

Verfahrensentwicklung zur Germaniumgewinnung aus Biomassen

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplom-Chemiker Norbert Schreiter
geboren am 17.01.1985 in Zschopau

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Martin Bertau, Freiberg
Prof. Dr. Hermann Heilmeyer, Freiberg

Tag der Verleihung: 10.05.2019

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Martin Bertau möchte ich mich für die interessante Themenstellung, das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit und die hervorragenden Arbeitsbedingungen im Institut sehr herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Heilmeier danke ich für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Frau Dr. rer. nat. Ines Aabel möchte ich ganz herzlich für die produktiven Diskussionen und gute Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Projekt PhytoGerm (FKZ: 033R091A) bedanken, woraus die vorgelegte Arbeit entstand.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Oliver Wiche und dessen Arbeitsgruppe der Biologie/Ökologie für die zahlreichen Feldeinsätze, Züchtungen von Pflanzenmaterialien und quantitativen Analysen mittels ICP-MS.

Frau Schneider, Frau Börner, Frau Hermann und Frau Dr. rer. nat. Tröbs danke ich für die unterstützenden Laborarbeiten, welche in der entsprechenden Zeit sonst nicht durchführbar gewesen wären.

Ich danke Herrn Dr. rer. nat. Pätzold für die Durchsicht des Manuskripts und der gesamten Arbeitsgruppe der Technischen Chemie für die schöne, diskussionsreiche und produktive Zeit.

Zum Schluss danke ich meinen Freunden und Familie für die stetige Unterstützung.

Publikationen

Wissenschaftliche Artikel:

L. Rentsch, I. Aubel, N. Schreiter, M. Höck, M. Bertau, PhytoGerm – Extraction of germanium from biomass. An economic pre-feasibility study, *J. Business Chem.* **2016**, *13*, *1*, 47–58.

N. Schreiter, I. Aubel, M. Bertau, Extraktive Gewinnung von Germanium aus pflanzlicher Biomasse, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 117–126. DOI: 10.1002/ci-te.201600093

Buch-/Magazinbeiträge:

I. Aubel, V.G. Greb, G. Martin, I. Reichelt, N. Schreiter, D. Steffien, A. Zurbel, P. Fröhlich, C. Pätzold, M. Bertau, Rohstoffchemie – eine Schlüsseldisziplin der modernen Chemie, *Acamonta* **2015**, *22*, 53–56.

A. Förster, Anorganische Rohstoffe – Sicherung der Rohstoffbasis von morgen, Positionspapier des Temporären ProcessNet-Arbeitskreises „Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft“, Zuarbeit in 3.10. Germanium, *Dechema e.V.*, Frankfurt am Main, 29–30, **2015**.

H. Heilmeier, O. Wiche, S. Tesch, I. Aubel, N. Schreiter, M. Bertau, Germaniumgewinnung aus Biomasse – PhytoGerm. In: K. J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann (Hrsg.) *Recycling und Rohstoffe*, Band 9, TK Verlag, Neuruppin, 177–191, **2016**.

H. Heilmeier, O. Wiche, S. Tesch, N. Schreiter, I. Aubel, M. Bertau, PhytoGerm – Germaniumgewinnung aus Biomasse, In: A. Dürkoop, C.-P. Brandstetter, L. Rentsch (Hrsg.), *Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien*, Fraunhofer Verlag, Stuttgart, 221–235, **2016**.

N. Schreiter, I. Aubel, M. Bertau, Rohstoffe: Pflanzen als Germaniumsammeler, *Nachr. Chem.* **2017**, *65*, 33–34. DOI: 10.1002/nadc.20174056609

Tagungsbeiträge:

I. Aubel, N. Schreiter, M. Bertau, Poster and Paper: Development of pulping processes for the recovery of biogas as well as germanium, *European Biomass Conference and Exhibition* **2013**, *21*, 1023–1025. DOI: 10.5071/21stEUBCE2013-2DV.2.17

O. Wiche, U. Heinemann, N. Schreiter, I. Aibel, S. Tesch, M. Bertau, M. Fuhrland, H. Heilmeyer, Poster: Phytomining von Germanium – Bioakkumulation und Gewinnung von Germanium aus Biomasse von Pflanzen, *Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovation*, Nürnberg, **2014**.

N. Schreiter, I. Aibel, M. Bertau, Vortrag: Phytomining – Gewinnung von Germanium aus Biomasse zur Biogasverwertung, *31. ProcessNet – Jahrestagung der Biotechnologen*, Aachen, **2014**.

N. Schreiter, I. Aibel, M. Bertau, Poster: Germanium recovery from biomass for biogas production, *66. Berg- und Hüttenmännischer Tag - Freiburger Forschungsforum „Innovative Ressourcen – Technologien“*, Freiberg, **2015**.

N. Schreiter, I. Aibel, M. Bertau, Vortrag: Phytomining – Gewinnung von Germanium aus pflanzlichen Rohstoffen, *32. ProcessNet – Jahrestagung der Biotechnologen*, Aachen, **2016**.

N. Schreiter, I. Aibel, M. Bertau, Presentation: PhytoGerm – Germanium recovery from herbal biomass, *2. German Japanese Microsymposium*, Dresden, **2016**.

N. Schreiter, O. Wiche, Presentation: Phytomining for germanium, *bio-catalysis colloquium*, Freiberg, **2017**.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	3
1 Einleitung	5
2 Allgemeiner Teil	9
2.1 Biomasse als alternative Germaniumquelle	9
2.2 Analytik von Germanium	19
2.2.1 Anpassung der Flüssigkeitsanalytik für die GF-AAS	23
2.2.2 Anpassung der Feststoffanalytik für die GF-AAS	31
2.2.3 Germaniumgehalte von weiteren Naturstoffen	40
2.3 Biomasseaufschluss	48
2.3.1 Charakterisierung von Biomassen zur stofflichen Verwertung	48
2.3.2 Aufschluss mit Mineralsäuren und Basen	53
2.3.3 Fermentativer Aufschluss	63
2.3.4 Einfluss von Separationstechniken für Gärreste auf die Germaniumverteilung	78
2.3.5 Thermischer Aufschluss von Biomassen	84
2.4 Anreicherung von Germanium	88
2.4.1 Flüssig/Flüssig-Extraktion	88
2.4.1.1 pH-Wert-Abhängigkeit	91
2.4.1.2 Einfluss der Extraktionsmittelkonzentration	93
2.4.1.3 Einfluss des Komplexbildungsreagenz's	94
2.4.1.4 Einfluss der Volumenverhältnisse der Extraktionsphasen	95
2.4.1.5 Optimierung der Kontaktzeit	96
2.4.1.6 Einfluss verschiedener Komplexligenanden	97
2.4.1.7 Extraktion aus Laugungslösungen definierter Germaniumkonzentration ...	100
2.4.1.8 Anwendung auf reale Prozesslösungen	104
2.4.2 Destillation über Germanium(IV)-chlorid	105
2.5 Verfahrenskonzepte zur Germaniumgewinnung aus Biomassen	114
2.5.1 Germaniumgewinnung nach Biomasselaugung	115
2.5.2 Germaniumgewinnung nach thermischem Aufschluss	117
2.5.3 Germaniumgewinnung nach Fermentation von Biomassen	119
2.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Germaniumgewinnung aus Biomassen	121
3 Zusammenfassung und Ausblick	130

4	Experimenteller Teil	133
4.1	Verwendete Chemikalien.....	133
4.2	Verwendete Geräte	134
4.3	Analytik der Graphitrohrofen - Atomabsorptionsspektrometrie.....	134
4.4	Analytik der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	135
4.5	Charakterisierung von Biomassen.....	135
4.5.1	Trockensubstanz	135
4.5.2	Extraktgehalt	136
4.5.3	Cellulosegehalt.....	136
4.5.4	Holocellulosegehalt	136
4.5.5	Ligningehalt.....	136
4.5.6	Organische Trockensubstanz	137
4.6	Aufschluss mit Säuren und Basen.....	137
4.6.1	Laugung von Biomassen	137
4.6.2	Bestimmung TOC und IR	137
4.6.3	Verzuckerung von Biomassen	137
4.7	Fermentativer Aufschluss	138
4.8	Absorption von Germanium an Biomassen.....	139
4.9	Physikalische Gärrestseparationen	139
4.9.1	Zentrifugation von Gärresten.....	139
4.9.2	Druckfiltration von Gärresten.....	140
4.9.3	Sedimentation von Gärresten mit Zusätzen.....	140
4.10	Thermogravimetrische Analyse	140
4.11	Thermischer Aufschluss	141
4.12	Wasserlaugung von Aschen.....	141
4.13	Flüssig/Flüssig-Extraktion.....	141
4.14	Destillation über Germanium(IV)-chlorid.....	142
5	Literaturverzeichnis	143
6	Anhang.....	156

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

amu	Atomare Masseneinheit
I	Intensität
K	Verteilungskoeffizient
L	Löslichkeit
m'	Anstieg
n	Drehzahl
slm	Standard-Liter pro Minute
U	Units
AAS	Atom-Absorption-Spektrometrie
aq	Aqua (wässrig)
BG	Bestimmungsgrenze
Cat	Catechol
CCD	Charge Coupled Device
D ₂ EHPA	Di-(2-ethylexyl)-phosphorsäure
D ₂ EHDTPA	Di(2-ethylhexyl)di-thiophosphorsäure
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EPS	Extrazelluläre Polymere Substanzen
FM	Feuchtmasse
Ge	Germanium
Gew.-%	Gewichtsprozent
GF-AAS	Graphite Furnace – Atomic Absorption Spectrometry
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HKL	Hohlkathodenlampe
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NL	Normliter
NWG	Nachweisgrenze
oP	Organische Phase
OTS	Organische Trockensubstanz
PES	Polyethylensulfonsäure
PET	Polyethylentherephtalat
RGG	Rohrglanzgras
RSD	Relative Standard Deviation
SD	Standard Deviation
sP	Stripping Phase

TOA	Triöctylamin
TAC	Totaler anorganischer Kohlenstoff
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOC	Totaler organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
wP	Wässrige Phase

1 Einleitung

„Steigende Nachfrage gefährdet die Versorgung mit wichtigen Elementen für moderne Technologien“. [1] Dieser Satz war im Jahr 2011 in einer renommierten Online-Zeitschrift als Schlagzeile zu lesen und gibt nur einen Fingerzeig auf die Zuspitzung der zukünftigen Rohstoffknappheit für eine Vielzahl elementarer Metalle, wie Indium, Germanium, Silber oder auch Zink. Durch die Entwicklung moderner Werkstoffe und Verfahrenstechniken gelangen zahlreiche seltene Elemente zusätzlich in den Fokus der Wirtschaft. Ein solches Element ist Germanium, dessen Nachfrage am Weltmarkt immer weiter steigt. Die EU prognostiziert, dass sich im Jahr 2030 die benötigten Mengen an Germanium im Vergleich zur heutigen Produktionskapazität mindestens verdoppeln werden. Damit zählt das Germanium neben Rhenium und Antimon zu den als „sehr kritisch“ eingestuften Mangelrohstoffen der Zukunft. [2] Die hohe Nachfrage nach Germanium resultiert weniger aus der seit 1947 bekannten Halbleiterfähigkeit für Transistoren, sondern vielmehr aus dem verstärkten Bedarf für die Glasfaserindustrie und dem Automobilbau, sowie Medizin- und Militärtechnik. [3] Dies ist einerseits begründet durch den hohen Brechungsindex (4,1 bei 633 nm), wodurch moduliertes Licht in Lichtwellenleiter über große Strecken transportiert werden kann. Andererseits besitzt Germanium eine vollständige Transmissionsfähigkeit im Wellenlängenbereich von ca. 7 – 14 μm . Dies ermöglicht die Verwendung als Infraroptiken in Parkassistenten, Abstandssensoren oder Nachtsichtgeräten. Ebenfalls aufstrebend ist der Einsatz von Germanium in Solarmodulen oder als Beschichtungen in Photovoltaikanlagen. Zusätzlich wird Germanium(IV)-Oxid als Katalysator zur Polyesterherstellung aus Terephtalsäure eingesetzt. Dabei wird der Katalysator zum Teil mit in die vernetzten Makromoleküle eingebaut und gelangt zum Endverbraucher. Wegen seiner geringen Toxizität gibt es aber keine gesundheitlichen Bedenken hierfür. Aufgrund dessen kann Germanium aber nicht ohne weiteres durch andere Katalysatoren substituiert werden, da diese meist weitaus toxischer sind. Bestrebungen, das Germanium aus den alten synthetischen Polymerfasern wieder zu gewinnen, gibt es zwar, sind aber noch wenig etabliert und sehr aufwendig. [4] Neben dem hohen Bedarf verursacht auch die komplizierte Rohstoffgewinnung die kritische Versorgungslage beim Germanium. Das Element ist zwar in vielen Teilen der Erdkruste zu finden, kommt jedoch nur in kleinen Konzentrationen von 1 – 7 mg/kg vor. [3,5,6] Größere Mengen werden bei der Erzaufbereitung sulfidisch gebundener Metalle gewonnen. Dabei ist es nicht möglich, Germanium in unbegrenzten Mengen zu fördern, da es stets nur als Nebenprodukt bei der Zink-, Kupfer- oder Bleierz-Aufbereitung anfällt und damit nur gekoppelt wirtschaftlich

produziert werden kann. Bisherige Versuche, Germanium als Hauptprodukt abzubauen, haben sich als nicht wirtschaftlich erwiesen. [7,8] Ein Projekt hierzu wurde in der Apex-Mine im US-Bundesstaat Utah durchgeführt, wo neben Germanium noch Gallium von 1985 – 1987 gewonnen wurde. Durch sinkende Rohstoffpreise musste diese Mine jedoch wieder schließen. Auch ein erneuter Anlauf 1990 scheiterte kurze Zeit später. Derzeit werden etwa 134 t (2017) Germanium jährlich produziert, wobei der Hauptteil von 70 % aus China stammt. [9] Diese Monopolstellung birgt große Risiken für die heimische Wirtschaft. Es ist schwer abzuschätzen, ob nicht durch politisch geführte Exportlimitierungen wichtige Ressourcen für Europa dauerhaft verfügbar und bezahlbar bleiben. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, nach alternativen einheimischen Rohstoffquellen für Germanium zu suchen.

Germanium kann aus den Flugstäuben der Kohleverbrennung gewonnen werden, was in Europa schon viele Jahrzehnte bekannt ist. [5–7] Diese Art der Rohstoffgewinnung umfasst heute 30 % an produziertem Germanium. [9] Dabei hängt der Gehalt stark von der Entstehungsgeschichte und den umliegenden Gesteinsformationen ab. So wurden an den Außenrändern von Kohleflözen verstärkte Anreicherungen an Germanium (5 – 1000 mg/kg_{TS}) festgestellt, die verschiedene Ursachen haben können. [10] Zum einen können Absorptionen aus hydrothermalen Wässern für die Anreicherung verantwortlich sein, was vor allem in vulkanischen Gebieten sehr wahrscheinlich erscheint. [11,12] Weiterhin kann die Kohle auch selbst aus germaniumhaltigen Biomassen entstanden sein, die über Druck und internen Stofftransport erhöhte Elementkonzentrationen an den Außenrändern hervorbringt („Zilbermints Law“). Neben den mineralischen und fossilen Vorkommen wurden auch in biologischen Systemen merkliche Anreicherungen von Germanium (> 1 mg/kg_{TS}) festgestellt. [13–16] So sollen einige Pflanzenarten die Fähigkeit besitzen, Germanium verstärkt zu akkumulieren, dessen Gründe nicht weiter erläutert werden. Darunter werden von Schroeder et al. [16] auch Lebensmittel, wie Knoblauch, Pilze, Tomaten und auch Bohnenpflanzen, beschrieben. Diese sind aber für eine Rohstoffaufbereitung völlig ungeeignet, da sie in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden und schon rein ethisch nicht für eine Aufbereitung vertretbar wären. Größeres Potential ergibt sich aus der Nutzung von großflächig angebauten Energiepflanzen, welche bereits als Futtermittel für Nutztiere oder in Biogasfermentationen stofflich zu Methan als chemischer Energieträger verwertet werden. In solch einer Biogasanlage kommen neben Gülle aus dem Mastviehbetrieb bisher hauptsächlich Mais-/ Grassilagen sowie Reststoffe aus der Nahrungs- und Futtermittelindustrie zum Einsatz. [17] Untersuchungen für eine mögliche Germaniumgewinnung aus diesen Biomassen gibt es noch nicht, wodurch sich großes

Forschungspotential für diese Arbeit ergab, Chancen und Möglichkeiten für eine Germaniumgewinnung aus angereicherten Biomassen für die Biogasfermentation zu untersuchen. Anwendungsfelder ergeben sich bei der Bewirtschaftung von schwermetallbelasteten Böden bzw. Haldenmaterialien, welche durch den Pflanzenbewuchs rekultiviert und enthaltene Wertmetalle, wie Germanium, gewonnen werden könnten.

Da Biomassen bisher hinsichtlich Rohstoffgewinnung wenig im Fokus der Forschung standen, war es zu Anfang der Arbeit notwendig eine entsprechende Analytik zu etablieren. Aufgrund der Beschaffenheit von Biomassen (Mischung aus festen und flüssigen Bestandteilen) bot die Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS), aufgrund hoher Empfindlichkeiten für Germanium (GF-AAS: charakteristische Masse: 25 pg [64]) und Robustheit gegenüber organischen Probenmaterialien, die Möglichkeit eine routinemäßige Analytik zu entwickeln. Hauptziel der Arbeit war es, einen möglichst großtechnisch durchführbaren Gewinnungsprozess bestehend aus Pflanzenanbau, Aufschluss, Wertstoffseparierung und Konzentrierung für Germanium aus diesen Biomassen zu entwickeln und auf deren wirtschaftliche Tragfähigkeit hin zu beurteilen. Neben den Potentialen sollten auch limitierende Einflüsse für eine wirtschaftliche Umsetzung identifiziert und diskutiert werden. Zentraler Kernpunkt stellt der Biomasseaufschluss verknüpft mit der Separierung des Wertstoffes dar. Hierfür wurden der chemische und thermische Biomasseaufschluss sowie die Fermentierung von oberirdischem Pflanzenmaterial eingehend untersucht. Stoffstrombilanzierungen erläutern den Verlauf der metallischen Fraktionen, wobei eine stoffliche Verwertung der organischen Fraktionen besonders im Fokus stand.

Die sich anschließenden Prozessschritte wurden modular untersucht. Für die Konzentrierung ist die Flüssig/Flüssig-Extraktion und Destillation von Germanium in Betracht gezogen worden. Zusätzliche Aufreinigungsschritte von Germanium erfolgten stets über die Destillation von Germanium(IV)-Chlorid. Diese Verbindung besitzt im Vergleich zu zahlreichen anderen Metallchloriden einen sehr geringen Siedepunkt von 86,5 °C [18] und kann damit hochrein destillativ gewonnen werden. Als gewünschtes Zielprodukt entsteht durch Hydrolyse des Chlorides Germanium(IV)-Oxid. Dieses gilt als Ausgangsstoff für viele Germaniumverbindungen, wie auch dem Reinmetall selbst, und ist gut vermarktungsfähig. Aus den einzelnen Prozessschritten ergaben sich mögliche Verfahren, die mit Vor- und Nachteilen hinsichtlich technischer Umsetzbarkeit bewertet wurden. Abschließend ist eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zum aussichtsreichsten Gesamtprozess beispielhaft durchgeführt worden, indem Cashflow-Berechnungen für verschiedene Akkumulationsraten von Germanium gekoppelt mit verschiedenen

Marktpreisen für Germanium(IV)-Oxid erfolgten. Aus diesen Ergebnissen resultierten Limitierungen sowie weitere Potentiale für die Germaniumgewinnung aus pflanzlichen Rohstoffen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Biomasse als alternative Germaniumquelle

„Glückauf“ ist ein bekannter bergmännischer Gruß, der bis heute ein wichtiger Bestandteil des sozialen Lebens in der Bergstadt Freiberg ist. Der Ursprung reicht bis ins 12. Jahrhundert, wo Siedler entlang der Mulde einige Silbererze entdeckten. Dies führte zum Aufbau einer bergmännischen Siedlung, dem heutigen Freiberg. Es dauerte über sieben Jahrhunderte, bis der Wissenschaftler Clemens Alexander Winkler 1886 in dem Silbererz Argyrodit eine bis dahin unbeachtete Entdeckung machte. Bei der Elementanalyse des silberhaltigen Minerals bekam er immer einen Massenfehlbetrag von 7 Gew.-%, den er nicht zuordnen konnte. [19] Mit Hilfe des Freiburger Aufschlusses war es ihm schließlich nach mehrmonatiger Arbeit gelungen, ein neues Element zu isolieren. Er gab ihm den Namen: Germanium (Ge). Er setzte sich von dort an mit D. I. Mendelejew in Verbindung, der schon seit einigen Jahren die periodischen Eigenschaften chemischer Elemente untersuchte. Dieser prognostizierte bereits 1871 aus seinen theoretischen Überlegungen die Existenz eines bisher unbekanntes Elementes, was er Eka-Silicium nannte. Nach mehrjährigen Briefwechseln der zwei Wissenschaftler war klar, dass das gefundene Germanium dem Eka-Silicium entsprach. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Germaniums sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Germanium [3,5]

Isotope/Häufigkeit	70/20, 45 %; 72/27, 41 %; 73/7, 77 %, 74/36, 58 %; 76/7, 79 %
Kristallstruktur	kubisch
Gitterkonstante	0,56579 nm
Ionenradius	Ge ²⁺ /0,073 nm, Ge ⁴⁺ /0,044 nm
Dichte	5,32 g/cm ³
Brechungsindex, $\lambda=0,16 \mu\text{m}$	4,0027
Schmelzpunkt	937,4 °C
Siedepunkt	2.830 °C
Schmelzwärme	438 J/g
Verdampfungswärme	4.604 J/g
Wärmeleitfähigkeit	0,586 W/(cm·K)
Spezifische Wärme	310 J/(kg·K)
Normalpotential Ge/Ge ⁴⁺	+ 0,124 V

Bis heute gibt es nur wenige Mineralien, die Germanium in größeren Konzentrationen enthalten. Dazu zählen sulfidische Erze, wie Argyrodit Ag_8GeS_6 (6,5 Gew.-%_{Ge}), Germanit $\text{Cu}_2(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$ (≤ 8 Gew.-%_{Ge}) oder auch Renierit $(\text{Cu,Fe,Ge,Zn,As})\text{S}$ (6,4 – 7,8 Gew.-%_{Ge}). Der Fokus der Abbauaktivitäten liegt bis heute nicht auf Germanium, sondern auf den Elementen Kupfer, Zink, Silber oder Blei, wo Germanium nur als Nebenprodukt aus den Aschen des Röstprozesses bzw. den Laugungsrückständen großtechnisch gewonnen wird. Hierzu haben sich im Laufe der Jahre verschiedene Prozessverfahren etabliert. In den Anfängen des 20. Jahrhunderts wurde über pyrometallurgische Prozessschritte, wie Rösten, Schmelzprozesse oder Kalzinierungen, das Germanium über die flüchtigen Verbindungen $\text{Ge}^{\text{II}}\text{O}$ oder $\text{Ge}^{\text{II}}\text{S}$ von den Hauptmetallen thermisch abgetrennt. Eine der ersten großtechnischen Umsetzungen wurde durch die Firma „Minière et Metallurgique De Penarroya“ durchgeführt. [5] Diese in der Kleinstadt Noyelles-Godault im Norden Frankreichs entstandene Erzaufbereitung zählte zeitweise zu einem der wichtigsten Zink/Blei- und Germaniumproduzenten Europas (Abbildung 1).

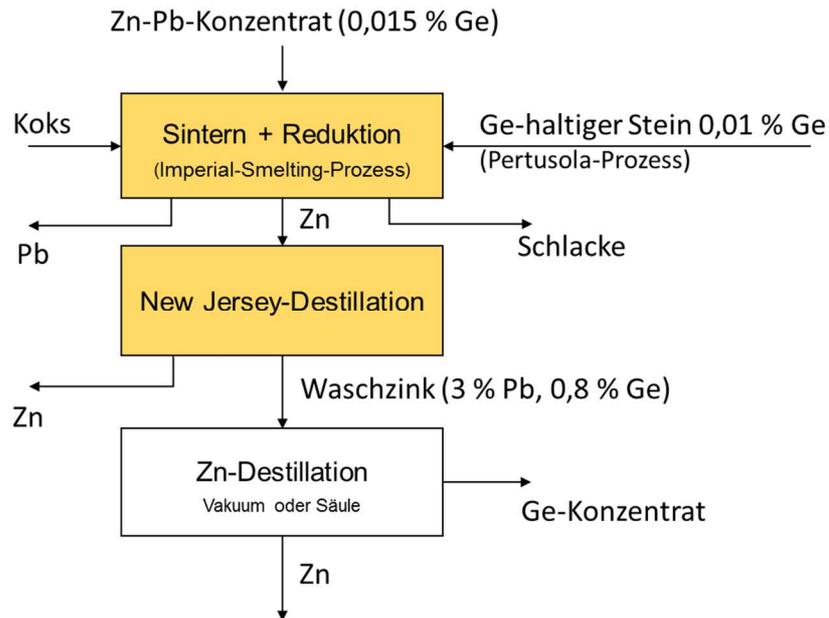


Abbildung 1: Fließschema zur Herstellung eines Germaniumkonzentrates aus dem Penarroya-Prozess [5]

Das Verfahren lief über einen „Imperial Smelting Process“, wo in einem Schachtofen die bereits gerösteten oxidischen Rohminerale mit Kohlenstoff bzw. Kohlenmonoxid thermisch zum Metall reduziert wurden. Das Blei konnte mit der Schlacke (Werkblei) aus der Schmelze nach dem Abkühlen abgestochen werden, wohingegen Germanium mit der Zinkdampfphase in einem Kondensator abgeschieden wurde. Hierzu diente flüssiges Blei, was in den Abscheidebehälter eingesprüht wurde, um das Zink zu kondensieren. Die geringe Löslichkeit von Zink in Blei beim Abkühlen unter 500 °C verschaffte eine gute Abtrennung der beiden Flüssigphasen (Seiger-Prozess). Das abgetrennte Rohzink konnte anschließend in der Bleisäule destillativ von den restlichen Verunreinigungen abgetrennt werden, wo auch das Germanium im Rückstand (Waschzink) verblieb. Diese Reststoffe wurden gelaugt (4 M CaCl_2 -Lösung) und durch Ansäuern mit Salzsäure GeCl_4 destillativ ausgetrieben.

In Italien nahe Crotona wurde ein weiterer thermischer Gewinnungsprozess durchgeführt. Bei dem Verfahren durch die Firma „Pertusola Mining“ wurden in der Salafossa Mine von 1984 – 1999 ebenfalls Zink/Blei-Mineralien abgebaut, wo nach der Röstarbeit über Laugung große Teile des Zinks vom Rest abgetrennt wurden. Die anderen unlöslichen Nebenprodukte werden nach erneuter Säurewaschung in einem Reduktionsofen, dem „Cubilot“, mit Kohlenstoff zu Metallen reduziert. Die entstehenden Dämpfe von Zink/Blei und dem enthaltenen Germanium werden abgeleitet und niedergeschlagen. Das Blei wird dabei durch Laugung entfernt, wohingegen das

Germanium, womöglich als Germanat, gefällt und so auf 7 – 35 Gew.-% konzentriert wird.

In Österreich gab es ebenfalls eine Zinkabbau- und Lagerstätte, die von der Bleiberger Bergwerks Union betrieben wurde. Die Anlage arbeitete mit einem Walzofen, der gezielt Ge^{IV}O bei 1.200 °C sublimieren ließ, um es nach der Abscheidung wieder zu lösen und als Polyhydroxyphenol-Komplex (Tannin-Komplex) erneut zu fällen. Nach Abtrennung des Feststoffes wurden die organischen Bestandteile im Ofen verbrannt, wobei ein oxidisches Germaniumkonzentrat zurückblieb. Diese thermischen Gewinnungsverfahren verloren jedoch Ende des 20. Jahrhunderts immer mehr an Bedeutung. Sie mussten dem sehr hohen energetischen und technischen Aufwand Tribut zollen. Auch die Entstehung von metallischen Dämpfen führte zu erheblichen Ausbeuteverlusten, worunter die Wirtschaftlichkeit stark litt. Im gleichen Atemzug entwickelte sich ein hydrometallurgisches Konzept der Germaniumaufbereitung. Getrocknete Laugungsreste aus der Kupfer-, Zink/Bleierz-Aufbereitung wurden dabei größtenteils mit Schwefelsäure gelaugt, wobei Germanium quantitativ in Lösung geht. Die weitere Konzentrierung und Abtrennung von Störelementen erfolgte ausschließlich über Flüssig/Flüssig-Extraktion. Das Verfahren wurde von der „Jersey Miniere Zinc“ aus den USA eingeführt. Das in Tennessee ansässige Unternehmen wurde Anfang der 80-er Jahre vom Standort Hoboken-Overpelt (MHO) in Belgien kontrolliert, wo De Schepper einige extraktive Trennverfahren veröffentlichte bzw. patentieren ließ. [20–24] Dabei wird die chemische Eigenschaft des Germaniums, als starke Lewis-Säure zu fungieren, ausgenutzt. Die Tendenz, mit starken Lewis-Basen einen Komplex einzugehen, führt zu einer selektiven Germaniumabtrennung von einer Vielzahl von Störelementen. Dabei wird die schwefelsaure Lösung mit einer organischen Phase, die die komplexbildende Base enthält, extrahiert. Mögliche Komplexbildungs-Liganden zur Extraktion sind:

- α -Hydroxyoxime (Bsp.: LIX 63)
- Substituierte 8-Hydroxychinoline (Bsp.: KELEX 100, LIX 26)
- Phosphonsäuren (Bsp.: D_2EHPA , D_2EHDTPA) [25–27]
- Amine (Bsp.: Trioctylamin) [28,29]

Nach der Extraktion kann der Komplex mit einer stark basischen Lösung wieder zerstört werden und das Germanium sammelt sich in der wässrigen Reextraktionsphase an. Von dort aus kann mit Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes (nahe dem Neutralpunkt) das Germanium als Hydroxid-Oxid gefällt werden. Die entstehenden Konzentrate weisen ca.

50 Gew.-% Germanium auf. Weiterführend ist die Überführung von Germanium in die Chloridform möglich, wo es destillativ von allen Verunreinigungen abgetrennt werden kann. Optimierungen der Extraktionsmethoden fügen im ersten Extraktionsschritt noch andere schwächere Komplexbildungsliganden hinzu, um den Übergang von der wässrigen in die organische Phase zu erleichtern. Dazu kann n-Dodecylamin oder auch Weinsäure in die wässrige Phase zugesetzt werden. Der organischen Phase werden oft länger-kettige Alkohole, wie n-Octanol oder iso/n-Dodecanol, beigegeben. Begünstigender Nebeneffekt ist hier auch eine verbesserte Entmischung der Extraktionsflüssigkeiten.

Neben den pyrometallurgisch angewendeten Verfahren wird die hydrometallurgische Konzentrierung bis heute bevorzugt durchgeführt. Eine weitere hydrometallurgische Konzentrierungsform wurde im US-Bundesstaat Utah in der Apex-Mine von 1985 – 1987 beim Versuch, das Germanium zusammen mit Gallium als Hauptprodukt zu gewinnen, praktiziert. Dieser Prozess verlief über die Laugung des Rohmaterials mit Schwefelsäure, wo im Anschluss das Germanium mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wurde. Aufgrund der damaligen recht geringen Nachfrage an Germanium und den immer strengeren Auflagen zum Einsatz von Schwefelwasserstoff konnte sich der Abbau am US-Standort nicht halten. Die heutigen Abbaugebiete germaniumreicher Erze konzentrieren sich hauptsächlich auf den asiatischen und unter anderem den afrikanischen Raum, wo beispielsweise bereits in Namibia seit 1920 oder auch seit 1955 in einer Kongoprovinz Germanium abgebaut wird. [7,9] Dies entsprach im Jahr 2017 über 30 % der Weltproduktion. Da der bergmännische Abbau insgesamt sehr mühsam ist, weicht die Industrie auch auf andere Rohstoffe aus. Im britischen Hoheitsgebiet oder auch der Mongolei befinden sich reiche Kohlevorkommen mit einem erhöhten Germaniumanteil, was zu einer gezielten Aufbereitung der Verbrennungsprodukte (Flugaschen) führte (ca. 30 % der Weltproduktion 2017). Weitere 30 % der Jahresproduktion an Germanium werden über Primärproduktionsabfälle, z. B. aus der Glasfaserproduktion recycelt, dessen Rate aufgrund des steigenden Bedarfs und erhöhter Kreislaufwirtschaft weiter steigen wird. Ein gezieltes Recycling von Altgeräten wird bisher nur im militärischen Bereich (Infrarotgläser) durchgeführt, womit ein flächendeckendes „end-of-life“-Recycling quasi noch nicht vorhanden ist. Die Recyclingquote wird aktuell auf nur ca. 1 % der Weltproduktion geschätzt. Der Hauptgrund dafür ist unter anderem die hohe Diversität an verarbeiteten Elementen in den Zukunftstechnologien (z. B.: als Silicium-Germanium-Legierung in Processorchips), was insgesamt noch eine große Herausforderung für ein ökonomisches Recycling darstellt. Bei der Suche nach weiteren Rohstoffquellen wird in der Literatur noch über erhöhte Germaniumkonzentrationen in verschiedenen Tier- und Pflanzenarten

gesprochen, worüber aber nur wenig bekannt ist. [16] Es soll unter anderem in einem Anbaugebiet in Korea-Ginseng mit bis zu 4 g/kg_{TS} Germanium gefunden worden sein. [30] Auch andere Arten von Pilzen, Knoblauch oder auch verschiedene Samen, Moose oder Dorngewächse würden Ge > 100 mg/kg_{TS} in die Biomasse aufnehmen können. [30–32] Eine konkrete Angabe, wo das Germanium herkommt bzw. was die erhöhte Akkumulation verursacht, wird nicht gemacht. Dadurch besteht erhebliches Forschungspotential für einen neuen Weg zur modernen Rohstoffsicherung, die Akkumulationswege aufzuklären und Germanium daraus zu isolieren.

Die Anreicherung von Metallen in Biomasse wurde erstmals durch Robert R. Brooks Mitte der 60-er Jahre des 20. Jahrhunderts verstärkt in die Öffentlichkeit gebracht. [33] Er beschäftigte sich mit atomspektroskopischen Elementanalysen für angewandte Problemstellungen in vielen Feldern wie Archäologie, Mineralforschung, Umweltverschmutzung und der Aufnahme von Spurenelementen durch Tiere und Pflanzen. In den Fokus für metallakkumulierende Pflanzen geriet besonders das Element Nickel, was sich durch seine gute Aufnahmefähigkeit in über 300 Pflanzenspezies auszeichnete. [34] Ausgangspunkt waren Pflanzen, die es geschafft hatten, sich auf extrem belasteten Bergbauregionen anzusiedeln und die für viele andere Pflanzenarten meist toxischen Metallgehalte zu tolerieren. Mit einer Konzentration von 8 g/kg_{TS} konnte dabei die Kreuzblume (lat: *Streptanthus polygaloides*) einen überaus hohen Nickelanteil akkumulieren, der zum regelrechten „Bergbau aus Pflanzen“ in den folgenden Jahrzehnten führte. [35] Mit den erzielten Forschungsleistungen hatte sich der englische Begriff „Phytomining“ etabliert, der die Anreicherung eines Metalls im oberirdischen Pflanzenmaterial beschreibt. Eine anschließende Verbrennung der organischen Matrix führt zu einer metallhaltigen Asche, die nasschemisch zum reinen Metall aufgearbeitet werden kann. Dabei wird die Höhe der Metallakkumulation in 3 Gruppierungen unterschieden:

1. Markerpflanzen: Diese reichern den gleichen Metallgehalt in der Pflanze an als im Boden.
2. Akkumulatoren: Das Metall wird in der Pflanze 10-100-fach höher konzentriert als im Boden.
3. Hyperakkumulatoren: Das Metall wird in der Pflanze > 100-fach höher konzentriert als im Boden.

Das Spektrum an Metallen zur Pflanzenaufnahme erweiterte sich zusehends, sodass auch andere Wertmetalle, wie Kupfer, Gold oder Thallium, in den Kreis des Interesses

gerieten. [36] Selbst Schwermetalle, wie Quecksilber, Blei oder Cadmium, werden untersucht. Hauptaugenmerk liegt dabei weniger darauf diese gewinnbringend zu verkaufen, sondern vielmehr diese aus belasteten Böden zu entziehen (Phytoremediation). [37,38] Stark toxische Elemente können somit entfernt und neue rekultivierte Bereiche für die Natur zugänglich gemacht werden. Damit werden mehrere Vorteile der Metallanreicherung ausgenutzt, ohne weitere Schäden zu verursachen. Mit diesen Überlegungen zum Potential des Phytominings ist eine direkte Nutzung akkumulierender Biomassen in zahlreichen belasteten Regionen und speziell für eine Gewinnung des Zielementes Germanium auch innerhalb kürzester Zeit (eine Wachstumsperiode) ohne großen Personalaufwand denkbar.

Im BMBF-geförderten Projekt „PhytoGerm“ wurde von 07/2012 – 12/2015 die systematische Akkumulation von Germanium für zahlreiche Biomassearten sowohl im Gewächshaus (teilweise mit künstlicher Germaniumzugabe, Labormaßstab) als auch im Freiland (ohne künstliche Germaniumzugabe, Technikumsmaßstab) untersucht. [39] Dabei ist die Bewertung der Biomassen auf zwei zentrale Zielgrößen hin getroffen worden:

1. Erzeugung hoher Biomasseerträge zur stofflichen Verwertung
2. Maximale Germaniumkonzentration in der oberirdischen Biomasse

Alle Untersuchungen wurden mit einem typischen Ackerboden des Freiburger Raumes ($c_{Ge} = 1,8 \text{ mg/kg}$) ohne Germaniumzugabe durchgeführt. Die einzelnen Akkumulationsraten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Durchschnittliche Germaniumgehalte in verschiedenen Pflanzenarten, Wachstumszeit: 14 Wochen im Gewächshaus, Boden: $c_{Ge} = 1,8 \text{ mg/kg}$ [39]

$c_{Ge} \text{ [mg/kg]}$			
<i>Zweikeimblättrige Pflanzen</i>		<i>Einkeimblättrige Pflanzen</i>	
Senf	0,1	Gerste	0,8
Buchweizen	0,1	Hafer	1,1
Raps	0,2	Mais	1,4
Weißer Lupine	0,2	Rohrglanzgras/ Sudangras	1,5
Beinwell	0,2	Mohrenhirse	3,1
Sonnenblume	0,3	Chinaschilf	4,0

Die Ergebnisse zeigten, dass grasartige Pflanzenarten (einkeimblättrig) 10-mal mehr Germanium aufnahmen als krautartige Pflanzenarten (zweikeimblättrig). Neben Rohrglanzgras mit 1,5 mg/kg oder auch Mohrenhirse mit 3,1 mg/kg hatte Chinaschilf mit ca. 4 mg/kg die höchste Akkumulation von Germanium. Diese Gehalte sind jedoch um den Faktor 100 niedriger als teilweise in der Literatur beschrieben (Beinwell 152 mg_{Ge}/kg_{TS} [30]). Am Institut für Biowissenschaften der TU Bergakademie Freiberg wurde daraufhin nach Einflussfaktoren gesucht, die Germaniumaufnahme zu erhöhen. Dabei sind die Mechanismen zur Aufnahme von chemischen Elementen in die Pflanze sehr komplex und für verschiedene Pflanzenarten auch sehr unterschiedlich, wobei vieles nicht vollständig aufgeklärt ist. Vorstellungen zur Aufnahme ist beispielhaft in Abbildung 2 dargestellt. [40]

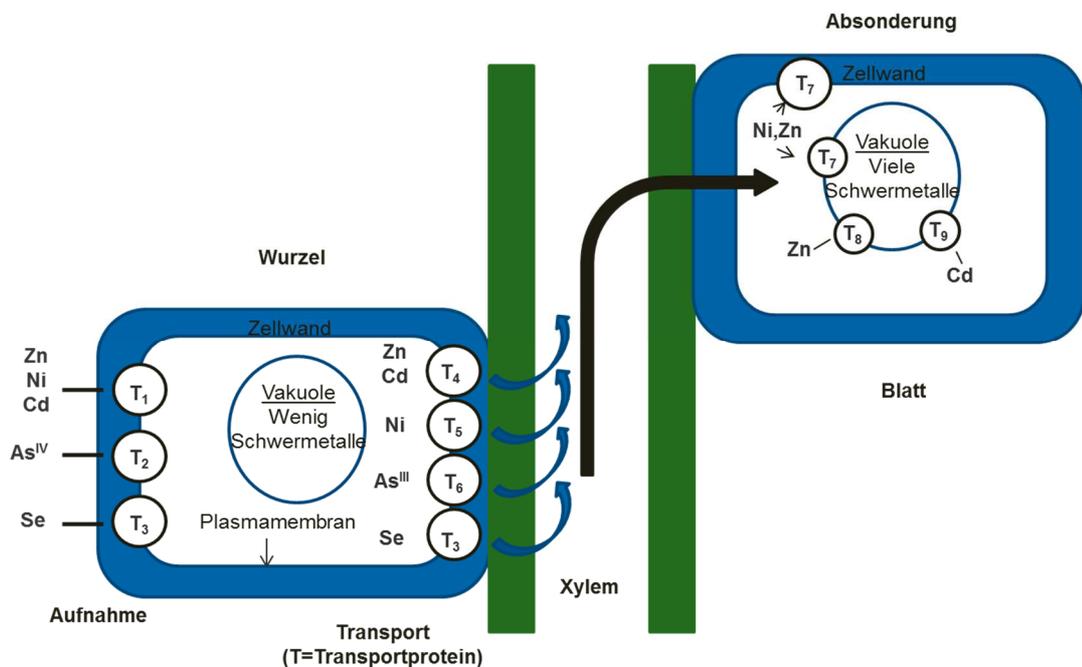


Abbildung 2: Schematische Darstellung zum Aufnahmemechanismus von chemischen Elementen in die Pflanze

Der Aufnahmeprozess beginnt in der Wurzel einer Pflanze, wo die Elemente in ionischer Form über die Wurzelzellwand ins Zellinnere aufgenommen werden. Die Leitung erfolgt dabei über Proteinstrukturen, die für einige Elemente sehr spezifisch sind. Damit versucht die Pflanze, gerade essentielle Nähr- und Spurenstoffe für den eigenen Pflanzenmetabolismus bereitzustellen. Zusätzlich gelangen auch andere Elemente durch den natürlichen Transpirationssog so ins Pflanzeninnere, wie zum Beispiel Schwermetalle (As, Cd, Hg oder Pb), die teilweise toxisch auf die Pflanze wirken können.

Selbst eine zu hohe Konzentration von essentiellen Elementen kann eine Toxizität hervorrufen. Einige Pflanzen haben aber dafür bereits Abwehrstrategien entwickelt, wie die Schadstoffe vom Pflanzenstoffwechsel isoliert werden und sogar zu ihrem eigenen Vorteil sein können. Es wird zwischen hypertoleranten Nichtakkumulatoren und hypertoleranten Hyperakkumulatorpflanzen unterschieden. Bei den hypertoleranten Nichtakkumulatoren kommt es zwar zu einem Eintritt der toxischen Metallgehalte in den Wurzelbereich, aber der Weitertransport in die oberen Pflanzenbereiche wird durch Einkapselung der Schadstoffe in der Wurzel verhindert. Dabei werden die positiv geladenen Ionen mit Aminosäuren, organischen Säuren oder anderen metallbindenden Proteinstrukturen vornehmlich in den Vakuolen der Zelle isoliert. Bei hypertoleranten Hyperakkumulatoren gelangen die Schadstoffe ungehindert von der Wurzel bis in die oberen Blattwerke der Pflanze. Diese sind dennoch stark getrennt vom eigenen Pflanzenmetabolismus konzentriert. Hierfür eignen sich wie in den Wurzelzellen die Speicherräume der Vakuolen und zum großen Teil der Einbau in die Zellwandstrukturen eines Blattes. Auch durch chemische Umwandlung der Schadstoffe in flüchtige Verbindungen z. B. Dimethylquecksilber mit einem Dampfdruck von 83 hPa [41] (Ethanol $p = 59$ hPa [42]) können diese über die obere Epidermis gasförmig abgegeben werden. [37] Dieses ungewöhnliche Verhalten der Pflanze, Schadstoffe nicht abzuweisen, sondern vermehrt zu speichern, führte zu verschiedenen Hypothesen, warum die Pflanze dies tut. Zum einen ermöglicht es der Pflanze, sich vor Fressfeinden zu schützen. Beim Verzehr der Pflanzenteile sammeln sich die toxischen Elemente im Fressfeind, wie zum Beispiel Raupen, an, die dann selbst durch die Toxizität geschädigt werden. Der Feind lässt von der Pflanze ab. Weiterhin ermöglicht eine verstärkte Toleranz von erhöhten Metallkonzentrationen ein Wachstum in stark belasteten Regionen, was ein Vorteil gegenüber konkurrierenden Pflanzenarten bedeutet und das eigene Überleben sichert. Germanium wird weder als Schadstoff noch als essentielles Element für den Pflanzenmetabolismus angesehen und ist daher wenig betrachtet worden. Bei der Analyse der Elementkonzentrationen aus eigenen Pflanzenzüchtungen wurde bei der Akkumulation eine Korrelation zwischen Germanium mit Silicium beobachtet, wo eine verstärkte Aufnahme von Silicium ebenfalls einen hohen Germaniumanteil zur Folge hat. Silicium selbst wird von der Pflanze in größeren Mengen für den Aufbau von Gerüststrukturen benötigt, welches eine große chemische Ähnlichkeit zum Germanium besitzt. Die Pflanze kann dabei nicht zwischen den beiden Elementen bei der Aufnahme unterscheiden und nimmt es ebenfalls mit auf. [43] Pflanzenverfügbar ist dabei das amphotere Germaniumhydroxid $\text{Ge}(\text{OH})_4$, was sich sehr ähnlich wie die Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ verhält. Wie bereits Ma und Yamaji (2006) [44]

bestätigten, haben Süß- und Sauergräser (*Gramineae*, *Cyperaceae*), im Gegensatz zu krautartigen Arten, wie Senf oder auch Raps, ein sehr hohes Potential Silicium zu akkumulieren. Dadurch ist das Potential auch Germanium zu akkumulieren überaus groß. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in dieser Arbeit hauptsächlich Rohrglanzgras (natürliche Germaniumaufnahme > 1 mg/kg_{TS}) für eine mögliche Germaniumgewinnung verwendet und vergleichend mit anderen einkeimblättrigen Arten wie Hafer oder Hirse verglichen.

Rohrglanzgras (lat. *Phalaris arundinacea* L.), auch Havelmilitz genannt, wächst vor allem in den gemäßigten Breiten Europas, Nordamerikas und Asiens. [45] Es kann eine Wachstumshöhe von 0,5 bis 2 m erreichen und bevorzugt feuchte Wachstumsstandorte (Abbildung 3).



Abbildung 3: Links – natürlicher Rohrglanzgrasbewuchs am Lauf des Kleinwaltersdorfer Baches im Walterstal, rechts- Rohrglanzgrasbewuchs auf einer Versuchsfläche in Hirschfeld bei Reinsberg

Rohrglanzgras zählt dabei zu den Energiepflanzen mit hohem Biomasseertrag und wird bereits zur CO₂-neutralen Verbrennung genutzt. [46] Ähnliche Arten von Gräsern kommen außerdem bereits in der Biogasproduktion zum Einsatz und bieten daher eine Möglichkeit zur höherwertigen stofflichen Nutzung von Biomassen. Die Ausbeute an Biogas bei Grassilagen liegt bei etwa 180 Nm³/t_{FM} mit einem Methangehalt von 53 Gew.-% und zeigt dadurch zusammen mit dem Phytomining die vielseitige Nutzbarkeit dieser Pflanzenart.

Bei der Germaniumgewinnung ist die Freisetzung aus den Biomassen und die Aufarbeitungsmöglichkeiten aus nutzbaren biogenen Stoffströmen Hauptbestandteil dieser Arbeit. Zu Beginn wird die Analytik des Germaniums erörtert, da die Entwicklung einer routinemäßigen, präzisen und genauen Analyse aus verschiedenen Matrixzusammensetzungen am Standort im Fokus war. Dabei sind die Gehalte literaturbekannter Germaniumwerte in Biomassen an heimischen Proben zu verifizieren.

Dies soll die karge und teils schlecht beschriebene Datenlage für Germanium in Biomassen, speziell auch Gärprodukten, verbessern. Im Anschluss werden Zugangswege zur Gewinnung von Germanium aus der organischen Matrix erörtert, um aufbauend Prozessmöglichkeiten zu entwickeln. Im Fokus stehen die hydrometallurgische Laugung, der fermentative Biomasseaufschluss und die klassische thermische Verbrennung der Biomasse, um eine notwendige Stofftrennung des Germaniums zu realisieren. Eine damit verbundene natürliche Anreicherung und auch weiterführende chemische Konzentrierung sollen durch Flüssig/Flüssig-Extraktion oder eine mögliche GeCl_4 -Destillation erreicht werden, um zu einem verkaufsfähigen Zielprodukt (GeO_2) zu gelangen. Eine abschließende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erörtert die Realisierbarkeit des angestrebten Vorhabens.

2.2 Analytik von Germanium

Die quantitative Analyse von Germanium hat sich seit seiner Entdeckung stetig weiterentwickelt [47] und ist in dieser Arbeit mit Hilfe eines modernen instrumentellen Atomabsorptionsspektrometers für die zu erwartenden, meist organischen Probenmatrizen angepasst und weiterentwickelt worden. Ergänzend dazu kam die bereits etablierte Routinemetallanalytik der ICP-MS zum Einsatz, wodurch sich Vor- und auch Nachteile der jeweiligen Analysenmethoden ergeben und im Folgenden herausgearbeitet wurden. Aufbauend darauf wurden durch ein Screening von unbehandelten Biomassen aktuelle Germaniumgehalte ermittelt, um daraus bereits bestehende Potentiale bzw. Ansatzpunkte für eine mögliche Germaniumgewinnung erschließen zu können.

Die Germaniumanalytik selbst begann Clemens Winkler über die Fällung von GeS_2 aus sauren sulfidischen Lösungen und er beschreibt damit das erste Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von Germanium. [48–51] Mit einer sehr aufwendigen Weiterentwicklung dessen wurde zur Entfernung überschüssigen, anhaftenden Schwefels der Feststoff mit Salpetersäure behandelt und thermisch zum reinen Germanium(IV)-Oxid umgewandelt. In den 30-er Jahren des 20. Jahrhunderts traten zahlreiche weitere organische Fällungsreagenzien in den Fokus des allgemeinen Interesses, wie Pyridin, [52] Chinolin, 8-Hydroxychinolin, Guanidin, [53] Cinchonin oder auch 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin. [54] In Verbindung mit Molybdän ließen sich weitere schwerlösliche Salze mit Tetraphenylarsoniumchlorid, [55] Hexamethylentetramin, Pyramidon, Salipyrin, Antipyrin, Indooxin, Rovanol, Monoethanolamin oder Acridin quantitativ isolieren. [54] Die Fällung mit dem Naturstoff Tannin konnte sich zwar zur

Spurenanalyse nicht etablieren, wurde aber in den Bleiberger Bergwerken zur industriellen Germaniumabtrennung in der Zinkgewinnung eingesetzt. [5,52]

Weiterhin ist die maßanalytische Bestimmung (Komplexometrie) von Germanium eine recht simple Methode, wo Germanium(IV)-Oxidlösungen direkt oder in Form von komplexen Säuren (Zusatz von mehrwertigen Alkoholen) gegen Natronlauge titriert werden können. [56,57] Die guten komplexbildenden Eigenschaften vom Germanium werden auch bei der Titration mit EDTA ausgenutzt, wo meistens der Überschuss an EDTA mit anderen Ionen, wie Zink(II), Bismut(III) oder auch Zirkon(IV), zurücktitriert wird. [47,58] Weitere maßanalytische Verfahren sind die iodo-/ bromometrische [59] oder die amperometrische Titration, die über die Bildung einer polarographisch aktiven Heteropolysäure verläuft. [60] Alle nasschemischen Methoden erfordern zumeist eine große Erfahrung im chemisch-präparativen Arbeiten und sind gegen komplexe Probenmatrizen oft sehr störanfällig, worunter die Nachweisstärke leidet.

Einen anderen Bereich stellen die photometrischen Analysemethoden dar, die mit Farbreaktionen verschiedener Germaniumkomplexe auf Phenylfluoron-Bais arbeiten. [61,62] Diese können bis heute teilweise im Spurenbereich bis $\mu\text{g/L}$ eingesetzt werden. Nachteilig ist oft, dass auch hier eine Abtrennung des Germaniums von komplexen Probenmatrizen erforderlich ist und damit weitere präparative Schritte von Nöten sind.

Wegweisende Entwicklungen gab es Mitte des 20. Jahrhunderts, wo die emissions- und absorptionsspektrometrische Analysenmethodik Einzug hielt. Bei der Emissionsspektrometrie wurden Proben als Feststoff oder Lösungen anfänglich mit Hochspannungsfunken oder im Lichtbogen angeregt und über Standards bekannter Germaniummengen das emittierte Licht verglichen. [63] Hierzu wurden interne Standards, wie Zinn (Ge 303,91 nm/Sn 303,28 nm) oder auch Kupfer (Ge 265,12 nm/Cu 261,84 nm), zur Spektrenauswertung herangezogen. [47,64] Die neueren Systeme arbeiten mit Plasmaanregung, die über optische Spiegelsysteme und Gittern einzelne Spektrallinien hochauflösend am Detektor abbilden können. Dabei werden ausschließlich aus Lösungen quantitative Analysen durchgeführt, die einen vorherigen Aufschluss von Feststoffen erfordern. Gerade für Germanium muss während des Aufschlusses sichergestellt werden, dass die Bildung von flüchtigen Verbindungen, wie GeCl_4 oder auch Germanium(II)-Oxid keinen Verlust des Analyten zur Folge hat. Diese Verflüchtigung kann jedoch auch in der Hydrid-Aufschlusstechnik ausgenutzt werden, die direkt mit dem ICP-Messsystem verbunden ist. So sind Analysen von Spuren bis in den $\mu\text{g/L}$ - bzw. $\mu\text{g/kg}$ -Bereich möglich. [65] Die Schwankungen der Analysen solcher

Systeme liegen dabei teilweise über $\pm 20\%$, was die hohe Messunsicherheit zeigt und meist durch komplexe Probenmatrizen entsteht. Im Routinebetrieb des 21. Jahrhunderts sind aus diesen Entwicklungen die Bestimmungen mit der ICP-OES und der ICP-MS hervorgegangen, die aus Lösungen Germanium in mg/L- bzw. $\mu\text{g/L}$ -Konzentrationen messen können. Hierbei sind ebenfalls Aufschlusslösungen von Feststoffen erforderlich, und je nach Probenmatrix können spektrale Querempfindlichkeiten das Signal beeinflussen. Großer Nachteil der Analytik ist die Empfindlichkeit gegenüber organisch belasteten Lösungen und feinen Feststoffpartikeln, da diese das Gerät verstopfen bzw. die Plasmaenergie und damit die Signalstärke negativ beeinflussen. [66] Parallel dazu etablierte sich auch die Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) im Laufe der 50-er Jahre zusehends als nachweisstarke und selektive Analysenmethode (Abbildung 4). [67]

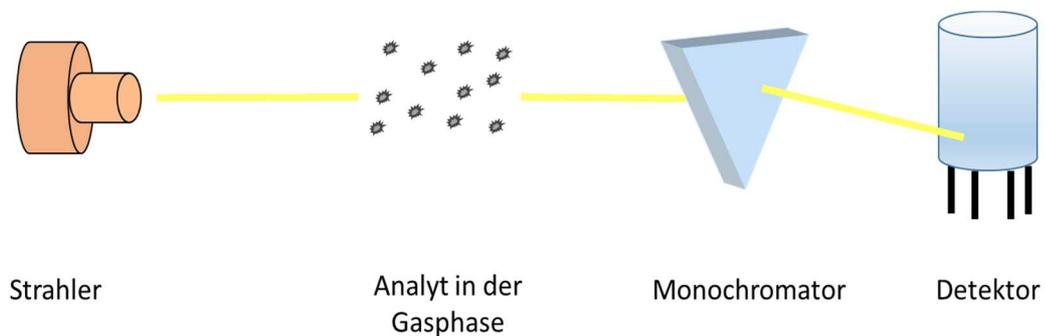


Abbildung 4: Funktionsprinzip der Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)

Die Anregung der Probe erfolgt über einen elementspezifischen Strahler hoher Strahlungsdichte (400 V, 10 mA). [67] Dazu werden bis heute unter anderem Hohlkathodenlampen (HKL) eingesetzt, die über eine Glimmentladung ein elementspezifisches Strahlenspektrum über lange Zeit erzeugen können. Der Analyt wird so, in der Gasphase befindend, angeregt und die absorbierte Energie über einen Detektor quantifiziert. Das Messprinzip erscheint einfach, jedoch waren die Herausforderungen für die Gerätetechnik Ende des 20. Jahrhunderts sehr groß. Gerade die HKL's waren in den Anfängen nur auf ein einziges Element ausgelegt, wodurch ein stetiger Lampenwechsel durchgeführt werden musste. Weiterentwicklungen zu Multielement-HKL's, die mit verschiedenen Legierungen beschichtet sind, trugen zwar zum flexibleren Einsatz bei, sind jedoch sehr auf spezielle Elementpaarungen limitiert und zeigen teils Abschwächungen in der jeweiligen Signalstärke. [68] Ein wirklicher Durchbruch gelang der Forschergruppe um Heitmann et al. [69], die das Messprinzip,

auf einen Kontinuumstrahler aufbauend, neu aufsetzen. Als Strahler ist hier eine Xenon-Kurzbogenlampe eingeführt worden, die sehr zuverlässig ein Gesamtspektrum von 190 – 800 nm emittieren kann. [70] Zusätzlich wurden sukzessive alle Probleme des alten Gerätesystems ausgemerzt und gerade in der Strahlenführung über ein Echelle-Gitter mit Doppelmonochromator zu einem CCD-Detektor die Möglichkeit geschaffen, sehr hochauflösende Spektren $\pm 0,2$ pm zu erhalten. Das zu messende Element kann so bis in den ng-Spurenbereich mit dem Gerät nachgewiesen werden. Die notwendige Analytverflüchtigung kann auf verschiedener Weise erfolgen, die ebenfalls in einem Gerät kombinierbar sind. Folgende Methoden sind etabliert:

- Flammenverdampfung
- Elektrothermische Verdampfung
- Hydrid-Verdampfung

Die nachweisstärkste und flexibelste Methode stellt die elektrothermische Verdampfung dar und fand daher für diese Arbeit ausschließlich Anwendung. Hierbei werden Flüssigkeiten oder auch Feststoffe in einen Graphitrohrföfen eingebracht und über ein Temperaturprogramm in die Gasphase verflüchtigt. Über die Steuerung der Temperaturrampen können flüchtigere Matrixbestandteile bei unterschiedlichen Temperaturen von dem Analyten vorher separiert werden, um so eine hohe Empfindlichkeit auf das Zielelement zu erreichen. Eine solche Temperaturrampe (siehe auch Anhang 2) für die Germaniumbestimmung ist im Folgenden dargestellt (Abbildung 5).

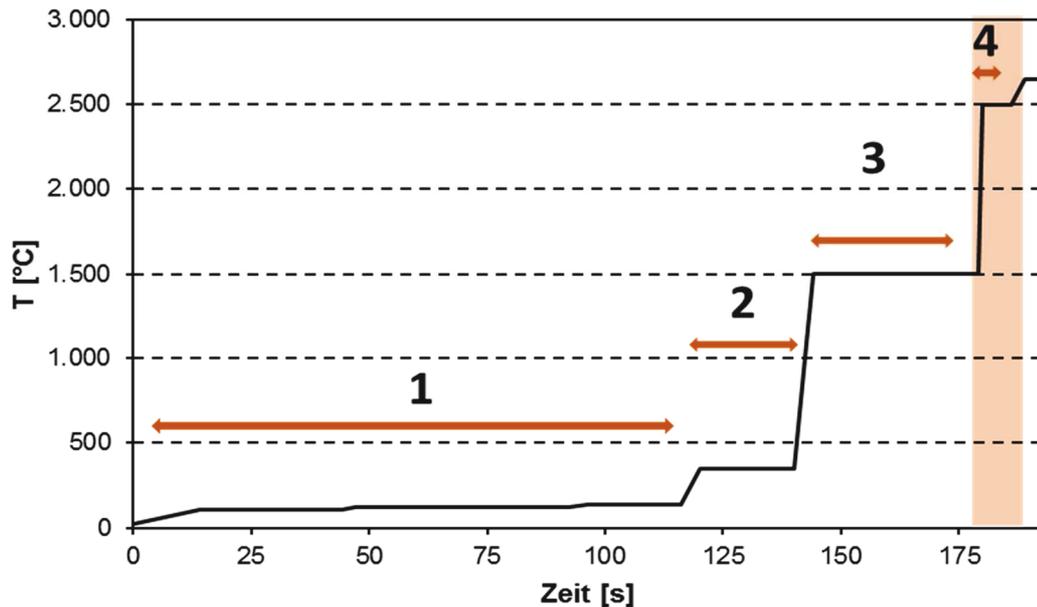


Abbildung 5: AAS-Messprogramm (Ge) 1: Trocknung der Probe (110 – 140 °C), 2: Pyrolyse 1 (350 °C), 3: Pyrolyse 2 (1.500 °C), 4: Atomisierung (2.500 °C), Bereich Detektion orange eingezeichnet.

