

**Einsatz von cellulose- und stärkehaltigen Naturstoffen zur
Abwasserreinigung**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Andreas Scope

geboren am 12. Juli 1974 in Freiberg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Georg Härtel, Freiberg
Prof. Dr.-Ing. habil. Gert Grabbert, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Heinze, Jena

Tag der Verleihung: 1. März 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Ökologische und toxikologische Relevanz von Schwermetallen	3
2.2	Schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen	6
2.3	Stand der Technik auf dem Gebiet der Schwermetall- und Organikaentfernung aus Abwässern	9
2.3.1	Verfahren zur Schwermetalleliminierung	9
2.3.2	Verfahren zur Entfernung von organischen Verbindungen aus Wässern	13
2.4	Natürliche Sorbentien	17
2.4.1	Bioakkumulation und Biosorption	17
2.4.2	Bindungsmechanismen an der Naturstoffoberfläche	18
2.4.2.1	Ionenaustausch	18
2.4.2.2	Adsorption	19
2.4.2.3	Sonstige Bindungsmechanismen	21
2.4.3	Gleichgewichts- und Kinetikverhalten bei der Schadstoffbindung . .	22
2.4.3.1	Isothermengleichungen	23
2.4.3.2	Sorptionskinetik	26
2.4.4	Aus der Literatur bekannte Anwendungen von Biosorbentien	29
2.4.4.1	Biosorption einzelner Schwermetallionen	30
2.4.4.2	Sorptionsverfahren zur Aufnahme mehrerer konkurrierender Metallionen	32
2.4.4.3	Biomaterialien zur Bindung von organischen Verbindungen und Farbstoffen	34
2.4.4.4	Mögliche Ausführungen von technischen Sorptionsverfahren	35
2.4.4.5	Kommerzielle Biosorptionsverfahren	37
2.4.5	Cellulose- und Stärkederivate als Sorbentien	38
2.4.5.1	Chemische Struktur von Cellulose und Stärke	38

2.4.5.2	Sorptionseignung von Cellulose- und Stärkeprodukten im nativen Zustand	40
2.4.5.3	Möglichkeiten der Modifizierung der Cellulosestruktur zur verbesserten Schadstoffbindung	42
3	Methoden und Materialien	45
3.1	Spektrum der untersuchten Naturstoffe	45
3.1.1	Kriterien zur Auswahl der nachwachsenden Rohstoffe	45
3.1.2	Chemische Modifizierung der cellulosehaltigen Stoffe	47
3.1.2.1	Einfache Phosphorylierung	47
3.1.2.2	Zweifache Phosphorylierung	48
3.1.2.3	Sulfatierung	49
3.1.3	Methoden zur Charakterisierung der Naturstoffe	49
3.2	Durchführung der Batch- und Durchbruchversuche	51
3.2.1	Durchführung der Batchversuche	51
3.2.2	Durchführung der Durchbruchversuche	51
3.2.3	Eingesetzte Modelllösungen und Realwässer	52
3.2.3.1	Modelllösungen	52
3.2.3.2	Reale Wässer	54
3.3	Analysenmethoden	54
4	Versuchsergebnisse und Diskussion	56
4.1	Charakterisierung der untersuchten Naturstoffe	56
4.1.1	Spezifische Oberfläche, Partikelgröße und Löslichkeit	56
4.1.2	Oberflächeneigenschaften der natürlichen Substanzen	59
4.1.3	Eigenschaften der chemisch modifizierten Naturstoffe	61
4.1.3.1	Beobachtungen während der Modifizierungsreaktionen	61
4.1.3.2	Analytische Bestimmung des Derivatisierungserfolges	63
4.2	Ergebnisse der Versuche im Batchverfahren	68
4.2.1	Untersuchungen zur Sorptionskinetik	68
4.2.2	Vergleich der Beladungskapazitäten von nativen nachwachsenden Rohstoffen	72
4.2.3	Gegenüberstellung des Sorptionsverhaltens von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturstoffen	78
4.2.4	Sorptionsisothermen	83
4.2.5	Betrachtungen zur Konkurrenzsorption	86
4.2.6	Einfluss der Partikelgröße auf das Sorptionsergebnis	89

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
4.2.7 Einsatz von Naturstoffkombinationen	91
4.3 Ergebnisse der Durchbruchversuche	96
4.4 Versuche mit realen Prozess-, Ab- und Grundwässern	101
4.5 Fehlerbetrachtung	107
5 Fazit	109
5.1 Zusammenfassung	109
5.2 Ausblick	111
Anhang	113
Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	116
Abbildungsverzeichnis	119
Tabellenverzeichnis	123
Literaturverzeichnis	125

Kapitel 1

Einleitung

Das Wasser, die Grundlage sämtlichen Lebens auf der Erde, ist immer stärkeren Gefährdungen durch menschliche Aktivitäten ausgesetzt. Neben dem allgemeinen Klimawandel werden Wasserknappheit und Wasserverschmutzung laut UNEP die größten Probleme der Menschheit für das 21. Jahrhundert sein [1].

Ein zunehmendes Umweltproblem stellen komplex belastete Abwässer dar, also Wässer, die eine Vielzahl von umweltschädlichen Inhaltsstoffen besitzen. In der Praxis treten zum Beispiel häufig Abwässer auf, die gleichzeitig toxische Schwermetalle und schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen enthalten. Solche Problemabwässer sind Deponiesickerwässer und Bergbauwässer (z.B. aus der Freiburger Region). Aber auch landwirtschaftliche und spezielle industrielle Abwässer (z.B. aus der Galvanikindustrie) weisen oft eine solche Charakteristik auf.

Der Gesetzgeber fordert mit rechtlichen und finanziellen Instrumentarien die Reinigung von Abwässern, um die Belastung der Oberflächen- und Grundwässer zu minimieren. Zur Behandlung komplex belasteter Abwässer sind unter Einsatz herkömmlicher Wasserreinigungstechnologien mehrere Verfahrensschritte nötig. So erfolgt die Entfernung von organischen Verbindungen zum Beispiel durch Adsorption an Aktivkohle, die Schwermetalleeliminierung durch Ionenaustausch oder durch Fällung.

Für den oft auftretenden Anwendungsfall eines in relativ geringen Mengen anfallenden und mäßig bis gering belasteten Abwassers, das jedoch zur Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte einer Reinigung unterzogen werden muss, erscheinen Kosten und Aufwand für eine klassische, mehrstufige Wasserbehandlungsanlage meist zu hoch. Für diesen Zweck wäre ein kostengünstiges und einfach zu handhabendes Sorbens wünschenswert, das zur gleichzeitigen Bindung von Schwermetallen sowie von organischen Verbindungen in der Lage ist.

Ein interessanter Ansatz für die Entwicklung von Low-cost-Adsorbentien besteht in der Nutzung von Biomaterialien. Natürliche Stoffe besitzen aufgrund ihrer inhomogenen Strukturen aktive, zur adsorptiven Bindung von Wasserschadstoffen geeignete Oberflächenzentren. Außerdem weisen sie durch das Vorhandensein verschiedener funktioneller Gruppen ionenaustauschaktive Eigenschaften auf. Allerdings beschränkten sich die Forschungsarbeiten zur passiven Schadstoffbindung aus wässrigen Lösungen bisher auf „klassische“ Biosorbentien wie Bakterienkulturen, Pilzstämme und Algenzellen.

Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, die Eignung von cellulose- und stärkehaltigen Naturstoffen zur Wasserreinigung zu beschreiben. Damit soll die Einordnung der Bindungseigenschaften der einheimischen nachwachsenden Rohstoffe zwischen etablierte Wasserreinigungstechnologien auf fossiler Basis und mikrobielle Biosorbentien ermöglicht werden.

Auf der Basis eines umfangreichen Screenings zur Schwermetall- und Organikabeladungskapazität erfolgt die Auswahl von potenziell geeigneten Sorbentien. Um den Anforderungen eines geringen Preises der Naturstoffsorbentien sowie der nachhaltigen Entwicklung und Produktion zu genügen, werden vor allem land- und forstwirtschaftliche Neben- und Abfallprodukte aus dem Freistaat Sachsen im Versuchsprogramm berücksichtigt. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Nutzung von Nebenprodukten aus der in den letzten Jahren einen Aufschwung erlebenden Flachs- und Hanfverarbeitung gelegt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht in der Aufklärung der Mechanismen der Schadstoffbindung. Weiterhin werden Möglichkeiten zur Steigerung der Beladungskapazitäten der Naturstoffe vorgestellt. Ein Schwerpunkt liegt in der chemischen Modifizierung der Cellulosestruktur zum gezielten Einbau von zusätzlichen ionenaustauschaktiven funktionellen Gruppen. Außerdem wird die Kombination von Cellulose- und Stärkederivaten mit unterschiedlichen Bindungseigenschaften mit dem Ziel der optimalen Reinigung von komplex belasteten Abwässern untersucht.

Neben ihrer Kapazität werden die Naturstoffsorbentien hinsichtlich ihres Gleichgewichtsverhaltens, der Kinetik der Schadstoffbindung, der Selektivität und einiger relevanter Oberflächeneigenschaften charakterisiert. Diese Größen können neben den Parametern der im Labormaßstab durchgeführten Durchbruchversuche zur Auslegung von Sorptionsanlagen im Festbettbetrieb dienen.

Schließlich werden auf der Basis von Untersuchungen mit realen Abwässern Aussagen zu potenziellen Anwendungsgebieten der natürlichen Sorbentien getroffen. Dabei wird die Eignung von cellulose- und stärkebasierten Materialien für bestimmte Schadstoffspektren, Konzentrations- und pH-Wert-Bereiche berücksichtigt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Ökologische und toxikologische Relevanz von Schwermetallen

Als Schwermetalle werden alle Metalle mit einer Dichte größer als $4,5 \text{ g/cm}^3$ bezeichnet. Neben Eisen gehören zum Beispiel die Edelmetalle Silber, Gold und Platin sowie die Buntmetalle Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Chrom, Nickel, Cobalt und Cadmium zu den wichtigsten Vertretern der Schwermetalle. Durch das wachsende Interesse an den Elementen kommt es zum Abbau, zur Anreicherung und zur Verarbeitung zu Produkten. Schließlich gelangen die Schwermetalle wieder in die Umwelt, wobei regionale und globale Umverteilungen auftreten können.

Einige Metalle (z.B. Fe, Zn, Cu) zählen zu den lebenswichtigen Spurenelementen, das heißt, sie werden in geringen Konzentrationen von Organismen benötigt, um z.B. Enzyme oder Hormone zu aktivieren oder das Immunsystem zu stimulieren. In höheren Konzentrationen wirken die Schwermetalle toxisch auf Organismen, was vor allem auf die Neigung vieler Schwermetalle zurückzuführen ist, als mehrwertige Ionen Komplexe zu bilden, welche Funktionsstörungen in den katalytischen Zentren vieler Enzyme bewirken können [2]. Weiterhin können Schwermetalle die Permeabilität von Zellmembranen verändern und damit den Stofftransport in Organismen beeinflussen sowie durch Wechselwirkungen mit der DNA mutagen und karzinogen wirken [3].

Neben ihrer akuten Toxizität weisen die Schwermetalle weitere Eigenschaften auf, die ihre Einstufung als besonders gefährliche Umweltgifte begründen: Durch natürliche, mikrobielle Prozesse lassen sich Schwermetallverunreinigungen in Gewässern oder Böden nicht abbauen. Andererseits können Schwermetalle in mineralischen und organischen Substanzen angereichert und über längere Zeit gespeichert werden. Somit besteht die Gefahr, dass

Tabelle 2.1: Toxizität einiger ausgewählter Schwermetallverbindungen [4, 5]

Verbindung	Organismus	Aufnahme	LD ₅₀ [mg/kg]
Bleiacetat	Ratte	intraperitoneal	95
Bleinitrat	Ratte	intraperitoneal	169
Cadmiumoxid	Ratte	oral	63
Cadmiumchlorid	Ratte	oral	54
Chrom(III)-chlorid	Ratte	oral	589
Chrom(VI)-oxid	Ratte	oral	41,6
Kupfersulfat	Kaninchen	intravenös	1,15
Nickelchlorid	Hund	intravenös	27
Zinkchlorid	Ratte	intravenös	36

sie über die Nahrungskette in den menschlichen Organismus gelangen und die beschriebenen akuten oder chronischen Schädigungen hervorrufen.

In Tabelle 2.1 sind die Wirkungen einiger Schwermetallverbindungen auf Säugetierorganismen aufgeführt. Als Vergleichswert bezüglich der Toxizität wird der LD₅₀-Wert genutzt, der die Konzentration des toxischen Stoffes (in mg Metall pro kg Körpergewicht) angibt, bei der 50% der Versuchstiere nach Verabreichung sterben. Dabei gelten LD₅₀-Werte von 1-25 als hoch toxisch, von 25-200 als moderat toxisch, von 200-2000 als schwach toxisch und von größer 2000 als nicht toxisch [6, 7]. Neben der Art des Schwermetalls haben auch die chemische Form (Wertigkeit, Bindungsformen), die untersuchte Tierart und die Art der Aufnahme (oral, intravenös usw.) Einfluss auf die Toxizität.

Es wird deutlich, dass die in dieser Arbeit als Modellsubstanzen ausgewählten Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom und Zink als toxisch einzustufen sind. Damit ergibt sich die Notwendigkeit, den Anfall schwermetallhaltiger Abwässer so weit wie möglich zu vermeiden oder zu vermindern. Dabei besteht ein Bedarf an innovativen, leistungsfähigen und wirtschaftlichen Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung von Schwermetallen aus Prozess- und Abwässern.

Im Folgenden wird kurz auf die in dieser Arbeit behandelten Schwermetalle, ihre Emissionsquellen sowie ihre chemischen und toxikologischen Eigenschaften eingegangen.

Metallisches **Blei** sowie seine Oxide und Salze werden insbesondere zur Batterieproduktion sowie zur Herstellung von Farben, Chemikalien und Legierungen sowie weiteren Werkstoffen verwendet. Weitere Emissionsquellen für Bleiverbindungen sind die Kohleverbrennung, die Stahlerzeugung, die Kupfer- und Zinkerzverhüttung sowie bis vor einigen Jahren der

Kraftfahrzeugverkehr. In der Natur liegt Blei überwiegend als wasserunlösliches Sulfid (Bleiglanz) vor und wird für die industrielle Nutzung durch Röstung in Bleioxid überführt. In wässrigen Systemen ist die Menge des gelösten Bleis vor allem vom pH-Wert und vom Salzgehalt abhängig. Unter anaeroben Bedingungen dominiert die Bildung des wasserunlöslichen Bleisulfids, unter aeroben Bedingungen bestimmt die oxidative Bildung von Bleisulfat den Gehalt von Blei in der wässrigen Phase. Eine besondere Rolle spielen Bleiablagerungen in Gewässersedimenten aufgrund von Sorptionsvorgängen an Eisenhydroxiden. Eine dauerhafte Exposition führt zur Anreicherung und Depotbildung im Organismus, wobei das Knochengewebe eine besonders hohe Affinität zu Blei besitzt [4]. Symptome bei Bleiintoxikationen sind Störungen des Nervensystems, der Nieren, des blutbildenden Systems sowie des Herz-Kreislauf-Systems. Die Folgen von Bleivergiftungen sind Kopfschmerzen, Depressionen und andere Reiz- und Degenerationsstörungen des Nervensystems bis hin zu Halluzinationen und deliranten Zuständen.

Cadmium wird vor allem wegen seiner antikorrosiven Eigenschaften industriell angewendet. Etwa die Hälfte der weltweiten Cadmiumproduktion wird zur elektrogalvanischen Oberflächenbeschichtung von Metallen genutzt, daneben wird Cadmium zur Batterieherstellung, zur Produktion von Farbstoffen und Legierungen sowie als Stabilisator in Kunststoffen eingesetzt. Wichtigste anthropogene Emissionsquellen sind Blei- und Zinkminen, die Klärschlammbehandlung, die Zink- und Cadmiumverhüttung, die Eisen- und Stahlindustrie sowie die Kohle- und Erdölverbrennung. Cadmium ist löslich in schwachen Säuren, was u.a. eine Voraussetzung für die Absorption im Organismus ist. Auch für Cadmium wurde eine Anreicherung in Gewässersedimenten nachgewiesen, damit verbunden stellen die Möglichkeit der Remobilisierung sowie die Tendenz zur Bioakkumulation besondere Umweltgefahren dar. Darüber hinaus gilt Cadmium als ein hoch toxisches Metall, bereits bei einer kontinuierlichen täglichen Aufnahme von etwa 200 µg können schwere Nieren- und Lungenschäden auftreten [4]. Die karzinogene Wirkung von Cadmium auf den menschlichen Organismus gilt als nachgewiesen.

Chrom und seine Verbindungen finden industrielle Verwendung bei der Metallveredlung und der Herstellung von Legierungen, in der Leder- und Textilindustrie, bei der Glas- und Farbstoffherstellung, bei der Holzimprägnierung und bei der Herstellung und Verarbeitung von Fotomaterialien. In der Natur liegt Chrom in den Oxidationszuständen 3+ und 6+ vor. Chrom(VI)-verbindungen sind gut wasserlöslich, werden jedoch unter natürlichen Bedingungen schnell zu den stabileren und weniger wasserlöslichen Chrom(III)-verbindungen reduziert. Dreiwertiges Chrom tendiert zur Komplexbildung und damit beispielsweise zur Bindung an Aminosäuren und Nucleinsäuren. Eine noch größere Gesundheitsrelevanz weisen Chrom(VI)-verbindungen auf, die in Testorganismen sowohl mutagene Veränderungen

als auch karzinogene Wirkung aufwiesen. Bei chronischer Intoxikation von Chrom kann es zu Anreicherungen in Leber, Nieren, Schilddrüse und Knochenmark kommen [4].

Zink und Zinkverbindungen werden vor allem zum Galvanisieren von Eisen- und Stahl und als Legierungsverbindung sowie zur Herstellung von Batterien, Katalysatoren und Farbstoffen genutzt. Das am häufigsten zu findende Zinkmineral ist Zinkblende (ZnS). Zinkmetall wird sowohl aus Erzen als auch aus recycelten Zinkprodukten hergestellt. In Deutschland werden heute mehr als 80% des verfügbaren Zinks recycelt. Zink ist ein für den menschlichen Organismus essenzielles Element, so dass die Meinung einiger Experten sogar dahin tendiert, dass ein Zinkmangel gefährlicher ist als eine überhöhte Zinkaufnahme [8]. Zink neigt nicht zur Akkumulation im menschlichen Körper und wird deshalb schnell wieder ausgeschieden. Außer Verdauungsstörungen sind deshalb keine toxischen Wirkungen von Zink- und Zinkverbindungen bekannt.

Nickel wird hauptsächlich in der galvanischen Industrie zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, als Legierungszusatz in der Stahlindustrie sowie bei der Batterie- und Akkumulatorenherstellung eingesetzt. Obwohl die akute Toxizität von metallischem Nickel und seiner anorganischen Verbindungen als relativ gering einzuschätzen ist, ist die karzinogene Wirkung bestimmter wasserunlöslicher Nickelverbindungen sowie von Nickelstäuben sehr ausgeprägt [9]. Organische Nickelverbindungen wie z.B. Nickeltetracarbonyl wirken äußerst toxisch, da sie lipidlöslich sind und deshalb gut vom Organismus aufgenommen werden können. Aufgrund der guten Fettlöslichkeit ist Nickeltetracarbonyl in der Lage, Zellmembranen zu überwinden und kann Ödeme, Gehirnbluten sowie Schädigungen von Niere, Leber und Milz verursachen.

2.2 Schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen

Eine weitere wichtige Schadstoffgruppe bei Abwasser-, Sickerwasser und Grundwasserproblemen stellen organische Verbindungen dar. Während natürlich vorkommende organische Verbindungen in den meisten Fällen leicht von Mikroorganismen abbaubar sind, müssen viele synthetische organische Verbindungen zu den biologisch schwer abbaubaren Wasserinhaltsstoffen gezählt werden. Dazu gehören unter anderem Mineralölkohlenwasserstoffe, Phenole, Amine, polycyclische Aromaten und halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Insbesondere Erdöl und Erdölprodukte, die zum größten Teil aus **aliphatischen Kohlenwasserstoffen** bestehen, stellen ein wasserbelastendes Problem dar. Zwar unterliegen auch diese Mineralölkohlenwasserstoffe unter natürlichen Bedingungen einem bakteriellem Abbau, dieser verläuft jedoch sehr langsam [10]. Bei Kontamination einer offenen Wasseroberfläche bildet sich eine Emulsionsschicht, die den Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Hydrosphäre einschränkt, so dass für Fische und andere Wasserlebewesen Sauerstoffmangel

Tabelle 2.2: Physikochemische Eigenschaften ausgewählter organischer Schadstoffe [9]

Verbindung	Molgewicht [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Wasserlösl. (20°C) [g/l]
Phenol	94,11	41	182	ca. 70
2-Nitrophenol	139,11	46	216	2,1
4-Chlorphenol	128,56	43,8	220	2,7
Toluol	92,13	-95	111	0,52
2-Nitrotoluol	137,1	-9,9	220	0,65
4-Nitrotoluol	137,1	55	238	0,04
Benzol	78,113	5,5	80,1	1,7

auftritt. Im Boden versickernde Mineralölkohlenwasserstoffe gefährden das Grundwasser, da sie sich in Fließrichtung des Wassers ausbreiten und weiträumig verteilt werden können. Eine weitere typische organische Wasserverunreinigung stellen **Phenol** sowie Phenolderivate dar. Auf natürlichem Weg können phenolische Verbindungen beispielsweise während der Hydrolyse von Huminstoffen freigesetzt werden. Weitaus größere Relevanz haben anthropogene Phenoleinträge in die Umwelt. Chlorphenole wurden und werden vor allem als Pflanzenschutzmittel in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt. Andere Phenolderivate dringen als Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Kosmetika über den Abwasserkreislauf in die Umwelt ein [11]. Beim Abbau von Tensiden, welche in großen Mengen in Waschmitteln enthalten sind, können Alkylphenole entstehen [12]. Weitere bedeutende Quellen für Phenolverbindungen stellten in der Vergangenheit die Papier- und Zellstoffindustrie (Freisetzung von Chlorphenolen während der Bleiche), die Klebstoff- und Phenolharzproduktion, die öl-, kohle- und teerverarbeitende Industrie sowie die Rüstungsindustrie (Belastung durch Nitro- und Aminophenole) dar.

Phenolische Substanzen sind in der Lage, kovalente Bindungen zu organischen Zellbestandteilen wie Proteinen, Lipiden oder der DNA auszubilden [12]. Aus diesem Grund sind diese Verbindungen einerseits wirksame Pflanzenschutzmittel (z.B. Pentachlorphenol), sind aber andererseits schädlich für Menschen und Tiere. Bei Hautkontakt wirken Phenolverbindungen stark ätzend und werden leicht resorbiert. Einnahme oder Einatmen der Dämpfe können zu Atemlähmung, Delirien bis hin zum Herzstillstand sowie zu Nierenschädigungen führen [9]. Viele der Verbindungen sind nicht vollständig biologisch abbaubar und verbleiben über lange Zeiträume im Boden oder im Grundwasser. Als typischer Vertreter der Phenole wurde für diese Arbeit 4-Chlorphenol als ein Modellschadstoff

ausgewählt. In Tabelle 2.2 sind die Stoffeigenschaften einiger phenolischer Verbindungen aufgeführt.

Toluol und Toluolverbindungen gelangen durch die Lösemittel-, Farbstoff-, Pharma- und Sprengstoffindustrie in die Umwelt. Eine besondere Bedeutung besitzen Nitrotoluole und ihre Abbauprodukte, welche als Boden- und Grundwasserkontaminationen an ehemaligen Rüstungsstandorten auftreten [13]. Diese Verbindungen werden als karzinogen eingestuft, weil die Nitrogruppe im Körper über die Zwischenstufe der Nitrosoverbindung zum Hydroxylamin reduziert werden kann. Das sehr reaktive Hydroxylamin kann kovalent an Zellbestandteile und die DNA gebunden werden [14]. Das Einatmen der Dämpfe und der Kontakt mit flüssigen Nitrotoluolverbindungen kann neben Reizung der Augen und der Atemwege zu Erregung oder Lähmungen des zentralen Nervensystems führen. Der Blutfarbstoff wird verändert (Methämoglobinbildung), es können Leber- u. Nierenschäden auftreten [9].

In Tabelle 2.2 sind die physikalischen Eigenschaften einiger Toluolverbindungen dargestellt. Für diese Arbeit wurde 2-Nitrotoluol als ein Modellschadstoff für Grundwasserschadensfälle ausgewählt.

Zur Stoffgruppe der **Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)** werden Verbindungen gezählt, deren Grundgerüst aus mehr als zwei kondensierten Benzolringen besteht. Es existieren mehr als 300 verschiedene PAK, darunter viele Einzelstoffe, die karzinogene und mutagene Eigenschaften aufweisen, zum Beispiel Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Benzo(a)pyren [9]. Als bedeutendste Quellen für Verunreinigungen des Bodens und des Grundwassers mit PAK gelten die Standorte ehemaliger Gaswerke und Kokereien. Aufgrund des Löslichkeits- und Diffusionsverhaltens und der großen Zahl an Altlasten- und Verdachtsflächen werden von PAK für die nächsten Jahrzehnte große Gefahren für das Grundwasser ausgehen [15].

Die wichtigste Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe stellen die Chlorkohlenwasserstoffe dar, die sich wiederum in leichtflüchtige und schwerflüchtige Verbindungen einteilen lassen. **Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW)** sind gekennzeichnet durch ein sehr gutes Lösevermögen gegenüber Fett, Öl, Wachs und Kunststoff, ihre schwere Entflammbarkeit und ihre relativ einfache Rückgewinnung durch Destillation. Im Hinblick auf die Umweltgefährlichkeit sind die leichte Zersetzbarkeit unter Einwirkung von Feuchtigkeit, UV- und Sonnenlicht, Säuren, Basen sowie Mineralsalzen, das höhere spezifische Gewicht und die geringere kinematische Viskosität im Vergleich zu Wasser relevant [16]. Wichtige Emissionsquellen für LCKW sind chemische Reinigungen, Autowerkstätten, chemische (Acetylgewinnung) und metallverarbeitende (Entfettungsmittel) Industrie sowie das Militär. Tetrachlorethen und Trichlorethen sind im Hinblick auf Grundwasserverunreinigungen die bedeutendsten Vertreter aus der Stoffgruppe der LCKW.

Unter den **schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe** gehören die polychlorierten Biphenyle (PCB) zu den beständigsten organischen Verbindungen. Mit wachsender Chloratomzahl erhöht sich deren Stabilität. Bereits ab einer Anzahl von 4 Chloratomen sind diese Verbindungen nicht mehr brenn- und oxidierbar und damit aufgrund ihrer Persistenz als ökologisch bedenklich einzustufen [9]. Bei hochchlorierten PCB besteht vor allem die Gefahr der Anreicherung in Nahrungsketten, insbesondere im Leber-, Muskel- und Fettgewebe von Organismen. Während die akute Toxizität der PCB relativ gering ist, wurden bei chronischen Vergiftungsfällen Leberschäden, Nervenschäden, Blutbildveränderungen und Störungen des Immunsystems beobachtet [9]. Weiterhin stehen PCB unter Verdacht, auf Menschen krebserregend zu wirken. Als PCB-Emissionsquellen sind industrielle Prozesse, vor allem bei der Herstellung von Isolierflüssigkeiten für Hochspannungstransformatoren und Kondensatoren, von Hydraulikölen, von Weichmachern und Spezialklebstoffen sowie Verbrennungsanlagen, insbesondere von Altöl, Klärschlamm und Müllkomposten von Bedeutung [9].

2.3 Stand der Technik auf dem Gebiet der Schwermetall- und Organikaentfernung aus Abwässern

2.3.1 Verfahren zur Schwermetalleliminierung

Naturstoffsorbentien zum Rückhalt von Schwermetallen und organischen Verbindungen treten in Konkurrenz zu zahlreichen etablierten Verfahren zur Abwasserreinigung. Niedrig belastete Abwässer stellen für die klassischen Reinigungstechnologien ein besonderes Problem dar, da zur Einhaltung der strengen Grenzwerte beispielsweise für die metallbe- und verarbeitende Industrie die aufwendige Kombination mehrerer Verfahrensschritte nötig ist. Allgemein gilt, dass mit sinkender Metallkonzentration im zu reinigenden Wasser Aufwand und Kosten für die Reinigung steigen. Unter diesem Aspekt hat die Naturstoffsorption als kostengünstiges Verfahren zur Behandlung niedrigbelasteter Abwässer durchaus Marktchancen gegenüber den etablierten Wasserreinigungsverfahren.

Im Folgenden werden die Grundzüge einiger herkömmlicher Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Wässern kurz beschrieben.

Seit langem eingesetzt und weit verbreitet sind Verfahren der **Fällung** mit anschließender **Flockung**. Unter Fällung versteht man die Entfernung gelöster Wasserinhaltsstoffe durch Zugabe wasserlöslicher Fällungsmittel, welche mit den zu entfernenden Stoffen wasserunlösliche und abtrennbare Verbindungen eingehen. Diese feinstdispertierten, kolloidalen Teilchen werden bei der Flockung durch Zugabe von Hilfsmitteln in einen Zustand überführt, bei dem eine mechanische Abtrennung z.B. durch Sedimentation möglich ist.

Bei der weit verbreiteten Neutralisationsfällung werden die gelösten Schwermetalle in schwerlösliche Hydroxide oder basische Salze überführt, indem das meist sauer anfallende Abwasser mit alkalischen Fällungsmitteln wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Kalkmilch (CaOH_2) versetzt wird. Der Metallrestgehalt kann theoretisch über das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids bestimmt werden. Quantitative Angaben über tatsächliche Metallrestgehalte sind jedoch schwierig zu berechnen, da die Löslichkeitsprodukte schon für reine Metallsysteme in Literaturangaben zum Teil um Zehnerpotenzen differieren [17]. In Abwässern mit vielen Nebenverunreinigungen und Störstoffen sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter und weniger vorhersehbar. Von großem Einfluss ist auch die Anwesenheit von Komplexbildnern, da sich die Metallionen in komplexierter Form nicht als Hydroxid fällen lassen.

Die Carbonatfällung hat gegenüber der Neutralisationsfällung den Vorteil, dass sich für zweiwertige Metalle fast durchweg niedrigere Restlöslichkeiten ergeben und damit der gleiche Reinigungsgrad schon bei geringeren pH-Werten erzielt werden kann. Als weiterer Vorteil ist die gute Kristallinität der Niederschläge zu nennen, welche eine bessere Filterbarkeit und einen geringen Restwassergehalt des Fällungsschlammes bedingt.

Die seltener eingesetzte Sulfidfällung zeichnet sich durch sehr geringe Löslichkeitsprodukte der Sulfide aus, so dass sich ein Fremdsalzgehalt kaum noch auswirkt und die Fällung auch in Gegenwart von Komplexbildnern möglich ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass viele Metalle schon bei niedrigen pH-Werten gefällt werden. Nachteilig ist die hohe Toxizität der herkömmlichen Fällungsmittel Schwefelwasserstoff und Natriumsulfid.

Fällungsverfahren zeichnen sich durch eine einfache Anlagentechnik und durch eine meist zuverlässige Betriebsweise aus. Bei optimal ausgelegten Fällungen sind Reinigungsleistungen von über 99% möglich. Die erzielbaren Restkonzentrationen für einen bestimmten Schadstoff hängen von der zugegebenen Menge an Fällungsmittel sowie von der Effektivität der nachfolgenden mechanischen Abtrennung der Fällungsflocken ab. Allgemein liegen die Effluentgehalte für die meisten Schwermetalle in einem Bereich von 100 bis 200 $\mu\text{g/l}$ [18]. Ein großer Nachteil der Fällungsverfahren ist die systembedingte Entstehung eines Reststoffes (Fällungsschlamm), der entwässert und entsorgt werden muss. Aufgrund der im Schlamm enthaltenen Nebenverunreinigungen und dem meist geringem Gehalt an Wertmetallen ist der einzige Entsorgungsweg die Ablagerung des Schlammes auf einer Deponie für besonders überwachungsbedürftige Abfälle (Sonderabfalldeponie).

Membrantrennverfahren finden seit einigen Jahren zunehmend Anwendung zur Wasserreinigung. Speziell die Umkehrosmose und die Elektrodialyse sind zur Metallentfernung aus wässrigen Lösungen geeignet.

Bei der Umkehrosmose wird ein gegenüber dem osmotischen Gleichgewicht höherer Druck aufgebracht, um das Wasser aus der schwermetallhaltigen konzentrierten Lösung durch

die halbdurchlässige Membran zu transportieren. Somit erfolgt eine Freisetzung des reinen Lösungsmittels (Wasser) sowie eine Aufkonzentrierung der von der Membran zurückgehaltenen anorganischen und organischen Substanzen. Als Membranwerkstoffe kommen Cellulosederivate (z.B. Celluloseacetat, Cellulosediacetat, Celluloseacetobutyrat) und synthetische Materialien (Polyamid, Polyacrylnitrit, Polypropylen) zum Einsatz. Mittels Umkehrosmose können Schwermetall-Restkonzentrationen von unter 10 µg/l erzielt werden [18].

Die Elektrodialyse beruht auf der wechselseitigen Anordnung von kationen- und anionendurchlässigen Membranen in einem elektrischen Feld. Kationen können die Kationenaustauschermembranen passieren, werden jedoch an der folgenden Anionenaustauschermembran zurückgehalten. Parallel dazu permeieren die im Wasser enthaltenen Anionen durch die Anionenaustauschermembranen und werden von den Kationenaustauschermembranen abgestoßen. Somit erfolgt in den benachbarten Kammern jeweils eine Aufkonzentrierung bzw. eine Entsalzung.

Die grundsätzlichen Vorteile der Membranverfahren bestehen in der Vermeidung der Aufsalzung der gereinigten Lösung sowie im prinzipbedingten Fehlen von chemischen oder thermischen Veränderungen der Komponenten. Nachteile sind die begrenzte chemische, mechanische und thermische Stabilität der Membranen sowie die Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzung (Fouling und Scaling) [19].

Zur Rückgewinnung von Metallen in fester Form ist die **Elektrolyse**, speziell die kathodische Metallabscheidung, geeignet. Sie wird überwiegend in der Galvanik zur Behandlung von Spülbädern und von Elektrolytlösungen eingesetzt, wobei das Hauptanwendungsgebiet in der Abscheidung von Edelmetallen (Gold, Silber, Palladium) aus höher konzentrierten Lösungen besteht. Wirtschaftlich abtrennen lässt sich Silber ab Konzentrationen von ca. 5 g/l und Gold ab 10-100 mg/l, dabei sind mit optimal ausgelegten Elektrolyseeinheiten Restkonzentrationen von unter 0,2 mg/l erreichbar [20]. Die Rückgewinnung von unedlen Metallen wie Kupfer, Nickel oder Zink aus niedrig konzentrierten Lösungen ist aufgrund des hohen Energieaufwandes meist nicht wirtschaftlich. Ein großer Vorteil der Elektrolyseverfahren ist das Fehlen einer zusätzlichen Aufsalzung.

Eine besondere Bedeutung kommt dem **Ionenaustausch** zu, da auch die Bindung der Schwermetalle an Naturstoffsorbentien zum großen Teil nach dem Prinzip des Ionenaustausches erfolgt (siehe Abschnitt 2.4.2). Bei den konventionellen Ionenaustauscherharzen handelt es sich um wasserunlösliche, aber quellbare Kunststoffe mit substituierten ionenaktiven Gruppen. Das Grundgerüst klassischer Austauscherharze wird aus Copolymerisaten von organischen Verbindungen wie Styrol, Acrylaten und Acrylamiden gebildet, welche mit Divinylbenzol vernetzt werden. Die Eigenschaften der Ionenaustauscherharze werden im Wesentlichen von folgenden Faktoren bestimmt [19]:

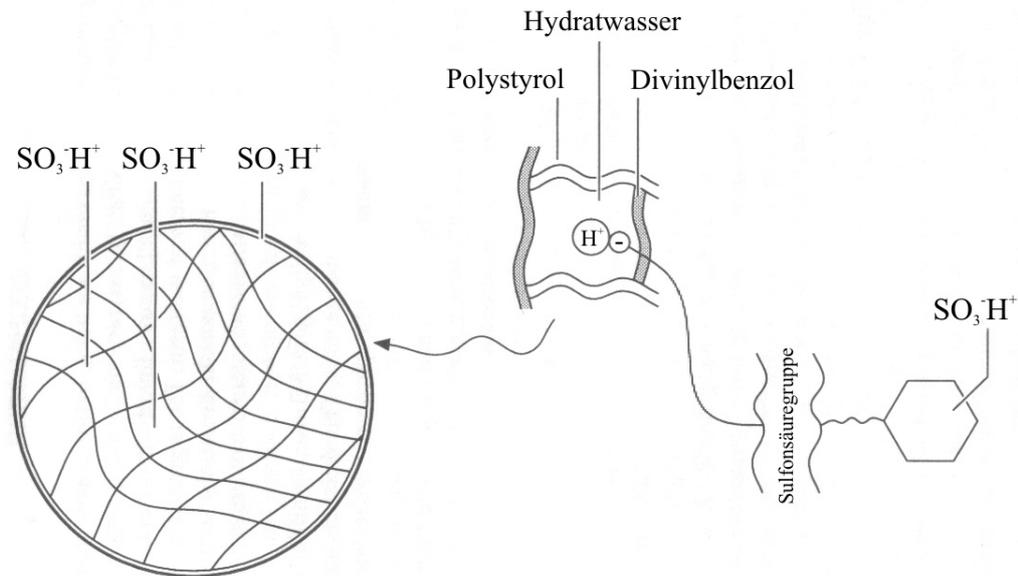


Abbildung 2.1: Aufbau eines stark sauren Kationenaustauscherharzes in hydratisierter Form (nach [21])

- Grundkörper bzw. Matrix des Harzes (Makroporosität)
- Brückenbildner zur Quervernetzung (Mikroporosität, Unlöslichkeit in Wasser)
- funktionelle Gruppen (aktiver Teil der Ionenaustauscher) und Gegenionen.

Der eigentliche Vorgang des Ionenaustausches besteht im reversiblen Austausch von Ionen zwischen fester und flüssiger Phase, wobei man zwischen Kationenaustausch:



und Anionenaustausch:



unterscheidet. Dabei ist M die wasserunlösliche Harzmatrix, welche die Ionen A als Austauschionen trägt. B sind die Ionen der wässrigen Phase, die der Ionenaustauscher schließlich aufnimmt.

Zur Schwermetallentfernung werden Kationenaustauscherharze eingesetzt, die entweder schwach oder stark dissoziieren können. Als ionenaktive Gruppen kommen meist die stark saure Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3^-$, Abb. 2.1) oder die schwach saure Carboxylgruppe ($-\text{COO}^-$) zum Einsatz. Die Aufnahme der Metallionen erfolgt in der Regel im Austausch gegen Na^+ - oder H^+ -Ionen.

Stark saure Kationenaustauscherharze können im gesamten pH-Bereich verwendet werden, sie besitzen jedoch eine relativ geringe Total- bzw. Nutzkapazität. Es kommen sowohl Gelharze als auch die für höhere Druckverluste geeigneten makroporösen Harze zum Einsatz. Stark saure Kationenaustauscher weisen im Allgemeinen eine Selektivität in der Reihenfolge $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ auf [19], sind aber wenig selektiv gegenüber Alkali- und Erdalkalitionen.

Schwach saure Kationenaustauscherharze liegen meist als makroporöses Harze vor. Sie können aufgrund ihrer hohen Affinität zu Wasserstoffionen nur in schwach sauren bis neutralen Lösungen eingesetzt werden, besitzen aber den Vorteil einer hohen Total- bzw. Nutzkapazität. Außerdem besitzen sie nur eine geringe Selektivität gegenüber bestimmten Kationen.

Austauscherharze mit chelatbildenden Gruppen erlauben dagegen eine selektive Abtrennung bestimmter Metalle. Als wichtigste chelatbildende Gruppen kommen die Iminodiacetat-, Thioharnstoff- sowie Sulfhydrylgruppen zum Einsatz. Austauscher mit Iminodiacetatgruppen werden insbesondere in der Abwasserschlussreinigung verwendet, da sie sich über den gesamten pH-Bereich einsetzen lassen und Schwermetalle auch bei hohen Calciumkonzentrationen binden können [22].

2.3.2 Verfahren zur Entfernung von organischen Verbindungen aus Wässern

Die Problematik der wirksamen Entfernung von organischen, insbesondere von schwer biologisch abbaubaren Verbindungen stellt sich vor allem bei der Aufbereitung von Deponiesickerwässern, die neben anorganischen Salzbildnern, Schwermetallen und Stickstoffverbindungen meistens eine hohe Fracht an organischen Inhaltsstoffen besitzen. Weitere Verfahren zur Eliminierung von organischen Verbindungen sind aus der Grundwassersanierung sowie aus der Aufbereitung spezieller industrieller Abwässer bekannt. Im folgenden wird kurz auf einige etablierte Technologien zur Entfernung biologisch schwer abbaubarer Organika aus Wässern eingegangen.

Biologische Verfahren zum Abbau organischer Wasserschadstoffe stellen einen Bestandteil zahlreicher erprobter Hybridverfahren zur Reinigung komplex belasteter Wässer dar. Dabei sollen die Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen, welche relativ leicht abbaubar sind, eliminiert werden, während biologisch nicht oder nur schwer abbaubare organische Verbindungen (Rest-CSB) sowie adsorbierbare organische Halogenverbindungen (Rest-AOX) die biologische Stufe passieren.

Grundlage der biologischen Wasserreinigung ist die Existenz geeigneter Mikroorganismen, welche in der Lage sind, die Schadstoffe im Rahmen ihres Betriebsstoffwechsels zu minera-

lisieren. Dabei wird die für den Baustoffwechsel der Mikroorganismen nötige Energie freigesetzt. Die für den aeroben Kohlenstoffabbau genutzten Mikroorganismen setzen durch ihren heterotrophen Stoffwechsel die organischen Substanzen zu Kohlendioxid und Wasser um.

Die technische Ausführung von aeroben biologischen Reinigungsstufen erfolgt meist als Belebtschlammverfahren, bei dem die Wasserinhaltsstoffe durch zu Schlammflocken agglomerierte Mikroorganismen bei intensiver Durchmischung und Belüftung abgebaut werden. Belebungsverfahren können als Becken- oder Behälterbiologie ausgeführt werden. Der entstehende Bioschlamm wird durch Sedimentation oder Ultrafiltration abgetrennt [23]. Viele organische Verbindungen sind gegenüber dem mikrobiologischen Abbau persistent. Bei Chlorkohlenwasserstoffen nimmt die biologische Abbaubarkeit mit steigendem Chlorierungsgrad ab [9]. Für den Abbau spezieller Verbindungen können Mikroorganismen adaptiert werden, beispielsweise konnte das Vorhandensein PAK-abbauender Mikroorganismen in aquatischen Systemen nachgewiesen werden [24].

Die **Adsorption** stellt ein physikalisch-chemisches Trennverfahren dar, bei dem eine oder mehrere Komponenten (Adsorptiv) aus der Gas- oder Flüssigphase an der Oberfläche eines festen Stoffes (Adsorbens) angelagert werden. Voraussetzung für diese Vorgänge sind ungesättigte Bindungskräfte zwischen einzelnen Atomen des Feststoffverbandes, die zur Ausbildung von aktiven Zentren auf der Adsorbensfläche führen, welche mit Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen in Wechselwirkung treten können. Da die Bindung von organischen Verbindungen durch Naturstoffsorbentien ebenfalls durch das Prinzip der Adsorption beschrieben werden kann, wird auf die dabei ablaufenden Bindungs- und Gleichgewichtsvorgänge im Abschnitt 2.4.2 näher eingegangen.

Bei der Trinkwasseraufbereitung sowie bei der Reinigung von industriellen Abwässern und Sickerwässern hat sich die Aktivkohleadsorption zur Eliminierung von biologisch resistenten Stoffen sowie zur Auffangung von Stoßbelastungen durchgesetzt [25]. Aktivkohlen werden aus natürlichen kohlenstoffhaltigen Materialien hergestellt, bei denen mittels Gasaktivierung oder chemischer Aktivierung Teile des Kohlenstoffgerüsts selektiv abgebaut werden, so dass sich ein mikroporöses Porensystem mit großer innerer Oberfläche ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$) ausbildet [26]. Neben den traditionellen Pulverkohlen hat besonders die Kornaktivkohle an Bedeutung gewonnen, weil sie problemlos in Festbettadsorbern einsetzbar und durch die thermische Reaktivierung der körnigen Aktivkohle eine mehrmalige Verwendung möglich ist [23].

Festbettadsorber werden bis zum Erreichen einer definierten Durchbruchkonzentration am Säulenausgang betrieben und müssen danach regeneriert werden. Für einen kontinuierlichen Betrieb sind also mindestens zwei wechselweise betriebene Adsorber erforderlich [27]. Weiterhin kann bei der Festbettadsorption nicht die gesamte Gleichgewichtsbelastung

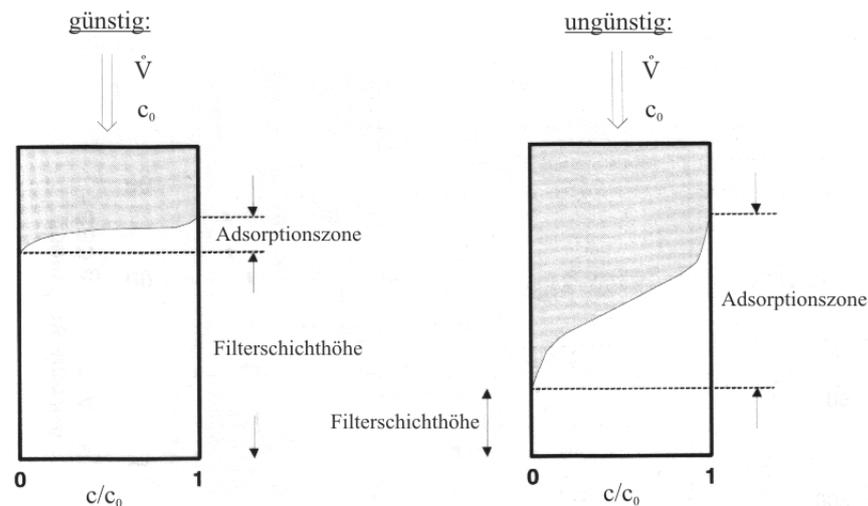


Abbildung 2.2: Adsorptionszonen für eine gut adsorbierbare (links) bzw. eine schlecht adsorbierbare Substanz (nach [23])

des Adsorbens ausgenutzt werden, da sich eine Adsorptions- bzw. Massenübergangszone in der Säule ausbildet (Abb. 2.2). Je schlechter die zu entfernenden Substanzen adsorbierbar sind, desto größer ist die Adsorptionszone und desto ungünstiger ist der Ausnutzungsgrad des Adsorbens [23, 27]. Eine vollständige Ausnutzung des Adsorbens lässt sich dagegen im Wanderbettbetrieb erzielen, bei dem sich das Adsorbens entgegen der Strömungsrichtung des Adsorptivs bewegt und damit die Adsorptionszone am gleichen Ort innerhalb des Adsorbens verbleibt [27].

Die bereits im Abschnitt 2.3.1 erwähnten **Membrantrennprozesse** stellen ebenfalls zur Abtrennung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe geeignete physikalisch-chemische Verfahren dar. Zum Rückhalt von organischen Verbindungen aus Trinkwasser, Abwässern und Deponiesickerwässern kommen die Nanofiltration und die Umkehrosmose in Betracht. Während die nach dem Lösungs-Diffusions-Prinzip arbeitende Umkehrosmose Trenngrenzen von unter 100 g/mol aufweist, werden für die überwiegend nach dem Porenmembranmodell arbeitende Nanofiltration Trenngrenzen von 200 g/mol angegeben [28]. Dabei werden Betriebsdrücke von 5-40 bar (Nanofiltration) bis hin zu 60-100 bar und darüber (Umkehrosmose) aufgebracht [28]. Der Trennprozess wird von einer 0,1-0,2 mm starken aktiven Schicht geleistet, welcher durch eine zusätzliche poröse Stützschiicht die nötige mechanische Stabilität verliehen wird [29]. Ausführungsformen von Membranfiltern zur Abwasser- und Sickerwasserreinigung sind Rohrmodule, Scheibenmodule und Wickelmodule, welche sich im Wesentlichen in der Packungsdichte (Membranfläche pro Bauvolumen) und in der Größe der Strömungsquerschnitte unterscheiden.

Für Umkehrosmoseanlagen zur Sickerwasseraufbereitung werden CSB- und AOX-Rückhalte von jeweils 95-99%, für Nanofiltrationsanlagen werden CSB-Rückhalte von 80-90% sowie AOX-Rückhalte von 70-90% angegeben [30]. Während sich Membrantrennverfahren durch hohe und gleichmäßige Reinigungsleistung, geringe Abhängigkeit gegenüber Art und Konzentration der Inhaltsstoffe und die Möglichkeit der selektiven Abtrennung auszeichnen, stellen der relativ hohe Betriebsaufwand durch die hohen Drücke, die Neigung zu Verblockungen durch Scaling, Fouling und Biofouling sowie die Empfindlichkeit der Membranen gegenüber thermischen, chemischen und mechanischen Einflüssen Nachteile im praktischen Einsatz dar [31].

Bei der **chemischen Oxidation** werden organische Schadstoffe unter Einwirkung eines geeigneten Oxidationsmittels mineralisiert. Durch die Behandlung mit chemischen Oxidationsmitteln werden zunächst aus langkettigen, schwer abbaubaren Verbindungen kurzkettige und leicht abbaubare Stoffe gebildet, so dass die chemische Oxidation aus Kostengründen oft mit einer biologischen Behandlungsstufe oder einem Aktivkohleadsorber kombiniert wird [32]. Es kann aber auch der vollständige Umsatz der organischen Schadstoffe zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsäuren erfolgen, beispielsweise bei der chemischen Nassoxidation [33].

Die Desinfektion von Trinkwasser durch die chemische Oxidation mit Chlor (Cl_2) und Ozon (O_3) wird schon seit über 100 Jahren durchgeführt [34]. Davon abgeleitet wurde die direkte Behandlung von Abwässern mit O_3 oder mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Um bessere Abbauraten zu erzielen, wird die Bildung von OH-Radikalen durch den Einsatz aktivierender Metallsalze (Fenton-Reaktion) oder die Einbringung von UV-Strahlung gefördert [35]. Diese Verfahren werden als Advanced Oxidation Processes (AOP) bezeichnet. Einen weiteren Entwicklungsschritt der AOP stellt der Einsatz wiederverwendbarer Photokatalysatoren, beispielsweise auf Titandioxidbasis, zur OH-Radikalerzeugung dar [36].

Mit der insbesondere zur Sickerwasserbehandlung angewandten Ozon/UV-Technologie lässt sich ein breites Schadstoffspektrum effektiv und rückstandsfrei abbauen, so werden zum Beispiel AOX-Rückhalte von 80-90% erzielt [30, 35]. Allerdings ist bei halogenidhaltigen Abwässern eine AOX-Neubildung durch das Behandlungsverfahren möglich.

