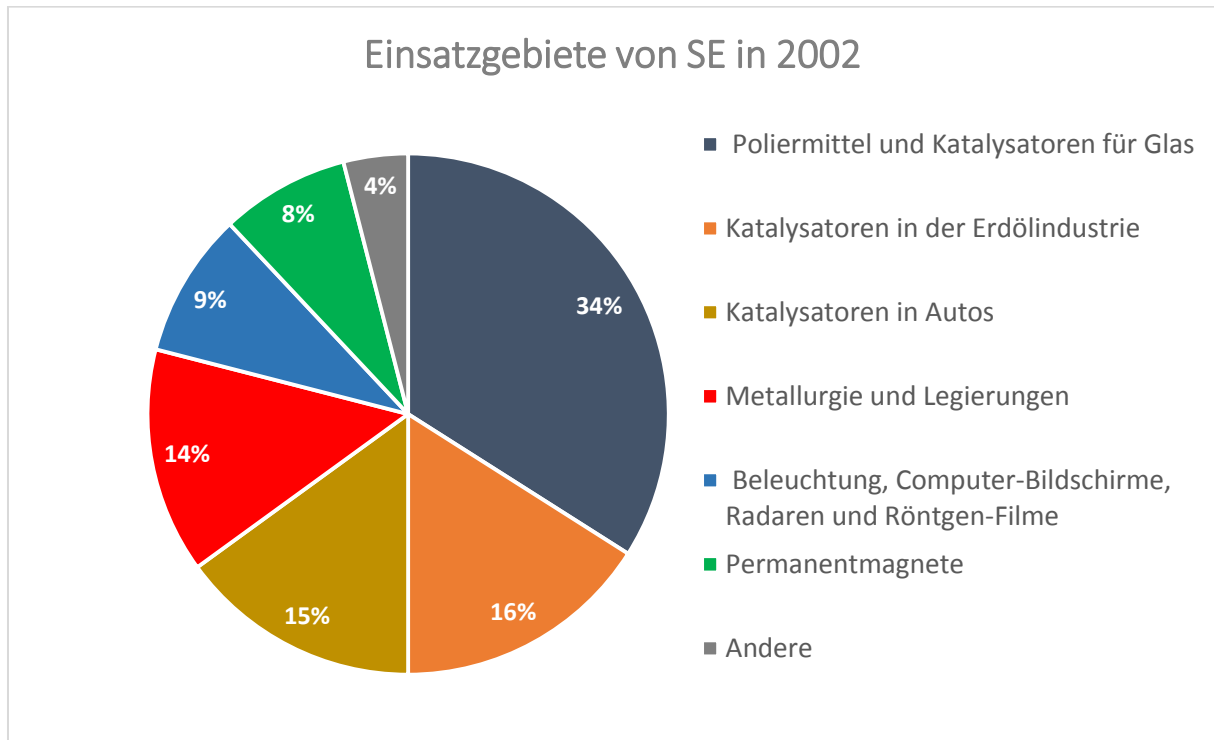


Diagramm 2. Einsatzgebiete der SE nach Branchen im Jahr 2002 nach (Nagaiyar Krishnamurthy *et al.* 2005)

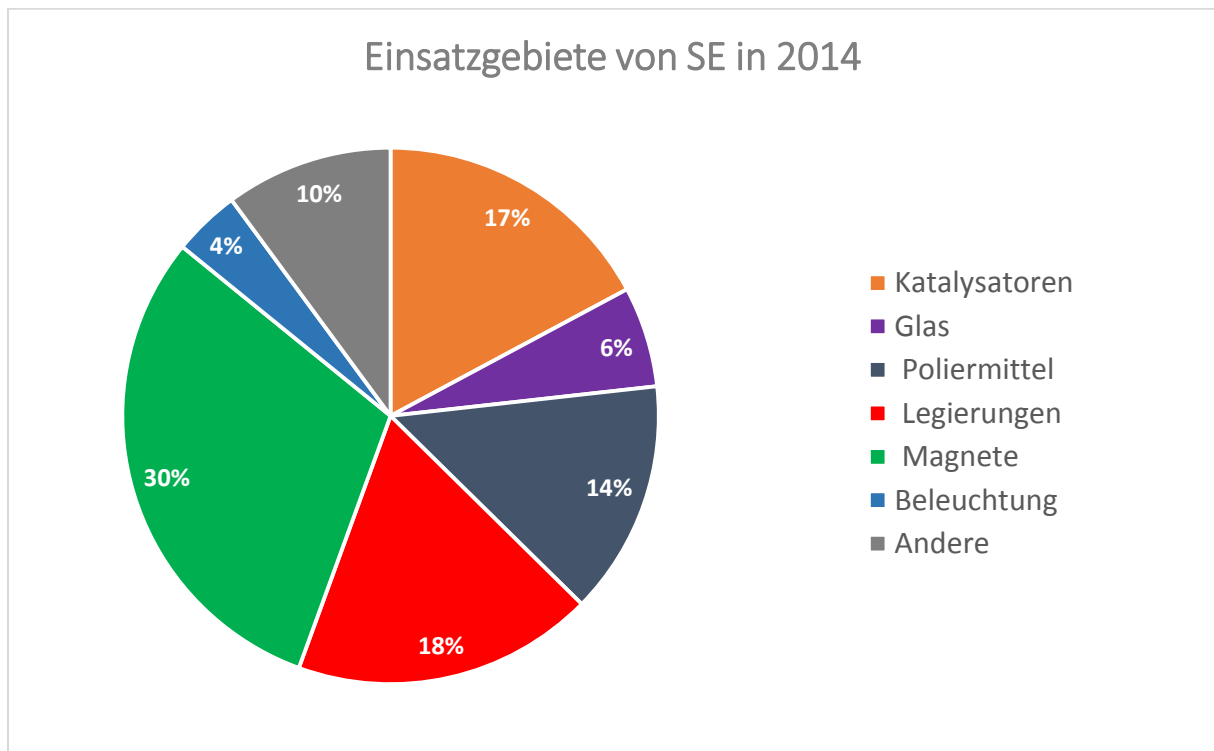


Diagramm 3. Einsatzgebiete der SE nach Branchen im Jahr 2014 nach (Eggert *et al.* 2016)