Die Rampen von Pyrolyse 1 und 2 dienen vor allem zur Verflüchtigung von Matrixbestandteilen, wobei der Analyt möglichst nicht verdampft werden darf. Dieser verdampft und atomisiert dann selbst bei einer höheren Temperatur (1.500 – 3.000 °C) in die Gasphase. Die Analyse von Flüssigkeiten ist für zahlreiche Elemente sowie auch für Germanium gut untersucht und wurde in der Arbeit aber auf die anfallenden organischen Probenmatrizen angepasst. Im Anschluss ist die Germaniumbestimmung direkt im Feststoff mittels GF-AAS untersucht worden, worüber bis dato keine anderweitigen Publikationen zu finden sind.

2.2.1 Anpassung der Flüssigkeitsanalytik für die GF-AAS

Für die Flüssigkeitsanalyse kamen folgende Probenformen zum Einsatz:

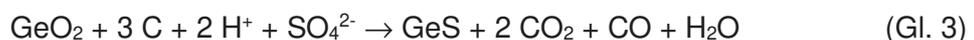
- Saurer Vollaufschluss ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) von Feststoffen mit Mikrowellenstrahlung
- Laugungslösungen von Biomassen durch Mineralsäuren/Base (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH)
- Gärlösungen

Die Analyse der aufgeführten Lösungen erfordert eine Anpassung der Messtechnik hinsichtlich der Verträglichkeit zu organischen Flüssigkeitsbestandteilen und der Menge

an anorganischen Elementen zu möglichen Querempfindlichkeiten, aber auch zur Stabilisierung bzw. Verflüchtigung von Germanium im Messsystem (Temperaturprogramm siehe auch Anhang 1). Der organische Anteil wird bei > 500 °C elektrothermisch im Graphitrohr verbrannt, wobei hauptsächlich Kohlenstoffdioxid und ein fester Kohlenstoffrückstand entsteht. Die Gase werden mit dem Spülgas Argon vollständig ausgetragen, und der reine Kohlenstoff scheidet sich meist außerhalb der Heizzone ab. Ist der organische Anteil zu hoch, so wird die Atomisierung des Analyten auf der Graphitrohroberfläche zusätzlich gehemmt bzw. die Reduktion von GeO₂ zu flüchtigem GeO durch elementaren Kohlenstoff begünstigt (Gleichung 1). [71–73]



Da im AAS-System die Ofenteile ebenfalls aus Graphit bestehen, ist diese Reaktion zu GeO bevorzugt verantwortlich für Verluste des Analyten. Dieser Verlust lässt sich aber durch Zusatz von anorganischen Metallverbindungen stark abmildern bzw. komplett beheben (abhängig von der Probenmatrix). Dabei haben die Metallkationen stets eine stabilisierende Wirkung auf das Germanium, indem sie intermetallische Germaniumverbindungen, wie Ni₄Ge₂, Pd₂Ge oder auch Metallgermanate, wie (M^I₂O₃Ge)_n (M^I = Na, K) oder (M^{II}O₃Ge)_n (M^{II} = Mg, Ba, Ni, Fe, Pd, Zn), bilden. [3,67,71,74] Diese sind auf der Graphitrohroberfläche bei höheren Temperaturen stabiler (> 1.000 °C), [75] wodurch die Verbindung GeO (ca. 650 °C) nicht gebildet wird. Neben diesen stabilisierenden Metallkationen spielt das zugehörige Anion in der Verbindung eine weitere wichtige Rolle. Dabei können Cl⁻ und SO₄²⁻ verantwortlich für die Bildung weiterer flüchtiger Verbindungen sein, wie GeCl₄ (86,3 °C) oder GeS (> 590 °C), welche zu Signalverlusten führen würden (Gleichung 2 und 3). [76–80]



Hierzu gibt es ausführliche Arbeiten für die Germaniumanalytik in den jeweiligen Mineralsäuren von HCl, H₂SO₄, HNO₃, um diesen Einfluss des Anions auf das AAS-System zu untersuchen [71,81]. Für SO₄²⁻ und Cl⁻ wurde, wie bereits erwähnt, eine starke Erniedrigung des Signales identifiziert. Bei NO₃⁻ wurde keine Beeinträchtigung im Vergleich zu wässrigen Lösungen festgestellt. Wird jetzt eine alkalische Lösung von Germanium vermessen, wie NaOH, kommt es aufgrund des stabilisierenden Natriums

zu einer Erhöhung des Signales um den Faktor 2 im Vergleich zu wässrigen Lösungen. Das Anion hat in dem Fall keinen Einfluss auf die Stabilisierung bzw. Verflüchtigung. Die Effekte von Kationen und Anionen auf das am Ende resultierende Messsignal sollten stets getrennt diskutiert werden, da dies gerade in der Fachliteratur überschneidend ausgewertet wurde. [72,76,81] So müssen bei Untersuchungen zum Einfluss von Metallchloriden, wie NaCl, oder -sulfaten, wie Na₂SO₄, auf das Germaniumsignal stets beide Effekte konkurrierend betrachtet werden, um nicht falsche Rückschlüsse auf veränderte Probenzusammensetzungen zu ziehen. Bei allen Herausforderungen der Probenbeschaffenheit für die GF-AAS-Germaniumanalytik haben sich verdünnte NaOH-Lösungen als Lösungsmittel und Zusätze von Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ zur Analytstabilisierung für zahlreiche Elemente, auch Germanium, durchgesetzt. [82] Dieses System wurde daher in der vorliegenden Arbeit angewandt.

Die wichtige Fragestellung, ab welchen Konzentrationen an Mineralsäuren (Anwendung für Vollaufschlüsse und Laugungen der Biomasse) keine ausreichende Stabilisierung durch NaOH-Lösungen mehr erzielt werden kann und die Salzfracht der Probenmatrix eine Überladung des Messsystems zur Folge hat, verblieb jedoch. Dazu wurde zunächst eine 100 µg_{Ge}/L Standardlösung mit verschiedenen NaOH-Konzentrationen angesetzt und die Signalintensität ermittelt (Abbildung 6).

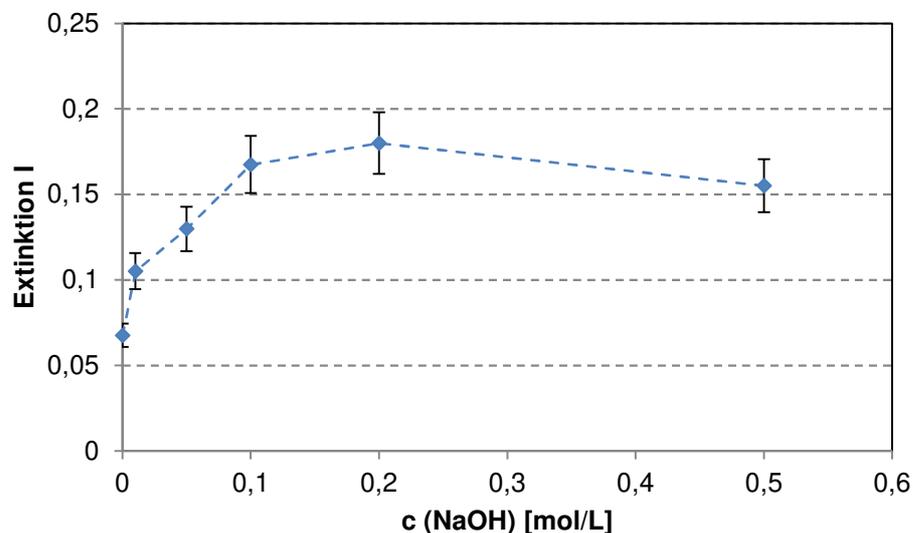


Abbildung 6: Intensitäten der GF-AAS für eine 100 µg/L Ge-Lösung in steigenden NaOH-Konzentrationen, Pipettiermenge: 20 µL, Matrixmodifizier: 5 µL 0,1 % Pd/0,05 % Mg, RSD = 10 %

Während in einer wässrigen Germaniumlösung trotz Pd/Mg-Stabilisierung $I = 0,0677$ beträgt, konnte die Extinktion mit einer NaOH-Konzentration von 0,1 M weiter auf $I = 0,1675$ über das zusätzliche Natriumkation gesteigert werden. Bei 0,2 M NaOH

wurde zwar im Mittel die höchste Intensität von $I = 0,1800$ gemessen, welche sich jedoch innerhalb des Standardfehlers belief und sich damit als nicht signifikant von 0,1 M NaOH unterscheidet. Außerdem wurde eine verzögerte Signalresponse beobachtet (Tailing), die womöglich auf hemmende Effekte der Salzfracht auf der Oberfläche hindeutet. Für alle Analysen wurde daher eine NaOH-Konzentration von 0,1 M als Verdünnungsmittel bevorzugt. Dies stimmt sehr gut mit Untersuchungen von Schleich et al. [81] überein, wo ebenfalls 0,1 M NaOH für eine Germaniumlösung von 500 $\mu\text{g/L}$ die besten Ergebnisse zeigte. Es wurde auch der Einsatz von höheren Konzentrationen von 0,5 M NaOH durch Mino et al. [71] empfohlen, wobei jedoch kein zusätzlicher Modifier, wie $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ angewendet wurde. Dies führte zwar ebenfalls zu einer deutlichen Signalsteigerung, belastet aber das Ofensystem der AAS sehr stark. Die einzubringende Salzfracht erhöht sich deutlich, wodurch bei der Messung mit 0,5 M NaOH eine größere Streustrahlung in den durchgeführten Analysen detektiert wurde. Es kommt außerdem es zu starken Ablagerungen von NaOH außerhalb der Heizzone (salzartiger Rückstand), was eine verstärkte Reinigung und damit kürzere Messzyklen zur Folge hat. Mit der Signalerniedrigung bei 0,5 M NaOH auf $I = 0,1551$ zeigten sich diese negativen Effekte der erhöhten Salzfracht im angewendeten AAS-System bereits deutlich. Trotzdem sollte insgesamt auf den NaOH-Zusatz nicht verzichtet werden, da sich gerade germaniumhaltige Lösungen mit diesem Zusatz über die Bildung von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ gut in wässrigen Systemen über längere Standzeiten stabilisieren lassen. [83] Werden jetzt Mischungen aus NaOH/HCl und NaOH/ H_2SO_4 analysiert, so müssen die positiven (Na^+) und negativen Elementbeiträge (Cl^- bzw. SO_4^{2-}) gegeneinander abgewogen werden, um noch eine stabile Germaniumanalytik zu gewährleisten. Dazu wurde eine Germaniumkonzentration von 100 $\mu\text{g/L}$ mit verschiedenen Mischverhältnissen von NaOH und gegensätzlicher Säurekonzentration vorgelegt und analysiert (Abbildung 7 und Abbildung 8).

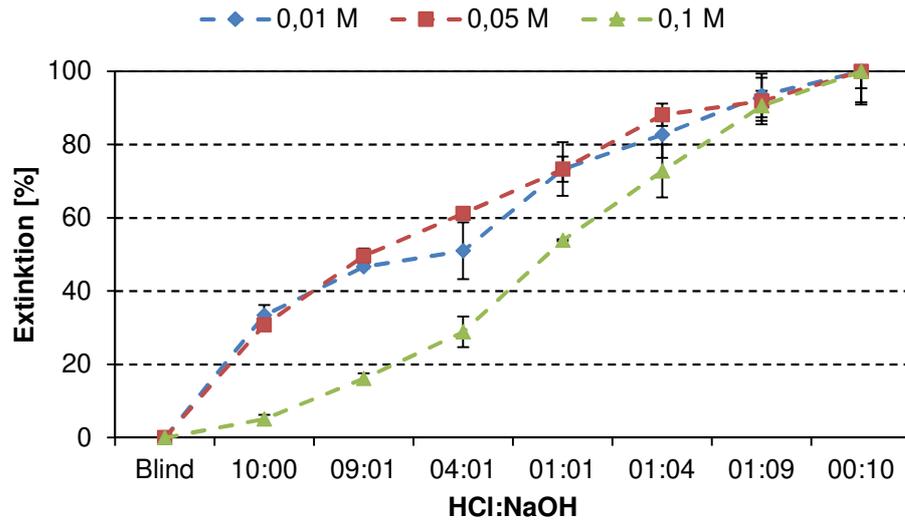


Abbildung 7: Einfluss von NaOH (0,1 M) und HCl (0,01, 0,05, 0,1 M)-Mischverhältnissen auf eine 100 µg/L Ge-Standardlösung, Probenvolumen: 20 µL, Matrixmodifizier: 5 µL 0,1 % Pd/0,05 % Mg, n = 3

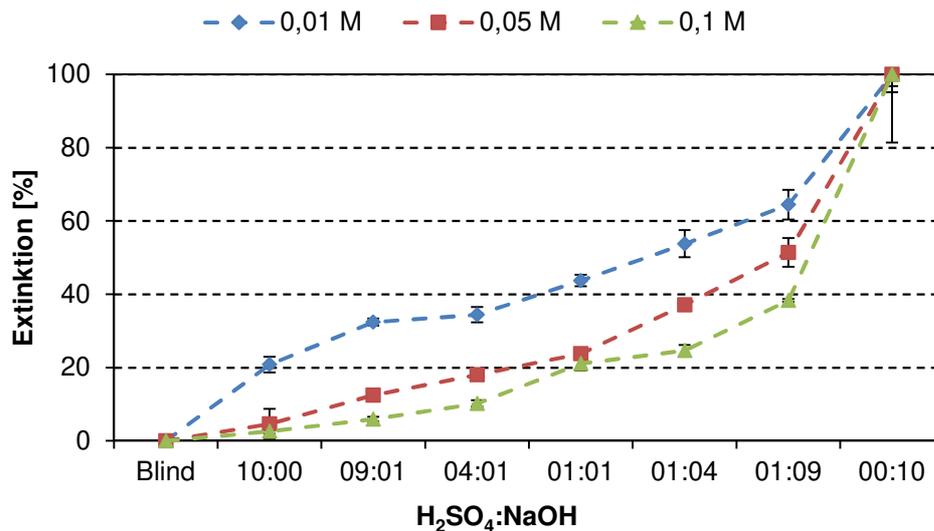


Abbildung 8: Einfluss von NaOH (0,1 M) und H₂SO₄ (0,01, 0,05, 0,1 M)-Mischverhältnissen auf eine 100 µg/L Ge-Standardlösung, Probenvolumen: 20 µL, Matrixmodifizier: 5 µL 0,1 % Pd/0,05 % Mg, n = 3

Trotz hinzugegebenem Matrixmodifizier zu den Germaniumlösungen kommt es durch HCl (- 70 %) und H₂SO₄ (- 90 %) zu erheblichen Signalverlusten. Bei Steigerung des NaOH-Anteils konnte bei beiden die Signalstärke deutlich erhöht werden. Für HCl ist ab einer 5-fachen Verdünnung ca. 80 – 90 % Signalstärke in HCl-Lösungen < 0,05 M regenerierbar und kann somit durch entsprechend hohe Verdünnungen der Messlösungen ausgeglichen werden. Hingegen konnte bei H₂SO₄ selbst bei einer 10-fachen Verdünnung nur etwa 50 % Signalstärke reproduziert werden. Damit ist die

Anwesenheit von SO_4^{2-} stets zu vermeiden, bzw. es sind andere Probenvorbereitungen zu treffen. Eine Möglichkeit ist die vorherige Sulfatfällung aus entsprechenden Messlösungen, was mit einem Zusatz an $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ erfolgen kann (Abbildung 9). Dabei bildet sich BaSO_4 , was durch Filtration der Analysenlösung separiert wird. Ein weiterer positiver Effekt ist die Stabilisierung des Germaniums durch das Bariumkation, wo ähnlich wie beim Natrium Germanate gebildet werden. [79]

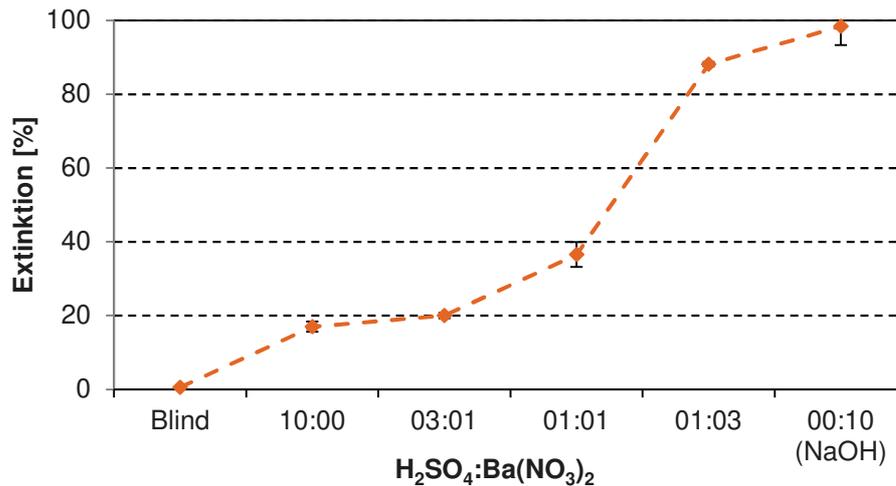


Abbildung 9: Einfluss von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 M) für Messlösungen von H_2SO_4 (0,05 M) mit 100 $\mu\text{g/L}$ Ge auf das AAS-Signal, Probenvolumen: 20 μL , Matrixmodifizier: 5 μL 0,1 % Pd/0,05 % Mg, n = 3

Der Zusatz von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zeigte wie gewünscht eine deutliche Signalerhöhung ab einer 4-fachen Verdünnung auf 90 % in Bezug auf das Germaniumsignal in 0,1 M NaOH. Damit können sulfathaltige Proben zuverlässig auf Germanium analysiert werden, was vorher undenkbar war. Die weitere Möglichkeit zur Analyse mittels Standardadditionsverfahren soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, wobei zu einer germaniumhaltigen Lösung eine definierte Germaniummenge hinzupipettiert wird, um die Einflüsse der Probenmatrix auf das Messsignal zu berücksichtigen. Da die Effekte der Matrixkomponenten auf Germanium stark konzentrationsabhängig sind und sich bei steigender Germaniumkonzentration dieser Effekt verlor, konnte keine reproduzierbare Konzentrationskorrelation erzielt werden und ist damit nicht weiter betrachtet worden.

Der Durchgang einer Strahlung durch ein Medium folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz, was in einem definierten Konzentrationsbereich bevorzugt linear ausgewertet werden kann (Gleichung 4).

$$E(l) = \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 4})$$

Für den Systemabgleich ist für die zu erwartenden Konzentrationen an Germanium im Spurenbereich ($\mu\text{g/L}$) eine Kalibrierreihe von 10 – 500 $\mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ für das vorhandene Messsystem der GF-AAS durchgeführt worden (Abbildung 10).

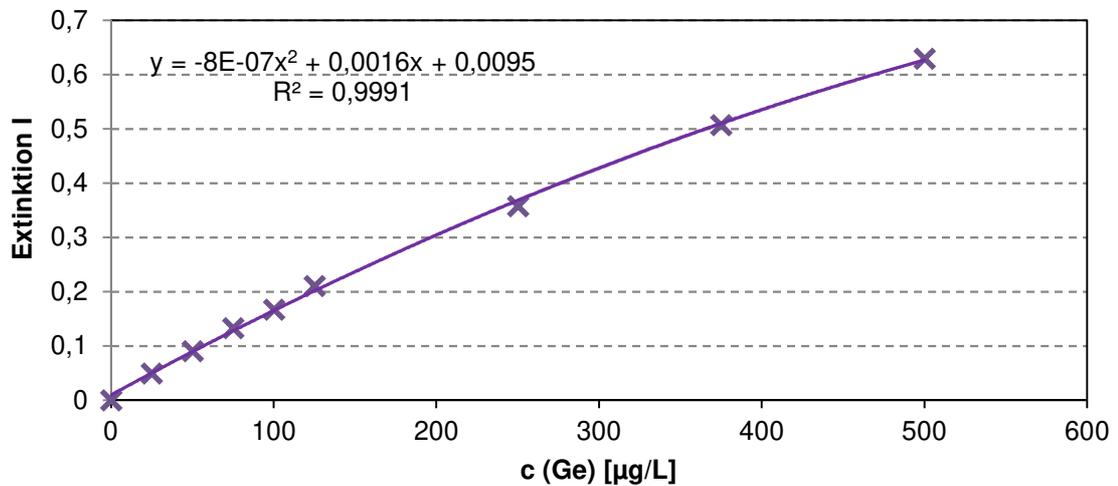


Abbildung 10: Kalibrierfunktion der GF-AAS für Ge-Standardlösung in 0,1 M NaOH von $c_{\text{Ge}} = 10 - 500 \mu\text{g/L}$

Die Messpunkte zeigen ein leichtes Abflachen der Kalibrierung ab ca. 250 $\mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$, was jedoch durch Anpassung der Kalibrierfunktion auf polynomisch 2. Grades weiterhin eine sehr gute Genauigkeit ($R^2=0,9991$) lieferte. Für die Probenanalysen wurde jedoch ein eingeschränkter Kalibrierbereich $\leq 250 \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ bevorzugt, um die lineare Anpassung mit einer Genauigkeit von $R^2 \geq 0,9990$ reproduzierbar nutzen zu können. Die NWG betrug dabei $\leq 10 \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ und die BG $\approx 30 \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$. Die Quantifizierungsgrenzen sind stark vom Alter des verwendeten Graphitofeneinsatzes abhängig, da sich bei fortschreitender Nutzungsdauer die Standardabweichung schnell vergrößern kann und waren somit vor jedem Messtag neu bestimmt worden.

Die für den Spurenbereich entwickelte Quantifizierung soll unter anderem den Germaniumgehalt in Gärprodukten bestimmen können. Dabei bietet sich ein möglicher flüssiger Vollaufschluss an (sowohl feste als auch flüssige Proben), wo im Anschluss das Analysensystem flexibel gewählt werden kann (GF-AAS oder ICP-MS). Bei der direkten Analyse von Gärprodukten kann aufgrund organisch belasteter Lösungen nicht mit der ICP-MS gearbeitet werden, wie zum Beispiel Gärlösungen. Diese können aber komplett ohne Aufschluss mittels GF-AAS vermessen werden. Dabei beinhalten Gärlösungen eine hohe Fracht an organischen Verbindungen, wie extrazelluläre Proteinstrukturen (siehe auch Kapitel 2.3.4), welche ebenfalls Feinstpartikel in der „Lösung“ stabilisieren können. Würde die Probe kontinuierlich in das Plasma der ICP-

MS eingesprützt werden, käme es zu einer erheblichen Verschmutzung (Rußbildung) und somit zur Funktionsbeeinträchtigung oder sogar zum Erliegen des Plasmas. Bei der AAS wird die Abtrennung der organischen Matrix über das elektrothermische Heizen im Pyrolyseschritt ($T \leq 1.500 \text{ }^\circ\text{C}$) separat gesteuert, was eine weitestgehend störungsfreie Anregung des Analyten ermöglicht. Dies wurde überprüft, indem mit einer filtrierten Gärlösung (Spritzenfilter: $0,45 \text{ } \mu\text{m}$) in $0,1 \text{ M NaOH}$ verschiedene Verdünnungen für $100 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ das Messsignal aufgezeichnet wurde (Abbildung 11).

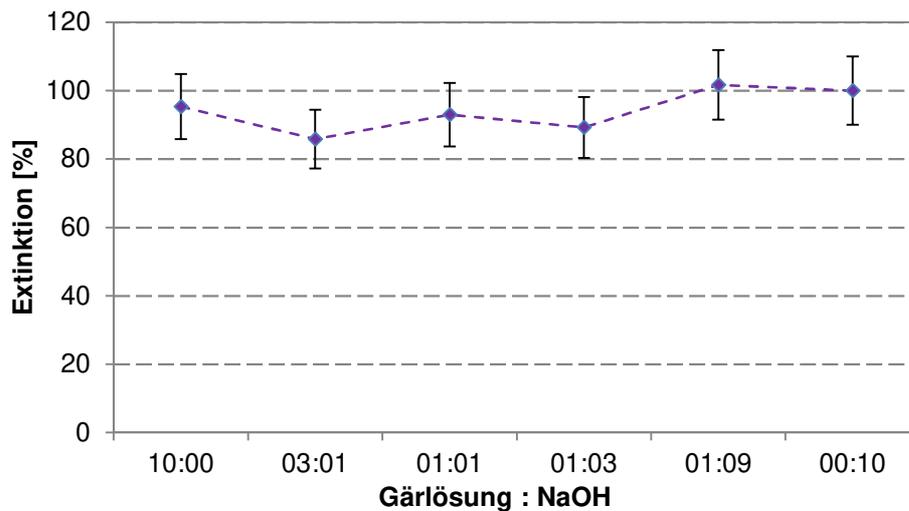


Abbildung 11: AAS-Signalstärke für eine Gärlösung in verschiedenen Verdünnungen einer $0,1 \text{ M NaOH}$, $c_{\text{Ge}} = 100 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$, $n = 3$, $\text{RSD} = 10 \%$, Modifier: $5 \text{ } \mu\text{L}$ $0,1 \%$ Pd/ $0,05 \%$ Mg

Für die Messanalytik der AAS ist kein wesentlicher Einfluss durch die organischen Verbindungen auf die Signalstärke festgestellt worden. Bei genauer Betrachtung der Signalausbildung gibt es aber schon Unterschiede zu standardisierten Kalibrierlösungen, was auf unterschiedliche Germaniumspezies auf der Ofenplattform hinweist (Abbildung 12).

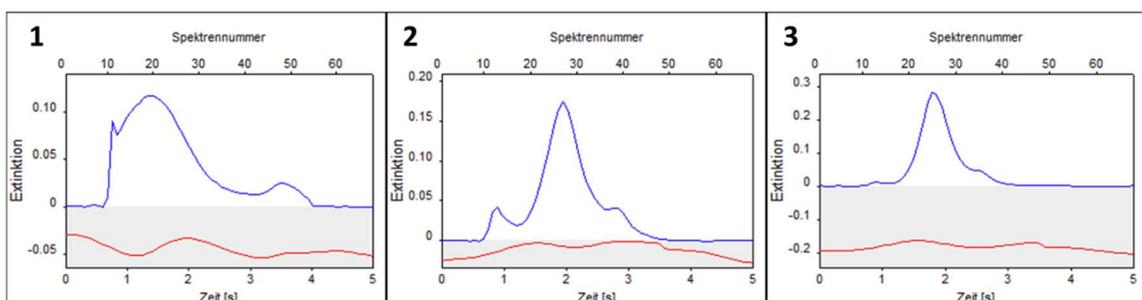


Abbildung 12: Zeitlicher Signalverlauf der Ge-Analyse mit Mischungen von Gärlösung und $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung, 1: reine Gärlösung; 2: Gärlösung/NaOH 1:1; 3: Gärlösung/NaOH 1:9, $c_{\text{Ge}} = 100 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$, $n = 3$, Modifier: $5 \text{ } \mu\text{L}$ $0,1 \%$ Pd/ $0,05 \%$ Mg

In Abbildung 12, Bild 1 verläuft die Detektion von Germanium in 3 unterschiedlichen Bereichen ab. Im Zeitfenster 0,5 – 1 s wird ein recht spitzes Messsignal vom Signal des 2. Bereiches 1 – 3 s überlagert. Dabei wird das spitze Signal dem nicht durch Modifier stabilisierten Germanium zugeschrieben (Kapitel 2.2.2, Abbildung 14), was auf eine inhomogene Durchmischung von Probe und Modifier hindeutet. Da die zwei Lösungen erst auf der Plattformoberfläche durch das Messsystem zusammenpipettiert werden, ist von einer schlechteren Durchmischung/Diffusion wegen der organischen Matrix auszugehen. Der anschließende Bereich 2 wird dem modifierstabilisierten Germanium zu geschrieben. Sehr ungewöhnlich ist die weitere Signalerhöhung zwischen 3 - 4 s Messzeit, was auf eine verzögerte Atomisierung in die Gasphase hindeutet. Bei der Pyrolyse sollte die gesamte Probenmatrix vom Analyt/Modifier-Gemisch von der Plattform entfernt werden. Dies erfolgt bei Kohlenwasserstoffen über die CO₂-Bildung in Gegenwart von O₂. Da jedoch nur O₂ aus der Umgebungsluft in das Messsystem eingetragen wurde, wird ein Teil des Kohlenstoffes während des Aufheizens verkocht und bleibt auf der Plattform liegen. Dies zeigte sich auch anhand von schwarzen Kohlenstoffresten an mehreren Stellen im Messsystem. Damit könnte die Freisetzung des Analyten durch eine darüberliegende Kohlenstoffschicht teilweise gehemmt sein, was sich in einer verzögerten Signaldetektion äußert. Je mehr NaOH-Lösung der Analysenprobe zugesetzt wird (Abbildung 12, Bild 2: 1:1, Bild 3: 1:9), desto stärker reduzieren sich diese Effekte, wodurch für stark organisch belastete Lösungen eine Mindestverdünnung von 1:9 in folgenden Analysen präferiert wurde.

2.2.2 Anpassung der Feststoffanalytik für die GF-AAS

Die Graphitrohrentechnik ist auch für Feststoffe direkt nutzbar und liefert sehr hohe Empfindlichkeiten (Absolutmasse: wenige ng), ohne einen Vollaufschluss durchführen zu müssen. [84] Diese Messmethode war bereits seit den 1970-er Jahren bekannt und wurde ausschließlich für die Spurenanalyse von Kohle verwendet. Im Feststoffsystem ist der Grundaufbau gleich der Graphitrohrtechnik für Flüssigkeiten und nur durch Ankopplung eines Feststoffprobengebers sofort einsatzbereit. Die Probeneinwaage beträgt weniger als 1 mg und muss manuell vom Anwender eingewogen werden. Der Rest erfolgt vollautomatisiert vom Messgerät. Durch die kleine Einwaage bestehen hohe Anforderungen an die zu messende Probe, was den Mahlgrad (analysenfein: < 63 µm) betrifft und einer guten Homogenität bedarf. Die Probenart kann dabei sowohl anorganisch als auch organischer Natur sein, um zielsicher einzelne Elemente zu analysieren. Die Kalibrierung des Analyten erfolgt meist mit Flüssigkalibrierung aus

Standardlösungen, die vom System vollautomatisiert durchgeführt wird. Aufgrund von steigendem Umweltbewusstsein im 21. Jahrhundert geriet vor allem die Umweltanalytik in den Fokus bei Feststoffuntersuchungen, wobei gerade die Schwermetallanalyse zu nennen ist. Elemente wie Chrom, Arsen, Cadmium, Blei konnten mittels Feststoff-AAS in verschiedenen Gemüsesorten, Tieren, kosmetischen bzw. medizinischen Produkten, Düngemitteln oder auch Aschen/Stäuben von Abgasen quantifiziert werden. [85–90] Neben Schadstoffen wurden auch Wertmetalle, wie Rhodium, Platin, Palladium, aus alten Automobilkatalysatoren und Abgasen quantifiziert. [91,92] Es sind auch Hauptmetalle, wie Eisen und Nickel, in Pflanzen untersucht worden, die wie im Abschnitt 2.1 beschrieben bereits Anwendung im Phytomining finden. [93] Zusätzlich können auch nichtmetallische Elemente quantifiziert werden, wie zum Beispiel Schwefel und Phosphor, die meist über eine kohlenstoffbasierte Molekülbindung ein Signal ergeben. [94–96] Für Germanium hingegen gibt es noch keine Veröffentlichungen zur direkten Anwendung der Feststoff-AAS. Daher ist zu Beginn überprüft worden, ob die Systemparameter der Flüssigkeitsanalytik auf die Feststoffmessung übertragbar sind. Dazu wurde eine laborinterne Referenzbiomasse verwendet, die einen Germaniumanteil von $4,20 \pm 0,22 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ ($n = 10$, ICP-MS) besitzt. Besonders wichtig sind die Pyrolyse (Matrixabtrennung der Biomasse) und die Atomisierung des Analyten, die mit folgendem Temperaturprogramm untersucht wurden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ofenprogramm für die Biomasseanalytik, $\lambda_{\text{Ge}} = 265,12 \text{ nm}$

Nr.	Schritt	T [°C]	T(Rampe) [°C/s]	t(Halte) [s]
1	Trocknung	110-140	5	30/45/45
2	Pyrolyse 1	350	50	20
3	Pyrolyse 2	300-1.000 1.100-2.000	300	10-60
4	Atomisierung	2.350-2.650	1.200-1.400	8
5	Spülen	2.800	100	5

Zur Untersuchung des Germaniumsignals wurden Messungen mit und ohne Matrixmodifizier ($V = 20 \mu\text{L}$; $0,2 \text{ \% Pd}(\text{NO}_3)_2 / 0,1 \text{ \% Mg}(\text{NO}_3)_2$) durchgeführt und die Ergebnisse gegenübergestellt (Abbildung 13, siehe auch Anhang 3).

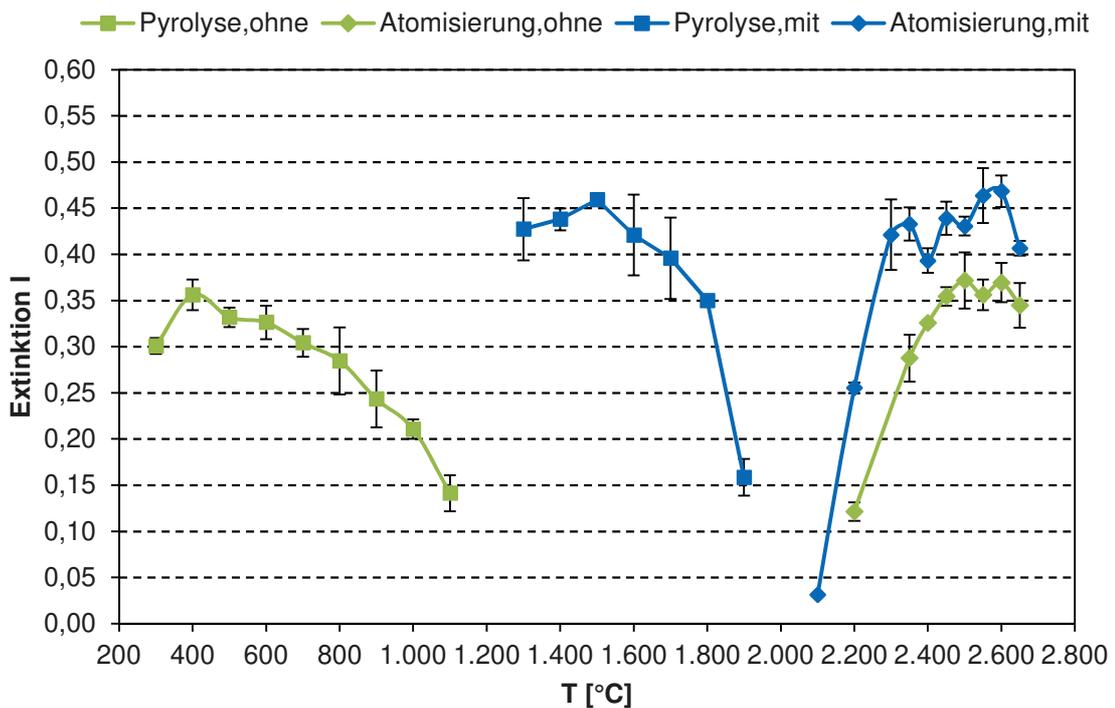


Abbildung 13: Optimierung der Pyrolyse- und Atomisierungstemperatur für eine laborinterne Ge-Biomassereferenz, Ofenprogramm: siehe Tabelle 3; Zusatz: $t(\text{Pyrolyse } 2) = 30 \text{ s}$, $\Delta T (\text{Atomisierung}) = 1.200 \text{ K/s}$

Die Messungen mit Matrixmodifizier zeigten stets höhere Signalintensitäten als ohne. Dies wirkt sich positiv auf die Quantifizierung von Germanium aus. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird verbessert, was die Nachweisgrenze deutlich senkt. Während ohne Modifizier für die Pyrolyse (Entfernung störender Matrixbestandteile) nur bis maximal

400 °C zusätzliche Analytverluste vermieden werden konnten, ist die Pyrolyse mit Modifizier ohne Analytverlust bis 1.500 °C durchführbar, was mögliche Einflüsse von Störstoffen weiter minimiert. Wird die Temperatur weiter erhöht, so sinkt auch hier das Messsignal deutlich ab, was auf einen zunehmenden Verlust an Germanium über die Gasphase hindeutet. In der Literatur wird 1.400 – 1.500 °C als Optimum der Pyrolysetemperatur für die Flüssigkeitsanalytik mit Pd/Mg-Modifizier angegeben, wobei für Feststoffe mit 1.500 °C die obere Temperatur zur Pyrolyse empfohlen wird. [67,82] Das Atomisierungsoptimum liegt mit/ohne Modifizier im gleichen Temperaturbereich bei ca. 2.500 °C, was sich nicht von der Flüssiganalytik unterscheidet und damit beibehalten werden kann. Ist die Temperatur niedriger, so wird der Analyt nicht vollständig atomisiert, und es kommt zu Signalverlusten. Eine deutliche Erhöhung der Atomisierungstemperatur zeigt keine Steigerung des Messsignales, beansprucht aber die Ofenteile thermisch immer stärker, was zu erhöhtem Materialverschleiß führt und vermieden werden sollte. Bei der Signalaufzeichnung wurde außerdem deutlich, dass der zugegebenen Menge an Modifizier eine zentrale Rolle zukommt. Dies zeigt sich in der Ausprägung des Signales über die Messzeit bei variierenden Modifiziermengen (Abbildung 14).

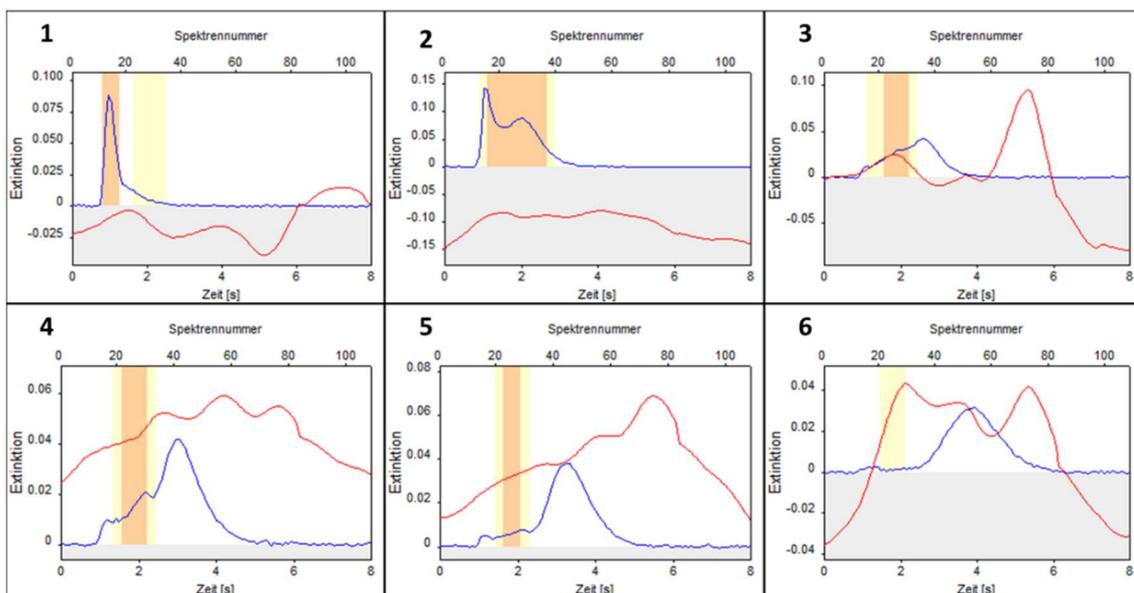


Abbildung 14: AAS-Messsignalausprägung (blau) bei steigender Modifizierzugabe zur Biomasse; Streustrahlung (rot); 1: ohne Modifizier; 2: 5 μ L 0,1 % Pd/ 0,05 % Mg; 3: 10 μ L 0,1 % Pd/ 0,05 % Mg; 4: 15 μ L 0,1 % Pd/ 0,05 % Mg; 5: 20 μ L 0,1 % Pd/ 0,05 % Mg; 6: 20 μ L 0,2 % Pd/ 0,1 % Mg

Wird kein Modifizier zugegeben, so ist das Messsignal sehr spitz und wird bereits nach 1 s Messzeit detektiert. Das Erreichen der gewünschten Zieltemperatur in der

Atomisierung dauert ebenfalls etwa 1 s bei $\Delta T = 1.200 \text{ K/s}$ und überlappt damit vollständig mit dem erhaltenen Messsignal. Dies wird dem nicht stabilisierten Germanium zugeordnet, was sehr leicht verflüchtigt und bereits während der Aufheizphase aus dem Messraum teils undetektiert ausgetragen wird. Dadurch sind niedrigere Signalintensitäten bei der Analyse ohne Modifier zu erklären. Wird die Modifiziermenge jetzt sukzessiv erhöht, so bilden sich zunehmend intermetallische Verbindungen auf der Plattform aus, die bei der Atomisierung langsamer freigesetzt werden und sich als Messsignal bei ca. 3 s detektieren lässt. Mit steigender Modifiziermenge verschiebt sich die Signalausprägung zur stabilisierten Germaniumspezies. Damit die nicht stabilisierte Germaniumspezies im Messsignal vollständig verschwindet, musste zu einer Feststoffprobe von 0,1 – 0,2 mg Einwaage 20 μL des Matrixmodifiers (0,2 % Pd/ 0,1 % Mg) zugesetzt werden, was im Vergleich zur Flüssigkeitsanalytik einen wesentlich größeren Anteil ausmacht. Dort wurde für 20 μL Probe nur 5 μL einer 0,1 % Pd/0,05 % Mg-Lösung benötigt, um das Germanium vollständig zu stabilisieren. Bei der Dosierung wird die Einwirkzeit des Modifiers in die Feststoffprobe noch eine wesentliche Rolle spielen, die jedoch durch das installierte AAS-System nicht variiert werden konnte und für zukünftige Optimierungen noch in Betracht gezogen werden sollte.

Nach erfolgter Einstellung von Modifiziermenge und Ofenprogramm (Pyrolyse und Atomisierung) wurde das System auf verschiedene Biomassen getestet und geprüft, in welchem Konzentrationsbereich sich ein linearer Zusammenhang für eine mögliche Quantifizierung ergibt (Abbildung 15, siehe auch Anhang 4). Hierfür sind unterschiedliche Pflanzenproben von Rohrglanzgras, Hafer und Raps variierender Germaniumkonzentration (Vergleichsanalytik: ICP-MS) verwendet worden. Die Biomassen stammten aus dem Gewächshausanbau der AG Biologie der TU Bergakademie Freiberg und wurden analysenfein gemahlen.

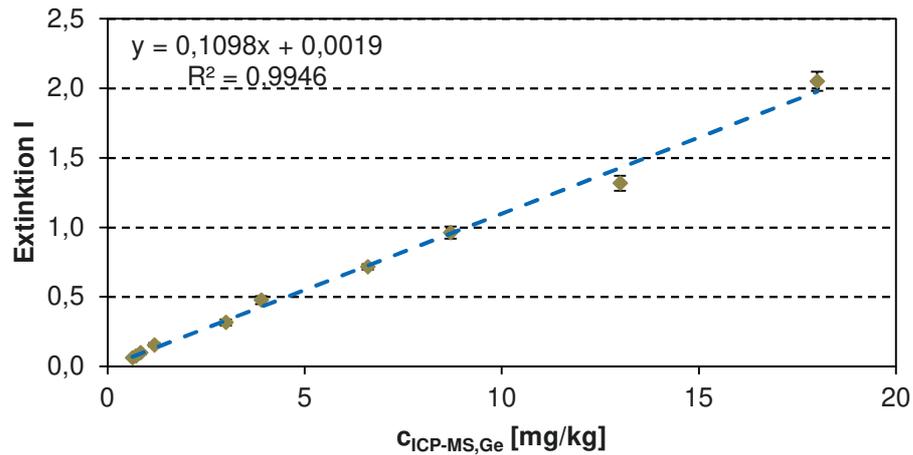


Abbildung 15: Normiertes AAS-Signal für 1 mg Probe von verschiedenen Pflanzenarten bis zu einer Konzentration von 18 mg/kg_{TS}, $\lambda_{\text{Ge}} = 265,12 \text{ nm}$, $n = 3$

Im untersuchten Bereich konnte eine gute Linearität und hohe Präzision ($\text{RSD} \leq 10 \%$) der gemessenen Pflanzenproben von 0,5 – 18 mg/kg_{TS} erzielt werden. Es gab dabei keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Pflanzenarten. Sowohl beim detektierten Signalverlauf als auch dem Verhalten der Proben während dem Aufheizen wurden keine Störungen beobachtet. Mit diesem Ergebnis ist eine Kalibrierung aus zertifizierten Feststoffen für das AAS-System denkbar. Zunächst wurde überlegt, eine zertifizierte germaniumhaltige Biomasseprobe zu nutzen, die über verschiedene Einwaagen variierende Germaniummengen im Messsystem abbildet. Dies beeinflusst aber die Signalausprägung sehr stark. Die Modifiziermenge ist auf eine Einwaage von 0,1 – 0,2 mg optimiert worden und müsste so ständig angepasst werden, um eine ausreichende Benetzung mit der Probe zu gewährleisten. Ebenfalls erhöht sich bei größeren Einwaagen die gesamte Elementfracht im Ofensystem, was zu erhöhten Querempfindlichkeiten und verstärkter Streustrahlung führt, wodurch die Messunsicherheit steigt. Soll die Einwaage konstant gehalten werden, könnte eine Probenteilung der einen zertifizierten Probe erhöhten Germaniumgehaltes mit hochreinem Kohlenstoff oder eine Kalibrierung mit zertifizierten Standards unterschiedlicher Germaniumkonzentrationen durchgeführt werden. Bisher gibt es jedoch nur wenige zertifizierte Germaniumproben käuflich zu erwerben. Gerade solche Biomassen (Gehalt $> 0,1 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$) sind auf dem Markt noch nicht erhältlich, wodurch höchstens die Kalibrierung mit zertifizierten Bodenmaterialien in Frage kommt, wie zum Beispiel zwei Bodenproben von NovaChimica (Italien) mit 3,2 und 1,6 mg_{Ge}/kg. Die eleganteste Lösung ist die eingangs erwähnte Kalibrierung mit Flüssiglösungen, die sehr schnell und unkompliziert über eine Standardlösung gemessen werden kann. Dazu

wurde eine Kalibrierreihe von Germaniumstandards in 0,1 M NaOH mit 5 μL Modifizierzusatz (0,1 % Pd/ 0,05 % Mg) mit den Signalintensitäten aus der ermittelten Feststoffbestimmung in Abbildung 15 verglichen (Abbildung 16, siehe auch Anhang 5).

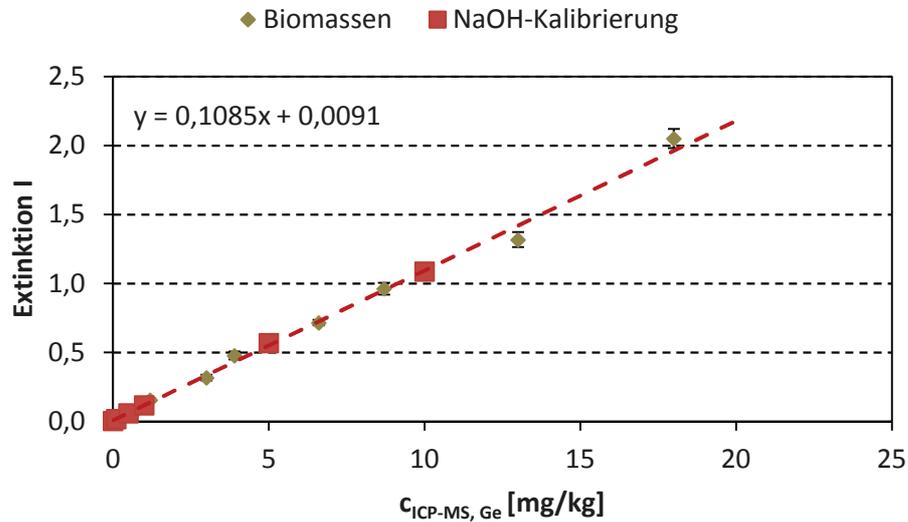


Abbildung 16: Messwerte von Biomassen unterschiedlicher Ge-Gehalte (blau) mit der Kalibrierfunktion aus einer Ge-Standardlösung in 0,1 M NaOH (rot) auf eine Feststoffprobeneinwaage von 1 mg normiert; $\lambda = 265,12 \text{ nm}$, $n = 3$

Die Anstiege der Kalibrierfunktionen von Abbildung 15 ($m = 0,1098$) und Abbildung 16 ($m = 0,1085$) stimmen im untersuchten Bereich zu 99 % überein, wodurch für die Bestimmung unbekannter Germaniumgehalte in Feststoffen eine Flüssigkalibrierung angewendet werden kann. Dies ist bis zu einer Germaniumkonzentration von ca. $20 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ unter der vorgestellten Messanordnung mit einer Genauigkeit von $\geq 95 \%$ linear durchführbar. Sollen größere Mengen als $20 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ im Feststoff gemessen werden, so eignet sich die empfindlichste Messwellenlänge von $\lambda = 265,12 \text{ nm}$ nicht mehr, da bei höheren Gehalten die Standardabweichung immer größer wird und gleichzeitig die Kalibrierung den linearen Bereich verlässt (Lambert-Beer'sches Gesetz). Um dies auszugleichen können unempfindlichere Elementlinien zur weiteren Messung höherer Gehalte genutzt werden, wie die Linien $259,25 \text{ nm}$ (59 % relative Empfindlichkeit) und $303,91 \text{ nm}$ (8 % relative Empfindlichkeit). Aufbauend auf der Kalibrierung aus flüssigen Germaniumstandards sind in Tabelle 4 geeignete Messbereiche höherer Germaniumkonzentrationen ermittelt worden.

Tabelle 4: Zusammenfassung messbarer Elementwellenlängen für die Ge-Analytik mittels Feststoff-AAS, n = 3

λ [nm]	Relative Empfindlichkeit [%]	Messbereich [ng]	c_{Ge} [mg/kg _{TS}]	Kalibrierung R^2 linear
265,12	100	0,1-2,5	1-25	0,995
259,25	59	0,6-12,0	6-120	0,999
303,91	8	6,0-36,0	60-360	0,998

Mit den Untersuchungen konnte ein sehr großer Konzentrationsbereich von 1 – 360 mg_{Ge}/kg_{TS} zuverlässig abgedeckt werden. Die Detektion < 1 mg_{Ge}/kg_{TS} ist möglich, jedoch stark von der beinhaltenden Probenmatrix abhängig. Das System gibt mit der Kalibrierung aus Standardlösungen zwar eine Bestimmungsgrenze bis 0,1 mg_{Ge}/kg_{TS} an, aber erhöhtes Rauschen durch die Matrixbestandteile erschweren eine Quantifizierung unterhalb von 1 mg_{Ge}/kg_{TS} (Abbildung 17).

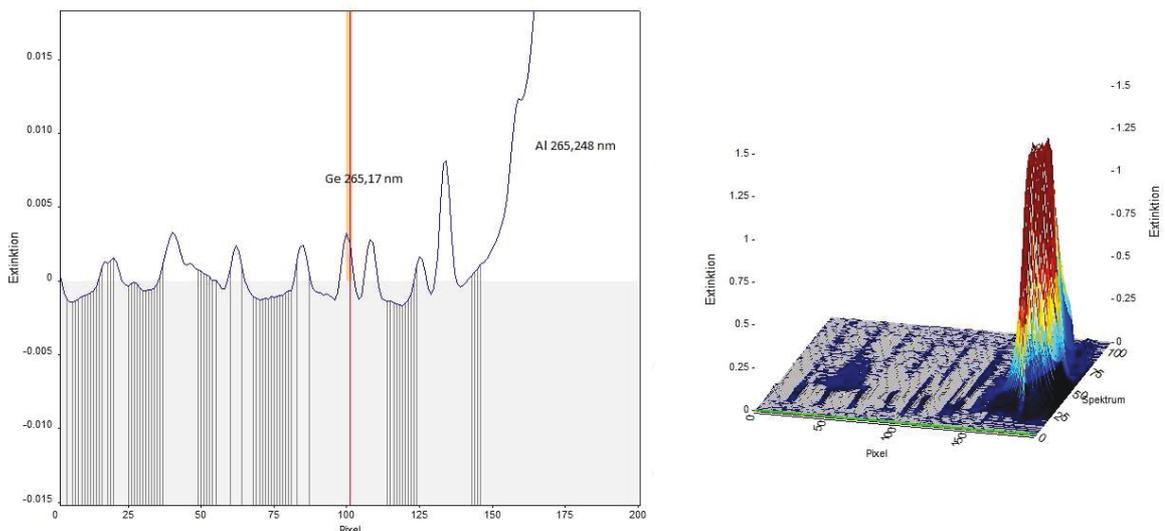


Abbildung 17: a) Signalaufzeichnung für eine Feststoffprobe $c_{Ge,absol.} = 0,5$ ng, blau-Signallinie, grau-Basislinie; b) 3D-Plot der Feststoffprobe

Dabei sind zum Beispiel größere Mengen an Al ($\lambda = 265,248$ nm, relative Empfindlichkeit: 3,2 %) und ein uneinheitlicher Signalverlauf für eine Fehlsetzung der Basislinie (senkrechte graue Striche) verantwortlich, die vom System zur Quantifizierung herangezogen wird. Im gezeigten Fall wird die Linie zu tief angesetzt, was eine Überbestimmung des Signales zur Folge hat. Die Berechnung erfolgt weiterhin über eine

Korrelation des Signal-Rausch-Verhältnisses, wo das abgebildete Germaniumsignal neben den Störsignalen im Messfenster fast verschwindet. Die dargestellte Messprobe würde mit den gemessenen Intensitäten eine Germaniumkonzentration von 0,5 mg/kg_{TS} aufweisen, welche jedoch mit großer Messunsicherheit zu betrachten ist. Ein Vergleich mit einer zertifizierten Bodenprobe ($c = 3,20 \pm 0,40 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$) ergab für die GF-AAS einen Wert von $2,85 \pm 0,26 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ($n = 4$) und für die ICP-MS einen Wert von $2,88 \pm 0,21 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ($n = 3$). Beide Messmethoden zeigen exakt das gleiche Ergebnis, was jedoch um 10 % vom zertifizierten Wert abweicht, aber in Bezug auf den Gesamtprobegehalt (bezogen auf 1 kg Probe) als vernachlässigbar klein betrachtet werden kann.

Zur weiteren Validierung der Feststoffanalytik der AAS wurden neben Pflanzenproben auch Aschen und getrocknete Gärreste analysiert und mit den Werten einer vergleichbaren, zuverlässigen Analysenmethode, der ICP-MS, verglichen (Tabelle 5, siehe auch Anhang 6).

Tabelle 5: Ge-Bestimmung von Biomassefolgeprodukten mittels Feststoff-GF-AAS und ICP-MS (n=3)

Probenname	c_{Ge} (GF-AAS) [mg/kg]	c_{Ge} (ICP-MS) [mg/kg]
Gärrest 1	7,38 ± 1,25	9,23 ± 2,16
Gärrest 2	20,32 ± 1,47	21,52 ± 0,60
Rohrglanzgras	15,66 ± 2,30	12,46 ± 0,12
Mais, Blätter	4,86 ± 0,35	3,20 ± 0,15
Pflanzenasche 1	147,17 ± 13,81	130,62 ± 8,51
Pflanzenasche 2	284,89 ± 34,42	305,47 ± 45,78

Die ermittelten Konzentrationen von GF-AAS und ICP-MS stimmen hinreichend gut überein (Übereinstimmung 70 – 99 %). Der relative Standardfehler lag bei beiden Methoden um die 10 %, was für eine gute Reproduzierbarkeit beider Methoden spricht. Die Analyse von Maisblättern ergab hier den größten Unterschied zwischen beiden Messsystemen (GF-AAS: $4,86 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$, ICP-MS: $3,20 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$). Die prozentuale Abweichung lag daher bei 35 %, was neben einer Absolutdifferenz von 1,6 mg, vergleichsweise hoch erscheint. Welche Analysenmethode dabei vielleicht den „genaueren“ Wert lieferte, konnte nicht zuverlässig eingeschätzt werden. Große

Messunsicherheit ergibt sich meist aus der unterschiedlichen Probenvorbereitung, wo gerade für die ICP-MS Messungen ein quantitativer Aufschluss notwendig ist. Zusätzlich sind verschieden auftretende Elementinterferenzen, wie zum Beispiel $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ für ^{72}Ge oder $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}$ für ^{74}Ge bei der MS-Messung von komplexen Matrizen zu berücksichtigen. [97] Für die GF-AAS treten besonders Analytverluste über die thermische Pyrolyse auf. Durch die Bildung von flüchtigen Germaniumverbindungen kommt es zur ungewollten Freisetzung von Germanium. Gleichzeitig führt eine große Anzahl von stabilen Nebenelementen bei der Pyrolyse ($T = 1.500\text{ °C}$), zu einer überlagerten Freisetzung im Atomisierungsschritt ($T > 2000\text{ °C}$). Diese absorbieren bzw. streuen die Strahlenenergie verstärkt, was zum Energieverlust und folglich zum Messfehler des Systems führt. Diese Faktoren gewinnen vor allem in der Spurenanalytik, bei so schon kleinen Analytgehalten, besonders an Einfluss. Die Bestimmung mit mehreren Analysenmethoden gepaart mit einer sehr hohen Wiederholungszahl der Messungen wird die Genauigkeit des Ergebnisses weiter erhöhen (Ringversuche), was gerade auch in der Auftragsanalytik in den Maßnahmen zur Qualitätssicherung Ausdruck findet. Sollen Messwerte zwischen verschiedenen Proben verglichen werden, so sollte jedoch die Auswertung innerhalb einer gewählten Messmethode erfolgen, um den systematischen Fehler konstant zu halten.

2.2.3 Germaniumgehalte von weiteren Naturstoffen

Aktuelle Germaniumgehalte in Böden, Biomassen und Landwirtschaftsprodukten, wie Gülle oder Gärresten, sind im regionalen Freiburger Raum sehr wenig bekannt. Die Entdeckung von Germanium 1886 in der Grube Himmelfürst im Silbererz Argyrodit Ag_8GeS_6 (Ge-Anteil: 7 %) weckt jedoch Hoffnung, noch mehr Germanium in der Region vorzufinden. Diese könnten einer innovativen Gewinnungstechnologie mit integrierter Biogasfermentation zugeführt werden. Das gefundene Silbererz gehört zu den Freiburger Gangerzlagern von hauptsächlich Bleiglanz (PbS) und Zinkblende (ZnS), wo auch bekanntermaßen Germanium in solchen Zink- oder Bleierzen eingebaut werden kann. [98] Mit der Neubewertung der Potentiale sächsischer Erzlagern durch die Staatsregierung von 2008 und 2015 werden Anhaltspunkte gegeben, dass im Erzgebirge, unter anderem im Zentralteil Freiberg, dem Geyrischen Wald, Altenberg Umbono oder auch in Zinnwald-Nord, Ge als Bodenschatz vorhanden sein könnte. [99–101] Dazu sind jedoch bisher keine konkreten Zahlen für Germanium als Spurenelement veröffentlicht worden. Wesentlich konkretere Angaben über Germaniumgehalte oberflächennaher Bodenhorizonte kommen von der Freiburger Forschergruppe Wiche et al. [13,102], wo Gehalte in Stichproben verschiedener Landschaftsböden des

Freiberger Raumes eine Konzentration von 1 – 5 mg_{Ge}/kg_{TS} ergeben haben. Diese Konzentrationen entsprechen dem weltweiten Mittelwert in der Erdkruste und liegen weit weg von den Spitzengehalten mineralischer Germaniumerze von bis zu 8 Gew.-%, wie im Germanit oder Renierit. Germanium kommt konzentriert in der Natur meist mineralisch gebunden vor, wodurch für die Suche nach geeigneten Ausgangsmaterialien zum Phytomining nach natürlichen oder auch anthropogenen Sekundärquellen zu suchen ist. Aufbauend auf diesen Ergebnissen zu Naturböden im Freiberger Raum und Sachsens wurden stichprobenartig noch andere Haldenmaterialien, Sedimente und Schlacken regionaler Sekundärquellen untersucht. Diese kommen im Vergleich zu Naturböden höchstwahrscheinlich eher für eine Germaniumgewinnung in Frage (Abbildung 18).