Die **thermischen Verfahren** Verdampfung bzw. Eindampfung und Trocknung werden aufgrund ihres hohen Energiebedarfs nur in Kombination mit vorgeschalteten Reinigungsstufen eingesetzt. Von größerer Bedeutung ist die der Umkehrosmose nachgeschaltete Verdampfung zur Aufkonzentrierung des Konzentrats zu einem deponierfähigen Produkt [37]. Weitere Verfahren zur thermischen Aufkonzentrierung von organischen Wasserinhaltsstoffen stellen das Strippen, die Extraktion und die Abwasserverbrennung dar [38].

2.4 Natürliche Sorbentien

2.4.1 Bioakkumulation und Biosorption

Es ist bereits seit vielen Jahren bekannt, dass Biomasse sowohl im lebenden als auch im abgetöteten Zustand in der Lage ist, Schadstoffe, insbesondere Schwermetalle, an ihren Zelloberflächen zu akkumulieren. So belegen beispielsweise Forschungen aus dem Jahr 1948 die Anreicherung von Uran an Hefezellen durch bestimmte aktive Gruppen auf der Zelloberfläche [39]. Durch weitere Untersuchungen, unter anderem auf dem Gebiet der Schwermetallanreicherung in Klärschlämmen [40], wurde festgestellt, dass die Anlagerung von Schadstoffen an organischem Material sowohl durch aktive Prozesse von lebenden Zellen als auch durch passive Vorgänge von lebenden und toten Zellen erfolgt.

Die aktive Aufnahme von Schwermetallen durch lebende Zellen wird als **Bioakkumulation** bezeichnet. Dieser aktive Prozess läuft unter Beteiligung des biochemischen Apparates der intakten Zelle und damit unter Energieverbrauch ab [41, 42]. Aus diesem Grund müssen die Zufuhr von Nährstoffen für die Organismen sowie die Einstellung von Bedingungen innerhalb enger physiologischer Grenzen gewährleistet werden [43]. Bioakkumulationsprozesse laufen generell in zwei Schritten ab: Zunächst werden die Schwermetalle an der Zellwand gebunden (extrazelluläre Bindung), daraufhin erfolgt ein relativ langsamer Transport der Schwermetalle durch die Zellmembran in das Zellinnere (intrazelluläre Bindung) [44]. Dieser Einbau der Schwermetalle in die Zellsubstanz erfolgt auf Grundlage von Resistenzmechanismen, welche durch bestimmte Mikroorganismen gegenüber toxischen Substanzen entwickelt werden [45]. Einen solchen Mechanismus stellt die intrazelluläre Akkumulation dar, bei der durch Komplexierung aufgenommener Schwermetallionen deren giftige Wirkung aufgehoben wird [46]. Beispielsweise produzieren Algen und höhere Pflanzen in Gegenwart von Cadmiumionen Phytochelatine und binden das Cadmium durch Komplexbildung an Thiolate der Phytochelatine [47].

Der Effekt der aktiven Schwermetallakkumulation wird bei lebenden Zellen von gleichzeitig ablaufenden passiven Anlagerungsprozessen überlagert, welche als **Biosorption** bezeichnet werden. Darunter werden verschiedene, meist parallel auftretende physikalische und chemische Vorgänge verstanden, welche zu Wechselwirkungen zwischen Zelloberfläche und Schwermetallionen führen. Diese Bindungsvorgänge, die an unterschiedlichen Teilen der Zelle ablaufen können, sind z.B. Ionenaustausch, Adsorption, Komplexierung, Chelatbildung und Mikrofällung [48].

Ein wichtiger Aspekt der Biosorption ist die Eignung von ruhender, inaktiver und toter Biomasse zur Schwermetallaufnahme. Im Vergleich zu Bioakkumulationsprozessen an lebenden Zellen können Wässer mit wesentlich höheren Metallkonzentrationen behandelt werden, welche für lebende Mikroorganismen toxisch wären [48]. Andererseits verlaufen

Biosorptionsvorgänge auch bei geringen Ausgangskonzentrationen mit schneller Kinetik, so dass sie zur Behandlung von großen Abwasservolumina mit relativ geringen Schadstoffkonzentrationen prädestiniert sind [49]. Weiterhin müssen keine Nährstoffe zur Aufrechterhaltung eines Stoffwechsels der Mikroorganismen zugeführt werden, es entstehen keine bedenklichen Stoffwechselprodukte und es sind Wässer in einem breiteren pH-Wert-Bereich einsetzbar [50]. Des Weiteren besteht der Vorteil einer einfacheren Immobilisierung zur Überführung der Biomasse in eine wasserunlösliche Form sowie die theoretische Möglichkeit der Regenerierung der Biosorbentien [50].

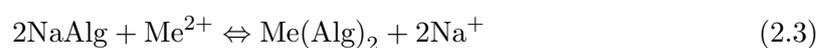
Aufgrund des großen Interesses an preiswerten und nachhaltigen Methoden zur Schadstoffbindung sowie der potenziellen Sorptionseignung eines riesigen Spektrums von natürlichen Materialien wurden weltweit bereits zahlreiche Untersuchungen zu den biosorptiven Eigenschaften verschiedener Stoffe durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei bislang auf der Schwermetallentfernung und dem Vergleich von Biosorbentien mit herkömmlichen Ionenaustauscherharzen. Neben Bakterien und Hefen aus Fermentationsprozessen, insbesondere der Nahrungsmittelindustrie, wurden Pilze und Algen sowie cellulosische und stärkehaltige Materialien hinsichtlich ihrer Kapazitäten zur Schwermetallaufnahme getestet [51]. Im Folgenden wird auf die aus der Literatur bekannten Bindungsmechanismen, auf Gleichgewichts- und Kinetikverhalten sowie auf einige beschriebene Anwendungen von Biosorbentien eingegangen.

2.4.2 Bindungsmechanismen an der Naturstoffoberfläche

2.4.2.1 Ionenaustausch

Der Ionenaustausch gilt als wichtigster Vorgang hinsichtlich der Bindung von Schwermetallionen aus der wässrigen Phase an der Oberfläche von natürlichen Stoffen. Voraussetzung für den Ionenaustausch ist die Existenz von ionenaustauschaktiven Gruppen an der Zelloberfläche, welche in der Lage sind, Metallionen gegen H^+ -, K^+ -, Na^+ - oder Mg^{2+} -Ionen auszutauschen. Solche funktionellen Gruppen in Naturstoffen stellen beispielsweise Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfhydryl-, Amino- und Phosphatgruppen dar [48].

Die Zellwände von Prokaryonten und Eukaryonten bestehen aus verschiedenen Polysacchariden, welche die genannten funktionellen Gruppen in großer Zahl beinhalten. Beispielsweise ist Alginsäure ein wichtiger Bestandteil der Zellwände von Algen, welche generell als gute Biosorbentien gelten. Die Affinität der Algenzellwände zu divalenten Kationen wie Cd^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} lässt sich mit der hohen Zahl an Carboxylgruppen in der Alginsäure und der entsprechenden Verfügbarkeit von Gegenionen begründen [52]. Allgemein lässt sich der Ionenaustauschvorgang als



beschreiben [53], wobei Me das Metallion und Alg die Alginsäure darstellen. Für Braunalgen konnte eine direkte Abhängigkeit der Beladungskapazitäten für Cadmium von der Anzahl der Carboxylgruppen in der Zellwand nachgewiesen werden [54].

Ionenaustauschvorgänge stellen Gleichgewichtsreaktionen dar. Nimmt man die allgemeine Darstellung des Kationenaustausches nach Gl. 2.1 an, so ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K :

$$K = \frac{(a_{A^+})_F \cdot (a_{B^+})_L}{(a_{B^+})_F \cdot (a_{A^+})_L} \quad (2.4)$$

Dabei stellen $(a_{A^+})_F$ und $(a_{B^+})_F$ die Aktivitäten der Ionen A^+ und B^+ in der Austauscherphase F sowie $(a_{A^+})_L$ und $(a_{B^+})_L$ die Aktivitäten der entsprechenden Ionen in der Lösung L dar. Die Gleichgewichtskonstante K ist sowohl von den Eigenschaften der ionenaustauschenden Substanz als auch von der Art und der Konzentration der Fremdionen abhängig. Das führt dazu, dass für unterschiedliche Ionen verschiedene Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden, so dass K auch als Selektivitätskonstante bezeichnet werden kann [19, 55].

Bei klassischen Ionenaustauscherharzen wird die Selektivität durch die Wertigkeit der Fremdionen, durch den Ionenradius, durch die spezifische Wirkung austauschaktiver Gruppen, durch Komplexbildung sowie durch Siebeffekte der Harzmatrix bestimmt [19]. Auch bei einigen Biosorbentien besteht eine bevorzugte Bindung von Ionen mit höheren Wertigkeiten [51], bei der Biosorption zweiwertiger Metallionen wird allgemein eine bevorzugte Aufnahme von Blei und Kupfer beobachtet [56, 57].

Weiterhin werden die Ionenaustauschvorgänge bei der biosorbptiven Schwermetallaufnahme stark vom pH-Wert, von den sterischen Bedingungen sowie in geringerem Maße von der Temperatur beeinflusst [58].

2.4.2.2 Adsorption

Da sich die meisten Studien zur Biosorption ausschließlich auf die Eliminierung von Schwermetallen beschränken, wurde der Vorgang der Adsorption bislang meist als untergeordneter Effekt bei der Schwermetallbindung behandelt. Doch gerade bei der in dieser Arbeit angestrebten simultanen Aufnahme von organischen Verbindungen sind die adsorptiven Oberflächeneigenschaften biologischer Materialien von großer Bedeutung.

Als Adsorption wird die Anreicherung von Atomen, Molekülen oder Ionen einer flüssigen Phase an einer angrenzenden Feststoffoberfläche bezeichnet. Die Ursache für diese Bindung besteht in der Ausbildung von energetischen Wechselwirkungen zwischen aktiven, energiereichen Zentren auf der Feststoffoberfläche und den in der Flüssigkeit gelösten Bestandteilen. In Abb. 2.3 sind der Vorgang der Adsorption sowie die gebräuchlichen Grundbegriffe dargestellt.

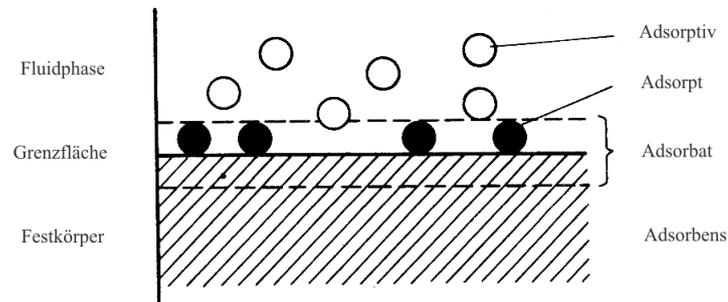


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Adsorption [27]

Freiwillig ablaufende Adsorptionsvorgänge verlaufen nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung stets exotherm [59]. Die Vorgänge der Adsorption und der Desorption lassen sich allgemein mit der Gleichgewichtsbeziehung



beschreiben. Bei der Hinreaktion, der Adsorption, wird der Störstoff B aus der Phase A abgetrennt und an das Adsorbens C gebunden, wobei in der Praxis in A stets noch ein Teil des Störstoffes B enthalten sein wird.

Je nach frei werdender Adsorptionsenthalpie wird zwischen physikalischer und chemischer Adsorption bzw. zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei der Physisorption, wo Adsorptionsenthalpien von weniger als 50 kJ/mol freigesetzt werden [27], werden relativ schwache Bindungen durch van-der-Waals- oder elektrostatische Kräfte ausgelöst. Es werden ein- oder mehrlagige Adsorptionschichten aufgebaut, aufgrund der geringen Reichweite der van-der-Waals-Kräfte wird aber eine Schichtdicke von mehreren Moleküldurchmessern nicht überschritten [60]. Die Desorption physisorbierter Verbindungen ist relativ leicht möglich. Im Gegensatz dazu werden bei der Chemisorption chemische Bindungen, oft kovalenter Natur, zwischen Adsorptiv und Adsorbens ausgebildet, bei denen Reaktionsenthalpien von 60 bis 400 kJ/mol frei werden [27, 61].

Als Adsorptionsgleichgewicht wird der Zustand bezeichnet, bei dem die aktiven Zentren des Adsorbens vollständig mit dem Adsorptiv belegt sind. Jedes Adsorptionsgleichgewicht kann durch die Größen Adsorptivkonzentration, adsorbierte Stoffmenge und Temperatur eindeutig beschrieben werden. Üblich ist die Darstellung der Abhängigkeit der Adsorbensbeladung von der Konzentration bei konstanter Temperatur in Form von Sorptionsisothermen (siehe Abschnitt 2.4.3).

Grundsätzlich sind alle natürlichen Stoffe mit geeigneten Oberflächengruppen in der Lage, adsorptive Bindungen zu Wasserinhaltsstoffen zu entwickeln. Biopolymere weisen meist heterogene Oberflächenstrukturen mit Fehlstellen, einer Vielzahl von funktionellen Gruppen

und Fremdatomen auf, so dass die zur Adsorption nötigen aktiven Zentren im Allgemeinen zur Verfügung stehen. Im Vergleich zu technischen Adsorbentien wie Aktivkohlen und Adsorberpolymeren sind jedoch bei natürlichen Materialien die Werte der spezifischen Oberflächen und damit die verfügbare Anzahl der für den Adsorptionsprozess wichtigen Mikro-, Meso- und Makroporen deutlich geringer [62]. Aus diesem Grund können Biopolymere nicht die Beladungskapazitäten von Aktivkohleadsorbentien erreichen, sie sind jedoch aufgrund ihrer Verfügbarkeit, ihres geringen Preises und spezieller Wechselwirkungsselektivitäten für ausgewählte technische Anwendungen interessant. Beispielsweise wurden mit Chitosan immobilisierte Bakterienkulturen zur Phenolbindung mit nachfolgendem mikrobiologischem Abbau des Phenols verwendet [63]. Daneben wurden natürliche Adsorbentien auf Chitosan- und Pilzbasis zur Adsorption von chlororganischen Verbindungen aus Abwässern und kontaminierten Grundwässern eingesetzt [64, 65]. Dabei wurde u.a. festgestellt, dass organische Verbindungen und Metallionen um die Bindungsstellen auf der Sorbensoberfläche konkurrieren. Der gleichzeitige Ablauf der beiden unabhängigen Prozesse Adsorption und Ionenaustausch bei der simultanen Bindung des Insektizids DDT und Arsenionen durch Pilzstämmen konnte dadurch nachgewiesen werden, dass bei sinkendem pH-Wert die Aufnahme der Metallionen deutlich abnimmt, während die Aufnahme des DDT durch die pH-Wert-Änderung nicht beeinflusst wird [65].

2.4.2.3 Sonstige Bindungsmechanismen

Während Ionenaustausch und Adsorption als die bestimmenden Mechanismen der Schadstoffaufnahme durch biologische Materialien gelten, treten in geringerem Maße weitere Bindungsmechanismen auf, die sich gegenseitig überlagern und miteinander in Konkurrenz treten können. Dazu zählen Fällung bzw. Mikrofällung, Komplexierung, Chelatbildung und die Bildung von Einschlussverbindungen [48].

Bei bestimmten Bedingungen können Metalle durch Fällung an Zelloberflächen akkumuliert werden. Aufgrund der geringen Stoffumsätze wird dieser Effekt als **Mikrofällung** bezeichnet. An Zellwänden sind grundsätzlich Vorgänge der Phosphat-, Sulfid-, Carbonat-, Oxid- und Oxalatfällung möglich [48, 66]. Von größerer Bedeutung ist die Carbonatfällung, weil insbesondere chitinhaltige Naturmaterialien zu einem großen Teil aus Calciumcarbonat bestehen, so dass an ihrer Oberfläche Metallcarbonate gebildet werden können [67]. So wurden chitinhaltige Krabbenabfälle zur Bindung von Blei aus wässrigen Lösungen eingesetzt, welches als PbCO_3 und $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ an den Zelloberflächen nachgewiesen werden konnte [68, 69]. Weiterhin wurde die Mikrofällung von Ni^{2+} und Pb^{2+} an Bakterienzellen bei pH-Werten von über 5-6 beschrieben [51, 70].

Einige Mikroorganismen schützen sich durch **Komplexbildung** vor toxischen Schwermetallkonzentrationen, beispielsweise durch Bildung von H_2S in und außerhalb der Zellwand [71]. Außerdem sind Polyphosphat- und Carboxylgruppen in der Zellwand zu Komplexierungsvorgängen von Metallen fähig [72]. Dieses Phänomen kann gezielt zur Schwermetallbindung ausgenutzt werden, zum Beispiel wurden Bakterien vom Stamm *Saccharomyces cerevisiae* zur Kupferabscheidung an den Zelloberflächen eingesetzt [72, 73]. Auch die Bindung von Bleiionen durch andere extrazellulär gebildete Substanzen ist möglich [74].

Unter **Chelatisierung** versteht man die Bildung von Koordinationsverbindungen, bei denen ein Metallkation von einem größeren organischen Molekül, dem sog. Chelatbildner, an mindestens zwei Stellen scheren- oder klammerartig gebunden ist [9]. Bei biosorptiven Vorgängen können Schwermetalle durch organische Säuren wie Citrat und Malat, Aminosäuren wie Histidin, Aspartat, Glutamin und Tyrosin oder Phytinsäure chelatiert werden, wobei es zu Wechselwirkungen der Schwermetalle mit dem Sauerstoff oder Stickstoff der Liganden kommt [46, 47].

Einige natürliche Substanzen sind zur **Bildung von Einschlussverbindungen** mit bestimmten Gastmolekülen fähig. Dabei wird eine rein räumliche Verbindung zwischen den Komponenten ausgelöst, bei der das Gastmolekül in einem von der Wirtsverbindung bereitgestellten Hohlraum von molekularen Dimensionen gehalten wird, ohne dass eine chemische Verbindung eingegangen wird [75]. Beispiele für solche Molekülverbindungen sind die Einlagerung von Paraffinen, Farbstoffen und Jod zwischen den Fadenmolekülen von Cellulose, die Einbindung von Fettsäuren und Jod in Stärkestrukturen sowie die Einlagerung von Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Alkoholen in Cyclodextrin [76].

2.4.3 Gleichgewichts- und Kinetikverhalten bei der Schadstoffbindung

Die verschiedenen Vorgänge der Schadstoffbindung an der Oberfläche von natürlichen Substanzen sollen im Folgenden unter dem Begriff Sorption zusammengefasst werden. Bei einem Sorptionsprozess wird der in der flüssigen Phase vorliegende, zu sorbierende Stoff (Sorptiv) mit der festen Sorbensphase in Kontakt gebracht. Aufgrund verschiedener Mechanismen werden Bindungen zwischen Sorptiv und Sorbens eingegangen. Als Gleichgewicht wird der Zustand bezeichnet, bei dem die aktiven Zentren des Sorbens vollständig mit dem Sorptiv belegt sind bzw. bei dem sorptiver und desorptiver Anteil des Vorganges gleich groß sind. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der Stärke der ausgelösten Wechselwirkungen und damit von den Eigenschaften der wässrigen Phase, des Sorptivs und des Sorbens ab. Jedes Sorptionsgleichgewicht kann durch die Größen Sorptivkonzentration, sorbierte Stoffmenge und Temperatur eindeutig charakterisiert werden.

2.4.3.1 Isothermengleichungen

Eine Sorptionsisotherme ist die Darstellung der Abhängigkeit der Sorbensbeladung von der Gleichgewichtskonzentration bei einer konstanten Temperatur. Die experimentelle Bestimmung einer solchen Isotherme erfolgt, indem man entweder bei konstanter Ausgangskonzentration des Sorptivs das Verhältnis des Lösungsvolumens zur Sorbensmasse variiert oder indem man von einem konstanten Verhältnis des Lösungsvolumens zur Sorbensmenge ausgeht und die Ausgangskonzentration des Sorptivs ändert. Die Gleichgewichtsbeladung q_{gl} kann über die Massenbilanz

$$q_0 \cdot m_S + c_0 \cdot V = q_{gl} \cdot m_S + c_{gl} \cdot V \quad (2.6)$$

sowie unter der Annahme, dass ein unbeladenes Sorbens eingesetzt wird, also:

$$q_0 = 0 \quad (2.7)$$

nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$q_{gl} = \frac{V}{m_S}(c_0 - c_{gl}) \quad (2.8)$$

Dabei stellen V das Volumen der Lösung, m_S die Sorbensmasse, c_0 die Ausgangskonzentration und c_{gl} die Gleichgewichtskonzentration dar.

Für ein besseres Arbeiten mit den Gleichgewichtsdaten ist die Ermittlung einer mathematischen Beziehung, der Isothermengleichung, erwünscht. Da es nicht möglich ist, mit einer universellen Gleichung alle experimentell ermittelten Isothermen gleich gut zu beschreiben, existiert eine Reihe verschiedener Isothermengleichungen, deren Eignung für den speziellen Anwendungsfall zu prüfen ist. Für die Einzelkomponentensorption aus wässrigen Lösungen sind vor allem die Henry-, die Langmuir- und die Freundlich-Isothermen relevant [27, 77].

Die **Henry-Isotherme** lässt sich durch eine Einparametergleichung der Form

$$q_{gl} = k_H \cdot c \quad (2.9)$$

beschreiben, k_H ist dabei der Henry-Koeffizient. Allerdings gilt der hier angenommene lineare Zusammenhang zwischen Beladung und Konzentration nur für sehr niedrige Konzentrationen [78]. Der Henry-Koeffizient gibt somit die Anfangssteigung einer realen Isotherme wieder, wenn Sorptivkonzentration und Beladung gegen null gehen. Die Henry-Isothermengleichung kann weiterhin zur schrittweisen Linearisierung einer experimentell ermittelten Isotherme herangezogen werden.

Das von **Langmuir** entwickelte Sorptionsmodell wurde ursprünglich für die Adsorption aus der Gasphase entwickelt und geht von einer begrenzten Anzahl von verfügbaren

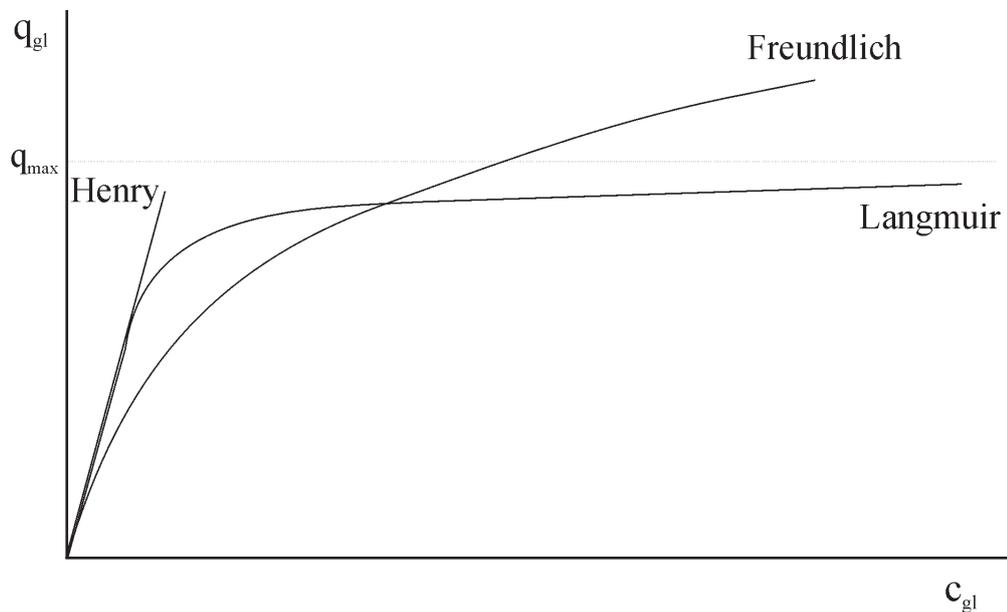


Abbildung 2.4: Vergleich der Isothermenverläufe nach den Modellen von Henry, Langmuir und Freundlich

Bindungsplätzen auf der Sorbensoberfläche aus [79]. Das Langmuir-Modell stellt eine Zweiparametergleichung der Form

$$q_{gl} = q_{max} \cdot \frac{b \cdot c_{gl}}{1 + b \cdot c_{gl}} \quad (2.10)$$

dar. Es gilt die Annahme einer monomolekularen Adsorption, der Parameter q_{max} ist die Monoschichtkapazität und damit die maximale Beladungskapazität des Sorbens, der Parameter b eine von Temperatur und Stoff abhängige Konstante. Die Sorbensoberfläche wird als energetisch homogen angenommen, Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Molekülen werden ausgeschlossen. Trotz der theoretischen Einschränkungen dieses Modells wurde die Langmuir-Isotherme bereits bei verschiedenen Biosorptionsprozessen zur Modellierung der Experimentaldaten angewandt [48, 80]. In den meisten Fällen konnten die Sorptionsvorgänge trotz der komplex zusammengesetzten Bindungsmechanismen mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden [81, 82].

Für den Sonderfall sehr geringer Gleichgewichtskonzentrationen geht die Langmuir-Isotherme in eine lineare Henry-Isotherme über, bei sehr großen Gleichgewichtskonzentrationen ergibt sich eine waagerechte Sättigungsisotherme (Abb. 2.4).

Ein weiteres häufig verwendetes, zweiparametrisches Sorptionsmodell ist die **Freundlich-Isotherme**, welche durch die Gleichung

$$q_{gl} = k_F \cdot c_{gl}^{n_F} \quad (2.11)$$

beschrieben wird [83]. Dabei ist k_F die Freundlich-Konstante und n_F der Freundlich-Exponent. Während der mittlere Konzentrationsbereich durch die Freundlich-Beziehung sehr gut beschrieben wird, geht die Freundlich-Isotherme bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen nicht in eine lineare Form und bei großen Konzentrationen nicht in die Sättigungsform über (Abb. 2.4). Im Allgemeinen gelten Isothermen mit einem Freundlich-Exponenten $n_F < 1$ als günstig, da hier schon bei niedrigen Konzentrationen hohe Beladungswerte erzielt werden. Bei dem Sonderfall $n_F = 1$ geht die Freundlich-Isotherme komplett in eine lineare Isotherme über, bei $n_F = 0$ in eine waagerechte, irreversible Isotherme. Auch die Freundlich-Isotherme wurde bereits erfolgreich zur Modellierung verschiedener Biosorptionsphänomene eingesetzt [48, 84].

Neben den hier beschriebenen Modellen existieren weitere Isothermengleichungen für die Einkomponentensorption. Beispiele für mehrparametrische Gleichungen sind die kombinierte Langmuir-Freundlich-, die Redlich-Peterson-Isotherme oder die Dubinin-Radushkevich-Isotherme. Diese Modelle sind zwar teilweise über größere Konzentrationsbereiche an die Experimentaldaten anpassbar, in den meisten Fällen fehlen jedoch der physikalische Hintergrund und damit die Interpretierbarkeit der Parameter. In Tabelle 2.3 sind die gebräuchlichen Isothermenmodelle zur Einkomponentensorption mit ihren wesentlichen Vor- und Nachteilen zusammengefasst.

Da bei praktischen Wasserreinigungsproblemen meist Stoffgemische vorliegen, muss bei technisch relevanten Sorptionsprozessen in der Regel die Mehrkomponentensorption betrachtet und modelliert werden. Dabei treten Effekte wie konkurrierende Sorption und die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle im sorbierten Zustand auf. Für herkömmliche Adsorbentien hat das IAS-Modell (Theorie der ideal adsorbierten Lösung) relativ breite Anwendung gefunden, welches eine Vorausberechnung von Gemischsorptionsgleichgewichten auf der Basis von Einzelsorptionsdaten erlaubt, ohne dabei an ein bestimmtes Einzelsorptionsmodell gebunden zu sein [91]. Eine weitere Isothermengleichung für die konkurrierende Sorption ist die erweiterte Langmuir-Isotherme, allerdings geht dieses Modell von identischen Maximalbeladungen für alle Komponenten aus [27].

Ein Nachteil der aus der klassischen Adsorptionstechnik für die Sorption an natürlichen Substanzen übernommenen Isothermengleichungen besteht in der Annahme der Bindung an freien Bindungsstellen und die Nichtberücksichtigung des Ionenaustausches und damit z.B. des pH-Wert-Einflusses [92, 93]. Eine mögliche Lösung für dieses Problem stellt die Anwendung von SCM-Modellen (Surface complexation models, Oberflächenkomplexie-

Tabelle 2.3: Vor- und Nachteile von Isothermengleichungen zur Einkomponentensorption [85, 86]

Modell	Gleichung	Vorteile	Nachteile
Langmuir [79]	$q_{gl} = q_{max} \cdot \frac{b \cdot c_{gl}}{1 + b \cdot c_{gl}}$	interpretierbare Parameter	monomolekulare Sorption
Freundlich [83]	$q_{gl} = k_F \cdot c_{gl}^{n_F}$	einfache Beziehung	keine Maximalbeladung
Langmuir-Freundlich [87]	$q_{gl} = q_{max} \cdot \frac{b \cdot c_{gl}^{1/n_F}}{1 + b \cdot c_{gl}^{1/n_F}}$	interpretierbare Parameter	unnötig kompliziert
Radke und Prausnitz [88]	$\frac{1}{q_{gl}} = \frac{1}{a_R \cdot c_{gl}} + \frac{1}{b \cdot c_{gl}^{\beta_R}}$	einfache Beziehung	empirisch, 3 Parameter
Redlich-Peterson [89]	$q_{gl} = \frac{a_R \cdot c_{gl}}{1 + b \cdot c_{gl}^{n_F}}$	Freundlich bei höheren Konz.	keine speziellen Vorteile
Dubinín-Radushkevich [90]	$q_{gl} = \frac{W_0}{V^*} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{c_{sat}}{c_{gl}}}{E_c} \right)^2 \right]$	temperaturunabhängig	im Henry-Bereich ungültig

rungsmodelle) dar, welche auf der Annahme von amphoteren Oberflächengruppen beruhen [94]. Diese funktionellen Gruppen können beispielsweise OH-Gruppen sein, welche sowohl protoniert als auch deprotoniert werden können und so mit kationischen oder anionischen Sorptiven reagieren und Oberflächenkomplexe bilden können. SCM-Modelle wurden bereits zur Beschreibung von Biosorptionsgleichgewichten unter Berücksichtigung von pH-Wert und Ionenstärke angewandt [86, 95].

2.4.3.2 Sorptionskinetik

Neben der Kenntnis der Sorptionsisotherme ist für die technische Auslegung von Sorptionsprozessen vor allem die Kinetik des Sorptionsvorganges von Interesse. Die zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigte Zeit wird vor allem durch die Stofftransportwiderstände auf dem Weg zur inneren Feststoffoberfläche beeinflusst.

Der zeitliche Ablauf eines Sorptionsvorganges lässt sich in die folgenden vier Teilschritte untergliedern:

1. Transport des Sorptivs aus der Volumenphase an den Rand des Grenzfilms des Sorbens

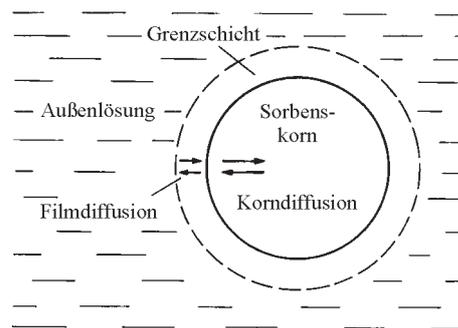


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Film- und Korndiffusion bei Sorptionsvorgängen (nach [55])

2. Filmdiffusion: Transport durch den Grenzfilm hindurch bis an den äußeren Rand des Sorbenskorns
3. Korndiffusion: Transport in das Sorbensinnere durch Porendiffusion (Diffusion in der Porenflüssigkeit) und/oder durch Oberflächendiffusion (Diffusion im sorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche)
4. Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen den aktiven Gruppen der Sorbensoberfläche und des Sorptivs

Die Vorgänge der Film- und Korndiffusion sind in Abb. 2.5 schematisch wiedergegeben. Die Teilschritte 1. und 4. laufen relativ schnell ab, so dass als geschwindigkeitsbestimmende Schritte meist nur die Punkte 2. und 3. berücksichtigt werden.

Für die **Filmdiffusion**, also den Transport der Sorptivmoleküle an die Oberfläche des idealerweise als kugelförmig angenommenen Sorbenskorns, stellt der sich über die Grenzschicht einstellende Konzentrationsgradient zwischen freier Lösung (c) und dem Sorptiv in unmittelbarer Nähe der Sorbensoberfläche (c_S) die Triebkraft des Stofftransports dar. Entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz lässt sich unter Annahme eines linearen Konzentrationsgradienten die molare Stoffstromdichte nach

$$\dot{n} = \beta(c - c_S) \quad (2.12)$$

berechnen, wobei der Stoffübergangskoeffizient β experimentell aus dem Anfangsabschnitt der kinetischen Kurve ermittelt werden kann [27].

Für den weiteren Stofftransport im sorbierten Zustand werden die Modelle der **Oberflächen-** und der **Porendiffusion** angewendet. Bei der Porendiffusion wird der Stofftransport des Sorptivs durch die mit Flüssigkeit gefüllten Sorbensporen angenommen. Bei

der Oberflächendiffusion geht man von einer Anlagerung des Sorptivs an der inneren Porenoberfläche und von einem weiteren Transport entlang der Bindungsplätze im sorbierten Zustand aus. Poren- und Oberflächendiffusion verlaufen parallel, die tatsächlichen Anteile des jeweiligen Mechanismus am Stofftransport sind schwer zu bestimmen. Deshalb wird zur Vereinfachung meist ein Mechanismus als überwiegend angenommen. Für Sorptionsprozesse aus der wässrigen Phase hat sich die Beschreibung des Stofftransports nach dem Modell der Oberflächendiffusion bewährt [96], dessen Ansatz im Folgenden beschrieben wird.

Für die Stoffstromdichte im Sorbensinneren gilt entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz

$$\dot{n} = \rho_K D_S \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.13)$$

Die Bilanz aus zugeführter und sorbierter Stoffmenge um eine Kugelschale des Sorbenskorns lautet

$$\Delta \dot{n} \cdot 4\pi r^2 \cdot \Delta t = \Delta q \cdot 4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot \rho_K \quad (2.14)$$

und ergibt in differenzieller Schreibweise

$$\frac{\partial (r^2 \dot{n})}{\partial r} = \rho_K r^2 \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.15)$$

Mit Gl. 2.13 ergibt sich

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_S \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.16)$$

Unter der vereinfachenden Annahme eines konstanten Oberflächendiffusionskoeffizienten D_S lässt sich die Grundgleichung der Oberflächendiffusion wie folgt formulieren:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_S \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.17)$$

Es gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0, 0 \leq r \leq r_K : & \quad q = 0 \\ t = 0 : & \quad c = c_0 \\ t > 0, r = 0 : & \quad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \\ t > 0, r = r_K : & \quad \rho_K D_S \frac{\partial q}{\partial r} = -\frac{1}{a_V} \frac{\partial c}{\partial t} \end{aligned}$$

Die Konzentrations- und Beladungsprofile bei der Oberflächendiffusion werden in Abb. 2.6 verdeutlicht.

Bei der technisch relevanten Sorption von Stoffgemischen wird die Modellierung der Sorptionskinetik durch die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten erschwert. Die Konkurrenz um die verfügbaren Bindungsstellen führt zu Einflüssen auf das Gleichgewicht,

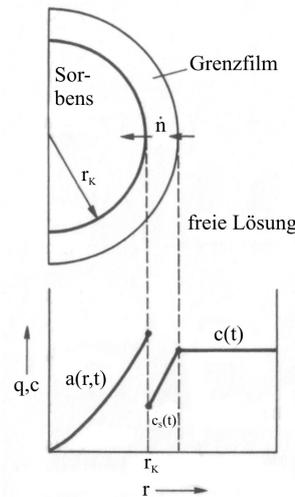


Abbildung 2.6: Verhältnisse bei der Oberflächendiffusion mit kombinierter Filmdiffusion (nach [27])

Wechselwirkungen während des Transportprozesses beeinflussen die Kinetik. Die Sorptionsgeschwindigkeit hängt außerdem von der Bauart und der Betriebsweise sowie von den Strömungsverhältnissen innerhalb der Sorptionsssäule ab.

Ein Nachteil von Wasserreinigungsverfahren unter Einsatz klassischer Biosorbentien, beispielsweise von Bakterienstämmen oder Algenkulturen, ist die Notwendigkeit der Immobilisierung der Biomasse und die damit verbundene Schaffung von zusätzlichen Stofftransportwiderständen [97]. Während die Sorptionsprozesse an frei suspendierter Biomasse mit sehr hoher Geschwindigkeit ablaufen und bereits nach wenigen Minuten Kontaktzeit stationäre Zustände erreicht werden, laufen Sorptionsprozesse an immobilisierter Biomasse wesentlich langsamer ab und benötigen bis zur Gleichgewichtseinstellung teilweise mehrere Stunden, abhängig von Material und Partikelgröße des Immobilisats [98].

2.4.4 Aus der Literatur bekannte Anwendungen von Biosorbentien

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den aktuellen Stand der Anwendungen von biologischen Sorbentien zur Schadstoffbindung aus wässrigen Lösungen gegeben werden. Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Biosorption beschränken sich auf die Aufnahme von Schwermetallionen, während die Entfernung von organischen Verbindungen bislang nur in geringem Maße untersucht wurde. Die bisherigen Anwendungen von Biosorbentien befinden sich fast ausschließlich im Labor- und Versuchsstadium, es können jedoch einige Empfehlungen für die Gestaltung und Auslegung technischer Sorptionsverfahren abgeleitet werden.

2.4.4.1 Biosorption einzelner Schwermetallionen

Für die Bindung von Schwermetallen werden natürliche Materialien im Sinne von biologischen Ionenaustauschern eingesetzt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist nur der Einsatz von billigen und in großen Mengen verfügbaren Materialien sinnvoll, beispielsweise von abgetöteten Zellen und Mycelien, die bei Fermentationen anfallen oder von billigen nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. Algen, Seegras, Melonen- oder Kokosnussschalen sowie verschiedene Laubblätter.

Die Entfernung von **Blei** aus Abwasserströmen wurde beispielsweise unter Einsatz von aus der Bierherstellung stammenden, abgestorbenen Hefezellen des Stamms *Saccharomyces cerevisiae* untersucht [99]. Dabei wurden Beladungskapazitäten von bis zu 100 mg/g, an vorbehandelten Hefezellen sogar von bis zu 127 mg/g erzielt. Diese Angaben werden durch Untersuchungen an Hefen aus Destillationsabfällen mit Bleibeladungen von bis zu 180 mg/g bestätigt [100]. Allerdings wird davon ausgegangen, dass ein wesentlicher Teil des Bleis durch Fällung an der Zelloberfläche abgeschieden wird [99]. Dagegen wurde an Hefezellen des Typs *Rhodotorula glutinis* nur eine vergleichsweise geringe maximale Beladung von ca. 75 mg/g erzielt [101]. Weitere Untersuchungen zur Bleientfernung wurden unter Einsatz des Pilzes *Trichoderma reesei* und Bakterien vom Stamm *Methylobacter* durchgeführt, welche zwischen 100 und 200 mg Blei pro g Trockenmasse binden konnten, während saure organische Naturmaterialien wie Xylit und Torf nur Beladungskapazitäten von unter 20 mg/g erzielten [102]. In diesem Zusammenhang wurde auf die Bedeutung des pH-Wertes zur Schwermetallsorption und auf die Möglichkeit der positiven Beeinflussung der erreichbaren Beladungen durch eine gezielte pH-Wert-Einstellung im Abwasser eingegangen. Des Weiteren liegen beispielsweise Erfahrungen zur Bleisorption an Biomasse vom Typ *Streptovercillium cinnamoneum*, *Penicillium chrysogenum* und *Citrobacter* [103], an getrockneten Wasserpflanzen [104], an Krabbenchalen [69], an Orangenschalen [105] sowie an Abfällen aus der Olivenölherstellung [106] vor.

Zur Aufnahme von **Cadmium** sind vor allem marine Braunalgen, z.B. vom Stamm *Sargassum fluitans* geeignet, welche Beladungen von ca. 100 mg pro g Trockenmasse erreichen können [107, 108]. Zellen vom Stamm *Sphaerotilus natans* erwiesen sich mit erzielten Beladungskapazitäten von bis zu 100 mg/g ebenfalls als gute Sorbentien für Cadmiumionen [109]. Neben der bevorzugten Bleibindung zeigten Mikroorganismen des Stamms *Pseudomonas aeruginosa* ein besonders selektives Bindungsvermögen für Cadmiumionen [110]. Weitere positive Ergebnisse zur Cadmiumbindung konnten mit Hefezellen *Saccharomyces cerevisiae* aus Brauereiabfällen [111], mit Biomasse des Stamms *Sargassum* [112] sowie mit verschiedenen Pilzkulturen [113] gewonnen werden. Unter Verwendung von Algenbiomasse gelang die Aufkonzentrierung und Rückgewinnung des gebundenen Cadmiums durch

Regeneration mit HCl, so dass das Biosorbens bis zu dreimal ohne wesentlichen Rückgang der Beladungskapazität wiederverwendet werden konnte [114].

Die Bindung von **Chrom(III)-** und von hochtoxischen **Chrom(VI)-Ionen** durch preiswert verfügbare Biomaterialien stellt ein aussichtsreiches, potenzielles Einsatzgebiet für Biosorbentien dar. Aufgrund der guten Erfahrungen mit der Sorption anderer Schwermetallionen wurden bevorzugt Meeresalgen der Familie *Sargassum* zur Chromentfernung getestet, womit sowohl die Bindung von Cr(III)-Ionen in Form eines reinen Kationenaustausches als auch die Bindung von HCrO_4^- , CrO_4^{2-} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ durch Anionenaustausch sowie die anschließende Reduktion zu Chrom(III) auf der Zelloberfläche nachgewiesen werden konnte [115]. Weiterhin erzielten Grünalgen vom Stamm *Chlorella vulgaris* Chrom(VI)-Beladungen von 10-15 mg/g, wobei durch Absenkung des pH-Wertes von pH 4 auf pH 2 die Beladungskapazität auf ca. 27 mg/g gesteigert werden konnte [116]. Auch bei der Cr(VI)-Bindung durch andere Biosorbentien wurde ein optimaler pH-Wert-Bereich von 2-3 festgestellt [115, 117]. Neben Algen-, Tang- und Seegrassbiomasse wurden auch Mooskulturen [118], Koniferenblätter [119], Maisabfälle, Zuckerrohrbagasse [115], Rinden verschiedener Baumarten [82, 120] und Kompostbiomasse [121] erfolgreich zur Entfernung von Chrom aus wässrigen Lösungen eingesetzt.

Auch für die Untersuchungen zur Biosorption von **Zink** wurden hauptsächlich Algen herangezogen, so weist beispielsweise getrocknete Biomasse der Sorte *Chlorella* eine deutlich höhere Affinität zu Zinkionen als zu Cadmium-, Nickel- und anderen Schwermetallionen auf [122]. Auch bakterielle Biomasse ist zur selektiven Sorption von Zinkionen in der Lage, beispielsweise wurden mit *Aphanothece halophytica* bei einem optimalen pH-Wert von 6,5-7 Zinkbeladungen von mehr als 100 mg/g erzielt und der Nachweis erbracht, dass die Zinksorption von in der Lösung befindlichen Mn^{2+} -, Mg^{2+} -, Co^{2+} -, K^+ - und Na^+ -Ionen wenig beeinflusst, von anwesenden Ca^{2+} -, Hg^{2+} - oder Pb^{2+} -Ionen aber deutlich gehemmt wird [123]. Dagegen werden für andere natürliche Sorbentien wesentlich niedrigere Maximalbeladungen angegeben, z.B. wurden mit *Rhizopus arrhizus* ca. 10 mg/g bei einem optimalen pH-Wert von 4 sowie mit *Thiobacillus ferrooxidans* ca. 30-40 mg/g bei einem pH-Wert-Optimum von 4,5 erzielt [84, 124]. Weitere Untersuchungen zur Zinksorption wurden u.a. mit inaktiven Bakterienkulturen der Stämme *Citrobacter*, *Penicillium chrysogenum* [103], *Sphaerotilus natans* [109] und *Oscillatoria angustissima* [125] durchgeführt.

In einer umfangreichen Studie von McKay et al. wurde die Sorption von **Kupfer** durch verschiedene natürliche Substanzen beschrieben [126]. Bemerkenswert ist die mit 227 mg/g sehr hohe Beladungskapazität für Kupfer, die von Kokosfasern erzielt wurde. Auch andere Naturstoffe mit Cellulosestrukturen wie Palmenfasern, Bananenmark und Sägemehl sowie chitin- und chitosanhaltige Materialien weisen gute Bindungseigenschaften für Kupferionen auf. Die Angaben der Beladungskapazitäten von bakterieller Biomasse variieren zwi-

schen 1 mg/g für *Saccharomyces cerevisiae*, 7 mg/g für quervernetztes *Arthrobacter* und 129 mg/g für immobilisiertes *Sargassum fluitans* [126, 127]. Auch mit lebenden Mikroorganismen ist die Entfernung von Kupfer aus Abwasserströmen durch Bioakkumulation und Biosorption möglich, beispielsweise wurde ein auf einem PVC-Träger immobilisierter Biofilm von *Pseudomonas aeruginosa* zur kontinuierlichen Reinigung eines kupferhaltigen Modellwassers von einer Ausgangskonzentration von 8 mg/l auf 0,25 mg/l eingesetzt [128]. In der Literatur beschriebene Anwendungen von biologischen Sorbentien zur Bindung weiterer Schwermetalle sind z.B. die Entfernung von **Quecksilber** durch Alginatkugeln [48], einem Fermentationsprodukt des Bakteriums *Azotobacter vinelandii*, oder durch speziell generierte Bakterienzellen [129]. Weiterhin wurde beispielsweise **Nickel** durch immobilisierte Algenbiomasse [56], **Cobalt** durch Mycelien der Sorte *Rhizopus delemar* in freier und vernetzter Form [130] und **Arsen** durch Bindung an inaktive Grünalgen [131] aus Abwässern entfernt.

Einen größeren Raum nehmen in der Literatur Untersuchungen zur Biosorption von **Uran** und anderen radioaktiven Spezies ein, da auch in natürlichen Systemen Radionuklide von Pflanzen und Mikroorganismen teilweise durch passive Bindungsprozesse aufgenommen und immobilisiert werden. In Versuchen zur Sorption von Uranionen mittels einer Abfallbiomasse aus der industriellen Ethanolproduktion wurden Beladungskapazitäten von maximal 120 mg/g gemessen [132], unter Einsatz von Alginat-immobilisierter Biomasse aus der Spirituosenherstellung wurden sogar Beladungen von bis zu 165-170 mg/g erzielt [133]. Weiterhin wurden Brauereihefen erfolgreich zur Bindung von Uran getestet [134]. Außerdem sind chitinhaltige Substanzen wie z.B. Krabbenschalen zur Aufnahme von Uranionen geeignet, die Bindung erfolgt hierbei durch eine Koordination mit der Aminogruppe des Chitins [135].

2.4.4.2 Sorptionsverfahren zur Aufnahme mehrerer konkurrierender Metallionen

Da in der Praxis meist Abwässer mit mehreren, gleichzeitig vorliegenden Schwermetallen auftreten, existieren bereits einige Studien zum Verhalten von natürlichen Sorbentien bei der simultanen Bindung von Metallgemischen. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung bevorzugter Bindungsaffinitäten zu bestimmten Schwermetallionen und auf der Aufstellung von Selektivitätsreihen für verschiedene Biosorbentien. Zum anderen wurde auf die gegenseitige Beeinflussung der Metallionen während der Bindungsvorgänge und die damit verbundenen Effekte hinsichtlich der Kinetik der Schwermetallaufnahme eingegangen.

Bei einem Vergleich der Sorptionseigenschaften verschiedener deaktivierter Bakterienstämme bei der Aufnahme eines Schwermetallgemischs wurde eine Selektivitätsreihe der Form $Pb > Cu > Cd > Zn \approx Co \approx Ni$ festgestellt. Wurden die Schwermetalle einzeln in gleichen molaren Mengen in die Lösung eingebracht, waren die Bindungskapazitäten der Biomassen fast identisch. Lagen die Schwermetalle dagegen im Gemisch zu gleichen molaren Anteilen vor, wurde die Aufnahme von Blei- und Kupferionen klar bevorzugt [57].

Bei der kontinuierlichen Biosorption eines aus Pb, Cu und Cd bestehenden ternären Metallsystems an Biomasse vom Stamm *Pseudomonas aeruginosa* wurde ebenfalls eine Selektivitätsreihe $Pb > Cu > Cd$ festgestellt, wobei die Kupfer- und Cadmiumbeladungen im Vergleich zu Sorptionsversuchen mit Einzelmetalllösungen deutlich zurückgingen, während die erzielbare Bleibeladung durch die Anwesenheit anderer Metallionen nicht beeinträchtigt wurde [136].

Die simultane Sorption eines Metallgemischs aus Cu, Cd und Zn an Algen der Sorte *Sargassum* bestätigte die Bindungsaffinitäten in der Reihenfolge $Cu > Cd > Zn$. Die höhere Affinität zu Kupfer bzw. Cadmium im Vergleich zu Zink führte in Säulenversuchen dazu, dass zunächst sorbierte Zinkionen wieder gegen Kupfer- bzw. Cadmiumionen ausgetauscht werden. Den gleichen Effekt konnte man in geringerem Maße beim Austausch bereits sorbierter Cadmiumionen gegen Kupferionen feststellen [137].

Etwas abweichende Selektivitätsreihen wurden bei Untersuchungen mit immobilisierter Algenbiomasse beobachtet. So binden mit Natriumcellulosesulfat immobilisierte Algen *Lyngbya taylorii* Schwermetalle in der Reihenfolge $Pb \gg Ni > Cd > Zn$, mit Sulfoethylcellulose als Immobilisierungssystem wurde eine Selektivitätsreihe $Ni > Pb \gg Zn \approx Cd$ erzielt. Bei zusätzlichem Vorliegen von Kupfer in der Lösung ergab sich für *Lyngbya taylorii* die Selektivitätsreihe $Pb > Cu \geq Ni > Zn > Cd$ [56, 138].

In verschiedenen Studien wird bestätigt, dass Einzelstoffisothermen nur eingeschränkt zur Vorhersage von Mehrstoffgleichgewichten eingesetzt werden können [56, 116].

Die bevorzugte Sorption bestimmter Metallarten lässt sich mit den elektrochemischen und geometrischen Eigenschaften der Ionen begründen. So werden Ionen mit hoher Elektronegativität bevorzugt von der Zelloberfläche angezogen, Ionen mit kleinem Radius können mehr Bindungsplätze belegen. Beispielsweise wird die bessere Bindung von Kupferionen gegenüber Zink an *Rhizopus arrhizus* mit der größeren Elektronegativität, dem kleineren Ionenradius und dem höheren Standardpotenzial von Kupfer erklärt [84]. Dem widerspricht allerdings die bei der Sorption von Cd, Zn und Cu an Algenbiomasse *Sargassum* festgestellte Bindungsreihe $Cd > Zn > Cu$ [112].

Ein genereller Vorteil von natürlichen Sorbentien ist der geringe Einfluss von eventuell vorhandenen Alkali- und Erdalkalitionen auf die Schwermetallbindung. In Gegenwart von

Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Na^+ - und K^+ -Ionen werden die Bindungsleistungen der Biosorbentien nur gering beeinflusst, so dass eine selektive Schwermetallaufnahme gewährleistet ist [56, 57].