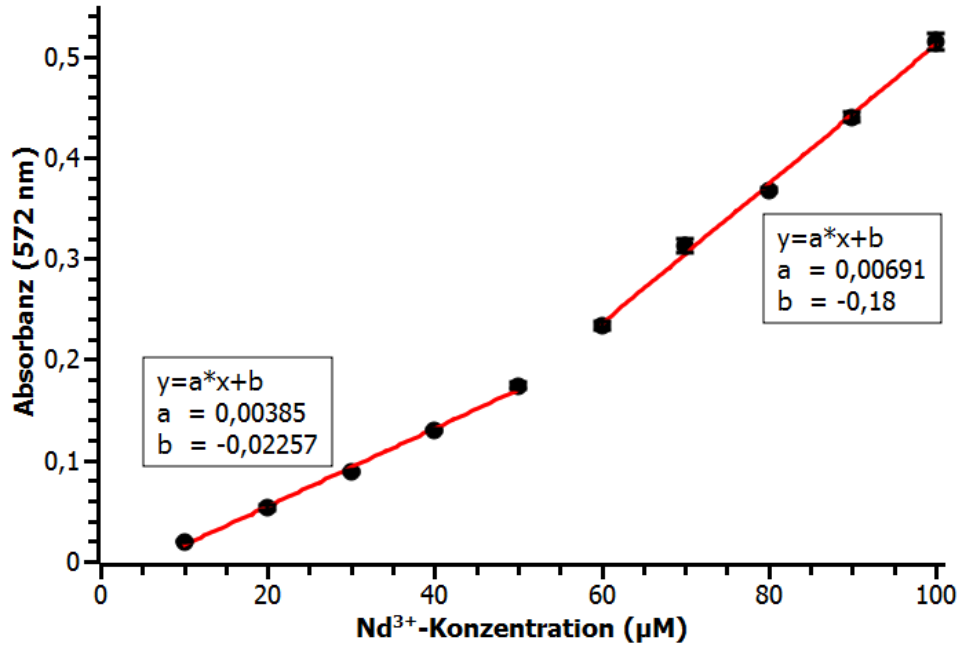


Diagramm 4. Kalibrierkurve von Nd^{3+} (10 – 100 μM) mittels Xylenolorange (200 μM) UV/Vis-spektrometrische Messung der Absorbanz bei 572 nm ($n = 3$).

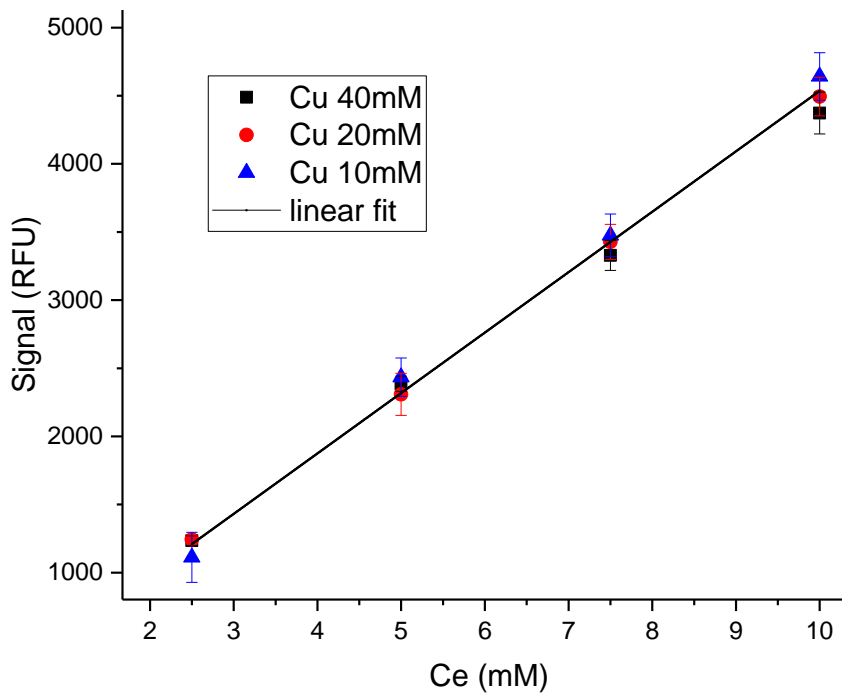


Diagramm 5: Vergleich der gemessenen Ce-Konzentrationen bei unterschiedlichen Cu-Konzentrationen in der Probe. Gezeigt ist der Messbereich für die Selektivitätsbestimmung.

Cer (µM)	Probe 1	Probe 2	Sample 3	Mittelwert	Standardabweichung
33,3	21128	19953	21513	20865	812
16,7	10650	9845	10420	10305	414
8,3	5405	5530	4893	5276	338
3,3	2262	2902	2730	2631	331
0,8	610	645	659	638	25,6
0	196	201	179	192	11,64531

Tabelle 4. Qualitätstest der Ce-Bestimmungsmethode nahe der Bestimmungsgrenze (LOD) mit Triplikaten bekannter Konzentration.

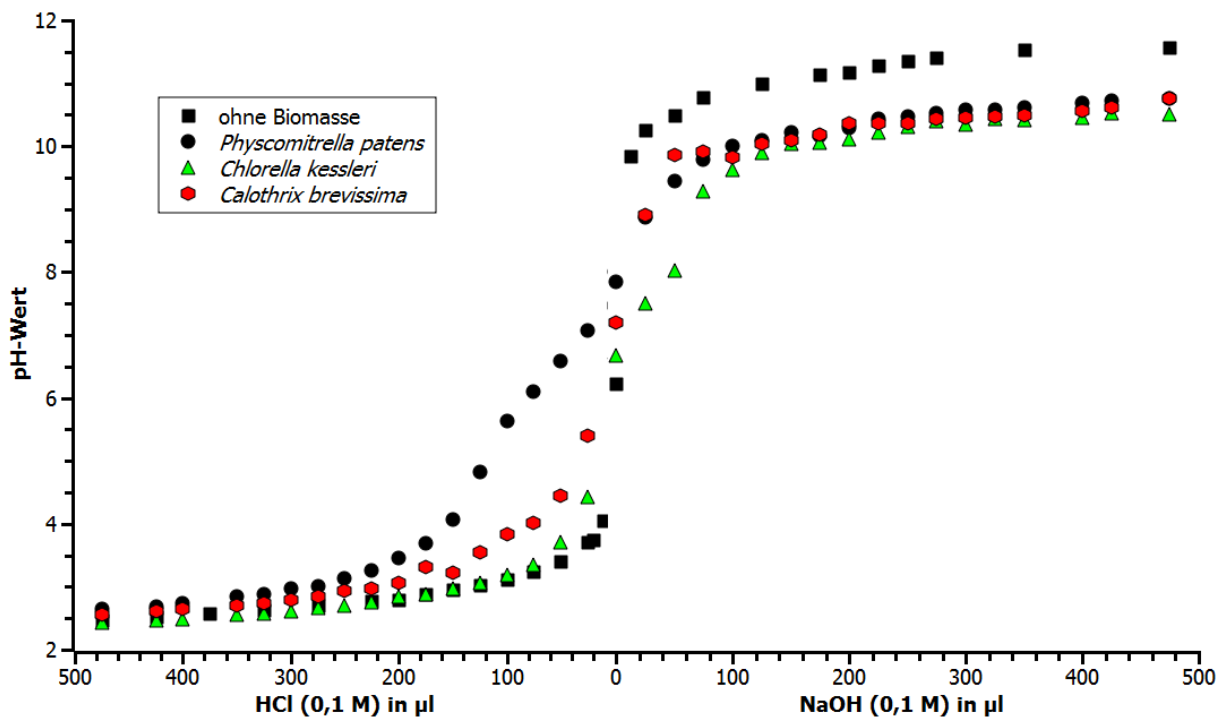


Diagramm 8. Säure-Base-Titrationskurven von *P. patens*, *C. kessleri* und *C. brevissima* (je 10 mg) in NaCl-Matrix (1 mM, 10 ml) und Zugabe von HCl/NaOH (je 0,1 M, 25 – 475 µL), n = 1.