Abbildung 18: Ausgewählte Standorte für Gesteinsproben historischer Bergbauhalden im Erzgebirge und Freiberger Raum

Die Germaniumgehalte zu den Fundorten sind nachfolgend aufgelistet (Tabelle 6):

Tabelle 6: Ge-Gehalte aus regionalen Bergbaurückständen ausgewählter Standorte, Messmethode: GF-AAS (n=3)

Probenname	c_{Ge} [mg/kg]
Haldenmaterial, Tiefenbach-Altenberg (Rückstand Flotation)	2,86 ± 0,16
Haldenmaterial, Ehrenfriedersdorf	< NWG
Haldenmaterial, Davidschacht-Freiberg	< NWG
Sediment, Roter Graben-Freiberg	< NWG
Feldacker, Junger Himmelsfürst, Nr. 258	1,23 ± 0,22
Abhang, Junger Himmelsfürst, Nr. 258	1,07 ± 0,05
Haldenfuss, Junger Himmelsfürst, Nr. 258	1,35 ± 0,49
Haldenfuss, Frankenschacht, Himmelsfürst	1,12 ± 0,29
Haldenabhang (1), Freiburger Mulde (Muldenhütten)	4,44 ± 0,69
Haldenabhang (2), Freiburger Mulde (Muldenhütten)	1,37 ± 0,24

In den Bereichen des erstmaligen Fundes von Germanium in Himmelsfürst wurden mittlere Gehalte $\approx 1 - 2 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ bestimmt. In weiteren Haldenmaterialien aus Ehrenfriedersdorf und Zentral-Freiberg ist sogar gar kein Germanium nachgewiesen worden. Lediglich das aufgearbeitete Haldenmaterial von Altenberg ($2,86 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$) und eine zufällig ausgewählte Sedimentprobe von einem freiliegenden Haldenabschnitt an der Freiburger Mulde ($4,44 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{TS}}$) zeigten leicht erhöhte Konzentrationen. Dabei konnte innerhalb eines Fundortbereiches, wie am Haldenabhang der Freiberg Mulde der erhöhte Germaniumanteil nicht flächendeckend bestätigt werden. Dies zeigt die Dispersität von Germanium, wonach weitere Forschung notwendig ist, verfügbare Germaniumquellen zu erschließen.

Neben den Bodenhorizonten sind auch verschiedene natürliche Stoffkreisläufe (Wasserkreislauf, Nahrungsketten) oder industriell erzeugte Produktionsketten (z. B. Metallverarbeitung, Verbrennung) Prozesse, die möglicherweise zu Reststoffen mit angereicherten Elementen führen können. Ein solcher Ansatz soll auch über die Biogasfermentation für die Entstehung von Gärresten untersucht werden. Ausgehend von einem möglichen germaniumhaltigen Bodensubstrat findet eine Akkumulation des Germaniums in der Pflanze statt, welche anschließend vom Nutztier aus der Landwirtschaft (Schwein, Rind) verwertet wird. Die Überreste werden anschließend in einer Biogasfermentation zur Strom- und Wärmegewinnung vergoren (Abbildung 19). Dabei ist eine direkte Pflanzenvergärung (NaWaRo-Biogasfermentation) ebenfalls

möglich, welche aber üblicherweise in Kombination mit tierischen Ausscheidungsprodukten fermentiert wird.

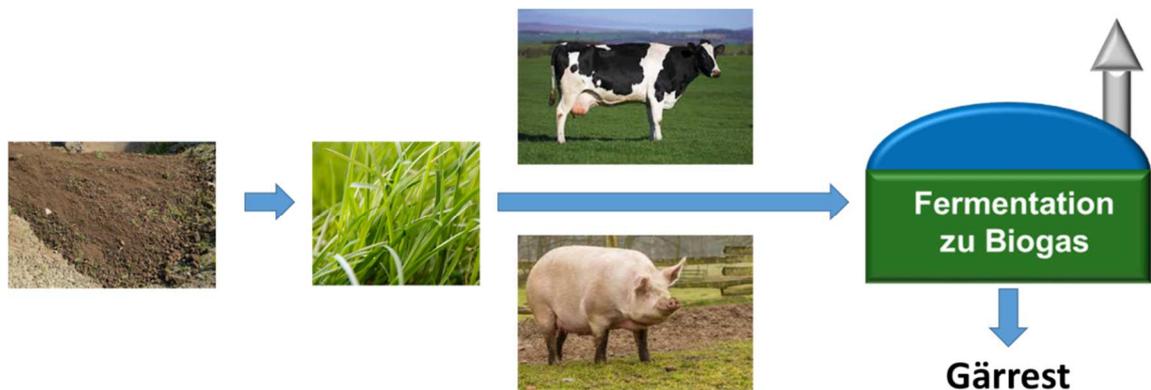


Abbildung 19: Verwertungskette, ausgehend vom Ge-haltigen Bodensubstrat – Pflanze – landwirtschaftliche Nutztiere – Biogasfermentation – Gärrest.

Um Anhaltspunkte für den Germaniumverbleib entlang der Verwertungskette zu erhalten, wurden in regionalen Materialien die Germaniumgehalte analysiert. Zunächst sind ausgewählte Feld- und Wiesenpflanzen analysiert worden (Tabelle 7).

Die Analysen zeigten besonders bei den Wildgräsern einen erhöhten Germaniumanteil von 0,5 – 1 mg/kg_{TS}. Den höchsten Wert erzielte dabei das Rohrglanzgras (Kleinwaltersdorf) mit 1,39 mg/kg_{TS}, was in etwa dem üblichen Gehalt an Germanium des Bodensubstrates im Freiburger Raum entspricht. Andere Pflanzen, zum Beispiel vom Grünland der Bergbahnhinterlassenschaft „Reiche Zeche“ in Freiberg, zeigten keine Akkumulation von Germanium. Je nach Fundort schwankt der Gehalt auch innerhalb einer Pflanzenart recht stark, wo von regionalen Unterschieden an Germanium im Boden auszugehen ist. Insgesamt wird die Wachstumszeit, mögliches Germanium aus dem Boden zu generieren, ebenfalls eine große Rolle spielen. Dies war bei allen natürlich gewachsenen Biomassen jedoch unbekannt. Der erhöhte Germaniumgehalt in den Wildgräsern ist sehr positiv, da diese bereits als Futtermittel für landwirtschaftliche Nutztiere oder auch als Inputstoff für Biogasanlagen verwendet werden.

Tabelle 7: Natürliche Ge-Gehalte verschiedener Pflanzenarten im Freiburger Raum, Analyse mit ICP-MS nach Vollaufschluss (HNO₃/HF), n =1

	Probe	Herkunftsort	c_{Ge} [mg/kg_{TS}]
Wildgräser		Hirschfeld	0,91
	Rohrglanzgras	Freiberger Mulde	1,18
		Kleinwaltersdorf	1,39
	Sumpfreitgras	Freiberger Mulde	0,47
	Mix aus Honiggras und Kneulgras	Reiche Zeche	0,73
	Rispengras, Knäuelgras und Honiggras	Kleinwaltersdorf	0,64
	Schlickgras	Münzbachtal	0,26
Steinmoos	Münzbachtal	0,11	
Feldanbau	Stroh	Reinsberg	0,14
	Gerste	Hilbersdorf	0,53
		Himmelsfürst	0,54
	Mais	Kleinwaltersdorf	0,69
		Zug (OT Freiberg)	0,14
	Maissilage	Zeven	0,31
Heu	Marbach	0,57	
	Neustadt	0,01	
Grünland	Beifuß	Reiche Zeche	< NWG
	Rainfarn	Reiche Zeche	< NWG
	Goldrute	Reiche Zeche	0,01
	Löwenzahn	Reiche Zeche	< NWG
	Taubnessel	Reiche Zeche	< NWG

Weiterführend wurden tierische Abfallprodukte, zum Beispiel Gülle, aus regionalen Landwirtschaftsbetrieben untersucht. Daraus sollte untersucht werden, ob es eine Anreicherung an Germanium über den tierischen Stoffwechsel gibt (Abbildung 20).

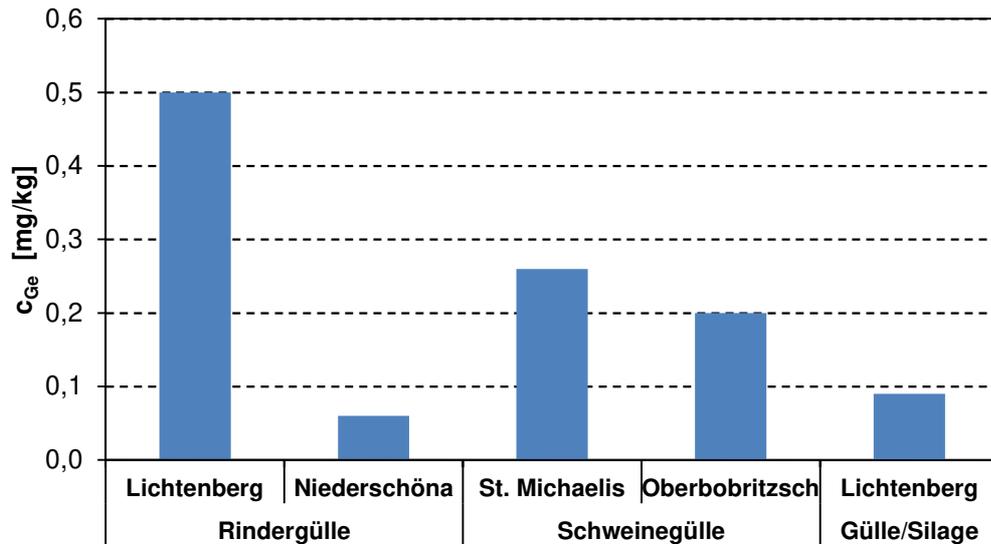


Abbildung 20: Ge-Analytik mittels ICP-MS von tierischen Abfallprodukten und Mischstoffen zum Einsatz in einer Biogasanlage, n=1

Der Germaniumgehalt in verschiedenen Güllearten lag zwischen 0,05 und 0,5 mg/kg_{TS} und ist damit um die Hälfte niedriger als die höchsten Werte bei den Grünpflanzen (> 1 mg/kg_{TS}). Germanium sollte durch den tierischen Organismus nicht verstoffwechselt werden oder sich dort anreichern. Für das Element ist keine biologische Funktion bekannt, d. h. es sollte im gleichen Maße wieder ausgeschieden werden. Die Tiere bekommen jedoch über die Zeit auch sehr unterschiedliche Futtermittel zugeteilt, die, wie in den Pflanzenproben ersichtlich, sehr unterschiedliche Germaniumgehalte aufweisen können. Damit ist eine sichtbare Anreicherung über den tierischen Stoffwechsel in diesem Fall weniger wahrscheinlich. Über das Mittel aller untersuchten Pflanzen und tierischen Abfallprodukte gesehen, sind die Proben mit einem Germaniumgehalt von durchschnittlich 0,2 – 0,4 mg/kg_{TS} recht konstant und damit nicht sichtbar durch den Stoffwechsel der Nutztiere beeinflusst. Dabei ist auch die Gesamtkonzentration von Germanium mit < 1 mg/kg_{TS} so gering, dass eine mögliche Erhöhung im Bereich des analytischen Messfehlers liegen würde.

Die Gülle und andere Pflanzenreststoffe (Maissilage, Gräser, Reststoffe aus der Obst- und Gemüseproduktion) gehen meist je nach Aufkommen in eine Biogasanlage, wo über anaerobe Vergärung durch Mikroorganismen Biogas (Gemisch aus Kohlendioxid und Methan) gebildet wird. Dieses verlässt das System, wobei das Methan als chemischer Energieträger zählt. Germanium sollte im Fermenter verbleiben und könnte daher konzentriert werden. Hierzu sind ebenfalls Proben von den entstehenden Gärresten aus dem Freiburger Raum und aus Norddeutschland (Region Bremerland, nahe Zeven) auf deren Germaniumgehalt untersucht worden (Abbildung 21 und Abbildung 22). Die

regionalen Anlagen sind dabei stets Mischanlagen mit wechselnden Inputstoffen (tierisch oder pflanzlich), wohingegen die Proben aus Norddeutschland aus reinen NaWaRo-Anlagen stammen, welche ausschließlich mit Maissilage gespeist worden.

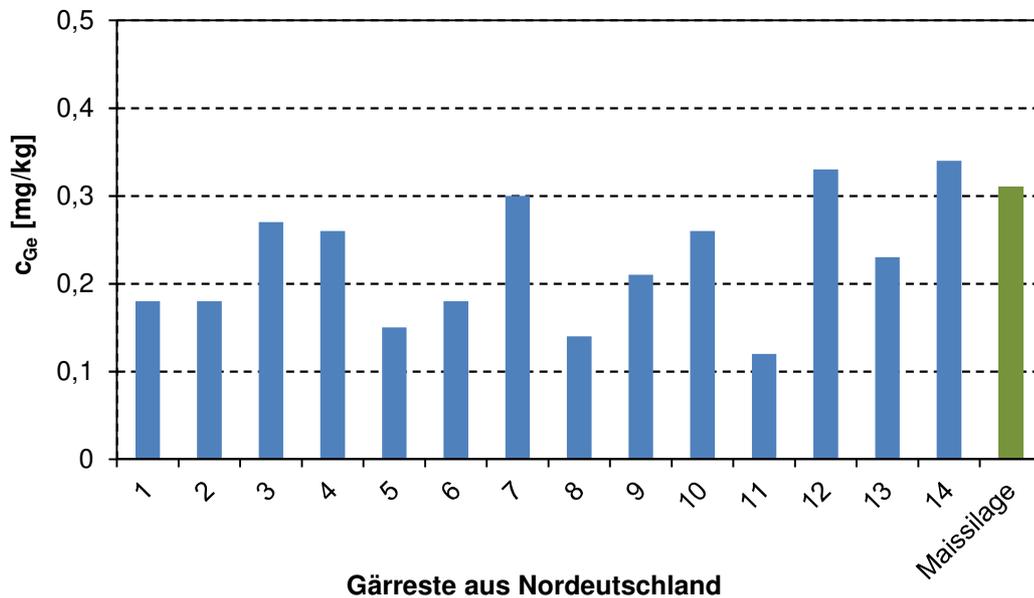


Abbildung 21: Ge-Analytik mittels ICP-MS von Gärresten und Maissilage aus Norddeutschland, n=1

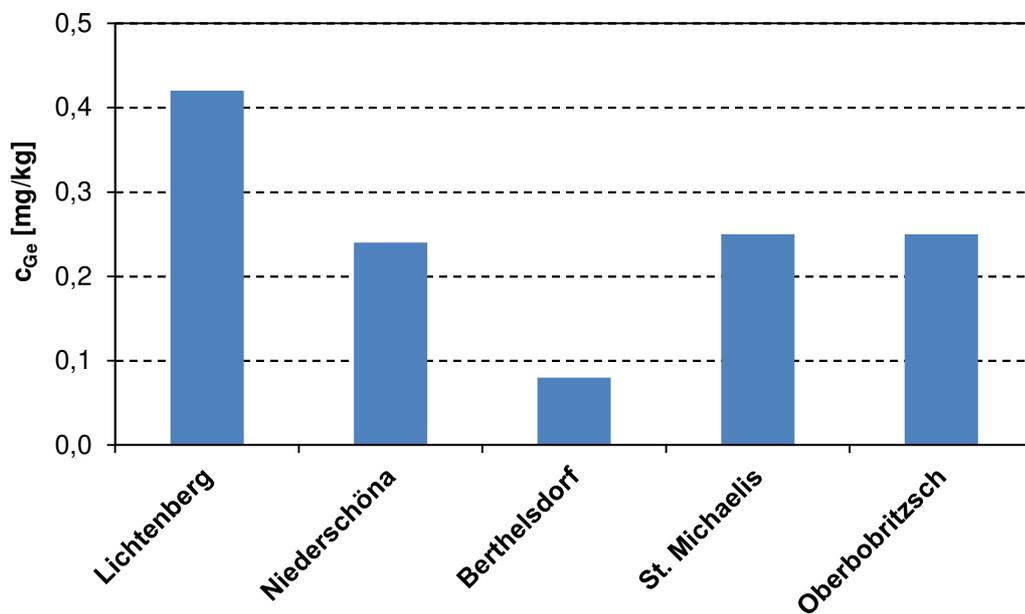


Abbildung 22: Ge-Analytik mittels ICP-MS von Gärresten aus dem Freiburger Raum, n=1

Die Gärreste aus Norddeutschland und der Region Freiberg zeigen im Mittel, wie in den vorherigen Analysen, einen Gehalt von 0,05 – 0,5 mg_{Ge}/kg_{TS} . Eine deutliche Steigerung der Germaniummenge ist in keiner der untersuchten Proben festgestellt worden. Die

NaWaRo-Anlagen, basierend auf Maissilage, zeigen sehr gut, dass kein Konzentrierungseffekt auftritt. Der Ausgangswert lag bei 0,31 mg/kg_{TS} und bildete denselben Konzentrationsbereich in den Anlagen von 0,1 – 0,35 mg/kg_{TS} ab. Diese Abhängigkeit vom Inputmaterial zeigt sich ebenfalls an den regionalen Biogasanlagen, wie z. B. den Proben aus Lichtenberg, wo die eingesetzte Rindergülle 0,50 mg/kg_{TS} aufwies und der daraus resultierende Gärrest einen ähnlichen Gehalt von 0,42 mg/kg_{TS} zeigte.

In der gesamten Prozesskette von der Pflanze bis zum Gärrest war eine gleichbleibende Germaniummenge ($\approx 0,5 \text{ mg/kg}_{\text{TS}} \equiv 0,00005 \text{ Gew.-%}$), ohne eine erhoffte Erhöhung aber auch ohne einen wesentlichen Verlust zu beobachten. Eine erste ökonomische Abschätzung, ob sich ein Abbau dieser Konzentration lohnen würde, kann durch den Vergleich mit Metallgehalten aus der industriellen Erzaufbereitung vorgenommen werden. So wird für Massenmetalle, wie Aluminium, Chrom oder Eisen, unterhalb von 25 – 30 Gew.-% keine Aufbereitung mehr durchgeführt. [103] Bei selteneren Industriemetallen, wie Kupfer oder Zinn, ist eine wirtschaftliche Gewinnung unter 1 Gew.-% bereits möglich. Germanium liegt mit 1.770 €/kg [104] im Preissegment von Edelmetallen, wie z. B. Silber (429 €/kg [105]). Silber wird in Reicherzlagerstätten ab 0,05 Gew.-% abgebaut, wobei Germanium keine solchen Lagerstätten bildet, was nochmals die große Herausforderung der Germaniumgewinnung aus Biomassen verdeutlicht. Dies ist jedoch nur als Anhaltspunkt zu sehen, da mit der Einführung neuer innovativer Technologien bzw. einer Erhöhung der Wertschöpfung aller Komponenten, wie z. B. die Biogasproduktion aus den Biomassen, die Gesamtwirtschaftlichkeit des Prozesses deutlich erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz wäre eine Erhöhung der natürlichen Akkumulation von Germanium in die Pflanze ($> 1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) erstrebenswert, da dies auch alle Folgeschritte eines wirtschaftlichen Prozesses vereinfachen würde. Aufgrund der bisher nur geringen natürlichen Germaniumgehalte wurden mögliche Aufschlusspfade für eine Germaniumgewinnung mit Biomassen durch künstliche Germaniumzugabe in der Wachstumsphase untersucht. Dies soll im nächsten Kapitel 2.3 im Vordergrund stehen. Dabei werden alle Möglichkeiten für einen Flüssigaufschluss, einen fermentativen Aufschluss und einen thermischen Aufschluss erörtert.

2.3 Biomasseaufschluss

2.3.1 Charakterisierung von Biomassen zur stofflichen Verwertung

Für eine wirtschaftliche Germaniumgewinnung aus Biomassen ist die weitere stoffliche Verwertung der Biomasse unabdingbar und soll in den Prozess eingebunden werden. Dazu ist die Biogasfermentation ideal geeignet, welche über die letzten Jahrzehnte von der Bundesrepublik Deutschland mit dem „Erneuerbare-Energien-Gesetz“ (EEG) gefördert wurde. So stieg die Zahl der Biogasanlagen ab 1990 von weniger als 250 bis auf 9.300 Anlagen im Jahre 2017 [46,106] stark an, sodass heute nahezu jeder Agrarbetrieb seine eigene Biogasanlage betreibt. Dies wurde vor allem durch die Novellierung des EEG's in den Jahren 2000 und 2004 vorangetrieben. Dort wurde für die Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo) ein zusätzlicher Bonus von 6 ct/kWh für die Stromeinspeisung in das zentrale Netz verankert. Eine Abnahme des Stromes wurde ebenfalls garantiert, wodurch kein zusätzliches Verlustrisiko für Anlagenbetreiber bestand. Der Bonus entfiel zwar im Jahr 2012 wieder, aber es wird weiterhin bis zu 13,32 ct/kWh (Anlagen \leq 150 KW) bei erfolgter Stromeinspeisung gezahlt. Damit ist dies weiterhin höher als die Einspeisung aus Windenergie mit max. 8,38 ct/kWh oder Solarenergie mit 8,91 ct/kWh. [107] Ebenfalls erfreut sich eine zusätzlich installierte Biogas-Wärmekraft-Kopplung großem Interesse, um z. B. den betriebseigenen Wärmebedarf zu decken. Für die Germaniumgewinnung sind im Kapitel 2.1 bereits die Eignung von grasartigen Spezies als sehr vielversprechend ausgewählt worden. Für diese Biomassen war die Charakterisierung und Eignung für den Biogasprozess aus Sicht der stofflichen Verwertung noch zu prüfen. Dabei spielte nicht nur die reine Gasausbeute, sondern außerdem die Lager- und Konservierungsfähigkeit, die Flächenleistung beim Anbau und vor allem die Verträglichkeit der Organismenkultur einer entsprechenden Substratmenge im Fermenter eine Rolle. Weiterhin haben negative physikalische Substrateigenschaften, wie Schwimmschichtbildungen, Einfluss auf den Fermentationsprozess. Häufig werden Co-Fermentationen mehrerer Inputstoffe bevorzugt, die hauptsächlich aus einem Anteil Wirtschaftsdünger (Rinder-, Schweine- oder Hühnergülle) und einem Anteil Energiepflanzen (Mais) oder Reststoffen aus der Agrarproduktion (Rüben, Kartoffeln) bestehen. Die Monovergärung von Energiepflanzen, wie Rohrglanzgras, wäre für den Germaniumgewinnungsprozess von Vorteil. Dies wird jedoch in der Literatur als sehr kritisch angesehen. Es wird vermutet, dass über kurz oder lang die einseitige Nährstoffzufuhr durch Monosubstrate zu einer Unterversorgung der Bakterien führen wird. [106] Im Folgenden können die Bakterien

ihre Stoffwechselleistung nicht aufrechterhalten. Erfolgreiche Gegenbeispiele für Monovergärungen kommen von der Firma MTE Service, ehemals MT Energie GmbH & Co. KG aus Zeven, die in Norddeutschland seit Jahren Biogasanlagen betreiben. Diese werden ausschließlich mit Maissilage bestückt. Die Eignung für Maissilage ist inzwischen weitreichend bekannt und gängige Praxis. Für eine Monovergärung von germaniumhaltigen Rohrglanzgras muss dies im Folgenden jedoch noch geprüft werden. Die organische Struktur des Rohrglanzgrases bestimmt dabei wesentlich die Fermentierbarkeit, wobei in leicht abbaubare und schwerabbaubare Anteile unterschieden wird. Leicht abzubauen ist die Klasse der Extraktstoffe, die vorwiegend aus Fetten, Fettsäureestern und löslichen Zuckern, wie Glucose, Fructose oder Saccharose bestehen. Ebenso werden Stärke, Proteine oder auch Pektine (hauptsächlich polymerisierte D-Galacturonsäure) sehr leicht abgebaut.

Ein weiterer Hauptbestandteil der Pflanzenstruktur ist die Hemicellulose, welche in Hemicellulose und Cellulose untergliedert ist. Die Hemicellulose zählt dabei ebenfalls zu den leicht abbaubaren Verbindungen. Sie besteht aus nichtcellulosischen verknüpften Polysacchariden, welche sowohl aus Hexosen (Glucose, Galaktose, Mannose) als auch verschiedenartigen Pentosen (Xylose, Arabinose) bestehen können. [108] Cellulose zählt hingegen zu den schwer abbaubaren Bestandteilen, welche aus β -1,4-verknüpfter Glucose besteht. Zusätzlich gibt es die Lignine, die zu den Gerüstsubstanzen der Pflanze zählen und im Biogasprozess nur schwer abbaubar sind. Sie bestehen aus Mischpolymeren von Phenylpropanen, wie Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol, die sich zu einem dreidimensionalen Gitter vernetzen (Abbildung 23).

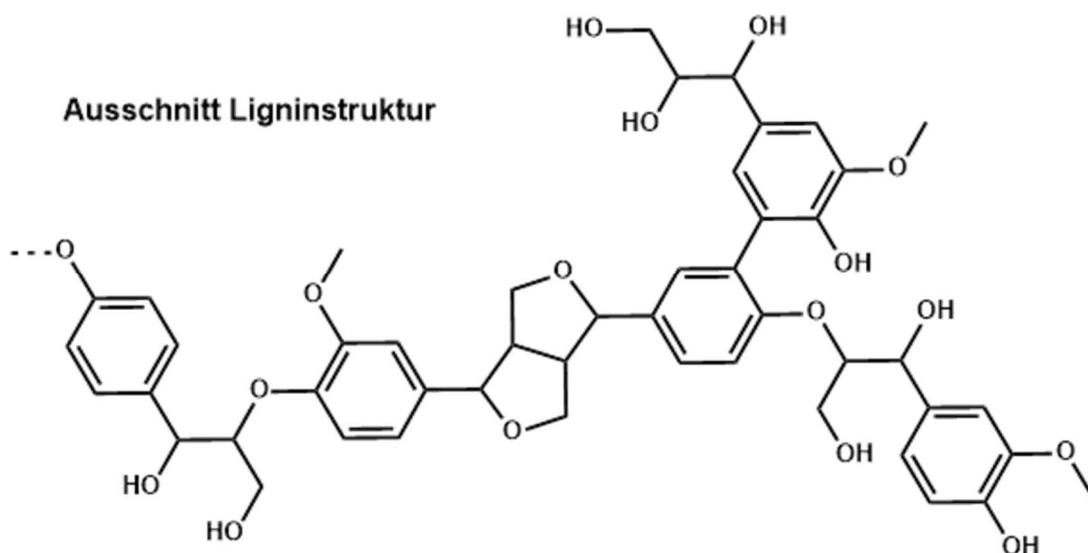


Abbildung 23: Chemischer Aufbau der Ligninstruktur [108,109]

Die Ligninstruktur gilt dabei auch als geeigneter Komplexator für Germanium, da besonders benachbarte Hydroxidgruppen Bindungsstellen für Germanium sein können.

Weiterhin gibt es in der Pflanze zudem anorganische Mineralstoffe, die bei einer thermischen Verbrennung als Kesselasche in Form von oxidischen Verbindungen anfallen.

Für das eingesetzte Rohrglanzgras wurden exemplarisch die Gehalte der vier organischen Hauptgruppen Extraktstoffe, Hemicellulose, Cellulose und Lignin experimentell bestimmt (Abbildung 24).

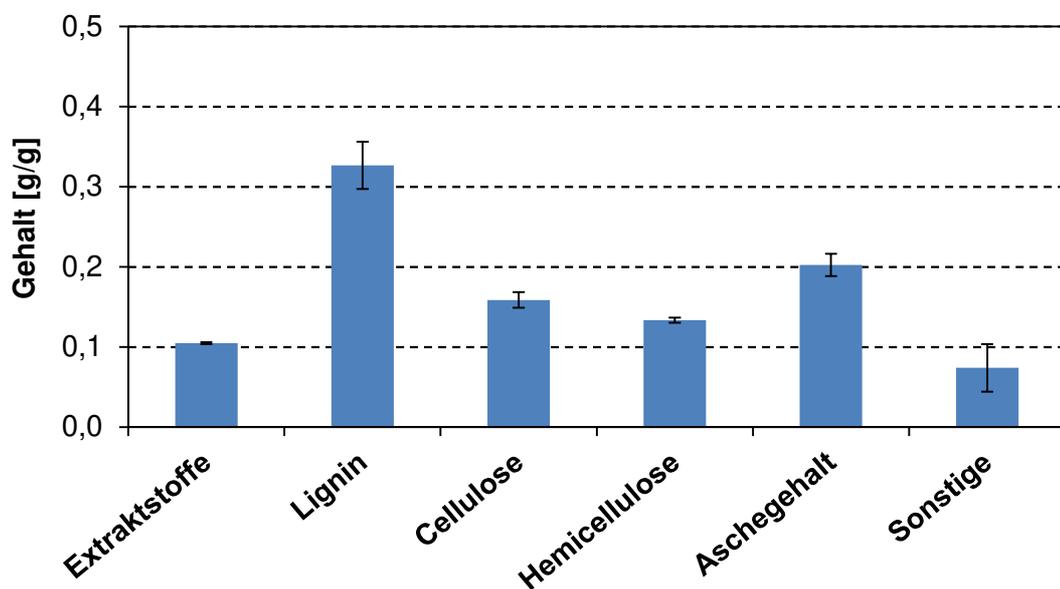


Abbildung 24: Experimentelle Bestimmung der organischen Anteile von Gehaltigem Rohrglanzgras, TS = 28,99 Gew.-%, n = 2

Die leicht abbaubaren Bestandteile von Extraktstoffen (10 Gew.-%) und Hemicellulosen (13 Gew.-%) machten einen Gesamtgehalt von 23 Gew.-% aus. Diese ergaben zusammen mit den sonstigen Bestandteilen, wie Proteinen, Stärkeanteilen oder Pektinen, 30 Gew.-% der Biomasse. Damit kann ein Drittel der Biomasse sehr leicht vergärt werden. Cellulose (16 Gew.-%) und Lignin (33 Gew.-%) waren zusammen 49 Gew.-%, welche nur zum Teil fermentiert werden. Bekannte Zusammensetzungen einer Rohrglanzgrasart, die zur Biogasproduktion verwendet wird, weichen stark von der verwendeten Charge ab. Gerade bei den lignocellulosischen Anteilen Hemicellulose 25 - 30 Gew.-%, Cellulose 30 – 39 Gew.-% und Lignin 5 – 8 Gew.-% gab es große Unterschiede. [110] Dabei wird von Oleszek et al. [110] siliertes Material verwendet, was damit bereits in Form der auftretenden Milchsäurevergärung chemisch verändert wurde.

Lakaniemi et al. [111] fanden ebenfalls einen geringeren Ligningehalt von ca. 10 Gew.-% in RGG aus Finnland. Dies widerspricht anderen Quellen, wonach lignocellulose Energiepflanzen, wie auch RGG oder Chinaschilf (*Miscanthus giganteus*), durchschnittliche Ligninanteile von 20 – 30 Gew.-% aufweisen. [112] Die Belege zeigen die zu erwartende Heterogenität möglicher Biomassezusammensetzungen und sollte im Einzelfall immer mit angegeben werden. Gerade der Ligninanteil (Verholzungsgrad) kann sich mit fortschreitender Wachstumszeit stark erhöhen. [113] Neben Lignin beeinflusst auch die enthaltene Cellulose die Vergärbarkeit. Diese liegt in der Pflanze zum Teil in kristalliner Form vor und ist damit nur schwer für Mikroorganismen zugänglich. Damit werden die Aufschlussfähigkeit der Biomasse in der Fermentation und somit auch das entsprechende Biomasseverwertungspotential (Produktion an Biogas pro Inputmenge) gesenkt. Für die Biomassezüchtungen in dieser Arbeit konnten die Einflüsse der Wachstumsbedingungen auf die Fermentierbarkeit nicht untersucht werden, da das Hauptziel, die Verfahrensentwicklung zur Germaniumgewinnung aus Biomassen, vorrangig betrachtet wurde.

Ein weiterer wichtiger Punkt zur Lagerfähigkeit von Biomassen liegt in der Zerkleinerung und anschließenden Silierung, da nur so größere Mengen geernteter Anbaupflanzen aufbewahrt werden können. Silieren beschreibt eine Lagerung unter Luftabschluss, währenddessen eine mikrobielle Bildung von Milchsäure zur Versauerung des Materials (bis pH 3 – 4) stattfindet. Somit wird das Pflanzenmaterial stabilisiert. Im Rahmen der Untersuchungen ist der Verbleib des Germaniums im Pflanzenmaterial beim Silieren untersucht worden. Ziel war es, über die Zeit kein Germanium bei eintretender Milchsäurebildung über den auftretenden Gärstoff zu verlieren. Siliert wurden neben Rohrglanzgras auch noch Pflanzenmaterialien aus den Freilandversuchen aus Hirschfeld (in Doppelbestimmung): RGG (*Phalaris arundinacea* – 15,04 mg_{Ge}/kg_{TS}), Raps (*Brassica napus* – 0,02 mg_{Ge}/kg_{TS}), Hafer (*Avena sativa* – 0,2 mg_{Ge}/kg_{TS}) und Gerste (*Hordeum vulgare* – 0,14 mg_{Ge}/kg_{TS}). Der Germaniumgehalt der flüssigen sowie festen Phase wurde mittels GF-AAS (Flüssigkeit) bzw. ICP-MS (Feststoff) bestimmt. Nach 3 Monaten konnte in der flüssigen Phase (Gärstoff) in keiner der angesetzten Silagen Germanium nachgewiesen werden. Ein Verlust durch den Gärstoffaustritt konnte somit nicht belegt werden, wodurch eine Silierung von germaniumhaltigem Probenmaterial uneingeschränkt möglich ist.

Zur stofflichen Verwertung des Materials sind Batchfermentationen mit germaniumangereicherten Pflanzen durchgeführt worden (siehe auch Kapitel 2.3.3). Diese Ansätze benötigten ein geeignetes Impfmateriale mit bereits bestehender, für den Prozess geeigneter, Mikroorganismenkultur. Dazu sind verschiedenartige Gärreste aus

regionalen NaWaRo-, Rindergülle- und Schweinegülleanlagen (Hauptinputstoffanteil: > Gew.-80 %) hinsichtlich der organischen Zusammensetzung untersucht worden (Abbildung 25).

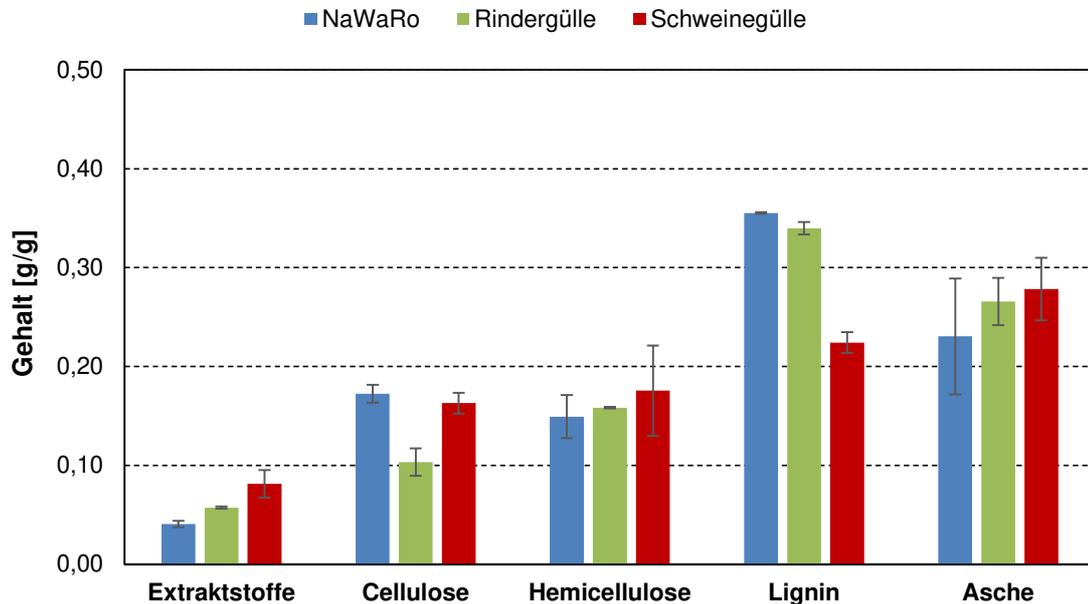


Abbildung 25: Organische Zusammensetzung (Extrakt-, Cellulose-, Hemicellulose-, Lignin- und Aschegehalt) von Gärresten aus NaWaRo (TS = $9,0 \pm 0,6$ %), Rindergülle (TS = $4,5 \pm 0,2$ %) und Schweinegülleanlagen (TS = $3,3 \pm 0,4$ %), n = 2

Alle Gärreste besaßen einen sehr hohen Wasseranteil von > 90 Gew.-%, was vorteilhaft für die Pumpfähigkeit in den Anlagen ist. Dies wird besonders für die Lagerung (Tanks/Freilandbecken) und für die anschließende Ausbringung des Gärrestes als Dünger auf die Felder benötigt. Für die untersuchte NaWaRo-Anlage galt Maissilage als einziger Inputstoff. Diese besaß ursprünglich eine Trockenmasse von 38 Gew.-%. Die Senkung der Trockenmasse auf 9 Gew.-% zeigt die gute Verwertung der organischen Bestandteile des Monosubstrates nochmals sehr deutlich. Vergleichend sind die Gehalte von Cellulose und Hemicellulose bei den untersuchten Gärresten generell < 20 Gew.-%, was vor der Fermentation bei rein pflanzlichen Inputstoffen deutlich über 60 Gew.-% (Summe von Cellulose und Hemicellulose) liegen kann. [114] Die Einleitung größerer Mengen an Gülle bewirkt hingegen von Haus aus eine deutliche Minderung des Anteils an Lignocellulosen. Der Gehalt variiert in solchen Gärresten zwischen 20 und 40 Gew.-%, was an einem undefinierten Anteil von schlecht vergärbarem Einstreu oder Futtermittelresten liegt. Diese Anteile kommen von der Aufstallung der Nutztiere. Insgesamt werden die Fermenter meist auch nicht auf vollständigen Umsatz der organischen Bestandteile betrieben, sondern sind auf eine maximale Raum-Zeit-Ausbeute an Biogas ausgelegt. Die Verweilzeiten für eine bestimmte Faulraumbelastung

(Inputmenge pro Tag und Fermentervolumen) ist damit für einen vollständigen Umsatz meist einfach zu kurz. Da alle untersuchten Proben aus einem kontinuierlich laufenden Prozess entnommen wurden, wird bei der Beurteilung der Aktivität des Materials von einer an das jeweilige Inputmaterial gut adaptierten Mikroorganismenkultur ausgegangen. Sehr deutlich zu sehen war dies auch an dem prozentual hohen Anteil an Lignin (bis 35 Gew.-%) und dem Ascheanteil (bis 28 Gew.-%) im Gärrest. Diese waren im Vergleich zu Biomassen, wie Rohrglanzgras (Lignin 12 Gew.-%, Asche 9 Gew.-%) deutlich erhöht. Diese Komponenten können kaum bzw. nicht fermentiert werden und reichern sich so als Reststoffe an. Der Gärrest der Schweinegülleanlage enthielt den geringsten Ligninanteil von 22 Gew.-%. Die Gärreste der NaWaRo- und Rindergülleanlage wiesen jeweils etwa 35 Gew.-% an Lignin auf, was vor allem durch die unterschiedliche Fütterung der Nutztiere entsteht. Rinder fressen hauptsächlich Wiesen- und Feuchtgrünland, was auch in den NaWaRo-Anlagen, unter anderem auch Mais, von Haus aus einen erhöhten Rohfasergehalt verursacht. Schweine hingegen benötigen ein reichhaltigeres Futterangebot, was neben Gras und Heu noch aus proteinhaltigen Feldfrüchten, wie Hafer-, Gerste- oder Maismehl, Luzernmehl, Kleie, Leinsamen, Kartoffeln, Karotten, Topinambur, Pastinaken, Futterrüben oder anderen Rübenarten zusammengesetzt sein kann. Somit ist der Rohfaseranteil wesentlich geringer und für einen Einsatz als Inputmaterial sehr günstig. Die Verwendung eines NaWaRo-Gärrestes erscheint bei der Vergärung von Biomassen zunächst naheliegender, ist jedoch mit dem hohen Feststoffgehalt für die Durchführung kleinerer Laboransätze sehr schwierig zu handhaben. Für die durchgeführten Fermentationen wurde daher der Gärrest aus einer Schweinegülleanlage zur Impfung von Laborfermentern ausgewählt. Der geringe Feststoffgehalt des Gärrestes (3,3 Gew.-%) ist sehr vorteilhaft, um eine schnelle Homogenisierung und Adaptierung der Mikroorganismenkultur selbst in kleineren Fermenteransätzen zu gewährleisten. Der geringere Ligninanteil im Impfsubstrat vermindert dabei zusätzliche Hemmeffekte durch das eingebrachte Lignin.

2.3.2 Aufschluss mit Mineralsäuren und Basen

Die Behandlung von lignocellulosischen Biomassen spielt eine immer größer werdende Rolle bei der Nutzung sekundärer Rohstoffe (Bioraffinerie). Der Fokus liegt immer auf der Separierung der organischen Wertstoffe, wie verschiedene Zucker, Cellulose, Hemicellulose oder Lignin. Diese werden nach Abtrennung in vielen Bereichen, wie der Papierherstellung, der Oleochemie oder Textil- und Farbindustrie sowie der Bioethanol- und Biogaserzeugung, eingesetzt. [115] Bisher unbeachtet blieben jedoch immer die

metallischen Bestandteile. Die Metalle wurden bisher als Abfallprodukt sowohl fest als auch flüssig aus dem Prozessstrom ausgeschleust. Ziel der Untersuchungen war es, eine mögliche Abtrennung der Metalle in eine Flüssigphase zu erreichen, da dies einige technische Vorteile mit sich bringt. Die Metalle liegen meist nicht oder nur schwach gebunden in der Biomasse vor. Damit sollten diese mit konventionellen Flüssig/Flüssig-Methoden konzentrierbar und gleichzeitig selektiv gewinnbar sein. Weiterhin zählen hydrometallurgische Verfahren zu den energetisch günstigen Verfahren, worin viele Einsatzchemikalien im Kreislauf geführt werden können. Großtechnisch etabliert sind insbesondere Ionenaustausch- und Extraktionsverfahren. Um die Überführung der Metallfraktion in eine Flüssigphase in den Germaniumgewinnungsprozess einzubinden, kann die Biogasfermentation (NaWaRo-Anlage) mit einer Vorbehandlungsstufe erweitert werden (Abbildung 26).

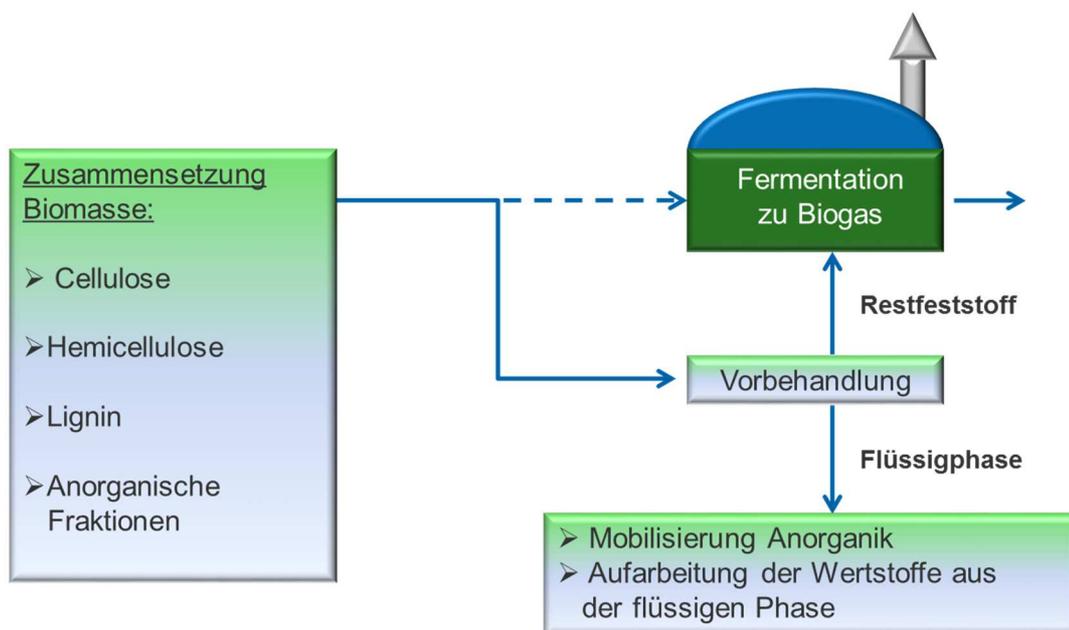


Abbildung 26: Grundfließbild der Biogaserzeugung mit integrierter Biomasse-vorbehandlung zur Metallseparation

Für die vorgeschaltete Behandlung von pflanzlichen Inputstoffen stehen neben physikalischen Methoden vor allem die chemischen und biologischen Verfahren zur Verfügung. [116] Während die physikalischen Verfahren hauptsächlich auf eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche für die angreifenden Organismen abzielen, greifen die anderen Methoden verstärkt in die Pflanzenstruktur ein. Dabei sind der Ligninabbau und die Verzuckerungsrate von Hemicellulosen bzw. Cellulose besonders interessant und wichtig. Ein eher klassisches Verfahren ist die Behandlung mit heißem Wasserdampf, auch „steam-explosion“ genannt. [117,118] Die Biomasse wird mit überhitztem Wasser auf 160–260 °C temperiert, was das Material im geschlossenen

System unter Druck setzt und hauptsächlich Hemicellulose herausgelöst. Der nachgeschaltete spontane Druckabfall lässt die Faserbündel zusätzlich aufspalten, wodurch sie für nachfolgende biologische Prozesse besser zugänglich sind. Chemisch wird am häufigsten die Laugung mit schwefelsauren Lösungen mit Konzentrationen von 0,1 – 2 % untersucht. [119–126] Dabei wird vor allem auf die Erhöhung der Verzuckerungsrate mit verbundenem Hemicelluloseabbau abgezielt. Dabei erfolgt ebenfalls eine Weitung der Rohfaserbündel, die für weitere Hydrolysen besser zugänglich sind. Ein breites Spektrum an Pflanzenmaterialien ist so untersucht worden, wie zum Beispiel Mais, Baumwolle, Reis, Hartholzrinde, Roggenstroh oder auch Bermudagrass. Außer Schwefelsäure kamen auch Salzsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, zum Einsatz. [127–130] Zusätzlich lassen sich Biomassen auch alkalisch behandeln, was in Form von Natriumhydroxid-, Ammoniak-, Natriumcarbonat- oder Calciumhydroxid-Laugungen durchgeführt wurde. [131–137] Hier wird verstärkt versucht, das Lignin anzugreifen. Somit die gesamte Biomasse besser fermentierbar. Oxidativ kann das Substrat noch mit Wasserstoffperoxid versetzt werden, was in Verbindung mit Ameisensäure zum Natural-Pulping-Aufschluss führt. [127,138]

Alle Verfahren bewirken zwar einen Abbau der pflanzlichen Struktur, jedoch durch den teils hohen Chemikalienverbrauch und der einseitigen Nutzungsbetrachtung (keine metallischen Elemente) sind die Ergebnisse nur schwer hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit einschätzbar. Daher soll in den folgenden Untersuchungen die Metallfraktion bei einer chemischen Vorbehandlung einer Biomasse näher betrachtet werden. In einer studentischen Arbeit wurden bereits die Versuchsparameter Temperatur und Reaktionszeit für RGG variiert, um die Germaniummobilisierung zu maximieren. [139] Aus diesen Ergebnissen heraus wurden alle Behandlungen für 24 h bei 40 °C durchgeführt. Ziel war es, die Mobilisierung speziell von Germanium als auch anderen Begleitelementen in die wässrige Phase gegenüberzustellen. Zum Einsatz kamen Mineralsäuren (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) und eine Base (NaOH) in Konzentrationen von 0,5 und 2 M. Das Verhältnis von Frischmasse [g] zu Flüssigkeit [mL] betrug 1:6 und wurde nicht weiter variiert. Für die Auswahl wichtiger Metalle in der Biomasse ist eine Eingangsanalyse von zwei ausgewählten Substanzen (RGG, Hafer) durchgeführt worden (Tabelle 8 und Tabelle 9).

Tabelle 8: Ausgangszusammensetzung vom RGG, bestimmt mittels ICP-MS, n=1

Element	Si	P	Mg	Al	Ca	Fe	Cu	Zn
[mg/kg _{TS}]	1.658	3.431	1.479	79	2.294	133	6	29
	Ge	As	Cd	Pb				
	15	0,4	0,03	0,6				

Tabelle 9: Ausgangszusammensetzung vom Hafer, bestimmt mittels ICP-MS, n=1

Element	Si	P	Mg	Al	Ca	Fe	Cu	Zn
[mg/kg _{TS}]	962	3.635	2.439	114	6.361	170	7	36
	Ge	As	Cd	Pb				
	11	3	0,7	4				

Es stellte sich heraus, dass Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink und Kupfer die metallischen Hauptelemente in beiden Biomassen darstellten. Hinzu kommen die Alkalimetalle Natrium und Kalium (wichtige Mengenelemente), welche jedoch für die Freisetzung als Wertmetalle in dieser Arbeit nicht betrachtet wurden. Germanium selbst konnte mit 15,2 mg/kg_{TS} im RGG und 10,9 mg/kg_{TS} im Hafer angezüchtet werden und war damit um das 10-fache höher als in herkömmlichen Freilandpflanzen konzentriert. Markante Unterschiede gab es bei der Si-Akkumulation, wobei RGG doppelt so viel Silicium aufnahm als der Hafer (RGG: 1,66 g_{Si}/kg_{TS}, Hafer: 0,96 g_{Si}/kg_{TS}). Dies hatte sich auch positiv auf die Germaniumanreicherung ausgewirkt und untermauert die positive Korrelation zwischen Silicium und Germanium in Biomassen (siehe auch Kapitel 2.1). Jedoch kann dies die Germaniumfreisetzung aus der Biomasse durch chemische Vorbehandlung erschweren, da zu vermuten ist, dass die Pflanze Germanium unter anderem in den robusten Silikatstrukturen speichert. Neben den Hauptelementen wurden zusätzlich noch Arsen, Blei und Cadmium in die Aufzeichnung integriert, welche als mögliche Schadstoffe für biologische Prozesse und die Umwelt gelten. Diese Schwermetalle sind bei der Entsorgung von Abfällen, wie auch Wässern mit strengen Grenzwerten (z. B.: Industrieabwasser: c_{Pb} < 0,5 mg/L versehen, was bei der Prozessentwicklung kostenseitig betrachtet werden muss. [140]

Besonders Arsen sollte außerdem bei der Konzentrierung von Germanium nicht vernachlässigt werden, da seine Verbindung, wie zum Beispiel AsCl₃, ähnliche physikalische Eigenschaften wie das GeCl₄ besitzt und sich dadurch nur schwer abtrennen lässt. Auch in puncto Flüchtigkeit und Säure/Base-Verhalten sind Germanium und Arsen sehr ähnlich und könnten in der Prozesskette gleiche Wege gehen.

In Laboruntersuchungen wurde zunächst das Laugungsverhalten des Zielwertstoffes Germanium aus beiden Pflanzen mit 0,5 und 2 M Säure/Base betrachtet (Abbildung 27).

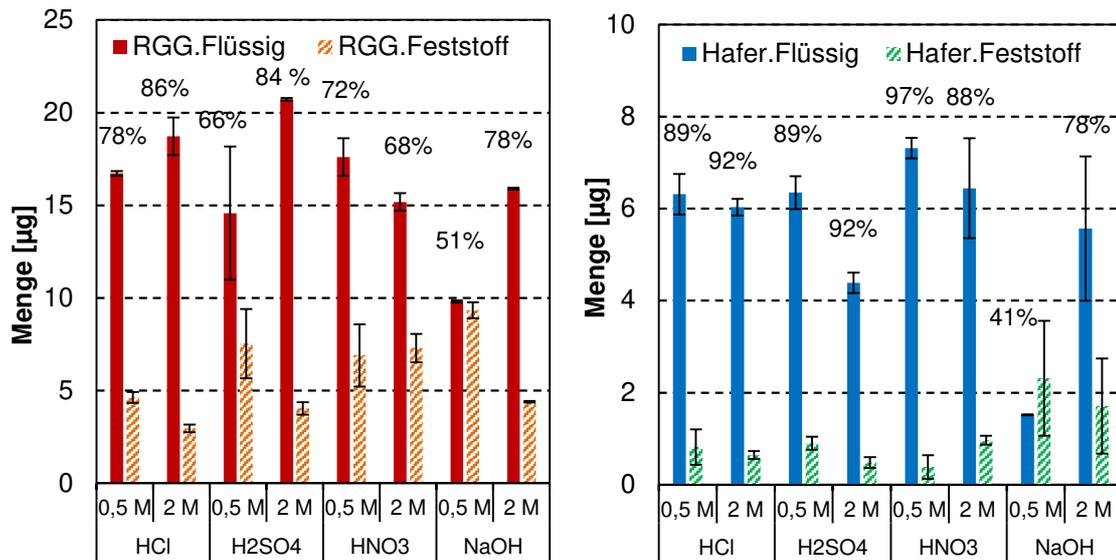


Abbildung 27: Ge-Anteile aus der Pflanzenlaugung von RGG (links) und Hafer (rechts) mit verschiedenen Mineralsäuren (HCl, H₂SO₄, HNO₃) und Base (NaOH), t = 24 h, U = 130 rpm, Feststoff [g]:Flüssigkeit [mL] = 1:6, T = 40 °C, Analyse: ICP-MS, n=2

Die Laugung des Germaniums war mit sauren Medien sehr erfolgreich. Sowohl beim RGG als auch beim Hafer konnten Laugungsraten bis zu 80 - 90 Gew.-% erreicht werden. Dabei spielte die Art der Säure eine untergeordnete Rolle und hatte kaum Einfluss auf das Laugungsergebnis. Ein möglicher Einfluss durch das in der Lösung befindliche Gegenion der Säuren (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) wird nicht vermutet, da die bei der Laugung ebenfalls freigesetzten organischen Chelatliganden stärker komplexieren werden. Lediglich die Laugung mit 2 M HNO₃ wies beim RGG mit nur 68 Gew.-% deutlich weniger Germanium in der Flüssigphase auf, als mit 2 M HCl (pKs = - 10) und H₂SO₄ (pKs = - 3,0). [141] Unter den verwendeten Säuren ist HNO₃ die schwächste Säure (pKs = - 1,37), wonach die Säurestärke der wichtigste Einflussfaktor bei der Laugung ist. Dies zeigt sich ebenfalls bei den unterschiedlichen Konzentrationen von 0,5 und 2 M innerhalb der Säuren HCl und H₂SO₄ (z. B.: RGG, HCl 0,5 M: 78 Gew.-%; 2 M: 86 Gew.-%). Mit der niedrigeren Konzentration wurde stets weniger Germanium herausgelaugt. Bei der Laugung mit HNO₃, wo sowohl 0,5 M und 2 M zu einer Laugungsrate von 70 Gew.-% (RGG) bzw. 93 % (Hafer) führte, sind die Werte mit den verdünnten Säurelaugungen von HCl bzw. H₂SO₄ zu vergleichen. Diese Unterschiede sind bei beiden Biomassen erkennbar, jedoch beim Siliciumreichen RGG am deutlichsten ausgeprägt. Bei der basischen Laugung mit 2 M NaOH wurde eine Mobilisierung von 78 Gew.-% an Germanium erreicht und ist damit um etwa 10

Prozentpunkte schlechter als bei den stärksten Säuren. Bei der verdünnten basischen Laugung (0,5 M) verblieb der überwiegende Germaniumanteil im Feststoff (RGG: 49 Gew.-%; Hafer: 59 Gew.-%). Germanium kann im leicht basischen Milieu (pH = 8 – 10) zahlreiche Germanate, wie $M^{I/2}/M^{II}GeO_3$, bilden (siehe Kapitel 2.2), die unter den Bedingungen schwerlöslich sind. Von daher ist eine Laugung mit verdünnter Lauge für eine Mobilisierung in die Flüssigphase eher ungeeignet. Die vorherige Freisetzung mit einer stärkeren Lauge und anschließender Fällung des Germaniums durch geringfügige Neutralisation auf pH= 8-10 wäre denkbar und prinzipiell recht einfach durchzuführen. Jedoch durch die hohe organische Begleitfracht und deren Komplexierungen, z. B.: durch freie Hydroxidgruppen von Lignin oder Cellulose, wird dies wohl nicht möglich sein.