2.4.4.3 Biomaterialien zur Bindung von organischen Verbindungen und Farbstoffen

Obwohl der Begriff der Biosorption im Allgemeinen als Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen verstanden wird, existieren einige Studien über die Verwendung von natürlichen Substanzen zur Bindung von organischen Verbindungen. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag auf der Entfernung von Farbstoffen aus Abwässern der Textilindustrie durch Biosorbentien.

Beispielsweise kamen Pilzmycelien, welche in einer Polysulfonmatrix immobilisiert wurden, in Säulenversuchen mit verschiedenen anionischen, kationischen und nichtionischen Farbstoffen zum Einsatz. Dabei wurden Beladungskapazitäten zwischen 0,1 mg/g für den anionischen Farbstoff Congo Red, 8,3 mg/g für den kationischen Farbstoff Basic Blue 9 und sogar 64,7 mg/g für den anionischen Farbstoff Acid Blue 29 erzielt [139]. Außerdem wurde festgestellt, dass das Sorptionsvermögen wesentlich von der spezifischen Oberfläche und der mikroporösen Struktur des eingesetzten Sorbens abhängt.

Weitere Versuche zur Bindung von Farbstoffen wurden mit Abfallhefezellen durchgeführt, welche Beladungskapazitäten zwischen 8,5 mg/g für den Reaktivfarbstoff Cibacron Orange und 98 mg/g für Remazol Turquoise Blue erzielten [140]. Dabei wurde beobachtet, dass die erreichbaren Beladungskapazitäten bei Farbstoffkonzentrationen von mehr als 100 mg/l drastisch sinken, weil dann Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen die Affinität zu den Bindungsstellen auf der Sorbensoberfläche negativ beeinflussen.

Gute Eigenschaften zur Entfärbung von farbstoffbelasteten Textilabwässern weisen auch Stärkeprodukte auf, insbesondere kationisch modifizierte Stärken [141, 142]. Im Speziellen werden Bindungen zwischen den negative Ladungen tragenden anorganischen Farbstoffen und den kationischen Gruppen der modifizierten Stärke eingegangen. Daneben wurden biologische Abfallmaterialien wie zum Beispiel Sonnenblumenstängel und Palmenfasern [143] sowie Rückstände aus der Olivenölgewinnung [144] erfolgreich auf ihre Eignung zur Bindung von Farbstoffen getestet.

Neben Farbstoffen wurden weitere organische Verbindungen durch Bindung an natürliche Materialien zurückgehalten. So wurden in Chitosan immobilisierte Mikroorganismen zur Sorption von Phenol [63] und Pilzstämmen zur Bindung von chlororganischen Pestiziden [65] eingesetzt. Des Weiteren wurden für die Wasserpflanze *Salvinia* neben der Eignung zur Metallbindung auch die Entfernung von Farbstoffen durch Physi- und Chemisorption sowie die Bindung von Ölen durch Kapillareffekte nachgewiesen [104]. Außer klassischen

Biomaterialien wurden auch weitere natürliche Substanzen wie Xylit, Bagasse und Huminsäuren erfolgreich zur Bindung von organischen Verbindungen getestet [145, 146].

2.4.4.4 Mögliche Ausführungen von technischen Sorptionsverfahren

Für einen technischen Einsatz müssen die Sorbentien bestimmte Anforderungen erfüllen, um sowohl hinsichtlich der Reinigungsleistung als auch auf dem Gebiet der Anwenderfreundlichkeit mit herkömmlichen Wasserreinigungstechnologien konkurrieren zu können. Diese Ansprüche lassen sich wie folgt formulieren [48]:

- schnelle, effiziente und selektive Schadstoffaufnahme
- kostengünstige Herstellung und – wenn möglich und sinnvoll – Wiederverwendbarkeit des Sorbens
- geeignete Größe und Form der Sorbenspartikel für gute Durchströmbarkeit und optimalen Stofftransport
- optimale mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften zum Einsatz in verschiedenen, möglichst kontinuierlichen Reaktorsystemen
- leichte Abtrennbarkeit des Sorbens aus der wässrigen Phase

Prinzipiell stellt der Sorptionsprozess ein System aus fester und flüssiger Phase dar, das analog zu den herkömmlichen Prozessen des Ionenaustausches oder der Adsorption aus der wässrigen Phase betrachtet werden kann. In Anlehnung an diese Technologien kann die Sorption mit natürlichen Sorbentien im Rührkessel- oder im Säulenverfahren erfolgen. Ein einfaches, kostengünstiges und bewährtes Verfahren ist der Einsatz der Sorbentien im **Rührkessel- bzw. Einrührbetrieb**, analog zur herkömmlichen Anwendung von Pulveraktivkohlen. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in Abb. 2.7 dargestellt. Zur optimalen Durchmischung und zur Herstellung eines guten Stoffkontakts zwischen fester und flüssiger Phase ist der Einsatz eines Rührwerks und zusätzlicher turbulenzfördernder Reaktoreinbauten sinnvoll. Neben der klassischen chargenweisen Betriebsführung ist auch ein kontinuierlicher Betrieb denkbar, indem dem Reaktor gleichzeitig die zu reinigende Lösung und Sorbensmaterial zu- und gereinigte Lösung und beladenes Sorbensmaterial abgeführt werden.

Der wesentliche Vorteil des Einrührverfahrens besteht in der Eignung für fast alle Biosorbentien in ihrer natürlichen Form, da keine großen Anforderungen an die Partikelgröße und -stabilität gestellt werden. Es können bevorzugt pulverförmige Sorbentien mit einer großen spezifischen Oberfläche sowie einer schnellen Kinetik der Schadstoffbindung eingesetzt werden. Ein gravierender Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass keine komplette

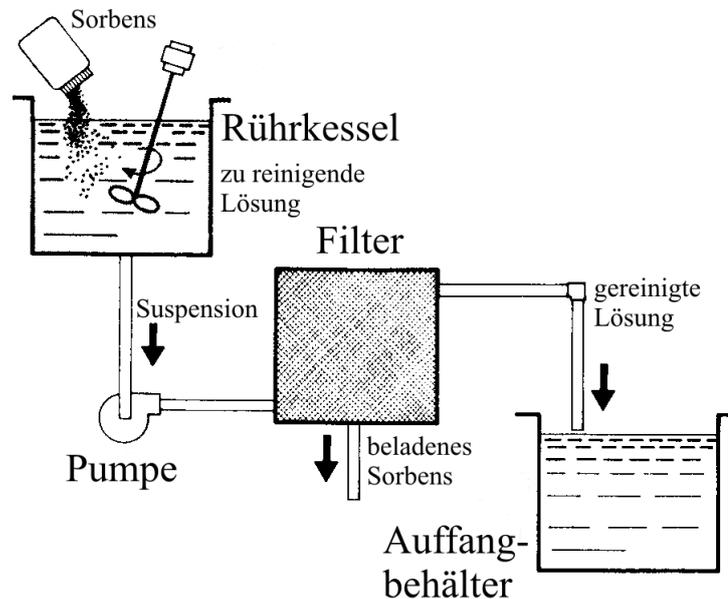


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines diskontinuierlichen Sorptionsprozesses im Rührkesselbetrieb (nach [48])

Entfernung der Schadstoffe aus dem Wasser möglich ist. Es kann lediglich der Gleichgewichtspunkt der Sorptionsisotherme erzielt werden, so dass die minimale Schadstoffkonzentration in der Lösung gleich der Gleichgewichtskonzentration ist. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit eines zusätzlichen Trennschrittes zwischen beladenem Sorbens und gereinigtem Wasser, diese Fest-Flüssig-Trennung kann durch Sedimentation, Flotation, Filtration oder Zentrifugation erfolgen.

Eine an den Ionenaustausch bzw. an die Adsorption mit Formaktivkohlen angelehnte Technologie ist die Sorption in **Festbettkolonnen** bzw. im **Säulenverfahren**, wie sie in Abb. 2.8 schematisch dargestellt ist. Die Verwendung mehrerer Säulen lässt einen kontinuierlichen Betrieb zu, da bei erreichtem Durchbruch einer Säule die Umschaltung auf eine frische Kolonne und die anschließende Regeneration oder der Austausch der beladenen Sorptionssäule möglich ist.

Ein Vorteil des Festbettverfahrens ist die Möglichkeit der nahezu vollständigen Reinigung der schadstoffbelasteten Lösung. Solange die Massenübergangszone den Säulenausgang noch nicht erreicht hat (vgl. Abb. 2.2), trifft das Sorptiv ständig auf unbeladenes Sorbensmaterial. Aufgrund des gleichbleibend hohen Konzentrationsgradienten können wesentlich niedrigere Restkonzentrationen im Ablauf erreicht werden als beim Einrührverfahren. Allerdings erfordert die Anwendung des Säulenverfahrens Sorbentien mit einer definierten Partikelgröße und Form, um einen effektiven Phasenkontakt und einen minimalen Druckverlust zu gewährleisten. Biosorbentien, die auf Mikroorganismen und

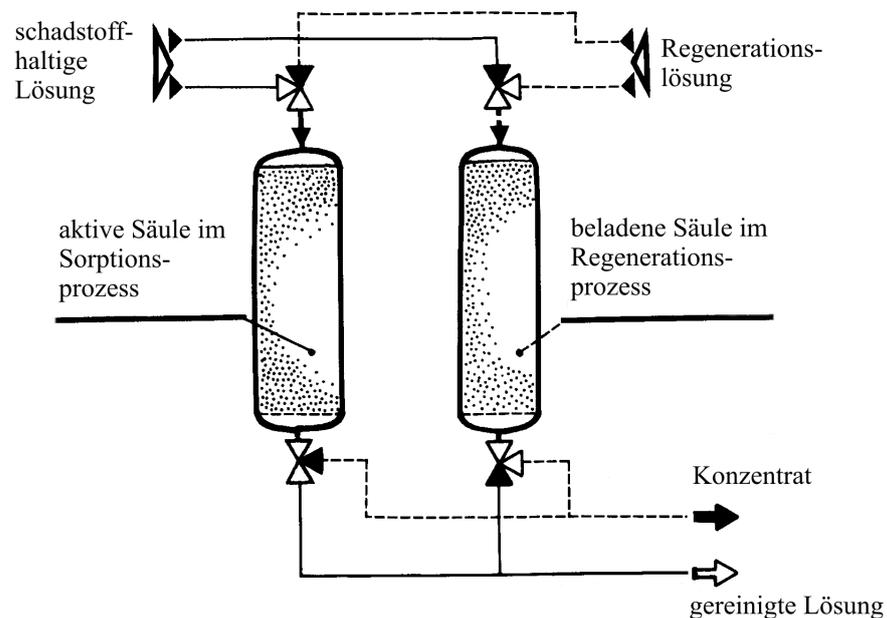


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Sorptionsprozesses im Säulenverfahren mit Regeneration des Sorbens (nach [48])

anderen feinkörnigen und instabilen Materialien basieren, müssen für den Einsatz in Sorptionssäulen aufwändig immobilisiert werden. Außerdem reagieren Festbettkolonnen empfindlich auf ungelöste Bestandteile in der zu reinigenden Lösung, da sie dann als Filter für die Feststoffe wirken, schnell zugesetzt werden und einen hohen Druckverlust aufweisen. Neben den beschriebenen Verfahren wäre auch die Anwendung von Wanderbett- oder Wirbelschichtreaktoren theoretisch denkbar, die aber aufgrund der hohen mechanischen Beanspruchung der Sorbenspartikel für Naturstoffsorbentien wenig geeignet sind.

2.4.4.5 Kommerzielle Biosorptionsverfahren

Obwohl seit längerer Zeit intensive Forschungen auf dem Gebiet der Biosorption durchgeführt werden, konnten bisher nur wenige auf natürlichen Sorbentien basierende Verfahren bis zur Marktreife entwickelt werden. Die Probleme bei der Durchsetzung auf dem Markt für Wasserreinigungstechnologien beruhen weniger auf mangelnder Leistungsfähigkeit der neuen Sorbentien als auf Akzeptanzproblemen bei potenziellen Anwendern [147]. Ein auf Basis von Algen der Sorte *Chlorella vulgaris* entwickeltes Verfahren wird unter dem Namen **AlgaSORB™** in den USA vermarktet. Die in einer Silicagelmatrix immobilisierte und granuliert Algenbiomasse wird in Festbettkolonnen bei der Reinigung von Grund- und Sickerwässern sowie von Galvanikabwässern zur selektiven Bindung von Metallionen wie z. B. Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Gold, Blei, Quecksilber, Nickel und Zink

eingesetzt. Für Cadmium und Quecksilber konnten Restkonzentrationen unterhalb der amerikanischen Trinkwassergrenzwerte erzielt werden [148].

Unter der Bezeichnung **AMT-BIOCLAIM™** wird ein auf Bakterienbiomasse der Sorte *Bacillus* basierendes Biosorptionsverfahren vertrieben, das insbesondere zur Bindung von Gold, Cadmium und Zink aus cyanidhaltigen Wässern geeignet ist. Dabei werden Lösungen mit Ausgangskonzentrationen von 10-100 mg/l auf Restkonzentrationen von unter 1 mg/l gereinigt [148, 149].

Ein aus verschiedenen Bestandteilen wie Bakterien, Hefe und Algen zusammengesetztes sowie mit Guarkernmehl in einer Polysulfonmatrix immobilisiertes Biosorbens wird unter dem Namen **Bio-Fix** zur selektiven Abtrennung von Aluminium-, Cadmium- und Zinkionen aus harten Wässern angeboten. Durch Regeneration mit HCl oder HNO₃ ist eine bis zu 120-malige Wiederverwendung des Sorbensmaterials möglich [147].

In Deutschland werden derzeit zwei auf natürlichen Ausgangsmaterialien basierende Sorptionsmittel angeboten. Das von der Firma EISU GmbH, Wolfen angebotene Ionenaustauschermaterial **Carbion®** stellt ein mit ionenaustauschaktiven funktionellen Gruppen versetztes Celluloseprodukt dar, das zur selektiven Aufnahme von Schwermetallen und anderen Kationen eingesetzt werden kann [150]. Von der GUTec mbH, Obrigheim wird ein auf chemisch modifizierter Getreidekleie basierendes Biosorbens vermarktet, welches zur Bindung von Schwermetallen und Chlorkohlenwasserstoffen geeignet sein soll [151].

2.4.5 Cellulose- und Stärkederivate als Sorbentien

Im Rahmen dieser Arbeit sollen cellulose- und stärkehaltige Naturstoffe zur Schadstoffbindung aus Abwässern eingesetzt werden. Da sich die Eigenschaften dieser Stoffe von denen klassischer, mikrobieller Biosorbentien teilweise deutlich unterscheiden, soll zunächst auf die speziellen Charakteristika von Cellulose und Stärke sowie auf Möglichkeiten zur Intensivierung des Bindungsvermögens eingegangen werden.

2.4.5.1 Chemische Struktur von Cellulose und Stärke

Sowohl Cellulose als auch Stärke sind polymere Kohlenhydrate, die aus Ketten von Glucosemolekülen aufgebaut sind. Der Unterschied im Aufbau der beiden Makromoleküle besteht, wie in Abb. 2.9 verdeutlicht wird, in der Art der Bindung zwischen den Glucosegrundheiten. Der chemische Charakter der beiden Substanzen wird durch die Gegenwart von drei reaktiven Hydroxylgruppen pro Glucoseeinheit bestimmt. Eine primäre Hydroxylgruppe ist am C-Atom 6 gebunden, zwei sekundäre Hydroxylgruppen befinden sich an den C-Atomen 2 und 3 des Pyranoserings .

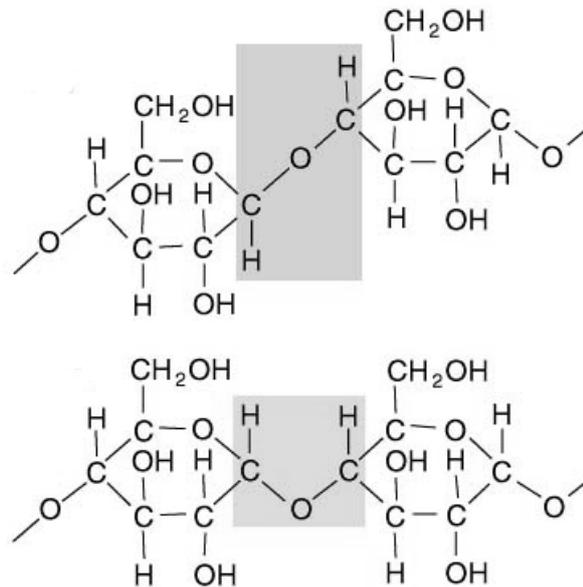


Abbildung 2.9: Chemische Konstitution von Cellulose (oben) und dem Stärkebestandteil Amylose

Die chemische Struktur von **Cellulose** ist gekennzeichnet durch die β -1,4-glucosidischen Bindungen zwischen den β -D-Grundeinheiten, d.h. die einzelnen Glucoseeinheiten sind jeweils mit dem ersten und dem vierten Kohlenstoffatom ihres Kettennachbarn verbunden. Diese Bindung ist räumlich so beschaffen, dass die aufeinander folgenden Bausteine um 180° gegeneinander gedreht sind, was die gestreckte Form der Cellulosemoleküle begründet [152]. Diese bis zu mehrere zehntausend Moleküle langen Ketten lagern sich zu kristallartigen Strukturen zusammen und sättigen damit ihre Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular ab. Somit lässt sich die Wasserunlöslichkeit von Cellulose erklären. Allerdings besitzt Cellulose aufgrund der vorhandenen OH-Gruppen hydrophilen Charakter, was zur Einlagerung von Wassermolekülen zwischen die Celluloseketten und damit zur Quellung der Cellulose führt.

Die makroskopische Struktur der Cellulose ist durch nebeneinander, in kristalliner Ordnung angeordnete kettenförmige Makromoleküle, den sogenannten Fibrillen gekennzeichnet. Diese Fibrillen lagern sich wiederum durch intra- und interplanare Bindungen zu den typischen Faserstrukturen zusammen [152].

Natürliche **Stärke** ist ein Stoffgemisch zweier Vielfachzucker: Amylose und Amylopektin. Amylose ist ein ähnlich zur Cellulose aufgebautes, kettenförmiges Molekül. Im Unterschied zur Cellulose setzt sich Amylose aus α -D-Glucosegrundeinheiten zusammen, die durch α -1,4-glucosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Amyloseketten bauen sich in einer spiralförmigen Helix mit sechs Glucoseeinheiten pro Windung auf, wobei sich Ketten

mit bis zu 1400 Glucoseeinheiten bilden. Da aufgrund der weitausladenden Spiralstruktur der Amylose die Ausbildung von kristallinen Bereichen erschwert wird, können die Hydroxylgruppen mit dem Wasser Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Amylose ist also wasserlöslich.

Bei dem anderen Stärkebestandteil, dem Amylopektin, sind die Amyloseketten über α -1,6-glucosidische Bindungen miteinander verzweigt, die Ausbildung einer helikalen Struktur wie bei der Amylose ist nur bedingt möglich. Aufgrund der Verzweigungen besitzt ein Amylopektinmolekül bis zu eine Million Glucoseeinheiten und ein Molekulargewicht von 150 000 bis 600 000 g/mol [153]. Amylopektin ist wasserunlöslich, sorgt aber aufgrund der verzweigten Struktur für das Quellvermögen der Stärke.

Durch Zusammenlagerung von Amylose- und Amylopektin-Makromolekülen bilden sich die charakteristischen Stärkekörner, die bis zu einige zehn μm groß sein können [153].

2.4.5.2 Sorptionseignung von Cellulose- und Stärkeprodukten im nativen Zustand

Nachwachsende Rohstoffe mit Cellulose- oder Stärkestrukturen sind bereits im natürlichen Zustand begrenzt zur Bindung von Schadstoffen an ihrer Oberfläche in der Lage.

Reine **Cellulose** weist aufgrund der in den Glucosegrundeinheiten vorhandenen Hydroxylgruppen eine hydrophile Oberfläche auf, was auf eine gewisse Adsorptionskapazität für polare organische Verbindungen schließen lässt. Die Hydroxylgruppen lassen weiterhin in begrenztem Maße ionenaustauschende Eigenschaften erwarten. Die in natürlichen Celluloseprodukten immer vorhandenen Carboxylgruppen weisen jedoch deutlich bessere Fähigkeiten zum Ionenaustausch auf [55]. Aufgrund ihres makromolekularen Aufbaus sind Cellulosefibrillen weiterhin in der Lage, gewisse Mengen organischer Verbindungen zwischen den Fadenmolekülen einzuklemmen, ohne dass diese Verbindungen chemisch mit den Glucoseresten in Verbindung stehen [75]. Weiterhin gewährleistet die lose, durch Wasserstoffbrücken vernetzte Cellulosestruktur einen schnellen Stofftransport an die aktiven Zentren und funktionellen Gruppen der Zelloberfläche, so dass eine schnelle Sorptionskinetik zu erwarten ist.

Natürliche Faserprodukte wie Holz, Flachs, Hanf und andere Faserpflanzen bestehen jedoch nicht ausschließlich aus reiner Cellulose, sondern, wie beispielhaft in Tab. 2.4 aufgeführt, aus den Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Aufgrund dieser heterogenen Struktur sind auch die für die Schadstoffbindung entscheidenden Oberflächen der Naturstoffe sehr heterogen zusammengesetzt, sie weisen Fehlstellen, Kanten, Gitterstörungen, Fremdatome und leicht zugängliche funktionelle Gruppen auf. Während die energetisch heterogenen Zentren der Naturstoffoberfläche für Adsorptionsprozesse aus-

Tabelle 2.4: Chemische Zusammensetzung von Flachs- und Hanffasern [155]

	Flachsfaser (Ma.-%)	Hanffaser (Ma.-%)
Cellulose	65	67
Hemicellulose	16	16
Lignin	2,5	3,3
Pektin	3	0,8
Fette und Wachse	1,5	0,7
Eiweiße	3	2,1

genutzt werden können, besitzen bestimmte, in Naturstoffen vorhandene Gruppen wie Carboxyl-, Amino- oder Phosphatgruppen ionenaustauschende Eigenschaften. Weiterhin lässt sich durch Zerfaserung oder Mahlung eine große spezifische und bindungsaktive Oberfläche schaffen, welche reine Adsorptionsvorgänge begünstigt.

Lignin als wichtiger Bestandteil des Pflanzengerüsts bietet aufgrund seiner Struktur ein weitaus größeres Potenzial zur Adsorption oder zum Ionenaustausch als reine Cellulose. Das komplexe Makromolekül beinhaltet u.a. Alkohol-, Aldehyd-, Keton- und Etherbausteine. Die enthaltenen Carboxylgruppen können als Kationenaustauscher wirken [154]. Deshalb ist ein Ligninanteil bei Stoffen, die zur Wasserreinigung eingesetzt werden sollen, durchaus von Vorteil.

Trotz des in nativen Celluloseprodukten vorhandenen Potenzials zur passiven Schadstoffbindung zeigten einige Studien, dass natürliche, cellulosestämmige Materialien nicht mit herkömmlichen Ionenaustauschern oder Aktivkohleadsorbentien konkurrieren können. So wurde beispielsweise für Holzmehl eine Eignung zur Adsorption von Farbstoffen aus Textilabwässern nachgewiesen, die erzielten Beladungskapazitäten lagen jedoch weit unter denen von Aktivkohlen [62].

Stärke ist in ihrer natürlichen Form aus anwendungstechnischen Gründen kaum für den Einsatz zur Sorption aus der wässrigen Phase geeignet, weil sie quellbar sowie wasserlöslich und somit äußerst schwer wieder aus dem Wasser abtrennbar ist. Allerdings besitzen Stärkeprodukte aufgrund ihrer räumlichen Struktur Fähigkeiten zur Einbindung von Makromolekülen, wie z.B. Fettsäuren, Farbstoffen und anderen organischen Verbindungen [75, 76]. Andere natürliche, stärkehaltige Substanzen weisen ionenaustauschaktive Eigenschaften auf. So wurden z.B. Abfälle der Sagopalme, welche neben Cellulose und Lignin einen großen Stärkeanteil besitzen, zur Sorption von Blei und Kupfer aus Abwässern verwendet. Die dabei erzielten Ergebnisse lagen teilweise deutlich über denen anderer natürlicher Sorbentien [156]. Daneben können die vielfältigen Möglichkeiten der chemi-

schen Modifizierung von Stärken zur Verbesserung der adsorptiven, ionenaustauschenden und sterischen Eigenschaften genutzt werden, beispielsweise zur Herstellung von stärkebasierten Sorbentien zur Farbstoff-, Schwermetall- oder Chlororganikabindung [142, 151].

2.4.5.3 Möglichkeiten der Modifizierung der Cellulosestruktur zur verbesserten Schadstoffbindung

Auch die Cellulose bietet mit ihren vorhandenen drei reaktiven Hydroxylgruppen pro Glucose Grundeinheit ein großes Potenzial für chemische Reaktionen und die gezielte Beeinflussung bestimmter Eigenschaften der Cellulosematrix. Dabei gelten die Hydroxylgruppen an den C2- und C6-Atomen als deutlich reaktionsfähiger als die des C3-Atoms, was durch die stärkere Einbindung der sekundären OH-Gruppe des C3-Atoms in die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erklärt wird [152]. Prinzipiell sind Veresterungs- und Veretherungsreaktionen der Cellulose möglich. Als gängige ionenaustauschaktive Gruppen kommen für den Einbau in die Cellulosematrix beispielsweise Phosphat-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Iminocarbonsäuregruppen in Frage.

Bereits seit vielen Jahren ist bekannt, dass sich Cellulosephosphat neben seiner Flammfestigkeit auch durch seine Fähigkeit zum Kationenaustausch auszeichnet. Ein traditionelles Anwendungsgebiet für dieses Cellulosederivat ist die chromatographische Anwendung zur selektiven Trennung und Reinigung von Proteinen, Lipiden und Polysacchariden. Auch für spezielle Wasserreinigungsaufgaben wurde Cellulosephosphat bereits eingesetzt, so erwies sich Ammonium-Cellulosephosphat als effektiver Ionenaustauscher für Schwermetallionen bei einem optimalen pH-Wert von 3 [157]. Gegen eine breitere Anwendung dieses Cellulosederivats in der Wasserreinigungstechnik sprechen die begrenzte Leistungsfähigkeit, da der praktisch realisierbare Derivatisierungsgrad durch die anzustrebende geringe Wasserlöslichkeit eingeschränkt wird, sowie die hohen Kosten bei Nutzung von reiner Cellulose als Ausgangsprodukt der Derivatisierungsreaktion.

Carboxymethylcellulose wird zur chromatographischen Trennung von Enzymen und Hormonen eingesetzt und besitzt eine begrenzte Ionenaustauschkapazität. Auch hier stellt die bei höheren Derivatisierungsgraden steigende Wasserlöslichkeit den limitierenden Faktor für weitere Effizienzsteigerungen dar [158].

Einen alternativen Ansatz zur Einbindung von ionenaustauschaktiven funktionellen Gruppen in Cellulosestrukturen stellt der Einsatz von Holz und anderen natürlichen Fasern sowie von land- und forstwirtschaftlichen Abfallmaterialien als Ausgangsmaterial für Derivatisierungsreaktionen dar. Im Vergleich zu reiner Cellulose sind diese Polymerverbindungen deutlich stabiler und weniger wasserlöslich, außerdem sind bei Anwendung einfacher, wenig

aufwändiger Reaktionen mit preiswert verfügbaren Grundchemikalien wesentlich geringere Kosten für das Derivat zu erwarten.

Eine an natürlichen Kohlehydraten getestete Veresterung freier OH-Gruppen stellt die Umsetzung mit Phosphorsäure bei ca. 170°C in Gegenwart von Harnstoff dar. Die Anwendung dieser Phosphorylierungsreaktion auf Holzmehl lieferte ein festes, wasserunlösliches und zum Kationenaustausch geeignetes Produkt [158, 159]. Für Cu^{2+} - und Cd^{2+} -Ionen wurden Beladungskapazitäten von 1,8 bis 2 mmol/g gemessen, außerdem wurde die Affinitätsreihenfolge $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ca}$ festgestellt.

Ein auf der Phosphorylierung von Holzmehl basierendes Produkt wird als Kationenaustauscher unter der Bezeichnung Carbion H vertrieben [150, 160]. Die in die Cellulosematrix eingebrachten Phosphat- und Aminomethanestergruppen sollen dem Derivat eine gegenüber herkömmlichen Ionenaustauscherharzen abweichende Selektivitätsreihe, eine schnelle Austauschkinetik und Resistenz gegenüber Ölen, Fetten und Lösungsmitteln verleihen.

Die Übertragbarkeit der Phosphorylierungsreaktion auf andere Naturstoffsysteme wurde bereits nachgewiesen. So konnten chitinhaltige Abfallmaterialien durch Einbau von Phosphatgruppen mittels Veresterung der in den Acetylglucosaminen des Chitins enthaltenen OH-Gruppen in kationenaustauschaktive Substanzen umgewandelt werden [161]. Entsprechend behandelte Krabbenschalen wiesen vergleichbare Metallbeladungskapazitäten und Selektivitäten auf wie phosphoryliertes Holzmehl.

Eine weitere Möglichkeit zur chemischen Modifizierung der Cellulosestruktur nachwachsender Rohstoffe stellt die Veretherung dar. Im Hinblick auf den Einbau ionenaustauschaktiver Gruppen wurde bereits die Carboxymethylierung von Holz durch Reaktion mit Natriummonochloracetat in wässriger Lösung sowie in polaren Lösungsmitteln getestet [158, 159]. Durch Reaktion von Buchenholzspänen in Ethanol und Isopropanol entstand ein quellbares, aber wasserunlösliches Produkt mit Beladungskapazitäten von bis zu 1,5 mmol/g.

Die Methoden zur Carboxymethylierung konnten ebenfalls auf andere Biopolymere übertragen werden, beispielsweise wurden Abfallmycelien des Schimmelpilzes *Aspergillus niger* durch Carboxymethylierung der Polysaccharidmatrix modifiziert und erfolgreich auf ihre Eignung zur Bindung von Cadmium, Zink, Nickel und Cobalt getestet [162].

In einer von Lehrfeld [163] durchgeführten Vergleichsstudie wurden verschiedene cellulose-, hemicellulose- und ligninhaltige Abfälle aus der Hafer-, Zuckerrüben- und Maisverarbeitung durch unterschiedliche Derivatisierungsverfahren behandelt und auf ihre Metallbindungskapazitäten getestet. Dabei kamen Carboxylierungs-, Phosphatierungs- und Sulfatierungsreaktionen zum Einsatz. Die größte Reaktivität zeigten die pektinreichen Zuckerrübenabfälle, bei denen durch die Modifizierungsreaktionen die größten Steigerungen der

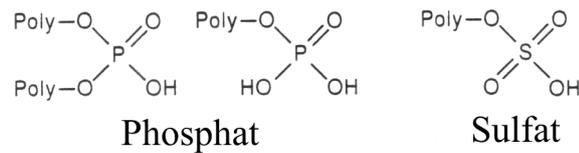


Abbildung 2.10: Möglichkeiten der Einbindung funktioneller Gruppen in die Polysaccharidmatrix (Poly-) von Naturstoffen [163]

Beladungskapazitäten festgestellt werden konnten. Als wirkungsvollste Methode der chemischen Derivatisierung der Landwirtschaftsabfälle erwies die Sulfatierung mittels Chlorsulfonsäure. Die schematische Darstellung des Einbaus von Phosphat- und Sulfatgruppen in die Cellulosematrix ist Abb. 2.10 zu entnehmen.

Zur Steigerung der Sorptionsfähigkeit von organischen Verbindungen durch chemische Modifikation der Cellulosematrix existieren bisher wenige Erfahrungen. Generell gilt Celluloseacetat als Derivat mit guten Filtrationseigenschaften, das neben der Bindung von Luftschadstoffen auch zur Anlagerung von gelösten Verbindungen aus der wässrigen Phase geeignet ist. Beispielsweise wurde bei der Untersuchung der Foulingprozesse an Celluloseacetatmembranen eine hohe Affinität der Celluloseacetatoberfläche zu Huminsäuren und anderen organischen Verbindungen beobachtet [164]. Ein weiterer Ansatz zur Optimierung der adsorptiven Eigenschaften cellulosestämmiger Naturstoffe besteht in der Quervernetzung der Cellulosematrix, die zum Beispiel mit Sonnenblumenabfällen zur gezielten Aufnahme von organischen Farbstoffmolekülen praktiziert wurde [143].

Generell sollten Derivatisierungsverfahren mit dem Ziel der Verbesserung der sorptiven Eigenschaften von Naturstoffen ohne großen reaktionstechnischen Aufwand und mit preiswerten Chemikalien realisierbar sein, um die Wirtschaftlichkeit der Derivate zu gewährleisten. Die modifizierten Stoffe sollten eine hohe Beladungskapazität und Selektivität für die Wasserschadstoffe sowie eine schnelle Sorptionskinetik aufweisen. Aus anwendungstechnischer Sicht ist eine feste, stabile und wasserunlösliche Matrix der Naturstoffsorbentien zu fordern. Im Hinblick auf die Entsorgung der beladenen Sorbentien ist die biologische Abbaubarkeit, die Entsorgung durch Verhüttung oder CO₂-neutrale Verbrennung bzw. die Möglichkeit einer Regenerierung wünschenswert.

Kapitel 3

Methoden und Materialien

3.1 Spektrum der untersuchten Naturstoffe

3.1.1 Kriterien zur Auswahl der nachwachsenden Rohstoffe

Um einen Überblick über die Schadstoffbindungseigenschaften von nachwachsenden Rohstoffen zu erlangen, wurde ein breites Spektrum von einheimischen und ausländischen Naturstoffen für Screeningversuche zur Schwermetall- und Organikasorption ausgewählt. Ein Schwerpunkt bei der Rohstoffauswahl lag auf Flachs- und Hanfprodukten, da der Anbau dieser Nutzpflanzen in Deutschland seit einigen Jahren einen Aufschwung erfährt. Aufgrund der bodenklimatischen Bedingungen sind insbesondere die Regionen Erzgebirge, Vogtland und Oberlausitz für den Flachs- und Hanfanbau optimal geeignet, außerhalb der höheren Mittelgebirgslagen ist auch der Hanfanbau möglich. Allerdings begrenzen die zur Zeit noch fehlenden ausreichenden Verwertungs- und Wertschöpfungsmöglichkeiten eine weitere Steigerung der Verbreitung dieser Kulturpflanzen, so dass der Bedarf nach der Erschließung neuer Einsatzgebiete für Flachs- und Hanfprodukte besteht. Neben den Fasern wurden die bei der Faserherstellung als Abfallprodukt anfallenden Schäben sowie das Pflanzenstroh in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Daneben wurden weitere landwirtschaftliche Abfälle, insbesondere das Stroh verschiedener Getreide- und Nutzpflanzenarten, für die Untersuchungen ausgewählt. Dabei sollte der Einfluss der heterogenen Zusammensetzung der Strohsorten auf das Sorptionsverhalten betrachtet werden, so besteht zum Beispiel Weizenstroh zu 38% aus Cellulose, zu 36% aus Hemicellulose und zu 19% aus Lignin [155].

Bei der Auswahl der stärkehaltigen Produkte wurde Wert auf eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit und eine gute Abtrennbarkeit aus dem Wasser gelegt. Diese Anforderungen erfüllt das Kartoffelsubstrat, welches ein Stärke-Faser-Gemisch darstellt, das mit einem von der TU Dresden entwickelten Verfahren direkt auf dem Feld gewonnen wird.

Tabelle 3.1: Aufstellung der untersuchten Naturstoffe

Naturstoff	Bezeichnung, Sorte	Bezugsquelle
<i>Hanfprodukte:</i>		
Hanffasern	<i>Cannabis sativa</i>	Sächs. Landesanstalt für Landwirtschaft
Hanfschäben		
Hanfstroh		
<i>Flachsprodukte:</i>		
Flachsfasern	<i>Linum usitatissimum</i>	Sächs. Landesanstalt für Landwirtschaft
Flachsschäben		
Flachsstroh		
<i>Landwirtschaftliche Abfälle:</i>		
Weizenstroh	<i>Triticum vulgare</i>	Sächs. Landesanstalt für Landwirtschaft
Winterroggenstroh	<i>Secale cereale</i>	
Triticalestroh	<i>Triticosecale Wittm.</i>	
Dinkelstroh	<i>Triticum spelta</i>	
Haferstroh	<i>Avena sativa</i>	
Körnererbsestroh	<i>Pisum sativum</i>	
Buschbohnenstroh	<i>Phaseolus vulgaris</i>	
Senfstroh	<i>Sinapis semen</i>	
Rapsstroh	<i>Brassica napus</i>	
Sonnenblumenstängel	<i>Helianthus annuus</i>	Retec GmbH, Neubrandenburg
<i>Stärkehaltige Stoffe:</i>		
Kartoffelstärke	Superior	Südstärke GmbH
Kartoffelsubstrat	<i>Solanum tuberosum</i>	TU Dresden
Guarmehl	<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	Stockmeier Food, Herford
Stärkebenzoat	-	FSU Jena
<i>Weitere Naturstoffe:</i>		
Holzmehl	<i>Fagus sylvatica</i>	Keil AG, Großschirma
Seegras	<i>Zostera marina</i>	Amt Klützer Winkel
Kokosfasern	<i>Cocos nucifera</i>	Retec GmbH, Neubrandenburg
Sisalfasern	<i>Agave sisalana</i>	Vlifotex GmbH,
Jutefasern	<i>Corchorus capsularis</i>	Erdmannsdorf
<i>kommerzielle Cellulosederivate:</i>		
Cellulose (Pulver)	123	Schleicher & Schuell
extraktfreie Cellulose	EFC 120	Rettenmeier AG
Celluloseacetat (Pulver)	C-3782	Sigma Chemical Co.
Celluloseacetat (Faser)	-	Ph. Morris GmbH, München
Cellulosephosphat	C-3145	Sigma Chemical Co.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Sorptionsversuche sowie der chemischen Modifizierungsreaktionen auf andere Naturstoffmatrices zu untersuchen, wurden Versuche mit ausländischen Rohstoffen wie Kokos- oder Jutefasern durchgeführt. Diese Untersuchungen erfolgten auch im Hinblick auf die Entwicklung eines kostengünstigen Wasserreinigungsverfahrens für Dritte-Welt- und Schwellenländer.

Da bei jedem Naturprodukt das Problem der ständig wechselnden Zusammensetzung und relativ undefinierten Struktur auftritt, sind reproduzierbare Ergebnisse bei Derivatisierungsreaktionen und Sorptionsversuchen recht schwierig zu erzielen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich kommerziell hergestellte Cellulosen mit relativ definierter Struktur in das Versuchsprogramm aufgenommen. Neben einer reinen, pulverförmigen Cellulose wurde eine in einem schonenden Verfahren hergestellte extraktfreie Cellulose ausgewählt, die aufgrund ihrer verbliebenen Lignin- und Hemicellulosenanteile eine ausreichende Ähnlichkeit mit natürlichen Rohstoffen aufweist.

Für einen Vergleich der Eigenschaften unbehandelter und chemisch modifizierter Naturstoffe wurden einige kommerziell hergestellte Cellulosederivate herangezogen.

In Tab. 3.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffe aufgeführt.

3.1.2 Chemische Modifizierung der cellulosehaltigen Stoffe

3.1.2.1 Einfache Phosphorylierung

Die einfache Phosphorylierung ausgewählter cellulosehaltiger Naturstoffe unter Verwendung von Phosphorsäure und Harnstoff erfolgte entsprechend der von Meisch und Gauer [159, 165] vorgeschlagenen Methode:

10 g des zerkleinerten Naturstoffes wurden mit 25 g 85-prozentiger Phosphorsäure, 33 g destilliertem Wasser und 44,6 g Harnstoff zu einem Brei verrührt. Dieser Brei wurde 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 80°C vgetrocknet. Anschließend wurde das Gemisch bei 170°C 70 Minuten lang erhitzt. Das danach vorliegende Produkt wurde so lange mit fast kochendem destilliertem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos erschien. Es folgte ein Waschen mit 100 ml 0,1-molarer Natronlauge, welche mit Natriumchlorid gesättigt war. Schließlich wurde das Produkt mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit völlig farblos erschien. Das Reaktionsprodukt wurde dann bei einer Temperatur von 80°C mehrere Stunden lang getrocknet.

Folgende Stoffe wurden einer einfachen Phosphorylierung unterzogen:

- Hanffasern

- Hanfschäben
- Hanfstroh
- Flachsfasern
- Flachsschäben
- Flachsstroh
- Körnererbsenstroh
- Buschbohnenstroh
- Rapsstroh
- Sonnenblumenstängel
- Holzmehl
- Seegrass
- Kokosfasern
- extraktfreie Cellulose

3.1.2.2 Zweifache Phosphorylierung

Die zweifache Phosphorylierung einzelner cellulosebasierter Stoffe erfolgte ebenfalls mit Phosphorsäure und Harnstoff, aber im Gegensatz zur einfachen Phosphorylierung in zwei Stufen nach der von Gauer [158] entwickelten Methode:

10 g des zerkleinerten Naturstoffes wurden mit 9,2 g 85-prozentiger Phosphorsäure, 21,6 g Harnstoff und 10 bis 15 ml destilliertem Wasser so verrührt, dass ein dickflüssiger Brei entstand. Dieser Brei wurde 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur belassen und anschließend bei einer Temperatur von 70°C 50 Minuten lang vorgetrocknet. Die darauf folgende Hauptreaktion bei 170°C dauerte 60 Minuten. Das entstandene Zwischenprodukt wurde mit fast kochendem destilliertem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit klar erschien. Nach gründlicher Absaugung des Waschwassers wurde das Produkt einer erneuten Phosphorylierungsreaktion unterzogen, wobei wieder 9,2 g Phosphorsäure und 21,6 g Harnstoff, jedoch kein weiteres Wasser zugesetzt wurden. Die Vorreaktion dieser zweiten Reaktionsstufe erfolgte wieder bei 70°C und 50 Minuten, die Hauptreaktion wurde auf 40 Minuten bei einer Temperatur

von 160°C verkürzt. Nach dem nochmaligen Waschen des Produktes mit fast kochendem destilliertem Wasser bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit wurden 100 ml mit NaCl gesättigte 0,1-molare Natronlauge zugegeben. Nach einer weiteren Spülung mit destilliertem Wasser wurde das Endprodukt bei einer Temperatur von 80°C mehrere Stunden lang getrocknet.

Folgende Stoffe wurden der zweifachen Phosphorylierung unterzogen:

- Holzmehl
- extraktfreie Cellulose

3.1.2.3 Sulfatierung

Das Verfahren der Sulfatierung wurde nach der von Lehrfeld [163] beschriebenen Methode durchgeführt:

10 g des feinkörnigen Naturstoffes wurden in 100 ml wasserfreiem Pyridin suspendiert. Zu dieser gerührten und gekühlten Suspension wurden 10 ml Chlorsulfonsäure in 50 ml Dichlormethan tropfenweise über 2 bis 5 Minuten zugegeben. Dieses Gemisch wurde dann 120 Minuten lang bei 115°C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt abgekühlt und in 250 ml Eiswasser gegeben. Das Wasser wurde abfiltriert, danach wurde das Produkt aufeinanderfolgend mit je 50 ml 0,1-molarer Salzsäure, Wasser und Methanol gewaschen sowie bei 80°C mehrere Stunden lang getrocknet.

Die Sulfatierung wurde bei folgendem Stoff durchgeführt:

- extraktfreie Cellulose

3.1.3 Methoden zur Charakterisierung der Naturstoffe

Die **spezifischen Oberflächen** und die **Partikelgrößenverteilungen** ausgewählter Naturstoffe wurden im Prüflabor Partikelmesstechnik des Institutes für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg bestimmt. Die Ermittlung der spezifischen Oberflächen erfolgte mit dem FlowSorb der Firma Micromeritics nach dem Prüfverfahren QS-P-K 008. Die Partikelgrößenverteilung wurde mit dem Laserbeugungsgranulometer der Firma Sympatec nach dem Prüfverfahren QS-P-K 001 (Nassmessung) ermittelt.

An ausgewählten Stoffen wurden **Löslichkeitsbestimmungen** durchgeführt. Hierfür wurden jeweils 1g Feststoff in 1l entionisiertem Wasser 1h geschüttelt, über einem harten Filter unter Vakuum abfiltriert, getrocknet und zurückgewogen.

Für die Bestimmung des **chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)** kamen 3 ml des Filtrats aus den Löslichkeitsversuchen mit dem CSB-Küvettest der Firma Merck (10-150 mg/l O₂) zum Einsatz. Die Messungen wurden an einem Photometer des Typs SQ118 (Merck) vorgenommen.

Zur visuellen Charakterisierung einiger Stoffe aus dem Versuchsspektrum kam die **Rasterelektronenmikroskopie (REM)** zum Einsatz. Die REM-Aufnahmen wurden am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg an einem Gerät Phillips XL-30 angefertigt.

Die Messung des **Randwinkels** erfolgte nach der Methode des liegenden Tropfens (Sessile-Drop-Methode) mit einem Krüss Contact Angle Measuring System G2/G40 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Freiberg. Dazu wurden aus den Naturstoffen Presslinge hergestellt, indem einige mg der Substanz in einer Presslingsform für 10 min mit 10 bar Druck beaufschlagt wurden. Auf die glatte Oberfläche des Presslings wurde ein Wassertropfen abgelegt und der sich ausbildende Randwinkel durch Anlegen einer Tangente an das Tropfenprofil gemessen.

Die Bestimmung des **Zetapotenzials** wurde mit einem Zetasizer ZS4 (Malvern) durchgeführt. Hierzu wurde eine Suspension (Partikelgröße ca. 5 µm) hergestellt und die Lösung mit NaOH auf pH 10,5 eingestellt. Die Auswertung erfolgte nach der Methode von Smoluchowsky [166].

Informationen zur chemischen Konstitution ausgewählter Stoffe wurden mit dem Verfahren der **IR-Spektroskopie** ermittelt. Für die infrarotspektroskopischen Aufnahmen wurden von den zu untersuchenden Stoffen KBr-Presslinge hergestellt, die mit dem am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik vorhandenen FTIR-Spektrometer 16 PC (Perkin Elmer) im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ vermessen wurden.

Einzelne chemisch modifizierte Naturstoffe wurden mittels **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)** charakterisiert. Diese Methode basiert auf der Untersuchung des Emissionsspektrums der Probe nach Anregung mit einer Röntgenröhre. Die Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurden am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg an einem RFA-Spektrometer VRA 30 von Carl Zeiss durchgeführt. Zur Strukturaufklärung einzelner cellulosehaltiger sowie chemisch modifizierter Naturstoffe kam das Verfahren der **NMR-Spektroskopie (Nuclear magnetic resonance)** zur Anwendung. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren wurde am Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg an einem NMR-Spektrometer MSL 300 der Firma Bruker durchgeführt.

3.2 Durchführung der Batch- und Durchbruchversuche

3.2.1 Durchführung der Batchversuche

Sämtliche Stoffe des Versuchsprogramms wurden im Rahmen eines Screenings auf ihre Eigenschaften zur Sorption von Schwermetallen und organischen Verbindungen untersucht. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden diese Versuche im Batchbetrieb unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Dazu wurden in verschließbaren Reagenzgläsern jeweils 250 mg des zu untersuchenden Naturstoffes mit 15 ml des zu reinigenden Wassers in Kontakt gebracht. In einem Überkopfschüttler (80 min^{-1}) wurden die Proben dann standardmäßig 60 Minuten lang geschüttelt. Danach wurde der Feststoff unter Vakuum von der Flüssigkeit abfiltriert und die Restkonzentration im Filtrat bestimmt. Mit der bekannten Ausgangskonzentration wurde die erzielte Schadstoffbeladung des Naturstoffes entsprechend Gl. 2.8 bestimmt. Diese Versuchsparameter werden im Folgenden als Standardbedingungen bezeichnet.

Für die Untersuchungen zur Sorptionskinetik wurden Batchversuche nach dem beschriebenen Schema mit Versuchszeiten zwischen 2,5 und 600 Minuten durchgeführt. Alle anderen Versuchsparameter blieben unverändert.

Zur Bestimmung von Sorptionsisothermen kamen Lösungen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zum Einsatz, die restlichen Versuchsparameter entsprachen den Standardbedingungen.

Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur (21°C) durchgeführt. Der Einfluss der aufgetretenen Temperaturschwankungen hinsichtlich der Sorptionsergebnisse kann vernachlässigt werden.

3.2.2 Durchführung der Durchbruchversuche

Die Durchbruchversuche wurden in einer Laborapparatur durchgeführt, deren Aufbau in Abb. 3.1 dargestellt ist.

Das Kernstück der Anlage stellte ein austauschbares Glasrohr dar (z.B. 500 mm Länge, 25 mm Innendurchmesser), in dem sich die zu untersuchende Naturstoffschüttung befand. Glasritzen bzw. Glaswolle an den Enden der Säule verhinderten das Austreten der Sorbentien. Das zu reinigende Wasser wurde mit Hilfe einer Dosierpumpe zugeführt, pH-Wert und Leitfähigkeit des ausströmenden Wassers konnten online gemessen werden. Die Restkonzentrationen in der Lösung wurden analysiert und damit der Durchbruchzeitpunkt und die Durchbruchbeladungen bestimmt.

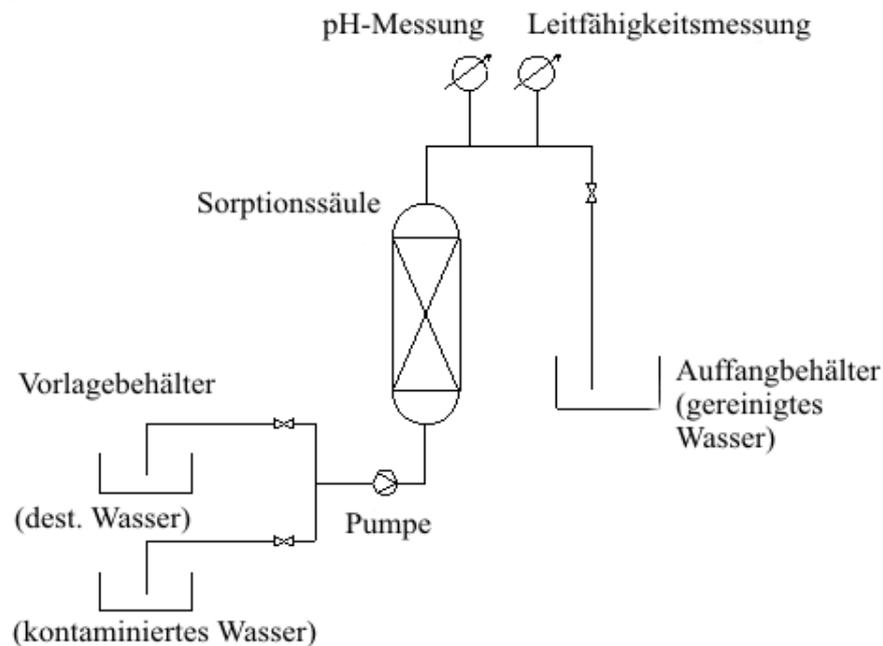


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur zur Ermittlung von Durchbruchkurven

3.2.3 Eingesetzte Modelllösungen und Realwässer

3.2.3.1 Modelllösungen

Um die Versuchsbedingungen für die Screeningversuche im Batchbetrieb sowie für die vergleichenden Durchbruchversuche auch im Hinblick auf die Zusammensetzung des verunreinigten Wassers konstant zu halten, wurden Modellwässer verwendet.