Tabelle 7. Aus den Titrationskurven in Diagramm 3 berechnete pKa-Werte und deren zugehörige funktionelle Gruppen, berechnet mit ProtoFit 2.1, einem frei zugänglichen Softwaretool zur Simulation von Titrationskurven.

	<i>P. patens</i>	<i>C. kessleri</i>	<i>C. brevissima</i>	
$Q_{\max, \text{Nd}}$ (mmol*g ⁻¹)	0,75	0,37	0,47	
$Q_{\max, \text{Eu}}$ (mmol*g ⁻¹)	0,48	< LOQ	0,33	
pK _{a1}	4,3	4,8	4,2	Carboxylgruppe
pK _{a2}	11,0	10,4	11,3	α-Aminogruppe/ phenolisches OH
pK _{a3}	6,3	6,3	/	Phosphat-/ Hydroxylgruppe
pK _{a4}	5,5	8,3	/	Carboxyl-/ Hydroxylgruppe

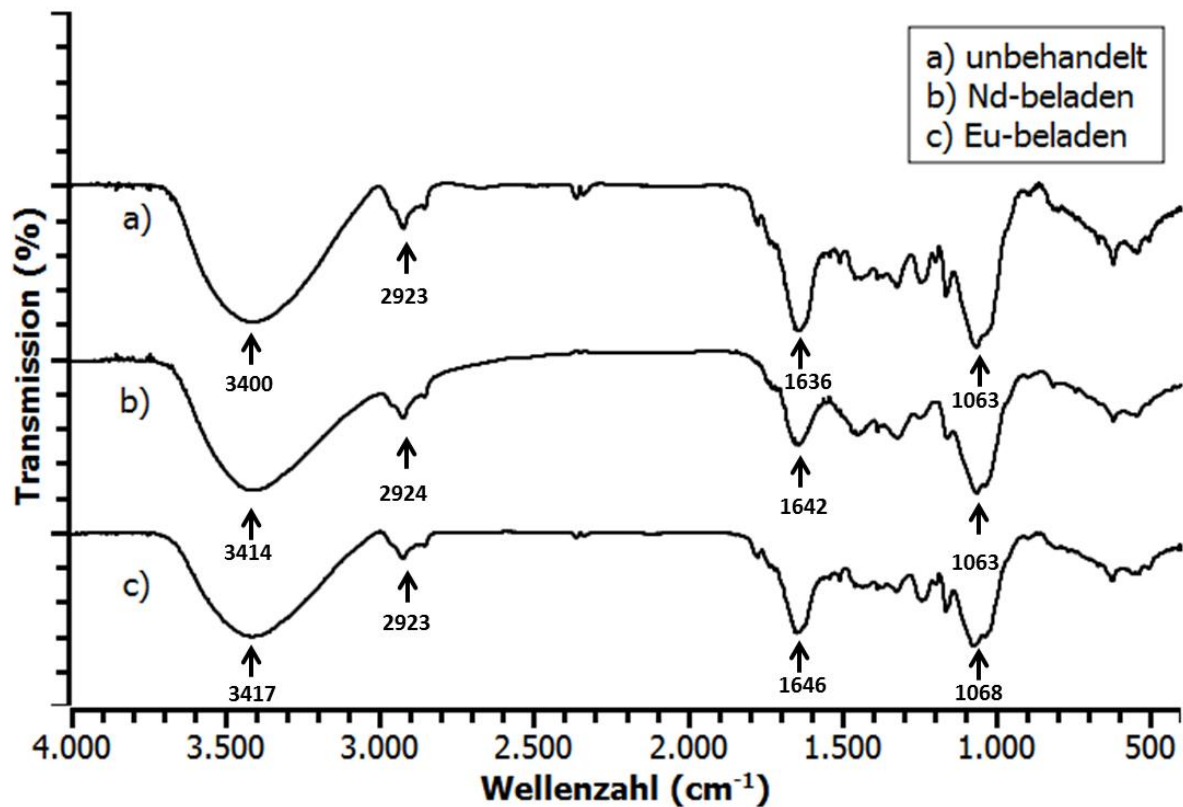


Diagramm 9. FT-IR-Spektrum von un behandelter lyophilisierter Biomasse von *P. patens* und nach Nd- und Eu-Beladung. Es sind jeweils die 4 Hauptpeaks indiziert.