Ob eine zusätzliche Teilselektivität gegenüber anderen metallischen Begleitelementen besteht, soll im nachfolgenden Abschnitt betrachtet werden. Dazu wurden die Ergebnisse der jeweiligen 2 molaren Säure- und Baselaugungen zusammengefasst und als gemittelte Werte pro Element gegenübergestellt (Abbildung 28). Die Vertreter der Erdalkalimetalle (1.000-fach höher konzentriert als Germanium), Magnesium und Calcium, sind mit Säuren nahezu quantitativ (> 80 Gew.-%) in Lösung gebracht worden. Hingegen eine basische Laugung erreichte keine Mobilisierung (< 10 Gew.-%) sowohl beim RGG als auch dem Hafer. Die Löslichkeitsprodukte (T = 25 °C) der Hydroxide $Mg(OH)_2$: $K_L = 1 \cdot 10^{-12}$ und $Ca(OH)_2$: $K_L = 4 \cdot 10^{-6}$ sind im Basischen sehr gering, wodurch die Elemente im Feststoff verbleiben. Diese sind nur durch eine ausreichende Säurestärke mobilisierbar. [141]

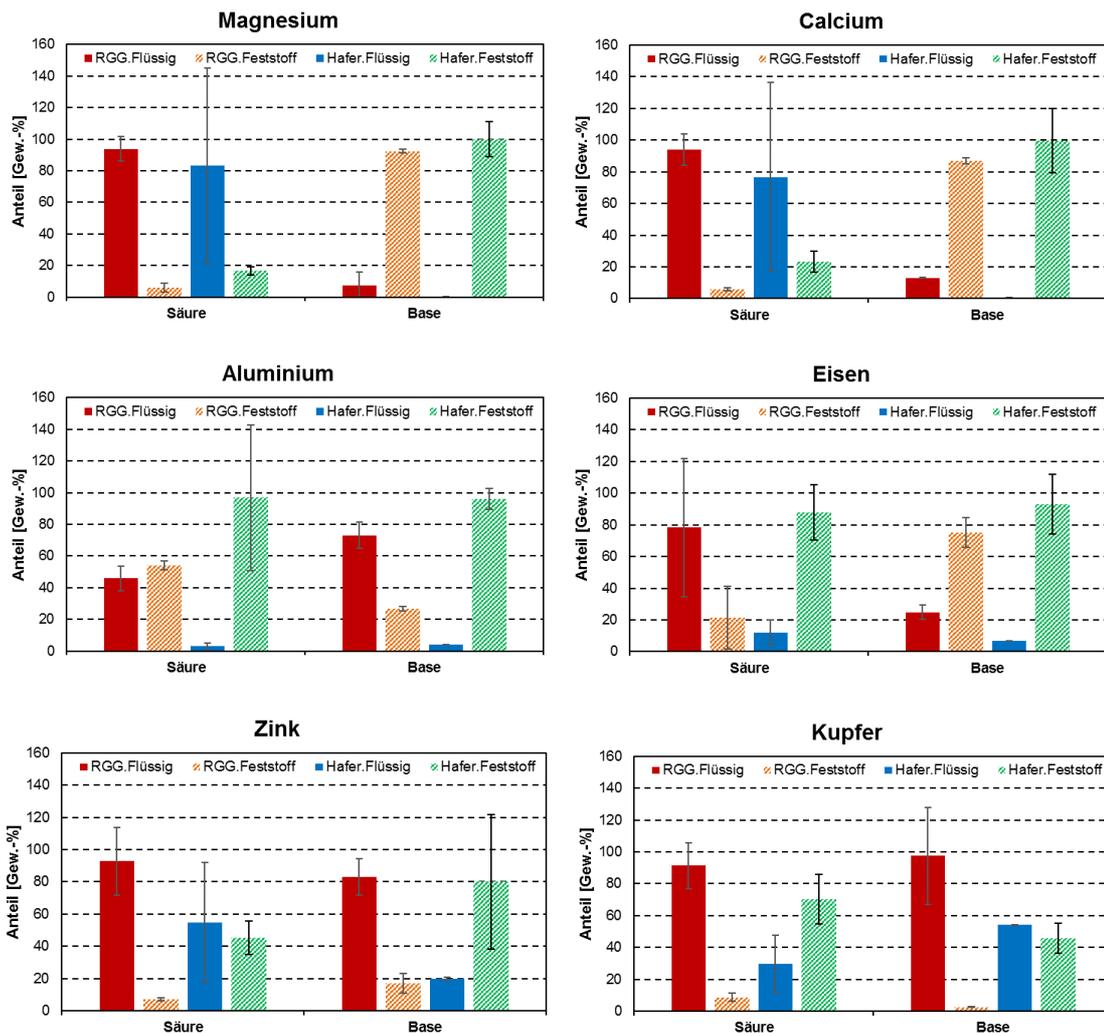


Abbildung 28: Darstellung der Hauptelemente Mg, Al, Ca, Fe, Cu und Zn in Fest-/Flüssigphase nach einer chemischen Biomassevorbereitung von RGG (rot, orange) und Hafer (blau, grün), Analytik: ICP-MS, n=2

Weiterhin kommen noch Aluminium und Eisen im hohen Maße in der eingesetzten Biomasse vor (10-100-fach höher konzentriert als Germanium). Aluminium konnte im Hafer weder im sauren, noch im basischen Medium gelaugt werden, wohingegen aus dem RGG sauer ca. 40 Gew.-% und basisch sogar bis zu 75 Gew.-% mobilisiert wurden. Aluminium gilt als Spurenelement, was in geringen Konzentrationen für einige Pflanzen lebensnotwendig und wachstumsfördernd sein kann, wie bei einigen Schilffarten und vielleicht auch dem RGG. Gleichzeitig hat es in hohen Gehalten auch toxische Eigenschaften auf den Pflanzenmetabolismus, da es im Wurzelbereich die Aufnahme von anderen metallischen Nährstoffen blockiert. Dies tritt besonders bei der Versauerung von Böden auf, wo vermehrt auch Aluminium herausgelöst wird. Die Pflanze sondert dann meist chelatisierende Liganden ab, um es vom Metabolismus zu isolieren. Womöglich werden bei der Laugung des RGG verstärkt mit Aluminium

wasserlösliche Komplexe gebildet, die das Aluminium selbst im Basischen in Lösung halten. Es ist zu vermuten, dass die Komplexe organischer Natur sind, was jedoch im Rahmen der Arbeit nicht aufgeklärt wurde. Eisen wurde im Säuren aus dem RGG zu 80 Gew.-% mobilisiert und aus dem Hafer nur zu 20 Gew.-%. Eisen ist ein essentielles Spurenelement, was in zahlreichen Enzymen und Pflanzenhormonen vorkommt. [31] Eine Ausscheidung des Eisens durch freiwerdende wasserlösliche, organische Komplexe, wie beim Aluminium, ist auch hier denkbar und sehr wahrscheinlich. Dabei ist aber auffällig, dass es einen Unterschied zwischen den beiden Pflanzenarten geben muss, da der Hafer diese beiden Nebengruppemetalle stärker an sich bindet als RGG. Eine basische Laugung führte für Eisen bei beiden Pflanzenarten kaum zur Mobilisierung (< 30 Gew.-%). Dabei wird auch die Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden des Aluminiums und des Eisens ($\text{pH} \geq 4$) eine Rolle spielen ($\text{Fe}(\text{OH})_3$: $K_L = 5 \cdot 10^{-38}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_L = 2 \cdot 10^{-33}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Durch die geringe Löslichkeit wird bei einer Mobilisierung in die Flüssigphase eine erneute Fällung induziert. [141] Dies wurde jedoch nicht weiter betrachtet. Zink ist etwa doppelt so viel in der Pflanze vorhanden wie Germanium und wird ebenfalls sehr unterschiedlich aus den Pflanzenstrukturen herausgelaugt. Die saure Laugung war bei Zink erfolgreich (RGG: 90 Gew.-%, Hafer 55 Gew.-%). Während bei der basischen Laugung von RGG 80 Gew.-% erzielt worden sind, wurde aus dem Hafer nur 20 Gew.-% herausgelaugt. Zink ist ebenfalls ein essentielles Spurenelement für die Pflanzen, wo auch hier für weitere zusammenhängende Untersuchungen notwendig sind. Dazu sollte eine Lokalisierung mit den entsprechenden Bindungszuständen in den Pflanzen und Laugungslösungen durchgeführt werden, um bevorzugte Komplexstrukturen zu ermitteln. Das Element Kupfer ist ein wichtiges Industriemetal und konnte aus dem RGG sowohl sauer als auch basisch nahezu quantitativ (> 90 Gew.-%) mobilisiert werden. Ähnlich wie beim Zink konnte Kupfer aus dem Hafer nur teilweise herausgelaugt werden (sauer: 30 Gew.-%, basisch: 55 Gew.-%). Eine Gewinnung des Kupfers wäre unter dem derzeitigen Marktwert von 6 US\$/kg [142] mit einer Konzentration von $c_{\text{Cu}} < 10 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ in den untersuchten Biomassen nicht wirtschaftlich. Dies kann sich aber bei höheren Akkumulationsraten von 0,1 - 1 g/kg_{TS} neben der Germaniumgewinnung durchaus lohnen. Die Anteile von Schwermetallen (As, Cd, Pb) waren in den untersuchten Pflanzenproben mit < 1 mg/kg_{TS} von Beginn an schon sehr gering und bewegten sich nach den Laugungen an der methodischen Nachweisgrenze der ICP-MS (As: 0,1 µg/L, Cd: 0,01 µg/L; Pb 0,01 µg/L) [143] und wurden daher als unkritisch eingestuft. Dies kann sich aber beim Wachstum auf stärker belasteten Böden und längerer Wachstumsperiode durchaus erhöhen und sollte stets geprüft werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine vollständige Isolierung von Germanium zu den anderen Begleitelementen durch chemische Laugung nicht möglich ist. Speziell im Säuren zeigten nahezu alle weiteren Metalle gute Laugungseigenschaften. Dennoch bietet die saure Laugung eine Möglichkeit, Germanium fast quantitativ (> 95 Gew.-%) zu mobilisieren. Eine Teilselektivität ist zu den dreiwertigen Elementen Eisen und Aluminium erkennbar, die doch stärker an die Pflanzenmatrix gebunden bzw. von ihr eingeschlossen werden. Dies variiert jedoch je nach Pflanzenprobe sehr stark (> 50 Gew.-%). Relevante Schwermetalle wurden in den Proben nur sehr gering akkumuliert, wobei eine Freisetzung bei höheren Konzentrationen vor allem in einer sauren Laugung zu erwarten ist. Als weiteres Zielelement könnte Kupfer zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit bei entsprechend angereicherten Biomassen beitragen. Dies käme für Altlasten aus dem Kupferbergbau in Frage.

Neben der Analyse der Metallfraktionen wurde von den organischen Reststoffen die Verzuckerungsrate mit dem Cellulaseenzym bestimmt. Dies ist ein Maß für deren Verwertungspotential, zum Beispiel in einer Biogasfermentation. Dazu ist der feste Reststoff bei 40 °C über 24 h mit dem Cellulasekomplex aus dem Pilz *Penicillium verruculosum* behandelt worden. Die Freisetzung von leicht fermentierbaren Einfachzucker, wie Glucose und Xylose, in die Lösung ist im Anschluss für beide Pflanzenarten mittels HPLC-Analyse quantifiziert worden (Abbildung 29).

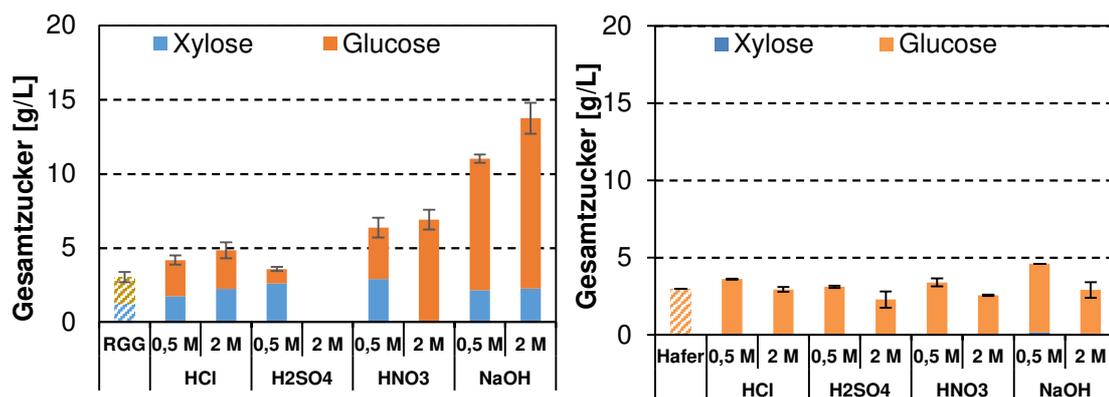


Abbildung 29: Verzuckerung fester Laugungsrückstände von RGG (links) und Hafer (rechts), T = 40 °C, t = 24 h, Analyse: HPLC, Cellulaseaktivität = 100 U/g_{Probe}, n = 2

Für Hafer wurde bei der Verzuckerung der Laugungsrückstände eine gleichbleibende Rate von ca. 3 – 4 g/L an den ausgewählten Einfachzuckern erreicht. Dies entspricht einer Verzuckerung von ca. 15 – 20 Gew.-% der Feststoffprobe. Dabei wurde fast

ausschließlich Glucose gebildet, die hauptsächlich aus der Cellulose der Pflanzenstruktur stammt und sehr gut von weiteren Mikroorganismen verstoffwechselt werden kann. Beim Feststoff aus 0,5 M NaOH zeigte sich eine leicht erhöhte Zuckerfreisetzung von 4,62 g/L. In der basischen Laugung greift die Lauge vor allem die schwer zugänglichen Ligninstrukturen an, welche in der folgenden Hydrolyse zusätzliche Zucker freisetzen kann bzw. andere bisher abgeschirmte cellulosische Strukturmerkmale zugänglich macht. Die Feststoffe aus den konzentrierteren Laugungsmedien (2 M) zeigten tendenziell leicht abgeschwächte Verzuckerungsraten, was womöglich an noch eingeschlossener Säure/Base liegen könnte, die tief in das Pflanzengewebe eingedrungen war. Durch oberflächliche Waschvorgänge konnten diese Überreste nicht vollständig entfernt werden. Dies hemmt lokal die Enzymaktivität, die bei einem pH-Wert von 5 am höchsten ist. Für die Verzuckerungsrate der Laugungsrückstände des RGG sind deutlich erhöhte Zuckerkonzentrationen festgestellt worden. Dabei haben Aufschlüsse durch die Säuren HCl (Gesamtzucker: 4,5 g/L) und H₂SO₄ (Gesamtzucker: 4 g/L) weniger Einfluss auf die Zuckerproduktion genommen, als die Behandlungen mit HNO₃ (Gesamtzucker: 7 g/L) oder auch NaOH (Gesamtzucker: 11 – 13 g/L). Als Spitzenwert konnten 65 Gew.-% der Feststoffprobe aus der 2 M NaOH-Laugung verzuckert werden. Dies war somit 4,5-mal besser umgesetzt worden, als die Ausgangsbiomasse. Lediglich für 2 M H₂SO₄ wurde keine Verzuckerung beobachtet, wo eine Hemmung des Enzymes durch wohl anhaftende Restsäure zu diesem Einbruch führte. Außerdem waren die Feststoffe aus der H₂SO₄-Laugung während der Trocknung teilweise schwarz geworden, was auf eine Verkokung der organischen Matrix zurückzuführen war. Damit wäre eine stoffliche Verwertung nach der Laugung kaum noch möglich. Die deutlich höheren Verzuckerungsraten müssen, wie bereits erwähnt, vor allem mit dem Angriff auf die Ligninstruktur durch HNO₃ und NaOH zusammenhängen, was die enzymatische Spaltung der Pflanzenmatrix erheblich erleichtert. Eine nasschemische Analyse der organischen Substanzklassen (Hemicellulose, Cellulose und Lignin) der HNO₃- bzw. NaOH-gelaugten Feststoffe von RGG konnten jedoch keine messbare Verschiebung der Stoffanteile zur Ausgangsprobe (siehe Abbildung 24) bewirken. Damit war durch das Laugungsmedium kein verstärkter Abbau an Lignin oder auch Cellulose erkennbar. Jedoch werden molekulare Aufweitungen der Polymerstrukturen und einzelne Brüche die enzymatische Angriffsfläche stark erhöht haben, was zu einer besseren Verzuckerung führte. Mit der Bildung von ca. 2 g/L Xylose in nahezu jeder Laugungslösung vom RGG ist hier von einem zusätzlichen Abbau der Hemicellulose im Substrat auszugehen, was beim Hafer kaum beobachtet wurde. Dies zeigt auch hier, dass die Biomassen unterschiedliche

Strukturmerkmale besitzen müssen. Insgesamt sind beide Biomassen nach der Laugung gut bis sehr gut enzymatisch verwertbar (20 – 65 Gew.-%) und können bedenkenlos nach der Abtrennung der Metallfraktionen zur Biogasfermentation eingesetzt werden. Bei der chemischen Vorbehandlung sollten jedoch größere Mengen anhaftender Säure/Base vermieden werden (siehe Abbildung 29; Verzuckerungsrate RGG mit 2 M H₂SO₄), um bei nachfolgender Fermentation der Biomassen keine zu starke Verschiebung des pH-Wertes zu verursachen. Dies kann nur in einem gemäßigten Rahmen durch das Carbonat-/Ammoniak-Puffersystem der Fermentation abgefangen werden kann.

2.3.3 Fermentativer Aufschluss

Die Fermentation ist eine anaerobe biochemische Umwandlung der über die Photosynthese gespeicherten chemischen Energie der Biomasse. [17] Dabei wird zwischen Methangärung und alkoholischer Gärung unterschieden. Zur Verbindung mit der Ge-Gewinnung soll hier die Methanproduktion im Vordergrund stehen. Die durch Bakterien gesteuerte Spaltung der Biomasse lässt sich in vier Phasen unterteilen (Abbildung 30).

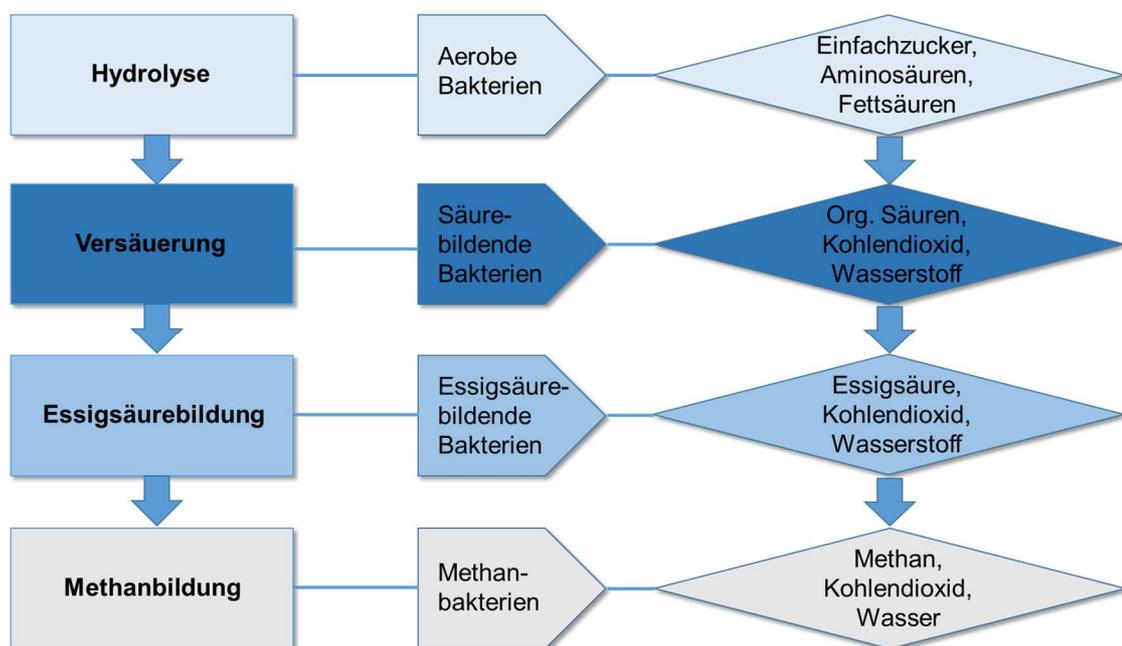
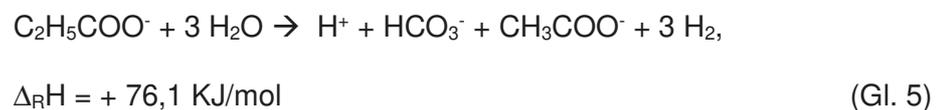


Abbildung 30: Die 4 Phasen des Faulprozesses [106]

Die 1. Phase der Hydrolyse wird von aeroben Bakterien ausgelöst. Dabei scheiden die Bakterien sogenannte Exoenzyme aus, die extrazellulär auf die Biomasse

einwirken. [106] Diese können Cellulasen, Amylasen, Proteasen oder auch Lipasen sein, welche die grobe Pflanzenstruktur in niedermolekulare Verbindungen, wie Aminosäuren, Einfachzucker oder Fettsäuren, aufspalten. Dieser Prozess läuft bei einem pH-Wert von 4,5 – 6 am besten ab, ist aber recht langsam. Je besser jedoch die 1. Phase abläuft, desto effizienter ist insgesamt auch der Fermentationsprozess, was zahlreiche Arbeitsgruppen zum Anlass genommen haben, den Prozess auf dieser Grundlage weiter zu optimieren. Dabei wurden Enzyme künstlich zur besseren Spaltung verschiedener Pflanzensubstrate eingesetzt und optimiert. [144–148] In industriellen Bioethanolanlagen, wie in Zeitz (CropEnergies Bioethanol GmbH) [149] oder auch Straubing (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) [150] ist der Einsatz von Enzymen gängige Praxis, was jedoch bei dezentralen meist kleineren Biogasanlagen der ansässigen Agrargenossenschaften unrentabel wäre. So kann die erste hydrolytische Spaltung meist nur über andere Anlagenparameter, wie Verweilzeit, pH-Wert oder der Art an Inputstoffen, gesteuert und optimiert werden. Im zweiten Schritt kommt es zur weiteren Spaltung im Inneren durch säurebildende Bakterien. Diese arbeiten als fakultativ anaerobe Bakterien, welche zwar unter Sauerstoff bevorzugt aufwachsen, jedoch gleichzeitig im anaeroben Milieu aktiv sind. [17] Diese verbrauchen den restlichen Sauerstoff, um für die Methanbakterien das notwendige Milieu zu schaffen. Als Messgröße hierfür dient das Redoxpotential im Reaktor, was durch die Versauerung sinkt ($E_h < -100$ mV). Dabei entstehen kurzkettige Säuren, wie Propion-, Butter-, Valerian- oder auch Essigsäure (Ausgangsprodukt zur Methanbildung), Alkohole und Gase, wie Kohlendioxid oder Wasserstoff. Bei stark eiweißhaltigen Inputstoffen kommen noch Schwefelwasserstoff und Ammoniak hinzu. Restliche C_3 - bis C_5 -Bausteine werden anschließend noch durch Essigsäurebakterien in Essigsäure umgewandelt. Dabei spielt der Wasserstoffpartialdruck im Fermenter ebenfalls eine wichtige Rolle, da diese Reaktion unter Normalbedingungen (20 °C, $pH = 7$) selbst Energie benötigt. Diese Energie brauchen jedoch die acetogenen Bakterien zum Wachsen selbst, wodurch die Reaktion bei zu hohem Wasserstoffpartialdruck gehemmt wird (Gleichung 5).



Anaerob arbeitende Methanbakterien hingegen setzen den gebildeten Wasserstoff mit Kohlendioxid in Methan und Wasser um und senken so den Wasserstoffpartialdruck auf das notwendige Niveau ($p < 10 - 5$ bar). Das thermodynamische Gleichgewicht der Propionsäureumsetzung wird damit auf die Seite der Essigsäure verschoben, wodurch sich die Bakterienkulturen perfekt ergänzen. Die Wasserstoffumsetzung ist aber nur eine

Nebenreaktion der Methanbakterien, da hauptsächlich die gebildete Essigsäure (ca. 70 %) in Methan, Kohlendioxid und Wasser zum eigentlichen Biogas umgesetzt wird. Der pH-Wert des Gesamtprozesses liegt im Bereich von 6,6 – 8 und wird über den natürlich entstehenden Carbonat- (TAC-Wert) und Ammoniakpuffer konstant gehalten. Dies ist auch sehr wichtig, da die säurebildenden Prozesse zu Beginn den pH-Wert erniedrigen und damit der Fermenter leicht „umkippen“ kann. Infolgedessen käme die Biogasproduktion zum Erliegen. Die Temperatur muss ebenfalls kontrolliert werden, welche für eine optimale Stoffwechselaktivität meist auf 30 – 50 °C eingestellt wird. Damit besteht die Biogasfermentation aus vielen kleinen komplexen Teilschritten verschiedener Mikroorganismen, wobei gerade das notwendige Zusammenwirken der letzten beiden Schritte zum Biogas (Essigsäure- und Methanbildung) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen und für eine wirtschaftliche Anlage stets kontrolliert werden muss. Die Nährstoffversorgung (C:N:P-Verhältnis, essentielle Spurenelemente Na, K, Fe, Mg) der Bakterien ist ebenfalls sehr wichtig und muss durch das Inputmaterial abgedeckt werden. [106] Dabei zusätzlich eingetragene Schwermetalle beeinflussen den Prozess negativ oder können ihn sogar zum Erliegen bringen. So sind Elemente, wie Cadmium, Blei, Chrom, Arsen (bereits in geringen Konzentrationen - mg/L) oder auch Kupfer und Nickel (in höheren Konzentrationen - g/L), toxisch für die Mikroorganismen. Germanium hingegen zählt nach bisherigen Erkenntnissen weder zu den essentiellen noch zu den toxischen Elementen für mikrobielle Stoffwechselprozesse. Um eine Verknüpfung der Biogasfermentation mit der Germaniumgewinnung mit Sicherheit durchführen zu können, muss dieses jedoch noch überprüft werden. Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen:

1. Sind germaniumhaltige Biomassen adäquat vergärbar? Gibt es inhibitorische Effekte bei zu hohen Germaniumkonzentrationen?
2. Wo verbleibt Germanium während der Fermentation? (fest/flüssig-Verteilung)
3. Wie gut ist die Vergärbarkeit von vorbehandelten Biomassen?

Zusätzlich wird über den Gasaustrag eine Massenreduzierung im Reaktor durch die Fermentation erzeugt, welche sich auch in einer Konzentrierung des Germaniums auswirken könnte. Um dieses Potential abschätzen zu können, soll in Abbildung 31 (siehe auch Anhang 7) eine theoretische Berechnung über die Gesamtmassenbilanz von Germanium in einem Fermenter mittlerer Größe ($V_{\text{eff}} = 550 \text{ m}^3$) Aufschluss darüber bringen.

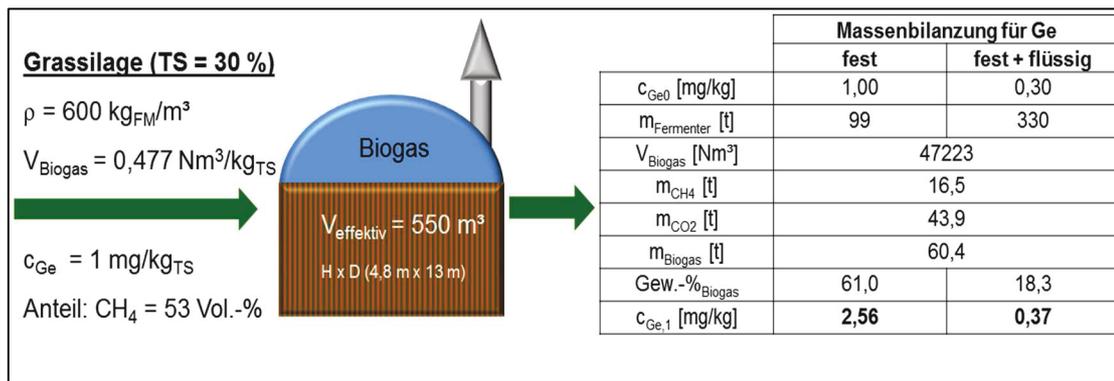


Abbildung 31: Theoretische Berechnung der Ge-Konzentrierung bei maximaler Ausgärung im Fermenter am Beispiel von Grassilage, $\rho_{CO_2} = 1,98 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{CH_4} = 0,66 \text{ kg/m}^3$ [151,152]

Dabei wird eine Monovergärung von Grassilage mit einem Germaniumgehalt von 1 mg/kg_{TS} angenommen. Die Berechnung ist dabei für die Fälle, dass Germanium vollständig im Feststoff verbleibt und sich im Fermenter auf die Phasen (fest/flüssig) verteilt, durchgeführt worden. Über die maximal mögliche Biogasmenge ($CO_2 + CH_4$), welche den Fermenter verlässt, wurde die Konzentrierung ermittelt.

Aus den Berechnungen ergibt sich eine maximal mögliche Konzentrierung an Germanium von 1 mg/kg_{TS} auf $2,56 \text{ mg/kg}_{TS}$, wenn die gesamte Menge an Germanium im Feststoff verbleibt. Unter Einbeziehung der flüssigen Phase ist aufgrund der größeren Menge nur noch eine Konzentrierung von $0,30 \text{ mg/kg}$ auf $0,37 \text{ mg/kg}$ möglich, was nur noch schwer analytisch unterscheidbar wäre. Von daher ist zu untersuchen, wie sich die Germaniumkonzentration im Fermenter in realen Systemen entwickelt und ob selbst die Biogasvergärung zu einer Konzentrierung beitragen kann. Dabei soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Prozessführung von konventionell betriebenen Anlagen nicht auf eine maximale Ausgärung ausgelegt ist, sondern auf das ökonomische Optimum (meist maximale Biogasausbeute pro Zeit). Dies verringert die mögliche Massenreduzierung durch entweichendes Biogas. Der Anteil an flüssiger Phase ist mit 70 – 90 Gew.-% relativ hoch, wodurch ein Austrag des Germaniums aus dem Feststoff in die flüssige Phase möglich erscheint. Am Standort Zeven wurden dazu kontinuierliche Gärversuche im 1 m^3 -Stopffermenter mit RGG (Ernte Hirschfeld Nov. 2014, $c_{Ge} = 0,5 \text{ mg/kg}_{TS}$) durchgeführt. [39,153] Dabei ist das RGG (potentieller Ge-Akkumulator) zur Überprüfung der Monovergärbarkeit bis zu einer Faulraumbelastung von $2 \text{ kg}_{OTS}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$ zugefüttert worden. Über einen Zeitraum von insgesamt 49 Tagen wurde die Fermenterbiologie, das Substratverhalten und der Germaniumgehalt im Gesamtsystem untersucht (Abbildung 32).

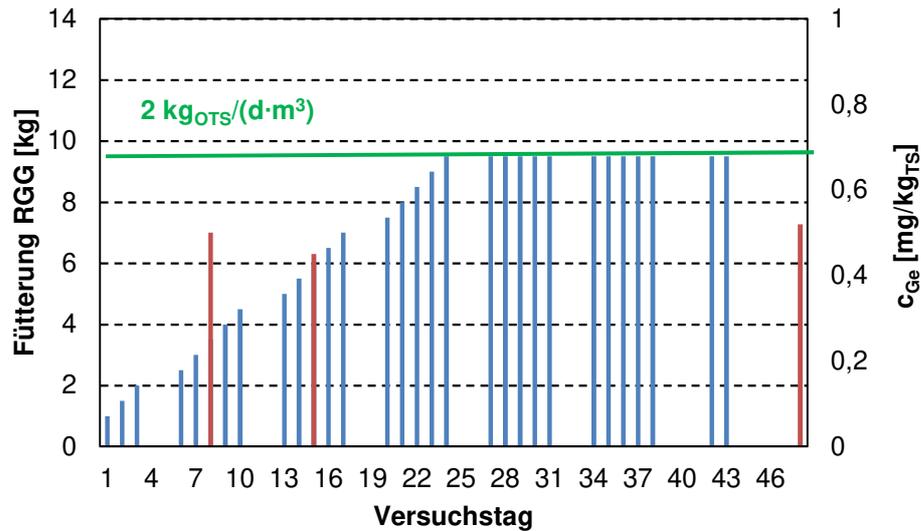


Abbildung 32: Beschickung von RGG (blau - linke Achse) auf $2 \text{ kg}_{\text{OTS}}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$ zur Monovergärung mit Analyse des Ge-Gehaltes am Tag 7, 14 und 49 (rot - rechte Achse), $n = 1$

Nach einer Startphase von 24 Tagen, wo die Beschickung kontinuierlich bis zur gewünschten Faulraumbelastung erhöht wurde, konnte danach die Fütterung über weitere 25 Tage aufrechterhalten werden. Die erzielte Biogasausbeute betrug dabei ca. $300 \text{ NL/kg}_{\text{TS}}$, welche als recht gering einzustufen ist (frisches Gras: $560 \text{ NL/kg}_{\text{TS}}$ [17]). [153] In dieser Zeit änderte sich der Gesamtgehalt an Germanium im Fermenter nicht und blieb bei ca. $0,5 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$. Schon während des Versuches wurde eine zunehmende Schwimmschicht- bzw. Schaumbildung beobachtet, die eine homogene Durchmischung und den Gasaustrag behinderte. Der Versuch wurde dadurch nach 49 Tagen abgebrochen, da sich auch die Fermenterbiologie zum Ende reduzierte. Damit wurde eine Monovergärung für RGG seitens des Partners MT Energie ausgeschlossen. Vergleichend dazu wurden einige andere Proben des Erntematerials in eigenen Batch-Fermentationen auf deren Gasausbeute analysiert, um Minderqualitäten der zufällig eingesetzten RGG-Charge im großen Fermenter auszuschließen. Die Bestimmungen erfolgten im 1 L-Batch-Fermenter in Anlehnung an VDI 4630 [154] zur Bestimmung der Gesamtgasausbeute. Diese betrug in den Versuchen durchschnittlich $382,2 \pm 68,4 \text{ NL/kg}_{\text{TS}}$ ($n = 4$) und war damit etwas höher als im kontinuierlichen Fermenter. Die höhere Biogasmenge ist auf die längere Verweilzeit in den Laborfermentationen zurückzuführen. Damit konnte ebenfalls nur eine mäßige Gasausbeute ($< 500 \text{ NL/kg}_{\text{TS}}$) in den kleineren Laborvergärungen für das eingesetzte Material festgestellt werden. Dabei konnte bereits bei visueller Beurteilung des RGG-Materials aus Hirschfeld eine verstärkte Rauheit und Zähigkeit des Blattwerkes

festgestellt werden, was für einen starken Verholungsgrad des Materials charakteristisch ist. Die grüne Blattfarbe wich bereits einem blassen Gelb, was auf eine recht lange Wachstumsphase hindeutet. Dies beeinflusste die Aufschlussfähigkeit durch die Mikroorganismenkultur womöglich sehr stark.

Wie bereits im Kapitel 2.3.1 beschrieben, kann über die Dauer der Wachstumsperiode der Ligninanteil in der Pflanze reguliert werden, wodurch zu überprüfen wäre, ob andere Aufzuchtungen von RGG doch vielleicht besser vergärbare sind. Weitere Fermentierungen von ausgewählten Gewächshausproben geben jedenfalls einen positiven Anhaltspunkt dafür. Dazu wurden RGG (Gewächshausenernte 2014) und weitere andere potentielle Germaniumakkumulatoren (Gerste, Raps - Hirschernte 2013, Hafer, Gerste und Hirse - Gewächshausenernte 2014) untersucht. Zielgröße war ebenfalls die produzierte Gesamtgasmenge von Flaschenfermentationen in Anlehnung an die VDI 4630 (Tabelle 10, siehe auch Anhang 8). [154]

Tabelle 10: Biogasertrag verschiedener Substrate von potentiellen Ge-Akkumulatoren, Impfsubstrat: Gärrest aus Oberbobritzsch, T = 38 °C t_R = 28 d, n = 1

Biomasse	Gasausbeute [NL/kg _{TS}]
RGG - Gewächshaus	477,2
Hafer - Gewächshaus	418,2
Hirse - Gewächshaus	421,0
Gerste - Gewächshaus	529,7
RGG - Hirschernte	382,2
Raps - Hirschernte	543,1
Gerste - Hirschernte	345,5

Die Gasausbeute von RGG aus dem Gewächshaus ist mit 477,2 NL/kg_{TS} deutlich höher als das Material von der Freilandfläche (382,2 NL/kg_{TS}), was für eine bessere Aufschlussfähigkeit für die Mikroorganismen spricht. Von daher ist zu empfehlen, die kontinuierlichen Fermentationen im halbtechnischen Maßstab mit anderen RGG-Chargen aus kontrollierter Wachstumsperiode zu wiederholen. Damit sollte eine gewünschte Monovergärung doch noch zu erzielbar sein.

Bisher enthielten große Mengen natürlich gewachsener Biomassen nur wenig Germanium. Dadurch wurde, entkoppelt von RGG als potentiellen Germaniumakkumulator, im halbtechnischen Maßstab der Einfluss von Germanium auf die Fermenterbiologie mit Hilfe der etablierten Monovergärung von Maissilage

untersucht. [153] Germanium ist in Form von GeO_2 ($L \approx 4,5 \text{ g/L}$, 25 °C [155]) künstlich zu verschiedenen Versuchstagen während semikontinuierlich laufender Biogasfermentationen den Reaktoren zugesetzt worden. Dieses sollte sich im optimalen Falle in die Flüssigphase einlösen und homogen verteilen. Über natürliche Diffusion und Transportvorgänge der Mikroorganismen sind diese dem Germanium ausgesetzt. Dabei gab es zwei Fermenter ($V = 15 \text{ L}$), die mit unterschiedlichen Germaniummengen beaufschlagt wurden. Der Germaniumgehalt wurde über das ausgeschleuste Gärsubstrat ermittelt, worüber die Germaniumkonzentrationen in den Behältern resultierte (Tabelle 11).

Tabelle 11: Erhöhung der Ge-Konzentration durch Zugabe von GeO_2 (add.) in zwei 15 L-Fermentern, Ge-Analyse im abgenommenen Gärrest (soll/ist) mit Vollaufschluss, ICP-MS

Dauer [d]	Fermenter 1			Fermenter 2		
	$C_{\text{Ge,soll}}$ [mg/kg _{TS}]	$m_{\text{GeO}_2,\text{add}}$ [mg]	$C_{\text{Ge,ist}}$ [mg/kg _{TS}]	$C_{\text{Ge,soll}}$ [mg/kg _{TS}]	$m_{\text{GeO}_2,\text{add}}$ [mg]	$C_{\text{Ge,ist}}$ [mg/kg _{TS}]
0 - 55	0,5	-	0,5	0,5	-	0,5
55 - 65	1	11	6,1 (55 d)	1	11	5,8 (55 d)
65 - 76	1,5	11	10,2 (68 d)	1,5	11	11,2 (68 d)
76 - 83	2	11	11,2 (76 d)	2	11	15,8 (76 d)
83 - 91	3	22	18,9 (83 d)	4	44	30,4 (83 d)
91 - 97	4	22	k. A.	6	44	k. A.
97 - 100	5	22	k. A.	8	44	k. A.

Die tatsächlich bestimmten Ist-Werte an GeO_2 stimmen nicht mit den vorher berechneten Soll-Werten überein. So sind die gemessenen Werte im Fermenter 1 und 2 um etwa 5-7-fach höher als erwartet. Dies lässt sich über eine inhomogene Verteilung des zugesetzten GeO_2 erklären. Zwar löst sich GeO_2 mit $4,5 \text{ g/L}$ in rein wässrigen Systemen, was jedoch mit der Zusammensetzung im Fermenter nicht vergleichbar ist. Gerade der hohe Anteil an organischen Verbindungen, wie die im Gärrest auftretenden extrazellulären bzw. exopolymeren Substanzen, kurz EPS, werden das Einlösen stark erschweren bzw. ganz behindern. [156] Germanium wird vermutlich sofort kolloidal, absorptiv bzw. über chelatisierende Gruppen gebunden und reichert sich in Totzonen des Reaktors an. Das EPS Metalle binden können, wurde zum Beispiel an Cadmium, Blei und Kupfer bereits bestätigt. [157,158] Für Germanium sind keine Untersuchungen in dieser Richtung bekannt. Die Schlussfolgerung des Projektpartners aus den durchgeführten Fermentationen waren, dass eine Germaniumkonzentration $C_{\text{Ge}} > 4 \text{ mg/L}$ die Mikroorganismenkultur irreversibel schädigen würde, wobei jedoch die

aufgetretene Überbestimmung unberücksichtigt blieb. [39] Die Art und der Mechanismus der Hemmung blieb dabei ungeklärt, da Germanium prinzipiell als physiologisch neutral eingestuft wird. Daraus drängen sich weitere Untersuchungen auf, ob nicht die lokalen Konzentrationsspitzen (verursacht durch den eingetragenen GeO_2 -Feststoff) die Aktivität der Mikroorganismen nur lokal beeinflusst haben könnte und eine bessere Homogenisierung des Germaniumdioxids deutlich höhere Gesamtkonzentrationen erlauben würden. Dies konnte jedoch abschließend nicht geklärt werden, ob es tatsächlich am erhöhten Germaniumgehalt lag.

Daraus abgeleitet kommt der Germaniumverteilung im Fermenter eine zentrale Bedeutung zu, sowohl bei der Fermentation (Erhalt der Aktivität der Mikroorganismenkultur) als auch der eigentlichen Germaniumgewinnung (lokale Separation von Germanium). Zur Lokalisierung des Germaniums im Fermenter, wurde im Labor zunächst das Bindungsverhalten von Germanium an einzelnen pflanzlichen Bestandteilen untersucht. Hierzu wurden folgende Feststoffe in eine realistisch konzentrierte germaniumhaltige Lösung von $c_{\text{Ge}} \approx 1 \text{ mg/L}$ suspendiert: Cellulose (mikrokristallin), Xylan (Hemicelluloseersatz) und Lignin (alkalisches und Lignin aus Weizenstroh (LAW)). Mit der Bestimmung der Restkonzentration an Germanium in der Lösung über die Zeit wurde das Bindungsvermögen ermittelt. Dieses wird gleichzeitig durch verschiedene Oberflächenladungen der Einzelverbindungen vom pH-Wert abhängig sein, was zur Orientierung sowohl im sauren als auch im basischen Milieu (0,5 M Säure/Base) durchgeführt wurde. Neben NaOH als Base sind HNO_3 und HCl als Säuren untersucht worden, die zusätzlich unterschiedliche Anionen für eine mögliche Komplexierung mit Germanium(IV) aufweisen (HNO_3 : Abbildung 33; HCl: Abbildung 34).

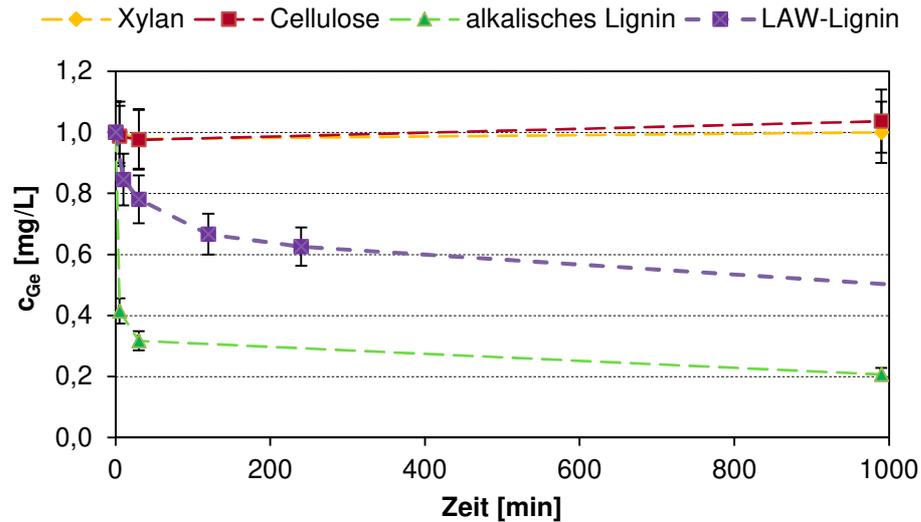


Abbildung 33: Bindungsverhalten von 1 mg/L Ge in 0,5 M HNO₃ in Suspension mit Xylan, Cellulose, alkalischem Lignin und LAW Lignin, RSD = 10 %

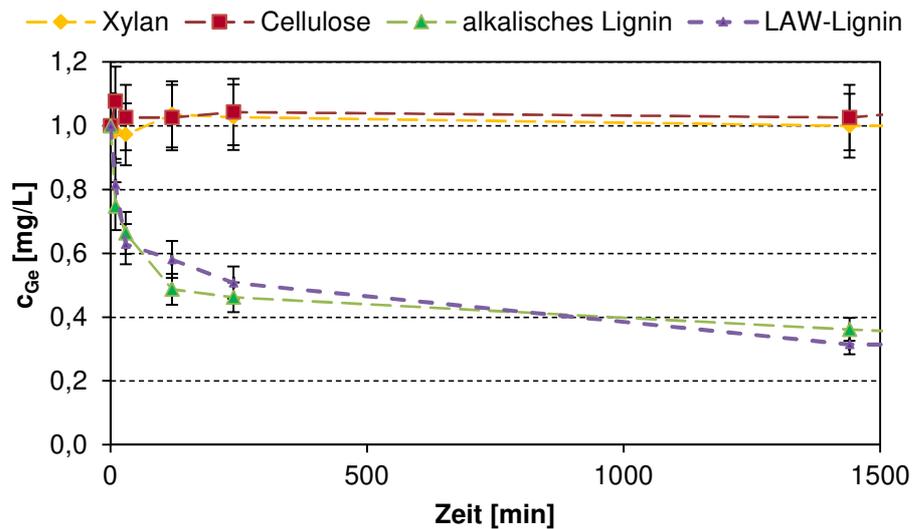


Abbildung 34: Bindungsverhalten von 1 mg/L Ge in 0,5 M HCl in Suspension mit Xylan, Cellulose, alkalischem Lignin und LAW Lignin, RSD = 10 %

Die Untersuchungen in sauren Lösungen zeigen für die Polysaccharidstrukturen (Xylan und Cellulose) keinen Einfluss auf die Germaniumkonzentration in der Lösung. Germanium besitzt prinzipiell eine hohe Bindungsaffinität zu freien chelatisierenden Sauerstoffatomen, was besonders bei der Spaltung in einzelne Fragmente auftreten kann. Damit kann geschlussfolgert werden, dass Cellulose und auch Xylan nicht durch die verwendeten Mineralsäuren angegriffen wurden und ihre geordnete Polysaccharidstruktur (1,4- β -glykosidische Verknüpfung mit nichtaromatischer Ringstruktur) erhalten blieb. Mögliche negative Oberflächenladungen durch

hydroxylierte Endgruppen der Feststoffe lagen unter den sauren Bedingungen protoniert vor und ermöglichten keine Bindung zum Germanium. Ein anderes Bild zeigte sich bei den polyphenolischen Ligninstoffen. Sowohl das industrielle als auch das aus Weizenstroh aufgeschlossene LAW-Lignin zeigten über die Zeit Abreicherungsraten von > 50 Gew.-% aus den wässrigen Lösungen. Dabei spielte vor allem die phenolische Grundstruktur eine zentrale Rolle. Die aromatischen Ringe weisen zahlreiche Hydroxylgruppen in der Ringebene auf (Abbildung 23), welche zur chelatisierenden Komplexierung des Germaniums führten. Unter salzsauren Bedingungen gab es zwischen den Ligninen kaum einen Unterschied (Bindung Germanium nach 120 min ca. 50 Gew.-%). Hingegen kam es mit HNO_3 zu einer stark beschleunigten Bindung von Germanium an das alkalische Lignin. Während dieses bereits nach 30 min 65 Gew.-% Germanium binden konnte, wurde beim LAW-Lignin zum gleichen Zeitpunkt nur 20 Gew.-% gebunden. Der Einfluss der unterschiedlichen Ligninstrukturen und die Oxidationsstärke der Säure spielte dabei eine große Rolle. HNO_3 drang sehr schnell in das industriell gefertigte Lignin ein und wird dieses bereits nach kurzer Zeit chemisch angegriffen haben. Die Abbauprodukte binden folglich das Germanium. [113,127,128,159,160] Beim LAW-Lignin ist die Benetzung sichtbar langsamer gewesen, wohl verursacht durch eine hydrophobere Oberflächenstruktur. Die HNO_3 drang nur langsam in die Struktur ein, was ebenfalls den Abbau verlangsamt haben dürfte (diffusionslimitierter Stofftransport). Einen dominanten Einfluss des Säure-Anions mit Germanium konnte in den Untersuchungen nicht festgestellt werden.

In dem basischen Laugungsmedium zeigten sich andere Bindungseigenschaften von Germanium (Abbildung 35).

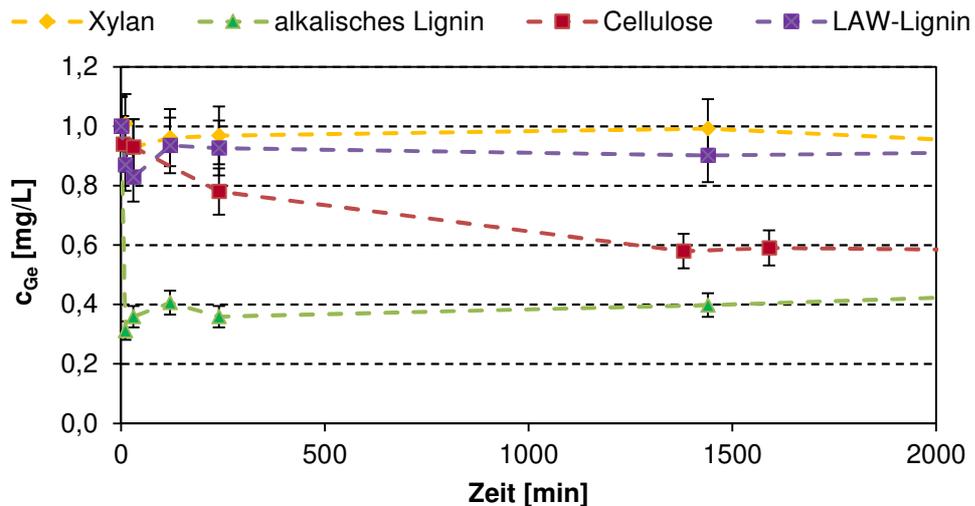


Abbildung 35: Bindungsverhalten von 1 mg/L Ge in 0,5 M NaOH in Suspension mit Xylan, Cellulose, alkalischem Lignin und LAW Lignin, RSD = 10 %

Wie in den säurebasierten Lösungen zeigt Xylan auch im Basischen keine Bindungsaffinität zu Ge. Jedoch konnte Cellulose in den Untersuchungen unerwartet 40 Gew.-% Ge an sich binden. Dabei besitzt Cellulose die Eigenschaft, im Basischen, Metalle in die Hohlräume ihrer Molekülstruktur einlagern zu können, was höchstwahrscheinlich über die Zeit mit Germanium ebenfalls passiert war und es dadurch aus der Lösung abreichert worden ist. [161] Die Bindung von Germanium an die Ligninfeststoffe sah sehr unterschiedlich aus. Während das alkalische Lignin wie erwartend ca. 70 Gew.-% an Germanium aus der Lösung entfernte, wurde für das LAW-Lignin überhaupt keine Affinität zu Germanium festgestellt. Dies hängt mit der unterschiedlichen chemischen Struktur der Ligninstoffe zusammen. Die LAW-Struktur hatte offensichtlich keine freien koordinativen Stellen, wie zum Beispiel *ortho*-ständige OH-Gruppen, für eine chelatisierende Bindung von Germanium. Über die Zeit wurde auch deutlich, dass die 0,5 M NaOH nicht die oxidative Stärke besaß, das LAW-Lignin chemisch zu spalten, da sonst eine verstärkte Bindung über die Fragmente des Lignins zu erwarten gewesen wäre. Damit zeigte sich, dass vor allem die Ligninstruktur der Pflanze und die Art des Pflanzenaufschlusses sehr großen Einfluss auf die Mobilisierung bzw. Bindung von Germanium haben. Vergleichend zu Kapitel 2.3.2 haben Säuren, vor allem salpetersaure Lösungen, das größte Potential, die Germaniumverteilung in fest/flüssig-Phase zu beeinflussen. Mit HNO₃ zeigte sich eine gute Mobilisierung von Germanium aus der Biomasse bzw. ein quantitativer Verbleib von ungebundenem Germanium in der Flüssigphase, statt an die Biomasse zu absorbieren. Dies wird verursacht durch verschiedene Komplexgleichgewichte freigesetzter organischer

Verbindungen (z. B. Fulvo- und Huminstoffe), die bei dem Einwirken der unterschiedlichen Laugungsmedien entstehen. Wird ein basisches Medium gewählt, so wird Germanium sowohl von Lignin als auch von Cellulose gebunden. Dadurch bleibt Germanium sicherlich in einer Fermentation (pH-Wert = 6,8 – 8) über die Zeit an organische Feststoffe gebunden. Bilden sich wasserlösliche Komplexe, wie z. B. mit Catechol, so sollte Germanium durchaus in Lösung gehen können. Einen dominanten Einfluss werden die vorhandenen EPS des Fermentationsprozesses auf das Germaniumbindungsverhalten ausüben, welche so schon die physikalischen und chemischen Eigenschaften des gesamten Gärrestes erheblich beeinflussen. Die EPS sind eine polymere Schutzschicht von Zellen verschiedener Mikroorganismen, die vor extremen äußeren Bedingungen schützt und in nährstoffarmen Zeiten als Reserve zum Überleben dient. [156] Dabei sind verschiedene Kohlenhydrate, Proteine, aber auch Huminsäuren, Uronsäuren oder DNA-Fragmente der Zellen Bestandteile der EPS. Diese Verbindungen weisen sowohl lipophile, als auch hydrophile funktionelle Gruppen auf, die eben eine einfache physikalische Trennung (Sedimentation, Filtration, Zentrifugation) in Flüssig- und Festphase nahezu unmöglich machen.

Das Germaniumbindungsverhalten in Gärresten wurde zunächst mit dem in der Arbeit verwendeten Impfgärrest aus einer Schweinegülleanlage untersucht. Dieser besitzt einen vergleichsweise niedrigen TS-Gehalt zu herkömmlichen NaWaRo-Anlagen (ca. 10 Gew.-%) von 3,1 Gew.-%. Aufgrund geringer Feststoffanteile wird erwartet, dass der Einfluss der EPS auf das Germaniumbindungsverhalten im genannten Gärrest Hauptgrund wäre für eine mögliche Absorption. Der Gärrest wurde mit einer wässrigen Germaniumstandardlösung ($c_{Ge} = 1 \text{ g/L}$) so beaufschlagt, dass eine Gesamtkonzentration von $0,5 \text{ mg}_{Ge}/\text{L}$ im Gärrest erreicht wurde. Nach intensiver Homogenisierung (1 h rühren, $n = 300 \text{ rpm}$) wurde nach einer Absetzzeit von 24 h vom flüssigen Überstand eine nicht filtrierte und eine filtrierte Probe (PES-Spritzenfilter: $0,2 \mu\text{m}$) mittels GF-AAS auf Germanium quantifiziert. Dabei konnten in der flüssigen Phase noch etwa 48 Gew.-% an Germanium festgestellt werden. Somit hatte die sedimentierte Feststoffmatrix mit den enthaltenen EPS etwa die Hälfte an Germanium gebunden. Einen Einfluss durch den verwendeten PES-Spritzenfilter konnte nicht nachgewiesen werden. Die nichtfiltrierte Probe des Überstandes erreichte die gleiche Konzentration. Eine Filtration ist jedoch wichtig für das Analysensystem, da sonst der Verschleiß beanspruchter Teile und der Einfluss auf den Messvorgang durch die erhöhte Kohlenstofffraktion verstärkt werden. Die Filtration der Analysenproben wurde daher in allen weiteren Untersuchungen mit Gärresten durchgeführt. Mit den Ergebnissen aus dem Bindungsverhalten von gelöstem Germanium an die organischen

Pflanzenbestandteile Cellulose bzw. Lignin und dem Bindungsverhalten am Gärrest ergibt sich, dass bei einer Fermentation von germaniumhaltigen Biomassen durch den Pflanzenaufschluss eingelöstes Germanium mindestens zu 50 Gew.-% erneut an die Feststofffraktion gebunden wird. Eine quantitative Abtrennung über die Flüssigphase ist damit bei einer Fermentation nicht möglich. Fein verteilte Schwebstoffe die sich auch nach erfolgter Sedimentation in der Lösung stabilisiert haben, zeigten keinen Einfluss auf die Germaniumbindung. Durch die chemische Variabilität (je nach Art der Inputstoffe) und Komplexität eines möglichen pflanzlichen Gärrestes kann für die Bindung von Germanium keine einzelne organische Stoffgruppe als dominant herausgegriffen werden, da dies immer ein Zusammenwirken aller Verbindungen darstellt. Alle Untersuchungen zeigen jedenfalls, dass chelatisierende Hydroxylgruppen womöglich die Bindung erheblich begünstigen. Die hierfür durchgeführten Experimente mit bereits gelöstem Germanium setzen voraus, dass Germanium während der Fermentation zunächst aus der Pflanze, zumindest teilweise, aufgeschlossen wird. Dies sollte dann in der flüssigen Phase wiederzufinden sein. Sollte Germanium jedoch nicht aufgeschlossen werden bzw. nach Übergang in die wässrige Phase erneut sofort an der Feststoffoberfläche gebunden werden, könnte eine quantitative Abtrennung über die Feststofffraktion des Gärrestes möglich sein. Um dies zu untersuchen, wurde im Labormaßstab (Ansatz: 300 g) eine semikontinuierliche Vergärung mit germaniumangereichertem Hafer (10,8 mg_{Ge}/kg_{TS}) aus einem germaniumarmen Impfgärrest heraus durchgeführt. Bestimmungsgröße war die fest/flüssig-Verteilung vom eingebrachten Germanium über die Zeit (Abbildung 36, siehe auch Anhang 9). Die bei funktionierender Fermentation entstehende Gasproduktion wurde über ein Gärröhrchen kontrolliert.

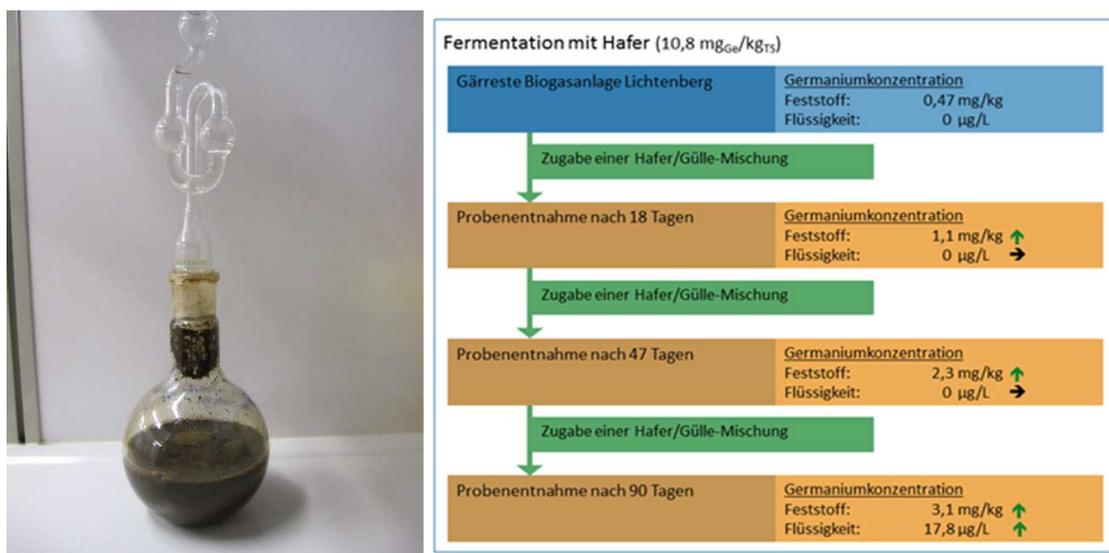


Abbildung 36: Veränderung der Ge-Konzentration/-Verteilung in einer semikontinuierlichen Fermentation mit Hafer (10,8 mg_{Ge}/kg_{TS})

Mit steigender Zugabe des Germaniumakkumulators Hafer erhöhte sich kontinuierlich der Germaniumgehalt im Feststoff des Gärrestes. Nach 90 Tagen konnten jedoch auch in der Gärlösung geringe Mengen an Germanium detektiert werden, was zeigt, dass Germanium aus der Festphase heraus in die flüssige Phase verteilt wird. Inwieweit eine für die Praxis vergleichbare Biogasproduktion erreicht wurde, konnte in dem Ansatz nicht kontrolliert werden, wonach sich Batchversuche in 1 L-Fermenterflaschen zur besseren Bilanzierung anschlossen. Parallel dazu liefen Untersuchungen zur kontinuierlichen Fermentation von RGG (15 L-Reaktor, Zeven), dessen Ergebnisse unterstützend zur Ermittlung der flüssig/fest-Verteilung von Germanium beitragen (Tabelle 12).

Tabelle 12: Ergebnisse zur fest/flüssig-Verteilung von Hafer (10,8 mg_{Ge}/kg_{TS}) und Hirse (9,5 mg_{Ge}/kg_{TS}) in 1 L-Fermenterflaschen und einer kontinuierlichen RGG-Fermentation im 15 L-Versuchsreaktor

	Feststoff [mg _{Ge} /kg _{TS}]	Feststoffanteil [Gew.-%]	Flüssigkeit [µg _{Ge} /L]	Flüssigkeitsanteil [Gew.-%]
Hafer	3,3	31,3	51,0	68,7
Hirse	3,3	19,4	32,0	80,6
RGG_{Tag 0}	0,57		-	
Gärrest_{Tag 1}	0,49		36,0	
Gärrest_{Tag 7}	0,45		41,0	
Gärrest_{Tag 40}	0,52		36,0	

Wie in Abbildung 36 und ergänzend dazu in Tabelle 12 zu sehen ist, kommt es zu einem Austrag des Germaniums in die Flüssigphase. Sowohl in den Batchversuchen (Hafer: 51 µg_{Ge}/L, Hirse: 32 µg_{Ge}/L) als auch im kontinuierlich betriebenen Reaktor (Tag 1: 36 µg_{Ge}/L, Tag 7: 41 µg_{Ge}/L, Tag 40: 36 µg_{Ge}/L) ist ein Austrag in die Flüssigphase festgestellt worden. Über die Massenbilanzierungen der einzelnen Versuche wurde eine fest/flüssig-Verteilung von 70:30 ermittelt. Damit ist eine Separierung des Germaniums zur Aufbereitung über die Gärrestfraktionen nicht ohne weiteres möglich und muss durch andere Verfahrensschritte erreicht werden. Die Fermentationsversuche zeigen aber, dass eine Vergärung von germaniumhaltigen Biomassen möglich ist und ebenfalls gute Biogasproduktionen erreicht werden können (Tabelle 13). Der Nachweis zur Vergärbarkeit von vorbehandelten Biomassen zur Germaniumgewinnung am Beispiel von RGG ist ebenfalls überprüft worden und in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 13: Biogasertrag verschiedener Substrate potentieller Ge-Akkumulatoren und chemisch behandeltem RGG (mit 0,5 M Säure/Base), n = 2

Substrat	Biogasertrag [NL/kg _{TS}]
RGG-Gewächshaus	458 (OTS: 505)
Hafer-Gewächshaus	654
Hirse-Gewächshaus	459
RGG-Hirschfeld	535
Raps-Hirschfeld	598
Gerste-Hirschfeld	575
Behandeltes RGG	
HCl	498 (OTS: 515)
HNO ₃	456 (OTS: 472)
NaOH	505 (OTS: 512)

Alle fermentierten Biomassen haben eine mittlere (400 – 500 NL/kg_{TS}) bis gute Biogasproduktion (500 – 600 NL/kg_{TS}) gezeigt und sind mit literaturbekannten Biogasfermentationen vergleichbar, wie frisches Gras (560 NL/kg_{TS}), Mais (750 NL/kg_{TS}) oder Stroh (Gerstenstroh: 310 NL/kg_{TS}, Haferstroh: 350 NL/kg_{TS}). [17] Für das behandelte und unbehandelte RGG wurden bezogen auf die Trockensubstanz Biogaserträge von ca. 500 NL/kg_{TS} (behandelt) und 458 NL/kg_{TS} (unbehandelt) ermittelt. Damit kann das Material aus der chemischen Vorbehandlung ohne Bedenken fermentiert werden. Werden die Biogaserträge von behandelten und unbehandelten RGG auf die organische Trockensubstanz bezogen, sind die Erträge etwa gleich. Grund dafür ist die Entfernung der mineralischen Fraktion während der Vorbehandlung (chemische Laugung), so dass der Aschegehalt der Reststoffe nur noch < 4 Gew.-% beträgt. Bei der Fermentation des unbehandelten Materials geht die mineralische Fraktion (RGG: 20 Gew.-%, siehe Abbildung 24: Experimentelle Bestimmung der organischen Anteile von Ge-haltigem Rohrglanzgras, TS = 28,99 Gew.-%, n = 2) zu einem größeren Anteil in die Berechnungen mit ein. Demnach hatte die verdünnte Laugung (0,5 M Base/Säure) wenig Einfluss auf die tatsächliche organische Zusammensetzung der Biomasse und deren Biogasproduktion, jedoch auf die anorganische Mineralfraktion. Ob die vorbehandelte Biomasse vielleicht schneller fermentiert werden könnte, war nicht beobachtet worden. Gerade in der Startphase der Fermentation von behandeltem Material lässt die aufgezeichnete verzögerte Biogasproduktion auf eine Hemmwirkung durch anhaftende Laugungsmittelreste schließen. Diese konnte jedoch nach

Adaptierung der Mikroorganismen kompensiert werden, wodurch der zu erwartende Anstieg der Biogasmenge zu sehen war (Abbildung 37).