Für die Versuche zur Schwermetallsorption wurde ein Modellwasser gewählt, dessen Zusammensetzung sich an Grubenwässern der Freiburger Region orientierte. Es bestand aus den vier Schwermetallen Blei, Cadmium, Chrom und Zink, die mit jeweils 10^{-3} mol/l nebeneinander in der Lösung vorlagen. Der pH-Wert wurde mit HCl auf pH 4 eingestellt. Die für die Herstellung der Lösungen verwendeten Metallsalze können Tab. 3.2 entnommen werden.

Für die Untersuchungen zur Sorption von organischen Verbindungen wurden die beiden Verbindungen 4-Chlorphenol und 2-Nitrotoluol als Modellschadstoffe ausgewählt. Es wurden Einzellösungen von 4-Chlorphenol (Merck) sowie 2-Nitrotoluol (Fluka) mit einer Konzentration von jeweils 200 mg/l eingesetzt. Die chemische Struktur der beiden Stoffe ist Abb. 3.2 zu entnehmen, die Stoffdaten der Verbindungen sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

Für die Bestimmung der Sorptionsisothermen wurden die jeweiligen Stammlösungen in mehreren Schritten verdünnt.

Tabelle 3.2: Für die Modelllösungen verwendete Schwermetalle

Ion	Standard- ausgangskonz. [mg/l]	Metallsalz	Reinheit	Hersteller
Pb ²⁺	207,2	PbCl ₂	p.a.	Fluka
Cd ²⁺	112,4	CdCl ₂ ·H ₂ O	p.a.	Fluka
Cr ³⁺	52,0	CrCl ₃ ·6H ₂ O	p.a.	Fluka
Zn ²⁺	65,4	ZnCl ₂	p.a.	BASF

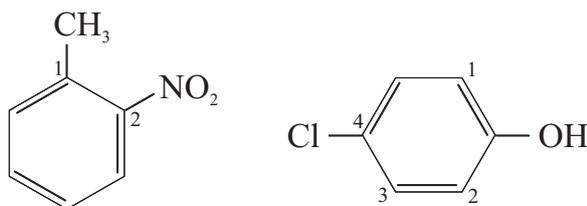


Abbildung 3.2: Chemische Struktur der beiden organischen Modellschadstoffe 2-Nitrotoluol (links) und 4-Chlorphenol

Tabelle 3.3: Stoffdaten von 2-Nitrotoluol und 4-Chlorphenol [9]

	2-Nitrotoluol	4-Chlorphenol
Molare Masse [g/mol]	137,1	128,56
Schmelztemperatur [°C]	-9,9	43,8
Siedetemp. (bei 1013 hPa) [°C]	220,0	219,8
Dichte (bei 20°C) [g/cm ³]	1,164	1,31
Dampfdruck (bei 20°C) [mbar]	0,13	0,15
Sättigungskonzentration [g/m ³]	0,90	0,79
Wasserlöslichkeit (bei 20°C) [g/l]	0,65	2,7
Wassergefährdungsklasse	2	2

3.2.3.2 Reale Wässer

Neben Versuchen mit synthetischen Modellwässern wurden einige Untersuchungen mit realen Wässern durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit der Naturstoffsorbentien unter praktischen Bedingungen zu testen.

Für Untersuchungen der Schwermetallsorption bei relativ hohen Konzentrationen standen Prozess- und Abwässer eines Freiburger Galvanikbetriebs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und pH-Werten zur Verfügung. Wasser 1 besaß eine Kupferkonzentration von 311 mg/l bei einem pH-Wert von 1,3. In Wasser 2 lag Nickel mit einer Konzentration von 418 mg/l bei einem pH-Wert von 5,7 vor. Mit Wasser 3 sollte die selektive Palladiumabtrennung (Ausgangskonz. 16,9 mg/l) aus einer zinnhaltigen Lösung (Ausgangskonz. 2230 mg/l) mit einem pH-Wert von kleiner 1 getestet werden.

Weitere Untersuchungen wurden an einem relativ schwach belasteten Wasser mit komplexer Zusammensetzung durchgeführt. Dazu wurde ein kontaminiertes Grundwasser vom Standort eines ehemaligen metallverarbeitenden Betriebs aus Sachsen eingesetzt. Die mit Wasser 4 bezeichnete Probe enthielt mit Arsen (12,9 mg/l) und Cadmium (10,7 mg/l) zwei toxische Schwermetalle in höheren Konzentrationen, daneben lagen weitere Schwermetallkationen (Nickel 0,99 mg/l, Cobalt 0,37 mg/l, Zink 1,17 mg/l), Alkaliionen (Natrium 440 mg/l, Kalium 80 mg/l), Erdalkaliionen (Magnesium 10,1 mg/l, Calcium 60 mg/l), Anionen (Chlorid 680 mg/l, Sulfat 175 mg/l) sowie LHKW in Spuren vor. Das Wasser besaß einen pH-Wert von 6,7.

3.3 Analysenmethoden

Zur Bestimmung der Schwermetallkonzentrationen kam das Verfahren der **Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)** zum Einsatz. Dabei werden die Proben bei 6000-8000 K verdampft und die Konzentration der in der Probe vorhandenen Atome über die Messung der Absorption von Energie bei charakteristischen Wellenlängen bestimmt. Als Atomisierungsmedium diente das Prinzip des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP), bei dem die Probe durch ein in einem Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (Argon) angeregt wird. Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik an einem Gerät vom Typ AAS ICP Optima 3000 der Firma Perkin Elmer unter den in Tab. 3.4 aufgeführten Parametern durchgeführt.

Die Bestimmung der Konzentrationen der organischen Verbindungen erfolgte durch **Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)**. Die HPLC ist ein Verfahren der Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie. Sie stellt ein Trennverfahren dar, bei dem die Probenflüssigkeit mittels einer flüssigen Phase (Eluent) unter hohem Druck über die stationäre

Tabelle 3.4: Parameter des optischen Systems der AAS-Analysen

Element	Wellenlänge [nm]
Pb	220,356
Cd	214,443
	228,806
Cr	205,566
	267,717
Zn	202,554
	213,860

Tabelle 3.5: Parameter für die HPLC-Analysen

<i>Analysensystem</i>	
HPLC-Anlage:	Merck Hitachi
Detektor:	Diode-array Detector
Trennsäule:	Lichrosphere 100 RP 18 (5 μm)
<i>Messbedingungen</i>	
Temperatur:	35°C
Laufmittel:	Methanol / Wasser 60:40

Phase (Trennsäule) transportiert wird. Die Untersuchungen fanden am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik an einer HPLC vom Typ LaChrom der Firma Merck statt. Die Analysenparameter sind Tab. 3.5 zu entnehmen.

Kapitel 4

Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der untersuchten Naturstoffe

4.1.1 Spezifische Oberfläche, Partikelgröße und Löslichkeit

Da die Schadstoffbindung an der Oberfläche der Naturstoffe erfolgen soll, ist die spezifische Oberfläche der Sorbentien ein wichtiges Maß für die potenzielle Eignung zur Schadstoffentfernung. Einen großen Einfluss auf die spezifische Oberfläche hat die Partikelgröße der Stoffe, allgemein nimmt die massebezogene spezifische Oberfläche mit sinkender Korngröße zu. Allerdings sind aus anwendungstechnischen Gründen zu geringe Partikelgrößen wegen der schlechten Durchströmbarkeit im Festbettreaktor sowie der erschwerten Abtrennung der beladenen Sorbentien beim Einrührverfahren zu vermeiden.

Ein weiteres Kriterium zur Praxistauglichkeit von natürlichen Sorbentien stellt die Löslichkeit in Wasser dar. Während die Kaltwasserlöslichkeit bei Stärkeprodukten wesentlich vom enthaltenen Amylose-/Amylopektinverhältnis sowie von der Korngröße abhängt, gilt reine Cellulose als wasserunlöslich (siehe Abschnitt 2.4.5.1). Durch Derivatisierungsreaktionen, insbesondere durch Ethersynthesen, können wasserlösliche Cellulosederivate hergestellt werden. Auch bei einigen Veresterungsreaktionen, z.B. bei der Sulfatierung oder der Phosphorylierung, wird eine erhöhte Wasserlöslichkeit der Derivate beschrieben [152]. Für eine Anwendung in der Wasserreinigungstechnik sollte eine geringe Löslichkeit der Sorbentien angestrebt werden.

In Tabelle 4.1 sind die Eigenschaften ausgewählter kommerzieller Cellulose- und Stärkeprodukte mit relativ definierter Struktur und damit vergleichsweise geringen Schwankungen der Stoffeigenschaften zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die in das Versuchsprogramm aufgenommenen Cellulose- und Stärkederivate ein breites Spektrum hinsichtlich der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche sowie der Wasserlöslichkeit aufweisen.

Tabelle 4.1: Stoffeigenschaften von kommerziellen Cellulosen und Stärken

Produkt	spezifische Oberfläche [m ² /g]	Partikelgröße [µm]	Löslichkeit [%]	CSB [mg/l]
Cellulose	0,90	<300	2,10	43
extraktfreie Cellulose	0,24	n.b.	1,00	29
Celluloseacetatpulver	4,96	<500	8,96	73
Celluloseacetatfasern	<1	(lange Fasern)	0,60	39
Cellulosephosphat	0,35	<150	22,68	31
Kartoffelstärke	0,18	<200	21,60	879
Stärkebenzoat	1,47	<200	4,36	211

Die mit Abstand größte spezifische Oberfläche besitzt das kristalline Celluloseacetat. Dies lässt auf eine besondere Eignung des Celluloseacetats zur Wasserreinigung, insbesondere zur adsorptiven Bindung von Schadstoffen, schließen. Der direkte Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Sorptionskapazität kann durch den Vergleich mit dem faserförmigen Celluloseacetat, welches nur ein Fünftel der spezifischen Oberfläche der kristallinen Substanz aufweist, ermittelt werden.

Die Unterschiede der untersuchten Stoffe hinsichtlich ihrer Struktur, der Partikelgröße und des Porenvolumens werden durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt. In Abb. 4.1 sind die REM-Aufnahmen von drei verschiedenen Naturstoffen dargestellt. Das Holzmehl weist eine faserige Struktur auf, wobei die Cellulosefaserfibrillen durch amorphe Hemicellulosen und Lignin verklebt sind. Zwischen den Fibrillen bilden sich längliche Hohlräume im Meso- und Makroporenbereich aus, welche eine stark zerklüftete Oberfläche aufweisen. Dagegen liegen beim Celluloseacetat die Fasern aufgeschlossen vor, die lignin- und hemicellulosehaltige Kittsubstanz von Naturfasern fehlt hier. Bei Betrachtung der REM-Aufnahme der Kartoffelstärke fällt der regelmäßige molekulare Aufbau der Stärkekörner auf, welche Durchmesser von 10 bis 50 µm aufweisen.

Die Löslichkeiten der Cellulosen und Cellulosederivate sind relativ gering, lediglich das Cellulosephosphat geht zu einem erheblichen Teil in Lösung. Die Wasserlöslichkeit von Cellulosederivaten hängt wesentlich vom Substitutionsgrad (DS) ab, welcher die mittlere Anzahl substituierter OH-Gruppen pro Monomereinheit bezeichnet. Mit steigendem DS nimmt die Wasserlöslichkeit von Cellulosederivaten im Allgemeinen zu [167]. Die ermittelten Differenzen der Löslichkeiten von kristallinem und faserförmigem Celluloseacetat können mit unterschiedlichen Acetylierungsgraden der Substanzen begründet werden. Die

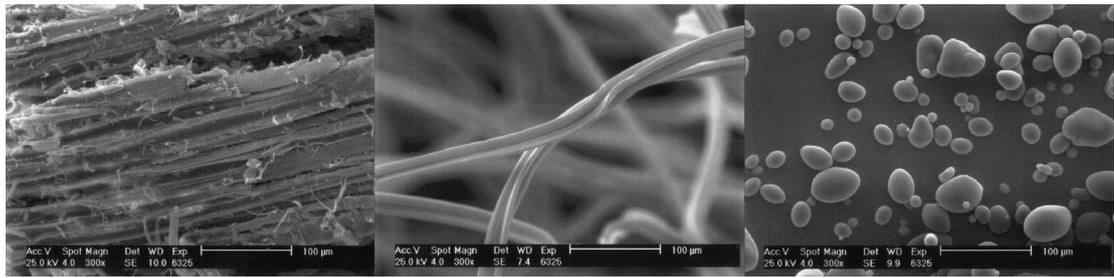


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen des Holzmehls (links), der Celluloseacetatfasern (Mitte) sowie der Kartoffelstärke, jeweils 300fache Vergrößerung

hohe Wasserlöslichkeit des kommerziellen Cellulosephosphats lässt sich durch die hohe Reinheit und den hohen DS der Substanz sowie durch Probleme bei der Filtration aufgrund der sehr geringen Partikelgröße ($<150 \mu\text{m}$) des Cellulosephosphats erklären.

Für die native Kartoffelstärke wurde eine relativ hohe Wasserlöslichkeit bestimmt. Neben der echten Löslichkeit, die nur wenige Prozent beträgt [168], hat die Quellung und das damit verbundene Kaltwasserbindevermögen der Stärke einen Einfluss auf die Löslichkeitsbestimmungen [169]. Der Vergleich mit dem Stärkebenzoat zeigt, dass durch gezielte Modifikation der Stärkestruktur geringere Kaltwasserlöslichkeit und Quellvermögen sowie deutlich höhere spezifische Oberflächen erzielt werden können.

Eine mit der Löslichkeit der Substanzen korrespondierende Größe ist der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) der Naturstoff-Wasser-Suspensionen. Für die praktische Anwendung in der Wasserreinigungstechnik ist ein niedriger CSB der Naturstoffsorbentien wünschenswert, um eine zusätzliche Belastung des behandelten Wassers mit einer Organikafracht zu vermeiden. An den in Tabelle 4.1 aufgeführten CSB-Werten ist erkennbar, dass die Wasserlöslichkeit der Naturstoffe zu einer CSB-Belastung der Lösung führt. Dabei weisen die untersuchten Cellulosederivate relativ geringe CSB-Belastungen auf, welche z.B. deutlich unterhalb des vorgeschriebenen CSB-Grenzwertes für kommunales Abwasser (150 mg/l) liegen [170]. Die Stärkeprodukte führen im nativen Zustand zu einer deutlich höheren Organikabelastung des Wassers. Allerdings zeigt das Beispiel des Stärkebenzoats, dass die Veresterung von Stärke mit Benzoesäure neben einer deutlichen Abnahme der Löslichkeit auch zu einer wesentlichen Verringerung des CSB führt.

Die Ermittlung genauer Stoffdaten von landwirtschaftlichen Stoffen gestaltete sich aufgrund starker Schwankungen der Stoffeigenschaften sowie Problemen bei der repräsentativen Probenahme schwierig. Da die meisten Stoffe direkt von Versuchsfeldern bezogen wurden, erfolgte die Aufbereitung (Trocknung, Zerkleinerung, chemische Behandlung) der Substanzen am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik. In Tabelle 4.2 sind die Stoffdaten einer Charge Sonnenblumenstängel aufgeführt, welche auf unterschiedliche Feinheiten

Tabelle 4.2: Stoffeigenschaften von Sonnenblumenblumenstängeln

Produkt	spezifische Oberfläche [m ² /g]	Partikelgröße [µm]
Sonnenblumenstängel fein	0,83	100 - 1000
Sonnenblumenstängel grob	0,18	3000 - 4000

zerkleinert wurde. Die Löslichkeit in Wasser betrug bei beiden Korngrößenverteilungen weniger als 1%.

Wie erwartet steigt mit sinkender Partikelgröße die spezifische Oberfläche stark an. Die feinkörnige Fraktion ließ sich in Filtrationsversuchen jedoch deutlich schwerer von der wässrigen Phase abtrennen als die grobkörnige Fraktion. Welchen Einfluss die Steigerung der Oberfläche auf das Sorptionsverhalten der Naturstoffe hat, wird im Abschnitt 4.2.6 erläutert.

4.1.2 Oberflächeneigenschaften der natürlichen Substanzen

Neben den Untersuchungen zur Partikelgröße und spezifischen Oberfläche wurden einige weitere Parameter bestimmt, welche zur Charakterisierung der Naturstoffoberflächen beitragen können.

Der Randwinkel ist ein Maß für die Benetzbarkeit und damit für die Hydrophobie bzw. Hydrophilie eines Stoffes. Aus theoretischer Sicht sind hydrophobe Substanzen bevorzugt zur Adsorption von unpolaren, organischen Verbindungen aus dem polaren Medium Wasser geeignet [27]. Die Randwinkelmessungen sollten also vor allem Aufschlüsse über die Eignung der Naturstoffderivate zur Bindung von organischen Wasserinhaltsstoffen bringen. Es erwies sich allerdings als sehr schwierig, reproduzierbare Ergebnisse für die Randwinkelbestimmungen der Naturstoffe zu erzielen. Die Messungen wurden offenbar stark von Heterogenität, Rauigkeit sowie Verunreinigungen bzw. Adsorptionsschichten auf den Oberflächen der Presslinge beeinflusst. Zur Auswertung wurden daher nur einige wenige Cellulose- und Stärkederivate herangezogen, welche durch definierte Zusammensetzung und Partikelgröße eine repräsentative Probenahme und damit geringe Schwankungen der Randwinkelmessungen erlaubten. In Abb. 4.2 sind diese Substanzen nach steigendem Randwinkel und somit nach steigender Hydrophobie geordnet dargestellt.

Die Randwinkel der untersuchten Stoffe liegen zwischen 75 und 90° und damit im Bereich der teilweisen Benetzung. Die native Cellulose weist die beste Benetzbarkeit bzw. die hydrophilste Oberfläche auf, die derivatisierten Cellulosen besitzen eine deutlich hydrophobere

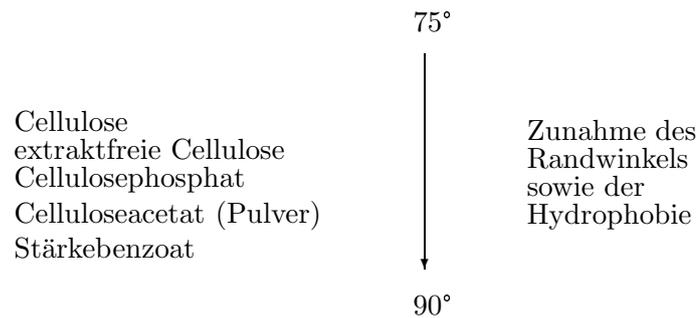


Abbildung 4.2: Ergebnisse der Randwinkeluntersuchungen verschiedener Cellulosen und Stärken

Oberfläche. Die unbehandelten Cellulosen weisen eine Vielzahl von frei zugänglichen OH-Gruppen auf, welche im Wesentlichen die Hydrophilie der Oberfläche bestimmen. Bei den Cellulosederivaten sind diese OH-Gruppen mit Phosphorsäure bzw. mit Carbonsäuren verestert, was den Anstieg der Hydrophobie erklärt. Aus Sicht der Randwinkelmessungen sind also das Celluloseacetat sowie das Stärkebenzoat als besonders für die Organikasorption geeignete Substanzen einzuschätzen.

Das Zetapotenzial ζ stellt eine charakteristische Größe zur Beurteilung der Grenzflächenladung von Feststoffen dar. Es bezeichnet das Potenzial an einer Festkörperoberfläche, welche mit Wasser in Berührung steht, und erlaubt Aussagen über mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Festkörper und Substanzen aus der flüssigen Phase. Es wurden Zetapotenzialbestimmungen für einige ausgewählte, chemisch relativ definierte Cellulose- und Stärkederivate vorgenommen. Da das Zetapotenzial stark vom pH-Wert abhängig ist, wurden die Messungen bei verschiedenen pH-Werten zwischen 3 und 9 durchgeführt. Außerdem wurde das Zetapotenzial von schadstoffbeladenen Cellulosederivaten bestimmt, welche aus Batchversuchen zur Organika- und Schwermetallsorption stammten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Alle Substanzen weisen im betrachteten pH-Wert-Bereich ein negatives Zetapotenzial auf. Die bei pH 3 vergleichsweise stark negativ geladene Grenzfläche des Cellulosephosphats sollte einen begünstigenden Faktor für den Kationenaustausch darstellen. Auch das Stärkebenzoat lässt im Vergleich mit den Celluloseprodukten deutlich bessere Eigenschaften zur Schwermetallbindung erwarten.

Bei der Betrachtung der schadstoffbeladenen Naturstoffderivate wurde erwartet, dass der Betrag des Zetapotenzials im Vergleich zum unbeladenen Stoff aufgrund von Sättigungen der Oberflächenladungen deutlich abnimmt. Da dies bei den untersuchten Cellulosederivaten nicht der Fall ist, muss davon ausgegangen werden, dass während der vorangegangenen Sorptionsversuche keine vollständige Belegung der Naturstoffoberfläche mit Adsorptivmo-

Tabelle 4.3: Zetapotenzial (in mV) einiger Cellulose- und Stärkederivate bei verschiedenen pH-Werten sowie im unbeladenen und beladenen Zustand

Naturstoff	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
Stärkebenzoat	-19,92	-64,49	-78,63	-82,80
Celluloseacetat	-7,68	-19,86	-23,28	-26,94
extraktfreie Cellulose	-13,05	-32,02	-37,44	-42,17
(beladen mit 2-Nitrotoluol)	-7,55	-30,97	-38,03	-47,38
(beladen mit 4-Chlorphenol)	-10,93	-36,38	-52,27	-57,71
Cellulosephosphat	-21,93	-29,89	-37,23	-47,14
(beladen mit Schwermetallionen)	-27,99	-31,70	-39,19	-49,15

lekülen erfolgt ist. Allerdings ist es auch möglich, dass die Zetapotenzialbestimmung bei den beladenen Substanzen durch Desorption der an die Naturstoffe gebundenen Schadstoffe beeinflusst wird. Beispielsweise könnten desorbierte Schwermetallionen zu einem Anstieg der Ionenstärke in der Suspension und damit zu einer Beeinträchtigung der Zetapotenzialmessung führen.

4.1.3 Eigenschaften der chemisch modifizierten Naturstoffe

4.1.3.1 Beobachtungen während der Modifizierungsreaktionen

Die einfache Phosphorylierung (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) ließ sich bei allen eingesetzten Naturstoffen problemlos durchführen. Nach dem Verrühren der pulverförmig vorliegenden Stoffe mit den Chemikalien entstand ein dickflüssiger, gut durchmischbarer Brei. Auch die langfaserigen Produkte konnten nach intensivem Verrühren vollständig mit den eingesetzten Chemikalien benetzt werden.

Die zweifache Phosphorylierung, wie sie im Abschnitt 3.1.2.2 beschrieben wurde, war ebenfalls bei allen untersuchten Produkten problemlos anwendbar.

Die Vorreaktion bei 80°C lief bei allen Stoffen sehr ruhig ab, allerdings änderte sich die Farbe der Suspension merklich ins Rötlichbraune bzw. bei der Kokosfaser ins Schwarze. Nachdem die Temperatur der Hauptreaktion von 170°C erreicht war, trat bei allen Stoffen eine heftige Reaktion ein, die erst nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit etwas abflaute. Nach 45 Minuten Reaktionsdauer war dann keine sichtbare Reaktion mehr zu beobachten. Nach etwa 15 Minuten Reaktionszeit konnte ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrgenommen werden. Die heftigsten Reaktionen traten bei den Produkten Seegrass, Kokosfasern,

Flachsschäben und Hanfschäben auf. Die beim Seegras beobachtete Schaumentwicklung lässt auf Verunreinigungen, besonders mineralischer Natur, des Produktes schließen.

Zum Waschen der Reaktionsprodukte waren relativ große Mengen Wassers notwendig. Es wurden jeweils etwa 2 bis 2,5 l heißes destilliertes Wasser sowie 1,5 bis 2 l kaltes destilliertes Wasser zum Waschen der phosphorylierten Stoffe eingesetzt. Nach der schonenden Trocknung lagen die phosphorylierten Naturstoffe in ähnlicher Form vor wie die unbehandelten Ausgangsprodukte. Sowohl die faserigen als auch die feinkörnigen Stoffe behielten ihre jeweilige Konsistenz bei. Lediglich die Seegraspartikel wurden durch die chemische Behandlung sichtlich angegriffen, das phosphorylierte Seegras hatte im Gegensatz zum Ausgangsprodukt einen fast staubförmigen Zustand angenommen.

Die Farbe der phosphorylierten Produkte unterschied sich recht deutlich vom Aussehen der Ausgangsstoffe. Das Holzmehl, die Flachs- und Hanfprodukte, die Strohprodukte, die Sonnenblumentee sowie die Cellulose besaßen nach der Modifizierung eine deutlich dunklere, rötlich-braune Färbung als die jeweiligen unbehandelten Stoffe. Die von Natur aus dunkelbraunen Kokosfasern nahmen durch die Phosphorylierung eine fast schwarze Farbe an. Die natürliche graue Farbe des getrockneten Seegrases änderte sich durch die Behandlung nicht wesentlich.

In Abb. 4.3 sind REM-Aufnahmen von extraktfreier Cellulose im unbehandelten und im phosphorylierten Zustand dargestellt. Bei 300facher Vergrößerung ist erkennbar, dass durch die chemische Behandlung ein leichter Aufschluss der Faserfibrillen der Cellulose bewirkt wird. Offensichtlich tritt durch die Säure- und Temperatureinwirkung während der Derivatisierungsreaktion ein Angriff auf die aus Hemicellulose und Lignin bestehende Gerüstsubstanz des Naturstoffes auf. Damit sind gewisse Änderungen der Naturstoffeigenschaften durch die Phosphorylierung nicht auszuschließen, die prinzipielle Anwendbarkeit der chemisch modifizierten Stoffe für die Wasserreinigung ist aber gegeben. Bei Hanf- und Flachsfasern führte die Phosphorylierung zu einer leichten Versprödung der Fasern, eine Beschädigung der Struktur oder Verkürzung der Faserlängen konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Sulfatierung erwies sich aufgrund des Einsatzes der aggressiven Chlorsulfonsäure als recht aufwändiger Prozess. Das Zutropfen der sehr heftig mit Wasser reagierenden Chlorsulfonsäure zu der in Pyridin suspendierten Cellulose verlief trotz Kühlung und intensiven Rührens unter heftiger Reaktion und starker Wärmeentwicklung.

Das sulfatierte Produkt wies eine gelbbraune, wesentlich dunklere Farbe auf als das Ausgangsprodukt. Im Gegensatz zur feinkörnigen Ausgangsprobe lag die sulfatierte Cellulose nach dem Trocknen in einer zusammenhängenden Masse vor, durch einfaches Zermahlen in einem Mörser konnte jedoch wieder ein feinkörniges Produkt erhalten werden. Es ist

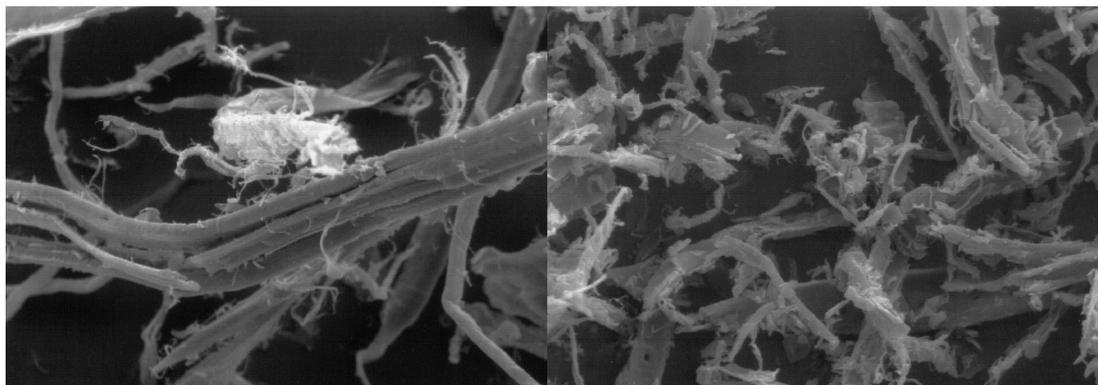


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der extraktfreien Cellulose im unbehandelten (links) sowie im einfach phosphorylierten Zustand, jeweils 300fache Vergrößerung

aber nicht auszuschließen, dass durch den Säureangriff ein Teil der Cellulose gelöst wurde, was zu der veränderten Erscheinungsform nach der Synthese geführt haben könnte.

Der Einsatz von Pyridin bedingte eine starke Geruchsentwicklung während des Sulfatierungsprozesses, dem getrockneten Endprodukt haftete aber nur noch ein sehr schwacher Pyridingeruch an. Die vergleichsweise aufwändige Versuchsdurchführung sowie der Einsatz aggressiver Chemikalien lassen die Sulfatierung von Naturstoffen nur lohnend erscheinen, wenn die Aufnahmekapazität für Schwermetall- und organische Verbindungen im Vergleich zur wesentlich einfacher anwendbaren Phosphorylierung deutlich gesteigert werden kann.

4.1.3.2 Analytische Bestimmung des Derivatisierungserfolges

Um den erfolgreichen Einbau von phosphorhaltigen Gruppen in die Cellulosematrix nachzuweisen, wurden FTIR-Spektren sämtlicher phosphorylierter Produkte aufgenommen und mit denen der unbehandelten Proben verglichen. Zwar zeigen alle Spektren die für Celluloseprodukte typischen Banden, leider lassen sich aber zusätzliche Banden phosphathaltiger funktioneller Gruppen bei den modifizierten Proben nicht nachweisen.

In Abb. 4.4 sind als Beispiel die FTIR-Spektren des unbehandelten sowie des phosphorylierten Holzmehls im Vergleich zum kommerziellen Cellulosephosphat dargestellt. Die beiden Spektren des Holzmehls weisen keine wesentlichen Unterschiede auf. Hingegen ist beim Cellulosephosphat zumindest die für die P-O-Einfachbindung typische Bande bei etwa 1050 cm^{-1} (gekennzeichnet bei 1058 cm^{-1} , 21,1% Transmission) deutlich erkennbar. Dies könnte bedeuten, dass bei der verwendeten experimentellen Phosphorylierungsmethode ein wesentlich geringerer Derivatisierungsgrad erzielt wurde als beim industriell hergestellten Cellulosephosphat.

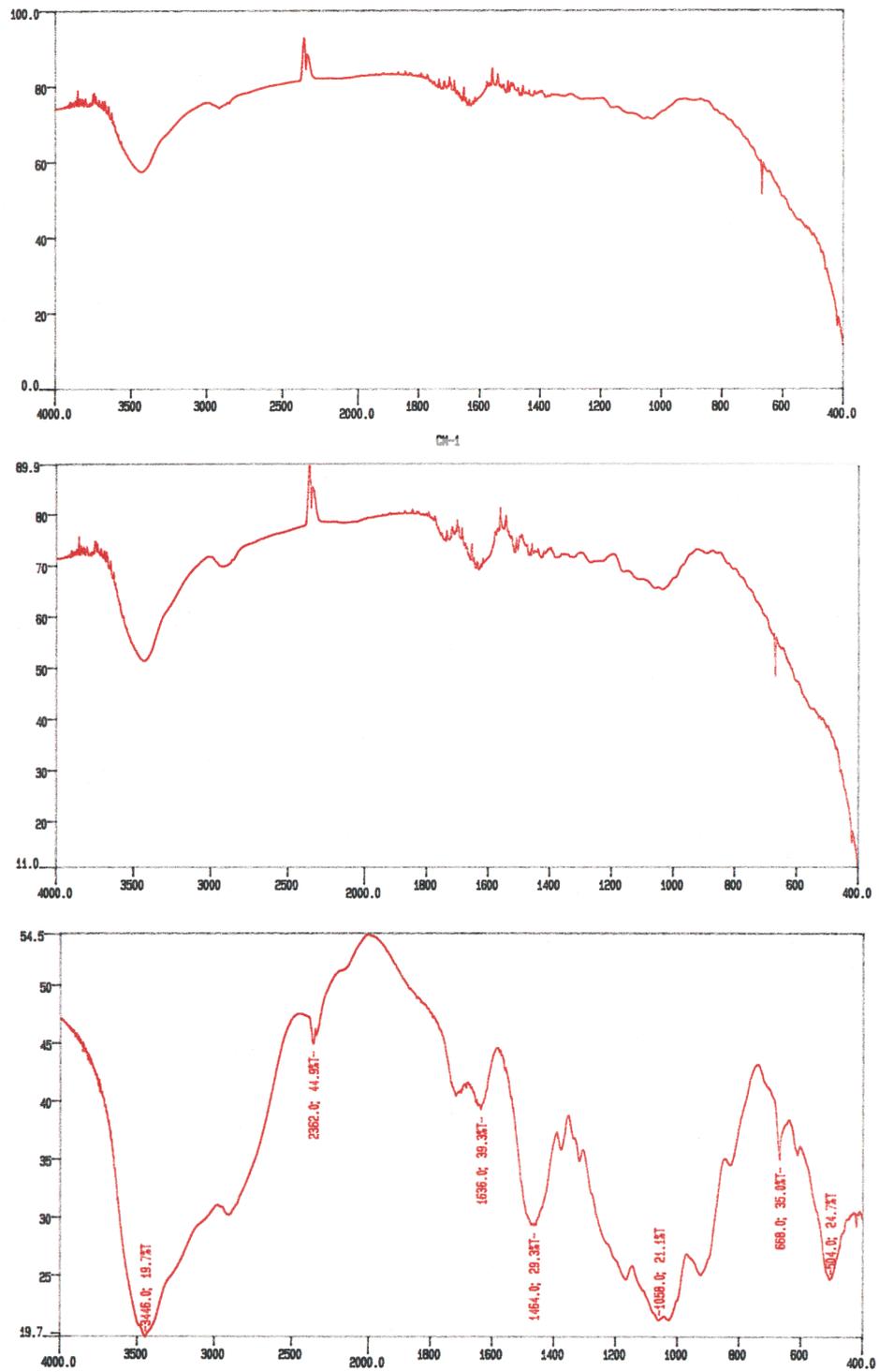


Abbildung 4.4: FTIR-Spektren des unbehandelten Holzmehls (oben), des einfach phosphorylierten Holzmehls (Mitte) und des kommerziellen Cellulosephosphats (unten)

Tabelle 4.4: Banden phosphorhaltiger Gruppen im FTIR-Spektrum [171]

Gruppe	Bande [cm^{-1}]
P-H	2400-2350
P-Phenyl	1440
P-O-Alkyl	1050-1030
P-O-Aryl	1240-1190
P=O	1300-1250
P-O-P	970-910
	2700-2560
O=P-OH	1240-1180

Eine weitere Schwierigkeit bei der Auswertung der FTIR-Spektren besteht darin, dass die Vielzahl von denkbaren Phosphorverbindungen Banden in mehreren und teilweise überlappenden Bereichen besitzen (siehe Tabelle 4.4). Die beim Holzmehl und den anderen Celluloseprodukten im Bereich von etwa 1100 bis 1700 cm^{-1} auftretenden zahlreichen kleinen Banden lassen sich aufgrund ihrer Menge und ihrer geringen Intensität nur schwer zuordnen.

Die Tatsache, dass sich die FTIR-Spektren der behandelten und der unbehandelten Stoffe in allen Fällen bis hin zur Deckungsgleichheit ähneln, könnte natürlich bedeuten, dass die chemische Behandlung keinen Erfolg im Sinne eines Einbaus ionenaustauschaktiver Phosphatgruppen gebracht hat. Um über diesen Punkt Klarheit zu erlangen, wurden weitere Analysen zur Charakterisierung der modifizierten Produkte durchgeführt.

Für den direkten Nachweis des Elements Phosphor in den behandelten Produkten wurde die Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) eingesetzt. Um störende Einflüsse durch die naturgegebenen Eigenschaftsschwankungen der meisten Stoffe des Versuchsspektrums zu minimieren, wurde die relativ definiert zusammengesetzte extraktfreie Cellulose für die RFA-Untersuchungen ausgewählt. In Abb. 4.5 sind die gewonnenen RFA-Spektren im hinsichtlich des Phosphorgehaltes relevanten Bereich dargestellt.

Bei Betrachtung der beiden Spektren fällt der breite und sehr hohe Phosphorpeak der behandelten Cellulose auf, während bei der unbehandelten Probe nur ein sehr kleiner Phosphorpeak vorliegt. Der Wert für den Phosphorgehalt der unbehandelten Cellulose kann mit etwa 30 Impulsen angegeben werden, während der Wert für die modifizierte Cellulose deutlich höher ist und mit etwa 380 Impulsen angegeben werden kann. Obwohl man bei der Auswertung dieser Röntgenfluoreszenzanalysen nur qualitative Aussagen er-

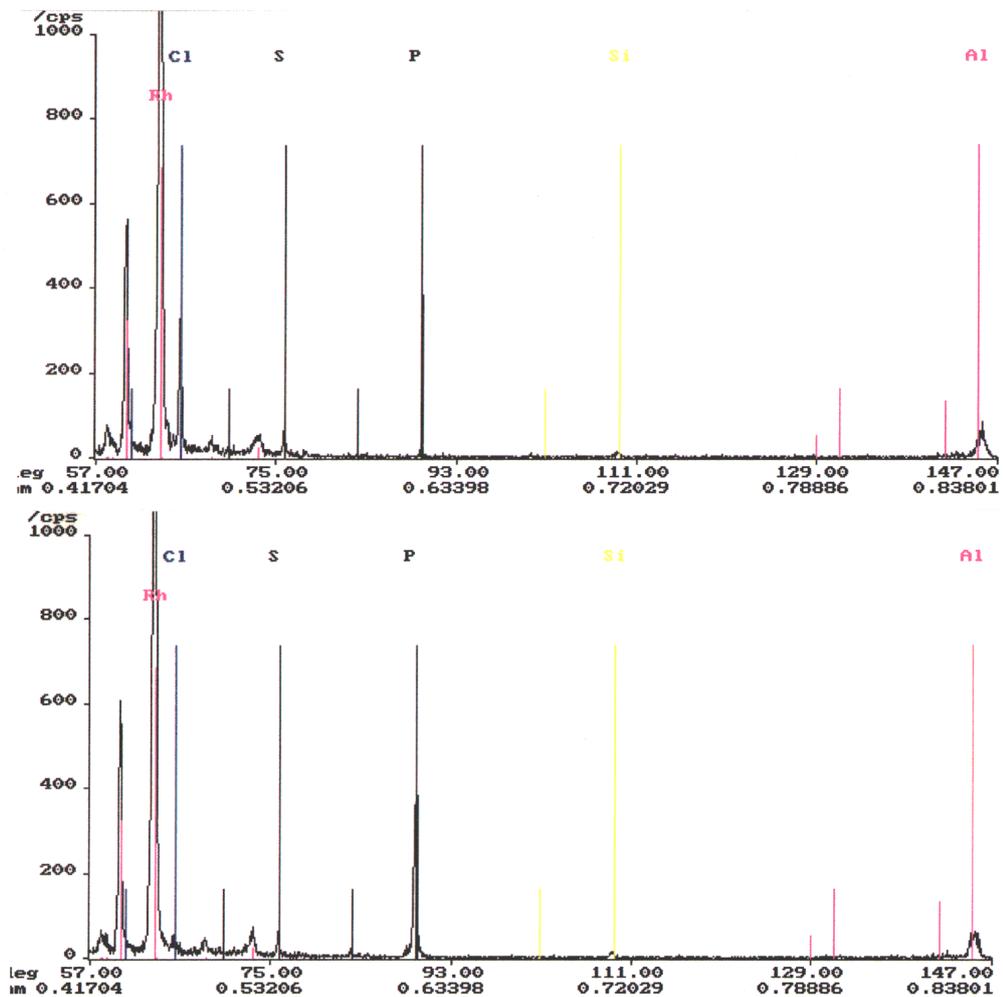


Abbildung 4.5: RFA-Spektren der unbehandelten Cellulose (oben) sowie der einfach phosphorylierten Cellulose (unten)

warten kann, lässt sich festhalten, dass der Phosphorgehalt der modifizierten Probe mehr als zehnmal so groß ist wie der der unbehandelten Probe.

Mit diesem Ergebnis kann auf eine erfolgreiche Phosphorylierung des untersuchten Celluloseproduktes geschlossen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit in der stofflichen Zusammensetzung kann man davon ausgehen, dass auch bei den anderen phosphorylierten Naturstoffen eine deutliche Steigerung des Phosphorgehaltes erreicht wurde.

Weiterhin sollte die Fragestellung geklärt werden, welche Phosphorverbindungen in der modifizierten Cellulose vorliegen und an welcher Stelle des Cellulosemoleküls die Derivatisierung erfolgte. Hierzu wurden Festkörper-NMR-Spektren der extraktfreien Cellulose in behandelter sowie in unbehandelter Form aufgenommen. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum sollte die Bindungsverhältnisse aufklären. Die Rotationsfrequenz betrug dabei 6 kHz, das Ergebnis ist in Abb. 4.6 dargestellt.

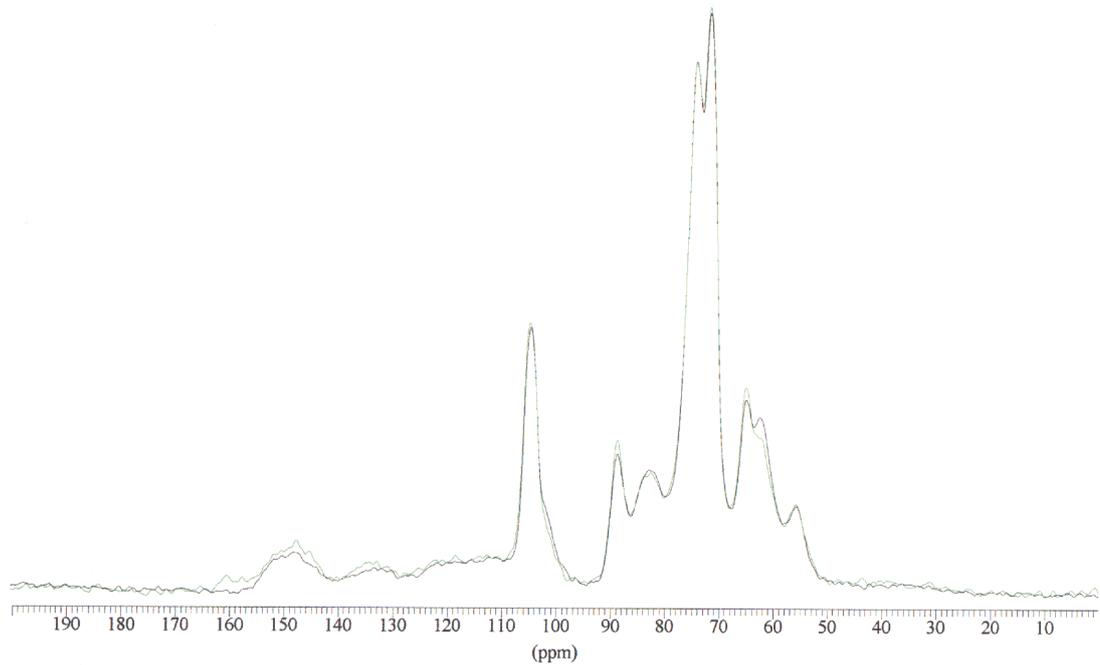


Abbildung 4.6: C-NMR-Spektren der unbehandelten (schwarz) und der einfach phosphorylierten (grün) Cellulose

Zunächst sind die Signale der Kohlenstoffatome der Cellulosegrundstruktur deutlich erkennbar. Bei 104,9 ppm liegt das Signal für das C1-Atom, bei 72,2 bis 74,8 ppm die Signale für C2, C3 und C5, bei 88,9 ppm für C4 (kristallin), bei 83,2 ppm für C4 (amorph) und bei 75,3 sowie 62,7 ppm für C6 [172]. Das Signal bei 55,9 ppm lässt sich der -OCH₃-Gruppe und damit dem Ligninanteil des Celluloseproduktes zuordnen.

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Spektren der behandelten und unbehandelten Probe lässt sich nur im Bereich des C6 beobachten. Die Verschiebung des C6-Peaks von 62,7 ppm auf 65,3 ppm durch die Derivatisierung deckt sich mit Literaturangaben, wo eine Verschiebung von 61 ppm nach 63 ppm festgestellt wurde [172]. Dies bedeutet, dass eine nennenswerte Derivatisierung der Cellulose nur an der Hydroxylgruppe des C6-Atoms erfolgte. Allerdings sind in diesem Signalbereich auch die Signale der kristallinen Bereiche (ca. 65 ppm) und der amorphen Bereiche (ca. 63 ppm) zu finden. Deshalb lässt sich die beobachtete Signalverschiebung auch als Abnahme der Kettenlänge der Cellulose sowie als Zunahme der Kristallinität interpretieren. Beide Effekte könnten eine Folge der Säurebehandlung der Cellulose während des Derivatisierungsprozesses sein.

Ein ³¹P-NMR-Spektrum sollte Aufschluss über die Art der eingebundenen Phosphorverbindungen geben. In Abb. 4.7 ist das bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz aufgenommene Spektrum der phosphorylierten Cellulose dargestellt.

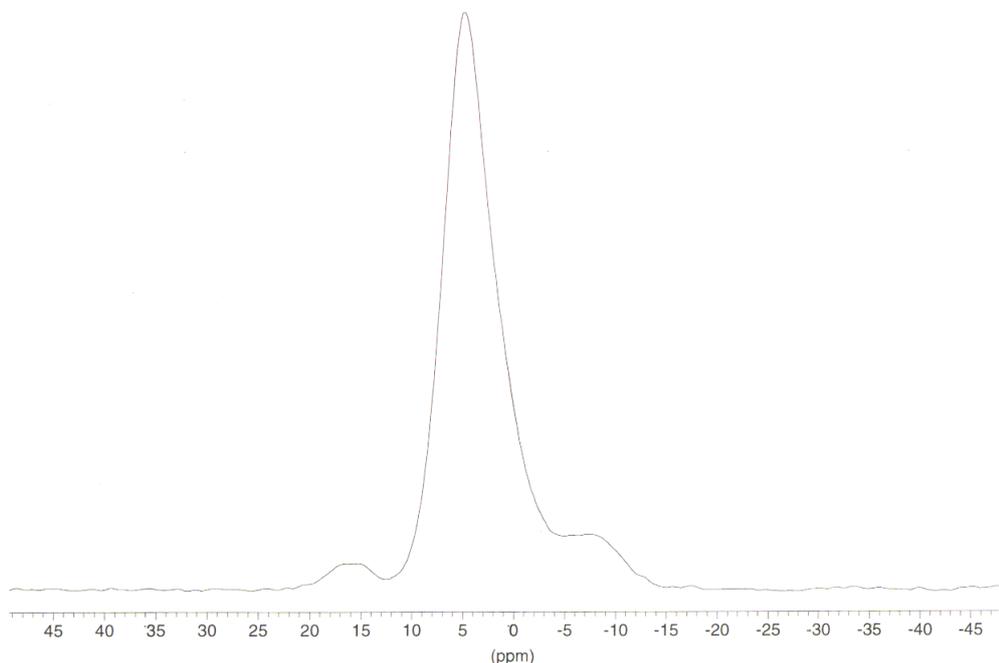


Abbildung 4.7: P-NMR-Spektrum der einfach phosphorylierten Cellulose

Im Verschiebungsbereich des Phosphats sind mehrere breite Signale zu erkennen. Geht man von den Erfahrungen der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie aus, so lässt sich das intensive Signal bei ca. 5 ppm dem Monophosphat zuordnen. Das kleinere Signal bei ca. -7,4 ppm ist für Diphosphatverbindungen charakteristisch. Die phosphorylierte Cellulose enthält also überwiegend Monophosphatgruppen, während Di- und Polyphosphate nur zu einem geringen Teil in dem Derivat vorhanden sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein wesentlicher Anstieg des Phosphorgehaltes in den chemisch modifizierten Naturstoffproben nachgewiesen werden konnte. Mittels NMR-Spektroskopie wurde die überwiegende Einbindung von Monophosphatgruppen am C6-Atom der Cellulosegrundeinheit festgestellt. Dagegen sind IR-spektroskopische Methoden aufgrund der heterogenen Naturstoffzusammensetzung und der damit verbundenen Vielzahl von Banden nur begrenzt zum Nachweis eines Derivatisierungserfolges geeignet.

4.2 Ergebnisse der Versuche im Batchverfahren

4.2.1 Untersuchungen zur Sorptionskinetik

Die Versuche im Batchverfahren hatten den Vergleich der Bindungseigenschaften der nativen nachwachsenden Rohstoffe sowie die Gegenüberstellung der Beladungskapazitäten von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturstoffen zum Ziel. Zunächst werden

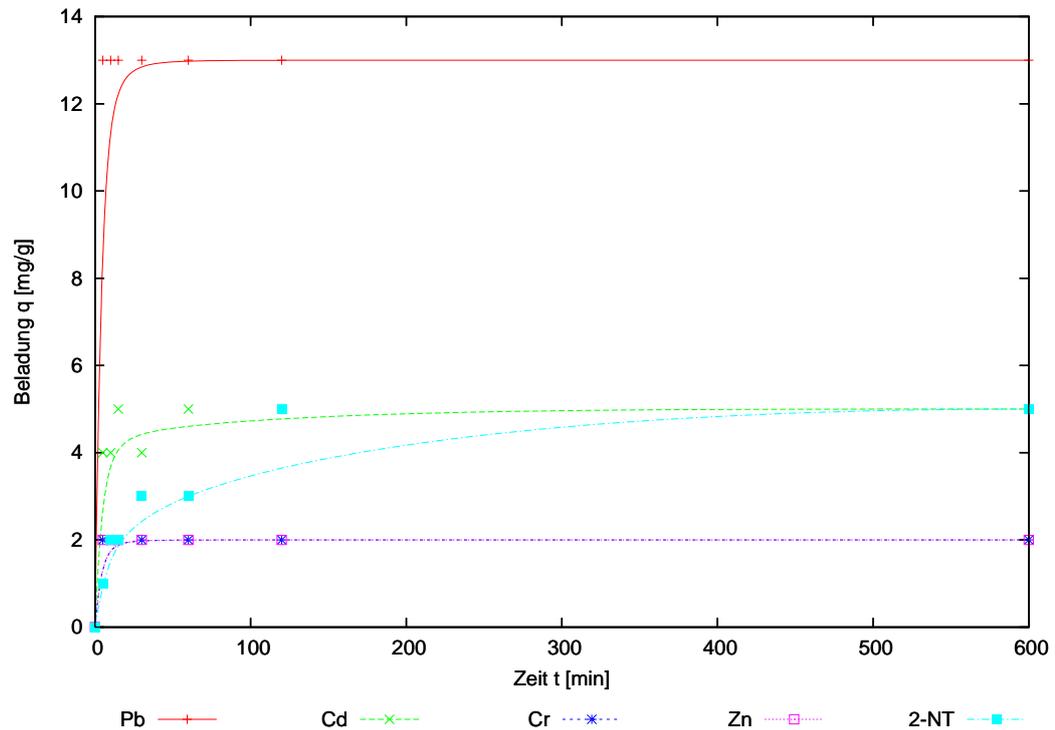


Abbildung 4.8: Kinetik der Schadstoffaufnahme durch unbehandelte Sonnenblumenabfälle (Standardbedingungen)

die Ergebnisse der Versuche zur Sorptionskinetik dargestellt. Diese Versuche sollten sowohl zur Beurteilung der Geschwindigkeit der Schadstoffbindung als auch zur Bestimmung der Zeit bis zum Eintreten des Gleichgewichts und damit zur Festlegung der minimalen Versuchszeit für die weiteren Screeningversuche dienen.