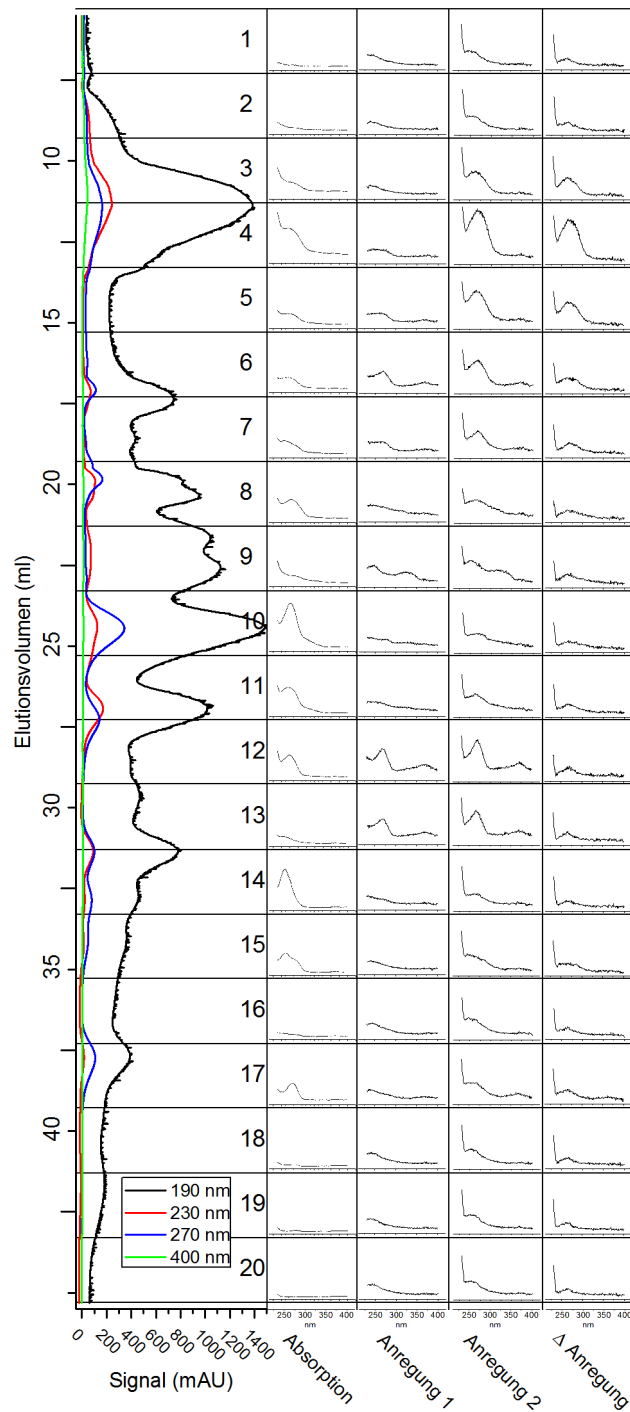


Diagramm 10. Chromatogramm eines Rohextraktes aus *C. brevisissima* mit fraktioneller Spektroskopie, getrennt mittels einer Größenausschlußsäule (Superdex-75 10/300 GL). Probenvolumen: 500 μ l, $F = 0.5 \text{ mL min}^{-1}$, 10 °C. UV Detektoren eingestellt auf 190, 230, 270 und 400 nm. Spektren von links: UV-Absorption, Hintergrund der Anregung (1) ohne Tb, Anregung (2) mit Tb, Anregungsspektrum mit abgezogenem Hintergrund. Alle Anregungsspektren aufgenommen für 545 nm Emission.

Tabelle 8. Von den FT-IR-Aufnahmen abgeleitete Hauptpeaks mit deren Wellenzahlen (in cm^{-1}) von unbeladener und Nd- bzw. Eu-beladener lyophilisierter Biomasse.

	<i>P. patens</i>	unbeladen	Nd-beladen	Eu-beladen
1	-C-O/ -COOH	1063	1063	1068
2	-C=O	1636	1642	1646
3	-CH	2923	2924	2923
4	-CHOH/ -NH ₂	3400	3414	3417
	<i>C. kessleri</i>			
1	-C-O/ -COOH	1042	1041	1043
2	-C=O	1653	1653	1653
3	-CH	2923	2922	2922
4	-CHOH/ -NH ₂	3429	3428	3447
	<i>C. brevissima</i>			
1	-C-O/ -COOH	1080	1035	1039
2	-C=O	1636	1653	1653
3	-CH	2919	2919	2921
4	-CHOH/ -NH ₂	3450	3430	3436

Tabelle 8. Konzentrationen (in $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) verschiedener Metalle (Nd, Eu, Fe, Pb) dreier verschiedener Elektroschrottproben nach Solubilisierung in Königswasser und in dem Tiefen Eutektikum Cholinchlorid/L-(+)-Milchsäure (molares Verhältnis 1:2).

			Nd		Eu	Fe		Pb	
			Konzentration c/SD ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
			c	SD	c	c	SD	c	SD
Elektroschrott	A	Kö.Wa.	2,0	0,4	< LOD	130	8	29	1
		DES	1,9	0,3	< LOD	174	12	19	1
	B	Kö.Wa.	1,8	0,7	< LOD	142	47	43	14
		DES	< LOD		< LOD	124	14	17	6
	C	Kö.Wa.	1,6	0,6	< LOD	101	0,2	11	1
		DES	< LOD		< LOD	130	34	8,5	0,4

Tabelle 9. Teil 1 der Analysenergebnisse der Realproben aus Kasachstan.

OZ	MW (g/mol)	Element	Probe 1		Probe 2	
			Kasachstan	ICP-MS	Kasachstan	ICP-MS
			Konzentration (mg/L)		Konzentration (mg/L)	
3	7	Li	0,03	0,05	0,56	0,96
4	9	Be	0,4445	*	0,2213	
5	11	B	0,8124	1,1	0,6223	0,73
11	23	Na	3513,0	2800,0	2892,0	2600,0
12	24	Mg	297,0	250,0	1524,0	1400,0
13	27	Al	99,0	94,0	1497,0	1600,0
14	28	Si	119,0	110,0	31,0	< 50,0
19	39	K	59,0	38,0	1001,0	830,0
20	44	Ca	428,0	370,0	430,0	410,0
22	48	Ti	5,861	6,3	0,0319	1,1
23	51	V	331,0	330,0	7,0	5,3
24	52	Cr	4,203	4,8	2,25	2,7
25	55	Mn	723,0	700,0	111,0	110,0
26	56	Fe	311,0	330,0	41,0	38,0
27	59	Co	0,0706	0,065	3,365	4,1
28	60	Ni	0,599	0,68	69,37	68
29	63	Cu		0,76		100
30	66	Zn	4,0	4,6	247,0	240,0
33	75	As	2,291**	0,26	0	0,018
34	78	Se	0,3381	0,042	2,253	2,1
37	85	Rb	0,6139	0,17	3,031	0,7
38	88	Sr	3,648	2,5	4,304	2,8
41	93	Nb	39,37		0,9819	
42	95	Mo	0,2781	0,32	0,0764	0,097
47	107	Ag		< 5,0		< 5,0
48	111	Cd		0,043		6,2
50	118	Sn		< 5,0		< 5,0
56	137	Ba		0,074		0,032
73	181	Ta	9,824		0,2819	
81	205	Tl		< 5,0		0,018
82	208	Pb	0,1244	0,096	0,5393	0,013
90	232	Th		0,036		0,005
92	238	U		0,33		3,2
57	139	La	0	0,068	0	0,022
58	140	Ce	0	0,11	0,06	0,067
59	141	Pr	0,1732	0,013	0,0338	0,03

60	146	Nd	0,5171	0,052	0,2998	0,18
62	147	Sm	0	0,012	0,1987	0,22
63	153	Eu	0,8522	< 5,0	0,0989	0,079
64	157	Gd	0,2449	0,015	0,6672	0,57
65	159	Tb	0	< 5,0	0,1061	0,1
66	163	Dy		0,014		0,68
67	165	Ho	0	< 5,0	0,1558	0,16
68	166	Er	0,0268	0,009	0,4939	0,47
69	169	Tm	0	< 5,0	0,0727	0,065
70	172	Yb	1,199	0,008	0,4671	0,39
71	175	Lu	0,706	< 5,0	0,801	0,068
21	45	Sc	0,0846	0,32	0,0248	0,33
39	89	Y	0,1183	0,098	6,667	8,1

Tabelle 10. Teil 2 der Analysenergebnisse der Realproben aus Kasachstan.