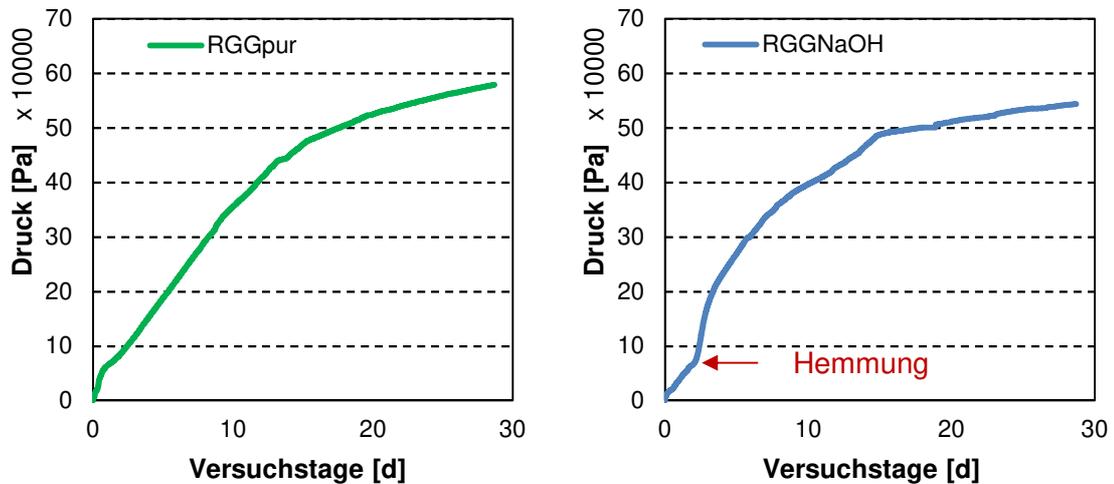


Abbildung 37: Verlauf der Biogasproduktion aus 1 L-Batchfermentationen von RGG_{pur} (links) und RGG_{NaOH} (rechts)

Insgesamt wird zwar mehr Biogas pro Inputmasse erzeugt, aber im Vergleich zum Mehraufwand einer Vorbehandlung wird der Vorteil an dieser Stelle nur als gering eingeschätzt. Ein direkter Vergleich von Absolutwerten der Gesamterträge des Biogases ist oft sowieso nicht möglich bzw. nur wenig sinnvoll. Neben der gesamten Trockensubstanz müssen noch die organische Trockensubstanz, die Biogasqualität und auch der Biomasseertrag pro Anbaufläche für eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung berücksichtigt werden.

2.3.4 Einfluss von Separationstechniken für Gärreste auf die Germaniumverteilung

Nach Ausschleusung des Gärrestes aus dem Fermenter kann zur weiteren Nutzung des Gärrestes auf verschiedene Aufbereitungstechniken zurückgegriffen werden. Diese werden vermutlich ebenfalls Einfluss auf die Germaniumverteilung (fest/flüssig) haben. [162,163] Diese können physikalisch (Feststoffseparierung, Ammoniakstripping, Verdampfung, Umkehrosmose), chemisch (Flokkulation, Phosphatfällung, Stickstofffällung) oder auch rein biologisch (Kompostierung) sein. Hauptziel ist immer, einen nährstoffreichen Feststoff, angereicht mit N, P, K und anderen Spurenelementen, und eine abgereicherte, möglichst klare Flüssigphase zu halten. In der Technik sind für die Gärrestaufbereitung physikalische Trennmethode bevorzugt im Einsatz, wie Pressen (Band- oder Schneckenpresse) oder Zentrifugieren (Sieb- oder

Dekanterzentrifuge). [164,165] Diese sind recht einfach zu handhaben und erzielen hohe Trennleistungen. Eine Bandpresse erzielte zum Beispiel einen Trockenmassegewinn von ≤ 10 Gew.-% auf 56 Gew.-%. Neuere Verfahren verbinden physikalische und chemische Aufbereitungstechniken, wie zum Beispiel ein zusätzlicher Einsatz von kationischen Polymeren. Diese sind meist auf Poylacrylamidbasis und können durch ihre positive Ladung die meist negativ geladene EPS-Schutzschicht an sich binden. Damit lösen sich die elektrostatischen Abstoßungen von Feinstpartikeln auf. [166] So konnte beispielsweise die Effizienz der Entwässerung von Schweinegülle von 53 Gew.-% mit Einsatz des Polymers auf 71 Gew.-% gesteigert werden. In der Arbeit wurde daher mittels Polymereinsatz und anschließender Zentrifugation (Laborzentrifuge) die Trennleistung in Fest- und Flüssigphase untersucht. Ziel war es, die nach der Fermentation erhaltene Germaniumverteilung von 70:30 (fest:flüssig) in Richtung Feststofffixierung zu erhöhen. Bei der Zentrifugation spielt die Scherkraftwirkung eine zentrale Rolle, welche zunächst ohne Polymereinsatz untersucht worden ist. Hierzu wurde der Impfgärrest der Schweinegülleanlage auf $300 \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ eingestellt und bei verschiedenen Geschwindigkeiten für 10 min zentrifugiert. Analysiert wurde die Germaniumkonzentration mittels GF-AAS und der Trockenmassegehalt im flüssigen Überstand (Abbildung 38).

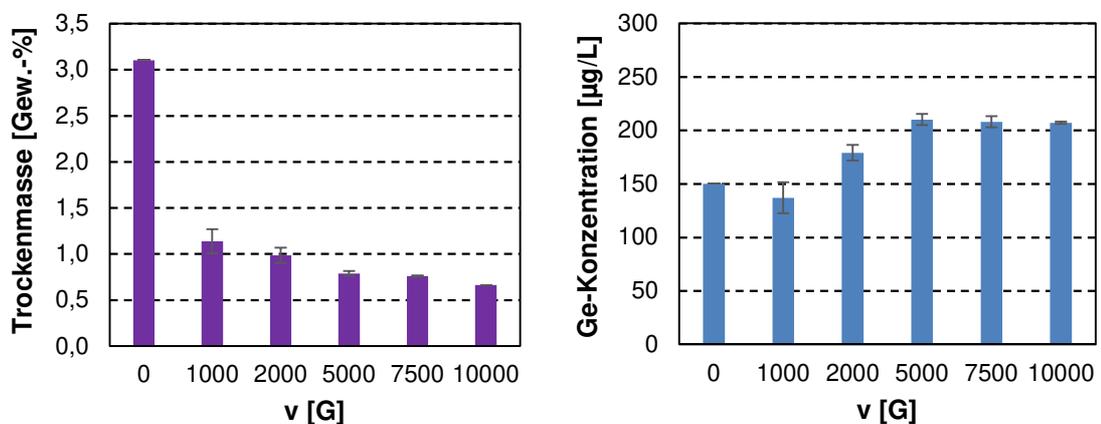


Abbildung 38: Entwicklung der Trockenmasse (links) und der Ge-Konzentration (rechts) nach Zentrifugation eines Gärrestes bei steigender Geschwindigkeit

Wie erwartet, sinkt die Trockenmasse im Überstand nach Zentrifugation bei 10.000 G deutlich von 3,1 Gew.-% auf 0,66 Gew.-%. Dabei wurde bereits bei 1.000 G eine Abreicherung um zwei Drittel auf 1,14 Gew.-% erreicht. Damit konnten zahlreiche Schwebstoffe und Feinstpartikel durch die Scherwirkung von der wässrigen Phase in den Bodenkörper überführt werden. Wird die Germaniumkonzentration verfolgt, so gab es bei 1.000 G eine leichte Abreicherung von Germanium von $150 \mu\text{g}/\text{L}$ (Überstand nach

Sedimentation) auf 137 µg/L. Danach kam es infolge der größeren Schwerkraft bei höheren Geschwindigkeiten zu einem erneuten Anstieg der Konzentration im Überstand. Das Maximum wurde bei ≥ 5.000 G mit ca. 210 µg/L erreicht. Hierbei ist bei niedrigen Geschwindigkeiten von einer verstärkten Anlagerung von germaniumhaltigen Partikeln an den Bodenkörper auszugehen. Die bindenden Kräfte (Adsorption, Komplexierung) müssen dabei größer sein, als die Scherwirkung. Mit Erhöhung der Schwerkraft wird jedoch der Effekt umgekehrt. Das Germanium wird zum Teil in die flüssige Phase gezogen, obwohl sich die Feststoffe abgereichert haben. Damit ist eine Zentrifugation mit hohen Geschwindigkeiten für eine Germaniumseparierung über die Festphase nicht zu empfehlen.

Des Weiteren wurde der Einfluss von kationischen Polymeren und anderen Flockungsmitteln auf die Germaniumkonzentration im Gärrest untersucht. Die Additive wurden ca. 2 min manuell in den unbehandelten Gärrest eingerührt und über 24 h sedimentieren gelassen. Als Gärrest diente erneut das Material aus Oberbobritzsch von der Schweinegülleanlage, wo der Germaniumgehalt künstlich auf $c_{\text{Ge},0} = 500$ µg/L eingestellt wurde (Abbildung 39). Die Auswertung erfolgte über die restliche Germaniumkonzentration im flüssigen Überstand und die prozentuale Absetzhöhe.

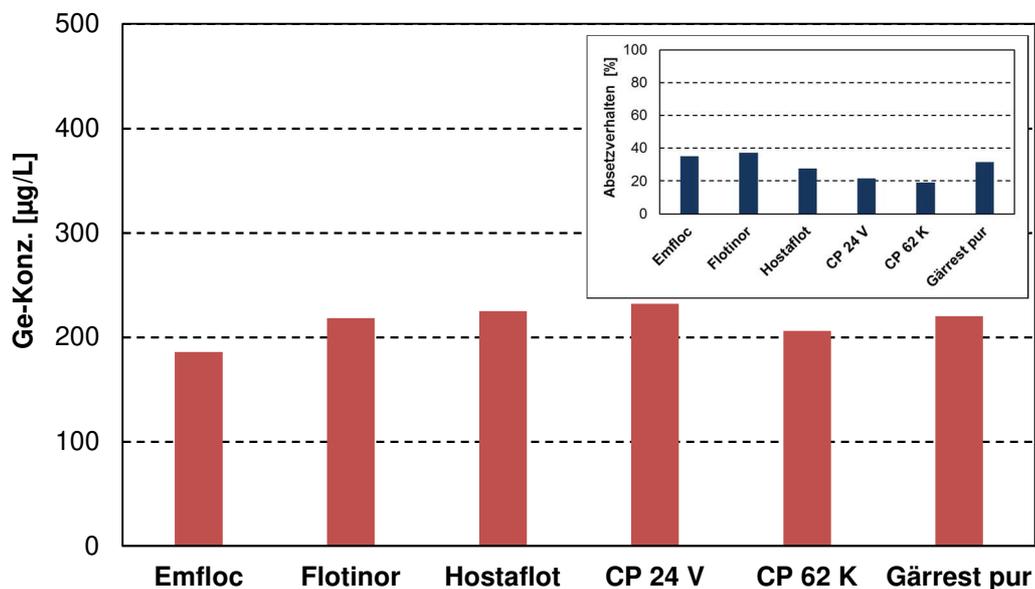


Abbildung 39: Ergebnisse aus der Verbindung von Ge-haltigem Gärrest mit verschiedenen Additiven: Emfloc-Stärkebasis, Flotinor FS 100-Fettsäurebasis, Hostafloc LET E-O,O-diethyldithiophosphat-Na-Salz, CP 24 V, CP 62 K-kationisches Polymer

In den Versuchen wurde zunächst kein positiver Effekt der Additive auf die Germaniumabreicherung im Überstand festgestellt. Lediglich das stärkebasierte Emfloc zeigte eine leicht verringerte Germaniumkonzentration im Überstand von 186 µg_{Ge}/L

(40,6 Gew.-%) im Vergleich zum Ausgangsgärrest mit $220 \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ (48,2 Gew.-%). Da das Absetzverhalten bei allen nur Werte von 20 - 30 Gew.-% zeigte, wird vermutet, dass die eigentliche Flokkulation nicht bzw. nur sehr gering stattgefunden hatte. Damit sind weitere Untersuchungen zur Optimierung des Wirkmechanismus von Additiven in Verbindung mit Gärresten notwendig. Auch für die Art der Zugabe einzelner Additive, vor allem CP 24 V und CP 62 K, sind nur mündliche Aussagen von Herstellern bekannt. Dadurch ergibt sich auch hier noch erheblicher Forschungsbedarf. Das Einrührverfahren des kationischen Polymers CP 24 V sei an dieser Stelle einmal bildlich dargestellt (Abbildung 40).



Abbildung 40: Konsistenz beim Einrühren des kationischen Polymers CP 24 V in den Gärrest, $c_{\text{Polymer}} = 0,3 \text{ g/L}$

Um doch noch einen erfolgreichen Einsatz eines kationischen Polymers in Verbindung mit Separationstechniken für Gärreste zu erreichen, wurden noch weitere Untersuchungen mit den Additiven CP 24 V und CP 62 K durchgeführt. Bisher unbeachtet blieb der vorherrschende pH-Wert des Gärrestes, der sich bei $\text{pH} \approx 8$ im leicht basischen Bereich befindet. Dabei wird während der Fermentation ein Carbonat-/Ammoniak-Puffersystem aufgebaut, was den pH-Wert reguliert. Flockungsmittel besitzen oft ein anderes Optimum, wie zum Beispiel bei der Verwendung von Aluminiumsalzen als Flockungsmittel. Nach DIN 19643 haben diese ein pH-Optimum von 6,5 – 7,2 in wässrigen Lösungen. Für die beiden kationischen Polymere wurde daher mit $\text{pH} = 5$ ein leicht saurer pH-Wert hinzugenommen. Dieser wurde ebenfalls ausgewählt, um noch einen Einfluss einer zusätzlichen enzymatischen Hydrolyse am

Gärrest mit dem Enzym Cellulase (aus *Penicillium verruculosum*) zu untersuchen. Als Trennprozess wurde hier eine Druckfiltration untersucht, da die Zentrifugation in Bezug auf die Germaniumseparierung an die Festphase keinen positiven Effekt hatte. Neben der Germaniumkonzentration im Überstand ($c_{Ge,0} = 300 \mu\text{g/L}$) wurde noch die Filtratmenge über die Zeit erfasst. Die Versuche sind mit und ohne Polymeren (CP 24 V, CP 62 K) durchgeführt worden, wobei jedoch bei denen ohne Polymer nur eine Filtratmenge $\leq 10 \text{ mL}$ erreicht wurde, was an dieser Stelle nicht graphisch dargestellt wurde (Abbildung 41 und Abbildung 42).

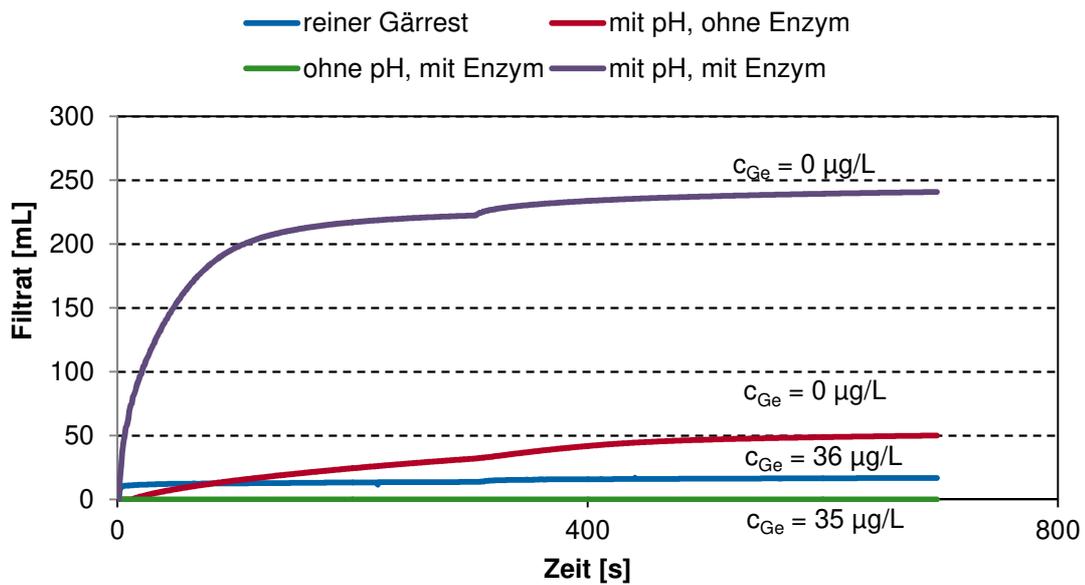


Abbildung 41: Filtratmenge und Ge-Konzentration im Filtrat einer Druckfiltration von polymerbehandeltem Gärrest, Polymer: CP 24 V, Enzym: Cellulase (*Penicillium verruculosum*), pH-Wert = 5

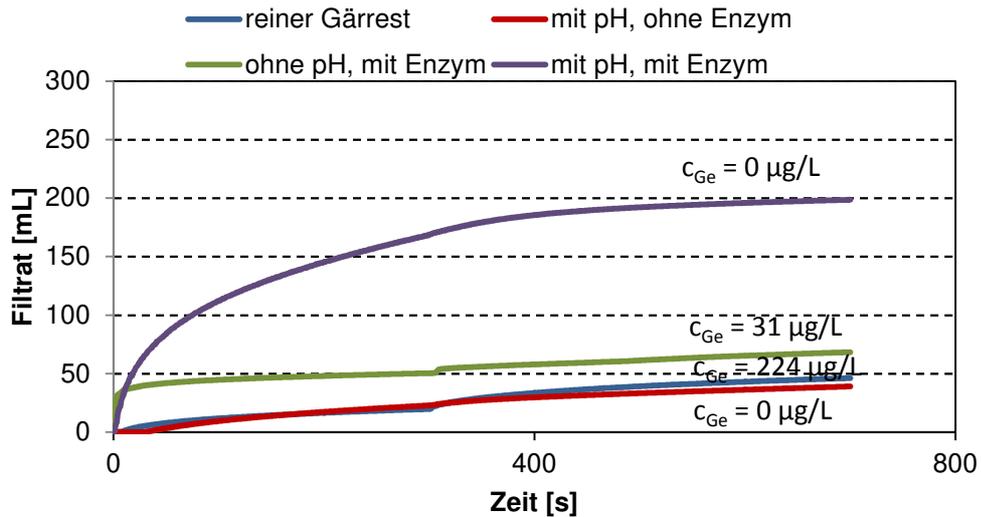


Abbildung 42: Filtratmenge und Ge-Konzentration im Filtrat einer Druckfiltration von polymerbehandeltem Gärrest, Polymer: CP 62 K, Enzym: Cellulase (*Penicillium verrucosum*), pH-Wert = 5

Für beide Polymere waren ähnliche Filtrationseigenschaften zu beobachten. So besaß die pH-Wert-gesteuerte enzymatische Hydrolysebehandlung in Kombination mit den Polymeren die besten Filtrationsleistungen (CP 24 V: $V_{\text{Filtrat}} = 246$ mL, CP 62 K: $V_{\text{Filtrat}} = 200$ mL). Die Behandlungen mit nur einer veränderten Variable (pH-Wert oder Enzym) zeigten deutlich niedrigere Filtrationsvolumina von < 75 mL. Damit waren Filtrationen mit pH-Wert-gesteuerter enzymatischer Hydrolyse und Polymereinsatz sehr viel effektiver.

Die Analyse der Germaniumkonzentration zeigte, dass mit Polymereinsatz nahezu überall Germanium mit über 90 Gew.-% aus dem Überstand abgereichert wurde. Allgemein zeigte das Polymer CP 24 V sowohl in der Filtratmenge als auch der Germaniumfixierung bessere Ergebnisse, als das Polymer CP 62 K. Die Polymere unterscheiden sich in der Kettenlänge, jedoch ist vom Hersteller keine genauere Spezifikation bekannt. Wie bei den Filtratmengen zeigte die Kombination von enzymatischer Hydrolyse und Polymereinsatz die höchste Germaniumfixierung. Es ist zu vermuten, dass während der Hydrolyse verstärkt pflanzliche Restbestandteile, wie Hemicellulose, in Einfachzuckermoleküle, wie Glucose oder Xylose, gespalten werden. Diese weisen unter anderem *ortho*-ständige Hydroxylgruppen auf, um verfügbare Kationen, wie Ge^{4+} , zu komplexieren. Gleichzeitig werden dabei auch die EPS angegriffen, die zu einem großen Teil auch aus abbaubaren Polysacchariden

bestehen. [156] Mit dem Einsatz des Polymers werden vor allem die EPS, welche anionischer Natur sind, elektrostatisch gebunden (Abbildung 43). [166]

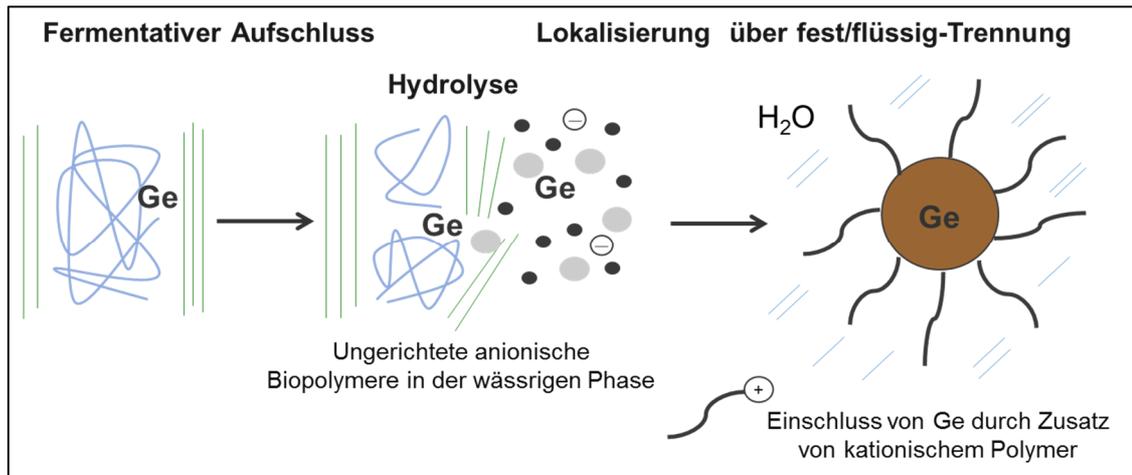


Abbildung 43: Mechanistische Überlegungen zur Ge-Separierung aus Gärprodukten

Durch die Kombination aus Druckfiltration und dem Polymereinsatz konnte eine Germaniumverteilung im Gärrest von 90:10 (fest:flüssig) erreicht werden. Dabei begünstigt gerade die Druckfiltration die Fixierung von gelöstem Germanium, da dieses Germanium über den Filterkuchen an mögliche Bindungsstellen angepresst und das Wasser sehr schonend aus dem System entfernt wird. Von daher ist bei der Auswahl einer geeigneten Separationstechnik für die Germaniumgewinnung eine Band- oder Schneckenpresse zu empfehlen, um das Germanium in der Festphase zu halten. Ein Polymereinsatz fördert dabei die Filtrationsmöglichkeit des Gärrestes. Zusätzliche Schritte, wie pH-Wert-Anpassung und enzymatische Hydrolyse, werden erhebliche Mehrkosten verursachen, wo die Bereitstellung des Enzymes den größten Posten aufweisen würde. Von daher ist zu prüfen, ob dies an ausgewählten Gärresten ausführlicher untersucht werden kann, um die Ökonomie dieses Prozessschrittes weiter zu steigern bzw. ob dies überhaupt notwendig ist.

2.3.5 Thermischer Aufschluss von Biomassen

Um die neu entwickelten Verfahrensansätze (Germaniumgewinnung über die Vorbehandlung von Biomassen und die Fermentation) mit der klassischen Phytominingtechnologie bewerten zu können, wurde zusätzlich der Ansatz zum thermischen Aufschluss germaniumhaltiger Biomassen untersucht. Dabei ist die Verbrennung (Anwesenheit von Luftsauerstoff) der Biomasse, hier am Beispiel von Holz erläutert, grundlegend in 3 Verbrennungsstufen unterteilt: [167]

1. Trocknung bei ca. 100 – 150 °C (Entfernung von Wasser und leicht flüchtigen Substanzen)
2. Pyrolyse bei ca. 250 – 550 °C (Vergasung/Zersetzung der Holzstruktur, Entstehung festen Kohlenstoffs)
3. Vergasung/Oxidation ab 600 °C (Vergasung des Kohlenstoffes mit anschließender Selbstzündung der Gase zur Freisetzung von CO₂ und H₂O)

Zurück bleibt die mineralische Fraktion der Biomasse, die je nach Höhe der Verbrennungstemperatur hauptsächlich oxidisch gebunden im Reststoff (auch Kesselachse genannt) vorliegt. [168,169] Um eine geeignete Temperatur für den thermischen Aufschluss von germaniumhaltigen Biomassen, wie RGG, zu ermitteln, wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) von RGG durchgeführt (Abbildung 44).

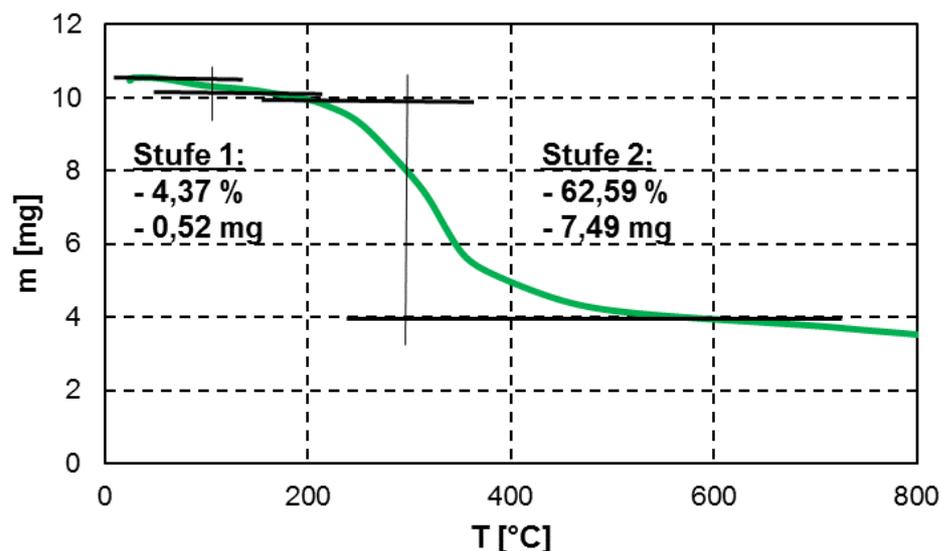


Abbildung 44: TGA von vorgetrocknetem RGG

Der Hauptmassenverlust zeigte sich bis etwa 600 °C mit ≈ 70 Gew.-%. Dieser beinhaltete die Resttrocknung bis ca. 150 °C und die Pyrolyse bei ca. 230 – 550 °C. In der Pyrolyse erfolgte die komplette Zersetzung der organischen Matrix. Über 600 °C wurde noch ein sehr geringer Massenverlust detektiert, was zum einen durch das Austreiben von Carbonaten, Sulfaten oder auch einigen Phosphaten zustandekommt. [170–173] Hinzukommt kommt die Pyrolyse von meist nicht reagiertem Lignin, was einen weiteren leichten Massenverlust zur Folge hat. [174] Aufbauend auf diese Ergebnisse wurden die Veraschungen der Biomassen bei 800 °C durchgeführt. Dabei ist die Temperatur zur vollständigen Entfernung der Organik etwas höher angesetzt worden, als mit der TGA ermittelt. Dabei sollen Einflüsse durch eventuell

auftretende Temperaturdifferenzen in den verwendeten Öfen ausgeschlossen werden. Die Versuche sind sowohl im Muffelofen als auch im Röhrenofen mit RGG ($c_{Ge} = 35,9 \text{ mg/kg}_{TS}$) und auch mit einem polymerbehandelten, getrockneten Gärrest ($c_{Ge} = 8,7 \text{ mg/kg}_{TS}$) durchgeführt worden. Dabei gab es im Muffelofen keine externe Luftzufuhr. Im Röhrenofen wurde ein Luftstrom von $V = 30 \text{ L/h}$ durchgeleitet. Dies sollte zusätzlich den Einfluss der Luftzufuhr auf den Germaniumverbleib in der Restasche abbilden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Ge-Konzentration und Massenabnahme der Biomasse nach Veraschung von RGG ($c_{Ge} = 35,9 \text{ mg/kg}_{TS}$) und polymerbehandeltem Gärrest ($c_{Ge} = 8,7 \text{ mg/kg}_{TS}$) im Muffel- und Röhrenofen

	Muffelofen		Röhrenofen	
	$m_{Rest} [\%]$	$c_{Ge} [\text{mg/kg}_{TS}]$	$m_{Rest} [\%]$	$c_{Ge} [\text{mg/kg}_{TS}]$
RGG	$8,17 \pm 0,13$	311 ± 26	$10,03 \pm 0,29$	292 ± 2
Gärrest	$14,14 \pm 0,12$	60 ± 5	$15,09 \pm 0,44$	55 ± 8

Über den Massenverlust, wird deutlich, dass die Veraschung im Muffelofen besser funktionierte als im Röhrenofen, da dort die größte Massenabnahme ($\Delta m = 1 - 2 \%$) zu verzeichnen war. Dies resultiert zum einen aus dem im Röhrenofen eingeleiteten Luftstrom, welcher nicht vorgeheizt wurde und die Temperatur in der Heizzone abschwächt ($T_{ist} \approx 770 \text{ }^\circ\text{C}$). Ebenfalls besitzt der Röhrenofen eine zentral liegende Heizzone, dessen Wärmetönung sich nach außen stark abschwächt. Die in Keramikscheffchen eingebrachten Proben konnten dabei aufgrund der länglichen Geometrie nicht vollständig in dieser plaziert werden. Dies zeigte sich an der unterschiedlichen Ascheverfärbung (hellgrau zu dunkelgrau). Hingegen im Muffelofen erfolgte die Veraschung in einer Keramikschaale mit Deckel, die sich in einer geschlossenen Heizzone befand, in welcher die Probe gleichmäßig verascht wurde (hellgraue Färbung). Die Massenabnahmen von RGG (ca. 91 Gew.-%) ist im Vergleich zum Gärrest (ca. 85 Gew.-%) einige Prozentpunkte höher gewesen, wodurch sich der Einfluss der beim Gärrest durchgeführten Fermentation widerspiegelt. Der bereits erzielte Teilabbau der organischen Struktur in Form von Biogas erhöht den Aschegehalt der Probe. Der ermittelte Germaniumgehalt bildet den Trend aus den detektierten Massenabnahmen sehr gut ab. So wurde beim RGG eine durchschnittliche Konzentrierung auf ca. 300 mg/kg_{TS} (8-fache Konzentrierung) erreicht, wobei der Röhrenofen ($c_{Ge} = 292 \text{ mg/kg}_{TS}$) etwas geringere Werte aufwies als der Muffelofen ($c_{Ge} = 311 \text{ mg/kg}_{TS}$). Vom Gärrest ausgehend konnte eine mittlere Konzentrierung auf 58 mg/kg_{TS} erreicht werden, was einer Konzentrierung um den Faktor 7 bedeutet. Wird die Massenbilanz an Germanium ermittelt, so verblieben 100 Gew.-% an Germanium

bei der Gärrestveraschung in beiden Öfen in der Kesselasche. Jedoch wurden beim RGG nur ca. 70 Gew.-% darin wiedergefunden. Damit muss es einen Austrag an Germanium gegeben haben. Hierzu wurde eine zusätzliche Pflanzenprobe, Hafer ($c_{\text{Ge}} = 13,2 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) aus dem Gewächshaus, im Röhrenofen unter den gleichen Bedingungen verascht. Dabei konnte eine Konzentrierung auf $155 \pm 1,05 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ (12-fache Konzentrierung, $n = 2$) erzielt werden, was am geringen Aschegehalt der Probe lag. Die Germaniummassenbilanz zeigte jedoch ebenfalls nur etwa 78 Gew.-% in der Kesselasche. Der Austrag kann, wie auch schon im Abschnitt 2.1 beschrieben, zum einen über die Bildung von GeCl_4 oder GeO/GeS erfolgt sein. Dies äußerte sich zum Beispiel beim elektrothermischen Heizen im Graphitofen der AAS mit einem deutlichen Signalverlust an Germanium in Abhängigkeit zur Heiztemperatur. [175] Bei Castillo et al. [175] wird bei ca. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Germaniumaustrag von 20 – 37 Gew.-% beschrieben, welcher sehr gut mit den beobachteten 30 Gew.-% für RGG und 22 Gew.-% für Hafer übereinstimmt. Zusätzlich gibt es bei einer großtechnischen Verbrennung von Biomassen stets einen Feinstpartikelaustrag, der meist über die entstehende Thermik im Verbrennungsraum entsteht. Dadurch kommt es bei oberflächlichen Anhaftungen an zum Beispiel Kohlenstoffpartikeln (Aerosole, Ruß) ebenfalls zu einem Austrag an Germanium. Für die Ermittlung des fehlenden Restgehaltes an Germanium konnte im Muffelofen an den Keramikschalen keine zusätzliche Asche festgestellt werden. Auch eine Wasserlaugung der Oberflächen mit anschließender Analyse an Germanium mittels GF-AAS ergab kein Germanium. Die ausgetragenen Mengen von wenigen μg pro Probe werden mit der durchgeführten Veraschung unterhalb der Nachweisgrenzen gelegen haben. Im Röhrenofen wurde der austretende Gasstrom zur Restanalyse an Germanium noch in eine 0,1 M NaOH Lösung geleitet, wo aber ebenfalls kein Germanium erfasst wurde. Hinzu kam eine sichtbare Pyrolyseölbildung an der Wandung des Röhrenofenausganges. Diese wurde durch die bereits beschriebene unterschiedliche Wärmetönung entlang des Ofens verursacht, wo die organische Matrix nur schrittweise zersetzt wird. Die Bereiche wurden zwar mit 0,1 M NaOH nachbehandelt, um eventuelle Anhaftungen an Germanium zu erfassen, aber auch hier konnten keine Restmengen detektiert werden. Grund dafür war auch hier die mögliche Feinverteilung verbunden mit einer sehr geringen Absolutkonzentration an Germanium. Insgesamt zeigt sich, dass der Veraschungsvorgang einen wesentlichen Einfluss auf die Stoffströme und deren Zusammensetzungen hatte. So ist eine Veraschung von polymerbehandeltem Gärrest nicht von einem Germaniumaustrag betroffen gewesen, jedoch ist für die Veraschung von Pflanzenproben je nach Verbrennungstemperatur durchaus von einem Verlust auszugehen.

2.4 Anreicherung von Germanium

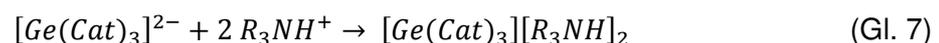
2.4.1 Flüssig/Flüssig-Extraktion

Die Anreicherung von Germanium aus Lösungen erfolgte früher großtechnisch über Fällungsreaktionen, zum Beispiel mit Tanninen. [5,176,177] Diese Verfahren weisen jedoch geringe Ausbeuten auf und sind aufgrund der eingesetzten, kostenintensiven Fällungsreagenzien, die im Prozess nicht zurückgewonnen werden können, ökonomisch nicht darstellbar. In den heutigen hydrometallurgischen Gewinnungsverfahren kommen verschiedene Extraktionsmittel, wie Chinoline, Oxime, Chinone oder Phosphonsäuren, zum Einsatz. [25,27,178–183] Die bekanntesten Extraktionssysteme wurden Mitte des 20. Jahrhunderts von DeSchepper in der Metallurgie in Hoboken-Overpelt entwickelt. Dabei wird Germanium mittels 5,8-Diethyl-7-hydroxydodecan-6-onoxim (LIX 63) allein oder in Kombination mit 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxychinolin (Kelex 100) aus einer Petroleumphase extrahiert. [21,22,184] Ausgehend von salzsauren oder schwefelsauren Aufschlusslösungen ermöglicht das beschriebene System Ausbeuten von 50 – 80 % mit gleichzeitiger Abtrennung von Cu, Zn, Fe^{III} und As. Die hohen Anteile an Extraktionsmittel von 50 Vol.-% und die stark sauren Aufschlusslösungen (pH < 1), welche im Abfallstrom neutralisiert werden müssen, sind ökonomisch gesehen von Nachteil. Eine weitere Variante ist die Extraktion mittels Phosphonsäuren, die nur eine geringe Selektivität und unzureichende Ausbeute für Germanium aufweist. [25,185,186] Großes Potential liegt in der Anwendung von tertiären Aminen, wie Trioctylamin (TOA). [29,187,188] Dabei wird das Germanium in sauren Laugungslösungen im pH-Bereich 2 – 4 vorher mit Catechol (Cat) komplexiert und in eine organische, aminhaltige Phase extrahiert (Gleichungen 6 und 7). Die anschließende Reextraktion erfolgt unter alkalischen Bedingungen (Gleichung 8). Der zugrundeliegende Protonengradient stellt die Triebkraft dieser Extraktion dar.

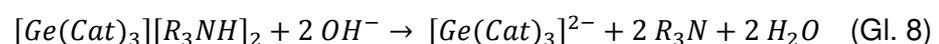
Komplexierung



Extraktion



Reextraktion



Arroyo et al. (2008) [188] beschreiben die Extraktionsexperimente mit Lösungen einer Flugaschenlaugung (ursprünglich Braunkohleverbrennung). Unter optimierten Bedingungen wurden mit Catechol und Trioctylamin als Extraktionsmittel Germaniumausbeuten von ~ 85 % erzielt. Die verwendeten Laugungslösungen waren frei von organischen Bestandteilen und enthielten initiale Germaniumkonzentrationen von ~ 75 mg/L, die sich extraktiv auf 2,1 g/L konzentrieren ließen. Abzutrennende Begleitelemente waren lediglich Zn, Ni, As, Mo und Sb die in Konzentrationen < 100 mg/L in den Laugungslösungen auftraten.

Aus den bereits vorgestellten Biomasseaufschlussverfahren ergeben sich 3 mögliche Eingangslösungen für eine flüssig/flüssig-Extraktion:

- Laugungslösungen aus der Laugung von Biomasseaschen/Gärrestaschen
- Lösungen aus der chemischen Laugung von Biomasse
- Laugungslösungen aus der Laugung von Gärresten

Die extraktive Gewinnung von Germanium aus Biomasse- bzw. Gärrestaschen könnten analog Arroyo et al. [188] durchgeführt werden. Der Vorteil ist auch, dass die Aschen frei von jeglicher organischen Matrix sind, welche bei der Extraktion stören könnte. Die Aschen sind ein Gemisch verschiedener Elemente, die meist auch in höheren Konzentrationen als Germanium vorliegen (Abbildung 45).

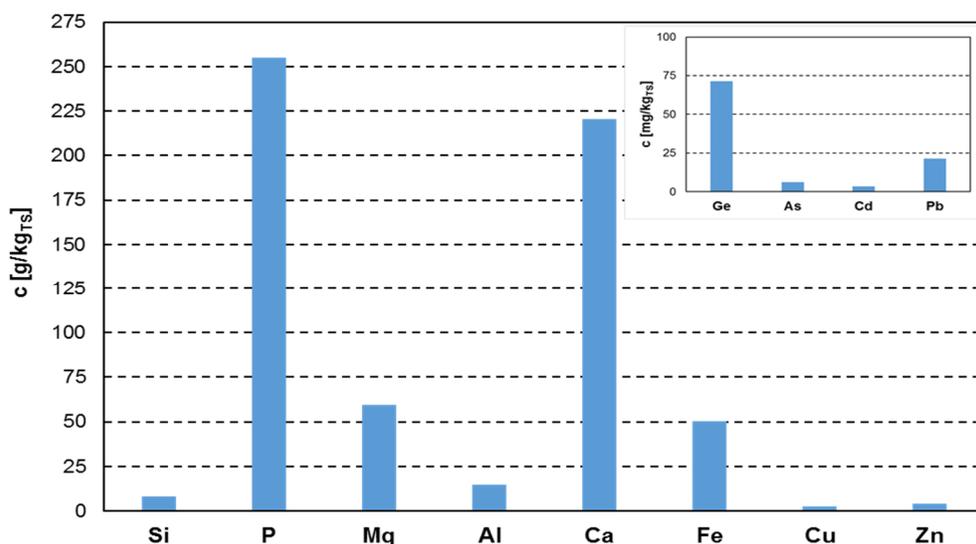


Abbildung 45: Beispielzusammensetzung einer Gärrestasche mit künstlichem Ge-Zusatz, Analyse: ICP-MS, Vollaufschluss

Dabei ist Phosphor mit 25,5 Gew.-% als wichtigste nichtmetallische Nebenkomponente in der Gärrestasche zu nennen, was mit Werten für andere Gärrestaschen

($c_P = 20,4 - 26,7$ Gew.-%) vergleichbar ist. [189] Diese könnte in Kombination zur Germaniumgewinnung beispielsweise durch ein neu entwickeltes Verfahren aus Freiberg (Parforce) wiedergewonnen werden, [190] um möglicherweise die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zu steigern. Die zweiwertigen Metalle, wie Magnesium, Calcium, Kupfer und auch Zink, sind weitere Hauptbestandteile der Asche. Daneben wurden noch einige Schwermetalle (siehe auch Kapitel 2.3), wie Arsen, Cadmium und Blei, betrachtet, welche jedoch nur in geringen Konzentrationen von < 25 mg/kg_{TS} vorkamen. Entscheidender sind die dreiwertigen Kationen Al^{III} (15 g/kg_{TS}) und Fe^{III} (50 g/kg_{TS}), die meist durch ihr Verhalten als starke Lewissäuren in extraktiven Prozessen zusätzlich co-extrahiert werden und auch in der Gärrestasche angereichert zu finden sind. In den Flugaschen von Arroyo et al. [188] sind diese Elemente Eisen (29,4 g/kg_{TS}) und Aluminium (109,1 g/kg_{TS}) in etwa gleichen Mengen enthalten, wobei aber im Zuge der Extraktion nicht weiter darauf eingegangen wurde. Die verwendeten Flugaschen wurden in Vorbereitung der Extraktion bei 50 °C in deionisiertem Wasser über mehrere Stunden (≥ 6 h) gelaugt, wobei eine Germaniumlaugung von ≥ 95 Gew.-% erreicht wurde. [191,192] Es ist wichtig, dies auch für die Gärrestaschen zu überprüfen, ob eine solche Wasserlaugung ähnlich hohe Ausbeuten liefern könnte und zu welchen Teilen eventuell störende Fe- bzw. Al-Gehalte eine Rolle spielen (Abbildung 46).

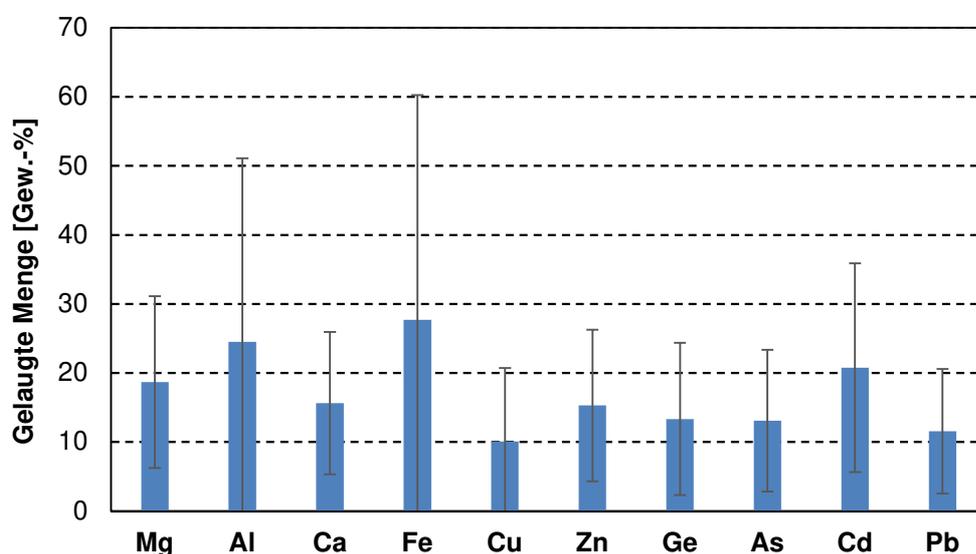


Abbildung 46: Ergebnisse aus der Wasserlaugung der Gärrestasche aus Abbildung 45, Analyse: ICP-MS, n = 2

Die Wasserlaugung ergab eine Mobilisierung von 10 – 30 Gew.-% aller Elemente, wobei gerade für Germanium (13,3 Gew.-% gelaugt) der überwiegende Teil im Feststoff

verblieb. Germanium bildet intermetallische Verbindungen, die mit einer einfachen Wasserlaugung nicht aufgeschlossen werden können, zum Beispiel Germanate. Mit einem größeren Siliciumgehalt, durch den Biomasseeintrag verursacht, steigt auch die Gefahr der Einkapselung von Germanium in das Siliciumgitter (siehe auch Kapitel 2.1), was chemisch sehr stabil ist. Damit kann für die anfallenden Aschen keine einfache Wasserlaugung durchgeführt werden, wie bei Arroyo et al. [188] Es müssen weitere Verfahren, wie zum Beispiel die Säurelaugung, untersucht werden.

Zunächst wurde die Extraktion von bereits gelöstem Germanium aus der direkten Biomasselaugungslösung untersucht, wobei bereits eine gute Mobilisierung nachgewiesen wurde. Mit Germaniumgehalten $< 10 \text{ mg/L}$ und hohen organischen Begleitfrachten unterscheidet sich das Trennproblem des Flüssigansatzes deutlich von einer Aschenlaugung. Unter Berücksichtigung, dass der typische Germaniumgehalt der Pflanzen bei $0,5 - 2,0 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ liegt, wird die Herausforderung deutlich. Gegenüber den bislang getesteten Systemen liegt hier die Germaniumkonzentration zwei Größenordnungen tiefer. Die organischen Begleitstoffe bestehen zu einem Großteil aus Fulvo- und Huminsäuren, die beim Laugen der Biomasse freigesetzt werden und das Vermögen haben, Germanium zu komplexieren. Wegen der sehr guten Komplexbildungseigenschaften von Catechol wurde das System Catechol/Trioctylamin als Ausgangspunkt der hier vorgestellten Arbeiten gewählt. Ziel war es, die generelle Extrahierbarkeit von Germanium in Gegenwart von Fulvo- und Huminsäuren auf dem vorgeschlagenen Weg zu bewerten.

Bevor mit Prozesslösungen für das Aminextraktionssystem gearbeitet werden konnte, wurden die Abhängigkeiten von pH-Wert, Extraktionsmittelmenge, Menge des Komplexbildungsreagenzes, Extraktionsphasenverhältnis und Kontaktzeit für sehr geringe Germaniumkonzentrationen mit einer Modelllösung ($c_{\text{Ge}} = 10 \text{ mg/L}$) untersucht. Für diese Zwecke wurde zunächst in einer sequentiellen Verfahrensweise optimiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde weiterhin die Komplexität der Ausgangslösung durch Zusatz einzelner organischer Komplexliganden, wie zum Beispiel Weinsäure, erhöht und an die Reallösung angepasst.

2.4.1.1 pH-Wert-Abhängigkeit

Der pH-Wert spielt bei der extraktiven Überführung von Germanium eine wichtige Rolle, da Ge^{IV} in wässrigen Lösungen im pH-Wertbereich von 2 – 9 als neutrales Tetrahydroxogermanat ($\text{Ge}(\text{OH})_4$) vorliegt. [83,193] Diese Spezies lässt sich nicht extrahieren, wodurch mit Catechol zunächst ein stärkerer, anionischer Komplex erzeugt wird, der vorrangig bei $\text{pH} \geq 6$ stabil ist. [193] Um Trioctylamin für die Extraktion

einsetzen zu können, muss dieses aber protoniert werden, wodurch pH-Werte < 7 benötigt werden. Bei diesen gegenläufigen Komplexgleichgewichten arbeitet die Literatur bei pH-Werten zwischen 2 und 3, um eine Extraktionswirkung zu erzielen. [29,187,188] Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit solcher Gleichgewichte, musste dies für die zu erwartenden geringen Germaniumkonzentrationen (≤ 10 mg/L) untersucht werden. Ausgehend von Literaturdaten wurden die Experimente zunächst mit einem Catechol/Ge-Verhältnis = 1:15 und 2 Vol.-% TOA in Kerosin durchgeführt.

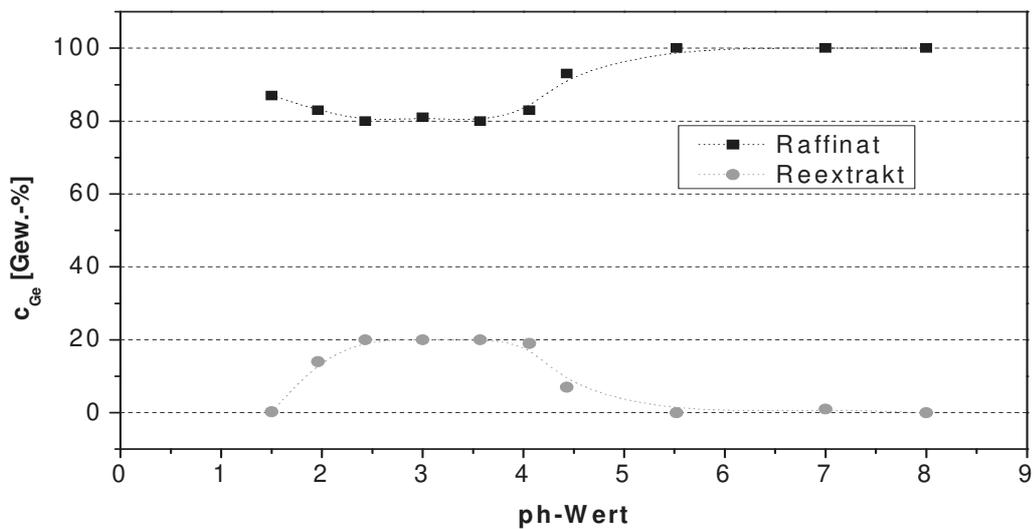


Abbildung 47: Ge-Ausbeute bei einstufiger Extraktion im pH-Bereich von 1,5 - 8, Systemparameter: wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Ge:Cat 1:15, Extraktionsmittel: 2 Vol.-% TOA in Kerosin, sP: 2 M NaOH

Wie in Abbildung 47 graphisch dargestellt ist, erreichte die Extraktion im pH-Bereich von 2 – 4 die höchsten Ausbeuten von ≈ 20 %. Die noch unbefriedigende Ausbeute belegt das Optimierungspotential für die Einsatzmengen an Trioctylamin bzw. Catechol für sehr niedrigkonzentrierte Germaniumlösungen. Die ab einem pH-Bereich von $\geq 5,5$ ausbleibende Extraktion von Germanium ist auf die fehlende Protonierung des Amins ($pK_s = 3,5$) zurückzuführen. [188] Mit sinkendem pH-Wert werden die phenolischen Gruppen im Catechol zulasten der Komplexbindung protoniert. Vergleichend mit den literaturbekannten Untersuchungen zur catecholvermittelten Germaniumextraktion von Arroyo et al. wurden zu den besten Resultaten im Bereich von 2 – 3 eine noch sehr gute Extraktionsleistung im Bereich von 3 – 4 festgestellt. Im Folgenden wurden die weiteren Untersuchungen im Mittel bei pH = 3 durchgeführt.

2.4.1.2 Einfluss der Extraktionsmittelkonzentration

In den Prozesslösungen aus der Biomasselaugung lagen letztlich noch geringe Germaniumkonzentrationen von ≈ 2 mg/L vor, was eine Anpassung der Extraktionsmittelmenge erforderlich machte. Im Vordergrund stand eine quantitative Abtrennung von Germanium bei minimaler Einsatzmenge von Trioctylamin. Die in Abbildung 48 aufgetragene Änderung der Germaniumkonzentration wurde bei gleichbleibenden Volumenverhältnissen sowie gleichbleibender Catecholkonzentration in der wässrigen Phase bestimmt.

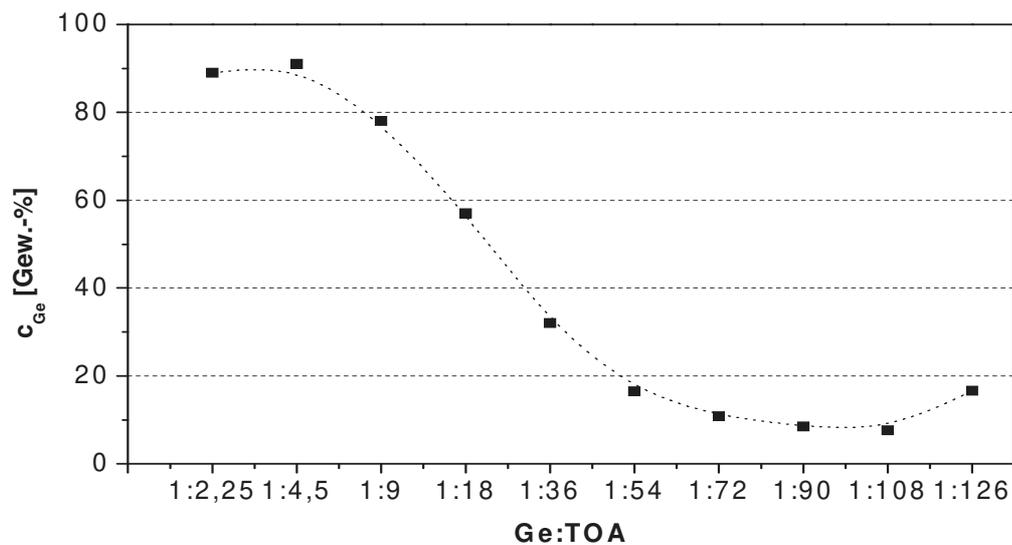


Abbildung 48: Ge-Abreicherung bei einstufiger Extraktion mit Variation der Extraktionsmittelmenge, Start: pH-Wert 3, Systemparameter: wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Ge:Cat 1:15, Extraktionsmittel: TOA in Kerosin, sP: 2 M NaOH

Die Versuche zeigen, dass bei einem molaren Verhältnis $\text{Ge:TOA} \geq 1:36$ mehr als 80 % Ge aus der wässrigen Phase abgetrennt werden konnte. Eine weitere Steigerung der Extraktionsmittelmenge brachte indes nur geringfügige Verbesserungen bei der Ge-Abtrennung. Das beste Ergebnis wurde bei einem Ge:TOA-Verhältnis von 1:108 mit einem Ge-Restgehalt von 8 % erzielt. Die optimale Extraktionsmittelmenge wurde rechnerisch gemäß Gleichung 9 über die Anstiege zweier benachbarter Punkte im Graphen (Abbildung 48) bestimmt:

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \quad (\text{Gl.9})$$

Der Betrag des Anstieges gibt das Verhältnis der Extraktionsmittelmenge zur Ge-Abtrennung aus der wässrigen Phase an. Bei einem Wert von $< 0,5$ wird im Extraktionsschritt mehr als doppelt so viel Extraktionsmittel (TOA) benötigt, wie Ge (in

Prozentpunkten) entfernt wird. Damit beträgt das optimale molare Ge:TOA-Verhältnis 1:54. Die Einsatzmenge an Trioctylamin liegt somit bei 2,7 g/L, was gegenüber dem Wert von 3,4 g/L für Extraktionen aus Laugungsmedien von Braunkohlenasche eine deutliche Optimierung darstellt: 20 % weniger Extraktionsmittel bei nur $\approx 1/40$ des Ge-Gehaltes. Bei etwa stöchiometrischem Einsatz an Extraktionsmittel (1:2,25) betrug die Extraktionsrate nur 10 %, wodurch gerade bei sehr verdünnten Lösungen des Wertstoffes veränderte Lösungsgleichgewichte als in konzentrierten Lösungen eine Rolle spielen. Dies konnte mit dem deutlichen Überschuss an Extraktionsmittel ausgeglichen werden, um eine möglichst quantitative Ge-Extraktion zu erzielen.

2.4.1.3 Einfluss des Komplexierungsreagenz's

Die Extraktion mit Trioctylamin ist nur mittels Vorkomplexierung von Ge in der wässrigen Phase möglich. Im vorliegenden Fall koordinieren 3 Catechol-Liganden (Cat^{2-}) mit dem Zentralatom zu einem anionischen Germanat, das mit Trioctylammonium (TOAH^+) einen extrahierbaren Neutralkomplex bildet (siehe Gl. 6-8). Demnach orientierte sich die Optimierung der Catecholeinsatzmenge am Bedarf, eine quantitative Komplexierung zu erzielen. Catechol eignet sich für die Extraktion von Ge sehr gut, da es mit seinen *ortho*-ständigen Sauerstoffatomen leicht Chelate bildet und sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. [83,193,194] Bei Variation des molaren Verhältnisses Ge:Cat sinkt ab einem Verhältnis von $\approx 1:30$ die Restkonzentration von Ge im Raffinat auf Null (Abbildung 49).

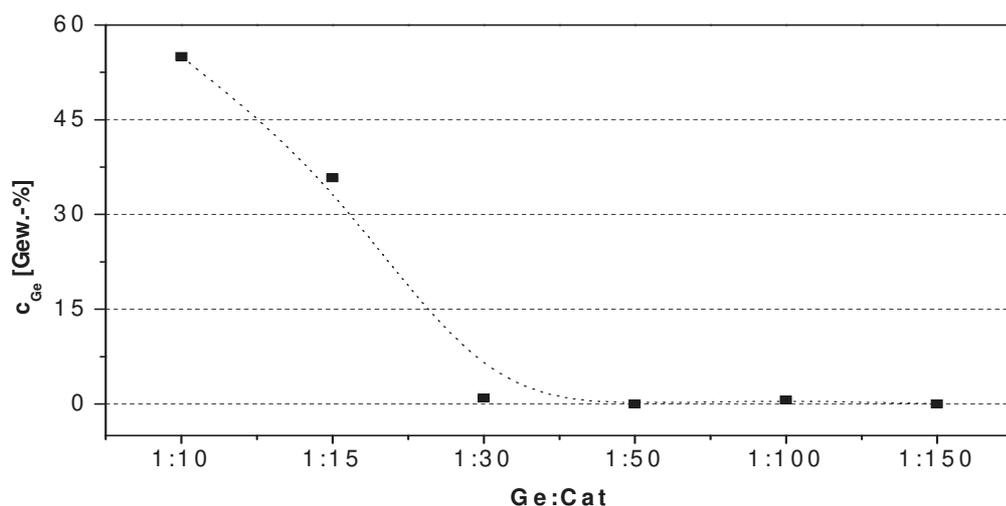


Abbildung 49: Ge-Abreicherung bei einstufiger Extraktion mit Variation der Konzentration an Catechol, Start: pH-Wert 3, Systemparameter: wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Extraktionsmittel: Ge:TOA 1:54 in Kerosin, sp: 2 M NaOH

In der Literatur wird zur quantitativen Abreicherung ein Ge:Cat-Verhältnis von 1:15 angegeben. [29,188] Die Verdoppelung des Catecholbedarfs (30-fach) ist dabei auf die geringeren Germaniumkonzentrationen der Ausgangslösung zurückzuführen. Aus demselben Grund muss das Komplextionsgleichgewicht durch einen Catecholüberschuss auf die Produktseite gezwungen werden. Für alle weiteren Versuche wurde das Verhältnis Ge:Cat von 1:30 eingesetzt.

2.4.1.4 Einfluss der Volumenverhältnisse der Extraktionsphasen

Die Reduzierung der eingesetzten Phasenvolumina von organischer Extraktions- und wässriger Reextraktionsphase im Vergleich zur extrahierenden Ausgangslösung kann die Konzentrierung von Germanium schon nach einer Extraktion-/Reextraktionsstufe extrem erhöhen. Um Auswirkungen bei der Veränderung dieser Verhältnisse zu untersuchen, wurden die Anteile wP:oP im Bereich 2:1 – 7,5:1 (oP:sP = konstant 2:1) und zum anderen die Anteile oP:sP im Bereich 2:1 – 24:1 (wP:oP = konstant 2,5:1) variiert und die Konzentrierung von Germanium vor allem in der Reextraktionslösung untersucht. Diese Bereiche sind wichtig, um in nachfolgenden Extraktionen aus Biomasselaugungslösungen geeignete reduzierte Phasenvolumina zur Konzentrierung abschätzen zu können (Abbildung 50).