In Abb. 4.8 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Schadstoffsorption mit unbehandelten Sonnenblumenabfällen über 10 Stunden dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Aufnahme der vier untersuchten Schwermetalle sehr schnell verläuft. Bereits nach einer Kontaktzeit von wenigen Minuten sind die Gleichgewichtsbeladungen der Metalle erreicht. Die Sorption der organischen Modellverbindung 2-Nitrotoluol weist eine etwas langsamere Kinetik auf. Nach ca. einer Stunde Kontaktzeit nimmt die Kinetikkurve einen flacheren Verlauf an, bei weiter steigender Kontaktzeit sind geringe Zunahmen der Beladungen zu beobachten. Die unterschiedlichen Verläufe der Kinetikkurven für die Schwermetall- sowie die Organikasorption deuten auf unterschiedliche Mechanismen der Schadstoffbindung hin. Bei einigen Natustoffen, beispielsweise bei Hanffasern mit Schäbenanteil (Abb. 4.9), wurde bei der Sorption von 2-Nitrotoluol das Phänomen eines Überschwingens der Kurve des Kinetikverlaufes festgestellt. Im ersten Abschnitt des Beladungsverlaufes erfolgt die Bedeckung der Naturstoffoberfläche mit einer monomolekularen Schicht. Nach ca. 30 Mi-

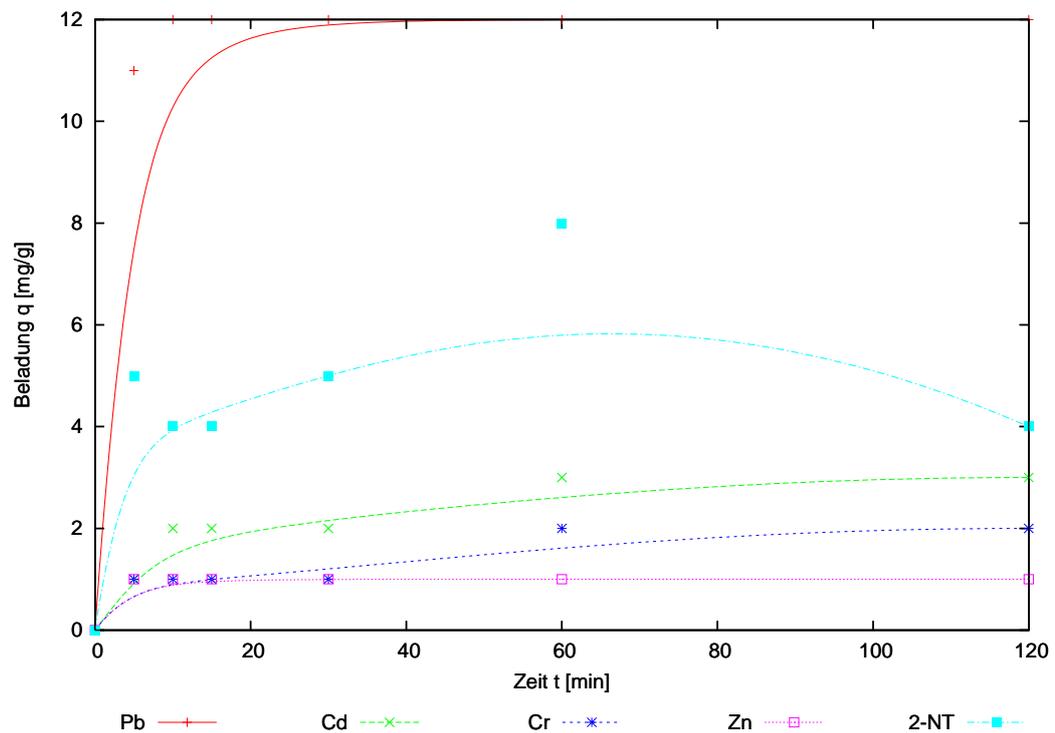


Abbildung 4.9: Kinetik der Schadstoffaufnahme durch unbehandelte Hanffasern mit Schäbenanteil (Standardbedingungen)

nuten hat sich ein Beladungsgleichgewicht eingestellt. Die weitere Zunahme der Beladung lässt sich durch die Ausbildung einer Mehrschichtadsorption sowie eine Vergrößerung der Oberfläche durch Quellung des Naturmaterials im wässrigen Medium erklären. Allerdings tritt im weiteren Verlauf eine teilweise Desorption des organischen Schadstoffes auf. Der Grund dafür könnte eine Verdrängungsadsorption durch aus den Naturstoff herausgelöste Substanzen sein. Ähnliche Kinetikverläufe bei der Sorption organischer Verbindungen ergaben sich auch für andere Hanfprodukte wie Schäben oder Hanfstroh, was auf einen relativ großen Anteil von aus der Naturstoffmatrix gelösten Substanzen schließen lässt. So nahm bei den Versuchen mit Hanffasern der TOC der Lösung während der 120-minütigen Kontaktzeit um ca. 15 mg/l zu.

Die Kinetik der Schwermetallbindung weist für chemisch modifizierte Naturstoffe eine ähnliche Charakteristik auf wie für unbehandelte Stoffe. In Abb. 4.10 ist der Verlauf der Schwermetallbeladungen für einfach phosphorylierte Flachsfasern dargestellt. Es ist erkennbar, dass das Beladungsgleichgewicht für Cadmium, Chrom und Zink bereits nach wenigen Minuten erreicht wird. Lediglich die Beladungskapazität für Bleiionen nimmt mit steigender Kontaktzeit noch um einen geringen Betrag zu.

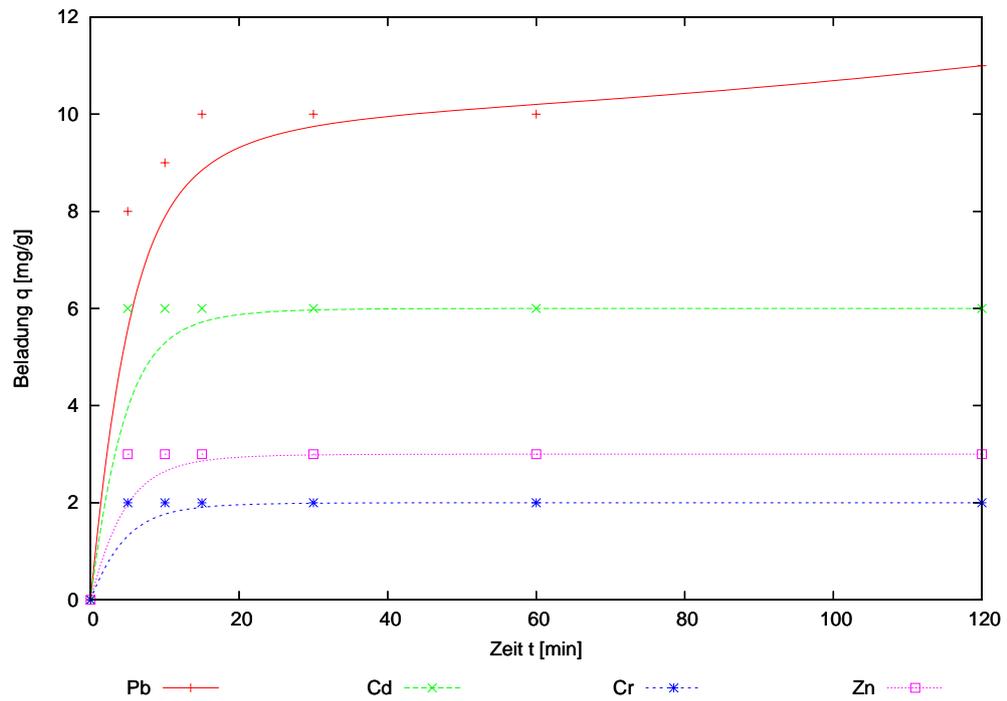


Abbildung 4.10: Kinetik der Schwermetallbindung durch einfach phosphorylierte Flachfasern (Standardbedingungen)

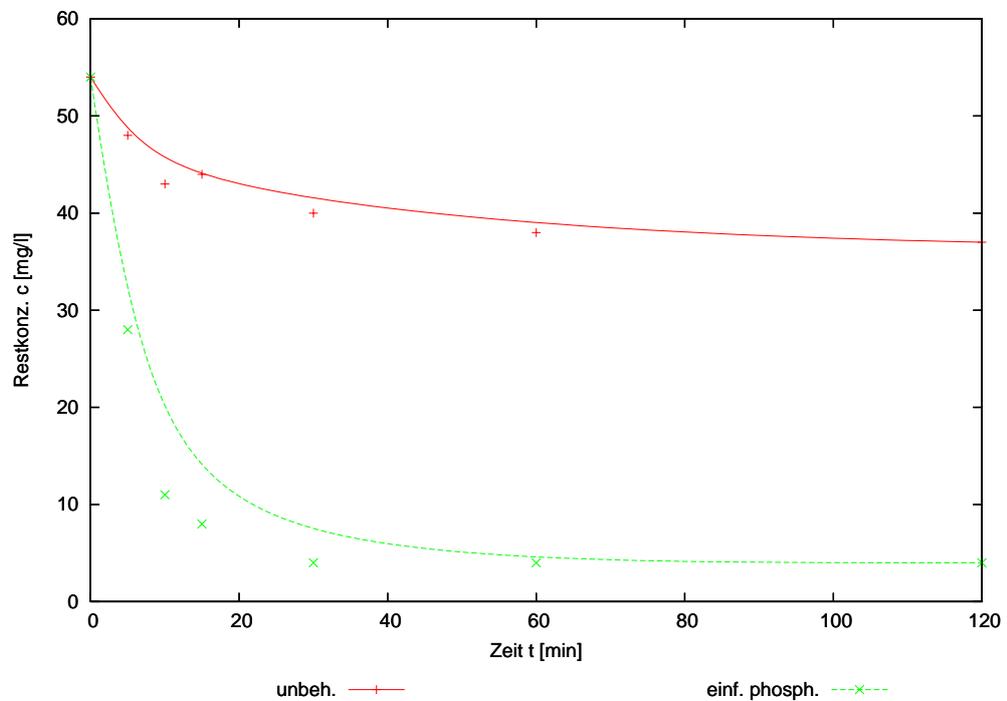


Abbildung 4.11: Darstellung des Verlaufs der Restkonzentrationen bei der Chromsorption durch unbehandeltes und einfach phosphoryliertes Holzmehl (Standardbedingungen)

Abb. 4.11 zeigt den Verlauf der Restkonzentrationen bei der Sorption von Chrom(III)-Ionen für unbehandeltes und einfach phosphoryliertes Holzmehl. Mit dem chemisch modifizierten Naturprodukt sind wesentlich geringere Restkonzentrationen in der Lösung erzielbar, das Gleichgewicht stellt sich bei einer Restkonzentration von ca. 4 mg/l ein. Beide Kinetikverläufe sind vergleichbar, sowohl bei dem unbehandelten als auch bei dem phosphorylierten Holzmehl sind nach 30 bis 40 Minuten Kontaktzeit nur noch geringe Veränderungen der Restkonzentrationen zu verzeichnen.

Als Fazit der Untersuchungen zur Sorptionskinetik lässt sich festhalten, dass die Schwermetallbindung sehr schnell verläuft und bereits nach wenigen Minuten der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Sorption von organischen Schadstoffen verläuft etwas langsamer und unterliegt stärkeren Schwankungen, die auf Mehrschichtbildung sowie Desorptionsvorgänge zurückzuführen sind. Dennoch erscheint eine Versuchszeit von 60 Minuten für vergleichende Aussagen zur Sorptionsfähigkeit der Naturstoffe als ausreichend.

4.2.2 Vergleich der Beladungskapazitäten von nativen nachwachsenden Rohstoffen

Um die Sorptionsfähigkeit der nachwachsenden Rohstoffe im nativen Zustand einschätzen zu können, wurden für alle Naturstoffe die Beladungskapazitäten für die vier Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom und Zink sowie für die organische Verbindung 2-Nitrotoluol unter den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Standardbedingungen bestimmt.

In Abb. 4.12 sind die im Batchversuchen erzielten Beladungen der unbehandelten Hanf- und Flachsprodukte dargestellt. Es ist erkennbar, dass diese Stoffe bereits im natürlichen Zustand zur Bindung von Schwermetallen sowie von organischen Verbindungen fähig sind. Die vergleichsweise hohen Bleibeladungen lassen sich zum einen dadurch erklären, dass Blei die höchste molare Masse der untersuchten Schwermetalle aufweist. Bei der Umrechnung der Schwermetallbeladungen in die Einheit $\text{mmol}_{\text{Schwermetall}}/\text{g}_{\text{Naturstoff}}$ wird allerdings deutlich, dass die Naturstoffsorbentien tatsächlich eine höhere Affinität zu Bleiionen als zu den anderen Schwermetallen aufweisen. So erzielten die Hanffasern eine Bleibeladung von 0,062 mmol/g gegenüber einer Chrombelastung von 0,046 mmol/g und jeweils 0,029 mmol/g für die Aufnahme von Cadmium und Zink.

Die Hanfprodukte weisen tendenziell höhere Beladungskapazitäten für Schwermetalle und organische Verbindungen auf als die Flachsprodukte, obwohl die stoffliche Zusammensetzung von z.B. Hanf- und Flachsfasern ähnlich ist (vgl. Tab. 2.4). Die Hanffasern weisen allgemein einen geringfügig höheren Cellulose- und Ligningehalt auf als die Flachsfasern. Der eventuelle Einfluss des Cellulosegehaltes auf das Sorptionsergebnis wird aus dem Vergleich der Beladungskapazitäten von Fasern und Schäben deutlich. Schäben besitzen mit

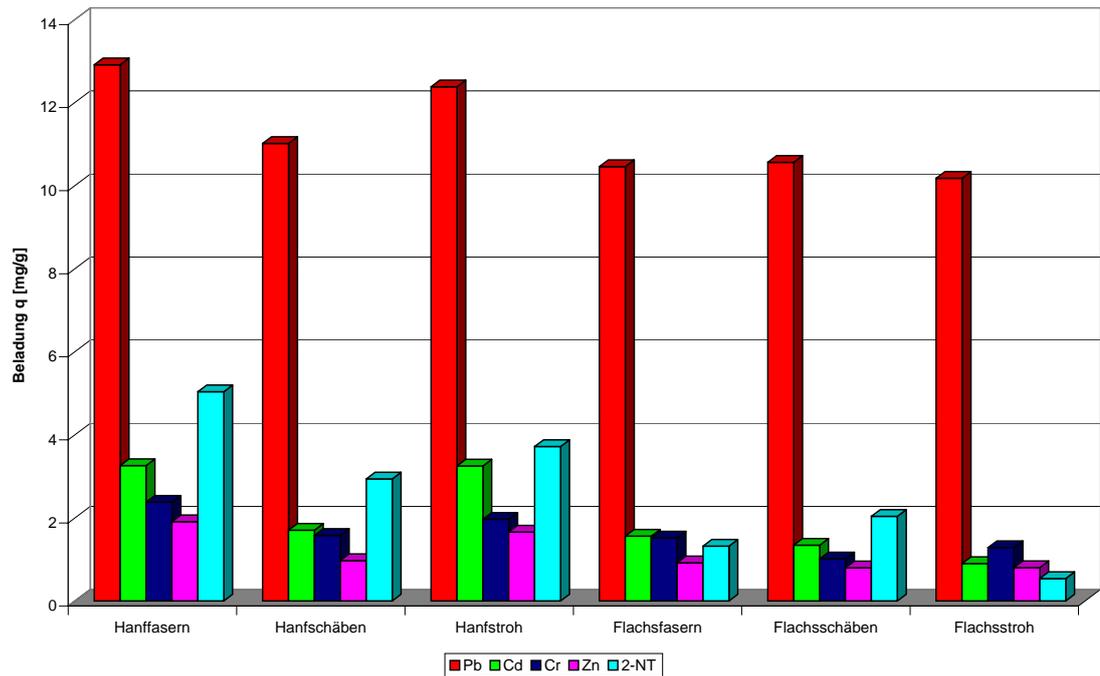


Abbildung 4.12: Vergleich der Beladungskapazitäten der unbehandelten Hanf- und Flachsmaterialien (Standardbedingungen)

ca. 40-45% einen wesentlich geringeren Cellulosegehalt als die entsprechenden Naturfasern (60-68%) [173]. Beim Vergleich der Beladungsergebnisse der Hanffasern sowie der Hanfschäben scheint der geringere Cellulosegehalt der Schäben einen negativen Einfluss auf die Sorptionsleistung zu haben. Dagegen weisen Flachsfasern und Flachsschäben trotz der unterschiedlichen stofflichen Zusammensetzung vergleichbare Beladungskapazitäten auf. Daher erscheint es denkbar, dass die Sorptionsfähigkeit der Naturstoffe nicht direkt von den Cellulose-, Hemicellulose- und Ligningehalten abhängen, sondern dass die spezifische Anzahl von ionenaustauschaktiven funktionellen Gruppen, die Verfügbarkeit von energetischen Zentren für die Ausbildung von energetischen Wechselwirkungen sowie die Porosität der Naturstoffe eine wesentliche Bedeutung haben.

Diese Vermutung wird bei der Betrachtung der Ergebnisse der Screeningversuche für die verschiedenen Strohprodukte bestätigt, welche in Abb. 4.13 dargestellt sind. Die Strohproben der Getreidesorten Weizen, Winterroggen, Triticale, Dinkel und Hafer besitzen relativ geringe Beladungskapazitäten für Schwermetalle. Dies wird besonders am Beispiel der Bleisorption deutlich, die bei anderen Naturstoffen mit Beladungen von 10 bis 13 mg/g wesentlich effektiver verläuft als bei den Getreidestrohsorten, welche lediglich Bleibeladungen zwischen 3 und 7 mg/g erzielen. Die weiteren landwirtschaftlichen Restprodukte der Pflanzen Körnererbse, Buschbohne, Senf, Raps und Sonnenblume weisen dagegen deutlich

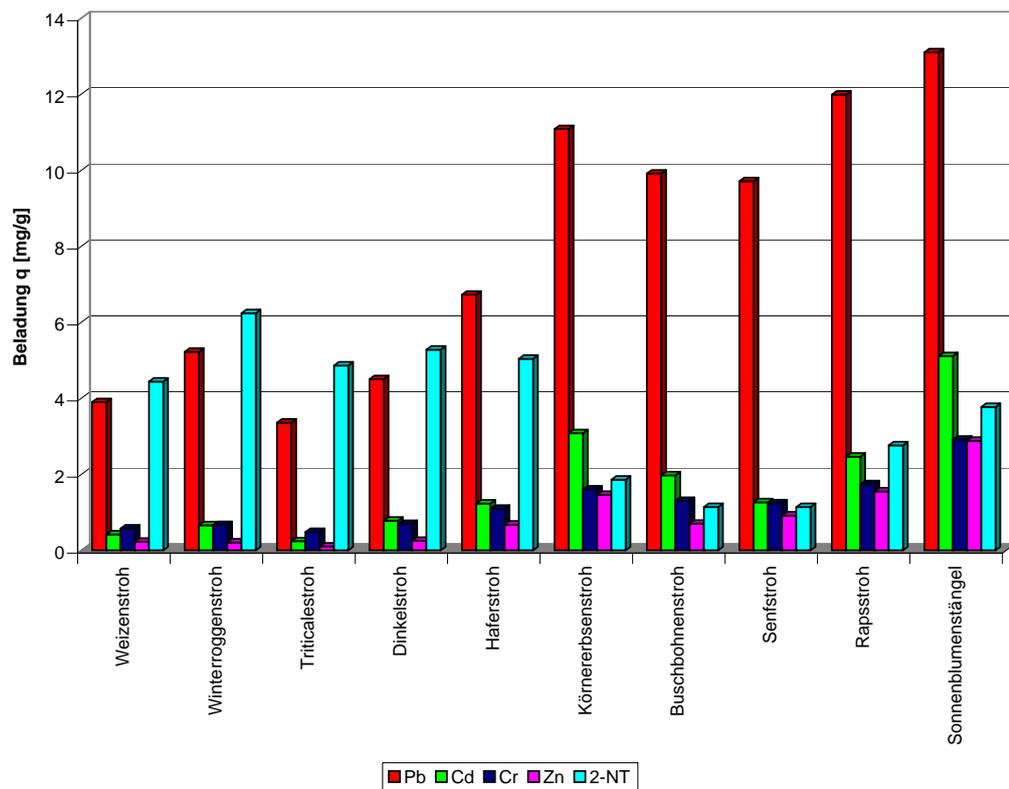


Abbildung 4.13: Vergleich der Beladungskapazitäten verschiedener unbehandelter Strohprodukte (Standardbedingungen)

höhere Schwermetallbeladungen auf. Die Sonnenblumenabfälle erzielten im Batchversuch mit Beladungen von 13,10 mg/g für Blei, 5,11 mg/g für Cadmium, 2,91 mg/g für Chrom sowie 2,88 mg/g für Zink die mit Abstand größten Aufnahmeraten aller untersuchten unbehandelten Naturstoffe.

Bei der Betrachtung der von den Strohprodukten sorbierten Menge der organischen Verbindung 2-Nitrotoluol werden ebenfalls Unterschiede zwischen den Getreidesorten und den weiteren Pflanzenarten deutlich. Die Getreideabfälle weisen mit Beladungskapazitäten von 4 bis 6 mg/g eine wesentlich bessere Eignung zur Organikasorption auf als die restlichen landwirtschaftlichen Abfallprodukte. Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen der geringen Affinität der Getreidestrohoberfläche zu Schwermetallionen sowie der gleichzeitig relativ hohen Sorptionskapazität für organische Verbindungen. Dies bestätigt die Annahme, dass die Schwermetall- und die Organikasorption nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Weiterhin soll erwähnt werden, dass die Sonnenblumenstängel neben der guten Eignung zur Schwermetallbindung auch vergleichsweise hohe Beladungen für organische Wasserinhaltsstoffe aufweisen. Dies lässt darauf schließen, dass an der

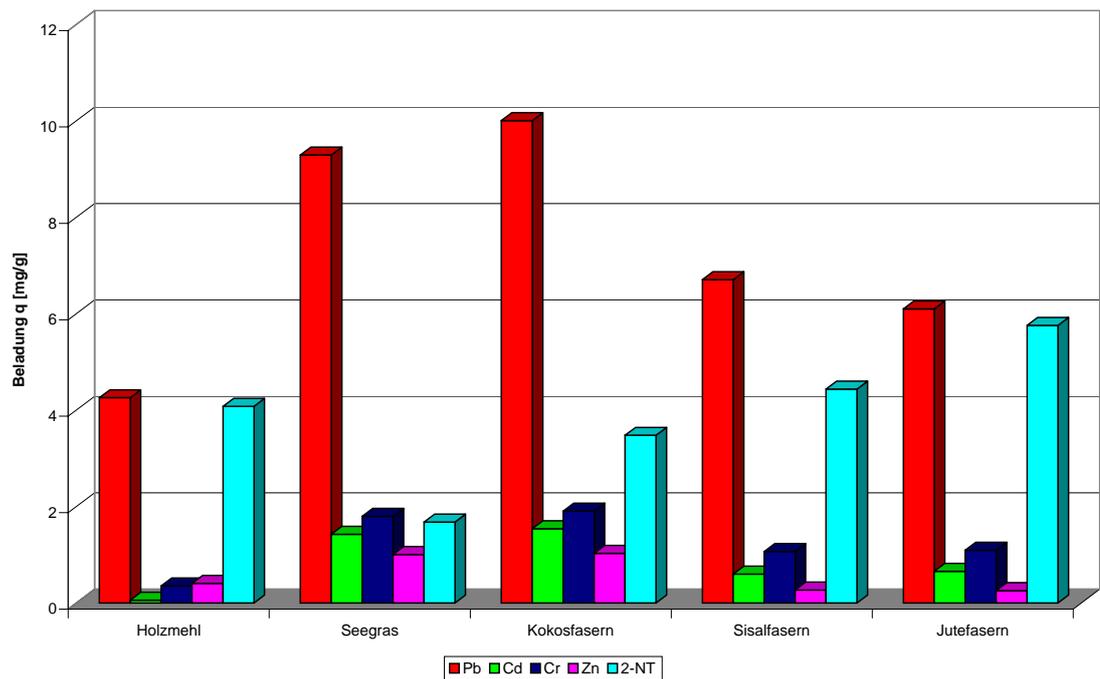


Abbildung 4.14: Beladungskapazitäten sonstiger Naturstoffe (Standardbedingungen)

Oberfläche dieses Naturstoffes sowohl ausreichend ionenaustauschaktive Gruppen als auch adsorptive Bindungszentren zur Verfügung stehen.

In Abb. 4.14 sind die Beladungskapazitäten von weiteren nachwachsenden Rohstoffen gegenübergestellt. Entgegen des bei den Hanf- und Flachsfasern beobachteten positiven Einflusses des Cellulosegehaltes auf das Sorptionsverhalten weist das cellulosereiche Holzmehl sehr geringe Beladungen für Schwermetalle auf. Offensichtlich wird durch das Mahlen des Holzes keine erhöhte Freilegung von ionenaustauschaktiven Gruppen an der Kornoberfläche bewirkt. Dagegen scheint die große spezifische Oberfläche des feinkörnigen Holzmehls eine vergleichsweise hohe Sorptionskapazität für organische Verbindungen zur Folge zu haben. Das Seegras sowie die Kokosfasern erzielten wiederum recht hohe Beladungen für Schwermetalle und relativ geringe Beladungen für 2-Nitrotoluol. Bei den Sisal- und Jutefasern wird die geringe Affinität zu den Schwermetallionen von einer guten Aufnahme der organischen Modellverbindung 2-Nitrotoluol überlagert.

Die Ergebnisse der Screeningversuche mit den kommerziellen und stofflich definierten Stärke- und Cellulosederivaten sind in Abb. 4.15 dargestellt. Die Kartoffelstärke sowie das stärkehaltige Kartoffelsubstrat weisen ein ähnliches Sorptionsverhalten auf. Das stärke- reiche Guarmehl ist zur gleichzeitigen Aufnahme von Schwermetallen und organischen Verbindungen gut geeignet, hat allerdings den Nachteil einer aufwändigen Fest-Flüssig-Trennung aufgrund von Quellung des Mehles. Dagegen weist das Derivat Stärkeben-

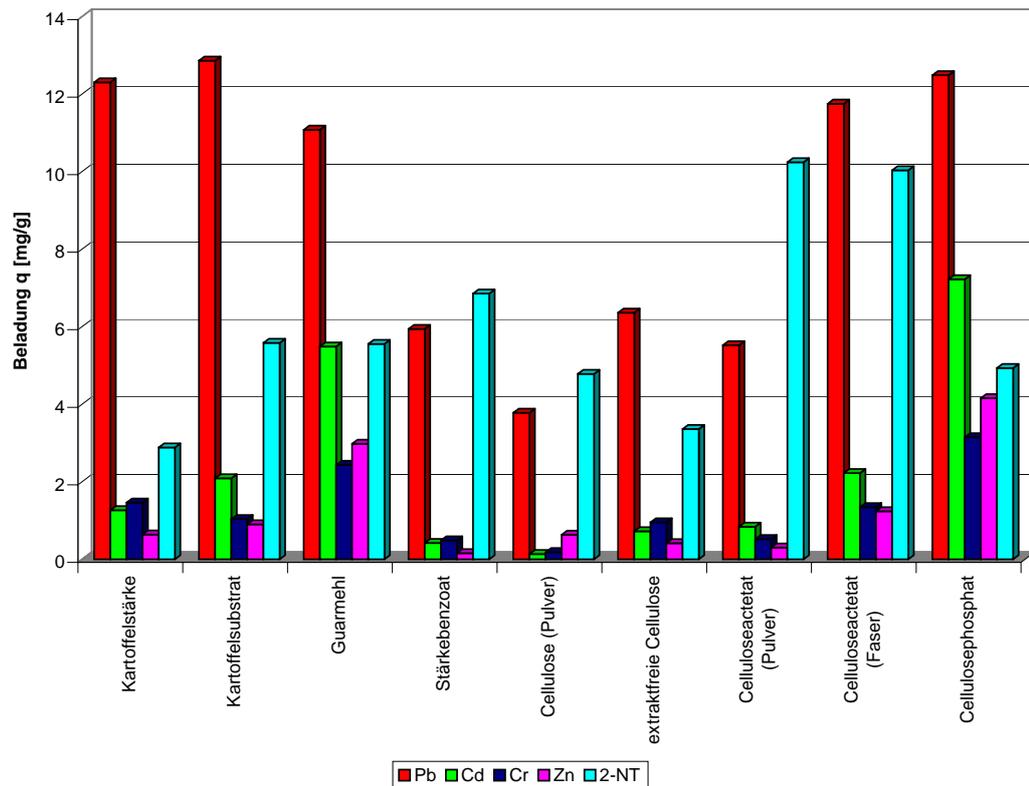


Abbildung 4.15: Beladungskapazitäten der untersuchten Stärkeprodukte sowie der kommerziellen Cellulosederivate (Standardbedingungen)

zoat vergleichsweise niedrige Schwermetallbeladungen, aber eine hohe Kapazität für 2-Nitrotoluol auf. Die reine Cellulose sowie die lignin- und hemicellulosehaltige extraktfreie Cellulose besitzen, ähnlich dem Holzmehl, geringe Ionenaustauschkapazitäten und begrenzte Fähigkeiten zur Sorption organischer Stoffe.

Die beiden Celluloseacetatproben besitzen von allen untersuchten Naturstoffderivaten die mit Abstand größten Beladungskapazitäten für 2-Nitrotoluol. Das faserförmige Celluloseacetat weist darüber hinaus relativ hohe Beladungen für Schwermetallionen auf. Die hervorragende Eignung des Celluloseacetats zur Bindung organischer Schadstoffe kann durch die Ausbildung von verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Acetylgruppen des Cellulosederivats und den Organikamolekülen begründet werden. Die beiden wesentlichen Mechanismen, Wasserstoffbrückenbindung und van-der-Waals-Bindung, sind in Abb. 4.16 am Beispiel der Sorption der beiden in dieser Arbeit betrachteten organischen Modellverbindungen schematisch dargestellt. Bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hat die Akzeptorwirkung des Sauerstoffatoms der Acetylgruppe eine große Bedeutung. Van-der-Waals-Kräfte können dagegen durch die Wirkung von temporären Dipolmomenten zwischen verschiedenen C-H-Bindungen entstehen.

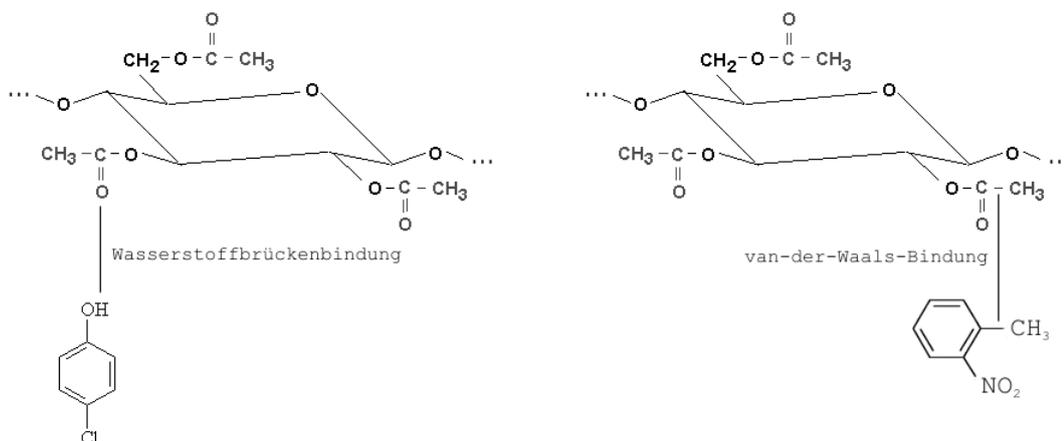


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Anlagerung von 4-Chlorphenol über Wasserstoffbrückenbindung sowie von 2-Nitrotoluol über van-der-Waals-Bindung an das Celluloseacetatmolekül

Das kommerzielle Cellulosephosphat erzielte die höchsten Schwermetallbeladungen aller getesteten Naturstoffe. Das aus hochreinen Ausgangsprodukten hergestellte und damit teure Produkt wird als Ionenaustauscher für Spezialanwendungen wie zum Beispiel die Ionenchromatographie angeboten [152, 174]. Beim Vergleich des Cellulosephosphats mit den anderen cellulosehaltigen Naturprodukten wird deutlich, dass durch die Derivatisierung die Bleiaufnahme nur geringfügig, die Aufnahme von Cadmium-, Chrom und Zinkionen hingegen beträchtlich gesteigert wird.

Als Fazit der Screeningversuche zu den Sorptionseigenschaften der Naturstoffe kann festgehalten werden, dass sämtliche stärke- und cellulosebasierte Stoffe im nativen Zustand zur Bindung von Schwermetallen und schwer biologisch abbaubaren organischen Verbindungen in der Lage sind. Die von den einzelnen Natursubstanzen erzielten Beladungen unterscheiden sich teilweise beträchtlich. Nur wenige Naturstoffe, wie zum Beispiel Sonnenblumenabfälle und das stärkehaltige Guarmehl, weisen gleichermaßen hohe Beladungskapazitäten sowohl für Schwermetallionen als auch für organische Verbindungen auf. Für die meisten anderen Naturstoffe gilt, dass bei guten Ionenaustauschereigenschaften die Fähigkeit zur Organikasorption relativ niedrig ist und umgekehrt. Unter den kommerziellen Cellulosederivaten zeichnen sich das Cellulosephosphat mit der höchsten Ionenaustauschkapazität sowie das Celluloseacetat mit der höchsten Sorptionskapazität für organische Verbindungen aus.

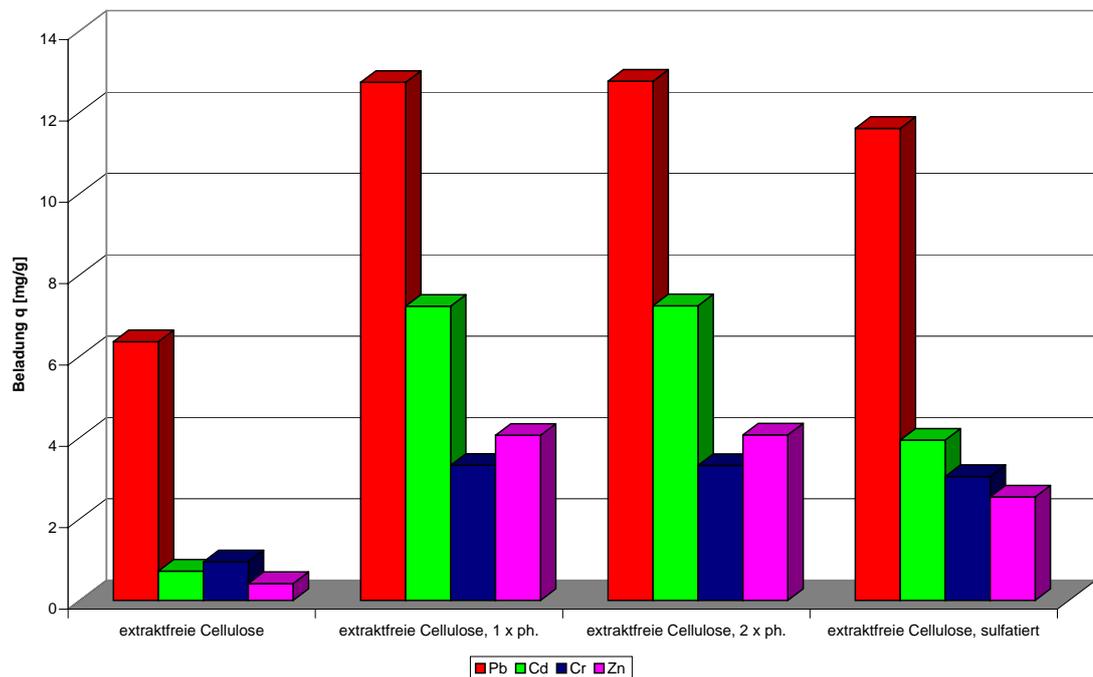


Abbildung 4.17: Vergleich der Schwermetallbeladungskapazitäten für extraktfreie Cellulose im unbehandelten, phosphorylierten und sulfatierten Zustand (Standardbedingungen)

4.2.3 Gegenüberstellung des Sorptionsverhaltens von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturstoffen

Um den Erfolg der Derivatisierungsreaktionen hinsichtlich des Sorptionsverhaltens einschätzen zu können, wurden mit den chemisch modifizierten Stoffen Batchversuche unter den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Standardbedingungen durchgeführt.

Als Modellsubstanz mit konstanten Stoffeigenschaften und naturstoffnaher Zusammensetzung wurde die extraktfreie Cellulose ausgewählt. Die Schwermetallbeladungen für die extraktfreie Cellulose im unbehandelten, phosphorylierten sowie sulfatierten Zustand sind in Abb. 4.17 gegenübergestellt.

Es wird deutlich, dass die Derivatisierungen einen positiven Effekt auf die Ionenaustauschkapazität des Celluloseproduktes haben. Im Vergleich zur unbehandelten Ausgangssubstanz wird bei der einfach phosphorylierten Cellulose die Bleiaufnahme verdoppelt, die Chromaufnahme mehr als verdreifacht sowie die Cadmium- und Zinkaufnahme jeweils verzehnfacht. Entgegen den in der Literatur beschriebenen Erfahrungen konnte durch die zweifache Phosphorylierungsreaktion keine weitere Zunahme der Schwermetallbeladungen in Bezug auf das einfach phosphorylierte Produkt erzielt werden [158]. Die Sulfatierungsreaktion bewirkte im Vergleich zum unbehandelten Produkt einen deutlichen Anstieg der Schwermetallbeladungen, allerdings können die erzielten Beladungssteigerungen insbeson-

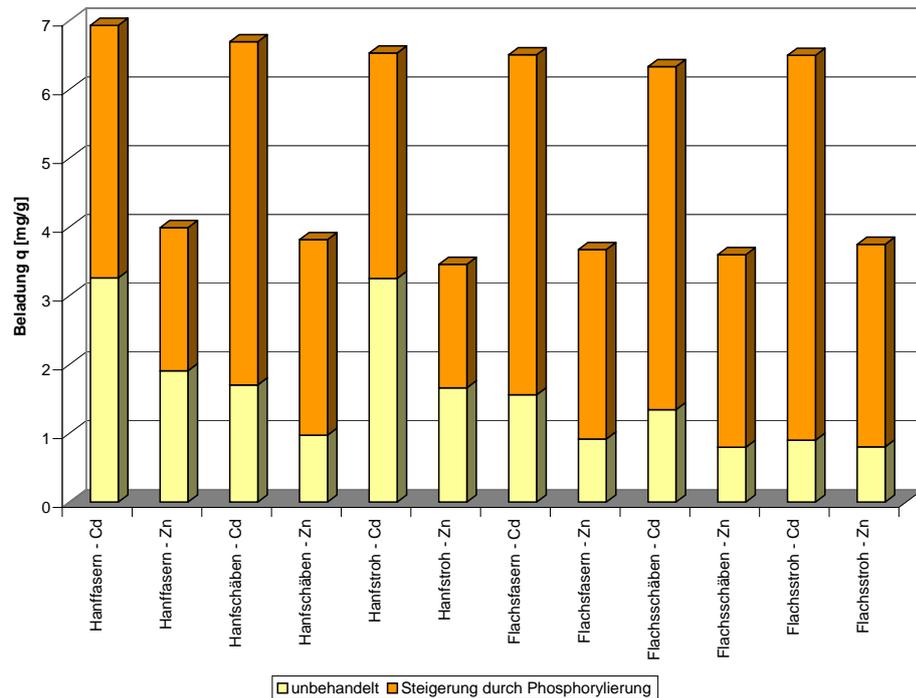


Abbildung 4.18: Steigerung der Cadmium- und Zinkbeladungen von Hanf- und Flachsprodukten durch die Phosphorylierungsreaktion (Standardbedingungen)

dere für Cadmium, Chrom und Zink nicht mit denen der phosphorylierten Stoffe konkurrieren. Damit weist die relativ teure und aufwändige Methode der Sulfatierung gegenüber der Phosphorylierungsreaktion keinen Vorteil hinsichtlich der Kapazitätssteigerung der extraktfreien Cellulose auf.

Bei den beiden Naturstoffen extraktfreie Cellulose und Holzmehl, die einen hohen Celluloseanteil aufweisen, wurde eine intensive Steigerung der Cadmium- und Zinkaufnahme infolge der Phosphorylierung festgestellt. Dieser Effekt wurde auch bei Naturstoffen mit schwankenden Zusammensetzungen sowie mit höheren Hemicellulose- und Ligningehalten beobachtet. Die durch die chemische Modifizierung von Hanf- und Flachsprodukten bewirkten Steigerungen der Beladungskapazitäten für Cadmium- und Zinkionen sind in Abb. 4.18 dargestellt. Im Vergleich zu den Cellulose- und Holzmehlderivaten konnte zwar keine Verzehnfachung der Beladungskapazitäten erreicht werden, dies ist allerdings darauf zurückzuführen, dass die Hanf- und Flachsprodukte bereits im unbehandelten Zustand in begrenztem Maße zur Cadmium- und Zinkbindung fähig sind (vgl. Abb. 4.12). Trotz der unterschiedlichen Ionenaustauschkapazitäten der unbehandelten Ausgangsprodukte erreichen die phosphorylierten Stoffe vergleichbare Beladungen. So schwanken die Cadmiumbeladungen der unbehandelten Hanf- und Flachsproben zwischen 0,9 und 3,3 mg/g, die Cadmiumbeladungen der phosphorylierten Stoffe bewegen sich in einem engen Bereich

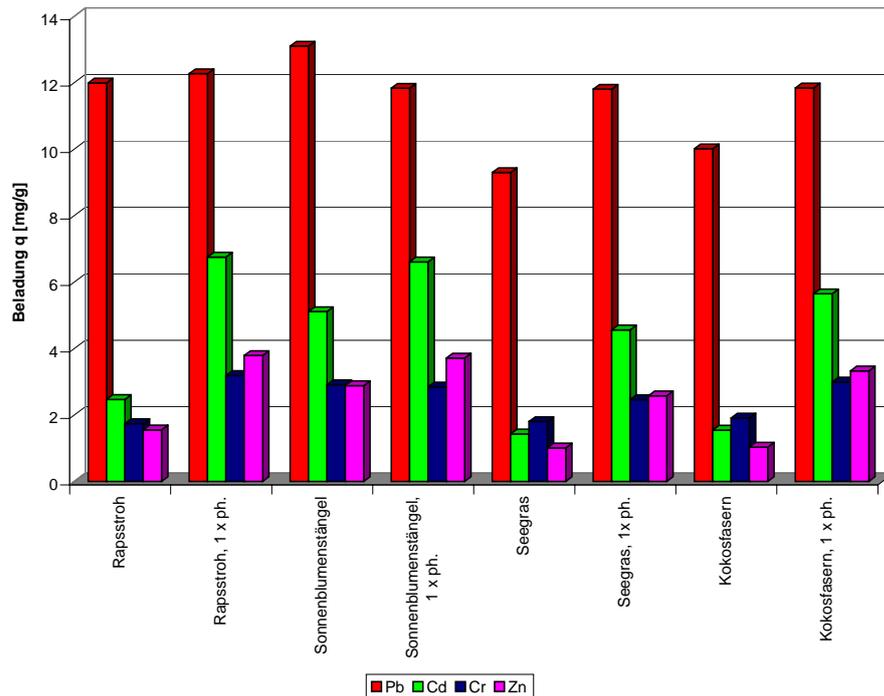


Abbildung 4.19: Vergleich der Schwermetallbelastungen für ausgewählte Naturstoffe jeweils im unbehandelten und im phosphorylierten Zustand (Standardbedingungen)

zwischen 6,3 und 6,9 mg/g. Das bedeutet, dass durch den Einbau der ionenaustauschaktiven Phosphatgruppen in die Cellulosematrix die natürlichen Bindungseigenschaften der Stoffe fast vollkommen überlagert werden.

Dieser Effekt der Phosphorylierungsreaktion wird durch die in Abb. 4.19 dargestellten Versuchsergebnisse mit weiteren cellulosehaltigen Naturstoffen bestätigt. Unabhängig von der Eignung zur Schwermetallbindung im unbehandelten Zustand können die Beladungskapazitäten der cellulosehaltigen Stoffe durch die Phosphorylierung auf ein hohes Niveau gesteigert werden. Bei den Sonnenblumenabfällen, die bereits im unbehandelten Zustand relativ hohe Schwermetallbelastungen aufweisen, erfolgt durch die Phosphorylierung eine leichte Absenkung der Bleibeladung bei gleichzeitiger leichter Steigerung der Beladungskapazitäten für Cadmium und Zink. Die Struktur des Seegrases wurde durch die chemische Reaktion beeinträchtigt, so dass das phosphorylierte Produkt einen erheblich größeren Feinkornanteil aufwies als die Ausgangsprobe. Alle anderen untersuchten Naturstoffe behielten nach der chemischen Behandlung ihre stoffliche Konsistenz bei.

Durch eine geeignete Analysenmethode sollte der Nachweis erbracht werden, dass die Schwermetalle tatsächlich an der Oberfläche der natürlichen Stoffe gebunden werden. Weiterhin sollte die Effizienz der Phosphorylierungsreaktion hinsichtlich der erzielten Schwermetallbelastungen verdeutlicht werden. Zu diesem Zweck wurden RFA-Spektren von un-

Tabelle 4.5: Vergleich der Beladungen für 4-Chlorphenol bei ausgewählten Naturstoffen im unbehandelten und phosphorylierten Zustand (Standardbedingungen)

Naturstoff	Beladungskapazität für 4-Chlorphenol [mg/g]	
	unbehandelt	1 x phosph.
Hanfstroh	3,72	2,16
Flachsschäben	2,09	2,24
Sonnenblumenstängel	4,20	2,16
Holzmehl	5,04	2,94
Kokosfaser	4,98	3,24
extraktfreie Cellulose	3,60	2,10

beladenen und schwermetallbeladenen Celluloseproben aufgenommen, welche in Abb. 4.20 dargestellt sind. Während bei der unbehandelten Ausgangsprobe keine Peaks für die relevanten Schwermetalle vorliegen, besitzt die unbehandelte Probe nach dem Beladungsversuch einen deutlich erkennbaren Bleipeak sowie einen kleineren Zinkpeak. Die phosphorylierte Probe weist nach der Aufnahme von Schwermetallionen aus der wässrigen Phase breite Peaks für Blei, Cadmium und Zink auf. Der für den Nachweis von Chrom relevante Teil des RFA-Spektrums, der außerhalb des in Abb. 4.20 dargestellten Bereichs liegt, weist die gleiche Charakteristik auf. Während die unbeladene Probe kein Chrom enthält, sind für die schwermetallbeladenen Proben deutliche Chrompeaks nachweisbar. Die phosphorylierte Celluloseprobe, welche im Vergleich zur nativen Substanz eine mehr als dreifache Beladungskapazität für Chrom besitzt, weist dabei einen deutlich breiteren Chrompeak auf. Dieses Ergebnis bestätigt sowohl die Bindung der Schwermetallionen an der Naturstoffoberfläche als auch die in Abb. 4.17 aufgeführten Beladungssteigerungen durch die chemische Modifizierung der cellulosehaltigen Substanz.

Die Fähigkeit der Naturstoffe zur Sorption von organischen Verbindungen wird durch die Phosphorylierungsreaktion erwartungsgemäß nicht gesteigert. In Tab. 4.5 sind die Auswirkungen der Phosphorylierung auf die Beladungskapazitäten für den organischen Modellschadstoff 4-Chlorphenol dargestellt. Es wird deutlich, dass in den meisten Fällen die Beladungskapazitäten für 4-Chlorphenol bei den chemisch behandelten Stoffen niedriger sind als bei den jeweiligen unbehandelten Ausgangsprodukten. Dies bestätigt die Annahme, dass durch das Einbringen der Phosphatgruppen in das Cellulosegerüst explizit die Ionenaustauschkapazität der Naturstoffe gesteigert wird. Durch die chemische Modifikation werden außerdem aktive Zentren an der Naturstoffoberfläche abgesättigt, welche

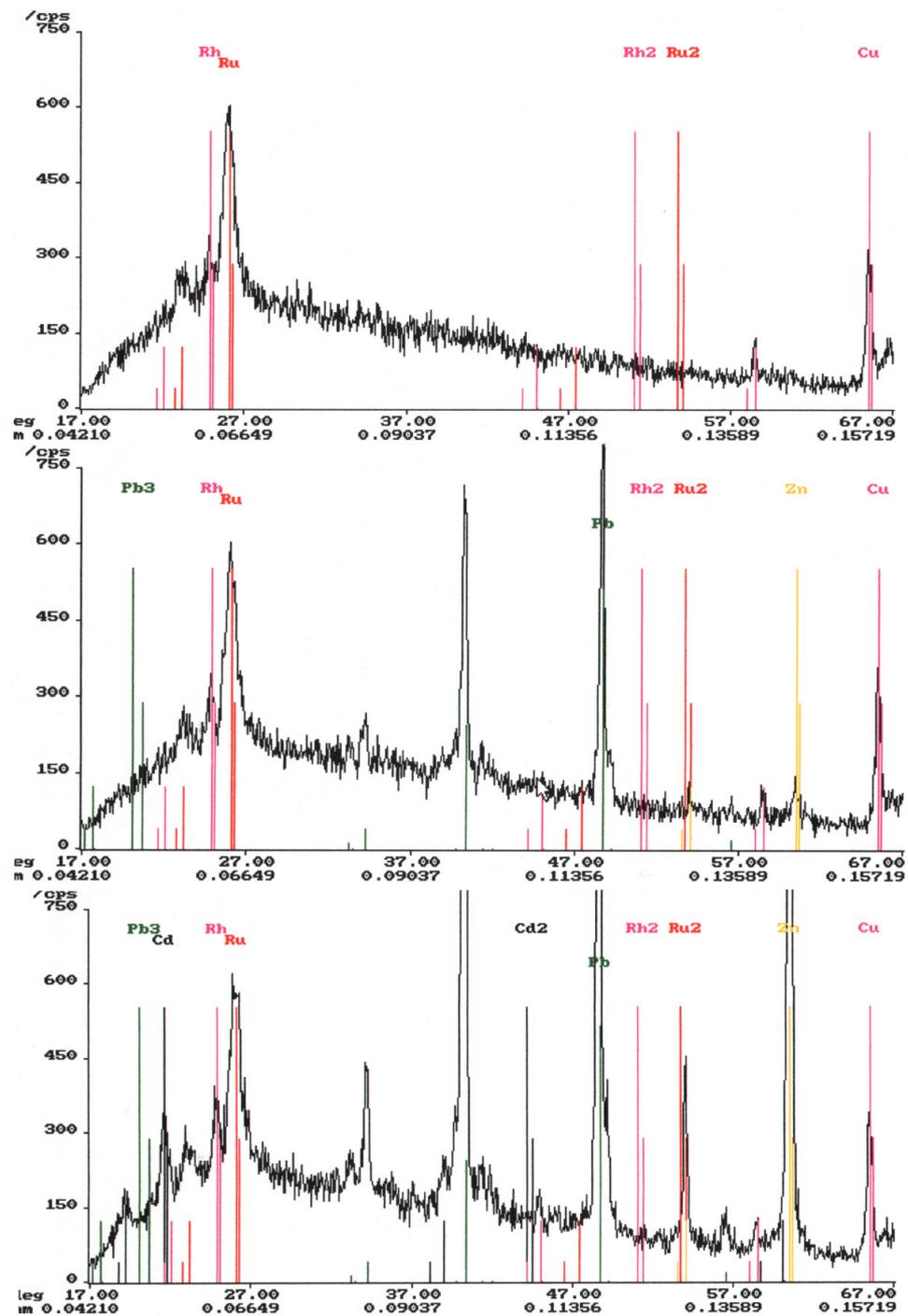


Abbildung 4.20: RFA-Spektren der extraktfreien Cellulose: unbehandelt und unbeladen (oben), unbehandelt und schwermetallbeladen (Mitte) sowie phosphoryliert und schwermetallbeladen (unten)

Tabelle 4.6: Langmuir-Parameter für die Schwermetallsorption an einfach phosphorylierter extraktfreier Cellulose (Einzelkomponentensorption)

Metall	q_{max}		b
	[mmol/g]	[mg/g]	[l/mmol]
Blei	0,658	136,4	10,245
Cadmium	0,575	64,7	3,748
Chrom	0,544	28,3	6,143
Zink	0,318	20,8	2,686

nicht mehr zur Ausbildung von adsorptiven Bindungen mit organischen Verbindungen zur Verfügung stehen.