OZ	MW (g/mol)	Element	Probe 3		Probe 4	
			Kasachstan	ICP-MS	Kasachstan	ICP-MS
			Konzentration (mg/L)		Konzentration (mg/L)	
3	7	Li	0,1564	0,18	0,2551	0,2
4	9	Be	0,1418		0,194	
5	11	B	2,353	2,6	2,73	2,5
11	23	Na	260,0	210,0	290,0	210,0
12	24	Mg	699,0	520,0	773,0	550,0
13	27	Al	249,0	230,0	280,0	240,0
14	28	Si	303,0	240,0	302,0	240,0
19	39	K	339,0	240,0	401,0	240,0
20	44	Ca	2096,0	1500,0	1969,0	1500,0
22	48	Ti	0,0425	3,7	0,1312	3,5
23	51	V	0,0	1,3	0,0	1,3
24	52	Cr	0,85	0,86	1,206	1,0
25	55	Mn	36,0	1,7	37,0	33,0
26	56	Fe	71,0	65,0	109,0	97,0
27	59	Co	0,099	0,10	0,1236	0,11
28	60	Ni	0,806	0,87	1,044	0,91
29	63	Cu		0,34		0,34
30	66	Zn	3,0	3,6	5,0	3,60
33	75	As	5,106	4,40	4,682	3,90
34	78	Se	0	0,024	0	0,029
37	85	Rb	1,738	0,53	1,084	0,50
38	88	Sr	25,71	14	26,82	15,00

41	93	Nb	0,1652		0,2093	
42	95	Mo	0,0575	0,076	0,0562	0,077
47	107	Ag		< 5,0		< 5,0
48	111	Cd		0,023		0,021
50	118	Sn		< 5,0		< 5,0
56	137	Ba		0,059		0,07
73	181	Ta	0,06		0,08	
81	205	Tl		<5,0		< 5,0
82	208	Pb	0	0,0098	0	< 5,0
90	232	Th		0,009		
92	238	U		0,39		0,42
57	139	La	0,5826	0,53	0,7764	0,70
58	140	Ce	0,3834	0,35	0,5375	0,48
59	141	Pr	0,0601	0,07	0,045	0,097
60	146	Nd	0,3854	0,35	0,575	0,48
62	147	Sm	0,0484	0,067	0,0105	0,095
63	153	Eu	0,0163	0,017	0,018	0,023
64	157	Gd	0,127	0,11	0,1821	0,15
65	159	Tb	0,0223	0,015	0,0292	0,02
66	163	Dy		0,093		0,12
67	165	Ho	0,0232	0,023	0,0314	0,03
68	166	Er	0,0688	0,069	0,0941	0,089
69	169	Tm	0	0,009	0	0,011
70	172	Yb	0,0554	0,048	0,0745	0,063
71	175	Lu	0,0106	0,007	0	0,01
21	45	Sc	0,0436	0,27	0,0557	0,29
39	89	Y	1,388	1,3	1,816	1,6

* leere Felder wurden nicht gemessen

** Werte in **fetter Schrift** weichen deutliche voneinander ab!

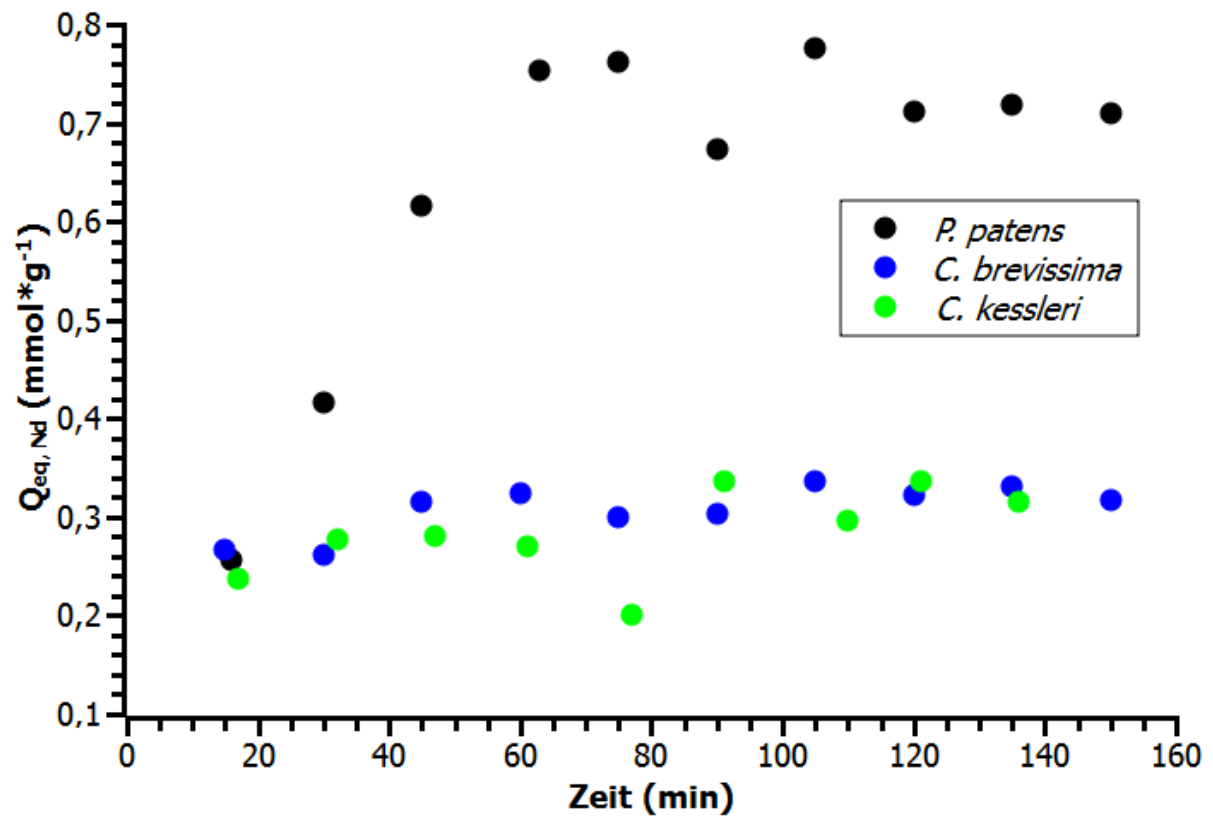


Diagramm 13. Zeitlicher Verlauf der Einstellung der Gleichgewichtssorptionskapazität ($Q_{eq, Nd}$) bezüglich Neodym von *P. patens*, *C. kessleri* und *C. brevisissima* über einen Zeitraum von 150 min ($n = 1$).