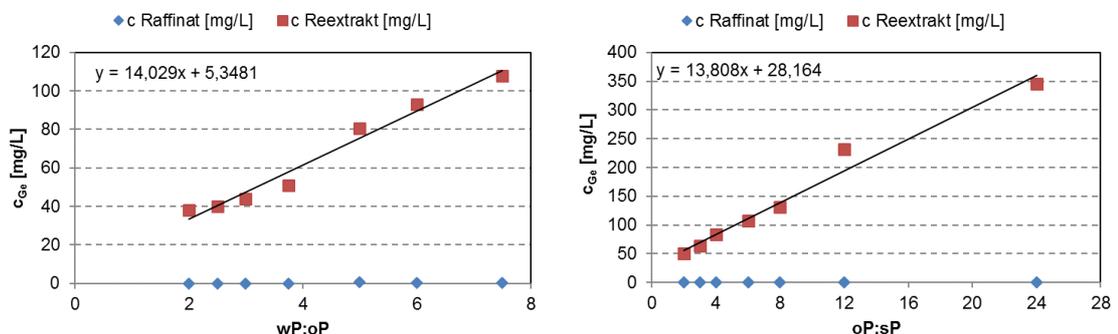


Abbildung 50: Ge-Konzentrierung bei einstufiger Extraktion und Reextraktion mit Variation der Phasenvolumina: wP:oP 2:1 – 7,5:1 (links) und oP/sP 2:1 – 24:1 (rechts), $c_{Ge} = 10 \text{ mg/L}$, Ge:Cat 1:30 Extraktionsmittel: Ge:TOA 1:54 in Kerosin, sp: 2 M NaOH, $n = 1$

Bei den Untersuchungen konnten alle zu extrahierenden Lösungen auf $< 1 \text{ mg}_{Ge}/\text{L}$ erfolgreich abgereichert werden. Die Konzentrierung aus verdünnten Germaniumlösungen zeigte eine lineare Abhängigkeit zur Variation der untersuchten Phasenvolumina (gegeben durch die Geradengleichungen). Dies zeigt, dass im untersuchten Bereich keine Stofftransportlimitierungen oder Sättigungseffekte in den einzelnen Extraktions- und Reextraktionsphasen vorliegen und die Volumenverhältnisse für eine erfolgreiche Germaniumextraktion beliebig variiert werden können. Die

Extraktion konnte stets eine quantitative Abreicherung von Germanium erzielen, jedoch die Reextraktion betrug nur etwa 80 Gew.-%. Dabei wird von einer Restbeladung der organischen Phase ausgegangen, die bei Mehrfacheinsatz der organischen Extraktionslösung kompensiert wird. Dies zeigte auch eine 5-stufige Extraktion (inkl. Reextraktion) von je $c_{\text{Ge},0} = 50 \text{ mg/L}$, die ab der 2. Extraktion quantitative Extraktions- und Reextraktionsausbeuten lieferte.

2.4.1.5 Optimierung der Kontaktzeit

Die benötigte Kontaktzeit für einzelne Extraktionsschritte bestimmt die Anlagenauslegung im technischen Maßstab. Je länger die benötigte Mischzeit ist, desto größer müssen die Extraktionsbehälter bei einem vorgegebenen Strom sein. Bisher wurden alle Mischvorgänge 1 h lang durchgeführt, um sicher zu sein, eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten. Dies wäre jedoch für ein industrielles Verfahren deutlich zu lang, wobei eine schnellere Überführung von wenigen Minuten günstig ist. Daher wurde aus der gering konzentrierten Modelllösung die Mischzeit sowohl für die Extraktion als auch die Reextraktion verringert und das überführte Germanium quantifiziert (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ge-Extraktion unter Variation der Kontaktzeit für Extraktion und Reextraktion, wP:oP 2,5:1, sP:oP 2:1, sP = 2 M NaOH, $\text{pH}_{\text{Ex}} = 3$, $c_{\text{Ge}} = 10 \text{ mg/L}$, Ge:Cat 1:30, Ge:TOA 1:54, $n = 1$

Kontaktzeit [min]	c_{Raffinat} [Gew.-%]	$c_{\text{Reextrakt}}$ [Gew.-%]
5	$27,3 \pm 17,2$	$78,4 \pm 3,1$
10	$1,5 \pm 1,4$	$77,6 \pm 4,5$
30	$1,8 \pm 2,9$	$82,9 \pm 3,5$
45	$3,8 \pm 4,4$	$87,1 \pm 5,6$
60 (Standard)	$1,6 \pm 1,4$	$79,0 \pm 2,7$

Die Kontaktzeit wurde bis auf 10 min deutlich reduziert, ohne dass es zu geringeren Extraktionsleistungen kam. Eine Mischzeit von 5 min war für eine vollständige Abreicherung mit der Extraktion nicht mehr ausreichend, wodurch eine Kontaktzeit von 10 min für die durchgeführten Mischvorgänge als optimal erscheint. Dies ändert sich jedoch wieder je nach Mischeffizienz der Extraktionsanlage.

2.4.1.6 Einfluss verschiedener Komplexligenanden

Die Prozesslösungen der Biomasselaugung beinhalten eine Vielzahl elektronenreicher organischer Verbindungen, wie Fulvo- und Huminsäuren, welche die Bildung des Ge/Catechol-Komplexes für die Extraktion durch konkurrierende Komplexierungsreaktionen mit Germanium erschweren bzw. komplett verhindern können. Daher wurden ebenfalls gut wasserlösliche organische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure, zum Extraktionssystem hinzugefügt, die typische pflanzliche Stoffwechselprodukte darstellen. Damit sollte der Einfluss pflanzlicher Inhaltsstoffe auf das Extraktionsergebnis von chemisch aufgeschlossener Biomasse untersucht werden. Ebenfalls kamen Pyrogallol und 8-Hydroxychinolin zum Einsatz, welche in der Literatur neben Catechol als Komplexbildner für Germanium beschrieben werden. [23,178,195] Zu Beginn wurde überprüft, ob die Liganden mit Trioctylamin selbst einen extrahierbaren Komplex bilden (Tabelle 16).

Tabelle 16: Experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten K , $c_{Ge} = 10 \text{ mg/L}$, Systemparameter: pH-Wert 3, wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Ge:Komplexlignand 1:30, Extraktionsmittel: Ge:TOA 1:54 in Kerosin, sP: 2 M NaOH

Komplexlignand	$K_{\text{Extraktion}}$
Oxalsäure	0,16
Zitronensäure	0,00
Weinsäure	0,08
Pyrogallol	3,75
8-Hydroxychinolin	0,00
Catechol	247,50

Zwar wurde die Komplexierung von Germanium mit den verwendeten organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure) bei pH = 3 bereits einmal in der Literatur beschrieben [83], jedoch wurde für die vorliegenden Germaniumkonzentrationen mit TOA keine Extraktion beobachtet. Dies ist auf die hohen Polaritäten der verwendeten organischen Säuren zurückzuführen (Tabelle 17). Die Verteilungskoeffizienten sind bei allen 3 Säuren negativ, woraus deutlich wird, dass ein gebildeter Komplex auch mit einer eventuellen Aminkomplexierung nur schwer in die organische Phase überführbar ist.

Tabelle 17: Logarithmische Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser für die verwendeten organischen Verbindungen [30,31]

Verbindung	Log K _{ow}
Oxalsäure	-1,7
Weinsäure	-1
Zitronensäure	-1,57
8-Hydroxychinolin	2,02
Catechol	0,88
Pyrogallol	0,29

Für die Verbindungen 8-Hydroxychinolin, Catechol und Pyrogallol sind die Verteilungskoeffizienten positiv, was für eine Überführbarkeit dieser Verbindungen in die organische Phase spricht. 8-Hydroxychinolin ist zwar mit 0,59 g/L (20 °C) [152] nur mäßig in Wasser löslich, bildet aber mit Metallionen lipophile Komplexe, wodurch Germanium aus der wässrigen Phase ungewollt entfernt werden könnte. [196–198] Aufgrund dieser möglichen Konkurrenzkomplexierung zum Aminsystem wurde überprüft, ob eine Abreicherung von Germanium aus der wässrigen Phase mit 8-Hydroxychinolin stattfindet. Die Untersuchungen zeigten keine Abreicherung aus der wässrigen Phase, womit bei Anwesenheit von Chinolinliganden keine Beeinflussung für die Extraktion zu erwarten ist. Versuche mit Catechol (Verteilungskoeffizient $K_{Ge} = 247,5$) und Pyrogallol ($K_{Ge} = 3,75$) zeigten eine Extraktion der gebildeten Komplexe. Für Catechol war die Abtrennung nahezu quantitativ, wie es der Verteilungskoeffizient widerspiegelt (Tabelle 16). Arroyo et al. beschreiben für die Germaniumextraktion aus einer Flugaschenlaugung einen K_{Ge} im Bereich von 100 – 150, was vergleichbar mit den niedrigkonzentrierten Modelllösungen ($c_{Ge} = 10$ mg/L) ist. [188] Für Pyrogallol erfolgte ebenfalls eine Germaniumabtrennung, welche aber mit $K_{Ge} = 3,75$ um den Faktor 60 geringer ausfällt. Dies zeigt, dass der Pyrogallol-Ge-Komplex schlechter extrahierbar ist als der Catechol-Ge-Komplex. Ein Literaturbericht, wonach es bei der Komplexierung von Germanium mit Catechol, Pyrogallol und Dodecylamin im Zuge von Flotationen keine Unterschiede gäbe, konnte für die hier beschriebene Problemstellung der extraktiven Abreicherung nicht bestätigt werden. [199]

Pyrogallol verfügt über eine zusätzliche Hydroxylgruppe, die räumlich keine Bindung zum Germanium ermöglicht. Diese erhöht die Polarität des Pyrogallol-Komplexes, und die Löslichkeit in der organischen Phase sinkt. Die Untersuchungen zur Komplexierung

von Germanium mit unterschiedlichen Komplexbildnern zeigen, dass Catechol aufgrund seiner Eigenschaften für die Aminextraktion zu bevorzugen ist.

Da in pflanzlichen Aufschlussmedien verschiedene organische Säuren enthalten sind, wurde weiterhin der Einfluss der Catecholkomplexierung durch Zusatz der verwendeten organischen Komplexligenanden auf die Extraktion untersucht (Tabelle 18).

Tabelle 18: Experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten für eine einstufige Extraktion von 10 mg/L Ge, Systemparameter: pH-Wert 3, wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Ge:Cat:Ligand 1:30:30, Extraktionsmittel: Ge:TOA 1:54 in Kerosin, sP: 2 M NaOH.

Catechol:Ligand	$K_{\text{Extraktion}}$	$K_{\text{Reextraktion}}$
Oxalsäure	15,36	1,04
Zitronensäure	3,60	0,06
Weinsäure	1,60	0,00
Pyrogallol	80,83	0,09
8-Hydroxychinolin	47,50	0,24
-	247,50	0,14

Beim Zusatz von organischen Säuren zur Germaniumlösung wurde eine verminderte Extraktionsleistung beobachtet. Speziell durch den Einsatz von Weinsäure ($K_{\text{Ge}} = 1,60$) und Zitronensäure ($K_{\text{Ge}} = 3,60$), die ebenfalls vicinale Diolenheiten aufweisen, verblieben bis zu 50 % des Germaniums in der Ausgangslösung. Grund dafür ist die stabile Komplexbildung der organischen Säuren im leicht sauren pH-Bereich mit Germanium [83], was die Ausbildung des Catecholkomplexes vermindert. Bei der Zugabe von Oxalsäure wurden nur etwa 10 % Germanium zurückgehalten, da Oxalsäure nur schwache Metallkomplexe ausbildet. Pyrogallol ($K_{\text{Ge}} = 80,83$) und 8-Hydroxychinolin ($K_{\text{Ge}} = 47,50$) verringerten die Germaniumkonzentration in der organischen Phase nur geringfügig, wodurch bei Pyrogallol noch 3 % und bei 8-Hydroxychinolin noch 5 % im Raffinat zurückblieben. Bei der folgenden Reextraktion zeigt der Zusatz von Pyrogallol vergleichbare Wiederfindungsraten für Germanium von ≈ 80 %, ähnlich wie bei Catechol. Jedoch wurden für 8-Hydroxychinolin Ausbeuteverluste von 40 % in der Reextraktion bestimmt. Dies wird auf die Bildung von Metallkomplexen des Liganden in der organischen Phase zurückgeführt, was den Rücktransport in die wässrige Reextraktionsphase verhindert [196]. Für Zitronensäure und Weinsäure wurden keine Limitierungen bei der Reextraktion nachgewiesen. Im Gegensatz dazu gab es Einschränkungen bei der Reextraktion mit Oxalsäure, wo nur

ca. 30 % des Germaniums reextrahiert wurden. Dabei war während des Extraktionsschrittes eine hautartige Phasengrenzfläche zu beobachten. Vermutlich kam es an der Grenzfläche zu Ausfällungen an Oxalsäure, wo Anteile an Germanium adsorbierten. Bei der Analyse der Grenzflächenschicht wurde Germanium im Feststoff nachgewiesen, was für die Extraktion nicht mehr zur Verfügung stand. Dies erklärt die Abreicherung aus der Ausgangslösung als auch die geringe Reextraktionsrate und zeigt auf, dass freie Oxalsäure aus den Extraktionslösungen ggf. entfernt werden sollte, um unnötige Germaniumverluste zu verhindern.

2.4.1.7 Extraktion aus Laugungslösungen definierter Germaniumkonzentration

Bei der chemischen Vorbehandlung werden sowohl organische als auch anorganische Bestandteile in das Aufschlussmedium abgegeben. Um eine effiziente Germaniumabtrennung zu ermöglichen, wurde die chemische Zusammensetzung der Prozesslösungen aus der Biomassevorbehandlung bestimmt. Dabei sollten vor allem die Stoffe identifiziert werden, die eine extraktive Aufarbeitung negativ beeinflussen können. Bei der Biomassevorbehandlung wurde RGG mit Salpetersäure aufgeschlossen und die gewonnenen Laugungslösungen für die Stoffstromanalyse eingesetzt. Wie erwartet, enthielt die Lösung einen erheblichen TOC-Anteil von 4,89 g/L (zum Vergleich Ge: 0,002 g/L), der auf die Freisetzung von zahlreichen organischen Verbindungen aus dem Pflanzenmaterial zurückzuführen ist. Neben Germanium wurden Magnesium, Calcium, Eisen, Aluminium, Blei, Arsen, Cadmium, Kupfer und Zink in den Lösungen identifiziert. Für die weitere Charakterisierung der organischen Bestandteile wurde nach Entfernen der wässrigen Phase ein Feststoff-IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 51).

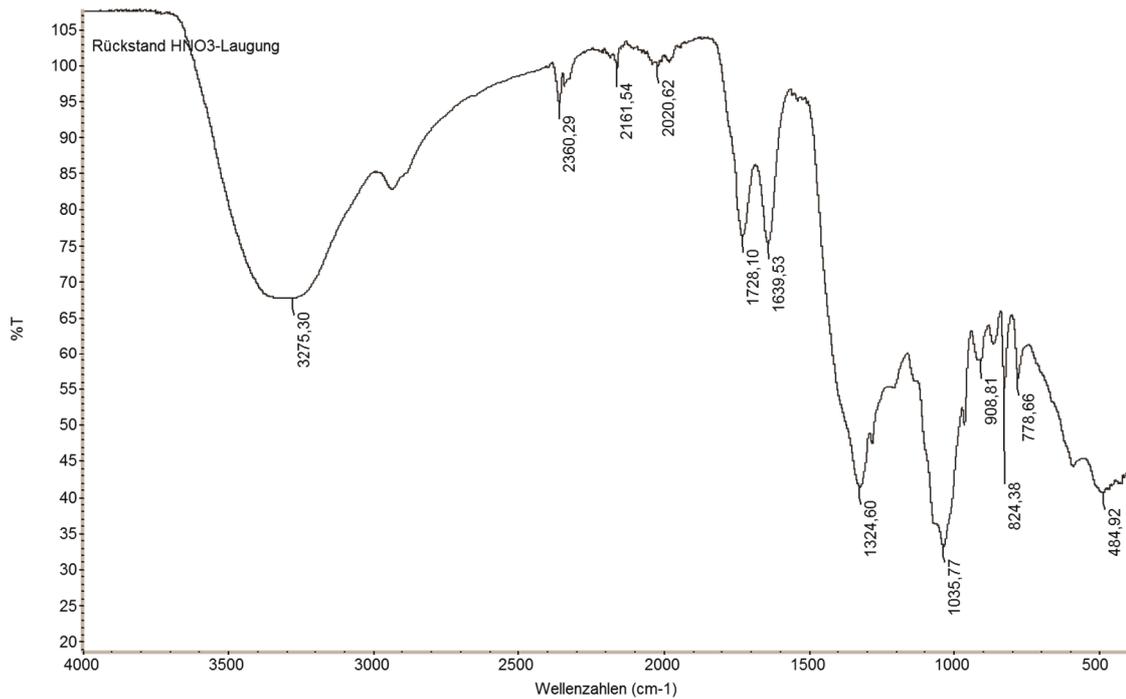


Abbildung 51: Feststoff-IR-Spektrum des festen Rückstandes aus der salpetersauren Laugungslösung von RGG

Dabei wurden zahlreiche funktionelle Gruppen identifiziert, die auf das Vorhandensein von Fulvo- bzw. Huminsäuren schließen lassen, die zahlreiche Koordinationsstellen für die konkurrierende Komplexierung von Germanium bieten. [200,201] Ausgeprägt sind die assoziierten OH-Gruppen bei $\nu = 3275 \text{ cm}^{-1}$ sowie die säuretypische Carbonylbande bei $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$. Hinzukommen die C-O-Valenzschwingungen bei $\nu = 1035 \text{ cm}^{-1}$, die auf Ether sowie primäre oder sekundäre Alkohole hindeuten. Aufgrund der hohen Anzahl elektronenreicher Strukturen ist somit während der Extraktion von Konkurrenzkomplexierungen auszugehen. Zur Extraktion einer germaniumfreien Prozesslösung wurde zunächst Germanium in definierten Konzentrationen von 1 und 10 mg/L hinzugegeben und das entwickelte Extraktionssystem (Catechol mit Trioctylamin in Kerosin) angewendet (Abbildung 52).

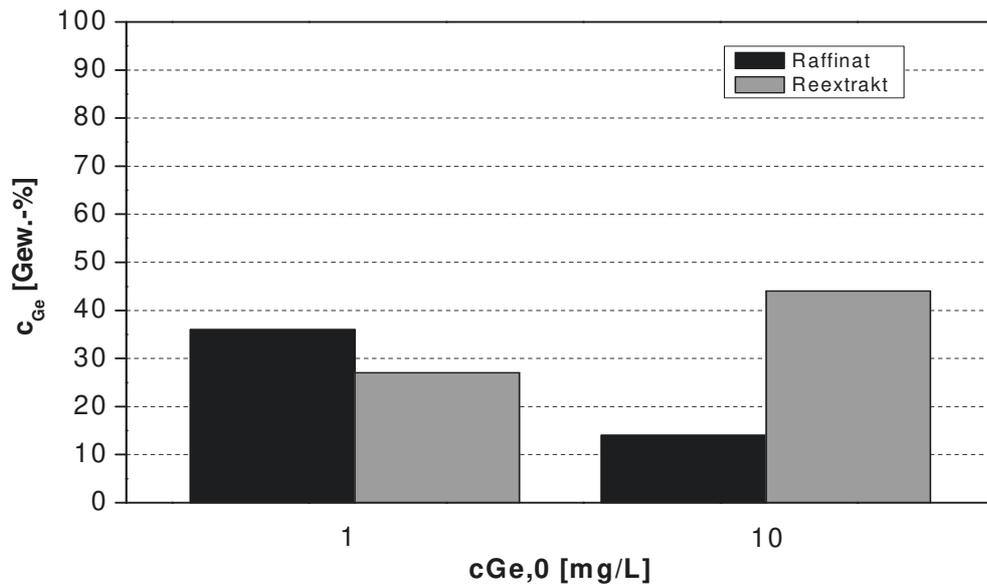


Abbildung 52: Wiederfindungsrate von Ge bei einstufiger Extraktion mit Ausgangskonzentrationen von 1 und 10 mg/L, Ge:Cat 1:30, Systemparameter: pH-Wert = 3, wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Extraktionsmittel: Ge:TOA 1:54 in Kerosin, sP: 2 M NaOH

Nach einstufiger Extraktion betrug die Raffinatrestkonzentration 36 Gew.-% für Lösungen mit 1 mg_{Ge}/L und 14 Gew.-% für Lösungen mit 10 mg_{Ge}/L. Damit konnte aus organisch befrachteten Laugungslösungen mit Ausgangsgehalten von 10 mg_{Ge}/L mehr als 80 % abgereichert werden. Bei Lösungen mit noch geringeren Konzentrationen sinkt die Extraktionsleistung jedoch erheblich.

In den Versuchen wurde zwischen den beiden Phasen die Bildung einer stabilen Emulsion an der Grenzfläche beobachtet, in deren Gegenwart keine vollständige Phasentrennung mehr stattfand. Vielmehr fanden sich ca. 10 – 20 Gew.-% des Germaniums in dieser Emulsionsschicht wieder, deren Bildung auf die Wechselwirkung von pflanzlichen Biotensiden aus der organischen Begleitfracht mit Wasser und Extraktionsmittel zurückgeht. Im Reextraktionsprozess wurden aus Lösungen mit 10 mg_{Ge}/L 44 Gew.-% und für 1 mg_{Ge}/L noch 27 Gew.-% Germanium reextrahiert. Dies lässt bereits jetzt erkennen, dass keine vollständige extractive Gewinnung erwartet werden kann, solange die Gehalte in der Biomasseaufschlusslösung \approx 2 mg/L nicht überschreiten. Im Vergleich dazu wurden bei der Flugaschenlaugung Germaniumkonzentrationen von 75 mg/L erhalten, die zu \geq 90 % reextrahierbar waren. Eine erschwerte Phasentrennung wurde dort naturgemäß nicht beobachtet, da sämtliche organische Verbindungen im Zuge des Verbrennungsprozesses vollständig eliminiert werden, weshalb auch keine Grenzflächenaktivität mehr zu erwarten ist.

Zur Verbesserung der Phasentrennung wurde zunächst der Zusatz langkettiger Alkohole zum organischen Extraktionsmittel verfolgt. [21] Erste Untersuchungen dazu wurden mit 1-Nonanol (4 Vol.-% in Kerosin) bei der Extraktion von Laugungslösungen mit definierten Germaniumkonzentrationen von 1, 5, 10 und 20 mg/L durchgeführt (Abbildung 53).

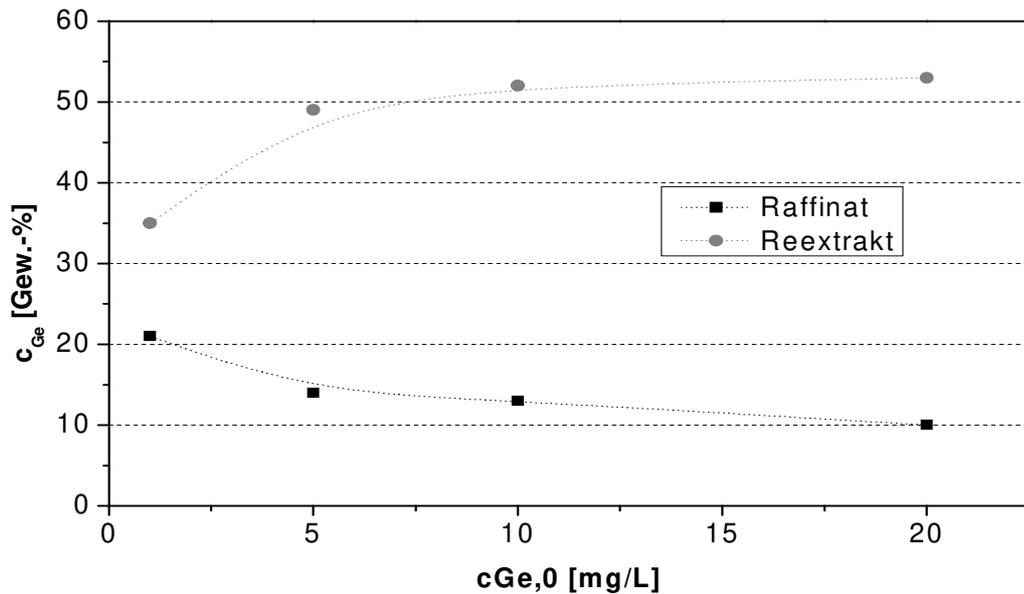


Abbildung 53: Wiederfindungsrate von Ge bei einstufiger Extraktion mit $c_{Ge,0} = 1, 5, 10$ und 20 mg/L, Ge:Cat 1:30, Systemparameter: pH-Wert = 3, wP:oP 2,5:1, oP:sP 2:1, Extraktionsmittel: Ge:TOA 1:54 in Kerosin, Additiv: 1-Nonanol 4 Vol.-%, sP: 2 M NaOH

Ab einer Ausgangskonzentration von 5 mg_{Ge}/L überstieg die Reextraktionsrate 50 %. Für die realitätsnähere Germaniumkonzentration von 1 mg/L betrug die Ausbeute 37 %, was auf einen stärkeren Einfluss der Laugungsmatrix bei kleiner werdenden Germaniumkonzentrationen hinweist. Insgesamt wurde die Extraktionsleistung durch den Zusatz von 1-Nonanol, unabhängig von der Ausgangskonzentration des Germaniums, um etwa 10 Prozentpunkte verbessert. Grund ist die Nivellierung der emulgierenden Wirkung der pflanzlichen Biotenside durch supramolekulare Wechselwirkungen. [202,203] Damit wird der Stoffübergang des Germaniumkomplexes verbessert.

Es gelang damit zum ersten Mal, Germanium aus extrem niedrigkonzentrierten Lösungen abzutrennen und zu konzentrieren, auch wenn die Ausgangslösungen mit komplexbildender und emulsionsfördernder organischer Begleitfracht versehen waren. Die Aminextraktion ließ sich erfolgreich auf Germaniumgehalte von 1 – 20 mg/L anwenden.

Folgeuntersuchungen sind notwendig, die organischen Verbindungen aus den pflanzlichen Laugungslösungen ohne Germaniumverluste abzureichern. Dadurch werden die Extraktionsraten erhöht. Hierfür stehen mit einer UV-Oxidation, chemischen Oxidation (H₂O₂, KMnO₄) oder biologischen Deemulgierung zwar etablierte Methoden zur Verfügung, [204,205] es resultieren aber auch zusätzliche Prozesskosten. Von einem Membranverfahren wird abgesehen, da Germanium zum Teil an die Begleitorganik gebunden ist.

2.4.1.8 Anwendung auf reale Prozesslösungen

Bei der Anwendung der Aminextraktion auf reale germaniumhaltige Prozesslösungen wurden im Zuge einer einstufigen Extraktion die Verteilungskoeffizienten K_M für Germanium und die Begleitelemente bestimmt (Tabelle 19).

Tabelle 19: Verteilungskoeffizienten aus einer einstufigen Extraktion einer salpetersauren Aufschlusslösung von RGG

Element	c_0 [mg/L]	c_{Raffinat} [mg/L]	$c_{\text{Reextrakt}}$ [mg/L]	$K_{\text{Extraktion}}$	$K_{\text{Reextraktion}}$
Mg	81,90	80,20	0,70	0,11	11,81
Ca	206,30	201,00	9,50	0,13	2,46
Fe	11,04	10,71	0,36	0,15	4,25
Al	1,42	1,33	1,14	0,34	0,06
Pb	0,058	0,054	0,019	0,37	0,72
Ge	1,67	1,05	4,66	2,95	0,33
As	0,026	0,024	0,016	0,42	0,29
Cd	0,00074	0,0072	0,0000	0,14	-
Cu	0,49	0,44	0,00	0,57	-
Zn	4,21	4,14	0,00	0,08	-

Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, dass Germanium im Reextrakt im Vergleich zu den Begleitelementen selektiv angereichert wurde. In einer einstufigen Extraktion wurde Ge von 1,67 mg/L auf 4,66 mg/L (Anstieg um 179 %) konzentriert und quantitativ von den Elementen Cadmium, Zink und Kupfer abgetrennt. Weitere Begleitelemente, wie Calcium, Magnesium, und Eisen, konnten auf < 1 % der Ausgangsmenge reduziert werden. Die restlichen Metalle wie Aluminium, Blei und Arsen, sind mit < 5 % co-extrahiert worden. Die Restkonzentration von Germanium im Raffinat betrug noch 1,05 mg/L, was durch eine mehrstufige Extraktion weiter angereichert werden kann. Für einen technischen Prozess sollte auch die Beladung des Reextraktes weiter erhöht

werden, um am Ende ein Germaniumkonzentrat ($c_{\text{Ge}} \approx 1 \text{ g/L}$) zu erhalten. In der Literatur sind bereits Mehrstufenextraktionen bekannt, wobei aber die Ausgangskonzentration mit 75 mg/L gegenüber $\geq 0,75 \text{ mg/L}$ bis zum hundertfachen der hier untersuchten Werte in den Aufschlussmedien betrug. [188] Dementsprechend stellt die Ausgangssituation mit $< 20 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ in pflanzlicher Biomasse gegenüber $270 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ in Braunkohlenflugasche eine ungleich höhere chemisch-technische Herausforderung dar. Im Bereich der Coextraktion von Aluminium, Eisen und Arsen ($\approx 1 \%$) liegen beide Verfahren bereits gleichauf.

2.4.2 Destillation über Germanium(IV)-chlorid

Die Verflüchtigung von Germanium als Tetrachlorid wurde bereits durch seinen Entdecker Clemens Winkler unbewusst beim Nachweis über GeS_2 herbeigeführt. [19] Er behandelte dazu eine sulfidische Germaniumlösung mit konzentrierter Salzsäure, um das GeS_2 als gelben Niederschlag zu erhalten. Nach Filtration wurde die restliche Lösung eingedampft, wobei überprüft werden sollte, ob sich noch Germanium in der Lösung befand. Dabei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass die hohe Konzentration an Salzsäure die Bildung von GeCl_4 bewirkte. Dieses trieb über die Gasphase aus. Winkler erhielt dadurch in seinen ersten Versuchen nur NaCl als kristallinen Feststoff zurück und konnte restliches Germanium nicht erfassen. Doch relativ schnell war klar, dass die Bildung von GeCl_4 mit HCl (Sdp.: $86,5 \text{ °C}$ [18]) eine gute Konzentrierungs- und Separierungsmethode für Germanium darstellte. So wurden bereits Anfang des 20. Jahrhunderts erste Apparaturen zum Aufschluss von germaniumhaltigen Zinkerzen vorgeschlagen. [206] Dabei wurden 2 kg ZnO mit einem hohen Germaniumanteil von $\approx 2 \text{ g/kg}$ mit konzentrierter HCl vereinigt und bis zum Sieden erhitzt. Das hier oxidisch vorliegende Germanium reagiert mit HCl und wird als GeCl_4 aus der Apparatur ausgetrieben (Gleichung 10).



$$\Delta_{\text{R}}H_{298\text{K}} = - 531,8 \text{ KJ/mol}$$

Viele andere Metallchloride, wie zum Beispiel ZnCl_2 , besitzen einen weitaus höheren Siedepunkt (732 °C) [207], was eine sehr gute Trennung zu diesen Elementen möglich macht. Lediglich As^{III} (Sdp. (AsCl_3) = $130,2 \text{ °C}$) und Sb^{III} (Sdp. (SbCl_3) = 223 °C) werden als Chloride in großen Anlagen meist mittransportiert. Zur Unterdrückung dieser Nebenkomponten wird eine Oxidation dieser Elemente beispielsweise durch einen zusätzlichen Chlorstrom erwirkt, der zum einen das Austreiben von GeCl_4 weiter begünstigt und die 3-wertigen Elemente Arsen und Antimon in die Oxidationsstufe +5

überführt. Das AsCl_5 ist dabei sehr instabil und reagiert in wässrigen Medien zu Arsensäure H_3AsO_4 weiter, die wiederum im Destillationssumpf verbleibt. [206,208,209] Erfolgreich verflüchtigtes Germanium kann an einem Kühler als reine GeCl_4 -Flüssigkeit kondensiert, in Kühlfallen ausgefroren bzw. in wässrigen Phasen hydrolysiert werden. Sind die zu transportierenden Germaniummengen sehr gering, kommt es gerade bei eingeleiteten Trägergasströmen wie Chlor in Verbindung mit ausgetriebenem HCl-Dampf zu einer Verschleppung von GeCl_4 . Dies kann nur mit einer wässrigen Auffängerphase kompensiert werden. Dort hydrolysiert das GeCl_4 wieder und kann anschließend als GeO_2 ausgefällt werden. Weitere Verbesserungen dieser Destillation beschäftigten sich in der Folgezeit mit der Reduzierung an Chemikalienkosten und verschiedenen Anlagenkonzepten für industrielle Germaniumgewinnungsverfahren. So wurde zum Beispiel die Menge an HCl zur Verflüchtigung von konzentrierter HCl auf etwa 6 N HCl erfolgreich reduziert werden. [208,209] Dies lässt sich mit dem Siedeverhalten von Chlorwasserstoff in Wasser sehr gut erklären, welches unter Normaldruck ein azeotropes Siedegemisch bildet. Dieses besitzt einen Chlorwasserstoffanteil von 20,2 Gew.-% (6 M) mit einer Siedetemperatur von 109 °C. [210] Weicht die Zusammensetzung jedoch vom Azeotrop ab, so wird jeweils die Überschusskomponente aus der Lösung abgereichert. Sinkt demnach die HCl-Konzentration unter diesen Wert, so wird mehr Wasser ausgetrieben, was zu einer Hydrolyse von GeCl_4 führt und eine Verflüchtigung verhindert. Werden jedoch zusätzlich chloridische Salze, wie CaCl_2 (3 – 6 M), zugegeben, so wird das Gleichgewicht zur Bildung und Verflüchtigung von GeCl_4 wieder begünstigt. [211] Die freie Säurekonzentration konnte so mit integriertem Chlorgasstrom (Abtrennung von As^{III}) auf 2 M abgesenkt werden, um dennoch im Destillat GeCl_4 zu erhalten. Als Zielprodukt wurde Germanium immer zum GeO_2 hydrolysiert, was als weißer Feststoff aus der übersättigten Destillatlösung abgeschieden werden kann. Alle literaturbekannten Destillationen beschäftigten sich mit Germaniumkonzentraten bis ≈ 1 Gew.-% aus der Zinkmetallurgie bzw. aus der Flugaschenaufbereitung. Bei der Destillation von Biomasseprodukten wird von einer recht geringen Ausgangskonzentration an Germanium in den Feststoffen bzw. Lösungen ($c_{\text{Ge}} < 100 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) ausgegangen, was eine hohe Genauigkeit an die verwendeten Methoden und Geräte erfordert. Um dafür eine geeignete Labordestillation zu etablieren, wurde zunächst aus Modelllösungen ($c_{\text{Ge}} = 0,1$ und 1 g/L) die benötigte Ölbadtemperatur der Destillation für eine vorgegebene Probenverdünnung mit konzentrierter Salzsäure von 1:2 und einem angelegten Stickstoffstrom von 10 L/h ermittelt. (Abbildung 54).

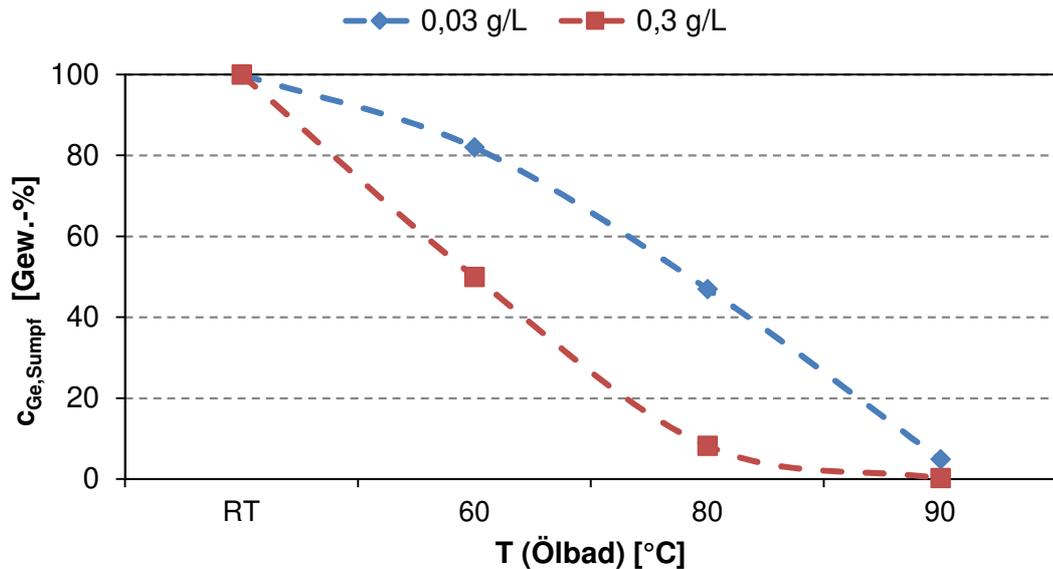


Abbildung 54: Temperaturabhängige Ge-Abreicherung aus Modelllösungen, $c_{\text{Ge}} = 0,03; 0,3$ g/L (0,4; 4 mmol/L), $n = 1$

Eine Ölbadtemperatur von 90 °C bewirkte bei beiden Modelllösungen ($c_{\text{Ge}} = 0,03$ und 0,3 g/L) eine quantitative Germaniumabreicherung und ist damit gut geeignet für eine ausreichende Germaniumverflüchtigung aus den Lösungen. Bei der Destillation aus niedrigkonzentrierten Germaniumlösungen ist aber beobachtet worden, dass der Austrag an Germanium verlangsamt ist. Bei gleicher Konzentration an HCl (ca. 8 M) ist der prozentuale Stoffmengenanteil (x_i) an Germanium in der Lösung kleiner als bei konzentrierteren Lösungen. Dies wirkt sich in einem geringeren Partialdruck im Gasgemisch $\text{GeCl}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ aus. Dem zugrunde liegt das Raoult'sche Gesetz, was die Gasphasenzusammensetzung eines Flüssiggemisches in linearer Näherung beschreibt ($p_i = x_i \cdot p_{i,0}$). [212] Alle Versuche wurden nach 2 h Reaktionszeit abgebrochen, da nachfolgend ein verstärktes Mitschleppen großer Wassermengen beobachtet wurde. Auch die folgenden Destillationen wurden daher nicht länger als 2 h durchgeführt. Besonders schwierig ist dabei jedoch die Lokalisierung des transportierten GeCl_4 . Vor allem kleine Mengen können über den Gasstrom ausgetragen werden oder an unerwünschten Stellen der Anlage hydrolysieren. Ein Versuch, das transportierte GeCl_4 ($c_{\text{Ge}} < 8$ mmol/L) in einer Kühlfalle bis -78 °C (Ethanol/Trockeneis-Mischung) auszufrieren, zeigte keine quantitative Wiedergewinnung an Germanium (Wiederfindungsrate: 40 Gew.-%). Um gerade bei kleinen Mengen von Germanium noch eine quantitative Rückgewinnung zu ermöglichen, wurde zur Kühlfalle eine wässrige

Auffangphase (2 M NaOH) nachgeschaltet, um den Gasstrom auf restliche Germaniummengen nachzuwaschen (Abbildung 55).

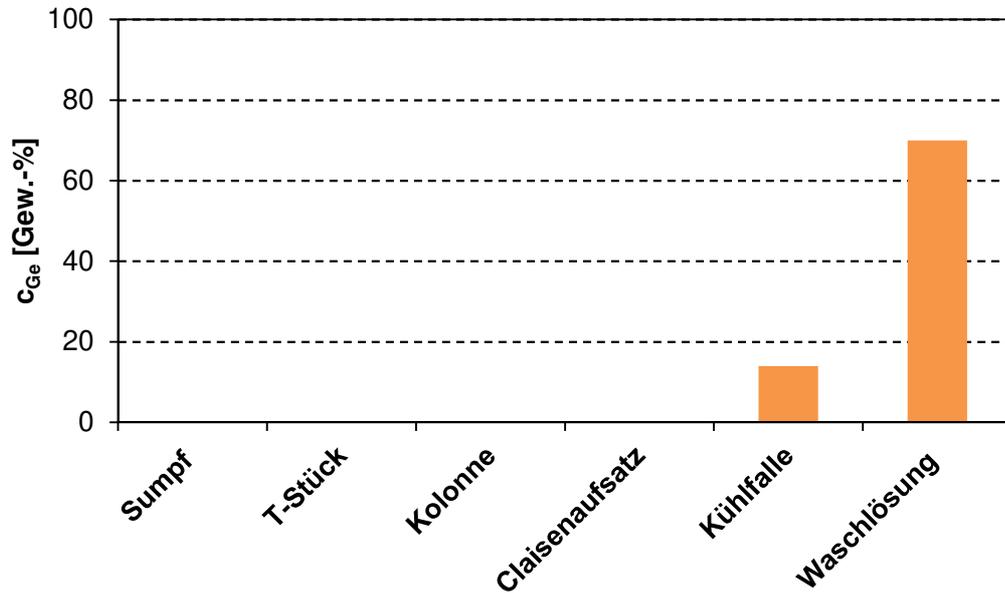


Abbildung 55: Destillation einer Ge-haltigen Lösung, $c_{\text{Ge}} = 0,3 \text{ g/L}$, $n = 1$

Es wurde deutlich, dass der Austrag von GeCl_4 über den Gasstrom das Hauptproblem der Anlage darstellte. Die Kühlfalle konnte enthaltenes GeCl_4 nicht vollständig zurückhalten (14 Gew.-%), wodurch erst in der Waschlösung ein Strippen des Germaniums erfolgte (70 Gew.-%). Es ist zu vermuten, dass fehlende Mengen auch nach der Stripplösung über den Gasstrom ausgetragen wurden bzw. durch Hydrolyse im Totvolumen der Anlage nicht mehr nachweisbar waren. Im Verlaufe der Untersuchungen wurde daher die Glasapparatur so modifiziert, dass die Lokalisierung von Germanium ausschließlich in einer wässrigen Auffangphase (0,1 M NaOH) am Ende der Apparatur stattfand. Entweichendes GeCl_4 wird bei Kontakt mit dieser möglichst sofort hydrolysiert. Zusätzlich ist die Germaniumeingangskonzentration zur Steigerung des Germaniumdurchsatzes auf $c_{\text{Ge}} = 80 \text{ mmol/L}$ ($5,8 \text{ g}_{\text{Ge}}/\text{L}$) erhöht worden (Abbildung 56).

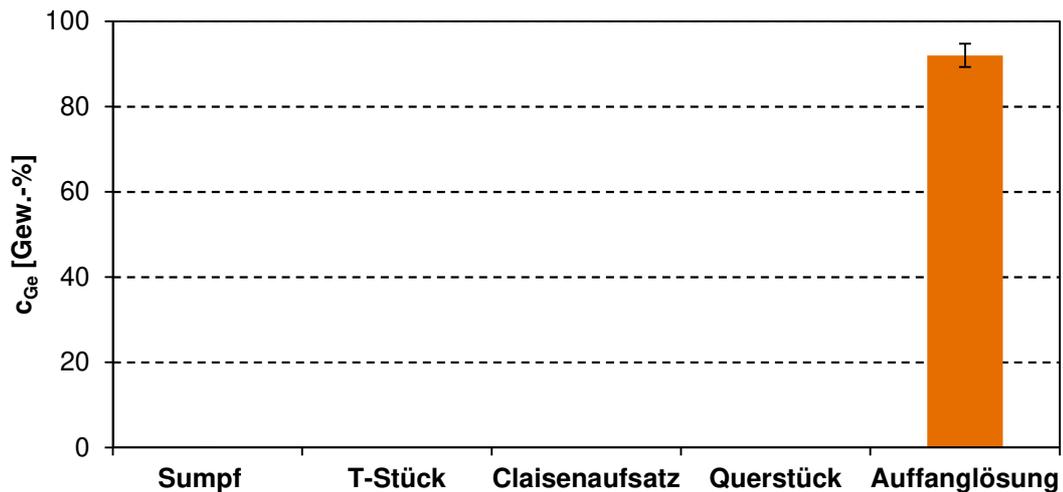


Abbildung 56: Destillation von GeCl_4 aus salzsaurer Modelllösung, $c_{\text{HCl}} = 8 \text{ M}$, $c_{\text{Ge}} = 80 \text{ mmol/L}$, $n = 3$

Die Destillation hat eine Wiederfindungsrate an Germanium von $88,3 \pm 2,7 \text{ Gew.-%}$ gezeigt und beweist damit die Möglichkeit, Germanium nahezu quantitativ zu überführen. Mit dem Ausspülen sämtlicher Einbauten der Glasapparatur mit $0,1 \text{ M NaOH}$ wurde zudem überprüft, ob es zu einer Hydrolyse von GeCl_4 in der Anlage kam, was jedoch nicht der Fall war. Schwachstelle der Anlage bleibt aber der durchströmende Gasstrom, da dieser in Blasenform durch die Auffangphase strömt. Es besteht die Gefahr, dass GeCl_4 welches sich im Zentrum der Gasblase befindet, beim Durchströmen nicht mit der Auffangphase in Kontakt kommt und ausgetragen wird. Der Gasstrom war aber notwendig, da sonst in Zwischeneinbauten der Glasapparatur GeCl_4 kondensierte. Mögliche bauliche Veränderungen, wie Gitterböden, die die Luftblasen weiter zerkleinern, könnten in einer industriellen Anlage die Kontaktfläche weiter erhöhen. Insgesamt hat sich die Installation einer wässrigen Auffangphase bewährt und wurde für die weiteren Untersuchungen zur Destillation von germaniumhaltigen Biomasseprodukten baugleich angewendet. Bei einem Blick in die Patentliteratur beschäftigte sich das chinesische Patent von Hanbao et al. [213] mit der Destillation von germaniumhaltigen Abfalllösungen aus der Zinkmetallurgie. Die entwickelte Anlage sei bevorzugt für eine Germaniumausgangskonzentration von 200 mg/L ausgelegt und soll eine Abreicherung auf $< 10 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{L}$ mit einer Ausbeute $> 95 \%$ ermöglichen. Der Auffangprozess läuft dabei über eine Kühlung mit nachgeschalteter salzsaurem Auffangphase, was die Komplexität der Germaniumlokalisierung deutlich macht. Dabei wird auf mögliche Besonderheiten der Geometrie der Anlage leider nicht näher eingegangen.

Die Auffanglösung des Destillationsexperimentes wurde vor Beginn mit 0,1 M NaOH leicht basisch gestellt, um ein zu starkes Versauern der Lösung durch mittransportierten Chlorwasserstoff zu vermeiden. Dies reichte jedoch nicht aus und musste durch Erhöhung des pH-Wertes mit weiterer NaOH nach der Destillation neutralisiert werden, wodurch $\text{Na}_2\text{GeO}_3/\text{GeO}_2$ bei $\text{pH} > 7$ zu großen Teilen ausfiel. So konnte die Lösung bei einem pH-Wert von ursprünglich 0,95 von 10,6 $\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ auf 0,14 $\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ (1,3 % bei $\text{pH} = 9,5$) abgereichert werden. Dies sollte in einer technischen Anlage weiter verbessert werden, da der Feststoff mit größeren Mengen an Natrium behaftet war und im Nachgang noch abgetrennt werden müsste. An dieser Stelle wäre eine Neutralisation mit Ammoniak denkbar, wobei nur reines GeO_2 ausfällt.

Für die Anwendung der Labordestillation von GeCl_4 wurden folgende Biomasseprodukte in Betracht gezogen:

- Gärreste
- Gärrest- und Biomasseaschen
- Laugungslösungen aus der Biomasselaugung
- Reextraktionslösungen aus der Germaniumkonzentrierung

Zunächst wurde die direkte Destillation mit germaniumhaltigen, getrockneten Gärresten untersucht. Die Gärreste sind organisch belastet, was eventuell eine Germaniumdestillation blockieren könnte, auch wenn die Temperatur mit 90 °C unterhalb der Biomassepyrolyse lag. Hierbei erfolgte der Ansatz einer in-situ-Laugung und Verflüchtigung des Germaniums aus 8 M HCl heraus. Dabei sollte ausgetriebenes GeCl_4 gasförmig in einer 1 M NaOH-Auffangphase überführt werden. Die Möglichkeit zur Zusammenfassung der beiden Prozessschritte (Laugung von Germanium aus dem Feststoff + Verflüchtigung aus der Lösung) wurde hier bewusst gewählt, um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses durch Einsparung von Arbeitsschritten steigern zu können. Die quantitative Analyse erfolgte anschließend mittels GF-AAS (Abbildung 57).

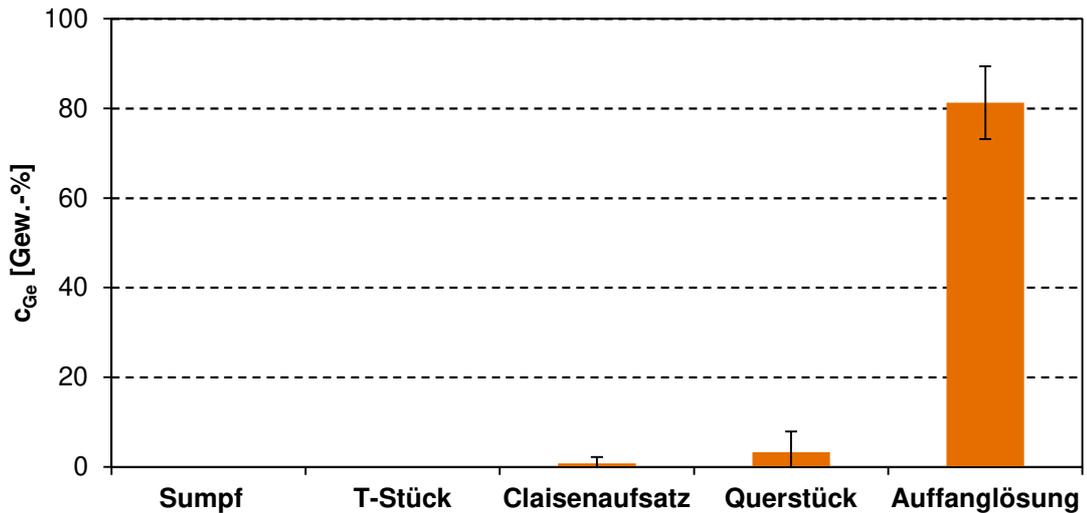


Abbildung 57: Destillation eines getrockneten Ge-haltigen Gärrestes in salzsaurer Lösung ($c_{Ge} = 8,7 \text{ mg/kg}_{TS}$) aus vorgeschalteter Polymerbehandlung, $c_{Ge,0} = 0,02 \text{ mmol/L}$ (1,45 mg/L), $n = 3$

Das Germanium wurde zu $81,3 \pm 8,1$ Gew.-% nach dem Transport in der wässrigen Phase wiedergefunden. Im Gegensatz zur Destillation aus rein wässrigen Modelllösungen wurde beim Gärrest bereits in den davorliegenden Anlagenteilen abgelagerstes Germanium (≈ 5 Gew.-%) detektiert, wodurch der Gastransport offensichtlich blockiert wird. Dazu kamen Ablagerungen von braun-schwarzen Pyrolyseprodukten, die vermutlich aus der Zersetzung der organischen Matrix durch die Salzsäure und nachfolgender Verflüchtigung entstanden. Diese Produkte schlugen sich an der Wandung im vorderen Abschnitt der Destillationsapparatur nieder und könnten mögliche adsorptive Oberflächen für eine Ablagerung von $GeCl_4$ sein. Der Germaniumstofftransport wurde dadurch eingeschränkt. Durch die nahezu quantitative Laugung und Verflüchtigung aus der Lösung (≈ 90 Gew.-%) wurde jedoch gezeigt, dass die Versuchsanlage, Salzsäurekonzentration, Destillationstemperatur und Versuchsdauer für einen Germaniumstofftransport sehr gut geeignet sind. Lediglich der Austrag der organischen Pyrolyseprodukte stellt eine erhebliche Beeinträchtigung dar. Infolge der Ablagerungen würden zusätzliche Kosten für die Reinigung der Anlage bzw. mögliche Ausbeuteverluste durch Adsorption von Germanium entstehen. Die direkte Destillation von organisch belasteten Feststoffen wird daher durch die Entstehung von organischen Nebenprodukten nicht favorisiert. Gleichzeitig würde ein stark chloridhaltiger Abfallstoff im Sumpf entstehen, der wieder kostenintensiv entsorgt werden müsste.

Eine weitere Möglichkeit ist die Destillation von behandelten Biomasse- bzw. Gärrestaschen. Mit der Verbrennung von Biomassen oder Gärresten konnte, wie bereits

im Kapitel 2.3.5 erläutert, die Germaniumkonzentration in den Kesselaschen um den Faktor 7 – 8 erhöht werden. Die daraus resultierenden Stoffströme reduzieren sich vorteilhafterweise dadurch sehr stark. Der Einfluss der organischen Matrix und seiner Folgereaktionen/-produkte wird ebenfalls eliminiert, was die Prozessökonomie steigert. Die Versuche wurden, wie bei der Destillation mit Gärresten, über eine in-situ-Laugung mit integrierter Verflüchtigung aus 8 M HCl durchgeführt. Dazu wurde ausschließlich die Destillation von Gärresten untersucht, hier im Veraschungsprozess kein Germanium verlorenging. Es wurde der veraschte Gärrest aus Abbildung 45 untersucht und neben Germanium weitere metallische Komponenten betrachtet (Abbildung 58).

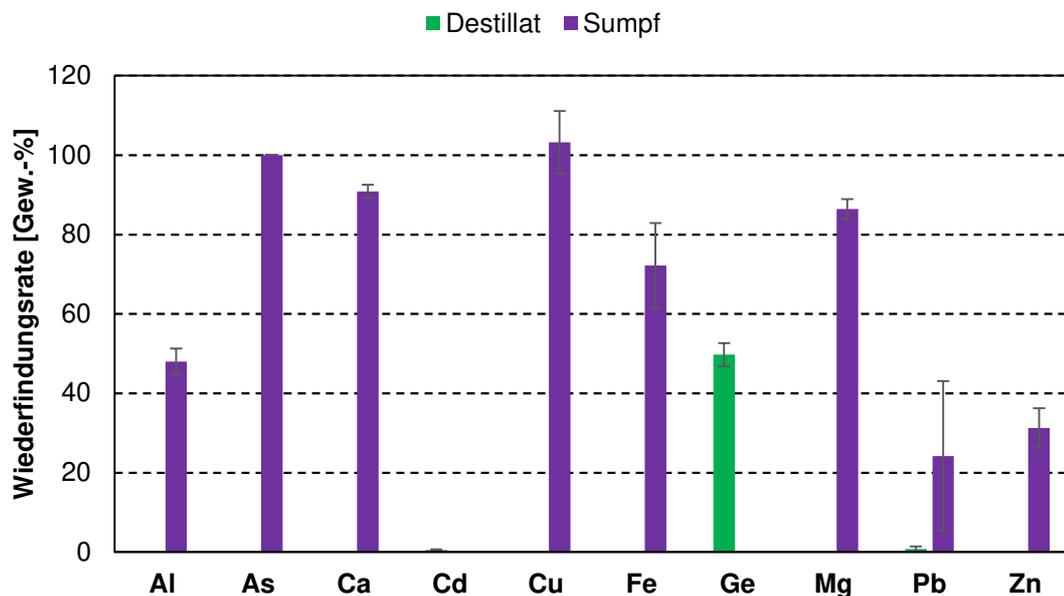


Abbildung 58: Elementverteilung nach Destillation von Gärrestasche in salzsaurer Lösung ($c_{\text{Ge}} = 55,1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$), $c_{\text{Ge},0} = 0,126 \text{ mmol/L}$, $n = 3$

Die Destillation der mit HCl behandelten Gärrestasche zeigte eine Verflüchtigung von ca. 50 Gew.-% an Germanium, welches auch in der wässrigen Auffanglösung wiedergefunden werden konnte. Andere Elemente wurden nicht überführt und damit selektiv vom Germanium getrennt. In der Restlösung (Sumpf) konnte kein Germanium mehr nachgewiesen werden, wo jedoch eine Vielzahl von anderen Elementen wie Calcium, Eisen, Kupfer und Magnesium freigesetzt wurden. Diese könnten zusammen mit der Salzsäure über ionenselektive Elektrodialyse weiter aufgetrennt werden. [214,215] Limitierender Faktor der Germaniumdestillation war hier der Ascheaufschluss, welcher nicht quantitativ verlief. Der restliche Germaniumanteil wurde im gelaugten Restfeststoff mittels Feststoff-AAS lokalisiert. Über die Reaktionszeit ($t = 2 \text{ h}$) wurden zwar 72 Gew.-% des Feststoffes aufgelöst, aber Germanium verblieb

verstärkt im Reststoff, welcher von 55,1 mg/kg_{TS} auf 97,11 mg/kg_{TS} mit Germanium konzentriert wurde. In Pflanzen kommt sehr viel Silicium in Form von Silikaten zum Aufbau robuster Gerüststrukturen (z. B.: Zellwände) vor (siehe auch Kapitel 2.1). Die enge Verbindung von Germanium mit Silicium kann einen chemischen Aufschluss erschweren. Dabei spielt die Mineralisierung gerade während des Verbrennungsvorganges eine sehr große Rolle, was in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde. In den Arbeiten von Arroyo et al. [188] war eine einfache Wasserlaugung (T = 50 °C, t = 6 h) ausreichend, um > 90 Gew.-% aus den Braunkohlenaschen aufzuschließen, was mit den vorliegenden Gärrestaschen eine wesentlich größere Herausforderung darstellt (siehe auch Abbildung 46). Die Aufschlussfähigkeit muss in weiteren Arbeiten untersucht werden. Die Destillation von Biomasseaschen (z. B. RGG) zeigten gleiche Aufschlussraten von ca. 50 Gew.-% an Germanium.

Für die Destillation aus Lösungen (nach Laugung oder Extraktion) muss der vorhergehende Prozessschritt der Germaniumgewinnung ggf. auf salzsaure Medien umgestellt werden, um einen zusätzlichen Prozessschritt, wie zum Beispiel eine Neutralisation, zu vermeiden. Für eine Destillation von Laugungslösungen nach einer chemischen Vorbehandlung mit 2 M Salzsäure (siehe auch Kapitel 2.3.2) wurden sowohl beim RGG als auch beim Hafer 90 Gew.-% des Germaniums freigesetzt, wonach diese Lösungen mit weiterem HCl-Zusatz bzw. Zusätzen an chloridischen Salzen, wie CaCl₂, direkt destilliert werden könnten. Da jedoch die bisherigen Laugungslösungen nur eine extrem geringe Germaniumkonzentration von < 2 mg/L aufwiesen, wurde dies als wenig Erfolg versprechend zurückgestellt und sollte bei höherer Anreicherung von Germanium ($c_{Ge} > 10$ mg/L) nochmals untersucht werden.

Bei der Extraktion kann die Reextraktion auch in sauren Lösungen erfolgen, was Arroyo et al. [23] bereits für das Aminextraktionssystem aus Braunkohleflugaschen mit 1 M H₂SO₄ und HCl gezeigt haben. Dabei sank jedoch die Reextraktionsausbeute um 20 Prozentpunkte, was eine mehrmalige Reextraktion zur Folge hat. Zur besseren Verknüpfung der extraktiven Aufbereitung/Konzentrierung von Germanium mit der Destillation wurde die Germaniumreextraktion mit HCl (statt NaOH) der Konzentrationen 1,0; 5,0 und 6,7 M durchgeführt. Wie auch in der Literatur beschrieben, zeigten die Untersuchungen bei der Reextraktion mit 1 M HCl, dass Germanium noch sehr gut reextrahiert werden kann (95 Gew.-%_{Ge} in Bezug auf basische Lösungen). Der Einsatz der höherkonzentrierten HCl zeigte jedoch wesentlich niedrigere Ausbeuten von nur 47 Gew.-%_{Ge} (5,0 M HCl) und 4 Gew.-%_{Ge} (6,7 M HCl), wodurch diese nicht eingesetzt werden können. Ursache dafür wird die fehlende Destabilisierung des sich in der

organischen Phase befindlichen Amin-Catechol-Ge-Komplexes $((R_3NH)_2Ge(Cat)_3)$ sein, welcher nur bei erfolgter Deprotonierung zerfällt. Da die Reextrakte jedoch immer mehr Protonen in die organische Phase nachliefern, wird das Extraktionsgleichgewicht zugunsten des Komplexes verschoben und die Reextraktionseffizienz sinkt stark ab. In halbkonzentrierten Säuren erfolgte noch eine ausreichende Deprotonierung, auch wenn diese thermodynamisch gehemmt ist. Dies hatte zur Folge, dass der Ge-Catechol-Komplex $(GeCat_3^{2-})$ direkt mit Kontakt zur wässrigen Phase quasi „irreversibel“ zerfällt und Germanium wieder frei in der wässrigen Lösung vorliegt. Catechol liegt bei einem $pH < 1$ vollständig protoniert vor und komplexiert kein Germanium mehr. [216] Durch diese sich abgrenzenden Gleichgewichte sollte die Reextraktion aus stärker konzentrierten Säuren nochmals genauer untersucht werden, da womöglich durch die verlangsamte Deprotonierung die Kontaktzeit ($t = 10 \text{ min}$) der durchgeführten Untersuchungen zu kurz war, um eventuell Germanium in höheren Ausbeuten reextrahieren zu können. Eine aus Modelllösungen beispielhafte salzsaure Reextraktion (1 M HCl) und anschließende Destillation zeigte eine quantitative Germaniumverflüchtigung, wonach dies bei einer extraktiven Germaniumkonzentrierung zu favorisieren ist.

2.5 Verfahrenskonzepte zur Germaniumgewinnung aus Biomassen

Verfahrensmöglichkeiten für die Germaniumgewinnung aus Biomassen ergeben sich aus den drei untersuchten Ansatzpunkten zum Biomasseaufschluss (Laugung, Fermentation, Thermischer Aufschluss). Dabei wurden alle Module auf ihre Kompatibilität zur darauffolgenden Anreicherung/Separierung von Germanium untersucht, welche hier im Kapitel mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion und anschließender Destillation über $GeCl_4$ für alle drei Systeme einheitlich dargestellt wird. Die Verfahren sind bis zum verkaufsfähigen Produkt GeO_2 dargestellt (GeO_2 -Gewinnung). Je nach Verfahren gibt es in der Durchführung und Anknüpfung zum nächsten Prozessschritt technische bzw. chemische Herausforderungen, die für jedes Konzept einzeln diskutiert werden.