4.2.4 Sorptionsisothermen

Die bisher dargestellten Sorptionsergebnisse erlauben keine Aussagen über die maximal erreichbaren Beladungen, da die Screeningversuche nur einen Punkt der jeweiligen Sorptionsisotherme lieferten. Die Ermittlung der maximalen Kapazitäten ausgewählter Naturobstoffe erfolgte durch die experimentelle Aufnahme von Sorptionsisothermen sowie die Anpassung geeigneter Isothermengleichungen.

Zur Beschreibung der Sorptionsvorgänge von Schwermetallen an biologischen Materialien haben sich die Isothermengleichungen nach Langmuir und nach Freundlich bewährt [51]. Die Langmuir-Isotherme bietet den Vorteil, dass der Parameter der Maximalbeladung direkt ermittelbar ist (vgl. Abb. 2.4). Durch eine Umstellung der Langmuir-Gleichung (2.10) nach

$$\frac{c_{gl}}{q_{gl}} = \frac{c_{gl}}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}} \quad (4.1)$$

und eine Auftragung von c_{gl}/q_{gl} über c_{gl} können die Maximalbeladung q_{max} als Anstieg der resultierenden Gerade sowie der Parameter b als Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinate abgelesen werden

In Abb. 4.21 sind die aus Einzelversuchen für die jeweiligen Schwermetalle gewonnenen linearisierten Langmuir-Isothermen bei der Sorption an einfach phosphorylierter extraktfreier Cellulose dargestellt. Die Korrelation der Experimentaldaten mit dem Langmuir-Modell kann aufgrund der ermittelten Bestimmtheitsmaße der Regression R^2 als gut bezeichnet werden. Die beste Übereinstimmung wurde für die Chromsorption mit $R^2 = 0,9813$ erzielt, die schlechteste Korrelation trat bei der Cadmiumsorption mit $R^2 = 0,9483$ auf.

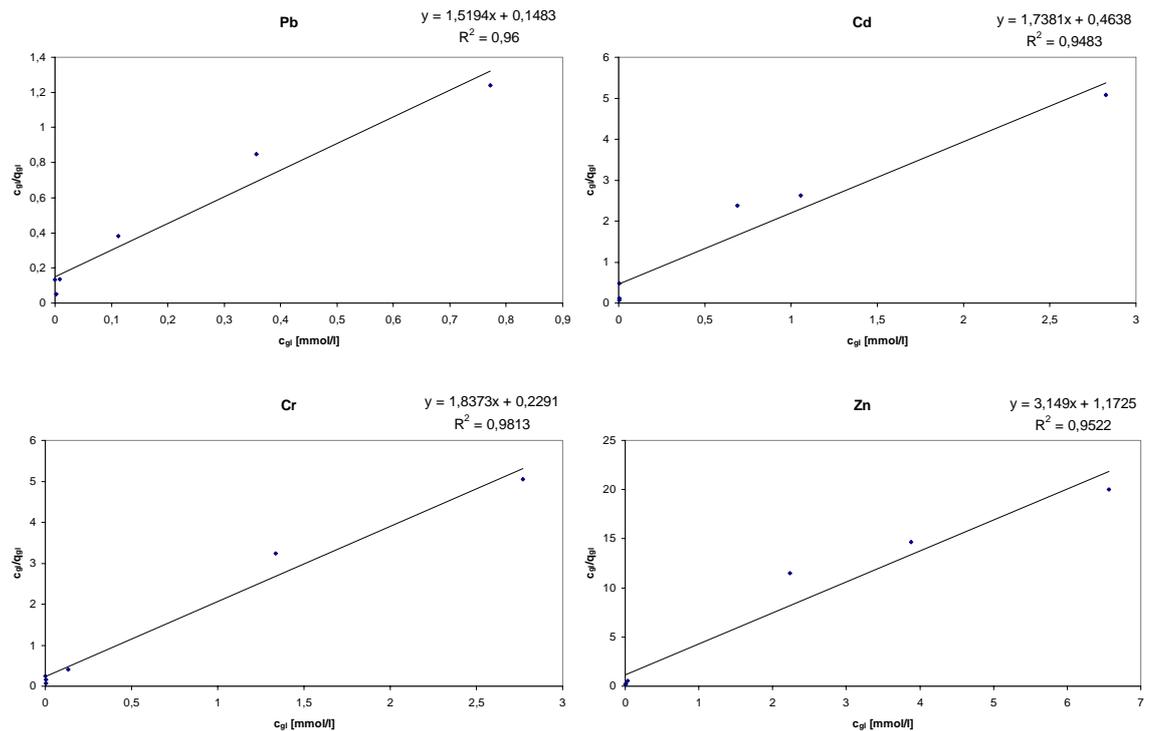


Abbildung 4.21: Linearisierte Langmuir-Isothermen für die Sorption von Schwermetallen an einfach phosphorylierter extraktfreier Cellulose (Einzelkomponentensorption)

Die aus den Regressionsgeraden abgeleiteten Parameter der Langmuir-Isotherme sind in Tab. 4.6 aufgeführt. Die größte Maximalbeladung q_{max} wird mit 0,658 mmol/g bzw. 136,4 mg/g für Bleiionen erzielt. Beim Vergleich der erzielten maximalen Beladungskapazitäten für die einzelnen Schwermetallionen lässt sich die Reihenfolge

$$\text{Pb} > \text{Cd} \geq \text{Cr} > \text{Zn}$$

formulieren.

Die Auswertung der ermittelten Werte für die Langmuir-Konstante b erlaubt eine Aussage über die Stärke der Affinität der Naturstoffoberfläche zu den einzelnen Schwermetallen. Die Sorptionsisotherme für Blei weist mit 10,245 l/mmol den mit Abstand größten Wert für b auf. Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Langmuir-Konstanten und damit der Bindungsaffinitäten:

$$\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn}$$

Diese Reihung lässt Rückschlüsse auf die Selektivität der Naturstoffsorbentien hinsichtlich der einzelnen Schwermetalle zu, so sollte die Aufnahme von Blei und Chrom wesentlich bevorzugt gegenüber der von Cadmium und Zink erfolgen.

Für die Modellierung der Sorption organischer Verbindungen durch die Naturstoffe wird in der Literatur die Freundlich-Isotherme empfohlen [48, 175]. Die Freundlich-Gleichung

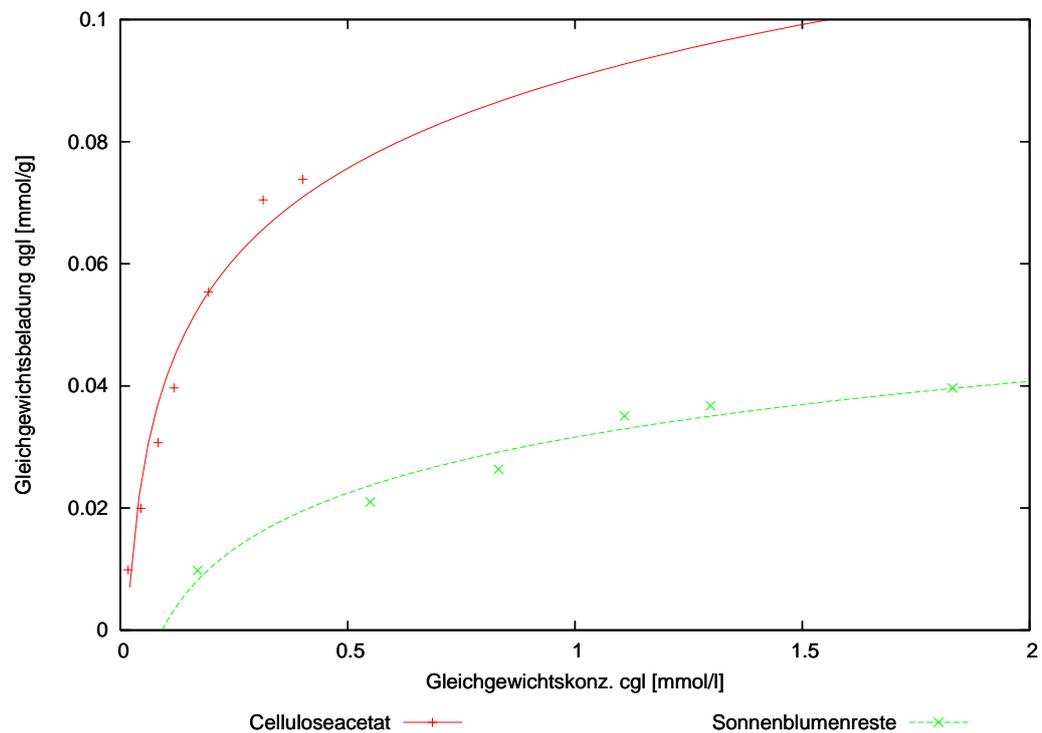


Abbildung 4.22: Experimentaldaten sowie Freundlich-Isothermen für die Sorption von 2-Nitrotoluol durch Celluloseacetatfasern und Sonnenblumenabfälle (Einzelkomponentensorption)

(2.11) lässt sich durch eine Umstellung nach

$$\ln q_{gl} = n_F \cdot \ln c_{gl} + \ln k_F \quad (4.2)$$

linearisieren.

In Abb. 4.22 sind die Versuchsdaten sowie die Isothermenverläufe für die Sorption von 2-Nitrotoluol durch die beiden Naturstoffe Sonnenblumenstängel sowie Celluloseacetatfasern dargestellt. Die angepassten Freundlich-Isothermen geben den Verlauf der realen Organikasorption sehr gut wieder. Das Bestimmtheitsmaß R^2 für die Anpassung der Freundlich-Isotherme an die Experimentalwerte beträgt 0,9918 für die Celluloseacetatfasern und 0,9855 für die Sonnenblumenstängel.

Aus Tab. 4.7 lassen sich die linearisierten Isothermengleichungen und die nach dem Freundlich-Modell ermittelten Parameter entnehmen. Die vergleichsweise bessere Organikasorptionseignung des Celluloseacetats gegenüber den Sonnenblumenabfällen spiegelt sich durch den wesentlich höheren Wert für die Freundlich-Konstante k_F wider. Die allgemeine Forderung nach einem Freundlich-Exponenten $n_F < 1$ und einem daraus resultierenden günstigen Isothermenverlauf bei niedrigen Konzentrationen wird von beiden Naturstoffsorbentien erfüllt.

Tabelle 4.7: Isothermenparameter nach Freundlich für die Sorption von 2-Nitrotoluol (Einzelkomponentensorption)

Naturstoff	Isothermengleichung (Freundlich, linearisiert)	k_F $\left[\frac{\text{mmol}^{1-n}}{\text{g}}\right]$	n_F [-]
Celluloseacetat (Fasern)	$\ln q_{gl} = 0,6475 \cdot \ln c_{gl} - 0,1676$	0,846	0,648
Sonnenblumenstängel	$\ln q_{gl} = 0,6191 \cdot \ln c_{gl} - 1,6296$	0,196	0,619

Tabelle 4.8: Langmuir-Parameter für die Sorption von 2-Nitrotoluol an zwei Naturstoffen (Einzelkomponentensorption)

Naturstoff	q_{max}		b
	[mmol/g]	[mg/g]	[l/mmol]
Celluloseacetat (Fasern)	0,111	15,2	5,073
Sonnenblumenstängel	0,062	8,5	1,019

Da die Freundlich-Isotherme bei großen Konzentrationen nicht in die Sättigungsform übergeht, kann aus der Isothermengleichung kein Parameter für die Maximalbeladung ermittelt werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Isothermen nach dem Langmuir-Modell ermittelt, welche mit $R^2 = 0,9867$ für das Celluloseacetat bzw. $R^2 = 0,9644$ für die Sonnenblumenabfälle ebenfalls gut mit den Versuchsdaten korrelieren. Die aus den Isothermengleichungen gewonnenen Langmuir-Parameter sind in Tab. 4.8 aufgeführt. Die Celluloseacetatfasern weisen im Vergleich zu den Sonnenblumenabfällen mit ca. 15 mg/g ungefähr die doppelte Maximalbeladung q_{max} auf. Die wesentlich höhere Bindungsaffinität des Celluloseacetats zum organischen Modellschadstoff 2-Nitrotoluol wird durch den hohen Wert für b deutlich.

4.2.5 Betrachtungen zur Konkurrenzsorption

Im Gegensatz zu den Bedingungen bei der Bestimmung der Einzelstoffisothermen liegen bei den für die Screening- und Durchbruchversuche verwendeten Modelllösungen sowie bei den meisten realen Abwasserproblemen mehrere Schadstoffe nebeneinander vor, welche in Konkurrenz um die Bindungsplätze an der Naturstoffoberfläche treten.

Zunächst soll die Auswirkung der Konzentration des laut Einzelstoffisothermen am besten sorbierbaren Metallions (Blei) auf die Sorption der weiteren in der Modelllösung vorliegenden Metallionen (Cadmium, Chrom, Zink) betrachtet werden. Dazu wurden Batchver-

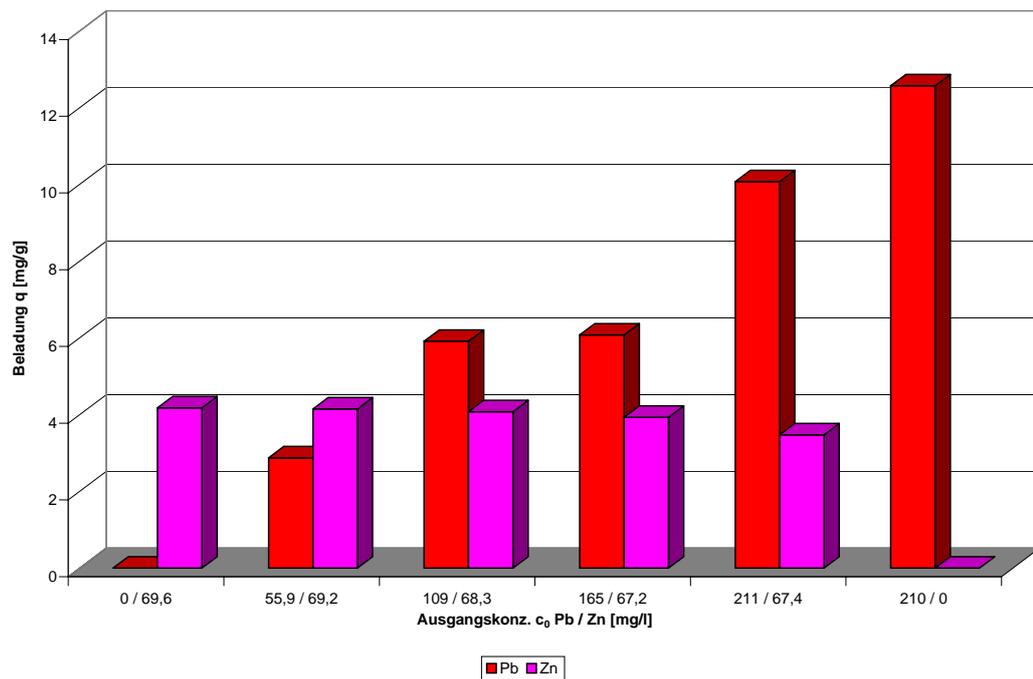


Abbildung 4.23: Einfluss der Bleiionen auf die Beladungskapazität für Zink bei einfach phosphoryliertem Holzmehl (Standardbedingungen)

suche mit Lösungen durchgeführt, welche neben Blei nur ein weiteres Metall enthielten, wobei die Ausgangskonzentration der Bleiionen in einem weiten Bereich variiert und die Ausgangskonzentration des anderen Metallions konstant gehalten wurde.

In Abb. 4.23 ist der Einfluss der Bleikonzentration auf die von phosphoryliertem Holzmehl erzielten Zinkbeladungen dargestellt. Es ist erkennbar, dass mit steigender Bleikonzentration die Zinkbeladungen des Naturstoffes leicht sinken. Wenn keine Bleiionen in der Lösung vorliegen, wird eine Zinkbeladung von 4,2 mg/g erzielt, bei einer Bleikonzentration von 210 mg/l sinkt die erreichte Zinkbeladung auf 3,5 mg/g. Im Zweistoffsystem Blei-Zink werden also die Zinkionen bei zunehmender Bleikonzentration von den Bindungsplätzen verdrängt. Gleichzeitig hat das Vorliegen von Zink in der Lösung einen Einfluss auf die Bleiaufnahme, denn bei einem Zinkgehalt von 67,4 mg/l wird mit einer Bleibeladung von 10,1 mg/g ein wesentlich geringerer Wert erzielt als bei einer zinkfreien Ausgangslösung (12,6 mg/g). Liegen also keine weiteren Metallionen in der Lösung vor, können alle verfügbaren ionenaustauschaktiven Gruppen von den Bleiionen besetzt werden.

Die in Tab. 4.9 aufgeführten Beladungskapazitäten bei unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen bestätigen die Tendenz, dass die Aufnahme der weiteren Metallionen bei steigenden Bleikonzentrationen behindert wird. Allerdings ist ein eindeutiges Auftreten

Tabelle 4.9: Beladungen für Cadmium, Chrom und Zink in Abhängigkeit von gleichzeitig vorliegenden Bleiionen (1 x phosph. Holzmehl, Zweikomponentenversuche, Standardbedingungen)

Metall	Beladung q [mg/g] bei Bleikonzentration von		
	0 mg/l	110 mg/l	210 mg/l
Cadmium	3,26	3,18	3,08
Chrom	6,57	6,52	6,27
Zink	4,18	4,08	3,47

Tabelle 4.10: Beladungskapazitäten für Blei bei Vorliegen unterschiedlicher Calciumkonzentrationen (Ausgangskonz. Pb 100 mg/l, Standardbedingungen)

	Holzmehl (phosph.)	Rapsstroh (phosph.)
	Bleibeladung [mg/g]	
0 mg/l Ca	7,20	6,97
943 mg/l Ca	6,93	6,94
1840 mg/l Ca	5,95	5,92
4780 mg/l Ca	5,09	4,93

von Effekten der Konkurrenzsorption erst ab einer Bleikonzentration von 210 mg/l bzw. 1 mmol/l nachweisbar.

Eine wichtige Anforderung an ein Ionenaustauschermaterial ist die selektive Aufnahme von Metallionen gegenüber den in realen Wässern oft vorliegenden Alkali- und Erdalkalitionen. Zur Untersuchung des Einflusses von Koionen auf die Schwermetallsorption wurden Batchversuche unter Verwendung von Modelllösungen mit unterschiedlichen Calciumkonzentrationen durchgeführt. Der Einfluss der Calciumkonzentration auf die Bleisorption zweier chemisch modifizierter Naturstoffe ist Tab. 4.10 zu entnehmen. Es wird deutlich, dass eine Beeinträchtigung der Bindung von Bleiionen erst ab Calciumkonzentrationen von deutlich über 1 g/l erfolgt. Selbst bei einer Calciumkonzentration von fast 5 g/l weisen die Naturstoffe noch erhebliche Beladungskapazitäten für Blei auf. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei Kosorptionsversuchen mit Calcium- und jeweils Cadmium-, Chrom- und Zinkionen nachgewiesen, so dass von einer selektiven Aufnahme der Schwermetallionen durch die Naturstoffsorbentien ausgegangen werden kann.

Tabelle 4.11: Vergleich der Beladungskapazitäten für Schwermetallionen und 4-Chlorphenol mit und ohne Einfluss von Konkurrenzadsorptionsvorgängen (Standardbedingungen)

Naturstoff	Chrombeladung		4-Chlorphenolbeladung	
	ohne 4-Chlorphenol	mit	ohne Schwermetallen	mit
Hanfschäben (unbehandelt)	1,58	1,49	3,20	3,07
Hanfschäben (1 x phosph.)	3,01	2,93	1,63	1,61
Kartoffelsubstrat	1,03	0,96	5,74	5,20
Celluloseacetat (Fasern)	1,34	1,42	11,51	10,83

Einen weiteren Problemkreis, der hinsichtlich der angestrebten simultanen Sorption von Schwermetallen und organischen Verbindungen relevant ist, stellt die gegenseitige Beeinflussung der Schwermetallionen und der organischen Schadstoffe bei den Bindungsvorgängen an der Naturstoffoberfläche dar. In Tab. 4.11 sind die von verschiedenen Stoffen erzielten Schwermetall- und Organikabeladungen jeweils mit und ohne Anwesenheit der jeweils konkurrierenden Schadstoffgruppe gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass die Schwermetallbeladungen durch gleichzeitig ablaufende Organikasorptionsvorgänge wenig beeinflusst werden. Die Beladungskapazitäten für den organischen Modellschadstoff 4-Chlorphenol werden gleichermaßen kaum durch das Vorliegen von Schwermetallionen in der Lösung beeinträchtigt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Schwermetallionen und die organischen Verbindungen durch unterschiedliche Mechanismen gebunden werden und beide Stoffgruppen nicht um die selben Bindungsplätze konkurrieren.

Folglich werden die größten Konkurrenzeffekte bei der Sorption durch das Vorliegen unterschiedlicher Schwermetallionen in der Lösung verursacht. Die Anwesenheit von Kationen, wie z.B. Calcium oder Magnesium, und das Vorhandensein von organischen Verbindungen in der wässrigen Phase haben einen geringen Einfluss auf die erzielbaren Schwermetallbeladungen. Andererseits wird die Fähigkeit der Naturstoffe zur Organikabindung nur geringfügig von einer gleichzeitig erfolgenden Schwermetallsorption beeinträchtigt.

4.2.6 Einfluss der Partikelgröße auf das Sorptionsergebnis

Zur Untersuchung des Einflusses der Korngröße der Naturstoffe auf das Sorptionsergebnis für Schwermetalle und organische Verbindungen wurden mit den in Abschnitt 4.1.1 erwähnten Stoffen Celluloseacetat und Sonnenblumenabfälle Batchversuche zur Bestimmung der Beladungskapazitäten durchgeführt. In Abb. 4.24 sind die von den beiden Naturstoffen jeweils im fein- und grobkörnigen Zustand erzielten Beladungen dargestellt.

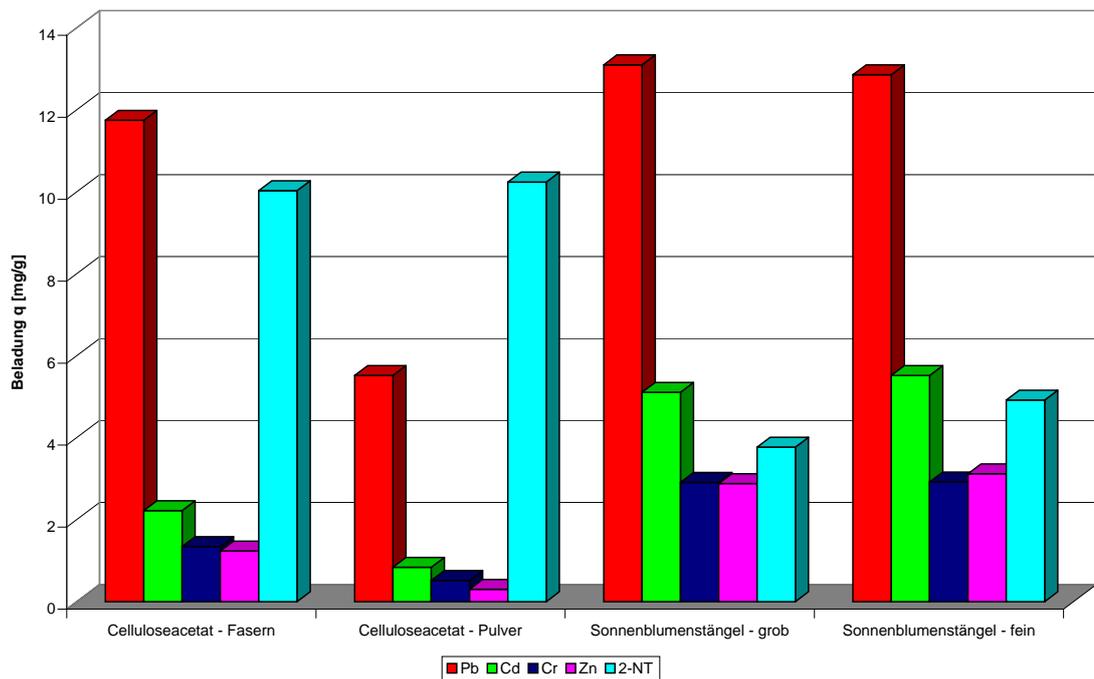


Abbildung 4.24: Vergleich der Beladungen von Celluloseacetat und Sonnenblumenstängeln bei unterschiedlichen Partikelgrößen (Standardbedingungen)

Im Vergleich zum faserförmigen Celluloseacetat ($1 \text{ m}^2/\text{g}$) besitzt die pulverförmige Substanz fast die fünffache spezifische Oberfläche ($4,96 \text{ m}^2/\text{g}$). Dennoch weist das Pulver wesentlich niedrigere Beladungskapazitäten für Schwermetallionen auf als die Fasern. Ein Grund für die schlechteren Schwermetallbindungseigenschaften des feinkörnigen Celluloseacetats könnte der höhere Derivatisierungsgrad gegenüber dem faserförmigen Material sein [152, 176]. Damit stehen im Celluloseacetatpulver etwas weniger Hydroxylgruppen im Sinne von ionenaustauschaktiven Gruppen zur Verfügung. Dagegen steigt die Beladungskapazität für die organische Verbindung 2-Nitrotoluol leicht von $10,0 \text{ mg/g}$ bei den Fasern auf $10,3 \text{ mg/g}$ bei dem Pulver. Dieser leichte Anstieg der Organikaufnahme kann entweder durch den höheren Acetylgehalt des Celluloseacetatpulvers oder durch die höhere spezifische Oberfläche begründet werden.

Durch die Mahlung der Sonnenblumenabfälle wurde eine Steigerung der spezifischen Oberfläche von $0,18$ auf $0,83 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht. Die Schwermetallbeladungen der groben und feinen Sonnenblumentteile sind dennoch fast identisch. Die größte Steigerung weist die Chrombeladung mit ca. $5,5 \text{ mg/g}$ für die Feinkornfraktion gegenüber $5,1 \text{ mg/g}$ bei den groben Sonnenblumenabfällen auf. Dem gegenüber steht eine deutlichere Steigerung der Beladungskapazität für die organische Modellverbindung 2-Nitrotoluol von $3,8 \text{ mg/g}$ bei der grobkörnigen Probe auf $4,9 \text{ mg/g}$ bei der feinkörnigen Probe. Da beide Chargen chemisch

identisch sind und sich nur durch die Partikelgröße unterscheiden, ist der Anstieg der Organikabeladung tatsächlich der Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Naturstoffes zuzuschreiben.

Aus theoretischer Sicht stellt die Korndiffusion einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei Sorptionsvorgängen dar. Da bei geringeren Partikelgrößen die Transportwege und Stofftransportwiderstände bei der Schadstoffsorption sinken, sollte sich eine geringe Korngröße positiv auf die erzielbaren Beladungskapazitäten auswirken. Allerdings wurde bereits in der Literatur der geringe Einfluss der Partikelgröße auf Biosorptionsvorgänge nachgewiesen und damit begründet, dass sich die tatsächliche innere Struktur, die Porenverteilung sowie die Zugänglichkeit zu den Bindungsstellen nicht in den Ergebnissen von Siebanalysen widerspiegeln [177, 178]. Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Naturstoffen wurde lediglich eine tendenzielle Begünstigung der Organikasorption bei sinkenden Korngrößen festgestellt.

4.2.7 Einsatz von Naturstoffkombinationen

Aus den bisher dargestellten Versuchsergebnissen ist deutlich geworden, dass für die simultane Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern kein Naturstoff ideal geeignet ist. Während sich die phosphorylierten Stoffe gut zur Schwermetalleliminierung eignen, werden organische Stoffe nur vom Celluloseacetat effektiv gebunden. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, Mischungen verschiedener Naturstoffe zur Abwasserreinigung einzusetzen.

Darüber hinaus ist eine Kombination phosphorylierter Stoffe mit den unbehandelten Ausgangsprodukten interessant, um ein möglichst preiswertes Endprodukt zu realisieren. Die Phosphorylierung verteuert durch Chemikalien-, Anlagen- und Energieaufwand jeden behandelten Naturstoff im Vergleich zu den oft kostenlos als Abfälle verfügbaren Ausgangsstoffen. Deshalb sollte im jeweiligen Anwendungsfall zunächst die volle Beladungskapazität des unbehandelten Naturstoffes ausgenutzt und nur bei Bedarf ein chemisch modifizierter Stoff zugesetzt werden, um das geforderte Reinigungsziel zu erreichen.

Unter Beibehaltung der Standardbedingungen für die Batchversuche wurde die Schwermetalleliminierung unter Einsatz verschiedener Naturstoffmischungen untersucht. Dazu wurden chemisch modifizierte Naturstoffe sowie Cellulosephosphat anderen, unbehandelten Naturprodukten in verschiedenen prozentualen Verhältnissen zugemischt. Die Gesamteinwaage der Naturstoffsorbentien pro Versuch betrug wie in allen Screeningversuchen 250 mg.

In Tab. 4.12 sind die Schwermetallrestkonzentrationen bei Einsatz verschiedener Naturstoffmischungen aufgeführt. Mit den natürlichen Substanzen auf Hanf-, Flachs-, Sonnenblumen- und Kokosbasis, welche schon im unbehandelten Zustand gute Sorptionseigen-

Tabelle 4.12: Erzielte Schwermetallrestkonzentrationen bei Einsatz verschiedener Mischungen aus nativen und modifizierten Stoffen (Standardbedingungen)

unbehandelter Stoff	modifizierter Stoff [Ma.-%]	Restkonzentration [mg/g]			
		Pb	Cd	Cr	Zn
	<i>Ausgangskonzentration</i>	214	117	54,5	68,8
Hanfeschäben	30% phosph. Hanfeschäben	5,8	14,9	2,7	12,3
Flachsfasern	30% phosph. Flachsfasern	14,9	5,5	2,0	3,6
Flachsschäben	30% phosph. Flachsschäben	10,8	21,5	3,5	12,4
Sonnenblumenstängel	20% phosph. Sonnenblumenstängel	10,0	9,2	4,5	7,7
Holzmehl	30% 2x phosph. Holzmehl	47,8	95,0	21,0	55,2
Kokosfasern	20% Cellulosephosphat	18,7	16,0	3,9	9,7
extraktfreie Cellulose	20% sulf. extraktfreie Cellulose	75,5	106,0	36,0	59,3

schaften für Schwermetalle besitzen, wurden bereits bei einem geringen Anteil von zugemischten phosphorylierten Produkten sehr niedrige Restkonzentrationen erzielt. Dagegen sind bei Stoffen wie dem Holzmehl und der extraktfreien Cellulose, die im unbehandelten Zustand relativ niedrige Beladungskapazitäten für Schwermetallionen aufweisen, hohe Zuzmischungsverhältnisse der modifizierten Stoffe nötig, um niedrige Restkonzentrationen zu erzielen.

In Abb. 4.25 sind die Ergebnisse der Batchversuche mit unbehandelten und phosphorylierten Hanffasern in verschiedenen Mischungsverhältnissen am Beispiel der erzielten Schwermetallrestkonzentrationen gegenübergestellt. Der große Einfluss des Anteils der chemisch modifizierten Naturfasern auf das Reinigungsergebnis ist deutlich erkennbar. Bereits der geringe Schritt von 0 auf 10 Ma.-% Anteil an phosphorylierten Fasern in der Mischung bewirkt eine drastische Reduzierung der Cadmium-, Chrom- und Zinkkonzentrationen im gereinigten Wasser. Weiterhin ist zu beobachten, dass ab einem Anteil der phosphorylierten Hanffasern von 50 Ma.-% relativ niedrige Schwermetallkonzentrationen erzielt werden und kaum noch Änderungen des Reinigungsergebnisses auftreten.

Obwohl offenbar ein direkter Einfluss des Massenanteils der chemisch modifizierten Stoffe auf die Schwermetallsorption besteht, ist es nicht möglich, die Reinigungsleistung einer Stoffmischung aus den Sorptionsergebnissen der Einzelstoffe zu bestimmen. So wurden bei Tests mit Mischungen von unbehandelten Naturfasern mit den jeweiligen phosphorylierten Fasern geringere Restkonzentrationen erzielt als mit Mischungen aus den selben unmodifizierten Fasern und reinem Cellulosephosphat, welches als Einzelstoff sehr hohe

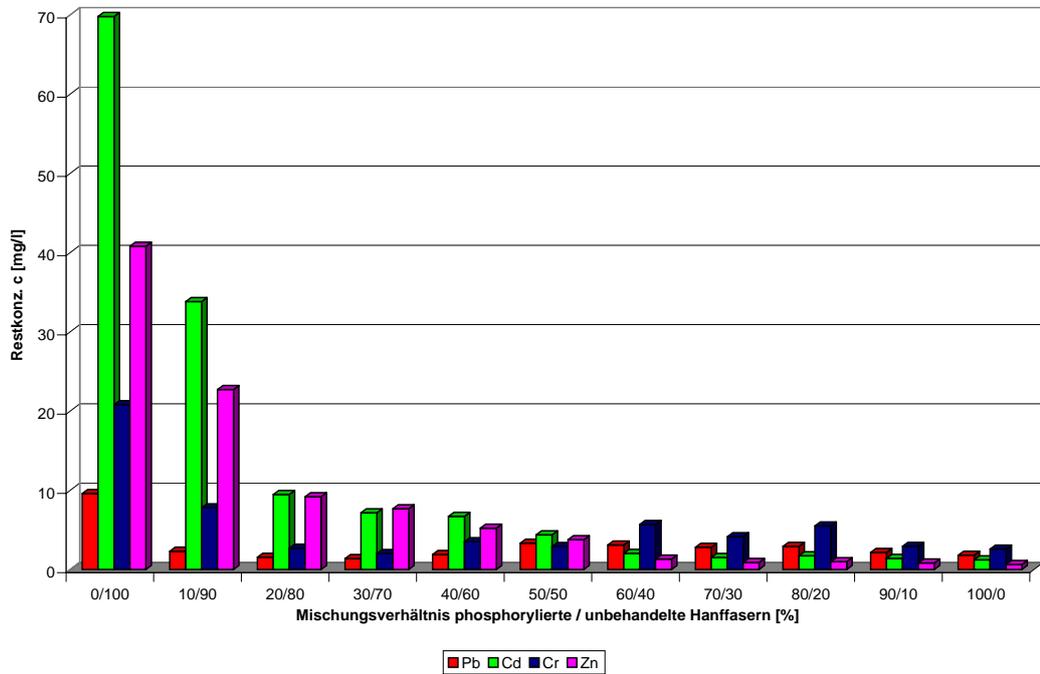


Abbildung 4.25: Mit Mischungen aus phosphorylierten und unbehandelten Hanffasern erzielte Schwermetallrestkonzentrationen (Standardbedingungen, Ausgangskonz. Pb 214 mg/l; Cd 114 mg/l; Cr 54,5 mg/l; Zn 66,7 mg/l)

Tabelle 4.13: Von Körnererbsenstroh einzeln und in Mischungen erzielte Schadstoffbelastungen (Standardbedingungen)

Sorbenzusammensetzung	Beladung q [mg/g]				
	Pb	Cd	Cr	Zn	2-Nitrotoluol
100 Ma.-% Körnererbsenstroh unbeh.	11,08	3,08	1,60	1,46	1,86
100 Ma.-% Körnererbsenstroh phosph.	9,16	6,47	2,95	3,73	2,40
70 Ma.-% unbeh. + 30 Ma.-% phosph.	12,66	5,87	2,87	2,79	2,72
60 Ma.-% unbeh. + 40 Ma.-% phosph.	12,90	6,35	2,94	3,18	3,18

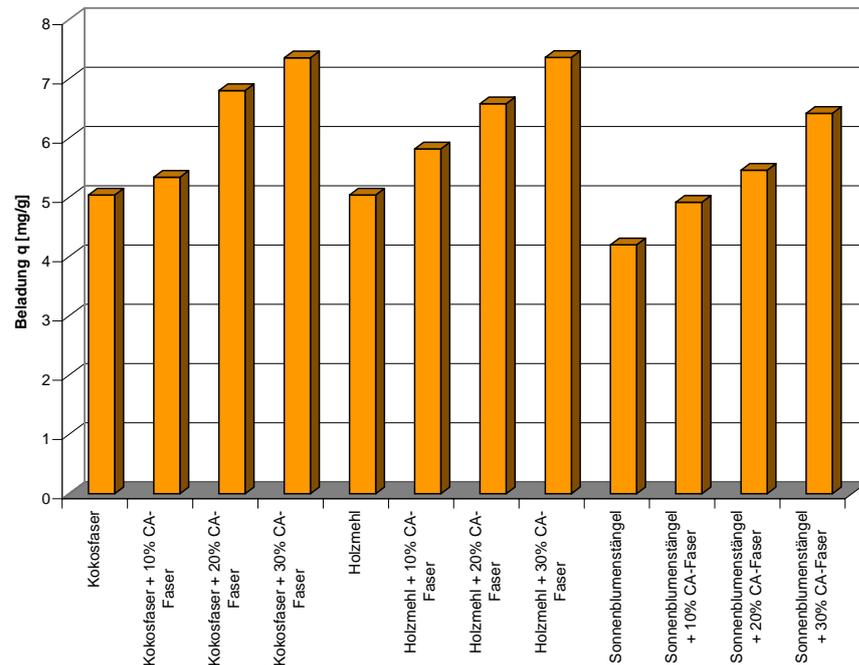


Abbildung 4.26: Beladungskapazitäten für 4-Chlorphenol unter Verwendung von Naturstoffen mit zugemischten Celluloseacetatfasern (Standardbedingungen)

Schwermetallbeladungen aufweist. Auf Vorversuche zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Naturstoffmischungen kann somit nicht verzichtet werden.

Die gegenseitige Beeinflussung des Sorptionsverhaltens von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturstoffen soll am Beispiel von Mischungen aus Körnererbsenstroh dargestellt werden (Tab. 4.13). In den Naturstoffmischungen steigt neben der erzielbaren Organikabeladung auch die Beladungskapazität für Blei gegenüber den Einzelstoffen an. Offenbar kommt es bei den Mischungen zu Synergieeffekten, welche die Sorptionseigenschaften positiv beeinflussen. Die phosphorylierten Produkte nehmen bevorzugt Cadmium, Chrom und Zink auf. Somit sind die in der Mischung vorliegenden unbehandelten Naturstoffe aufgrund der geringeren Konkurrenzeffekte bei der Bindung der verschiedenen Metallionen zu einer besseren Bleiaufnahme in der Lage als ohne das Vorhandensein des phosphorylierten Produktes. Mit diesen positiven Synergieeffekten bei den Bindungsvorgängen kann auch begründet werden, dass die Naturstoffkombination mit 40 Ma.-% Anteil des chemisch modifizierten Produktes nahezu die Cadmium- und Chrombeladungen des reinen phosphorylierten Strohs erzielen.

Für die weitere Verbesserung der Sorption organischer Verbindungen wurden Celluloseacetatfasern in verschiedenen Massenanteilen zu unbehandelten Naturstoffen zugemischt. Wie Abb. 4.26 zu entnehmen ist, entsprechen die Beladungssteigerungen für die organische Verbindung 4-Chlorphenol ungefähr dem Anteil des in der Sorbensmischung enthalte-

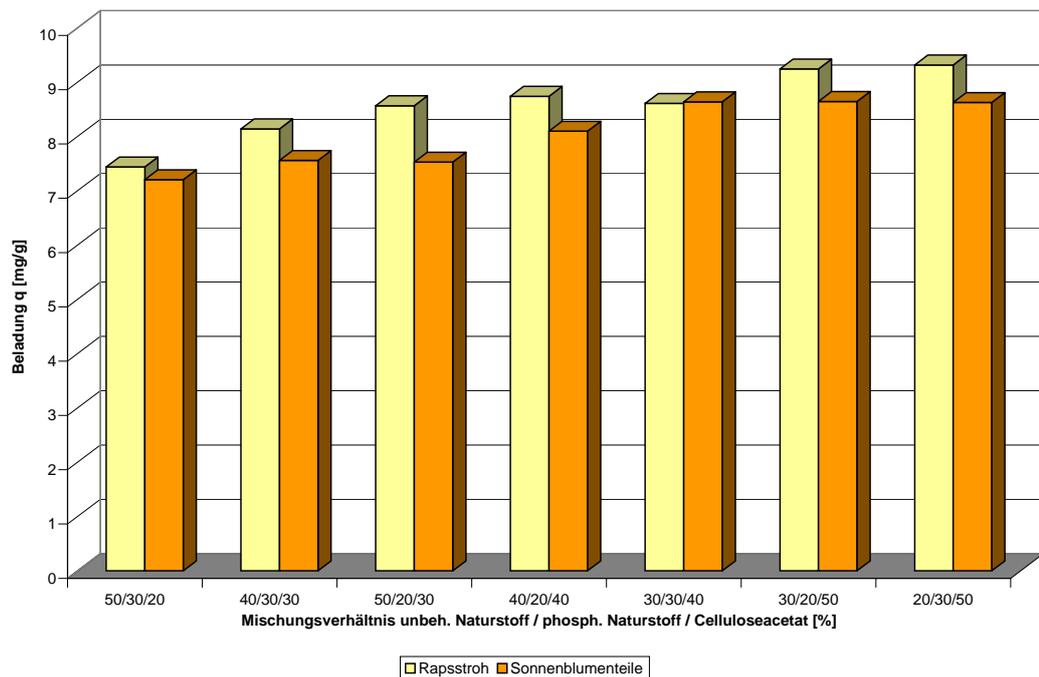


Abbildung 4.27: Beladungskapazitäten bei der Sorption von 2-Nitrotoluol unter Einsatz von Naturstoff-Celluloseacetat-Dreifachmischungen (Standardbedingungen)

nen Celluloseacetats. Mit der Zumischung von Celluloseacetat, insbesondere von preiswert verfügbaren Abfallfasern aus der Zigarettenfilterproduktion, besteht somit eine günstige Möglichkeit zur Verbesserung der Organikasorptionseigenschaften von Naturstoffkombinationen.

Zur Optimierung der Zusammensetzung von Naturstoffmischungen hinsichtlich der simultanen Schadstoffbindung wurden weitere Batchversuche auf der Basis von unbehandelten und phosphorylierten Naturstoffen sowie Celluloseacetatfasern durchgeführt. In Abb. 4.27 sind die von Dreifachmischungen aus jeweils nativen und chemisch modifizierten Raps- und Sonnenblumenabfällen sowie Celluloseacetatfasern erzielten Beladungskapazitäten für 2-Nitrotoluol dargestellt. Wie erwartet steigen die erzielten Beladungen mit der Erhöhung des Massenanteils von Celluloseacetat in der Mischung. Das Verhältnis des Anteils der unbehandelten zu den phosphorylierten Fasern hat einen geringeren Einfluss auf die erzielbaren Organikabeladungen. Es deutet sich allerdings der Trend an, dass ein höherer Anteil unbehandelter Fasern in der Mischung günstiger für die Organikasorption ist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der Mischung von unbehandelten und chemisch modifizierten nachwachsenden Rohstoffen eine gezielte Anpassung des Sorptionsvermögens der Naturstoffe an ein Reinigungsproblem möglich ist. Sowohl die phosphorylierten Stoffe, insbesondere die langfaserigen Produkte, als auch die Celluloseacetatfasern

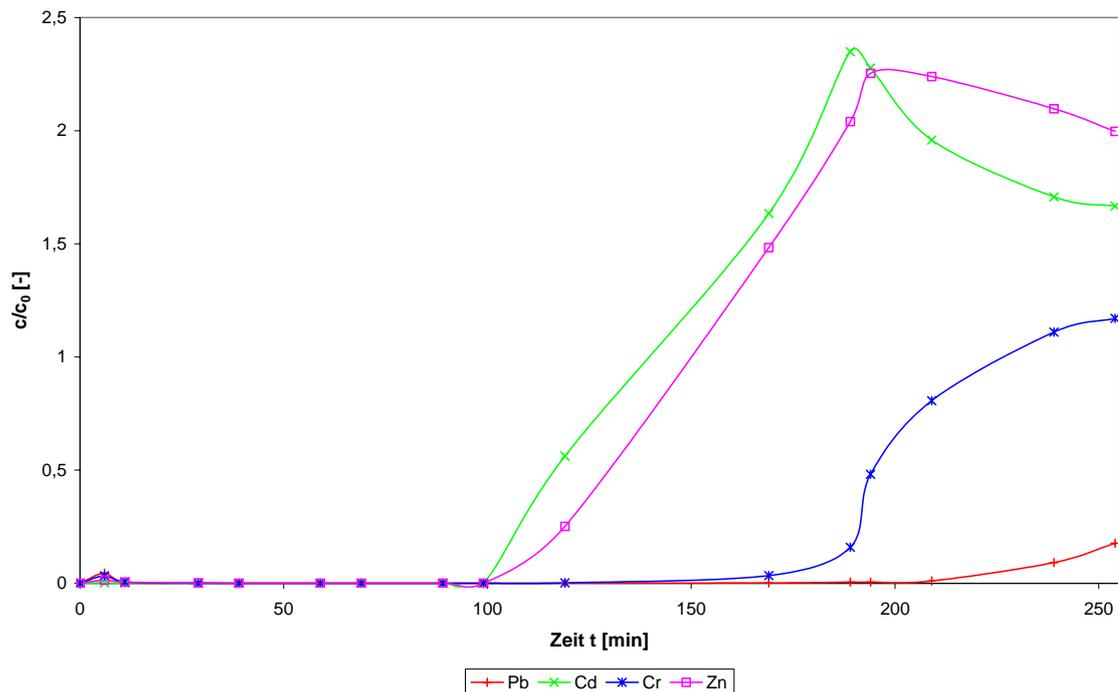


Abbildung 4.28: Durchbruchkurven für die Schwermetallsorption an einfach phosphoryliertem Holzmehl (Standardlösung, Sorbensmasse 5 g, Volumenstrom 5 ml/min)

lassen sich aufgrund ihrer Struktur und Konsistenz gut mit den unbehandelten Stoffen vermischen. Die Steigerung der Beladungskapazitäten erfolgt ungefähr mit der Erhöhung der Anteile der modifizierten Produkte in der Mischung, es wurden aber auch positive Synergieeffekte bei der Sorption von Schwermetallen und Organika durch Naturstoffmischungen beobachtet.

4.3 Ergebnisse der Durchbruchversuche

Technische Adsorber und Ionenaustauscher arbeiten meist nach dem Festbettprinzip, d.h. eine Sorbensschüttung wird kontinuierlich von dem zu reinigenden Wasser durchströmt. Die Schadstoffaufnahme in solchen Schüttschichten ist ein zeit- und ortsabhängiger Prozess, es bilden sich Konzentrations- und Beladungsprofile aus. Für die praktische Auslegung von Festbettadsorbentien und Ionenaustauschern ist die Kenntnis dieser Profile und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit nötig. Zu diesem Zweck wurden Durchbruchkurven aufgenommen, die den am Ausgang der Sorptionssäule messbaren Konzentrations-Zeit-Verlauf beschreiben.

In Abb. 4.28 sind die unter Verwendung einer Modelllösung ermittelten Durchbruchkurven für die Schwermetallsorption durch einfach phosphoryliertes Holzmehl dargestellt. Es

Tabelle 4.14: Im Durchbruchversuch erzielte Schwermetallbeladungen verschiedener Naturstoffe (Standardlösung)

Naturstoffsorbens	Beladung q [mg/g]			
	Pb	Cd	Cr	Zn
Holzmehl, 1 x phosph.	38,2	12,3	8,9	7,0
Sonnenblumenstängel, unbeh.	14,9	2,6	1,2	1,7
Sonnenblumenstängel, unbeh. + phosph. (1:1)	33,9	12,4	6,6	7,1
Hanffasern, phosph.	61,7	15,5	11,0	9,2
Hanffasern, unbeh. + phosph. (1:1)	42,1	14,1	9,8	8,4

ist zu erkennen, dass die vier in der Lösung vorliegenden Schwermetallionen bis zum Zeitpunkt von 100 min komplett zurückgehalten werden. Die ersten am Säulenausgang durchbrechenden Komponenten sind Cadmium und Zink, der Durchbruch von Chrom und Blei erfolgt erst wesentlich später (170 bzw. 210 min).

Die Verläufe der Durchbruchkurven für Cadmium und Zink mit den auffälligen zeitweiligen Konzentrationsüberhöhungen gegenüber den jeweiligen Ausgangskonzentrationen können mit Verdrängungseffekten in der Ionenaustauschersäule erklärt werden. Die schwächer sorbierbaren Ionen Cadmium und Zink wandern mit höherer Geschwindigkeit durch die Säule, treffen daher zuerst auf das unbeladene Naturstoffsorbens und werden zunächst gebunden. Die nachfolgenden, besser sorbierbaren Ionen Blei und Chrom verdrängen später einen Teil der bereits sorbierten Cadmium- und Zinkionen, so dass zusätzlich zur Ausgangskonzentration noch die durch die Verdrängung resultierende Stoffmenge hinzukommt. Dieses Verhalten bei der Mehrkomponentensorption in Austauschersäulen wird in der Literatur auch als Overshoot-Phänomen bezeichnet [179, 180].