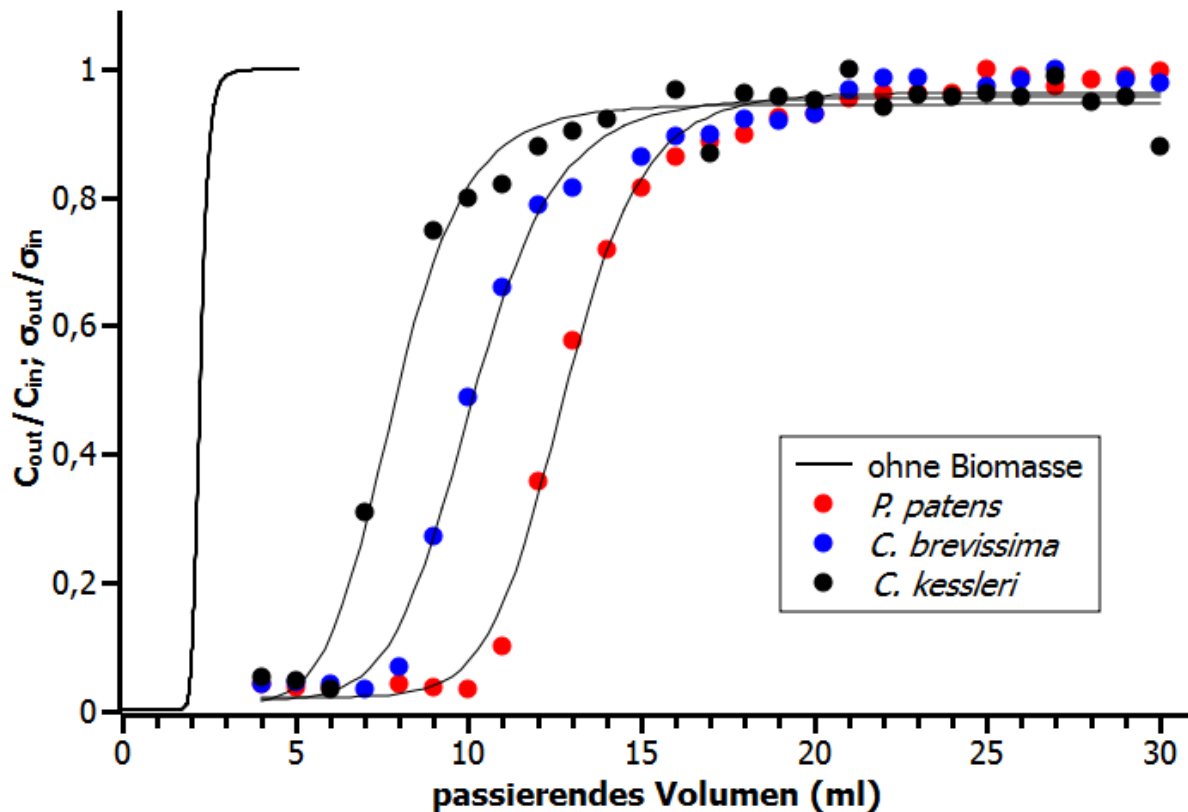


Diagramm 16. Durchbruchkurve unter Verwendung verschiedener Spezies an Biomasse. *P. patens*, *C. brevissima*, *C. kessleri*: je 10 mg Trockenmasse, Nd: 0,2 mM, Flussrate: 1 mL*min⁻¹, Totvolumen: 2,3 ml, n = 1.

Tabelle 11. Aus Diagramm 10 berechnete Werte für die Sorptionskapazität bei 30 % der Ausgangskonzentration im Auslauf (Q_{30 %}) im Vergleich zum Sorptionsmaximum aus dem Screening (Q_{max, stat.}) und der jeweilige Anteil von Q_{30 %} an Q_{max, stat.} (Rate Q_{max, stat.}).

Spezies	Q _{max, stat.} (mmol*g ⁻¹)	Q _{30 %} (mmol*g ⁻¹)	Rate Q _{max, stat.} (%)
<i>P. patens</i>	0,75	0,24	32
<i>C. brevissima</i>	0,47	0,16	34
<i>C. kessleri</i>	0,37	0,12	32,4

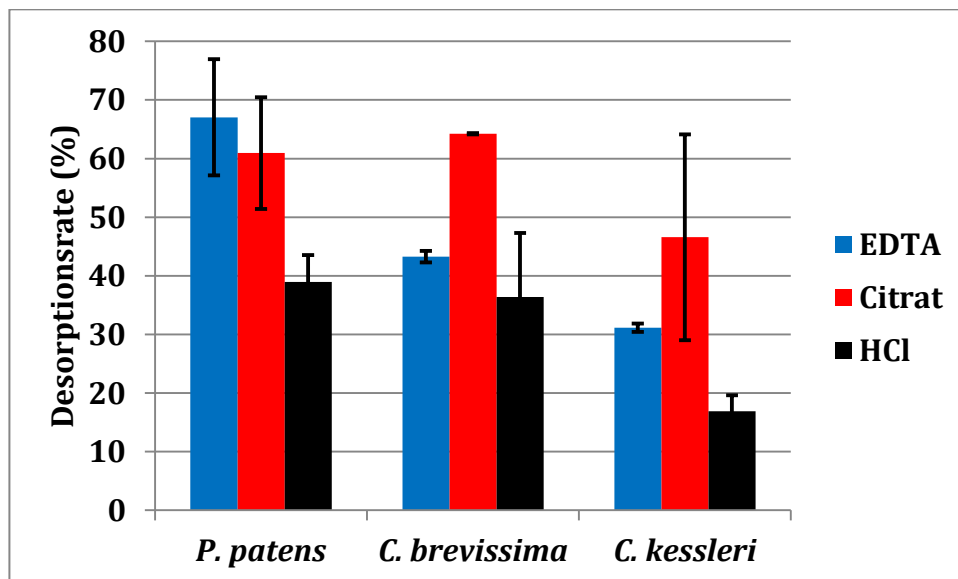


Diagramm 17. *C. brevissima* und *C. kessleri* je ca. 20 mg; *P. patens* je ca. 10 mg; gewaschen (H_2O_R) und vollständig mit Nd (0,2 mM) beladen. Nach einem weiteren Waschschrift (H_2O_R) wurde mit EDTA (50 ml, 200 μ M), Citrat (50 ml, 400 μ M) oder HCl (50 ml, 0,1 M) desorbiert und via AAS analysiert (n = 3).