2.5.1 Germaniumgewinnung nach Biomasselaugung

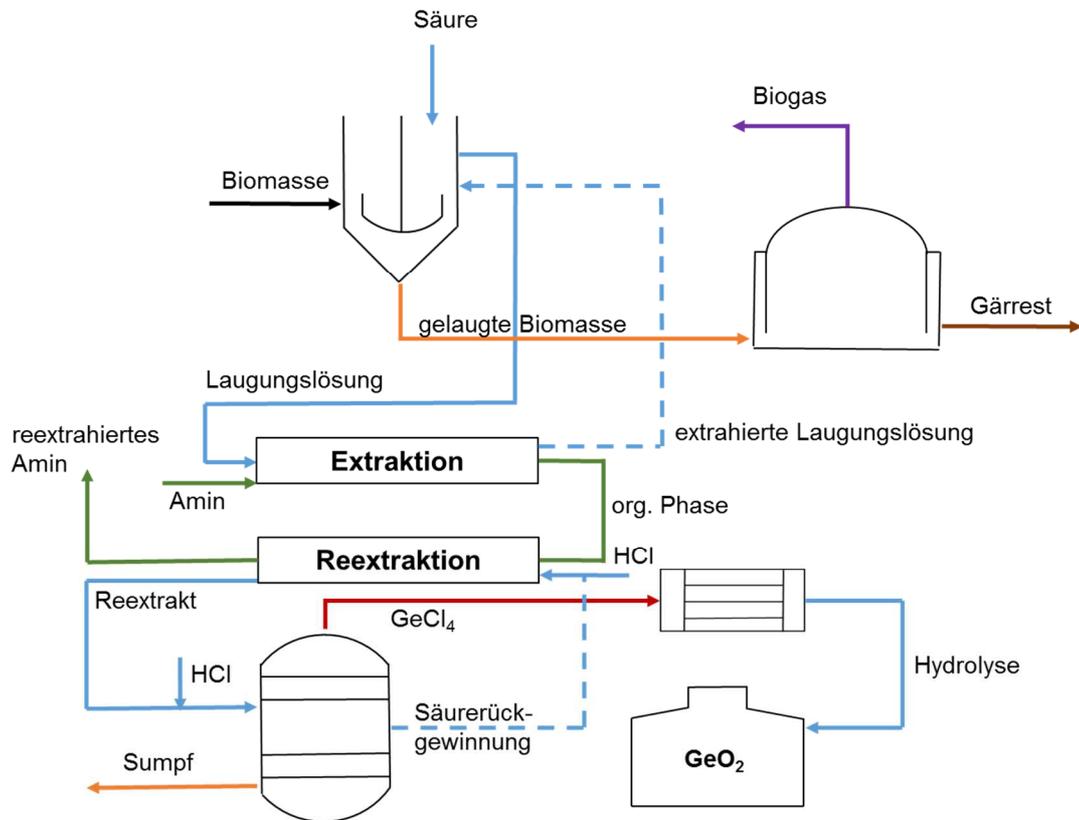


Abbildung 59: Grundfließbild zur GeO₂-Gewinnung ausgehend von einer chemischen Vorbehandlung von Biomassen durch Säuren

Für das abgebildete Verfahren (Abbildung 59) wird die germaniumhaltige Biomasse zunächst physikalisch zerkleinert (auf etwa 1 – 5 cm), um es im Anschluss einer kontrollierten chemischen Laugung zu unterziehen. Die mechanische Zerkleinerung kann bereits einen Einfluss auf das nachfolgende Laugungsergebnis haben. Damit wird eine größere Angriffsfläche für das Laugungsmedium geschaffen und gerade an Bruch- bzw. Schnittkanten an der Pflanzenstruktur eine chemische Angriffsfläche erzeugt. Die Biomasse selbst wird im Prozess als Frischmasse eingesetzt, wodurch diese nicht getrocknet werden muss. Die in der Arbeit durchgeführten Laugungen besitzen ein Frischmasse/Flüssigkeits-Verhältnis von 1:6, welches eine Verdünnung an Germanium in der Laugungslösung zur Folge hat. Dieses wurde so angepasst, dass noch ein vollständiger Flüssigkeitskontakt der Biomasse beim Schütteln der Proben gewährleistet werden konnte. In technischen Anlagen könnte eine weitere Komprimierung der Biomasse (kleineres fest/flüssig-Verhältnis) oder ein wiederholter Einsatz der Laugungslösung noch höhere Germaniumkonzentrationen bewirken. Dies wäre auch notwendig, denn bei so schon geringen Akkumulationsraten bisheriger

Biomassen ($c_{\text{Ge}} < 4 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) ist die Gefahr gegeben, große Teile an Wertstoff nicht mehr oder nur mit übermäßigem Aufwand von der Matrix abtrennen zu können. In den vorgestellten Untersuchungen war es aber möglich, nach der Laugung von germaniumangereichertem RGG ($c_{\text{Ge}} = 36 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) Lösungen von ca. $1,7 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{L}$ zu erhalten. Die Laugungseffizienz betrug dabei $\geq 90 \text{ Gew.-%}$ mit verdünnten Säuren, wie HCl, H_2SO_4 und HNO_3 . Die Laugungslösung wurde anschließend ausgeschleust und extraktiv auf Germanium konzentriert. Damit konnte der Gehalt mittels einstufiger Aminextraktion auf $c_{\text{Ge}} = 4,7 \text{ mg/L}$ angereichert werden, welcher über eine Mehrstufenextraktion weiter erhöht werden muss. Wegen der hohen Begleitfracht (organische Komplexliganden) und niedrigen Ausgangskonzentration an Germanium betrug die Extraktionseffizienz lediglich 50% , was der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zum Nachteil ist. Ein Wiedereinsatz des Extraktionsmittels ist zu empfehlen und konnte für Standardlösungen auch bereits nachgewiesen werden. Bei realen Biomasselaugungslösungen ist dies jedoch erneut zu prüfen und ebenfalls die maximal mögliche Extraktionszyklenzahl des Extraktionsmittels zu ermitteln. Sehr positiv ist die Selektivität der Extraktion, wodurch die restliche Metallfraktion deutlich reduziert ($< 10 \text{ Gew.-%}$) werden konnte. Nach dem Extraktionsschritt sollten Lösungen von $1 - 2 \text{ g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ erreichbar sein, die zur Feinaufreinigung in salzsaurer Lösung auf GeCl_4 destilliert werden. Die Verbindung von Extraktion zur Destillation gelang mit einer 1 M HCl bei der Reextraktion. So konnten aus Modelllösungen noch 95 Gew.-% Germanium (im Vergleich zu basischen Reextrakten) reextrahiert werden, was anschließend mit Zusatz von konzentrierter HCl zu einer destillativen Rückgewinnung an Germanium führte. Mit einer Hydrolyse von überführten GeCl_4 kann Germanium in Form von GeO_2 als weißen Feststoff erhalten werden.

Für die Erhöhung der Prozessökonomie ist ein Recycling des eingesetzten Amins und der HCl als Säure zu empfehlen. Ein weiterer wichtiger Punkt für die Germaniumgewinnung aus Biomasse ist die Möglichkeit zur stofflichen Verwertung der organischen Substanz über eine Biogasfermentation. Dazu bietet das vorgestellte Verfahren durch die chemische Vorbehandlung und Ausschleusung des anorganischen Wertstoffstromes die Möglichkeit, die gelaugten Reststoffe zu fermentieren. In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass diese Reststoffe adäquat zu den Reinstoffen vergärbar waren (siehe Kapitel 2.3.3). Gerade bei sehr stark ligninhaltigen Biomassen wird durch eine Biomassevorbehandlung eine erhöhte Fermentierbarkeit erwartet, was für die Anwendung des Verfahrens spricht. Bisher deutlich negativ zu bewerten ist die geringe Wertstoffkonzentration in der Flüssigphase. Es müssten sehr hohe Volumina an Flüssigphase im gesamten Prozess umgewälzt werden, um auf verarbeitbare Mengen

zu gelangen (z. B.: $1,66 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{L}$ in 600 L Lösung $\cong 1 \text{ g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ in 1 L Reextrakt bei 100% Transportrate). Dies muss noch weiter untersucht werden, ob nicht über einen Zwischenschritt durch den Einsatz von Ionenaustauschern (selektive Bindung von Germanium an die Matrix) oder einer weiteren Fällung von Germanium (als Sulfid oder organischen Komplexen) höhere Konzentrate erreicht werden können.

2.5.2 Germaniumgewinnung nach thermischem Aufschluss

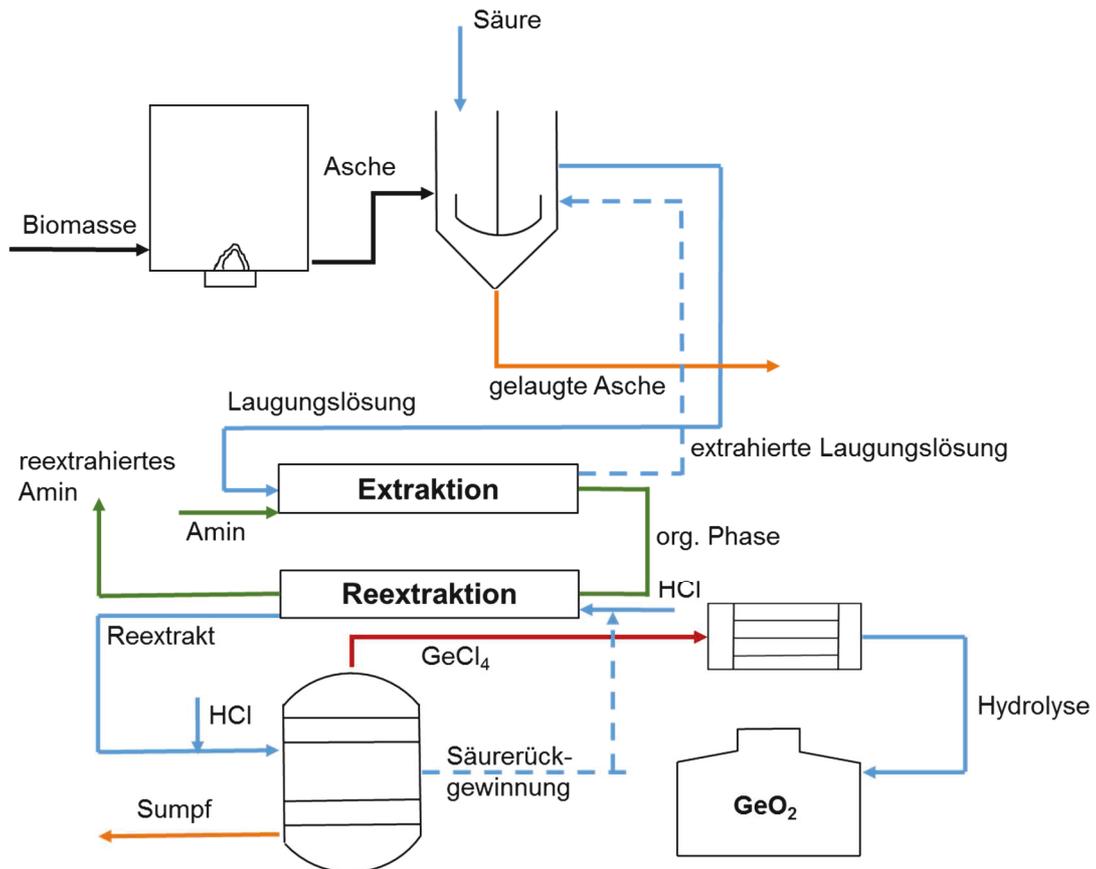


Abbildung 60: Grundfließbild zur Ge-Gewinnung ausgehend von einer direkten Verbrennung von Biomassen

Das Verfahren der GeO_2 -Gewinnung nach thermischem Aufschluss ist dem klassischen „Phytomining“-Konzept nachempfunden, wodurch die Biomasse direkt verascht wird (Abbildung 60). Die daraus resultierende Asche (Kesselasche oder Flugasche) kann dabei analog zum Verfahren in 2.5.1 aufbereitet werden. Vorteilhaft ist die Entfernung jeglicher organischen Bestandteile, welche somit in der Germaniumkonzentrierung keine Rolle mehr spielen. Je nach Biomasse ist dabei die Aufschlussrate der Asche ein zentraler Punkt, um in die weitere Aufbereitung zu gehen. Wie bereits im Abschnitt 2.4.2 beschrieben, wurden in bisherigen Destillationen bei Kesselaschen lediglich Ausbeuten

von 50 % erreicht. Für diese Aschen muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden, wie sie zusammengesetzt sind und ob die Wertstoffe für Laugungsmedien überhaupt frei vorliegen. Eine mögliche Mineralphasenanalyse könnte mittels Mineral Liberation Analysis, kurz MLA, durchgeführt werden. So könnte Germanium in Siliciumphasen eingebaut sein, welche für eine Laugung schwer zugänglich wären. Liegen die Elemente jedoch getrennt und möglichst oxidisch nebeneinander vor, so sollte der Aufschluss selbst in wässrigen Medien quantitative Ausbeuten für Germanium liefern können. Bei einer Matrixabschirmung durch sich unlösliche Phasen muss geprüft werden, ob durch Mahlung mehr Oberfläche für eine Laugung erzeugt werden kann oder ob eine weitere thermische oder chemische Behandlung (zum Beispiel über einen Druckaufschluss mit überkritischem CO₂) die Aufschlussfähigkeit verbessert. Dass ein saurer Druckaufschluss bei germaniumhaltigen Reststoffen aus der Zinkmetallurgie erhöhte Freisetzungsraten bewirken kann, wurde von Liu et al. [217] bereits beschrieben. Dabei wurden 94 Gew.-% Ge mittels schwefelsaurem Druckaufschluss (T = 150 °C, t = 3 h, p = 0,4 MPa) aus dem Reststoff herausgelöst. Der Reststoff enthielt 0,36 Gew.-% Germanium und ähnlich wie bei Biomasseaschen einen erhöhten Siliciumanteil von ca. 9 Gew.-%. Damit wäre eine Möglichkeit, Germanium vollständig auch bei den verwendeten Aschen aufschließen zu können, gegeben.

Weitere Schlüsselparameter des thermischen Verfahrens sind die Bauweise der Verbrennungsanlage und Fahrweise des thermischen Aufschlusses. Diese sind entscheidend für die Verflüchtigung und Aufteilung in verschiedene Aschefractionen. So werden zum Beispiel in einer typischen Verbrennungsanlage von Stroh/Getreidepflanzen vier verschiedene Aschen erzeugt [218]: Rostasche (80 – 90 Gew.-%), Kessel- bzw. Zyklonflugasche (3 – 6 Gew.-%), Filterflugasche (5 – 10 Gew.-%) und Flugstaub (0,1 – 0,2 Gew.-%). Aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit ist eine Germaniumanreicherung in der Filterasche oder sogar nur im Flugstaub zu erwarten, was neben dem Verlust der organischen Matrix noch durch die Massenverteilungen von weniger als 10 Gew.-% eine zusätzliche Konzentrierung bewirken würde. Dies reduziert die Stoffströme erheblich und verbessert die Ökonomie des Prozesses. Hierzu wurden aber bisher für Germanium keine Daten aus bestehenden Verbrennungsanlagen gefunden.

Bei dem Verfahren ergibt sich der ökonomische Mehrwert lediglich über die Gewinnung des Zielelementes Germanium. Es wird keine stoffliche Verwertung der Biomasse mit deren Verbrennung erreicht. Damit widerstrebt diese Verfahrensweise den Vorstellungen zu einer modernen, nachhaltigen Industriekultur, die mehr und mehr nach ganzheitlichen Nutzungskonzepten strebt.

2.5.3 Germaniumgewinnung nach Fermentation von Biomassen

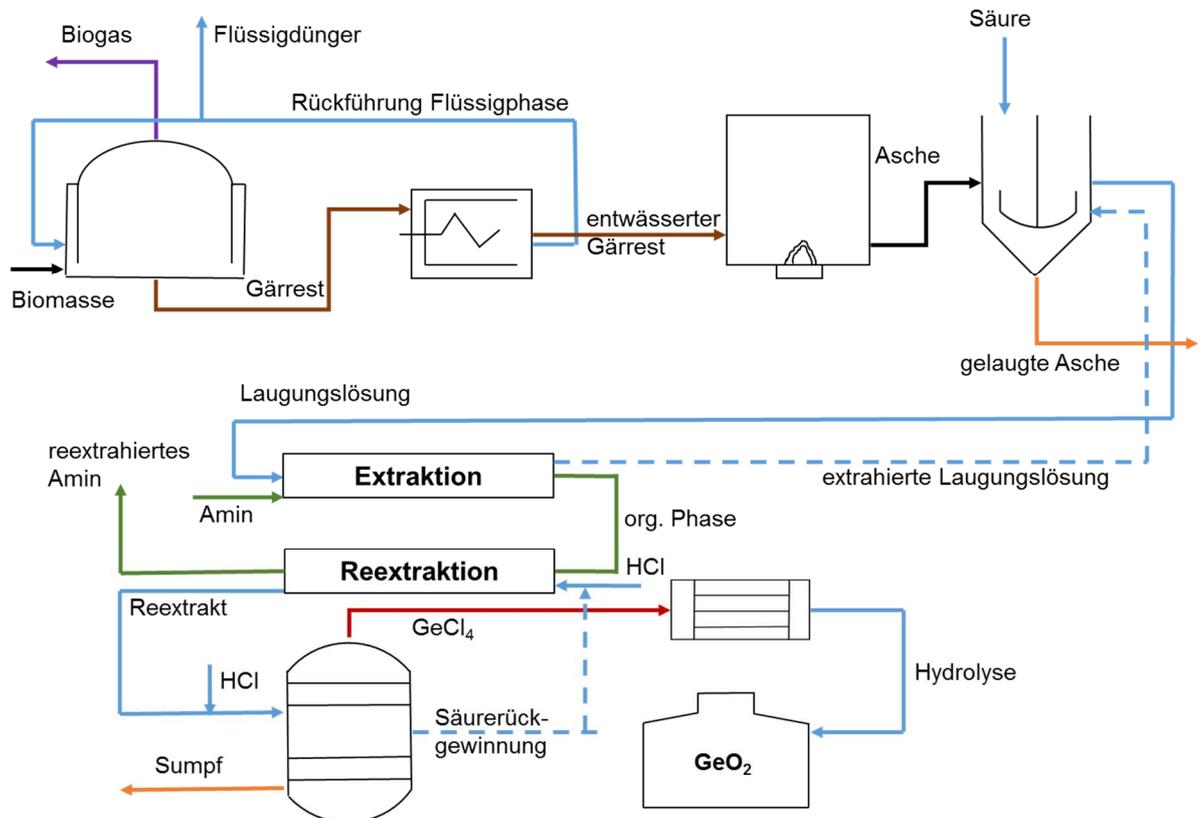


Abbildung 61: Grundfließbild zur Ge-Gewinnung ausgehend von einer direkten Fermentation von Biomassen

Aus den Erfahrungen der Konzepte aus 2.5.1 und 2.5.2 wurde das abgebildete Verfahren erstellt (Abbildung 61). In dem Prozess erfolgt zunächst eine Biogasfermentation der Biomasse, ggf. RGG, welche in einer Monovergärung stofflich zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt wird. Diese Art von Monovergärung von Energiepflanzen (NaWaRo) wird vor allem mit Mais flächendeckend angewendet. Auch für RGG gibt es Berichte, dass diese als Biogaspflanze bereits etabliert sei. [219,220] Dabei ist der Zusatz als Co-Substrat weitreichend bekannt, wobei sich hinter eine Monofermentation aufgrund der meist hohen Lignin- und kristallinen Celluloseanteile für kommerzielle Anlagen noch ein Fragezeichen setzen lässt. Dieses wäre jedoch für eine effiziente Germaniumgewinnung (ohne zusätzlicher Verdünnung durch Co-Substrate) sehr wichtig und muss in der Zukunft bis zur Anwendungsreife gebracht werden. Wurde die Biomasse erfolgreich vergoren, so sollte die Germaniumkonzentration im Gärrest mindestens der Ausgangskonzentration aus der Biomasse entsprechen. Eine mögliche Konzentrierung durch den Massenverlust des resultierenden Biogasertrages wurde

bisher nicht nachgewiesen. Aufgrund der geringen Germaniumkonzentrationen im Gesamtsystem und natürlichen Konzentrationsschwankungen an Germanium in den Biomassen, lag dies offensichtlich innerhalb des experimentellen Fehlers. Im Anschluss erfolgt eine polymergestützte fest/flüssig-Trennung des Gärrestes. Dabei kann, wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt, Germanium in Form einer Druckfiltration quantitativ aus der flüssigen Phase abgereichert werden. Das Germanium bleibt quantitativ im festen Gärrest zurück. Technisch würde dies über eine Schneckenpresse realisiert werden können. Jegliche Arten von Zentrifugen sind hier nicht zu empfehlen, da diese über deren Schwerwirkung den Wertstoff in die Flüssigphase austragen. Zwar kann freigesetztes Germanium als Flüssigdünger für die nächste Pflanzengeneration bzw. als flüssiger Fermenterzusatz wieder eingespeist werden, jedoch wirkt es der Schaffung von Germaniumkonzentrationen im Feststoff entgegen. Im Anschluss wird der entwässerte Gärrest verbrannt, wodurch restliche organische Bestandteile noch in thermische Energie umgewandelt werden. Ob die Energie zum Beispiel zur Warmwasserbereitstellung oder anderen Energieformen verwendet werden kann, bestimmt die Bedarfslage am Standort. Übrig bleiben verschiedene mineralische Aschefraktionen. Dabei reichert sich Germanium besonders in den Flugaschen an, die neben dem Verlust der Organik von der Gesamtasche nur noch maximal 10 Gew.-% ausmachen. Dies senkt deutlich den zu behandelnden Stoffstrom. In den Versuchen aus Kapitel 2.3.5 konnte über den Verlust der organischen Matrix eine Konzentrierung um den Faktor 7 in der Rostasche erreicht werden. Infolge der größeren Verflüchtigungsrate in einer industriellen Verbrennungsanlage und geringen Flugaschenmenge kann dies sicher noch vervielfacht werden. Dabei ist jedoch die Sammlung aller Aschefraktionen bzw. auch die Möglichkeit einer Abgaswäsche wichtig, um Germanium überhaupt in der Anlage zu lokalisieren. Eine solche Bestandsaufnahme in laufenden Anlagen, wie Müllverbrennungsanlagen, gibt es bereits. Aufgrund der Verordnung der Bundes-Immisionsschutzverordnung muss diese Dokumentation in Deutschland für alle Reststoffe durchgeführt werden, wodurch etablierte Prozesse mit der Germaniumaufzeichnung erweitert werden können. [221] Im Anschluss kann die germaniumhaltige Asche wie im Verfahren 2.5.2 zur Germaniumgewinnung aufbereitet werden, um als Zielprodukt GeO_2 zu erhalten.

2.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Germaniumgewinnung aus Biomassen

Für die Bewertung der drei entwickelten Verfahren zur Germaniumgewinnung aus Biomassen ergeben sich verschiedene Vor- und Nachteile der jeweiligen Verfahren, die hier an dieser Stelle noch einmal überblicksweise zusammengefasst sind (Tabelle 20). Dabei spielen, neben der technischen Umsetzbarkeit und chemischen Produktgenerierung, noch mögliche Kostenverursacher und die Kompatibilität zu bereits etablierten Systemen und Verfahren eine wichtige Rolle.

Tabelle 20: Übersicht zu Vor- und Nachteilen der entwickelten Verfahren zur Gewinnung aus Biomassen

	1	2	3
	Biomasselaugung	Thermischer Biomasseaufschluss	Biogasfermentation
Vorteile	Stoffliche Verwertung ligninhaltiger Biomasse Nur ein Prozessschritt bis zur Ge-Gewinnung aus der Flüssigphase	Hohe Massenstromreduzierung durch direkte Verbrennung Infrastruktur vorhanden (Holzverbrennungsanlagen)	Stoffliche Verwertung der Biomasse Infrastruktur vorhanden (Biogasanlagen, Gärrestseparation) Schrittweise Stoffstromreduzierung bis zur Ge-Gewinnung
Nachteile	Hohe Flüssigkeitsvolumina bei geringer Ge-Konzentration Organisch belastete Lösungen stören Ge-Gewinnung. Fehlende Infrastruktur (Biomasselaugung mit nachgeschalteter Fermentation)	Keine stoffliche Verwertung der Biomasse	Eingeschränkte Monovergärung von ligninhaltiger Biomasse Hohe Prozessstufenzahl bis zur Ge-Gewinnung

Die größten Erfolgsaussichten für eine industrielle Umsetzung wird dem dritten Verfahren aus 2.5.3 zugesprochen, da in diesem Verfahren bereits eine flächendeckende Infrastruktur zur stofflichen Biomassennutzung existiert und sehr einfach eine modulare Erweiterung mit der Germaniumgewinnung erfolgen kann. Die Vergärung kann in bereits eingefahrenen Anlagen durchgeführt werden und muss nur auf das germaniumhaltige Material angepasst bzw. umgestellt werden. Eine nachfolgende Gärrestaufbereitung zur weiteren Vermarktung ist ebenfalls Stand der Technik, wobei Gärreste bisher hauptsächlich entwässert und pelettiert als Dünger

verkauft werden. [222,223] In den letzten Jahren stieg jedoch das Angebot an Biomasseverwertungsprodukten so stark an, dass mittlerweile sogar ein Überangebot an zum Beispiel flüssigen Wirtschaftsdünger zu verzeichnen ist. [224] Um diese dennoch zu verwerten, kommt es häufig zur Überdüngung der landwirtschaftlichen Nutzflächen. So wurden beispielsweise in der EU im Jahre 2004 noch 72 Mio. t Biomasse fermentativ umgesetzt, wird für 2020 ein Anstieg auf 220 Mio. t Biomasse erwartet. [225] Dies hat die europäische Politik veranlasst, zum Schutz von Gewässer- und Trinkwasserqualitäten immer weitere rechtliche Beschränkungen zur Benutzung und zum Inverkehrbringen von Gärprodukten zu beschließen, was die Biogasanlagenbetreiber vor immer größere Herausforderungen stellt. Vor allem wird es immer schwieriger anfallende Stoffe möglichst gewinnbringend abzusetzen. Dies eröffnet aber auch Möglichkeiten gerade an dieser Stelle, eine neue Verwertungsstrategie für Gärreste zu etablieren, wie zum Beispiel die Germaniumgewinnung.

Im Vergleich der drei Verfahren nutzt das zweite Verfahren (siehe auch 2.5.2) die chemische Energie der Biomasse ausschließlich als thermische Energie, welche in dieser Form nicht nachhaltig gespeichert werden kann. Meist muss dies in eine andere Energieform mit hohen Energieverlusten umgewandelt werden. So ist zum Beispiel die Umwandlung in elektrische Energie mit einem Wirkungsgrad von ca. 40 % recht ineffizient, wodurch sich ein möglicher Gewinn nur auf den Verkaufserlös von GeO_2 stützt. [115]

Für das Verfahren zur Biomasselaugung (siehe auch 2.5.1) ist zwar die Möglichkeit von selbst stark ligninhaltiger Biomassevergärung gegeben, jedoch gibt es dafür keine bestehende Infrastruktur, die ohne weiteres übernommen werden kann. Die Nutzung der chemischen Biomassevorbehandlung zur Metallgewinnung wurde bisher lediglich im Labor abschnittsweise betrachtet, woraus sich noch zahlreiche Fragestellungen für eine vollständige Prozesskette ergeben. Besonders kritisch sind die geringen Germaniumgehalte von $c_{\text{Ge}} < 2 \text{ mg/L}$ nach der Laugung und die hohen organischen Begleitfrachten ($\text{TOC} \approx 4 \text{ g/L}$) in den Flüssigphasen zu bewerten. Die Organik beeinflusst den nachfolgenden Prozessschritt zur Germaniumgewinnung sehr stark, wodurch zum Beispiel konkurrierende Komplexierungen von Germanium eine nachfolgende Extraktion erschweren (siehe auch 2.4.1).

Nach positiver Analyse zur Eignung des dritten Verfahrens zur möglichen Germaniumgewinnung aus Biomassen wurde eine Machbarkeitsstudie zur Germaniumgewinnung aus Biomassen durchgeführt, um die Wirtschaftlichkeit eines solchen Prozesses abschätzen zu können. Dies wurde an einem Fallbeispiel für ein

mögliches Szenario theoretisch berechnet. Dabei wurden anfallende Investitionskosten für eine Aufbereitungsanlage ermittelt und laufende Prozesskosten dem möglichen Verkaufserlös von GeO_2 als Zielprodukt gegenübergestellt. [222 und dort zitierte Literatur] Dabei wurde ein zu 2.5.3 vereinfachtes Verfahren zugrunde gelegt, indem die Aufbereitung des Germaniums ausschließlich über eine destillative Abtrennung bzw. Aufreinigung erfolgt (Abbildung 62). Die extractive Konzentrierung entfällt im vorgestellten Falle. Ob ein separater Konzentrierungsschritt (z. B. Flüssig-Flüssig-Extraktion) dennoch notwendig wäre, ist an dieser Stelle nur schwer zu beurteilen. Die Destillation ist ein sehr energieintensives Verfahren und sollte bevorzugt mit hohen Konzentrationen an Germanium (Bereich: $> 0,5 \text{ g/L}$) durchgeführt werden. Aus der Laugung der entstehenden Gärrestaschen sind die resultierenden Germaniumgehalte in der Flüssigphase womöglich deutlich geringer, wonach im Anwendungsfall eine Neubewertung notwendiger Aufbereitungsstufen zu treffen ist.

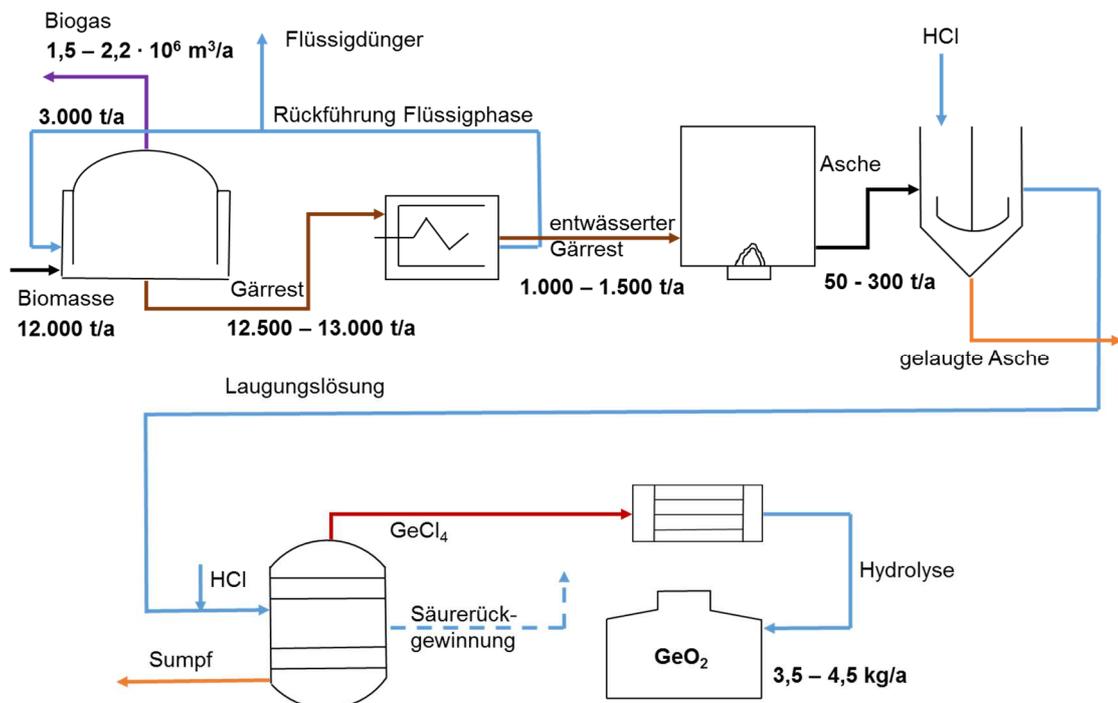


Abbildung 62: Fließbild eines Verfahrens zur GeO_2 -Gewinnung aus Biomassen mit den entsprechenden Massenströmen

Das Verfahren beschäftigt sich mit der Auslegung einer Biogasanlage mittlerer Leistung von $500 \text{ kW}_{\text{el}}$ und der dazu entsprechenden Germaniumgewinnung. Dafür wird RGG mit einer Germaniumakkumulation von $1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ als sehr konservative Basiskonzentration zugrunde gelegt. Aus den notwendigen Aufbereitungsschritten von Ernte und Silierung der Biomasse ergeben sich etwa 12.000 t/a Startmaterial für einen kontinuierlichen Betrieb der Biogasanlage. Da RGG bekannt ist sehr ligninhaltig zu sein,

und eine Monofermentation des Substrates noch nicht etabliert ist, wird als Co-Substrat noch 3.000 t/a Flüssigphase aus der Gärrestseparation berücksichtigt. Dies sichert in jedem Fall einen stabilen Vergärungsprozess. Entstehendes Biogas ($1,5 - 2,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$) kann je nach Infrastruktur und derzeit geltenden gesetzlichen Regelungen über ein Blockheizkraftwerk in Strom umgewandelt und gewinnbringend ins öffentliche Netz abgesetzt werden. Für eine erste Abschätzung dessen wurde der deutsche KTBL-Rechner (KTBL = Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Stand: 2015) benutzt. Dieser kann die Biogasmenge mit entsprechendem Verkaufserlös für verschiedene Biomassen einer ausgewählten Anlagengröße errechnen. RGG wurde dabei noch nicht als Eingangsrohstoff geführt, wodurch für eine Abschätzung Sudangras als artverwandtes Material angenommen wurde. Aus den Berechnungen ergab sich ein Reinerlös von $\approx 735.000 \text{ €/a}$ über das entstandene Biogas, was die Betriebskosten einer 500 KW-Anlage von $\approx 515.000 \text{ €}$ decken würde. Damit würde die Anlage einen Gewinn von 220.000 €/a erwirtschaften.

Wird das Germanium weiterverfolgt, so verbleibt dies vollständig im Fermenter. Am Ende stehen $12.500 - 13.000 \text{ t/a}$ an Gärrest für Verfügung, dessen Masse über eine fest/flüssig-Trennung (z. B.: polymergestützte Behandlung des Gärrestes und Trennung mittels Schneckenpresse) nochmals deutlich reduziert wird. Im Feststoff ($1.000 - 1.500 \text{ t/a}$, Restfeuchte: 15 Gew.-%) reichert sich das Germanium an. Im Labormaßstab wurde dort eine nahezu quantitative Überführung ($> 90 \text{ Gew.-%}$) an Germanium erzielt. Für die wirtschaftlichen Berechnungen im technischen Maßstab wurde hier eine konservative Trenneffizienz von lediglich 70 Gew.-% an Germanium angenommen. Der entwässerte Gärrest (Restfeuchte ca. 15 Gew.-%) wird anschließend in eine Verbrennungsanlage gegeben. Die Verbrennung spielt dabei eine Schlüsselrolle für die Germaniumgewinnung. Je nach Anlagendesign und Verbrennungsart hat Germanium die Eigenschaft, sich verstärkt in Flugaschefraktionen im hinteren Teil der Anlage anzureichern. Der resultierende Massenstrom bestimmt die Endkonzentration an Germanium in der Asche und die Größe der benötigten Germaniumaufbereitungsanlage. Dabei wird bei der Verbrennung von ca. 10 – 20 Gew.-% Gesamtaschemenge ausgegangen, die sich nochmal in 10 – 30 Gew.-% Flugascheanteil untergliedert. Im theoretischen Fall wird daher von ca. 100 t Flugasche mit $20 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}$ ausgegangen. Damit ergibt sich nach anschließender Laugung der Asche mit integrierter GeCl_4 -Destillation eine mögliche Zielmenge von $3,5 - 4,5 \text{ kg GeO}_2$. Die Germaniumaufbereitung des entwickelten Prozesses aus Biomasse kann mit einem ähnlichen Prozess der Germaniumgewinnung ausgehend von Braunkohle verglichen werden (Abbildung 63).

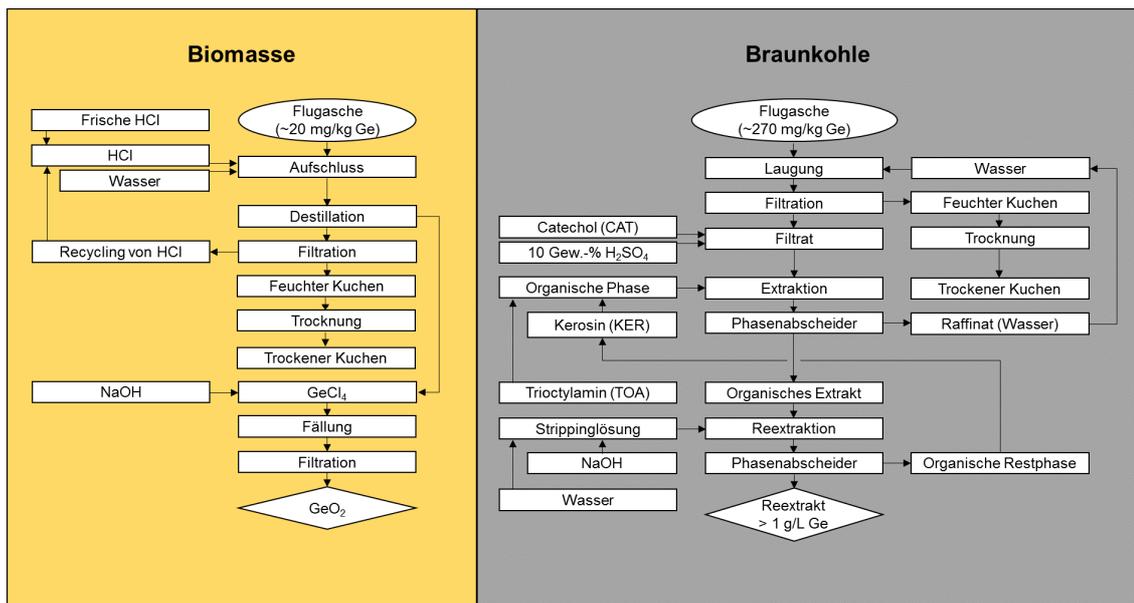


Abbildung 63: Gegenüberstellung der Prozessrouten zur Ge-Gewinnung aus Biomassen (links) und aus Braunkohlen (rechts, Arroyo 2011 [188])

Die dargestellten Prozesse gehen beide von Flugaschefractionen aus, welche jedoch sehr unterschiedliche Germaniumkonzentrationen aufweisen. Wurde in den Braunkohlenflugaschen bis zu 270 mg_{Ge}/kg erreicht, wird für die Biomasseflugaschenaufbereitung bisher von 20 mg_{Ge}/kg ausgegangen. Dies stellt eine wesentlich höhere Herausforderung an den Prozess dar. Über einen funktionierenden Aufschluss der Biomasseflugaschen und folgender Destillation kann aber die Prozesskette gegenüber der extraktiven Aufbereitung der Braunkohlenflugascheroute deutlich reduziert werden. Zudem enden die Routen auch unterschiedlich. Während im selbstentwickelten Prozess GeO₂ als verkaufsfähiges Produkt entsteht, wird aus der Braunkohlenflugasche nur ein Germaniumkonzentrat erzeugt, was zum Oxid noch umgewandelt werden muss. Um dies anzugleichen, wurden Nachbereitungsschritte in den Kalkulationen berücksichtigt. Die Investitionskosten zum Aufbau einer möglichen Anlagentechnik beider Prozesse wurden gegenübergestellt und bewertet (Tabelle 21).

Tabelle 21: Gegenüberstellung der Kapitalausgaben für eine Ge-Gewinnungsanlage von 100 t/a Flugasche aus dem Prozess zur Biomassen- bzw. Braunkohleverwertung (Netto-Preise)

Geräte	Preis [€]	
	Biomasse	Braunkohle
Glasreaktoren mit Destillation	413.000	-
Filtrationsapparatur	55.000	-
Laugungsreaktor	-	70.000
Filtrationsapparatur	-	55.000
Mischer (Extraktion)	-	108.000
Abscheider (Extraktion)	-	45.000
Mischer (Reextraktion)	-	90.000
Abscheider (Reextraktion)	-	54.000
Zusatzbehälter (Nachbereitung)	-	90.000
Pumpen	-	36.000
Lagerungsbehälter	-	126.000
∑ Kapitalausgaben	468.000	674.000

Die extraktive Aufbereitung benötigt sehr viele Behälter und Kreisläufe, um die Flüssigkeiten zu vermischen und wieder trennen zu können. Dadurch ergeben sich Kapitalausgaben von 674.00 €. Der Vorteil ist eine kontinuierliche Verfahrensweise, wodurch der Durchsatz erhöht werden kann. Dies gestaltet das System aber sehr umfangreich. Die Destillation kommt mit einem Reaktorsystem aus, wo der Ascheaufschluss und die Destillation in Semi-Batch-Fahrweise möglich sind. Um den Umfang von 100 t/a abzudecken, wurden 4 Glasreaktoren mit 50 L Fassungsvermögen mit Destillationszubehör veranschlagt, die zusammen mit einer Filtrationsapparatur Kapitalausgaben von 468.000 € erfordern. Damit sind die Anfangskosten im Biomasseprozess um 30 % geringer als im Braunkohleprozess.

Neben dem Investitionsvolumen sind die operativen Kosten der beiden Prozesse verglichen worden. Dazu wurden zunächst die verwendeten Chemikalien und die Personalkosten für je einen Anlagenführer und entsprechender Instandhaltung der Anlage im jeweiligen Verfahren kalkuliert (Tabelle 22 und Tabelle 23). Mögliche Einsparungen von Chemikalien durch eine optimierte Kreislaufführung wurden ebenfalls einbezogen.

Tabelle 22: Operative Kosten der destillativen Ge-Gewinnung aus Biomassenflugaschen

Posten	Menge pro Jahr	Preis	Kosten pro Jahr	Kosten inkl. Kreislauf-führung
Flugasche	100 t			
Wasser	500.000 L	0,00185 €/L	925 €	925 €
HCl (90 % Recycling)	500.000 L	180 €/t	105.880 €	10.588 €
NaOH	10 t	700 €/t	7.000 €	7.000 €
Instandhaltungskosten	1.000 t	10 €/h	10.000 €	10.000 €
Löhne	4.000 t	13,3 €/h	53.200 €	53.200 €
Σ operative Kosten				81.713 €

Tabelle 23: Operative Kosten der extraktiven Ge-Gewinnung aus Braunkohlenflugaschen

Posten	Menge pro Jahr	Preis	Kosten pro Jahr	Kosten inkl. Kreislauf-führung
Flugasche	100 t	-		
Wasser	500.000 L	0,00185 €/L	929 €	232 €
Catechol	320 kg	40 €/kg	12.800 €	12.800 €
H ₂ SO ₄ (10 %)	2.400 L	0,04 €/L	96 €	96 €
NaOH	750 kg	700 €/t	525 €	525 €
Kerosin	90.000 L	0,45 €/t	40.500 €	8.100 €
Triöctylamin	820 L	5 €/L	4.100 €	4.100 €
Instandhaltungskosten	1.000 h	10 €/h	10.000 €	10.000 €
Löhne	4.000 h	13,3 €/h	53.200 €	53.200 €
Zusatzausgaben (Nachbereitung)			30.000 €	30.000 €
Σ operative Kosten				119.053 €

Bei den operativen Kosten liegen beide Verfahren um die 80.000 € pro Jahr, wenn die Zusatzkosten im Braunkohleprozess für die Nachbereitung zum verkaufsfähigen GeO₂ nicht berücksichtigt werden. Da dies aber auf jeden Fall notwendig ist, wird eine extraktive Aufbereitung (+ 30.000 €) definitiv teurer als eine direkte Destillation bei den Flugaschen. Hauptkostenverursacher sind jedoch in beiden Verfahren nicht die verwendeten Chemikalien, sondern entstehende Personal- und Wartungskosten, die zum Beispiel im Biomasseprozess mit ≈ 60.000 €/a einen Anteil von etwa 75 % der operativen Kosten ausmachen.

Alle entstehenden operativen Kosten sollten durch den Verkaufserlös des Zielproduktes GeO₂ gedeckt sein, um eine Rentabilität des Verfahrens zu ermöglichen. Mit dem aktuellen Weltmarktpreis von 1.207 €/kg GeO₂ (Stand: Dez. 2018 [227]) ergibt sich für die Produktion von hier 3,9 kg GeO₂ ein Erlös von 4.680 €/a, was zum derzeitigen Stand bei 80.000 €/a operative Kosten ein Minus von ca. 75.000 €/a bedeuten würde. Es muss klar festgehalten werden, dass die Germaniumgewinnung zum derzeitigen Stand allein

nicht wirtschaftlich betrieben werden kann. Wird jedoch der Prozess als gesamtes, mit vorheriger Biogasproduktion (+ 220.000 €/a), betrachtet, ergibt sich ein Gewinn von ca. 145.000 €/a. Damit kann durch die Verknüpfung der Biogaserzeugung und Germaniumgewinnung bereits ein rentables Gesamtverfahren geschaffen werden. Nichtsdestotrotz steht die Germaniumgewinnung aus Biomassen noch am Anfang der Entwicklung, da gerade in den Akkumulationsraten von Germanium in der Biomasse mit geeigneten Haldenmaterialien noch größeres Potential gesehen wird als nur 1 mg_{Ge}/kg_{TS}. Um die Auswirkungen auf den Germaniumgewinnungsprozess zu verdeutlichen, wurde der jeweilige Erlös bei Akkumulationsraten bis zu 15 mg_{Ge}/kg_{TS} inklusive der anfallenden operativen Kosten gegenübergestellt („Cashflow“). Der Erlös ist dabei vom aktuellen Marktpreis des GeO₂ abhängig, dessen Veränderlichkeit in der Zusammenstellung ebenfalls berücksichtigt wurde (Abbildung 64, siehe auch Anhang 10).

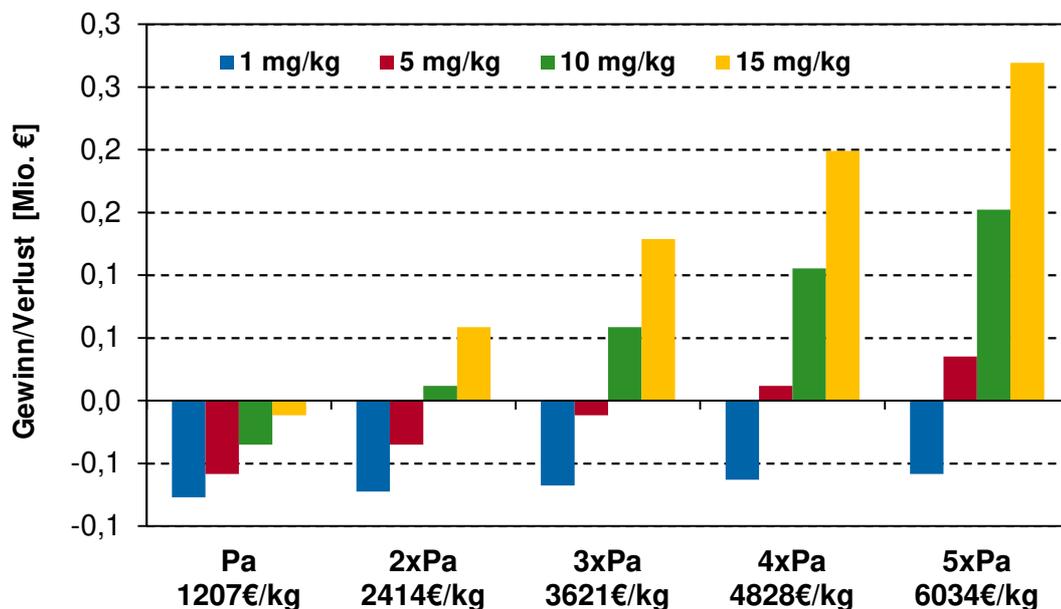


Abbildung 64: Cashflow des Ge-Gewinnungsverfahrens aus Biomassenflugaschen abhängig von der Ge-Akkumulationsrate in der Biomasse (1 - 15 mg/kg_{TS}) und dem Marktpreis (Pa = 1,207 €/kg, Stand: Dez. 2018)

Wird mit einem gleichbleibenden Marktpreis (Pa = 1.207 €/kg) kalkuliert, so kann die reine Germaniumgewinnung bis zu einer Akkumulationsrate von 15 mg/kg_{TS} keinen Gewinn erzeugen, aber das Minus auf ein Minimum von ≈ 11.500 €/a reduzieren. Verdoppelt sich jedoch der Marktwert von GeO₂ auf 2.414 €/kg, so ist eine Germaniumgewinnung bereits ab einer Anreicherung auf 10 mg/kg_{TS} wirtschaftlich möglich, woraus sich ein positiver Cashflow von ≈ 12.000 €/a ergeben könnte. Dass sich der Marktpreis von GeO₂ so deutlich erhöht, ist aus den jetzigen Marktpreistrends nicht

zu erkennen. Stattdessen hat sich der Preis von GeO_2 nach einem Tief im Jahr 2016 ab Ende 2017 bis Anfang 2019 auf 1090 – 1320 €/kg stabilisiert [9,227].

Es sollte die Optimierung der Akkumulationsrate von Germanium in der Biomasse im Vordergrund stehen, um die wirtschaftliche Tragfähigkeit des Prozesses zu schaffen. Gleichzeitig sollte der Blick auch auf andere strategisch wichtige Zielelemente gerichtet werden, wie zum Beispiel Seltene Erden. So gibt es bereits in der Forschungsgruppe um Wiche et al. [13] Bestrebungen, diese Metalle in Pflanzen anzureichern und möglicherweise gewinnbar zu machen. Auch Industriemetalle, wie Kupfer, befinden sich teils im g/kg_{TS} -Bereich in der Pflanze und könnten bei dessen Gewinnung zu einer positiven Wirtschaftlichkeit beitragen. Gezielt Metalle aus Pflanzen zu gewinnen, eröffnet insgesamt neue Potentiale für die deutsche Rohstoffversorgung. Neben der Politik sind dabei auch die Akzeptanz und das Entwicklungsstreben der Bevölkerung gefragt, eine mögliche Versorgung von metallischen Rohstoffen mit der Flächenbewirtschaftung nachhaltig zu verknüpfen. Bisher wird sicherlich die Vorstellung der Gewinnung von meist unbekanntem Elementen, wie Germanium oder Seltene Erden, aus Biomasseprodukten für einen Biogasanlagenbetreiber etwas bizarr erscheinen, aber vielleicht der „Bergbau“ der Zukunft sein.

3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorgelegten Arbeit wurden erstmals die Germaniumgewinnung aus Biomassen (Phytomining) untersucht. Neben analytischen Fragestellungen für Germanium aus biologischen Probenmaterialien stand die Verfahrensentwicklung für eine möglichst wirtschaftliche Germaniumaufbereitung im Vordergrund. Bisher keine Rolle bei der Phytominingtechnologie spielte die Einbettung der genutzten Biomassen in bereits bestehende pflanzliche Nutzungskonzepte. Ein solches ist die Biogasfermentation von Energiepflanzen. Diese Möglichkeit der Fermentation von germaniumakkumulierenden Pflanzen wurde mit der Gewinnung von Germanium verknüpft.

Zunächst wurde in der Arbeit eine Basis geschaffen, eine analytische Quantifizierung von Germanium für biomassehaltige Flüssigkeiten und Feststoffe mittels GF-AAS im zu erwartenden Spurenbereich ($c_{\text{Ge}} \leq 1 \text{ mg/L}$ bzw. mg/kg) verlässlich durchzuführen. In organisch belasteten Flüssigkeiten konnte so eine BG bis $\approx 30 \text{ }\mu\text{g/L}$ und bei Feststoffen bis $\approx 1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ zuverlässig erreicht werden. Für germaniumhaltige Feststoffe im gab es noch keine direkte Feststoffanalytik. Durch die Feststoffeinheit der AAS konnten jetzt Biomassen, Gärprodukte und Aschen in einem weiten Bereich von $c_{\text{Ge}} = 1 - 360 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ analysiert werden. In natürlichen Biomassen des Freiburger Raumes sowie aus Norddeutschland wurde eine Germaniumkonzentration bis maximal $1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ ermittelt. Mögliche Anreicherungseffekte von Germanium, ausgehend von der Pflanze über Stoffwechselprozesse von Nutztieren oder der Biogasfermentation, konnten nicht festgestellt werden.

In der Arbeit wurden drei verschiedene Zugangswege für eine selektive Germaniumseparierung erarbeitet: Biomasselaugung, fermentativer und thermischer Aufschluss.

Laugungen von pflanzlichen Biomassen zeigten mit verschiedenen Mineralsäuren eine sehr gute Germaniumfreisetzung von $\geq 90 \text{ Gew.-%}$ in die Flüssigphase. Dieses konnte im Anschluss extraktiv aufgearbeitet werden. Die organischen Reststoffe waren adequat zu natürlichen Biomassen vergärbar. Nachteilig waren geringe Germaniumkonzentrationen von $\leq 2 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{L}$ in den Laugungslösungen und hohe organische Begleitfraktionen für die Germaniumaufbereitung, was für eine mögliche wirtschaftliche Anwendung weiter verbessert werden muss.

Eine weitere Möglichkeit für den Biomasseaufschluss ist die Fermentation, wo untersucht wurde, in welcher Fraktion sich das Germanium wiederfinden lässt. Dabei kam es zu einer fest/flüssig-Verteilung von 70:30, wonach über die Fermentation keine lokale Separierung möglich war. Um dennoch eine Trennung, vorzugsweise über die

Festphase, zu erzielen, wurde die Gärrestaufbereitung näher betrachtet. Mittels Zentrifugation wurde ein Austrag von Germanium in die flüssige Phase beobachtet, wonach diese Methode für die Germaniumseparierung nicht geeignet war. Zugleich wurde eine polymergestützte Druckfiltration durchgeführt. Dies erhöhte die Trennbarkeit des Gärrestes deutlich und fixierte das Germanium vollständig an den festen Rückstand. Damit ist die Druckfiltration gut für die Germaniumseparierung aus Gärresten einsetzbar.

Der thermische Aufschluss ist eine weitere Verwertungsmethode von pflanzlichen Biomassen. Dabei zeigten Veraschungen von RGG und Hafer bei 800 °C eine Germaniumkonzentrierung in der Kesselasche um den Faktor 7 bis 8. Ebenso zeigte sich aber, dass ca. 20 – 30 Gew.-% des Germaniums aus den Aschen ausgetragen wurde. In industriellen Anlagen wird Germanium verstärkt in Flugaschefractionen angereichert. Die Mengenanteile werden dabei auf ≤ 10 Gew.-% angegeben, wodurch hier eine erhöhte Germaniumkonzentrierung erzielt werden kann. Dieses Phänomen ist für die Braunkohleveraschung in Bezug auf Germanium weitreichend bekannt. [28] Für die Veraschung von getrockneten Gärresten verblieb Germanium fast quantitativ (90 Gew.-%) in der Restasche. Nachteil der Verbrennung von Pflanzen ist die fehlende stoffliche Verwertung. Die Verbrennung von Gärresten hingegen lief bereits durch eine stoffliche Verwertung, wodurch dies als wesentlich günstiger angesehen wird. Erzeugte Aschen (Biomasse- bzw. Gärrestaschen) können nach dem Stand der Technik gelaugt und die Flüssigphasen extraktiv bzw. destillativ auf Germanium konzentriert werden. Untersuchungen zur Freisetzung des Germaniums aus den Aschen haben aber auch gezeigt, dass der Aufschluss bisher nicht quantitativ verlief, wodurch sich weitere Arbeiten anschließen müssen. Für die verwendeten Aschen wurden bisher mit 8 M Salzsäure Aufschlussraten von etwa 50 Gew.-% erreicht. Die Analyse der Mineralphasen der Aschen könnte dabei Aufschluss über einen eventuellen Germaniumeinschluss geben. Insgesamt hat aber die in-situ-Laugung der Aschen mit thermischer Überführung an GeCl_4 zu einer selektiven Abtrennung von anderen Begleitelementen geführt. Übrig gebliebene Restaschen aus den thermischen Prozessen könnten gewaschen und je nach Zusammensetzung in die Bauindustrie eingespeist werden.

Für die Konzentrierung von Lösungen mit sehr geringen Germaniumgehalten (≤ 20 mg/L) wurde noch die sehr selektive Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Trioctylamin untersucht. Dazu wurden pH-Wert, Extraktionsmittelmenge, Kontaktzeit, Komplexierungsreagenzmenge (Catechol) und verschiedene Phasenverhältnisse sequenziell auf eine maximale Germaniumausbeute optimiert, um neben der Destillation

noch ein weiteres Konzentrierungsverfahren zur Verfügung zu haben. In Laborversuchen konnte Germanium so bis in den g/L-Bereich angereichert werden.

Über die verschiedenen Aufschlusswege der Biomasse (Laugung, Fermentation, Thermischer Aufschluss) wurden 3 mögliche Verfahren zur Germaniumgewinnung aufgestellt, wobei der Weg über die direkte Fermentation von Biomassen favorisiert wird. Für dieses Verfahren wurde zur ökonomischen Bewertung eine Machbarkeitsstudie angefertigt. Dabei sind die Erlöse aus dem Biogasprozess und die operativen Kosten eines Germaniumaufschlusses mit dem GeO_2 -Verkaufserlös gegenübergestellt worden. Grundlage bildete eine Monovergärung von RGG mit einer sehr konservativen Germaniumakkumulationsrate von $1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$. Der Biogasprozess erwirtschaftet dabei $+ 220.000 \text{ €/a}$, dem ein negativer Betrag von $- 75.000 \text{ €/a}$ aus der Germaniumaufbereitung gegenübersteht. Die Berechnungen zeigten aber auch, dass bei höheren Akkumulationsraten von $> 10 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ und steigendem GeO_2 -Preis auf 2.414 €/kg ein möglicher Gewinn von $+ 12.000 \text{ €/a}$ erwirtschaftet werden könnte. So ergibt sich für den Gesamtprozess (Biogasproduktion + Germaniumgewinnung) bereit jetzt eine positive Wirtschaftsbilanz, um den strategisch wichtigen Rohstoff Germanium gewinnen zu können. Vordergründig sollte in Zukunft nach geeigneten Bodenmaterialien für den Anbau von germaniumakkumulierenden Pflanzen gesucht werden, wo sich erhöhte Konzentrationen ($c_{\text{Ge}} > 5 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) nachweisen lassen. Hierfür könnten Schlämme, Aschen oder Haldenmaterialien früherer Zink-, Kupfer- oder Bleibergwerke dafür prädestiniert sein. Erste Erfolge dazu wurden mit einem Abfall Schlamm aus der Kupferverhüttung (Theisenschlamm, Mansfelder Land) erzielt, wo Germanium in RGG von $0,26 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ (ohne Theisenschlammzusatz) auf $4,63 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ (mit Theisenschlammzusatz) angereichert wurde (siehe Anhang 11). Im Versuch war die Schwermetallbelastung jedoch für die Pflanzen zu hoch (As: $80 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$, Cd: $35 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$, Zn: $8,3 \text{ g/kg}_{\text{TS}}$, Cu: $199 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$), wodurch sie nicht überleben konnten und abstarben. Dies zeigt aber, dass Germanium in solchen Abfallstoffen für die Pflanze bioverfügbar ist und damit erhöhte Akkumulationen ($c_{\text{Ge}} > 1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) erzielt werden können. Begleitend zum Phytomining werden solche Abfallströme dadurch auch „rekultiviert“, wodurch ein Mehrwert für die Umwelt geschaffen wird (Phytoremediation). Eine Betrachtung zusätzlicher Zielelemente ist dabei ebenfalls sinnvoll, wie zum Beispiel Seltene Erden oder Kupfer. Diese könnten gerade bei der Gewinnung aus den Aschen die Prozessökonomie weiter steigern. Die vorliegende Arbeit hat mit allen Untersuchungen die Basis geschaffen, Germanium und sicherlich auch weitere Zielelemente mit dem Phytominingkonzept und integrierter Biogasfermentation in Zukunft wirtschaftlich gewinnen zu können.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien

Verwendete Laborchemikalien, wie Säuren, Basen und organische Lösungsmittel oder Analysenstandards wurden von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen) oder VWR International, (Darmstadt) bezogen. Lignin aus Weizenstroh (LAW) ist von der TU Dresden (Außenstelle Tharandt, Institut für Pflanzen- und Holzchemie) bereitgestellt worden. Als Spülgase wurden Argon (Reinheit $\geq 99,996\%$) und Stickstoff (Reinheit $\geq 99,99\%$) von Praxair Deutschland GmbH (Düsseldorf) eingesetzt. Die kationischen Polymere CP 24V und CP 62 K wurden von der Polychemie GmbH in Saarbrücken bezogen. Als Flockungsmittel wurden Emfloc KC 750 (Emsland, Emlichheim, $c = 3\text{ g/L}$) und Flotisor FS 100 bzw. Hostafloc LET (Clariant AG, Muttenz) verwendet.