Aus der Eingangskonzentration c_0 , der Sorbensmasse m_S , dem Volumenstrom \dot{V} sowie der Durchbruchzeit t lassen sich die bis zum Durchbruch erzielten Beladungen nach

$$q = \frac{c_0 \cdot \dot{V} \cdot t}{m_S} \quad (4.3)$$

berechnen. Die in den Durchbruchversuchen von einigen Naturstoffen erzielten Schwermetallbeladungen sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Die nach Gl. 4.3 ermittelten Durchbruchbeladungen sind für die untersuchten Naturstoffe wesentlich höher als die im Batchversuch erzielten Beladungen. Dies ist mit den veränderten Bedingungen im Festbettreaktor erklärbar: Während im Batchreaktor die Triebkraft des Stoffüberganges mit der abnehmenden Lösungskonzentration während des Versuches stetig geringer wird, steht im Festbettreaktor das unbeladene Sorbensmaterial stets mit

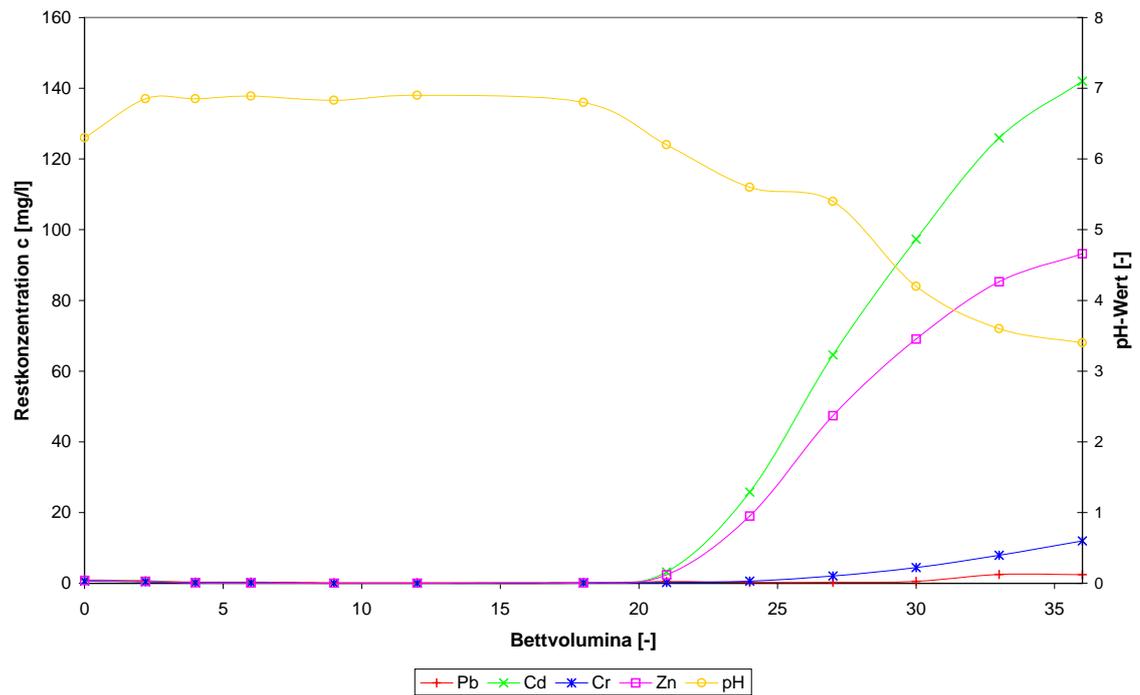


Abbildung 4.29: Durchbruchkurven und pH-Wert-Verlauf für die Schwermetallsorption mittels Sonnenblumenstängeln (unbeh. und phosph., Mischungsverhältnis 1:1, Sorbensmasse 5 g, Volumenstrom 5 ml/min, Standardlösung)

der Lösung der Ausgangskonzentration c_0 in Kontakt, so dass während des gesamten Prozesses ein hoher Konzentrationsgradient als Triebkraft für den Stoffübergang und damit für die Schadstoffsorption wirkt.

Weiterhin kann aus den Durchbruchkurven zur Schwermetallsorption eine Selektivitätsreihe für die einzelnen Metallionen abgeleitet werden. Für das Schwermetall Cadmium, das als erstes am Säulenausgang durchbricht, weisen die Naturstoffe die geringste Selektivität auf, für Blei die höchste. Allgemein lässt sich aus den Durchbruchversuchen für die untersuchten Naturstoffsorbentien eine Selektivitätsreihe

$$\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cd}$$

ableiten. Diese Reihung entspricht im Wesentlichen den aus den Sorptionsisothermen ermittelten Selektivitäten (siehe Abschnitt 4.2.4).

Für die Sonnenblumenabfälle, deren Durchbruchkurven in Abb. 4.29 dargestellt sind, wurden ähnliche Kurvenverläufe und identische Selektivitäten wie beim phosphorylierten Holzmehl festgestellt. Bei Versuchsabbruch nach ca. 35 ausgetauschten Bettvolumina bzw. 180 min Versuchszeit waren die Ausgangskonzentrationen von Blei (207 mg/l) und Chrom (52 mg/l) noch bei weitem nicht erreicht, so dass die maximale Beladungskapazität der Sonnenblumenteile ebenfalls noch nicht ausgeschöpft wurde.

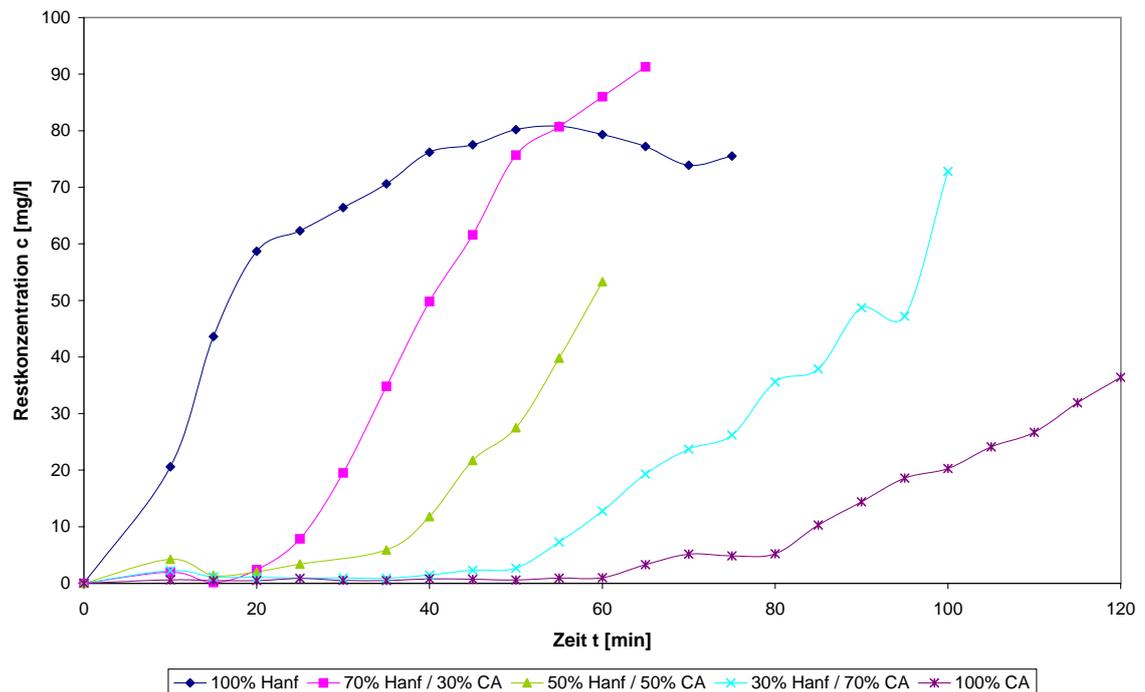


Abbildung 4.30: Durchbruchkurven von Mischungen aus Hanffasern und Celluloseacetatfasern für die Sorption von 2-Nitrotoluol (Sorbensmasse 2 g, Volumenstrom 5 ml/min, Ausgangskonz. 194 mg/l)

Am Beispiel der Durchbruchkurve für die Schwermetallaufnahme durch Sonnenblumenabfälle ist die Änderung des pH-Wertes während des Versuches zu erkennen. Solange die Schwermetalle zurückgehalten werden, bewegt sich der pH-Wert im neutralen Bereich. Sobald mit Cadmium und Zink die ersten Metallionen durchbrechen, ist eine deutliche pH-Wert-Absenkung auf den Wert der Ausgangslösung (pH 4) feststellbar. Im praktischen Betrieb lässt sich also durch eine Online-pH-Messung der Zeitpunkt des Durchbruchs eines oder mehrerer Schwermetalle annähernd bestimmen. Der Anstieg des pH-Wertes im Verlauf von Biosorptionsvorgängen wird auch in der Literatur beschrieben und kann zum einen durch eine Aufnahme von H^+ bzw. H_3O^+ -Ionen durch die Naturstoffsorbentien erklärt werden. Eine weitere Begründung für die pH-Änderung könnte darin bestehen, dass durch das Vorliegen von Oxogruppen (C_XO , C_XO_2) auf der Naturstoffoberfläche eine Hydrolyse von Wassermolekülen stattfindet, welche zur Freisetzung von OH^- -Ionen und zur Ausbildung von positiv geladenen Zentren auf der Feststoffoberfläche führt [82, 181]. Zur Beurteilung der Organikasorption im Säulenverfahren wurden Durchbruchversuche mit Modelllösungen durchgeführt. In Abb. 4.30 ist der Verlauf der Durchbruchkurven bei der Sorption von 2-Nitrotoluol für verschiedene Mischungen aus Hanf- und Celluloseacetatfasern dargestellt. Der organische Schadstoff mit der relativ hohen Ausgangskonzentration

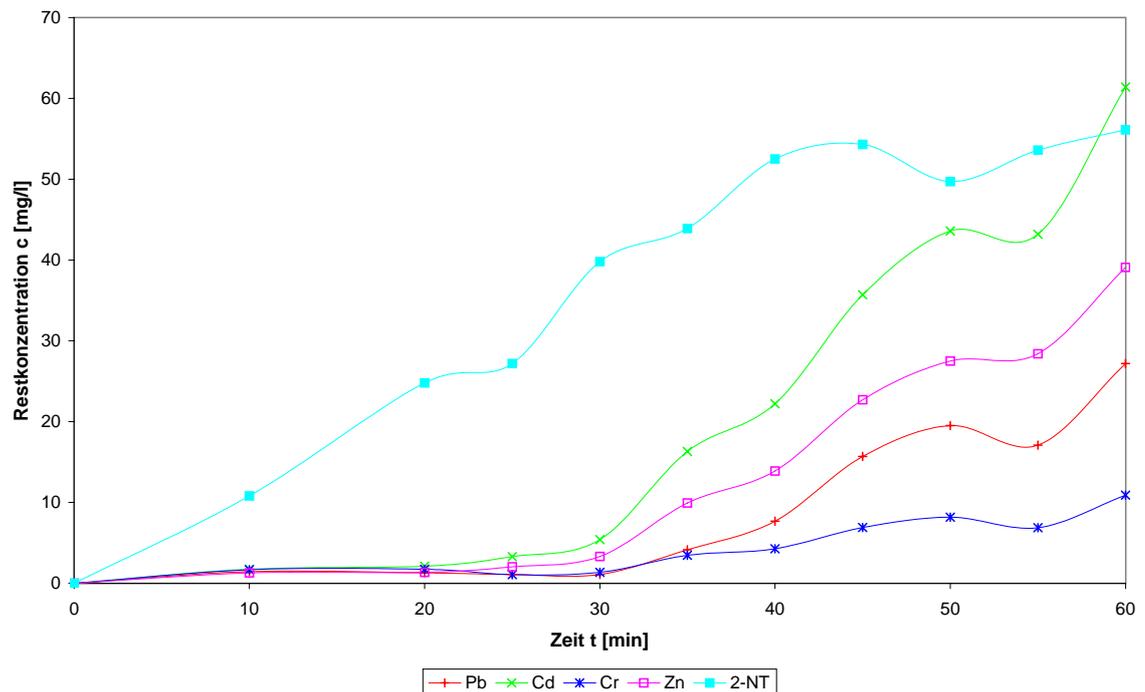


Abbildung 4.31: Durchbruchkurven einer Mischung aus 0,5 g unbeh. Hanffasern, 1 g phosph. Hanffasern und 0,5 g Celluloseacetatfasern für Schwermetalle und 2-Nitrotoluol (Volumenstrom 6 ml/min, Ausgangskonz. Pb 220; Cd 116; Cr 52,8; 2-Nitrotoluol 194 mg/l, pH 4)

von ca. 200 mg/l wird von der Celluloseacetatschüttung für ca. 60 min komplett zurückgehalten, danach erfolgt der langsame Durchbruch des Schadstoffes. Selbst bei Abbruch des Versuches nach 120 min ist die Restkonzentration am Säulenausgang noch wesentlich niedriger als die Ausgangskonzentration.

Durch Zumischung von Celluloseacetatfasern zu den unbehandelten Hanffasern lässt sich die Aufnahmefähigkeit der Sorbensmischung für die organischen Verbindungen deutlich steigern. Während die Hanffasern ohne Zumischung kaum zu einem echten Rückhalt von 2-Nitrotoluol geeignet sind, wird durch einen Zusatz von 30 bis 70 Ma.-% an Celluloseacetatfasern die Durchbruchzeit des organischen Schadstoffes deutlich verlängert.

Nach Gl. 4.3 lässt sich auch für die Organikasorption die im Durchbruchversuch erzielte Beladung der Naturstoffe berechnen. Für reines Celluloseacetat ergibt sich eine Durchbruchbeladung von 20,8 mg/g. Dieser Wert ist sogar höher als die aus den Isothermendaten berechnete Maximalbeladung (Tab. 4.8), was auf die im Vergleich zum Batchbetrieb besseren Bedingungen für den Stoffübergang beim Säulenversuch zurückzuführen ist.

Für die Untersuchungen zur simultanen Sorption von Schwermetallionen und einer organischen Verbindung wurde das Stoffsystem Hanffasern / phosphorylierte Hanffasern / Cel-

luloseacetatfasern eingesetzt. Die Ergebnisse eines Versuches zur Reinigung einer komplex belasteten Modelllösung sind in Abb. 4.31 dargestellt. In der gewählten Zusammensetzung ist die Naturstoffmischung zum Rückhalt von Schwermetallen in der Lage, der Durchbruch der einzelnen Schwermetallionen erfolgt allerdings in einer etwas veränderten Reihenfolge als bei den bisher betrachteten Versuchen. Die längste Standzeit wird für Chromionen erzielt, die Selektivitätsreihenfolge lässt sich als



formulieren.

Der Durchbruch der organischen Verbindung 2-Nitrotoluol erfolgt relativ schnell. Durch eine Erhöhung des Anteils des zugemischten Celluloseacetats ist aber analog den in Abb. 4.30 dargestellten Ergebnissen eine weitere Verbesserung der Organikasorption möglich. Die Ausgangskonzentration für den organischen Modellschadstoff wurde aus analysentechnischen Gründen relativ hoch gewählt. Bei den meist in der Praxis auftretenden geringeren Konzentrationen sind längere Standzeiten der Naturstoffmischungen realisierbar.

4.4 Versuche mit realen Prozess-, Ab- und Grundwässern

Mit den bisher dargestellten Ergebnissen konnte eine grundsätzliche Eignung der nachwachsenden Rohstoffe für die Reinigung von synthetischen Modellwässern nachgewiesen werden. Der Übergang zur praktischen Anwendung der Naturstoffsorbentien sollte durch Versuche mit verschiedenen realen Prozess- und Abwässern unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung geschaffen werden.

Zur Untersuchung der Schwermetallsorption unter realen Bedingungen standen verschiedene Ab- und Prozesswässer aus einem im Freiburger Raum ansässigen Galvanikbetrieb zur Verfügung. Um die erreichbaren Beladungskapazitäten der Naturstoffe grob abschätzen zu können, wurden zunächst Batchversuche an nativen und chemisch modifizierten nachwachsenden Rohstoffen mit einem kupfer- und einem nickelhaltigen Galvanikabwasser durchgeführt. In Abb. 4.32 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Wie erwartet weisen die phosphorylierten Naturstoffe deutlich höhere Beladungskapazitäten für die Metallionen auf als die unbehandelten Stoffe. Die höchsten Beladungen für beide untersuchten Wässer wurden mit den phosphorylierten Sonnenblumenabfällen erzielt, aber auch Flachsstroh, Flachsschäben und Holzmehl erreichten im phosphorylierten Zustand gute Beladungsergebnisse.

Mit einer Ausnahme sind die von den jeweiligen Stoffen erzielten Nickelbeladungen größer als die Kupferbeladungen. Allerdings können aus den Ergebnissen eines Batchversuches keine Rückschlüsse auf eventuelle Selektivitäten gezogen werden, da sowohl die Ausgangs-

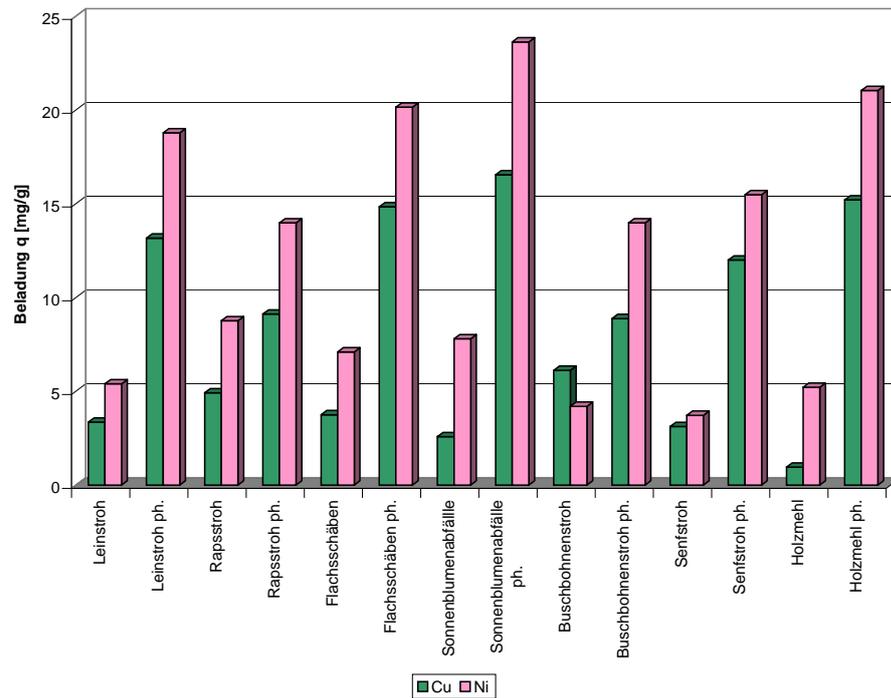


Abbildung 4.32: Im Batchversuch erzielte Beladungskapazitäten verschiedener Naturstoffe für Kupfer (Ausgangskonz. 311 mg/l) und Nickel (Ausgangskonz. 418 mg/l) aus Galvanikabwässern (Standardbedingungen)

konzentrationen von Kupfer (311 mg/l bzw. 4,89 mmol/l) und Nickel (418 mg/l bzw. 7,12 mmol/l) als auch die pH-Werte (kupferhaltiges Wasser: pH 1,3; nickelhaltiges Wasser: pH 5,7) völlig unterschiedlich sind. Da die bei der Bindung der Schwermetalle ablaufenden Ionenaustauschvorgänge Gleichgewichtsprozesse sind, stellen die im Batchversuch ermittelten Beladungskapazitäten nur einen Punkt auf der Gleichgewichtsisotherme dar, dessen Lage und Aussagekraft ohne weitere Versuche nicht interpretiert werden kann.

Eine bedeutend höhere Aussagekraft und eine große Bedeutung hinsichtlich der Auslegung von Sorptionssäulen besitzen Durchbruchkurven, die den am Säulenausgang messbaren Konzentrations-Zeit-Verlauf beschreiben. In Abb. 4.33 ist das Ergebnis eines Durchbruchversuches mit dem kupferhaltigen Galvanikabwasser unter Verwendung von phosphoryliertem Holzmehl dargestellt. Die hohe Kupferbelastung wird von der Naturstoffschüttung für ca. 12 ausgetauschte Bettvolumina komplett zurückgehalten, erst dann kommt es am Säulenausgang zum Durchbruch des Metallions. Der niedrige pH-Wert des kupferhaltigen Wassers beeinträchtigt die Naturstoffstruktur sowie den Vorgang des Ionenaustauschs offenbar nicht, es wurden keine Auflösungserscheinungen der Naturstoffe festgestellt. Literaturangaben zufolge können Cellulose- und Ligninstrukturen bei Kontakt mit Lösungen von pH-Werten <2 geschädigt und angelöst werden [152].

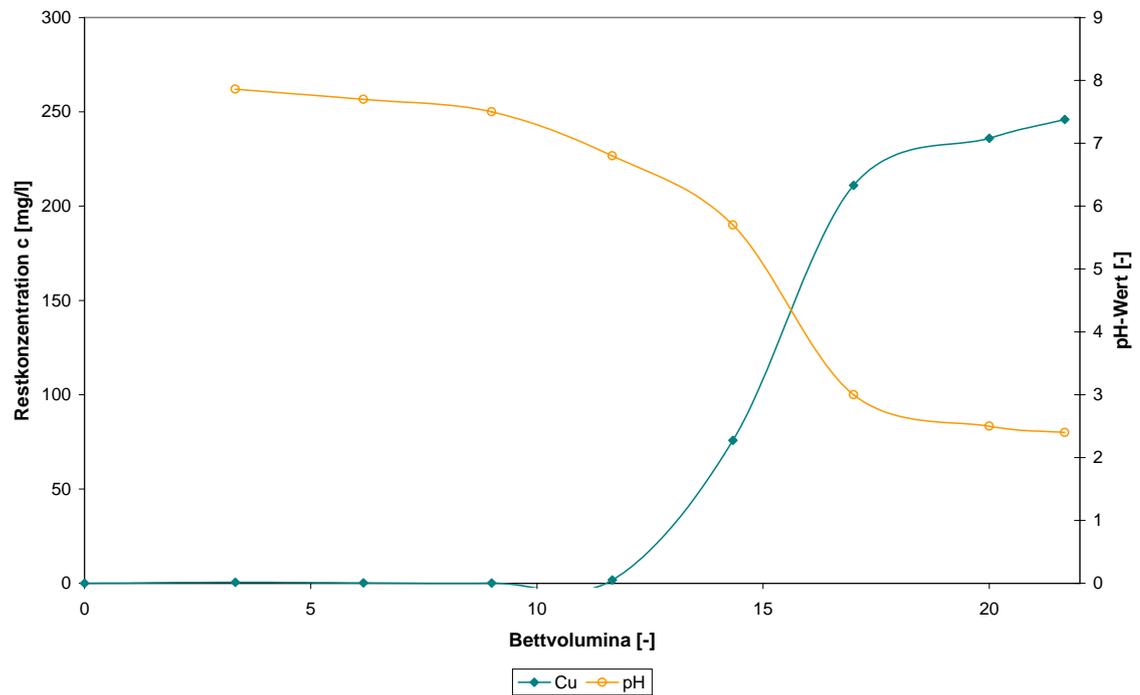


Abbildung 4.33: Durchbruchkurve und pH-Wert-Verlauf für die Bindung von Kupfer aus einem Galvanikabwasser mittels einfach phosphoryliertem Holzmehl (Ausgangskonz. 297 mg/l, Ausgangs-pH 2,4, Sorbensmasse 3 g, Volumenstrom 5 ml/min)

Der dargestellte Verlauf des pH-Wertes im Durchbruchversuch spiegelt den Ablauf des Reinigungsvorganges wider. Solange die Kupferionen zurückgehalten werden, bewegt sich der pH-Wert des gereinigten Wassers im neutralen Bereich. Parallel zum Durchbruch des Kupfers am Säulenausgang tritt eine deutliche pH-Wert-Absenkung bis hin zum niedrigen Eingangs-pH-Wert des kontaminierten Wassers auf.

Nach Gl. 4.3 wurde für die Kupfersorption mittels phosphoryliertem Holzmehl eine Durchbruchbeladung von 17,3 mg/g erzielt. Im Vergleich zu den Versuchen mit Modellwässern ergibt sich damit, bezogen auf Beladungsangaben in mmol/g, sogar eine höhere Kupferaufnahme (0,272 mmol/g) als für Blei (0,184 mmol/g), welches als das am selektivsten gebundene Schwermetall gilt.

In Abb. 4.34 ist die Durchbruchkurve für die Entfernung von Nickel aus einem Galvanikabwasser unter Einsatz von phosphoryliertem Holzmehl dargestellt. Der komplette Rückhalt der Nickelionen erfolgt hier bis zum Zeitpunkt von ca. 17 ausgetauschten Bettvolumina, dann kommt es zum Durchbruch des Nickels am Säulenausgang. Im Vergleich zum Versuch mit dem kupferhaltigen Wasser wurde die Säule bei diesem Versuch mit einer größeren Masse Holzmehl befüllt (5 g statt 3 g), um auf die höhere Ausgangskonzentration des Nickels im Vergleich zum Kupfer zu reagieren.

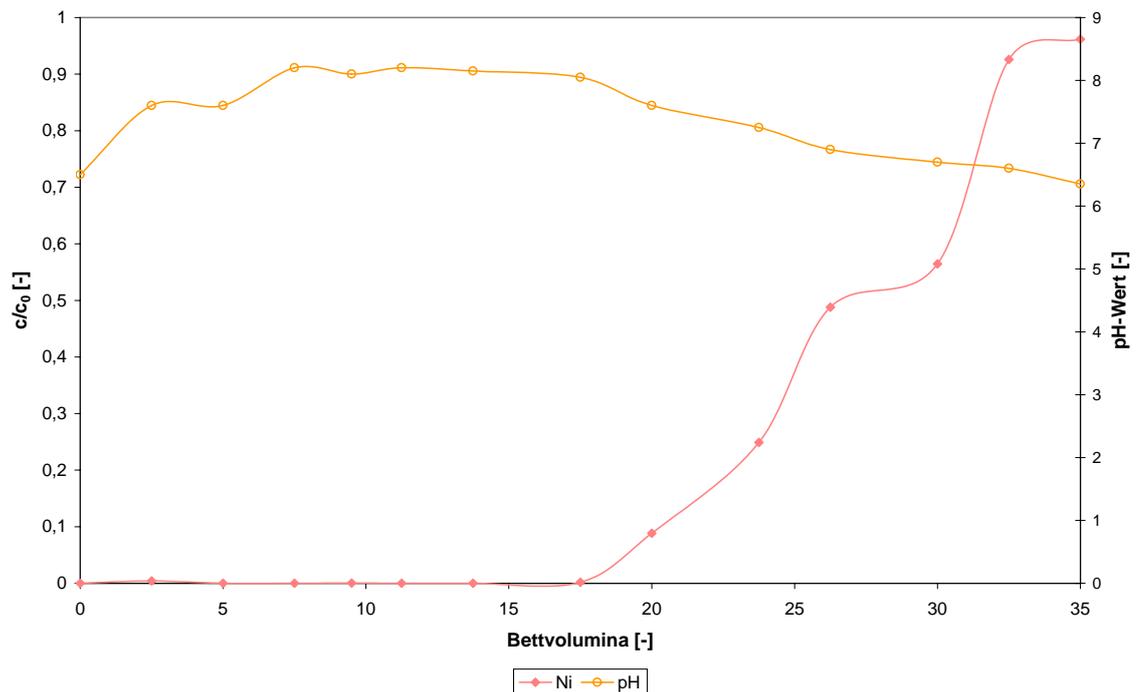


Abbildung 4.34: Durchbruchkurve und pH-Wert-Verlauf für die Bindung von Nickel aus einem Galvanikabwasser mittels einfach phosphoryliertem Holzmehl (Ausgangskonz. 418 mg/l, Ausgangs-pH 6,5, Sorbensmasse 5 g, Volumenstrom 5 ml/min)

Der pH-Wert-Verlauf weist bei diesem Versuch keine so deutliche Abnahme am Durchbruchzeitpunkt auf, da der Ausgangs-pH-Wert des nickelhaltigen Wassers mit 6,5 schon nahe am Neutralpunkt liegt.

Mit Gl. 4.3 ergibt sich für das phosphorylierte Holzmehl zum Durchbruchzeitpunkt eine Beladung von 29,3 mg/g bzw. 0,499 mmol/g. Damit liegt die für Nickel erreichte Beladungskapazität noch höher als die für Kupfer.

Die Kupfer- und Nickelbelastungen werden in der Galvanikfirma derzeit von der vorhandenen Wasserreinigungstechnik, die unter anderem einen herkömmlichen synthetischen Kationenaustauscher beinhaltet, problemlos gereinigt. Ein bislang ungelöstes Problem stellt allerdings die Rückgewinnung von Palladium dar, welches in verschiedenen galvanischen Wirkbädern anfällt. Wegen des hohen Rohstoffpreises des Edelmetalls wird in der Firma eine interne Rückgewinnung des Palladiums aus den Spül- und Abwässern angedacht. Eine vielversprechende Möglichkeit wäre der Ionenaustausch an nachwachsenden Rohstoffen mit anschließender CO₂-neutraler Verhüttung und Rückgewinnung des an die Naturstoffe gebundenen Palladiums.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Versuche mit palladiumhaltigen Wässern durchgeführt. Die Behandlung dieser Wässer gestaltete sich problematisch, da sie sehr sauer

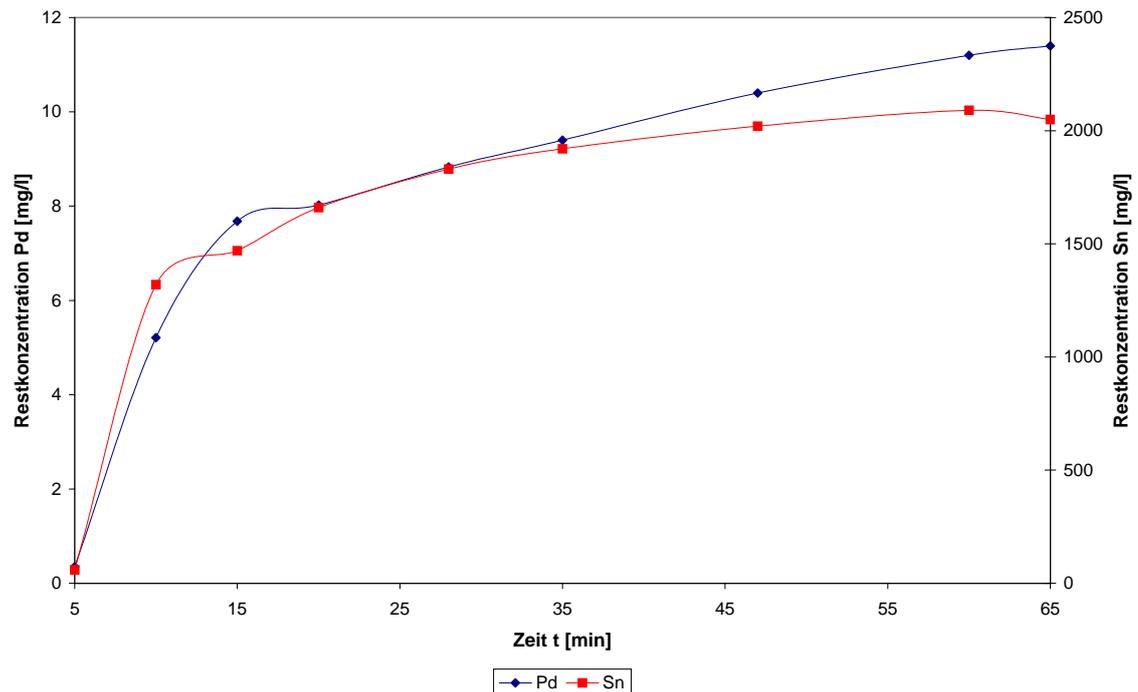


Abbildung 4.35: Durchbruchkurve für die simultane Bindung von Palladium (Ausgangskonz. 16,9 mg/l) und Zinn (Ausgangskonz. 2230 mg/l) aus einem Galvanikabwasser an phosph. Hanffasern (Sorbensmasse 3 g, Ausgangs-pH <1, Volumenstrom 5 ml/min)

sind (pH <1) und neben dem Palladium große Mengen an Zinnchlorid (SnCl_2) vorliegen. So kam es bei den realen Abwässern nach einigen Tagen Standzeit zum Ausfallen eines dunklen, rotbraunen Komplexes, was auf die Bildung von $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ hindeutet. Daneben könnte eine Reduktion des vorliegenden Palladiumchlorids und ein Ausfällen von elementarem, schwarzem Palladium erfolgen.

Diese in den palladiumhaltigen Wässern ständig auftretenden Fällungseffekte beeinflussten die durchgeführten Sorptionsversuche, so dass die Ergebnisse nur eingeschränkt interpretierbar sind. Insbesondere die beobachtete pH-Wert-Verschiebung während des Sorptionsvorganges kann zu unerwünschten Fällungsreaktionen führen, welche Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse haben.

In Abb. 4.35 ist das Ergebnis eines Sorptionsversuches mit einem palladium- und zinnhaltigen Galvanikabwasser unter Verwendung von phosphorylierten Hanffasern dargestellt. Es wird kein echter Rückhalt im Sinne einer Reinigung auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze erzielt, das war aber bei der extrem hohen Zinnkonzentration in der Lösung nicht zu erwarten. Allerdings werden sowohl für Palladium als auch für Zinn in der Anfangsphase des Durchbruchversuches deutlich niedrigere Restkonzentrationen im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen der beiden Metallionen erzielt. Auch zum Zeitpunkt des Ver-

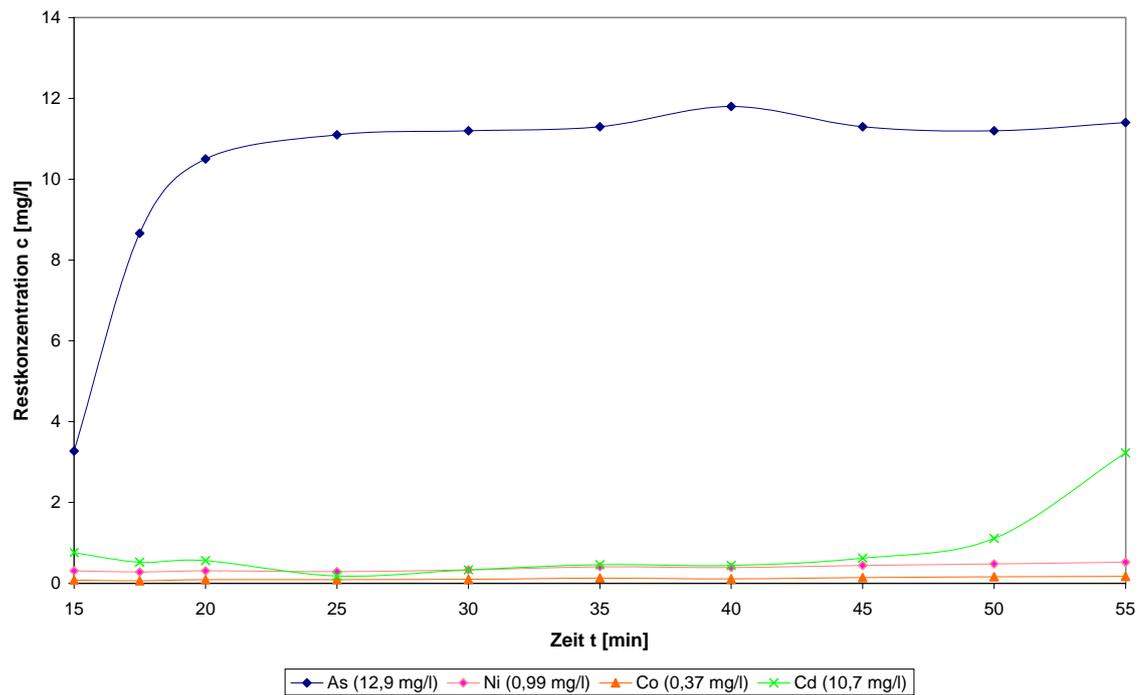


Abbildung 4.36: Durchbruchversuch mit einem kontaminiertem Grundwasser unter Verwendung von Hanffasern (0,5 g unbeh. + 0,5 g phosph., Ausgangs-pH 6,5, Volumenstrom 5 ml/min, Ausgangskonz. siehe Diagramm)

suchsabbruchs nach 65 min erfolgt von der Naturstoffschüttung noch ein geringer Rückhalt der Metalle.

Die hohe Zinnkonzentration in der Lösung führt zu Konkurrenzvorgängen bei der Metallaufnahme, so dass die Palladiumsorption offenbar stark von der Zinnsorption behindert wird. Ein weiterer negativer Einflussfaktor ist der extrem niedrige pH-Wert des Wassers, der zu sichtbaren Lösungsvorgängen der Naturstoffe bei Kontakt mit dem Abwasser führte. Unter diesen Bedingungen erscheint ein Einsatz von Naturstoffsorbentien als alleiniger Verfahrensschritt zur selektiven Bindung von Palladium nicht sinnvoll.

Neben den Versuchen mit Galvanikabwässern wurden Untersuchungen mit kontaminierten Grundwässern unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. In Abb. 4.36 sind die Ergebnisse eines Versuches zur Reinigung eines mit Arsen, Nickel, Cobalt und Cadmium verunreinigten Grundwassers von einem ehemaligen sächsischen Industriestandort dargestellt. Zum Einsatz kam ein Gemisch aus unbehandelten und phosphorylierten Hanffasern. Die Darstellung der Durchbruchverläufe beginnt erst beim Zeitpunkt von 15 min, weil erst dann die vollständige Füllung der Sorptionssäule sowie die Benetzung der Faseroberflächen erreicht wurde.

Aus den dargestellten Durchbruchverläufen wird deutlich, dass durch die Hanfmischung ein echter Rückhalt nur für die Nickel-, Cobalt- und Cadmiumionen erzielt werden kann. Das Arsen wird lediglich in der Anfangsphase des Versuches zurückgehalten, aber schon nach ca. 20 min Versuchszeit wird am Säulenausgang bereits fast wieder die Ausgangskonzentration für Arsen erreicht. Durch parallel durchgeführte Untersuchungen mit arsenhaltigen Modellwässern konnte nachgewiesen werden, dass die cellulosehaltigen Naturstoffe im unbehandelten sowie im phosphorylierten Zustand nur ein geringes Sorptionsvermögen für Arsenionen besitzen. Sind weitere Metallionen in der Lösung vorhanden, werden diese bevorzugt gebunden und verdrängen die Arsenionen von den Bindungsstellen auf der Naturstoffoberfläche.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Naturstoffsorbentien gute Ergebnisse bei der Reinigung von Galvanikabwässern, insbesondere von kupfer- und nickelhaltigen Lösungen zeigten. Es wurde eine Eignung der cellulosehaltigen Produkte für saure Abwässer mit pH-Werten von ca. 2-3 nachgewiesen. Für den Einsatz bei noch niedrigeren pH-Werten sind die Naturstoffe aufgrund ihrer Struktur nicht geeignet. Es traten Probleme mit Fällungseffekten bei pH-Wertschwankungen während des Sorptionsvorganges auf. Weiterhin ist die Selektivität der Naturmaterialien gegenüber Arsen nicht ausreichend, so dass eine leistungsfähige Arsenbindung bei Vorhandensein anderer Ionen im Wasser kaum möglich ist.

4.5 Fehlerbetrachtung

Die Messunsicherheiten einzelner in dieser Arbeit verwendeter Untersuchungsmethoden sind durch Herstellerangaben ermittelbar. Die systematischen Fehler und Gesamtfehler konnten teilweise durch Blindversuche und Versuchsreihen bestimmt werden.

Die absoluten Fehler lassen sich für die Massenbestimmung mit der Laborwaage ($\pm 0,0001$ g), für die pH-Wert-Messung mittels pH-Meter ($\pm 0,05$) sowie für die Temperaturbestimmung ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) beziffern. Für die verwendeten Kolbenhubpipetten wird im verwendeten Volumenbereich ein relativer Fehler von $<0,2\%$ angegeben. Die Schwermetallanalytik mittels AAS weist einen relativen Fehler von 0,5 bis 2% auf. Für die Analytik der organischen Verbindungen mittels HPLC wird im verwendeten Konzentrationsbereich ein relativer Fehler von 2 bis 3% angegeben.

Bei der Durchführung der Batchversuche können neben möglichen Fehlern während des Pipettierens sowie des eventuellen Verdünnens der Ausgangslösungen Sorptionsvorgänge an der Glasoberfläche der Reaktionsgefäße, an der Kunststoffoberfläche der Probengefäße für die Analysen sowie an den Filterpapieren bei der Vakuumfiltration einen Einfluss auf die Versuchsergebnisse haben. Durch Blindversuche mit Schwermetall- und Organikalösungen

in unterschiedlichen Konzentrationen wurde nachgewiesen, dass der systematische Fehler bei der Durchführung der Screeningversuche kleiner als 1% beträgt.

Bei den Durchbruchversuchen können die Messungen durch zusätzliche Fehlerquellen beeinflusst werden, z.B. durch Schwankungen des Volumenstromes infolge von variierenden Fördermengen der verwendeten Pumpe, einer eventuellen Ausbildung von Kurzschlussströmungen durch die relativ geringen Säulenhöhen sowie Änderungen der Zulaufkonzentration aufgrund des Austausches des Vorlagebehälters während des Versuches. Bei den Durchbruchversuchen zur Organikasorption ist wegen der versuchsbedingten längeren Kontaktzeiten zwischen Lösung und Luft sowie aufgrund der Flüchtigkeit der untersuchten organischen Verbindungen das Verdampfen eines Teils der Schadstoffe nicht auszuschließen.

Den größten Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen haben allerdings die Struktur der untersuchten Naturstoffe, die heterogene Zusammensetzung der natürlichen Matrices sowie die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der repräsentativen Probenahme. Durch die wachstumsbedingten Eigenschaftsschwankungen der nachwachsenden Rohstoffe sowie die lokalen Schwankungen in der Verteilung von funktionellen Gruppen aufgrund der chemischen Modifizierung in einem heterogenen Reaktionsmedium lassen sich Abweichungen im Sorptionsverhalten erklären.

Es wurden detaillierte Untersuchungen zur Bestimmung des maximalen Gesamtfehlers bei den Batchversuchen mit dem stofflich relativ definierten Produkt extraktfreie Cellulose im einfach phosphorylierten Zustand durchgeführt. Bei zehnmaliger Versuchswiederholung unter identischen Bedingungen ergaben sich bei den Beladungskapazitäten für die Schwermetallbindung Abweichungen von maximal 4,3% und für die Sorption der organischen Verbindung 4-Chlorphenol Schwankungen von max. 9,5%.

Kapitel 5

Fazit

5.1 Zusammenfassung

Die wesentlichste Erkenntnis dieser Arbeit besteht darin, dass stärke- und cellulosebasierte Stoffe im nativen Zustand zur Bindung von Schwermetallen und organischen Verbindungen aus wässrigen Lösungen in der Lage sind. Der Begriff der Biosorption, der bisher Bindungsphänomene von Mikroorganismenkulturen, Pilzen und Algen umfasst, sollte in Zukunft um die Schadstoffanlagerung an nachwachsenden Rohstoffen erweitert werden. Im Gegensatz zu den klassischen Biosorbentien weisen die land- und forstwirtschaftlichen Produkte eine höhere mechanische Stabilität auf und können ohne aufwändige Immobilisierungsschritte in Festbetschüttungen eingesetzt werden.

In den Screeningversuchen wurden bei den einzelnen Natursubstanzen teilweise beträchtliche Beladungsunterschiede beobachtet. Die maximalen Beladungskapazitäten der landwirtschaftlichen Restprodukte unter den Standardbedingungen der Batchversuche betragen ca. 13 mg/g für Blei, ca. 5 mg/g für Cadmium, ca. 3 mg/g für Chrom, ca. 3 mg/g für Zink sowie ca. 6 mg/g für 2-Nitrotoluol. Nur wenige Naturstoffe, wie zum Beispiel Sonnenblumenabfälle und das stärkehaltige Guarmehl, weisen gleichermaßen hohe Beladungskapazitäten sowohl für Schwermetallionen als auch für organische Verbindungen auf. Für die meisten anderen Naturstoffe gilt, dass bei guten Ionenaustauschenschaften die Fähigkeit zur Organikasorption relativ niedrig ist und umgekehrt. Unter den kommerziellen Cellulosederivaten zeichnen sich das Cellulosephosphat mit der höchsten Ionenaustauschkapazität sowie das Celluloseacetat mit der höchsten Sorptionskapazität für organische Verbindungen aus.

Durch verschiedene chemische Modifizierungsreaktionen konnten die Beladungskapazitäten der Naturstoffe gesteigert werden. Dabei erwies sich die Phosphorylierungsreaktion als wirksame Methode zur Erhöhung der Ionenaustauschkapazitäten cellulosehaltiger Produk-

te. Durch eine einfache Reaktion mit Phosphorsäure und Harnstoff werden ionenaustauschaktive funktionelle Gruppen in die Cellulosematrix eingebracht. Dabei erfolgt im Wesentlichen die Anbindung von Monophosphatgruppen am C6-Atom der Cellulosegrundeinheiten. Unabhängig von den Sorptionseigenschaften der unbehandelten Ausgangsprodukte wird bei den phosphorylierten Stoffen insbesondere die Cadmium- und Zinkaufnahme unter den Standardbedingungen der Screeningversuche auf ca. 7 bzw. 4 mg/g gesteigert.

Da die Fähigkeit der Naturstoffe zur Organikasorption durch die Phosphorylierungsreaktion nicht verbessert wird, kann davon ausgegangen werden, dass durch das Einbringen der Phosphatgruppen in das Cellulosegerüst explizit die Ionenaustauschkapazität der Stoffe gesteigert wird. Durch die chemische Modifikation werden außerdem aktive Zentren an der Naturstoffoberfläche abgesättigt, welche nicht mehr zur Ausbildung von adsorptiven Bindungen mit organischen Verbindungen zur Verfügung stehen.

Die Untersuchungen zur Sorptionskinetik der natürlichen Sorbentien ergaben, dass die Schwermetallbindung sowohl bei den nativen als auch bei den chemisch modifizierten Stoffen sehr schnell verläuft und bereits nach wenigen Minuten der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Sorption von organischen Schadstoffen verläuft etwas langsamer und unterliegt stärkeren Schwankungen, die auf Mehrschichtbildung sowie Desorptionsvorgänge zurückzuführen sind. Für die vergleichenden Sorptionsuntersuchungen im Rahmen des Naturstoffscreenings wurde eine Versuchszeit von 60 Minuten als ausreichend betrachtet. Zur mathematischen Beschreibung der Sorptionsvorgänge wurden Isothermen der Einzelsorptionsaufnahme aufgenommen. Die Experimentaldaten für die Schwermetallbindung werden durch die Langmuir-Gleichung gut wiedergegeben. Die aus der Langmuir-Beziehung ermittelten Maximalbeladungen liegen bei dem untersuchten phosphorylierten Celluloseprodukt mit Werten zwischen 20,8 mg/g für Zink und 136,4 mg/g für Blei wesentlich über den in den Screeningversuchen erzielten Beladungskapazitäten. Die Sorptionsvorgänge für organische Substanzen können sowohl durch die Freundlich-Isotherme als auch durch die Langmuir-Isotherme beschrieben werden. Aus der Langmuir-Gleichung ergibt sich für Celluloseacetat eine theoretische Maximalbeladung von 15,2 mg/g für den organischen Modellschadstoff 2-Nitrotoluol.

Aus der Auswertung der Langmuir-Konstanten ergibt sich eine Selektivitätsreihe $Pb > Cr > Cd > Zn$. Durch Untersuchungen zur Konkurrenzabsorption wurde nachgewiesen, dass die größten Verdrängungseffekte durch Vorliegen unterschiedlicher Schwermetallionen in der Lösung verursacht werden. Dagegen haben die Anwesenheit von Koionen, wie z.B. Calcium oder Magnesium, und das Vorhandensein von organischen Verbindungen in der wässrigen Phase einen geringen Einfluss auf die erzielbaren Schwermetallbeladungen. Die Fähigkeit der Naturstoffe zur Organikabindung wird nur geringfügig von einer gleichzeitig erfolgenden Schwermetallsorption beeinträchtigt.

Durch den Einsatz von Kombinationen aus unbehandelten und chemisch modifizierten nachwachsenden Rohstoffen ist eine gezielte Anpassung des Sorptionsvermögens der Naturstoffe an ein Reinigungsproblem möglich. Sowohl die phosphorylierten Stoffe, insbesondere die langfaserigen Produkte, als auch die Celluloseacetatfasern sind aufgrund ihrer Struktur und Konsistenz gut mit den unbehandelten Stoffen kombinierbar. Die Steigerung der Beladungskapazitäten erfolgt ungefähr mit der Erhöhung der Anteile der modifizierten Produkte in der Mischung. Weiterhin wurden positive Synergieeffekte infolge der Abschwächung von Konkurrenzeffekten bei der Sorption von Schwermetallen und Organika durch Naturstoffmischungen beobachtet.

Der Übergang von den diskontinuierlichen Batchversuchen zum kontinuierlichen Betrieb erfolgte durch Durchbruchuntersuchungen an Laborsäulen unter Einsatz von Modellabwässern. Die Naturstoffschüttungen leisteten über eine bestimmte Versuchszeit den kompletten Rückhalt der im Wasser enthaltenen Schadstoffe und erzielten aufgrund der besseren Bedingungen für den Stoffübergang wesentlich höhere Beladungskapazitäten als bei den Batchversuchen. Bei der Sorption der synthetischen Metalllösung wurde die Selektivitätsreihe $Pb > Cr > Zn > Cd$ nachgewiesen. Bei gleichzeitigem Vorliegen einer organischen Verbindung wurde eine Verschiebung der Affinitätsreihenfolge nach $Cr > Pb > Zn > Cd > 2\text{-Nitrotoluol}$ festgestellt.

Verschiedene Naturstoffkombinationen wurden zur Reinigung unterschiedlicher realer Abwässer eingesetzt. Die Naturstoffsorbentien zeigten gute Ergebnisse bei der Reinigung von Galvanikabwässern. Für stark konzentrierte kupfer- und nickelhaltige Prozesslösungen wurde ein kompletter Rückhalt über ca. 15 ausgetauschte Bettvolumina erzielt. Weiterhin wurde eine Eignung der cellulosehaltigen Produkte für saure Abwässer mit pH-Werten von ca. 2-3 nachgewiesen. Für den Einsatz bei noch niedrigeren pH-Werten sind die Naturstoffe aufgrund ihrer Struktur nicht geeignet. Bei palladium- und zinnhaltigen Wässern traten Probleme mit Fällungseffekten bei pH-Wertschwankungen während des Sorptionsvorganges auf.

5.2 Ausblick

Nachwachsende Rohstoffe auf Cellulose- und Stärkebasis sind grundsätzlich zur Reinigung von schwermetall- und organikahaltigen Abwässern geeignet. Ihre schnelle Sorptionskinetik, ihre Selektivität und die Möglichkeit der simultanen Abtrennung verschiedener Schadstoffgruppen erlauben die Erschließung neuer Anwendungsgebiete, bei denen herkömmliche Wasserreinigungstechnologien Kosten- und Leistungs Nachteile aufweisen

Deshalb stellen die Naturstoffsorbentien keine direkte Konkurrenz zu Ionenaustauscherharzen oder Aktivkohleadsorbentien dar. Die neuen Sorbentien sind ideal zur Besetzung

von Marktnischen geeignet, beispielsweise zur Nutzung als Einwegsorbens für komplex belastete Wässer mit relativ niedrigen Schadstoffkonzentrationen. Dabei erscheint insbesondere die Behandlung von geringen Volumenströmen bzw. von Teilströmen im Rahmen von Wasserreinigungskonzepten interessant.

Ein weiteres aussichtsreiches Anwendungsgebiet, in dem bereits Biosorbentien auf Algen- und Mikroorganismenbasis erfolgreich getestet wurden, ist die Sorption von Radionukliden wie Uran oder Radium. Außerdem steht noch die Untersuchung der Bindung von Metallanionen, z.B. von Chromaten, an Naturstoffoberflächen aus.