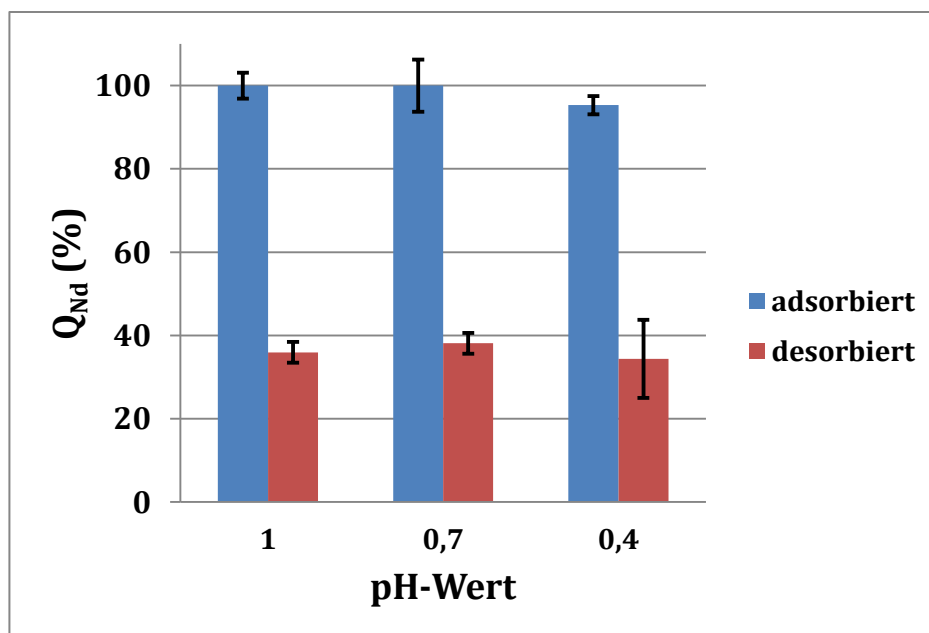


Diagramm 18. Versuch zur Optimierung der Desorption von *P. patens* (je 10 mg) durch Herabsetzen des pH-Wertes von pH 1 über pH 0,7 zu pH 0,4, normiert auf die jeweilige maximale Beladung (n = 3).

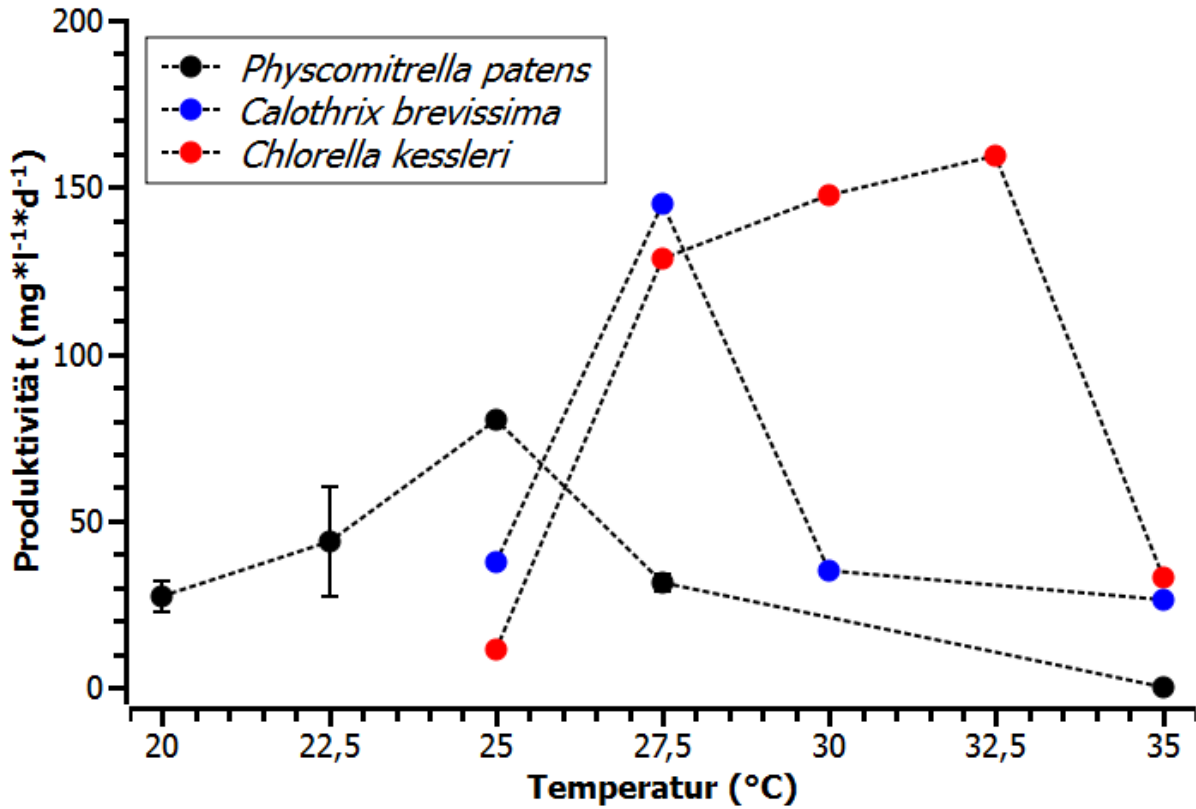


Diagramm 19. Produktivitäten aus der Temperaturoptimierung im Bereich von 20 – 35 °C.

Tabelle 13. Temperaturoptimierung und zugehörige Produktivitäten nach 14-tägiger Kultivierung im PSM.

Spezies	opt. Temperatur (°C)	Produktivität ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
<i>P. patens</i>	25,0	80
<i>C. kessleri</i>	32,5	159
<i>C. brevissima</i>	27,5	145

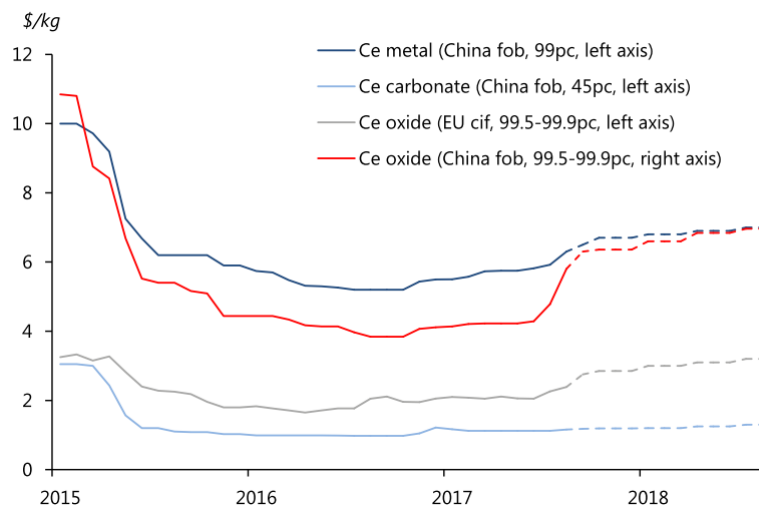


Diagramm 20. Preisentwicklung von Ce ((nach: Argus Media Group, Rare Earth Monthly Outlook, 09. 2017)

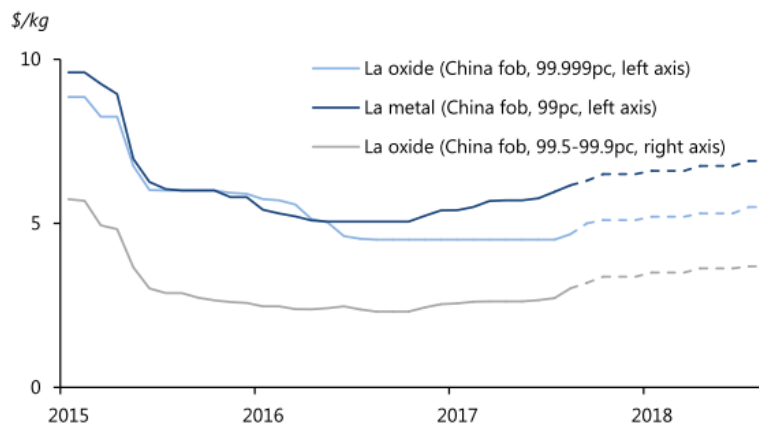


Diagramm 21. Preisentwicklung von La ((nach: Argus Media Group, Rare Earth Monthly Outlook, 09. 2017)

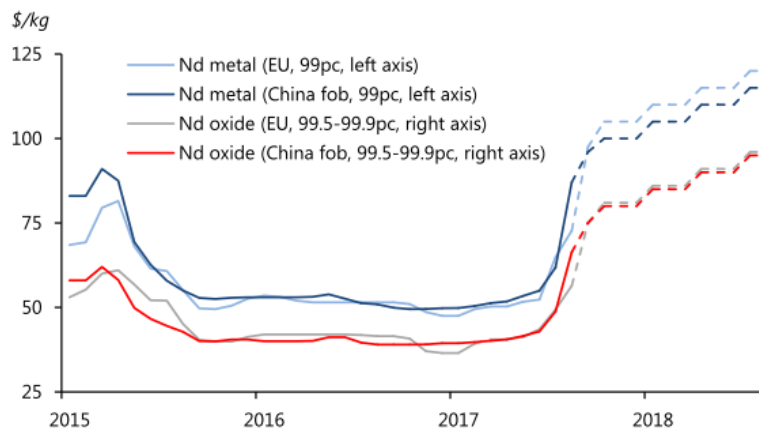


Diagramm 22. Preisentwicklung von Nd ((nach: Argus Media Group, Rare Earth Monthly Outlook, 09. 2017)

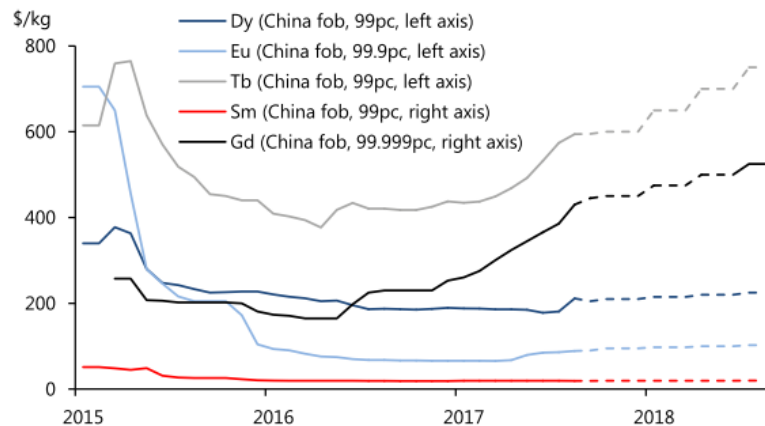


Diagramm 23. Preisentwicklung von Dy, Eu, Tb, Sm, Gd ((nach: Argus Media Group, Rare Earth Monthly Outlook, 09. 2017)

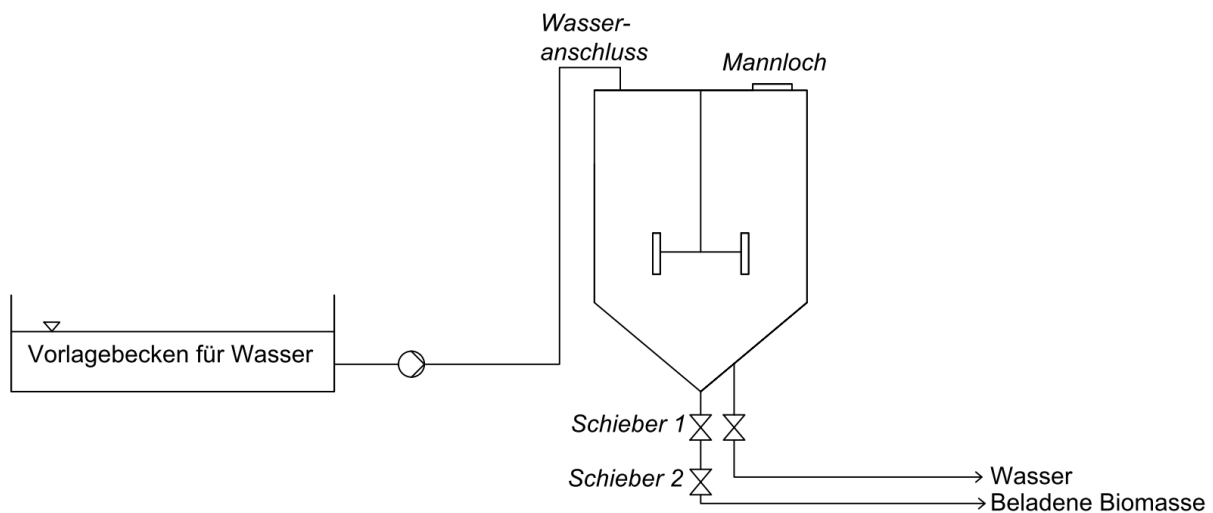


Diagramm 24. Schematischer Aufbau der Satz-Biosorptionsanlage.

Verarbeitungsschritte benötigte für die Vorgeschlagene Biosorptionsanlage

1. Schließen der beiden Schieber am Auslauf des Rührkessels
2. Befüllung mit Wasser mittels Pumpe von oben durch einen dafür vorgesehenen Anschluss (angeschweißte Perrot-Kupplung) - 5 min
3. Dosierung der Biomasse über eine Förderschnecke in den Kesseln durch ein oben angeordnetes Mannloch dosiert
4. Biosorption unter Rühren - 40 min
5. Öffnen des Schieber 1
6. Sedimentation der Biomasse mit sorbierten SE - 10 min
7. Schließen des Schieber 1 um das Mitreisen der Biomasse bei der Entleerung des Rührkessels zu verhindern
8. Entleerung des Wassers aus dem Kessel (über die Schwerkraft oder Pumpe am dafür vorgesehenen Ventil an der Seite des Rührkessels) - 5 min
9. Entnahme der Biomasse durch öffnen des unteren Schiebers 2 - 1 min
10. Abspülen der eventuell noch haftenden Biomasse im konischen Teil des Rührkessels (durch das Mannloch in das Rohr)
11. Verschließen alle Schieber