Ein großes Potenzial besteht in der Einbindung von ionenaustauschaktiven Gruppen in die Naturstoffmatrix zur Erhöhung der Beladungskapazitäten. Die in dieser Arbeit angewendete Methode der Phosphorylierung ist auf weitere cellulosische Stoffe übertragbar, so dass auch nicht-einheimische nachwachsende Rohstoffe in leistungsfähige Ionenaustauschmaterialien überführt werden können. Damit besteht die Möglichkeit der Bereitstellung eines Low-cost-Reinigungsverfahrens vor Ort, was beispielsweise einen Beitrag zur Lösung der Abwasserprobleme in Schwellen- und Dritte-Welt-Ländern darstellen kann.

Aus anwendungstechnischer Sicht besteht noch die Notwendigkeit der Optimierung der Handling- und Durchströmungseigenschaften der Naturstoffpartikel. Weiterhin ist die Frage der Desorption bzw. Regenerierung der natürlichen Sorbentien zu klären sowie ein Entsorgungskonzept für die beladenen Sorbentien zu entwickeln.

Für die exakte Auslegung und Modellierung von Sorptionsprozessen ist eine genauere mathematische Beschreibung des Stoffüberganges sowie der dynamischen Vorgänge in Festbettsäulen erforderlich.

Anhang

Beladungsergebnisse weiterer nativer nachwachsender Rohstoffe

Neben den in der Arbeit dargestellten Ergebnissen wurden Screeningversuche mit weiteren unbehandelten Naturstoffen durchgeführt, deren Resultate im Folgenden aufgeführt sind. Es wurden die Standardbedingungen für Batchversuche angewendet (Abschnitt 3.2.1).

Naturstoffsorbens	Beladung q [mg/g]				
	Pb	Cd	Cr	Zn	2-Nitrotoluol
<i>Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft:</i>					
Flachsfasern, geringer Schäbenanteil	6,84	0,30	0,53	0,19	2,28
Flachsfasern, mittlerer Schäbenanteil	7,66	0,36	0,55	0,20	2,70
Flachsfasern, hoher Schäbenanteil	10,93	1,36	1,04	0,75	4,68
Sonnenblumenstroh (Mark)	10,97	5,70	2,64	3,03	6,30
<i>Retec GmbH, Neubrandenburg:</i>					
Seegras <i>Posidonia oceanica</i>	12,59	1,32	3,25	2,09	3,04
Schilfabfall (Treibsel)	6,00	0,36	0,87	0,29	2,52
<i>Institut für Getreideverarbeitung Potsdam:</i>					
Roggenschrot	10,71	1,72	1,25	0,97	4,71
<i>Diverse:</i>					
Kenaffasern	6,37	0,71	1,38	0,43	5,19
Rindenmulch	10,63	2,04	1,45	1,14	2,73
Baumwolle	2,34	0,06	0,17	0,04	1,68

Beladungsergebnisse weiterer Naturstoffderivate

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse von weiteren Cellulose- und Stärkederivaten aufgeführt, welche nicht in die Arbeit eingegangen sind. Es wurden die Standardbedingungen für Batchversuche angewendet (Abschnitt 3.2.1).

Naturstoffsorbens	Beladung q [mg/g]				
	Pb	Cd	Cr	Zn	2-Nitrotoluol

FSU Jena, Inst. für Organische und Makromolekulare Chemie:

Tosylcellulose	3,55	0,19	0,31	0,23	11,64
Celluloseacetat OCA 11II	1,03	2,14	1,41	1,14	10,37
Celluloseacetat OCA 13c	7,37	1,90	1,68	1,09	9,84
Celluloseacetat OCA 14I	12,49	5,69	1,87	2,77	9,89
Tosylcellulosesulfat-Na-Salz 1.02	6,40	6,03	2,70	2,59	8,25
Tosylcellulosesulfat-Na-Salz 1.46	4,00	4,40	3,09	2,08	7,95
Cellulosebenzoat	2,58	0,06	0,14	0,00	7,10
CMC-Divinylsulfon	8,41	5,85	2,72	3,40	4,62
CMC-Xerogel	12,35	0,31	0,32	0,10	0,70

Emsland Stärke, Emlichheim:

Emcol CK5	2,70	0,01	0	0	n.b.
Emes E/E	1,56	0	0	0,13	n.b.
Emden KH13	1,32	0	0	0,20	n.b.

Chemische Fabrik Pirna Copitz GmbH:

Vivastar P5000	9,48	2,88	4,97	2,43	n.b.
Vivastar P0100	12,20	3,84	6,70	3,07	n.b.

Beladungsergebnisse von Naturstoffvliesen

Zusätzlich zu den in der Arbeit erwähnten Naturstoffkombinationen wurden handelsübliche Vliese aus Natur- und Polypropylenfasern mit verschiedenen Zusammensetzungen und Flächengewichten auf ihre Beladungskapazitäten für Schadstoffe getestet. Die Vliese wurden von der Flaxoprop GmbH, Freiberg bezogen. Es wurden die Standardbedingungen für Batchversuche angewendet (Abschnitt 3.2.1).

Vlieszus.-setzung, Fl.-gewicht	Beladung q [mg/g]				
	Pb	Cd	Cr	Zn	2-Nitrotoluol
PP/Flachs 50/50 800 g/m ²	4,08	0,24	0,77	0,09	3,90
PP/Jute 50/50 1000 g/m ²	3,00	0,18	0,59	0,02	5,22
PP/Flachs 50/50 300 g/m ²	3,30	0,12	0,65	0,02	4,98
PP/Kenaf 50/50 600 g/m ²	5,22	0,60	0,87	0,28	3,42
PP/Kenaf 300 g/m ²	7,30	0,72	1,09	0,36	4,20
PP/Jute 20/80 1000 g/m ²	5,04	0,48	0,89	0,24	4,68
PP/Hanf 30/70 800 g/m ²	5,46	0,36	0,77	0,14	3,96
PP/Hanf 15/85 520 g/m ²	8,59	0,90	1,37	0,52	3,48
Flachs/Sisal 50/50 700 g/m ²	6,71	0,60	1,07	0,27	4,44
Hanf/Baumwolle 90/10 500 g/m ²	9,02	1,28	1,49	0,73	3,48
Jute 100 1000 g/m ²	6,10	0,66	1,10	0,26	5,76
Kenaf 100 350 g/m ²	6,44	0,66	1,11	0,33	5,22
Hanf 100 770 g/m ²	8,60	1,53	1,55	0,85	5,22
Hanf 100 300 g/m ²	9,53	1,33	1,73	0,79	3,30

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Symbole und Formelzeichen

a	[-]	Aktivität
a_R	[m ³ /kg]	Isothermenparameter (Radke-Prausnitz)
a_V	[1/m]	volumenbezogene äußere Oberfläche
b	[l/mg],[l/mmol]	Parameter der Langmuir-Gleichung
c	[mg/l],[mmol/l]	Konzentration
c_0	[mg/l],[mmol/l]	Ausgangskonzentration
c_{gl}	[mg/l],[mmol/l]	Gleichgewichtskonzentration
c_S	[mg/l],[mmol/l]	Konzentration am Sorbensrand
c_{sat}	[mg/l],[mmol/l]	Sättigungskonzentration
D_S	[m ² /s]	Oberflächendifusionskoeffizient
E	[%]	Eliminierungsrate
E_C	[J/mol]	charakteristische Adsorptionsenergie
K	[-]	Gleichgewichtskonstante
k_F	[mmol ¹⁻ⁿ l ⁿ /g]	Freundlich-Konstante
k_H	[l/g]	Henry-Koeffizient der Adsorption
m_S	[mg]	Sorbensmasse
n_F	[-]	Freundlich-Exponent
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	[mol/s m ²]	molare Stoffstromdichte
q	[mg/g]	Beladung
q_0	[mg/g],[mmol/g]	Ausgangseladung
q_{gl}	[mg/g],[mmol/g]	Gleichgewichtseladung
q_{max}	[mg/g],[mmol/g]	maximale Beladung bzw. Monoschichtkapazität
R	[J/mol K]	Gaskonstante

R^2	[-]	Bestimmtheitsmaß der Regression
r	[m]	Radialkoordinate
r_K	[m]	Sorbenskornradius
T	[°C]	Temperatur
t	[s]	Zeit
V	[ml]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /h]	Volumenstrom
V^*	[m ³]	molares Volumen des Adsorptivs
W_0	[m ³ /kg]	spezifisches Mikroporenvolumen
β	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
β_R	[-]	Isothermenparameter (Radke-Prausnitz)
ζ	[mV]	Zetapotenzial
θ	[°]	Randwinkel
ρ_K	[kg/m ³]	Korndichte (scheinbare Dichte)

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AOP	Advanced oxidation processes
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DS	Substitutionsgrad (Degree of substitution)
HPLC	High performance liquid chromatography
IAS	Ideal adsorbed solution (theory)
ICP	Inductive coupled plasma
LCKW	Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe
LD ₅₀	Letale Dosis, bei der 50 Prozent der einer Wirkung ausgesetzten Individuen zu Tode kommen
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Nuclear magnetic resonance
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
pH	pH-Wert
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

SCM	Surface complexation model
TOC	Total organic carbon
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau eines stark sauren Kationenaustauscherharzes in hydratisierter Form (nach [21])	12
2.2	Adsorptionszonen für eine gut adsorbierbare (links) bzw. eine schlecht adsorbierbare Substanz (nach [23])	15
2.3	Schematische Darstellung der Adsorption [27]	20
2.4	Vergleich der Isothermenverläufe nach den Modellen von Henry, Langmuir und Freundlich	24
2.5	Schematische Darstellung der Film- und Korndiffusion bei Sorptionsvorgängen (nach [55])	27
2.6	Verhältnisse bei der Oberflächendiffusion mit kombinierter Filmdiffusion (nach [27])	29
2.7	Schematische Darstellung eines diskontinuierlichen Sorptionsprozesses im Rührkesselbetrieb (nach [48])	36
2.8	Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Sorptionsprozesses im Säulenverfahren mit Regeneration des Sorbens (nach [48])	37
2.9	Chemische Konstitution von Cellulose (oben) und dem Stärkebestandteil Amylose	39
2.10	Möglichkeiten der Einbindung funktioneller Gruppen in die Polysaccharidmatrix (Poly-) von Naturstoffen [163]	44
3.1	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Ermittlung von Durchbruchkurven	52
3.2	Chemische Struktur der beiden organischen Modellschadstoffe 2-Nitrotoluol (links) und 4-Chlorphenol	53
4.1	REM-Aufnahmen des Holzmehls (links), der Celluloseacetatfasern (Mitte) sowie der Kartoffelstärke, jeweils 300fache Vergrößerung	58
4.2	Ergebnisse der Randwinkeluntersuchungen verschiedener Cellulosen und Stärken	60

4.3	REM-Aufnahmen der extraktfreien Cellulose im unbehandelten (links) sowie im einfach phosphorylierten Zustand, jeweils 300fache Vergrößerung . . .	63
4.4	FTIR-Spektren des unbehandelten Holzmehls (oben), des einfach phosphorylierten Holzmehls (Mitte) und des kommerziellen Cellulosephosphats (unten)	64
4.5	RFA-Spektren der unbehandelten Cellulose (oben) sowie der einfach phosphorylierten Cellulose (unten)	66
4.6	C-NMR-Spektren der unbehandelten (schwarz) und der einfach phosphorylierten (grün) Cellulose	67
4.7	P-NMR-Spektrum der einfach phosphorylierten Cellulose	68
4.8	Kinetik der Schadstoffaufnahme durch unbehandelte Sonnenblumenabfälle (Standardbedingungen)	69
4.9	Kinetik der Schadstoffaufnahme durch unbehandelte Hanffasern mit Schäbenanteil (Standardbedingungen)	70
4.10	Kinetik der Schwermetallbindung durch einfach phosphorylierte Flachsfasern (Standardbedingungen)	71
4.11	Darstellung des Verlaufs der Restkonzentrationen bei der Chromsorption durch unbehandeltes und einfach phosphoryliertes Holzmehl (Standardbedingungen)	71
4.12	Vergleich der Beladungskapazitäten der unbehandelten Hanf- und Flachsmaterialien (Standardbedingungen)	73
4.13	Vergleich der Beladungskapazitäten verschiedener unbehandelter Strohprodukte (Standardbedingungen)	74
4.14	Beladungskapazitäten sonstiger Naturstoffe (Standardbedingungen)	75
4.15	Beladungskapazitäten der untersuchten Stärkeprodukte sowie der kommerziellen Cellulosederivate (Standardbedingungen)	76
4.16	Schematische Darstellung der Anlagerung von 4-Chlorphenol über Wasserstoffbrückenbindung sowie von 2-Nitrotoluol über van-der-Waals-Bindung an das Celluloseacetatmolekül	77
4.17	Vergleich der Schwermetallbeladungskapazitäten für extraktfreie Cellulose im unbehandelten, phosphorylierten und sulfatierten Zustand (Standardbedingungen)	78
4.18	Steigerung der Cadmium- und Zinkbeladungen von Hanf- und Flachsprodukten durch die Phosphorylierungsreaktion (Standardbedingungen)	79
4.19	Vergleich der Schwermetallbeladungen für ausgewählte Naturstoffe jeweils im unbehandelten und im phosphorylierten Zustand (Standardbedingungen)	80

4.20 RFA-Spektren der extraktfreien Cellulose: unbehandelt und unbeladen (oben), unbehandelt und schwermetallbeladen (Mitte) sowie phosphoryliert und schwermetallbeladen (unten)	82
4.21 Linearisierte Langmuir-Isothermen für die Sorption von Schwermetallen an einfach phosphorylierter extraktfreier Cellulose (Einzelkomponentensorption)	84
4.22 Experimentaldaten sowie Freundlich-Isothermen für die Sorption von 2- Nitrotoluol durch Celluloseacetatfasern und Sonnenblumenabfälle (Einzel- komponentensorption)	85
4.23 Einfluss der Bleiionen auf die Beladungskapazität für Zink bei einfach phos- phoryliertem Holzmehl (Standardbedingungen)	87
4.24 Vergleich der Beladungen von Celluloseacetat und Sonnenblumenstängeln bei unterschiedlichen Partikelgrößen (Standardbedingungen)	90
4.25 Mit Mischungen aus phosphorylierten und unbehandelten Hanffasern erziel- te Schwermetallrestkonzentrationen (Standardbedingungen, Ausgangskonz. Pb 214 mg/l; Cd 114 mg/l; Cr 54,5 mg/l; Zn 66,7 mg/l)	93
4.26 Beladungskapazitäten für 4-Chlorphenol unter Verwendung von Naturstof- fen mit zugemischten Celluloseacetatfasern (Standardbedingungen)	94
4.27 Beladungskapazitäten bei der Sorption von 2-Nitrotoluol unter Einsatz von Naturstoff-Celluloseacetat-Dreifachmischungen (Standardbedingungen) . . .	95
4.28 Durchbruchskurven für die Schwermetallsorption an einfach phosphorylier- tem Holzmehl (Standardlösung, Sorbensmasse 5 g, Volumenstrom 5 ml/min)	96
4.29 Durchbruchskurven und pH-Wert-Verlauf für die Schwermetallsorption mit- tels Sonnenblumenstängeln (unbeh. und phosph., Mischungsverhältnis 1:1, Sorbensmasse 5 g, Volumenstrom 5 ml/min, Standardlösung)	98
4.30 Durchbruchskurven von Mischungen aus Hanffasern und Celluloseacetatfa- sern für die Sorption von 2-Nitrotoluol (Sorbensmasse 2 g, Volumenstrom 5 ml/min, Ausgangskonz. 194 mg/l)	99
4.31 Durchbruchskurven einer Mischung aus 0,5 g unbeh. Hanffasern, 1 g phosph. Hanffasern und 0,5 g Celluloseacetatfasern für Schwermetalle und 2-Nitro- toluol (Volumenstrom 6 ml/min, Ausgangskonz. Pb 220; Cd 116; Cr 52,8; 2-Nitrotoluol 194 mg/l, pH 4)	100
4.32 Im Batchversuch erzielte Beladungskapazitäten verschiedener Naturstoffe für Kupfer (Ausgangskonz. 311 mg/l) und Nickel (Ausgangskonz. 418 mg/l) aus Galvanikabwässern (Standardbedingungen)	102

4.33 Durchbruchskurve und pH-Wert-Verlauf für die Bindung von Kupfer aus einem Galvanikabwasser mittels einfach phosphoryliertem Holzmehl (Ausgangskonz. 297 mg/l, Ausgangs-pH 2,4, Sorbensmasse 3 g, Volumenstrom 5 ml/min) 103

4.34 Durchbruchskurve und pH-Wert-Verlauf für die Bindung von Nickel aus einem Galvanikabwasser mittels einfach phosphoryliertem Holzmehl (Ausgangskonz. 418 mg/l, Ausgangs-pH 6,5, Sorbensmasse 5 g, Volumenstrom 5 ml/min) 104

4.35 Durchbruchskurve für die simultane Bindung von Palladium (Ausgangskonz. 16,9 mg/l) und Zinn (Ausgangskonz. 2230 mg/l) aus einem Galvanikabwasser an phosph. Hanffasern (Sorbensmasse 3 g, Ausgangs-pH <1, Volumenstrom 5 ml/min) 105

4.36 Durchbruchversuch mit einem kontaminiertem Grundwasser unter Verwendung von Hanffasern (0,5 g unbeh. + 0,5 g phosph., Ausgangs-pH 6,5, Volumenstrom 5 ml/min, Ausgangskonz. siehe Diagramm) 106

Tabellenverzeichnis

2.1	Toxizität einiger ausgewählter Schwermetallverbindungen [4, 5]	4
2.2	Physikochemische Eigenschaften ausgewählter organischer Schadstoffe [9] .	7
2.3	Vor- und Nachteile von Isothermengleichungen zur Einkomponentensorption [85, 86]	26
2.4	Chemische Zusammensetzung von Flachs- und Hanffasern [155]	41
3.1	Aufstellung der untersuchten Naturstoffe	46
3.2	Für die Modelllösungen verwendete Schwermetalle	53
3.3	Stoffdaten von 2-Nitrotoluol und 4-Chlorphenol [9]	53
3.4	Parameter des optischen Systems der AAS-Analysen	55
3.5	Parameter für die HPLC-Analysen	55
4.1	Stoffeigenschaften von kommerziellen Cellulosen und Stärken	57
4.2	Stoffeigenschaften von Sonnenblumenblumenstängeln	59
4.3	Zetapotenzial (in mV) einiger Cellulose- und Stärkederivate bei verschiedenen pH-Werten sowie im unbeladenen und beladenen Zustand	61
4.4	Banden phosphorhaltiger Gruppen im FTIR-Spektrum [171]	65
4.5	Vergleich der Beladungen für 4-Chlorphenol bei ausgewählten Naturstoffen im unbehandelten und phosphorylierten Zustand (Standardbedingungen) .	81
4.6	Langmuir-Parameter für die Schwermetallsorption an einfach phosphorylierter extraktfreier Cellulose (Einkomponentensorption)	83
4.7	Isothermenparameter nach Freundlich für die Sorption von 2-Nitrotoluol (Einkomponentensorption)	86
4.8	Langmuir-Parameter für die Sorption von 2-Nitrotoluol an zwei Naturstoffen (Einkomponentensorption)	86
4.9	Beladungen für Cadmium, Chrom und Zink in Abhängigkeit von gleichzeitig vorliegenden Bleiionen (1 x phosph. Holzmehl, Zweikomponentenversuche, Standardbedingungen)	88

4.10	Beladungskapazitäten für Blei bei Vorliegen unterschiedlicher Calciumkonzentrationen (Ausgangskonz. Pb 100 mg/l, Standardbedingungen)	88
4.11	Vergleich der Beladungskapazitäten für Schwermetallionen und 4-Chlorphenol mit und ohne Einfluss von Konkurrenzsorptionsvorgängen (Standardbedingungen)	89
4.12	Erzielte Schwermetallrestkonzentrationen bei Einsatz verschiedener Mischungen aus nativen und modifizierten Stoffen (Standardbedingungen)	92
4.13	Von Körnererbsenstroh einzeln und in Mischungen erzielte Schadstoffbeladungen (Standardbedingungen)	93
4.14	Im Durchbruchversuch erzielte Schwermetallbeladungen verschiedener Naturstoffe (Standardlösung)	97

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP): Global Environment Outlook 2000. Nairobi, 1999
- [2] Seeger, Th.: Kontinuierliche Gewinnung und Immobilisierung von Alginat aus *Azotobacter vinelandii* zur Biosorption von Schwermetallen. Dissertation, RWTH Aachen 1999
- [3] Förstner, U.: Umweltschutztechnik. 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1995
- [4] Koch, R.: Umweltchemikalien. 3. Aufl., VCH, Weinheim 1995
- [5] Luckey, T. D.; Venugopal, B.; Hutcheson, D.: Heavy Metal Toxicity Safety and Hormology. In: Coulston, F.; Korte, F. (Hrsg.): Environmental Quality and Safety, Supplement Vol. I., Thieme-Verlag, Stuttgart 1975
- [6] Parlar, H.; Angerhöfer, D.: Chemische Ökotoxikologie. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1995
- [7] Marquardt, H.; Schäfer, S. (Hrsg.): Lehrbuch der Toxikologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin 1997
- [8] Walsh, C. T.; Sandstead, H. H.; Prasad, A.; Newberne, P. M.; Fraker P.: Zinc: Health Effects and Research Priorities for the 1990s. Env. Health Perspectives 102 (Suppl. 2) 1995, 5-46
- [9] Römpp Chemielexikon, CD-ROM-Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1999
- [10] Fellenberg, G.: Chemie der Umweltbelastung. 3. Aufl., Teubner, Stuttgart 1997
- [11] Jobst, H.: Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen. Teil 1: Vorkommen in Klärschlämmen westdeutscher Kläranlagen aus den Jahren 1987 bis 1989. Acta hydrochim. hydrobiol. 23 (1995) 1, 20-25

- [12] Lüder, Ch.: Entwicklung von Analysenverfahren und Referenzmaterialien für die Bestimmung von Phenolen in umweltrelevanten Matrices. Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1999
- [13] Böhme, C.: Untersuchungen zur Aktivkohlefilterung und Analytik von Amino- und Nitroaromaten. Dissertation, Philipps-Universität Marburg 2000
- [14] Koss, G.; Lommel, A.; Ollroge, I.; Tesseraux, I.; Haas, R.; Kappos, A.D.: Zur Toxikologie der Nitrotoluole und weiterer Nitroaromaten aus rüstungsbedingten Altlasten. Bundesgesundheitsblatt 32 (1989), 32-37
- [15] Stupp, H. D.; Püttmann, W.: Migrationsverhalten von PAK in Grundwasserleitern. Hinweise auf die Anwendung von MNA bei sanierungsbedürftigen Grundwasserverunreinigungen durch PAK. Altlasten Spektrum 10 (2001), 128-136
- [16] Scheffer, F.; Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. 14.Aufl., Enke Verlag, Stuttgart 1998
- [17] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie: Abwasser, Band 6. VCH, Weinheim 1981
- [18] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Grundwasserreinigung bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen. Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 17, Karlsruhe 1995
- [19] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. 2. Aufl., Hanser, München Wien 1991
- [20] Wingenfeld, P.: Edelmetallrückgewinnung durch Elektrolyse oder Ionenaustauscher. Galvanotechnik 92 (2001) Nr. 6, 1686-1692
- [21] Wachinski, A. M.; Etzel, J. E.: Environmental ion exchange. CRC Press, Boca Raton 1997
- [22] Rahm, H.; Overath, H.: Untersuchungen zur Entfernung von Schwermetallspuren aus Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung mit einem chelatbildenden Ionenaustauscher. Vom Wasser 84 (1995), 163-179
- [23] Dahm, W.; Kollbach, J. St.; Gebel, J.: Sickerwasserreinigung. EF-Verlag, Berlin 1994
- [24] Meyer, S.: Nachweis von PAK-metabolisierenden Mikroorganismen durch kulturelle und molekularbiologische Verfahren. Dissertation, Universität Gießen 1999

- [25] Cooney, D. O.: Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press, Boca Raton 1999
- [26] Bart, H.-J.; Gu, J.; Knop, W.: Neue Adsorbentien und Verfahren zur Adsorption. VDI-Berichte Nr. 1478 (1999), 227-250
- [27] Kümmel, R.; Worch, E.: Adsorption aus wässrigen Lösungen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990
- [28] Peters, Th.: Wasseraufbereitung mit Membranfiltrations-Verfahren. Umwelt 28 (1998) Nr. 4, 34-39
- [29] ATV-DVWK-Arbeitsbericht: Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren. KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 49 (2002) Nr. 10, 1423-1431
- [30] Bayer. Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): Behandlung von Deponiesickerwässern in Bayern: Grundlagen, Forschung und Praxis. Augsburg, 2002
- [31] Rautenbach, R.: Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1997
- [32] ATV-Arbeitsbericht: Sickerwasserreinigung. Kapitel 3.6, Chemische Oxidation. Korrespondenz Abwasser 40 (1993) Nr. 3, 378-380
- [33] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.: Photochemical processes for water treatment. Chem. Reviews 93 (1993), 671-698
- [34] Camel, V.; Bermond, A.: The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. Wat. Res. 32 (1998), 3208-3222
- [35] Korbach, J.: Chemisch-oxidative Behandlung von Deponiesickerwasser, Wasserwirtschaft 87 (1997) Nr. 9, 412-419
- [36] Peñafiel, R.: Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. Dissertation, TU Berlin 2002
- [37] Meul, C.; Merten, M.; Biegler, R.: Sickerwasserreinigung und Gasnutzung auf Deponien vor dem Hintergrund der Nachsorge. WLB Wasser, Luft, Boden 1998 Nr. 7-8, 60-63
- [38] Kunz, P.: Behandlung von Abwasser. 4. Aufl., Vogel, Würzburg 1995

- [39] Rothstein, A.; Frenkel, A.; Larrabee, C.: The relation of the cell surface to metabolism. III. Certain characteristics of the uranium complex with cell surface groups of yeast. *J. Cell. Comp. Physiol.* 32 (1948), 261 pp.
- [40] Berends, A.; Hartmeier, W.: Biosorption von Schwermetallen im Trinkwasserbereich. *Wasser + Boden* 1992 Nr. 8, 508-510
- [41] Pons, M. P.; Fuste, M. C.: Uranium uptake by immobilized cells of *Pseudomonas* strain EPS 5028. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 39 (1993), 661-665
- [42] El-Helow, E. R.; Sabry, S.A.; Amer, R.M.: Cadmium biosorption by a cadmium resistant strain of *Bacillus thuringiensis*: regulation and optimization of cell surface affinity for metal cations, *BioMetals* 13 (2000), 273-280
- [43] Röhricht, M.; Weppen, P.; Deckwer, W.-D.: Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasserströmen - Biosorption im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren. *Chem.-Ing.-Tech.* 62 (1990) Nr. 7, 582-583
- [44] Aksu, Z.; Sag, Y.; Kutsal, T.: The biosorption of copper(II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. *Environ. Technol.* 13 (1992) 6, 579-586
- [45] Rosen, P. B.: Bacterial resistance to heavy metals and metalloids. *J. Biol. Chem.* 1 (1996), 273-277
- [46] Sutter, K.: Untersuchungen zur Akkumulation und physiologisch-biochemischen Wirkung von Schwermetallen im Wassermoos *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 2000
- [47] Rauser, W. E.: The role of thiols in plants under metal stress. In: Brunold, C.; Rennenberg, H.; De Kok, L. J.; Stulen, I.; Davidian, J.-C. (Eds.): Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants. Paul Haupt, Bern 2000, 169-183
- [48] Volesky, B. (Ed.): Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton 1990
- [49] Tsezos, M.: Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy* 59 (2001), 241-243
- [50] Hartmeier, W.; Koch, M.; Lassak, R.: Schwermetallentfernung aus Wasser durch Biosorption. *WLB Wasser, Luft, Boden* 1994 Nr. 5, 32-34
- [51] Volesky, B.; Holan, Z. R.: Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11 (1995), 235-250

- [52] Tanaka, Y.; Skoryna, S. C.: Organic macromolecular binders of metal ions. In: Skoryna, S. C.; Waldron-Edward, D. (Eds.): Intestinal absorption of metal ions, trace elements and radionuclides. Pergamon Press, New York 1970
- [53] Volesky, B.: Biosorbents for metal recovery. TIBTECH 5 (1987) 4, 96-101
- [54] Fehrmann, C.; Blaschek, W.; Pohl, P.: Algen gegen Schwermetalle: ein Beitrag zum Umweltschutz. Pharmazeutische Zeitschrift 138 (1993) Nr. 27, 2073-2079
- [55] Dorfner, K.: Ionenaustauscher. 3. Aufl., de Gruyter, Berlin 1970
- [56] Wilke, A.: Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse. Dissertation, TU Berlin 2001
- [57] Brauckmann, B.: Biosorption zur Reinigung schwermetallbelasteter Abwässer im Vergleich zum konventionellen Ionenaustausch. AbfallwirtschaftsJournal 3 (1991) Nr. 6, 352-357
- [58] Röhricht, M.; Daginnus, K.; Fahr, C.; Pralle, K.; Weppen, P.; Deckwer, W.-D.: Biosorber zur Entfernung von giftigen Schwermetallen. BioTec 1990 Nr. 7, 59-63
- [59] Grassmann, P.; Widmer, F.; Sinn, H.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik. de Gruyter, Berlin 1997
- [60] Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase. VCH, Weinheim 1988
- [61] Wedler, G.: Adsorption. VCH, Weinheim 1970
- [62] McKay, G. (Ed.): Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press, Boca Raton 1996
- [63] Annadurai, G.; Rajesh Babu, S.; Mahesh, K. P. O.; Murugesan, T.: Adsorption and bio-degradation of phenol by chitosan-immobilized *Pseudomonas putida* (NICM 2174). Bioprocess Engineering 22 (2000), 493-501
- [64] Davar, P.; Wightman, J. P.: Interaction of pesticides with chitosan. In: Tewani, P. H. (Ed.): Adsorption from aqueous effluents. Plever Press, New York 1981, 163-177
- [65] Juhasz, A. L.; Smith, E.; Smith, J.; Naidu, R.: Biosorption of organochlorine pesticides using fungal biomass. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 29 (2002) 4, 163-169
- [66] Murphy, R. J.; Levy, J. F.: Production of copper oxalate by some copper tolerant fungi. Transactions of the British Mycological Society 81 (1983), 165-168

- [67] Muzzarelli, R. A. A.; Rocchetti, R.: The use of chitosan columns for the removal of mercury from waters. *Journal of Chromatography* 96 (1974), 115-121
- [68] Coughlin, R. W.; Deshaies, M. R.; Davis, E. M.: Chitosan in crab shell wastes purifies electroplating waste water. *Environmental Progress* 8 (1990), 35-39
- [69] Lee, M.-Y.; Park, J. M.; Yang, J.-W.: Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles. *Process Biochemistry* 32 (1997) 8, 671-677
- [70] Veglio, F.; Beolchini, F.: Removal of metals by biosorption: A review. *Hydrometallurgy* 44 (1997) 3, 301-316
- [71] Fourest, E.; Roux, J. C.: Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: Mechanisms and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37 (1992), 399-403
- [72] Strandberg, G. W.; Shumate, S. E.; Parrot, J. R.: Microbial cells as biosorbents of heavy metals: Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl. Environ. Microbiol.* 41 (1981), 237-245
- [73] Lin, C.-M.; Crawford, B. F.; Kosman, D. J.: Distribution of ^{64}Cu in *Saccharomyces cerevisiae*: cellular locale and metabolism. *J. Gen. Microbiol.* 139 (1993), 1605-1615
- [74] Suh, J. H.; Kim, D. S.; Yun, J. W.; Song, S. K.: Process of Pb^{2+} accumulation in *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Lett.* 20 (1998) 2, 153-156
- [75] Cramer, F.: *Einschlussverbindungen*. Springer, Heidelberg 1954
- [76] Gawalek, G.: *Einschlussverbindungen, Additionsverbindungen, Clathrate*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969
- [77] Reschke, G.: Optimale Auslegung von Aktivkohlefiltern zur Abwasserreinigung. *WAP Wasser Abwasser Praxis* 1997 Nr. 3, 54-57
- [78] Mehler, C.; Peukert, W.: Adsorption aus wässrigen Lösungen: Vergleich theoretischer Ansätze zur Vorhersage der Henry-Koeffizienten. *Chem.-Ing.-Tech.* 72 (2000) Nr. 8, 822-826
- [79] Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), 1361-1403
- [80] Pinghe, Y.; Qiminh, Y.; Bo, J.; Zhao, L.: Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewaters. *Water Res.* 33 (1999), 1960-1963

- [81] Muraleedharan, T. R.; Leela, I.; Venkobachar, C.: Screening of tropical wood-rotting mushrooms for copper biosorption. *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (1995) 9, 3507-3508
- [82] Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martinez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J.: Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters* 1 (2003) 2, 135-139
- [83] Freundlich, H.: Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57 (1907), 385-470
- [84] Sag, Y.; Kaya, A.; Kutsal, T.: The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy* 50 (1998), 297-314
- [85] Yu, J.-W.; Neretnieks, I.: Single-component and multi-component adsorption equilibria on activated carbon of methylcyclohexane, toluene and isobutyl methyl ketone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), 220-231
- [86] Volesky, B.: Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71 (2003), 179-190
- [87] Sips, R.: On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 5, 490-495
- [88] Radke, C. J.; Prausnitz, J. M.: Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute liquid solutions. *A. I. Ch. E. J.* 18 (1972) 4, 761
- [89] Jossens, L.; Prausnitz, J. M.; Fritz, W.; Schlünder, U.; Myers, A. L.: Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978), 1097-1106
- [90] Dubinin, M. M.; Radushkevich, L. V.: Equation of the characteristic curve of activated carbon. *Chem. Zentr.* 1 (1947), 875
- [91] Frick, B. R.: Adsorptionsgleichgewichte zwischen Aktivkohle und organischen Wasserinhaltsstoffen in Mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter Zusammensetzung. Dissertation, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, 1980
- [92] Crist, R. H.: Interaction of metals and protons with algae: 4. Ion exchange vs. adsorption models and a reassessment of Scatchard plots, ion exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), 1859-1866
- [93] Schiewer, S.; Wong, M. H.: Metal binding stoichiometry and isotherm choice in biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 21 (1999), 3821-3826

- [94] Veehmayer, M. K.: Ein neuer Ansatz zur Ermittlung des Eisenoxid-Gehalts von Aquiferen mit reaktiven Tracern. Dissertation, Universität Kiel 2000
- [95] Hayes, K. F.; Redden, G.; Ela, W.; Leckie, J. O.: Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITIQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1990) 2, 448-469
- [96] Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Thacker, W. E.: User oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model. *J. Env. Eng.* 109 (1983), 82-101
- [97] Volesky, B.: Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59 (2001), 203-216
- [98] Horikoshi, T.; Nakajima, A.; Sakaguchi, T.: Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. *European J. Appl. Microbiol. Biotech.* 12 (1981), 90-96
- [99] Riordan, C.; McHale, A. P.: Removal of lead from solution using non-living residual brewery yeast. *Bioprocess Engineering* 19 (1998), 277-280
- [100] Bustard, M.; McHale, A. P.: Biosorption of heavy metals by distillery-derived biomass. *Bioprocess Engineering* 19 (1998), 351-353
- [101] Cho, D. H.; Kim, E. Y.: Characterization of Pb^{2+} biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis*. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 25 (2003), 271-277
- [102] Ondruschka, J.; Bley, Th.: Biosorption umweltrelevanter Schwermetalle an ausgewählten Biomaterialien als Grundlage für die Reinigung belasteter Abwässer. *Chem.-Ing.-Tech.* 74 (2002) Nr. 4, 500-504
- [103] Puranik, P. R.; Modak, J. M.; Paknikar, K. M.: A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy* 52 (1999), 189-197
- [104] Costa, C. A.; Ribeiro, T. H.; Kallfez, C. A.; Schneider, I. A. H.; Rubio, J.: Sorption of pollutants by aquatic plant biomass. In: Ciminelli, V. S. T.; Garcia Jr., O. (Eds.): *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development*, Part B. Elsevier, Amsterdam 2001, 227-235
- [105] Lassak, R.: Biosorption von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen durch pflanzliche Biomasse. Dissertation, Universität Hohenheim 1996

- [106] Gharaibeh, S. H.; Abu-El-Sha'r, W. Y.; Al-Kofahi, M. M.: Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Water Res.* 32 (1998), 498-502
- [107] Holan, Z. R.; Volesky, B.; Prasetyo, I.: Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 41 (1993), 819-825
- [108] Leusch, A.; Volesky, B.: The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. *Journal of Biotechnology* 43 (1995), 1-10
- [109] Lodi, A.; Solisio, C.; Converti, A.; Del Borghi, M.: Cadmium, Zinc, Copper, Silver and Chromium(III) removal from wastewaters by *Sphaerotilus natans*. *Bioprocess Engineering* 19 (1998), 197-203
- [110] Chang, J.-S.; Chen, C.-C.: Quantitative analysis and equilibrium models of selective adsorption in multimetal systems using a bacterial biosorbent. *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998), 611-632
- [111] Marques, P. A. S. S.; Rosa, M. F.; Pinheiro, H. M.: pH effects on the removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution by waste brewery biomass. *Bioprocess Engineering* 23 (2000), 135-141
- [112] Valdman, E.; Leite, S. G. F.: Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum sp.* waste biomass. *Bioprocess Engineering* 22 (2000), 171-173
- [113] Muraleedharan, T. R.; Venkobachar, C.; Leela, I.: Investigations of fungal fruiting bodies as biosorbents for the removal of heavy metals from industrial processing streams. *Sep. Sci. Technol.* 29 (1994), 1893-1903
- [114] Aldor, I.; Fourest, E.; Volesky, B.: Desorption of cadmium from algal biosorbent. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 73 (1995) 4, 516-522
- [115] Kratochvil, D.; Pimentel, P.; Volesky, B.: Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 18, 2693-2698
- [116] Aksu, Z.; Acikel, Ü.; Kutsal, T.: Investigation of simultaneous biosorption of copper(II) and chromium(VI) on dried *Chlorella vulgaris* from binary metal mixtures: Application of multicomponent adsorption isotherms. *Sep. Sci. and Technol.* 34 (1999), 501-524
- [117] Bai, R. S.; Abraham, T. E.: Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology* 79 (2001), 73-81

- [118] Sharma, D. C.; Forster, C. F.: Continuous adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat. *Process Biochem.* 30 (1995) 4, 293-298
- [119] Aoyama, M.; Tsuda, M.; Cho, N.; Doi, S.: Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves. *Wood Science Technology* 34 (2000), 55-63
- [120] Tan, W. T.; Ooi, S. T.; Lee, C. K.: Removal of chromium(VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres. *Environ. Technol.* 14 (1993), 277-283
- [121] Sharma, D. C.; Forster, C. F.: Compost as an adsorbent for the treatment of hexavalent chromium. *Trans IChemE, Part B* 72 (1994) 11, 234-240
- [122] Nakajima, A.; Horikoshi, T.; Sakaguchi, T.: Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XVII. Selective accumulation of heavy metal ions by *Chlorella regularis*. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 12 (1981), 76-83
- [123] Incharoensakdi, A.; Kitjahn, P.: Zinc biosorption from aqueous solution by a halotolerant cyanobacterium *Aphanothece halophytica*. *Current Microbiology* 45 (2002), 261-264
- [124] Celaya, R. J.; Noriega, J. A.; Yeomans, J. H.; Ortega, L. J.; Ruiz-Manríquez, A.: Biosorption of Zn(II) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Bioprocess Engineering* 22 (2000), 539-542
- [125] Ahuja, P.; Gupta, R.; Saxena, R. K.: Zn²⁺ biosorption by *Oscillatoria angustissima*. *Proc. Biochem.* 34 (1999), 77-85
- [126] McKay, G.; Ho, Y. S.; Ng, J. C. Y.: Biosorption of copper from waste waters: A review. *Sep. and Purif. Meth.* 28 (1999) 1, 87-125
- [127] Veglio, F.; Beolchini, F.; Toro, L.: Kinetic modeling of copper biosorption by immobilized biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), 1107-1111
- [128] Qureshi, F. M.; Badar, U.; Ahmed, N.: Biosorption of copper by a bacterial biofilm on a flexible polyvinyl chloride conduit. *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (2001) 9, 4349-4352
- [129] Bae, W.; Wu, C. H.; Kostal, J.; Mulchandani, A.; Chen, W.: Enhanced mercury biosorption by bacterial cells with surface-displayed MerR. *Appl. Environ. Microbiol.* 69 (2003) 6, 3176-3180
- [130] Tsekova, K.; Petrov, G.: Removal of heavy metals from aqueous solution using *Rhizopus delemar* mycelia in free and polyurethane-bound form. *Z. Naturforsch.* 57c (2002), 629-633

- [131] Kuyucak, N.; Volesky, B.: A method of metal removal. *Wat. Poll. Res. J. Can.* 23 (1989) 3, 424-433
- [132] Bustard, M.; Donnellan, N.; Rollan, A.; McHale, A. P.: Studies on the biosorption of uranium by a thermotolerant, ethanol-producing strain of *Kluyveromyces marxianus*. *Bioprocess Engineering* 17 (1997), 45-50
- [133] Bustard, M.; McHale, A. P.: Biosorption of uranium by crossed-linked and alginate immobilized residual biomass from distillery spent wash. *Bioprocess Engineering* 17 (1997), 127-130
- [134] Omar, N. B.; Merroun, M. L.; Gonzalez-Munoz, M. T.; Arias, J. M.: Brewery yeast as a biosorbent for uranium. *J. Appl. Bacteriol.* 81 (1996), 283-287
- [135] Ruiz Planas, M.: Development of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals. Dissertation, Universitat Politècnica de Catalunya 2002
- [136] Chang, J.-S.; Chen, C.-C.: Biosorption of lead, copper and cadmium with continuous hollow-fiber microfiltration processes. *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999), 1607-1627
- [137] Figueira, M. M.; Volesky, B.; Azarian, K.; Ciminelli, V. S. T.: Biosorption column performance with a metal mixture. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), 4320-4326
- [138] Klimmek, S.: Charakterisierung der Biosorption von Schwermetallen an Algen. Dissertation, TU Berlin 2003
- [139] Fu, Y.; Viraraghavan, T.: Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass. *Water SA* 29 (2003) 4, 465-472
- [140] Bustard, M.; McMullan, G.; McHale, A. P.: Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineering* 19 (1998), 427-430
- [141] Nechwatal, A.; Nicolai, M.; Mieck, K. P.: Untersuchungen zur Behandlung farbstoffhaltiger Abwässer mit Stärkeprodukten. *Wasser Abwasser Praxis* 1999 Nr. 6, 26-29
- [142] Knobelsdorf, C.; Nechwatal, A.: Kationisch-modifizierte Stärke in Lyocellfasern reinigt farbstoffhaltige Abwässer. *Umweltpraxis* 2002 Nr. 11, 27-29
- [143] Chawakitchareon, P.; Yavirach, L.; Panyapinyopol, B.: Dye adsorption by quarternized crosslinked cellulose made from agricultural wastes. In: Ciminelli, V. S. T.; Garcia Jr., O. (Eds.): *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Part B*. Elsevier, Amsterdam 2001, 175-180

- [144] Abu-El-Sha'r, W. Y.; Gharaibeh, S. H.; Mahmoud, S.: Removal of dyes from aqueous solutions using low-cost sorbents made of solid residues from olive-mill wastes (JEFT) and solid residues from refined Jordanian oil shale. *Environmental Geology* 39 (1999) 10, 1090-1094
- [145] Raatz, S.; Härtel, G.; Volke, K.: Entfernung von CKW aus Abwässern durch Adsorption an Naturstoffen. *WLB Wasser, Luft, Boden* 1996 Nr. 6, 30-34
- [146] Menge, C.; Gerlach, C.: Huminsäuren zur Entfernung von Schadstoffen. *WLB Wasser, Luft, Boden* 2003 Nr. 6, 21-22
- [147] Gupta, R.; Ahuja, P.; Khan, S.; Saxena, R. K.; Mohapatra, H.: Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solution. *Current Science* 78 (2000) 8, 967-973
- [148] Atkinson, B. W.; Bux, F.; Kusan, H. C.: Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA* 24 (1998) 2, 129-135
- [149] Brierley, C. L.: Metal immobilization using bacteria. In: Ehrlich, H. L.; Brierley, C. L. (Eds.): *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill Publishing, New York 1990, 303-323
- [150] Pieschel, F.; Röthling, T.: Für Außergewöhnliches - Selektiver Kationenaustauscher ermöglicht neue Anwendungen. *Verfahrenstechnik* 35 (2001) Nr. 9, 18-20
- [151] Beuthner, A.: Naturstoffe entgiften Deponiewasser. *BioWorld* 2003 Nr. 1, 26-27
- [152] Krässig, H. A.: Cellulose: structure, accessibility and reactivity. *Polymer Monographs* 11, 2nd ed., Gordon and Breach, Amsterdam 1996
- [153] Meyer, B.: Stärke - Struktur und Eigenschaften. In: *Stärke*. Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie, Heft 25, Düsseldorf 1984, 3-15
- [154] Couillard, D.: The use of peat in wastewater treatment. *Wat. Res.* 28 (1994) 6, 1261-1274
- [155] Katalyse Institut für Angewandte Umweltforschung (Hrsg.): *Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe*. C. F. Müller Verlag, Heidelberg 1998
- [156] Quek, S. Y.; Wase, D. A. J.; Forster, C. F.: The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA* 24 (1998) 3, 251-256

- [157] Kabay, N.; Demircioglu, M.; Yayli, S.; Yuksel, M.; Saglam, M.; Levison, P.: Removal of metal ions by cellulose ion exchangers. *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999), 41-51
- [158] Gauer, J.: Synthese kationenaktiver Derivate auf Holzbasis und Untersuchungen über ihren Einsatz zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen. Dissertation, Universität Saarbrücken 1996
- [159] Meisch, H.-U.; Gauer, J.: Schwermetalle binden mit Holz und Chitin. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 46 (1998) Nr. 10, 948-951
- [160] EISU GmbH, Wolfen: Carbion. Firmenprospekt, 2001
- [161] Schuhmacher, C.: Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Medien durch Retention an chemisch modifizierter chitinhaltiger Abfallbiomasse. Dissertation, Universität Saarbrücken 1995
- [162] Krämer, M.: Synthese kationenaktiver Derivate auf der Basis von Abfallmycel des Schimmelpilzes *Aspergillus niger* und Untersuchungen über ihre Fähigkeit zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen. Dissertation, Universität Saarbrücken 1998
- [163] Lehrfeld, J.: Conversion of agricultural residues into cation exchange materials. *Journal of Applied Polymer Science* 61 (1996), 2099-2105
- [164] Combe, C.; Molis, E.; Lucas, P.; Riley, R.; Clark, M. M.: The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. *J. Membrane Science* 154 (1999), 73-87
- [165] Meisch, H. U.; Gauer, J.: Phosphoryliertes Holz. DE-Patent 4239749, 30.05.1996
- [166] Hunter, R. J.: Zeta potential in colloid science. Academic Press, London 1981
- [167] Heinrich, J.: Strukturaufklärung von Cellulosederivaten und Galactanen mittels chemischer, chromatographischer und massenspektrometrischer Methoden. Dissertation, Universität Hamburg 1999
- [168] Morrison, W. R.; Tester, R. F.; Gidley, M. J.: Properties of damaged starch granules. II. Crystallinity, molecular order and gelatinisation of ball-milled starches. *J. Cereal Sc.* 19 (1994), 209-217
- [169] Sadler, B.: Analyse von Molekulargewichtsparemtern und physikalischen Eigenschaften nassvermahlener Stärken. Dissertation, TU Berlin 2002

- [170] Abwasserverordnung in der Fassung vom 15.10.2002, Anhang 1 (Häusliches und kommunales Abwasser). BGBl. I 2002, 4057-4058
- [171] Günzler, H.; Böck, H.: IR-Spektroskopie: eine Einführung. 2. Aufl., VCH, Weinheim 1990
- [172] Nehls, I.; Wagenknecht, W.; Phillip, B.; Stscherbina, D.: Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by HR ^{13}C -NMR spectroscopy. Prog. Polym. Sci. 19 (1994), 29-78
- [173] Sächs. Landesanstalt für Landwirtschaft: Schäben - ein interessantes Koppelprodukt in der Faserleinverarbeitung. Dresden 1999
- [174] Sigma Chemical Co.: Cellulose phosphate C 3145 product information, 2003
- [175] Kennedy, K. J.; Lu, J.; Mohn, W. W.: Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge. Water Res. 26 (1999), 1085-1092
- [176] Sigma Chemical Co.: Cellulose acetate C 3782 product information, 1999
- [177] Yang, J.; Volesky, B.: Cd biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass. Environ. Sci. Technol. 33 (1999), 751-757
- [178] Trung, T. S.; Ng, Ch.-H.; Stevens, W. F.: Characterization of decrystallized chitosan and its application in biosorption of textile dyes. Biotechnology Letters 25 (2003), 1185-1190
- [179] Kratochvil, D.; Volesky, B.: Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. Wat. Res. 32 (1998), 2760-2768
- [180] Sag, Y.; Kutsal, T.: Recent trends in the biosorption of heavy metals: A review. Biotechnol. Bioprocess Eng. 6 (2001), 376-385
- [181] Sharma, D. C.; Forster, C. F.: The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. Bioresource Tech. 49 (1994), 31-40

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Härtel danke ich für die Überlassung des Themas und die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Grabbert und Herrn Prof. Dr. Heinze bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gebührt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik der TU Bergakademie Freiberg für die fruchtbare Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Bei Frau Dipl.-Ing. (FH) Schrey und Frau Brügger bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche, bei Herrn Dr. Haseneder und Frau Glöckner für die zuverlässige Durchführung der Analysen, bei Frau Wolf für ihre hilfreiche Studienarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Luft vom Institut für Eisen- und Stahltechnologie für die Aufnahme der Röntgenfluoreszenzspektren, bei Frau Dr. Bendler vom Institut für Analytische Chemie für die Aufnahme der NMR-Spektren und die Hilfe bei deren Interpretation sowie bei Herrn Dr. Ullrich vom Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik für die Erstellung der REM-Aufnahmen bedanken.

Vielen Dank an alle Firmen und Institutionen, die durch die Bereitstellung von Produkt- und Wasserproben zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Dem Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Forschungen.

Bei meiner Freundin Susan bedanke ich mich für Geduld, Ansporn und moralischen Beistand.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die durch ihre Fürsorge und Unterstützung meine Ausbildung und diese Arbeit ermöglichten.

Lebenslauf

Name, Vorname: Scope, Andreas
Geburtsdatum: 12. Juli 1974
Geburtsort: Freiberg
Familienstand: ledig, ein Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Oberschule: 1981-1983 POS „Hans Beimler“ Freiberg
1983-1991 POS „W. I. Lenin“ Freiberg
Gymnasium: 1991-1993 Gymnasium „Geschwister Scholl“ Freiberg

Zivildienst: 1993-1994 Kreispflegeheim Hilbersdorf

Studium: 1995-2000 Studium der Verfahrenstechnik an der TU Bergakademie Freiberg

Berufstätigkeit: seit 2000 TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik, wissenschaftlicher Mitarbeiter
2001-2002 Ingenieurgesellschaft Aqua fer GbR, Freiberg, Projektingenieur