Natürlich gewachsene Biomassen, tierische Ausscheidungsprodukte, Gärreste und Bodenmaterialien wurden aus regional ausgewählten Standorten des Freiburger Raumes entnommen. Biomassen erhöhten Germaniumgehalts ($c_{\text{Ge}} > 1\text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) stammten aus Gewächshauszuchtungen des Instituts für Biowissenschaften der TU Bergakademie Freiberg. Dabei betrug die Wachstumszeit 12 - 14 Wochen. Es wurden N,P,K-Nährlösungen mit GeO_2 -Zusätzen ($20\ \mu\text{M}$) angefertigt und die Pflanzen 2-mal wöchentlich damit gegossen. Proben aus Norddeutschland wurden von der MT Energie Service GmbH zur Verfügung gestellt.

4.2 Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller, Ort
AAS ContrAA 700	Analytik Jena AG, Jena
Mikrowellengerät Ethos plus 2	MLS GmbH, Leutkirch
ICP-MS Xseries2	Thermo Fischer Scientific, Hamburg
Trockenschrank	Memmert GmbH + Co. KG, Schwabach
Muffelofen Type L 120.2	VEB Elektro Bad Frankenhausen
Brennesselschneider	Land-Warenhaus i.V., Altes Lager
Inkubationsschüttler Infors HT	Infors AG, Bottmingen
N/C [®] -Analysator S 2100	Analytik Jena AG, Jena
Nicolet FT-IR Avatar 370	Thermo Scientific, Erlangen
Ultimate 3000	Thermo Scientific [™] Dionex [™] , Sunnyvale
Chromatographiesäule (Nucleodur 100-5 NH ₂ -RP, 250 x 4,6 mm)	Macherey-Nagel, Düren
Wärmeschrank	Memmert GmbH + Co. KG, Schwabach
1 L-Fermenterflaschen (Ankom RF Gas Production System)	Ankom Technology, Macedon/New York
Heraeus Multifuge X3R	Thermo Fischer, Erlangen
DSC 1HT	Mettler Toledo, Gießen
Röhrenofen Typ: STF 16/50	Carbolite Furnaces, Bamford/Scheffield
Überkopfschüttler Reax 2	Heidolph Instruments, Schwabach

4.3 Analytik der Graphitrohrofen - Atomabsorptionsspektrometrie

Alle Bestimmungen werden mit dem „High-Resolution Continuum Source Atomabsorptionsspektrometer (HR-CS-AAS)“ durchgeführt. Die Lichtquelle ist eine Xenon-Kurzbogenlampe mit UV-Brennfleck im „Hot-Spot“-Modus. Der ausgestrahlte Wellenlängenbereich umfasst $\lambda = 185 - 900$ nm. Die Primärwellenlänge von Germanium beträgt $\lambda = 265,12$ nm. Außerdem kommen $\lambda = 259,25$ nm und $303,91$ nm zum Einsatz. Das optische System beinhaltet ein Echelle-Gitter als Doppelmonochromator und eine zweidimensionale „Full Frame Transfer“ angestrahlte CCD-Zeile als Detektor. Diese besitzt eine Bandweite von 2 pm pro Pixel auf 200 nm. Der Graphitrohrofen heizt elektrothermisch in Querrichtung. Die Graphitrohre sind pyrolytisch beschichtet. Die Nachweisgrenze (NWG) und Bestimmungsgrenze (BG) werden über die gemessene Standardabweichung (SD) und dem ermittelten Anstieg der Kalibriergeraden (m') vom System bestimmt (Gleichung 10 und 11):

$$\text{NWG} = 3 \cdot \text{SD} \cdot m'^{-1} \quad (\text{Gl.10})$$

Der Probengeber MPE 60 wird für die Flüssigkeitsanalytik verwendet. Der Probengeber SSA 600 ist für die Feststoffanalytik einzusetzen und beinhaltet Graphitschiffchen zum Transport der Probe. Die Analysen werden in 3-fach-Bestimmung durchgeführt. Die Gerätesteuerung erfolgt über die Software Aspect CS 1.5.6. Die Kalibrierung verläuft über Verdünnung des Germaniumanalysenstandards (1 g/L) mit 0,1 M Natronlauge. Die Modifizierstandards $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (10 g/L) und $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (10 g/L) werden vor der Analyse auf Konzentrationen von Mg: 0,05 % und Pd: 0,1 % mit deionisiertem Wasser verdünnt.

4.4 Analytik der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Für Feststoffe und organisch belastete Flüssigkeiten wird ein mikrowellenunterstützter Vollaufschluss durchgeführt. 0,1 g Probe ist (bei Biomasseaschen: 0,05 g) in ein Teflongefäß einzuwiegen und mit 2 mL Salpersäure über Nacht stehenzulassen. Anschließend wird 0,1 mL Flusssäure (48 Gew.-%) hinzugegeben, das Gefäß verschlossen und im Mikrowellenaufschlussgerät bis 200 °C (1000 W) behandelt. Nach Entnahme der Aufschlusslösung wird diese zur Analyse verdünnt. Die Messproben für Germanium werden mit einem internen Rhodiumstandard versehen. Die Probendosierung innerhalb des ICP-MS-Systems geschieht über einen konzentrischen Glaszerstäuber (0,8 mL/min) mit einer konischen 1-Wege-Sprühkammer aus Glas. Die Anregungsquelle ist eine Quarzfackel mit einem Innendurchmesser von 1,5 mm. Die Ionenoptik verläuft über Ionenlinsen mit Offset. Die Detektion erfolgt über einen Quadropolmassenanalysator (Hochfrequenzgenerator mit 2 MHz) mit Quadropolen von 230 mm x 12 mm aus Molybdän und hochreiner Aluminiumoxidkeramik. Das Vakuumsystem besteht aus 3-stufig laufende Turbomolekularpumpen für Analysendrucke von $< 6 \cdot 10^{-8}$ mbar. Der Analysator deckt einen atomaren Messbereich von 2 – 255 amu ab. Die Scanrate beträgt > 12.000 amu/s, und die Detektion erfolgt über analoge Impulszählung.

4.5 Charakterisierung von Biomassen

4.5.1 Trockensubstanz

Zur Bestimmung des Feststoffgehalts wird ein Porzellantiegel mit 1 g Probenmaterial gefüllt und im Trockenschrank bei 105 °C bis auf Massenkonstanz getrocknet. [228]

4.5.2 Extraktgehalt

5 g getrocknetes Material wird in eine Extraktionshülse eingewogen. Nach Überführung in eine Soxhlet-Apparatur ist die Probe 6 h mit 200 mL einer Mischung aus Toluol und Ethanol (1:1) unter Rückfluss zu extrahieren. [229] Danach wird der restliche Hülseninhalt bei 105 °C getrocknet und ausgewogen. Das Lösungsmittelgemisch wird bis zur Trockne einrotiert und bis zur Massenkonstanz getrocknet und ausgewogen.

4.5.3 Cellulosegehalt

1 g der extrahierten Probe aus 4.5.2 wird in einen Rundkolben mit einer frisch hergestellten Mischung aus Ethanol (96%ig) und Salpetersäure (65%ig) im Verhältnis 4:1 zusammengegeben und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. [230] Nach Trennung des festen Reststoffes wird dieser erneut 1 h mit 25 mL des Lösungsmittelgemisches unter Rückfluss erhitzt und anschließend wieder filtriert. Dies ist noch einmal zu wiederholen. Danach wird der Reststoff mit heißem entionisiertem Wasser gewaschen. Dieser Feststoff wird zusätzlich mit 100 mL heißem, entionisiertem Wasser für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird der Reststoff bei 105 °C getrocknet. Der Cellulosegehalt ergibt sich aus dem ermittelten Trockenmasseanteil.

4.5.4 Holocellulosegehalt

0,5 g der extrahierten Restprobe aus 4.5.2 wird feingemahlen (< 100 µm) und zusammen mit 75 mL deionisiertem Wasser, 0,1 mL Essigsäure und 0,5 g Natriumchlorit in einen Rundkolben gegeben. [231] Die Mischung schüttelt 1 h bei 75 °C. Nach erneuter Zugabe von 0,1 mL Essigsäure und 0,5 g Natriumchlorit wird noch 1 h geschüttelt, was insgesamt 5-mal mit der Probe durchzuführen ist. Nach Abkühlen auf 10 °C wird die Suspension getrennt und der Feststoff säurefrei gewaschen. Der resultierende Holocellulosefeststoff trocknet bei 105 °C, woraus der Trockenmassenanteil bestimmt wird.

4.5.5 Ligningehalt

Zur KLASON-Ligninbestimmung wird 1 g Probe aus 4.5.2 mit 20 mL Schwefelsäure versetzt und 2 h bei Raumtemperatur leicht gerührt. [232] Anschließend wird die Mischung mit 650 mL entionisiertem Wasser verdünnt und für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Der Reststoff ist abzutrennen und säurefrei zu waschen. Nach Trocknung bei 105 °C resultiert der Ligninanteil aus dem Trockenmasseanteil.

4.5.6 Organische Trockensubstanz

Zur Bestimmung des Glühverlustes (organische Trockensubstanz) werden die Porzellantiegel bei 575 °C für 20 min ausgeheizt, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Danach wird 2 g Probe in einen Tiegel eingewogen und für 5 h bei 575 °C im Muffelofen geglüht, anschließend auf 100 °C abgekühlt und in einen Exsikkator überführt. Nach vollständiger Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Probe ausgewogen. [228]

4.6 Aufschluss mit Säuren und Basen

4.6.1 Laugung von Biomassen

Die Biomasse wird mit einem Brennesselschneider auf 1 – 5 cm große Stücke klein gehäckselt. 5 g der Biomasse (Feuchtmasse) ist in einem Glasgefäß einzuwogen und mit 30 mL Aufschlussmedium (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Natriumhydroxidlösung) zu beaufschlagen. Die Ansätze werden in einem Inkubationsschüttler bei 40 °C für 24 h geschüttelt. Im Anschluss wird die Suspension mittels Vakuumfiltration getrennt und für den Feststoff sowie der Lösung die Elementzusammensetzung mittels ICP-MS bzw. GF-AAS analysiert. Der Feststoff wird vor der Analyse gewaschen und bei 105 °C auf Massenkonstanz getrocknet. Die Laugungslösung wird mit einem Spritzenfilter (PTFE, 0,20 µm) klar filtriert.

4.6.2 Bestimmung TOC und IR

Eine Flüssigkeitsprobe aus 4.6.1 wird 1:100 mit deionisiertem Wasser verdünnt und mittels TOC-Analysator analysiert.

Lösungen aus 4.6.1 sind einzutrocknen und mittels ATR-IR-Gerät zu vermessen.

4.6.3 Verzuckerung von Biomassen

0,1 g Probe wird mit 5 mL Enzymlösung (10 units) in einem Erlenmeyerkolben vereinigt. Die Enzymlösung beinhaltet einen Citratpuffer (50 mM, pH = 5) mit dem Cellulaseenzym aus *Penicillium verruculosum*. Der Ansatz wird bei 50 °C über 24 h geschüttelt. Der Überstand wird mit einem Spritzenfilter (PVDF, 0,20 µm) filtriert und zur Messung in ein Glasvial überführt. Die Proben werden auf Xylose und Glucose mittels Flüssigkeitschromatographie (HPLC) quantifiziert. Die mobile Phase besteht aus Acetonitril und deionisiertem Wasser (Tabelle 24).

Tabelle 24: Flussraten und Zusammensetzung der mobilen Phase

Zeit [min]	Flussrate [mL/min]	Anteil Acetonitril [Vol-%]
0 - 9	1	85
10 - 13	0,9	95
13 - 18	0,9	85
18 - 27	1	21
27 - 30	1	85

Die Ofentemperatur beträgt 30 °C. Die Detektion verläuft über einen ELS-Detektor, folgender Kenndaten (Tabelle 25).

Tabelle 25: Kenndaten des „Evaporative Light Scattering Detectors“ (ELSD)

Größe	Wert
Evaporator-Temperatur	94 °C
Nebuliser-Temperatur	60 °C
Carrier Flow (N ₂)	1 slm

Die Kalibrierlösungen umfassen einen Glucose- und Xylosegehalt von 0 – 20 g/L.

4.7 Fermentativer Aufschluss

Die semikontinuierliche Laborfermentation wird im 500 mL-Glaskolben mit Gärröhrchenaufsatz durchgeführt. Dazu werden ca. 400 g der Fermenteranmischung aus der Biogasanlage Lichtenberg vorgelegt. An den Tagen 0, 18 und 47 wird 10 – 15 g Hafer (10,8 mg_{Ge}/kg_{TS}) zu gesetzt. Der Ansatz wird bei 38 °C im Brutschrank gelagert und 2-mal am Tag geschwenkt. Eine ablaufende Gasproduktion ist durch einen Gasaustrag im Gärröhrchen zu dokumentieren. Die Probennahme erfolgt über das Öffnen des Kolbens und Entnahme einer durchmischten Probe. Einer Versauerung im Kolben (pH < 7) wird mit 0,2 M NaOH entgegengewirkt. Vor dem Verschließen wird der Ansatz mit Stickstoff überlagert und in den Brutschrank zurückgestellt. Die entnommene Probe wird bei 10.000 G für 10 min zentrifugiert und der Feststoff mittels Vollaufschluss (HNO₃/HF, Mikrowelle) aufgeschlossen und per ICP-MS-Analyse (n = 2) quantifiziert. Die Flüssigkeiten werden 1:10 bzw. 1:100 mit 0,1 M NaOH verdünnt und mittels GF-AAS (n = 2) analysiert.

1 L-Fermentationen erfolgen nach der Norm VDI 4630. Dazu werden Fermenterflaschen mit Gasproduktionsaufsatz eingesetzt. Die Einwaagen von Impfgärrest und der Biomasse erfolgen unter folgender Randbedingung:

$$\frac{OTS_{Biomasse}}{OTS_{Impfeschlamm}} \approx 0,5 \quad (\text{Gl. 12})$$

Als Impfschlamm dient 300 g Gärrest aus der Biogasanlage in Oberbobritzsch. Nach Gleichung 12 wird die entsprechende Menge der Biomasseprobe zum Ansatz ergänzt und die Flaschen verschlossen. Diese werden über 28 Tage und 38 °C in den Brutschrank platziert. Zur Durchmischung wird der Ansatz 2-mal am Tag händisch geschwenkt. Die entstehende Druckerhöhung wird über den PC für die gesamte Laufzeit aufgezeichnet. Die Biogasmenge (CO₂ + CH₄) ergibt sich aus der Druckdifferenz der Biomassefermentation und der Referenzfermentation des reinen Impfgärrestes unter der Annahme der idealen Gasgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Gl. 13})$$

4.8 Absorption von Germanium an Biomassen

Die Untersuchungen werden mit 30 mL Germaniumstandardlösungen von 1 mg/L durchgeführt. Diese beinhalten jeweils 0,5 M HCl, HNO₃ und NaOH und werden mit 0,5 g Biomasse vereinigt. Die Biomassen sind Cellulose (mikrokristallin), Xylan (aus Buchenholz), alkalischem Lignin und LAW-Lignin. Die Ansätze werden für 24 h bei 300 rpm gerührt. Zur Analyse wird eine Probe von 100 µL nach t = 0, 5, 30, 120, 240, 990 und 1.440 min entnommen. Die Proben werden zur Quantifizierung 1:10 in 0,1 M NaOH verdünnt und mittels GF-AAS analysiert (n = 1).

4.9 Physikalische Gärrestseparationen

4.9.1 Zentrifugation von Gärresten

300 g Gärrest (Biogasanlage Oberbobritzsch) wird mit einer Germaniumstandardlösung (c_{Ge} = 1 g/L) auf eine Konzentration von 300 µg_{Ge}/L eingestellt. Der Ansatz wird für 10 min durchmischt. Die Probe wird in einer Zentrifuge bei 10.000 G über 10 min zentrifugiert. Im Anschluss wird die Suspension über Dekantieren in fest/flüssig-Phase aufgetrennt und ausgewogen. Die Germaniumkonzentration wird im Überstand mittels GF-AAS (n = 2) nach 1:10-Verdünnung mit 0,1 M NaOH bestimmt.

4.9.2 Druckfiltration von Gärresten

300 g Gärrest (Biogasanlage Oberbobritzsch) und 0,3 g kationisches Polymer CP 24 V (in 10 mL EtOH gelöst) werden in einem Becherglas vereinigt und mit einer Germaniumstandardlösung ($c_{\text{Ge}} = 1 \text{ g/L}$) auf $300 \mu\text{g}_{\text{Ge}}/\text{L}$ eingestellt. Das Polymer wird händisch innerhalb von 2 min eingerührt. Das Gemisch wird über eine Filtrationsapparatur (Metallgestänge mit Lockplatte und Filtereinheit) gegeben und das Filtrationsverhalten beobachtet. Hierzu wird ein Gewebefilter aus PET mit Köperbindung und einem Porendurchmesser $\geq 160 \mu\text{m}$ verwendet. Die Filterfläche beträgt 14 cm^2 . Die Messzeit umfasst 600 s, wo ab 300 s Messzeit der Filterkuchen mit einem Metallgewicht von 8 kg beaufschlagt wird. Die austretende Filtratmenge wird in einem Messzylinder aufgefangen, wobei das Gewicht über eine Waage mit PC-Anschluss dokumentiert wird. Enzymbehandlungen werden mit der Cellulase aus *Penicillium verruculosum* über 24 h durchgeführt. Eine pH-Wert-Einstellung auf $\text{pH} = 5$ ist mit Salzsäure durchzuführen. Die Germaniumrestkonzentration im Filtrat wird mittels GF-AAS ($n = 1$) bestimmt. Dazu werden die Analysenproben auf 1:10 mit 0,1 M NaOH verdünnt.

4.9.3 Sedimentation von Gärresten mit Zusätzen

100 g Gärrest (Biogasanlage Oberbobritzsch) und 50 μL Germaniumstandardlösung ($c_{\text{Ge}} = 1 \text{ g/L}$) werden mit Zusätzen verschiedener Flockungsmittel in einem 100 mL-Messzylinder zusammengegeben. Die Zusätze Emfloc KC 750, CP 24 V und CP 62 K werden auf eine Konzentration von 3 g/L, der Zusatz Flotisor FS 100 auf 4 g/L und der Zusatz Hostafloc LET auf $c = 8 \text{ g/L}$ eingestellt. Dazu werden die Zusätze in 10 mL deionisiertem Wasser für 5 min vorher händisch eingerührt und anschließend dem Gärrest untergemischt. Die Sedimentationszeit beträgt 24 h. Im Anschluss wird der Germaniumgehalt der überstehenden Lösung mittels GF-AAS ($n = 1$) bestimmt. Die Analysenproben werden 1:10 mit 0,1 M NaOH verdünnt.

4.10 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird 20 mg Probe in einem Keramiktiegel eingewogen. Die Probe wird anschließend mit 10 K/min von Raumtemperatur auf $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und der Massenabfall aufgezeichnet. Als Messgas dient ausschließlich Stickstoff mit einem Volumenstrom von 60 mL/min.

4.11 Thermischer Aufschluss

Für die Veraschungen im Muffelofen werden 12 g Biomasseprobe in eine Keramikhalbschale eingewogen und mit einer zweiten Halbschale abgedeckt. Die Probe wird bei 800 °C über 2 h behandelt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Restasche ausgewogen.

Für die Veraschungen im Röhrenofen werden 7 g Biomasseprobe auf zwei Quarzglasschiffchen verteilt und zentral in einem Quarzglasrohr positioniert. Dazu wird Druckluft mit 30 L/h angelegt und die Probe bei 800 °C für 2 h behandelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Restasche ausgewogen. Die Germaniumkonzentration der Aschen wird mittels Feststoff-GF-AAS bestimmt.

4.12 Wasserlaugung von Aschen

1 g Gärrestasche wird in 5 mL deionisiertem Wasser für 6 h bei 50 °C im Einhalskolben gerührt. Die Lösung wird anschließend abfiltriert und der Restfeststoff zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen. Dieser wird im Trockenschrank bei 80 °C auf Massenkonzanz getrocknet. Der Feststoff wird nach Aufschluss (HNO₃/HF im Mikrowellengerät) mittels ICP-MS (n = 2) auf die Elementzusammensetzung analysiert.

4.13 Flüssig/Flüssig-Extraktion

Die Germaniumextraktion erfolgt aus Standardlösungen von 10 mg_{Ge}/L mit einer organischen Extraktionsmittelphease eines Ansatzvolumens von 40 mL. Der wässrigen Lösung wird Catechol (molares Verhältnis: Cat/Ge 30:1) hinzugefügt und der gewünschte pH-Wert mit 0,1 M HNO₃ bzw. 0,1 M NaOH eingestellt. Die organische Phase besteht aus Kerosin und Trioctylamin (molares Verhältnis: Ge/TOA 1:54). Die Extraktionen werden in Polypropylengefäßen angesetzt und im Überkopfschüttler für 1 h bei Raumtemperatur mit 30 U/min durchmischt. Nach der Extraktion wird die organische Phase abgenommen und in gleicher Weise reextrahiert. Zur Reextraktion von Germanium wird hauptsächlich 2 M NaOH verwendet. Die wässrigen Phasen werden im Anschluss auf deren Germaniumgehalte über GF-AAS (n = 3) analysiert. Für die quantitative Auswertung der Extraktions- und Reextraktionsversuche ist der Verteilungskoeffizient K_{Metall} wie folgt zu berechnen:

$$K_{\text{Metall}} = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{aq}}} \quad (\text{Gl. 14})$$

4.14 Destillation über Germanium(IV)-chlorid

Die Destillation wird in einer Laborapparatur (Zweihalskolben, T-Übergangsstück mit Thermometer, Claisenauflatz, Übergangsstück mit Eintauchstutzen, Waschflasche, Gasableitungsschlauch) durchgeführt. Germaniumhaltige Lösungen werden mit HCl (37 %-ig) auf 8 M eingestellt und im Ansatzvolumen von 60 mL destilliert. Feststoffe werden mit 8 M Salzsäure auf ein Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1:5 eingestellt und destilliert. Die Destillation erfolgt mit einem durchströmenden N₂-Gasstrom von 5 – 10 L/h. Die Waschflasche wird mit 50 mL einer 0,1 M NaOH-Lösung gefüllt und die Destillationszeit beträgt ≤ 2 h. Die Germaniumquantifizierung im Sumpf bzw. der Waschlösung erfolgt nach Verdünnung mit 0,1 M NaOH über GF-AAS (n = 3).

5 Literaturverzeichnis

- [1] L. Fischer, "Die Rohstoffkrisen der Zukunft," available at <https://www.spektrum.de/news/die-rohstoffkrisen-der-zukunft/1067430>, **2011**.
- [2] European Commission, *Critical Raw Materials for the EU, Report of the Ad-Hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials*, Vol. 39, Brussels **2010**.
- [3] A. F. Holleman, N. E. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. ed., Walter De Gruyter, Berlin • New York **2007**.
- [4] U. K. Thiele, *Int. J. Polym. Mater.* **2001**, *50* (3–4), 387–394. DOI: 10.1080/00914030108035115.
- [5] J. Scoyer, H. Guislain, H. U. Wolf, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [6] D. W. Thomas, T. Mahmood, C. B. Lindhal, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, Vol. 12, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York **2011**.
- [7] R. R. Moskalyk, *Miner. Eng.* **2004**, *17* (3), 393–402. DOI: 10.1016/j.mineng.2003.11.014.
- [8] L. R. Bernstein, *Geology and Mineralogy of the Apex*, Vol. 1577, Alexandria **1986**.
- [9] R. K. Zinke, W. H. Werkheiser, *Mineral Commodity Summaries*, Reston **2018**.
- [10] R. J. Meyer, *Gmelin Handb. Inorg. Organomet. Chem. - 8th Ed. Ger.* **1961**.
- [11] S. Dai, P. Wang, C. R. Ward, Y. Tang, X. Song, J. Jiang, J. C. Hower, T. Li, V. V. Seredin, N. J. Wagner, et al., *Int. J. Coal Geol.* **2015**, *152*, 19–46. DOI: 10.1016/j.coal.2014.11.006.
- [12] S. Dai, X. Wang, V. V. Seredin, J. C. Hower, C. R. Ward, J. M. K. O'Keefe, W. Huang, T. Li, X. Li, H. Liu, et al., *Int. J. Coal Geol.* **2012**, *90–91*, 72–99. DOI: 10.1016/j.coal.2011.10.012.
- [13] O. Wiche, V. Zertani, W. Hentschel, R. Achtziger, P. Midula, *J. Geochemical Explor.* **2017**, *175*, 120–129. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.008.
- [14] W. Geilmann, K. Brünger, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* **1932**, 249–253.
- [15] B. L. Lewis, P. N. Froelich, M. O. Andreae, *Nature.* **1985**, *313*, 303–305. DOI: 10.1038/316507a0.
- [16] H. A. Schroeder, J. J. Balassa, *J. Chronic Dis.* **1967**, *20* (4), 211–224. DOI: 10.1016/0021-9681(67)90003-3.
- [17] A. Wellinger, E. Baserga, W. Edelmann, K. Egger, B. Seiler, *Biogas Handbuch*, 2. ed., Wirz Verlag, Aarau **1991**.
- [18] O. P. Prat, T. Cloitre, R.-L. Aulombard, *Chem. Vap. Depos.* **2007**, *13* (5), 199–203. DOI: 10.1002/cvde.200604242.

- [19] M. E. Weeks, "Winkler and the discovery of Germanium," available at https://todayinsci.com/W/Winkler_Clemens/WinklerClemens-Germanium.htm, **1934**.
- [20] D. D. Harbuck, *Gallium and Germanium Recovery from Domestic Resources*, Washington **1992**.
- [21] A. De Schepper, A. Van Peteghem, *Liquid-Liquid Extraction of Germanium from aqueous solution using hydroxy-oximes*, US 3883634, **1975**.
- [22] A. De Schepper, *Hydrometallurgy*. **1976**, 1 (3), 291–298. DOI: 10.1016/0304-386X(76)90005-0.
- [23] A. De Schepper, A. Van Peteghem, *Liquid-Liquid Extraction of Germanium from aqueous solution using hydroxy-oximes*, US RE33410, **1990**.
- [24] A. De Schepper, A. Van Peteghem, *Apparatus for Liquid-Liquid Extraktion*, US 4277445, **1978**.
- [25] D. S. Flett, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (10), 2426–2438. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037.
- [26] K. A. Morgan, *Solvent Extraction of Germanium from alum solution*, US 3764652, **1972**.
- [27] D. Grdenić, V. Jagodić, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26 (1), 167–170. DOI: 10.1016/0022-1902(64)80242-6.
- [28] F. Arroyo, C. Fernández-Pereira, J. Olivares, P. Coca, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (7), 3573–3579. DOI: 10.1021/ie800730h.
- [29] J. Liang, L. Fan, K. Xu, Y. Huang, *Energy Procedia*. **2012**, 17, 1965–1973. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.340.
- [30] K. Asai, *Miracle Cure Organic Germanium*, Japan Publications Trading Co., Tokyo **1981**.
- [31] A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*, 4. ed., Taylor And Francis Group, CRC Press, Boca Raton **2011**.
- [32] H. Matsumoto, S. Syo, E. Takahashi, *Soil Sci. Plant Nutr.* **2012**, 21 (3), 273–279. DOI: 10.1080/00380768.1975.10432642.
- [33] R. Reeves, *Environ. Geochem. Health.* **2001**, 23 (2), 85–88. DOI: 10.1023/A:1017341126776.
- [34] V. Sheoran, A. S. Sheoran, P. Poonia, *Miner. Eng.* **2009**, 22 (12), 1007–1019. DOI: 10.1016/j.mineng.2009.04.001.
- [35] R. R. Brooks, M. F. Chambers, L. J. Nicks, B. H. Robinson, *Science (80-.)*. **1998**, 3 (9), 359–362.
- [36] A. J. Hunt, C. W. N. Anderson, N. Bruce, A. M. García, T. E. Graedel, M. Hodson,

- J. A. Meech, N. T. Nassar, H. L. Parker, E. L. Rylott, et al., *Green Process. Synth.* **2014**, 3 (1), 1668–1679. DOI: 10.1515/gps-2013-0103.
- [37] F. N. Moreno, C. W. N. Anderson, R. B. Stewart, B. H. Robinson, *Environ. Pract.* **2004**, 6 (2), 165–175. DOI: 10.1017/S1466046604000274.
- [38] M. S. Liphadzi, M. B. Kirkham, K. R. Mankin, G. M. Paulsen, *Plant Soil.* **2003**, 257 (1), 171–182. DOI: 10.1023/A:1026294830323.
- [39] H. Heilmeyer, O. Wiche, S. Tesch, I. A. Aubel, N. Schreiter, in *Recycling und Rohstoffe* (Ed: D. Goldmann), Karl J. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Nietwerder **2016**.
- [40] N. Rascio, F. Navari-Izzo, *Plant Sci.* **2011**, 180 (2), 169–181. DOI: 10.1016/j.plantsci.2010.08.016.
- [41] S. G. Gilbert, *Encycl. Toxicol.* **2014**, 54–57.
- [42] Carl Roth, *Sicherheitsdatenblatt - Ethanol*, Karlsruhe **2017**.
- [43] J. F. Ma, N. Yamaji, N. Mitani-Ueno, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B. Phys. Biol. Sci.* **2011**, 87 (7), 377–385. DOI: 10.2183/pjab.87.377.
- [44] F. M. Jian, K. Tamai, N. Yamaji, N. Mitani, S. Konishi, M. Katsuhara, M. Ishiguro, Y. Murata, M. Yano, *Nature.* **2006**, 440 (7084), 688–691. DOI: 10.1038/nature04590.
- [45] M. Kaltschmidt, *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **2001**.
- [46] F. Schwandt, T. Kröger, “Biogasanlagen Deutschland,” available at <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167671/umfrage/anzahl-der-biogasanlagen-in-deutschland-seit-1992/>, **2017**.
- [47] G. Henze, *Z. Anal. Chem. Fresenius.* **1986**, 324, 105–110.
- [48] G. H. Buchanan, *J. Ind. Eng. Chem.* **1916**, 8 (7), 585–586.
- [49] G. H. Buchanan, *J. Ind. Eng. Chem.* **1917**, 9 (7), 661–663.
- [50] J. H. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43 (5), 1085–1095. DOI: 10.1021/ja01438a011.
- [51] E. B. Johnson, L. M. Dennis, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47 (3), 790–793. DOI: 10.1021/ja01680a028.
- [52] G. R. Davies, G. Morgan, *Analyst.* **1938**, 63 (747), 388. DOI: 10.1039/an9386300388.
- [53] G. Bartelmus, F. Hecht, *Mikrochim. Acta.* **1954**, 42 (1), 148–162.
- [54] W. Fresenius, G. Jander, in *Handb. der Anal. Chemie*, 1. ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1956**.
- [55] J.-P. Labbé, *Mikrochim. Acta.* **1962**, 1–2, 283–288.

- [56] H. J. Cluley, H. J. Cluley, *Analyst*. **1951**, 76 (906), 517. DOI: 10.1039/an9517600517.
- [57] N. S. Poluektov, *Z. Anal. Chem.* **1936**, 105 (1–2), 23–26.
- [58] N. Konopik, *Z. Anal. Chem.* **1966**, 224 (1), 107–116.
- [59] G. J. Abel, *Anal. Chem.* **1960**, 32 (13), 1886–1887. DOI: 10.1021/ac50153a051.
- [60] H. Hahn, R. Wagenknecht, *Z. Anal. Chem.* **1961**, 182 (5), 343–357.
- [61] S. K. Tobia, M. F. El-Shahat, E. A. Saad, *Microchem. J.* **1978**, 23 (4), 525–529. DOI: 10.1016/0026-265X(78)90017-6.
- [62] J. D. Burton, J. P. Riley, *Mikrochim. Acta.* **1959**, 47 (4), 586–591. DOI: 10.1007/BF01221668.
- [63] W. Geilmann, K. Brünger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1931**, 196 (1), 312–320. DOI: 10.1002/zaac.19311960128.
- [64] H. Kurtenacker, *Z. Anal. Chem. Fresenius.* **1957**, 158, 380–381.
- [65] M. H. Hahn, K. A. Wolnik, F. L. Fricke, J. A. Caruso, *Anal. Chem.* **1982**, 54 (7), 1048–1052. DOI: 10.1021/ac00244a008.
- [66] F. Rouessac, A. Rouessac, *Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2. ed., John Wiley & Sons Ltd., West Sussex **2007**.
- [67] B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **1997**.
- [68] A. Warnecke, *Die Strahlungsquelle-Hohlkathodenlampen (HKL)* **2018**.
- [69] U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Roß, S. Florek, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1996**, 51 (9–10), 1095–1105. DOI: 10.1016/0584-8547(96)01504-2.
- [70] B. Welz, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 381 (1), 69–71. DOI: 10.1007/s00216-004-2891-8.
- [71] Y. Mino, S. Shimomura, N. Ota, *Anal. Chim. Acta.* **1979**, 107 (C), 253–259. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93215-5.
- [72] D. J. Johnson, T. S. West, R. M. Dagnall, *Anal. Chim. Acta.* **1973**, 67 (1), 79–87. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)80234-8.
- [73] L. Barton, C. A. Heil, *J. Less Common Met.* **1970**, 22, 11–17.
- [74] X. Weikang, L. Jugui, *Spectrochim. Acta.* **1990**, 45B (7), 669.
- [75] A. Kolb, G. Müller-Vogt, W. Wendl, W. Stöbel, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1987**, 42 (8), 951–957. DOI: 10.1016/0584-8547(87)80107-6.
- [76] M. A. Anwari, H. U. Abbasi, M. Volkan, O. Y. Ataman, *Anal. Bioanal. Chem.* **1996**, 355 (3–4), 284–288. DOI: 10.1007/s0021663550284.
- [77] N. Zhe-Ming, H. Bin, H. Heng-Bin, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1994**, 49 (10), 947–953. DOI: 10.1016/0584-8547(94)80083-9.

- [78] H. Spandau, F. Klanberg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1958**, 295 (5–6), 291–299. DOI: 10.1002/zaac.19582950503.
- [79] K. Dittrich, R. Mandry, W. Mothes, *Analyst.* **1985**, 110, 169–175. DOI: 10.1039/AN9851000169.
- [80] L. Ross, M. Bourgon, *Can. J. Chem.* **1968**, 46 (14), 2464–2468. DOI: 10.1139/v68-402.
- [81] C. Schleich, G. Henze, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1990**, 338, 140–144.
- [82] B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavi, *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7 (8), 1257–1271. DOI: 10.1039/JA9920701257.
- [83] G. S. Pokrovski, J. Schott, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1998**, 62 (21–22), 3413–3428. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00249-X.
- [84] M. Resano, M. Aramendía, M. A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, 29 (12), 2229–2250. DOI: 10.1039/C4JA00176A.
- [85] M. Pozzatti, A. R. Borges, M. B. Dessuy, M. G. R. Vale, B. Welz, *Anal. Methods.* **2017**, 9 (2), 329–337. DOI: 10.1039/C6AY02594C.
- [86] A. V. Zmozinski, T. Llorente-Mirandes, I. C. F. Damin, J. F. López-Sánchez, M. G. R. Vale, B. Welz, M. M. Silva, *Talanta.* **2015**, 134, 224–231. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.009.
- [87] S. Gunduz, S. Akman, *Food Chem.* **2015**, 172, 213–218. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.09.031.
- [88] A. Virgilio, J. A. Nóbrega, J. F. Rêgo, J. A. G. Neto, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2012**, 78, 58–61. DOI: 10.1016/j.sab.2012.09.003.
- [89] A. R. Borges, L. L. François, E. M. Becker, M. G. R. Vale, B. Welz, *Microchem. J.* **2015**, 119, 169–175. DOI: 10.1016/j.microc.2014.11.007.
- [90] A. R. Borges, E. M. Becker, C. Lequeux, M. G. R. Vale, S. L. C. Ferreira, B. Welz, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, 66 (7), 529–535. DOI: 10.1016/j.sab.2011.04.004.
- [91] M. Resano, M. D. R. Flórez, I. Queralt, E. Marguá, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2015**, 105, 38–46. DOI: 10.1016/j.sab.2014.09.013.
- [92] A. Goncalves, J. R. Domínguez, J. Alvarado, *Talanta.* **2008**, 75 (2), 523–527. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.11.055.
- [93] B. Gómez-Nieto, M. J. Gismera, M. T. Sevilla, J. R. Procopio, *Talanta.* **2013**, 116, 860–865. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.07.083.
- [94] S. Gunduz, S. Akman, *LWT - Food Sci. Technol.* **2014**, 59, 718–723. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.05.022.
- [95] F. V. Nakadi, L. R. Rosa, M. A. M. S. da Veiga, *Spectrochim. Acta Part B.* **2013**,

88, 80–84.

- [96] R. C. De Campos, C. L. T. Correia, F. Vieira, T. D. Saint’Pierre, A. C. Oliveira, R. Gonçalves, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (5), 352–355. DOI: 10.1016/j.sab.2011.05.003.
- [97] K. Yamanaka, K. Sakai, *Analysis of Trace Metal Impurities in High Purity Hydrochloric Acid Using ICP-QQQ*, Tokyo **2017**.
- [98] E. V. Verhoef, G. P. J. Dijkema, M. A. Reuter, *J. Ind. Ecol.* **2004**, *8* (1–2), 23–43. DOI: 10.1162/1088198041269382.
- [99] W. Reimer, *Neubewertung von Spat- und Erzvorkommen im Freistaat Sachsen Steckbriefkatalog*, Freiberg **2008**.
- [100] B. Cramer, *Der Bergbau in Sachsen Freistaat*, Freiberg **2015**.
- [101] Erz- Und Spatvorkommen in Sachsen, Sächsisches Staatsministerium für Wirtschaft, Arbeit Und Verkehr, Dresden **2018**.
- [102] O. Wiche, B. Székely, N. Kummer, U. Heinemann, *Geophys. Res. Abstr.* **2014**, *16*, 2185.
- [103] H. Schneiderhöhn, *Erzlagerstätten der Erde*, 3. ed., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart **1958**.
- [104] “Germaniumpreis,” available at www.germanium-preis.de, **2018**.
- [105] “Silberpreis,” available at www.silberpreis.de, **2018**.
- [106] B. Eder, H. Schulz, *Biogas-Praxis*, 4. ed., Ökobuch Verlag, Staufen **2007**.
- [107] “Erneuerbare-Energien-Gesetz 2017,” available at https://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/BJNR106610014.html, **2017**.
- [108] W. Nultsch, *Allgemeine Botanik*, 10. ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**.
- [109] M. W. Nabors, M. Krieger-Hauwede, R. Scheibe, *Botanik*, Pearson Studium, München **2007**.
- [110] M. Oleszek, A. Król, J. Tys, M. Matyka, M. Kulik, *Bioresour. Technol.* **2014**, *156*, 303–306. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.055.
- [111] A. M. Lakaniemi, P. E. P. Koskinen, L. M. Nevatalo, A. H. Kaksonen, J. A. Puhakka, *Biomass and Bioenergy.* **2011**, *35* (2), 773–780. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.10.032.
- [112] S. Behera, R. Arora, N. Nandhagopal, S. Kumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *36*, 91–106. DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.047.
- [113] D. R. Buxton, D. D. Redfearn, *J. Nutr.* **1997**, *127* (5), 814S–818S. DOI: 10.1093/jn/127.5.814S.
- [114] J. M. Triolo, S. G. Sommer, H. B. Møller, M. R. Weisbjerg, X. Y. Jiang, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (20), 9395–9402. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.026.

- [115] M. Baerns, B. Arno, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, O. Ulfert, A. Renken, *Technische Chemie*, 1. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2006**.
- [116] M. Taherzadeh, K. Karimi, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, 9 (9), 1621–1651. DOI: 10.3390/ijms9091621.
- [117] G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó, *Holz als Roh- und Werkst.* **1999**, 57 (3), 191–202. DOI: 10.1007/s001070050039.
- [118] N. S. Mosier, R. Hendrickson, M. Brewer, N. Ho, M. Sedlak, R. Dreshel, G. Welch, B. S. Dien, A. Aden, M. R. Ladisch, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2005**, 125 (2), 077–098. DOI: 10.1385/ABAB:125:2:077.
- [119] D. J. Schell, J. Farmer, M. Newman, J. D. McMillan, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2003**, 107 (1–3), 69–85.
- [120] R. A. Silverstein, Y. Chen, R. R. Sharma-Shivappa, M. D. Boyette, J. Osborne, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98 (16), 3000–3011. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.10.022.
- [121] M. J. Taherzadeh, K. Karimi, *Bioresour. Technol.* **2007**, 2 (3), 472–499. DOI: 10.15376/biores.2.4.707-738.
- [122] K. Karimi, S. Kheradmandinia, M. J. Taherzadeh, *Biomass Bioenerg.* **2006**, 30 (3), 247–253. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.11.015.
- [123] B. C. Saha, L. B. Iten, M. a Cotta, Y. V Wu, *Biotechnol. Prog.* **2005**, 21 (3), 816–822. DOI: 10.1021/bp049564n.
- [124] Y. Sun, J. J. Cheng, *Bioresour. Technol.* **2005**, 96 (14), 1599–1606. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.022.
- [125] R. Torget, M. E. Himmel, K. Grohmann, *Bioresour. Technol.* **1991**, 35 (3), 239–246. DOI: 10.1016/0960-8524(91)90120-9.
- [126] G. Sanchez, L. Pilcher, C. Roslander, T. Modig, M. Galbe, G. Liden, *Bioresour. Technol.* **2004**, 93 (3), 249–256. DOI: 10.1016/j.biortech.2003.11.003.
- [127] W. Xiao, W. W. Clarkson, *Biodegradation.* **1997**, 8 (1), 61–66. DOI: 10.1023/A:1008297211954.
- [128] D. L. Brink, *Methods of Treating Biomass Material*, US 5221357, **1993**.
- [129] C. J. Israilides, G. A. Grant, Y. W. Han, *Appl. Environ. Microbiol.* **1978**, 36 (1), 43–46.
- [130] B. P. Lavarack, G. J. Griffin, D. Rodman, *Biomass and Bioenerg.* **2002**, 23 (5), 367–380. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00066-1.
- [131] D. G. MacDonald, N. N. Bakhshi, J. F. Mathews, A. Roychowdhury, P. Bajpai, M. Moo-Young, *Biotechnol. Bioeng.* **1983**, 25 (8), 2067–2076. DOI:

10.1002/bit.260250815.

- [132] C. Rolz, M. C. de Arriola, J. Valladares, S. de Cabrera, *Agric. Wastes*. **1986**, *18* (2), 145–161. DOI: 10.1016/0141-4607(86)90006-5.
- [133] B. L. Foster, B. E. Dale, J. B. Doran-Peterson, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2001**, *91*, 91–93. DOI: 10.1385/ABAB:91-93:1-9:269.
- [134] M. L. Soto, H. Domínguez, M. J. Núñez, J. M. Lema, *Bioresour. Technol.* **1994**, *49* (1), 53–59. DOI: 10.1016/0960-8524(94)90173-2.
- [135] S. K. Sharma, K. L. Kalra, H. S. Grewal, *Indian J. Microbiol.* **2002**, *23*, 237–243.
- [136] V. S. Chang, M. Nagwani, M. T. Holtzaple, *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.* **1998**, *74* (3), 135–159. DOI: 10.1007/BF02825962.
- [137] V. S. Chang, B. Burr, M. T. Holtzaple, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1997**, *63–65* (1), 3–19. DOI: 10.1007/BF02920408.
- [138] S. Siegle, *The Method of Producing a Pulp of Cellulosic Material, the Pulp Itself and the Use Thereof*, WO 9635013, **1996**.
- [139] E. Grube, Einfluss Der Vorbehandlung von lignocellulosehaltiger Biomasse auf die Wertstoffabtrennung, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg **2015**.
- [140] Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz, *Abwasserverordnung*, [Www.Gesetze-Im-Internet.De/Abwv/](http://www.gesetze-im-internet.de/abwv/) **2018**.
- [141] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. ed., Walter De Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin **2004**.
- [142] S. Jewell, S. M. Kimball, *Mineral Commodity Summaries*, Reston **2017**.
- [143] H. Rüdell, J. Kösters, J. Schörmann, *Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch ICP-MS*, Umweltprobenbank des Bundes, Deutschland **2011**.
- [144] D. Steffien, I. Aubel, M. Bertau, *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2014**, *103*, 29–35. DOI: 10.1016/j.molcatb.2013.11.004.
- [145] H. R. Srilatha, K. Nand, K. S. Babu, K. Madhukara, *Process Biochem.* **1995**, *30* (4), 327–331. DOI: 10.1016/0032-9592(95)87041-5.
- [146] A. K. Kivaisi, S. Eliapenda, *Renew. Energy.* **1994**, *5* (5–8), 791–795. DOI: 10.1016/0960-1481(94)90089-2.
- [147] C. Cara, E. Ruiz, J. M. Oliva, F. Sáez, E. Castro, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (6), 1869–1876. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.03.037.
- [148] L. Rozenfelde, M. Puíe, I. Krûma, I. Poppele, N. Matjuðkova, N. Vederòikovs, A. Rapoport, *Proc. Latv. Acad. Sci. Sect. B Nat. Exact, Appl. Sci.* **2017**, *71* (4), 275–279. DOI: 10.1515/prolas-2017-0046.
- [149] Cropenergies, *Bioethanolanlage Zeitz*, Zeitz **2013**.

- [150] M. Rarbach, "sunliquid," available at www.clariant.com/de/Business-Units/New-Businesses/Biotech-and-Biobased-Chemicals/Sunliquid, **2018**.
- [151] A. Meyer, *Handbuch: "Futter und Fütterung-Rinder,"* LWK Niedersachsen Und Futterberatungsdienst Niedersachsen E.V.; Druckerei H.-E. Schmidt GmbH, Laatzen **2005**.
- [152] W. H. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94. ed., Francis & Taylor Group, London **2013**.
- [153] A. Von Borstel, Auswirkungen einer erhöhten Germaniumkonzentration auf die Fermenterbiologie bei der Vergärung von Germanium-akkumulierendem Pflanzenmaterial, Hochschule Osnabrück **2015**.
- [154] *Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probennahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche*, Verein Deutscher Ingenieure, Beuth-Verlag GmbH, Deutschland **2006**.
- [155] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Ge(IV)-Oxid*, Darmstadt **2012**.
- [156] H. Liu, H. H. P. Fang, *J. Biotechnol.* **2002**, *95* (3), 249–256. DOI: 10.1016/S0168-1656(02)00025-1.
- [157] P. d'Abzac, F. Bordas, E. van Hullebusch, P. N. L. Lens, G. Guibaud, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* **2010**, *80* (2), 161–168. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.05.043.
- [158] L. Fang, X. Wei, P. Cai, Q. Huang, H. Chen, W. Liang, X. Rong, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (2), 1137–1141. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.09.006.
- [159] A. Rodríguez-Chong, J. A. Ramírez, G. Garrote, M. Vázquez, *J. Food Eng.* **2004**, *61* (2), 143–152. DOI: 10.1016/S0260-8774(03)00080-3.
- [160] I. A. Rahman, J. Ismail, H. Osman, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (8), 1505–1509. DOI: 10.1039/a700823f.
- [161] D. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, S. Guo, *Water Res.* **2004**, *38* (11), 2643–2650. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.026.
- [162] K. Puchas, *Lokal. Energ. Agent. Oststeiermark, NOEST-Kompetenzknoten Biogas.* **2007**, 12.
- [163] B. Riaño, M. C. García-González, *J. Environ. Manage.* **2014**, *132*, 87–93. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.10.014.
- [164] C. Lukehurst, P. Frost, T. Al Seadi, *IEA Bioenergy.* **2010**, 1–22.
- [165] O. Popovic, F. Gioelli, E. Dinuccio, P. Balsari, *Biosyst. Eng.* **2014**, *127* (May), 115–124. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.08.009.
- [166] Z. Liu, Z. S. Carroll, S. C. Long, S. Gunasekaran, T. Runge, *J. Environ. Manage.* **2016**, *166*, 260–266. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.10.033.

- [167] T. Nussbaumer, *Grundlagen der Holzverbrennung*, Blauen **2000**.
- [168] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, *Fuel*. **2013**, *105*, 40–76. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.041.
- [169] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, *Fuel*. **2013**, *105*, 19–39. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.10.001.
- [170] N. Khan, D. Dollimore, K. Alexander, F. W. Wilburn, *Thermochim. Acta*. **2001**, *367–368*, 321–333. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00669-9.
- [171] X.-G. Li, Y. Lv, B.-G. Ma, W.-Q. Wang, S.-W. Jian, *Arab. J. Chem*. **2017**, *10*, 2534–2538. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.026.
- [172] M. Banach, A. Makara, *J. Chem. Eng. Data*. **2011**, *56* (7), 3095–3099. DOI: 10.1021/je200381z.
- [173] M. N. Scheidema, P. Taskinen, *Ind. Eng. Chem. Res*. **2011**, *50* (16), 9550–9556. DOI: 10.1021/ie102554f.
- [174] Y. F. Huang, W. H. Kuan, P. T. Chiueh, S. L. Lo, *Bioresour. Technol*. **2011**, *102* (3), 3527–3534. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.11.049.
- [175] J. R. Castillo, J. Lanaja, J. Aznárez, *Analyst*. **1982**, *107* (1270), 89–95. DOI: 10.1039/AN9820700089.
- [176] H. Holness, *Anal. Chim. Acta*. **1948**, *2*, 254–260.
- [177] M. Kul, Y. Topkaya, *Hydrometallurgy*. **2008**, *92* (3–4), 87–94. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.11.004.
- [178] W. Krajewski, K. Hanusch, *Process for the Liquid Extraction of Gallium, Germanium or Indium from Liquid Solutions*, US 4666686, **1986**.
- [179] D. A. D. Boateng, D. A. Neudorf, V. N. Saleh, *Recovery of Germanium from Aqueous Solution by Solvent Extraction*, US 4915919, **1990**.
- [180] G. Cote, *Solvent Extr. Ion Exch*. **2000**, *18* (4), 703–727.
- [181] G. Cote, D. Bauer, *Hydrometallurgy*. **1980**, *5* (2–3), 149–160. DOI: 10.1016/0304-386X(80)90035-3.
- [182] S. Nusen, Z. Zhu, T. Chairuangsi, C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy*. **2015**, *151*, 122–132. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.11.016.
- [183] D. Rouillard nee Bauer, G. Cote, P. Fossi, B. Marchon, *Process Selective Liquid-Liquid Extraction of Germanium*, US 4389379, **1986**.
- [184] A. De Schepper, G. G. Haesebroek, L. Van Peteghem, *Metal Extraction Process with Substituted 8-Hydroxyquinoline*, US 4942023, **1990**.
- [185] H. Irving, D. N. Edgington, *J. Inorg. Nucl. Chem*. **1959**, *10* (3–4), 306–318. DOI: 10.1016/0022-1902(59)80123-8.
- [186] A. Mellah, D. Benachour, *Chem. Eng. Process. Process Intensif*. **2006**, *45* (8),

- 684–690. DOI: 10.1016/j.cep.2006.02.004.
- [187] F. Arroyo, C. Fernández-Pereira, P. B. Oroz, J. Olivares, in *World Coal Ash Conf.*, Denver, CO, USA **2011**.
- [188] F. Arroyo, C. Fernández-Pereira, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (9), 3186–3191. DOI: 10.1021/ie7016948.
- [189] M. Kratzeisen, N. Starcevic, M. Martinov, C. Maurer, J. Müller, *Fuel*. **2010**, *89* (9), 2544–2548. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.02.008.
- [190] M. Bertau, M. Fuhrland, P. Fröhlich, V.-G. Greb, G. Martin, *Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure aus phosphorhaltigen Primär- und Sekundärrohstoffen*, EP 3266742, **2017**.
- [191] F. Arroyo, C. Fernandez-Pereira, P. Coca, *Coal Combust. Gasif. Prod.* **2010**, *2* (1), 28–34. DOI: 10.4177/CCGP-D-09-00021.1.
- [192] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, A. Fortuny, A. M. Sastre, *Hydrometallurgy*. **2018**, *175*, 164–169. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.11.006.
- [193] G. S. Pokrovski, J. Schott, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1998**, *62* (9), 1631–1642.
- [194] H. Gulley-Stahl, P. A. Hogan, W. L. Schmidt, S. J. Wall, A. Buhlage, H. A. Bullen, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (11), 4116–4121. DOI: 10.1021/es902040u.
- [195] K. A. Matis, I. N. Papadoyannis, A. I. Zouboulis, *Int. J. Miner. Process.* **1987**, *21* (1–2), 83–92. DOI: 10.1016/0301-7516(87)90007-X.
- [196] N. Türkel, *Sci. J. Chem.* **2013**, *1* (2), 21. DOI: 10.11648/j.sjc.20130102.12.
- [197] R. Katakura, Y. Koide, *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (15), 5730–5732. DOI: 10.1021/ic060594s.
- [198] E. Beceiro-Gonzalez, J. Barciela-Garcia, P. Bermejo-Barrera, A. Bermejo-Barrera, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1992**, *344* (7–8), 301–305. DOI: 10.1007/BF00321836.
- [199] A. Hernández-Expósito, J. M. Chimenos, A. I. Fernández, O. Font, X. Querol, P. Coca, F. García Peña, *Chem. Eng. J.* **2006**, *118* (1–2), 69–75. DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.012.
- [200] W. Wildenhain, *A447-Chemie der Fulvo- und Huminsäuren*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1969**.
- [201] A. K. Sharova, E. M. Gertman, G. A. Semerнева, *Chim. Tverd. Topl.* **1973**, *2*, 58–62.
- [202] K. Holmberg, *Novel Surfactants: Preparation, Applications and Biodegradability*, 2. ed., Francis & Taylor Group, CRC Press, New York **2003**.
- [203] R. Chanamai, G. Horn, D. J. McClements, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247* (1), 167–176. DOI: 10.1006/jcis.2001.8110.

- [204] G. Jörg, K. Leppchen, T. Dausmann, M. Bertau, *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, *87* (4), 525–536. DOI: 10.1002/bit.20155.
- [205] G. Jörg, K. Leppchen, M. Bertau, T. Daußmann, *Chemie Ing. Tech.* **2004**, *76* (11), 1739–1742. DOI: 10.1002/cite.200407023.
- [206] L. M. Dennis, K. M. Tressler, F. E. Hance, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45* (9), 2033–2047. DOI: 10.1021/ja01662a004.
- [207] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill Companies, New York **2003**.
- [208] H. C. Theurer, *Purification of Germanium Tetrachloride*, US 2811418, **1957**.
- [209] E. R. Allison, M. J. H., *J. Am. Soc.* **1932**, *54*, 2833–2840.
- [210] C. W. Foulk, M. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45* (5), 1220–1228. DOI: 10.1021/ja01658a016.
- [211] A. Lebleu, P. Fossi, J.-M. Demarthe, *Process for the Recovery and Purification of Germanium from Zinc Ores*, US 4090871, **1978**.
- [212] H. Rau, *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14* (4), 345–349. DOI: 10.1016/0021-9614(82)90053-2.
- [213] L. Hanbao, L. Tinglong, X. Jinbin, B. Kaihong, D. Youguo, Y. Zailei, P. Shikun, F. Dongqiang, L. Kaixing, *Technological Method for Recovering Germanium from Low-Concentration Germanium-Containing Waste Liquid*, CN 106756126 A, **2017**.
- [214] F. S. Eberhard, I. Hamawand, *Int. J. Environ. Res.* **2017**, *11* (1). DOI: 10.1007/s41742-017-0001-y.
- [215] F. S. Rohman, M. R. Othman, N. Aziz, *Chem. Eng. J.* **2010**, *162* (2), 466–479. DOI: 10.1016/j.cej.2010.05.030.
- [216] G. S. Pokrovski, F. Martin, J.-L. Hazemann, J. Schott, *Chem. Geol.* **2000**, *163* (1–4), 151–165. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00102-3.
- [217] F. Liu, Z. Liu, Y. Li, B. P. Wilson, M. Lundström, *Hydrometallurgy.* **2017**, *169*, 564–570. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.03.006.
- [218] I. Obernberger, F. Biedermann, W. Widmann, R. Riedl, *Biomass and Bioenerg.* **1997**, *12* (3), 211–224.
- [219] a Prochnow, M. Heiermann, M. Plöchl, B. Linke, C. Idler, T. Amon, P. J. Hobbs, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (21), 4931–4944. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.070.
- [220] V. Dubrovskis, A. Adamovics, I. Plume, in *Eng. Rural Dev.*, Latvia University Of Life Sciences And Technologies, Jelgava **2009**.
- [221] *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-*

Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV), Bundesministerium für Verbraucherschutz und Justiz, Deutschland **2013**.

- [222] D. Rolink, *topagrar*. **2013**, 7, 114–118.
- [223] U. Meyer-Reiners, R. van Noort, *Niederländischer Düngemittelproduzent MeMon verarbeitet steigende Mengen getrockneter Gärreste*, Radensleben **2015**.
- [224] C. Rehmer, “Die neue Düngeverordnung muss die Gewässer schützen,” available at <https://www.bund.net/landwirtschaft/folgen-fuer-die-umwelt/ueberduengung/>, **2018**.
- [225] T. A. Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Köttner, T. Finsterwalder, S. Volk, R. Janssen, *Biogas Handbook*, University Of Southern Denmark Esbjerg **2008**.
- [226] L. Rentsch, I. A. Aubel, N. Schreiter, M. Höck, M. Bertau, *J. Bus. Chem.* **2016**, 13 (1), 47–58.
- [227] A. Harrison, “Metal Bulletin: Leading provider of global metal & steel prices,” available at www.metalbulletin.com, **2018**.
- [228] BMEL, *Boden- und Humusuntersuchungen*, Vol. Teil A, Bonn, Berlin **2009**.
- [229] K. Garves, *Holz als Roh- und Werkst. Eur. J. Wood Wood Ind.* **1981**, 39 (7), 253–254. DOI: 10.1007/BF02614449.
- [230] K. Kürschner, A. Hoffer, *Chem. Ztg.* **1931**, 55 (161), 182.
- [231] U. Schobinger, *Chemische Untersuchungen über die Umwandlung von Weizenstroh-Lignin im Laufe der Verrottung*, ETH Zürich **1958**.
- [232] Tappi, *Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp (Reaffirmation of T 222 Om-06)*, <https://www.tappi.org/content/SARG/T222.Pdf>, U.S.A. **2006**.
- [233] M. Reiß, E. Gock, in *Recycling und Rohstoffkonferenz*, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Berlin **2015**.
- [234] C. Klink, S. Eisen, B. Daus, J. Heim, M. Schlömann, S. Schopf, *J. Appl. Microbiol.* **2016**, 120 (6), 1520–1530. DOI: 10.1111/jam.13142.

6 Anhang

Anhang 1:

Modifizier: 0,1 %Pd(NO₃)₂ /0,05 % Mg(NO₃)₂, λ = 265,12 nm, RSD ≤ 10 %, n = 3

Tabelle 26: Temperaturprogramm GF-AAS zur Ge-Analytik (Flüssigkeit, Kapitel 2.2.1)

Schritt	T [°C]	Rampe [K/s]	Haltezeit [s]
Trocknung	80	6	20
Trocknung	90	3	20
Trocknung	110	5	10
Pyrolyse	350	50	20
Pyrolyse	1.200	300	100
Gasanpassung	1.200	0	5
Atomisierung	2.450	1.200	3
Ausheizen	2.550	500	4

Anhang 2:

Modifizier: 0,2 % Pd(NO₃)₂/ 0,1 % Mg(NO₃)₂, λ = 265,12 nm, RSD ≈ 10 %, n = 3

Tabelle 27: Temperaturprogramm GF-AAS zur Ge-Analytik (Feststoff, Kapitel 2.2.2)

Schritt	T [°C]	Rampe [K/s]	Haltezeit [s]
Trocknung	110	6	30
Trocknung	120	3	45
Trocknung	140	5	20
Pyrolyse	350	50	20
Pyrolyse	1.500	300	30
Gasanpassung	1.500	0	5
Atomisierung	2.500	1.200	6
Ausheizen	2.650	50	4

Anhang 3:

Biomasse: laborinterne Referenzpflanzenprobe (Mix: RGG, Hafer, Gerste),
C_{Ge} = 4,20 ± 0,22 mg_{Ge}/kg_{TS}

Tabelle 28: Messwerte zur Feststoff-Ge-Analytik GF-AAS mit und ohne Modifizierzusatz (s. Abbildung 13, Kapitel 2.2.2)

Ohne Modifizier									
<i>T (Pyrolyse)</i> [°C]	300	400	500	600	700	800	900	1.000	1.100
<i>I (Pyrolyse)</i>	0,3007	0,3561	0,3319	0,3262	0,3041	0,2846	0,2433	0,2107	0,1413
<i>T (Atomisierung)</i> [°C]	2.000	2.200	2.350	2.400	2.450	2.500	2.550	2.600	2.650
<i>I (Atomisierung)</i>	0,0643	0,1214	0,2875	0,3256	0,3543	0,3715	0,3561	0,3446	0,3162
Mit Modifizier									
<i>T (Pyrolyse)</i> [°C]	1.300	1.400	1.500	1.600	1.700	1.800	1.900		
<i>I (Pyrolyse)</i>	0,4272	0,4379	0,4591	0,4209	0,3957	0,3500	0,1584		
<i>T (Atomisierung)</i> [°C]	2.100	2.200	2.300	2.350	2.450	2.500	2.550	2.600	2.650
<i>I (Atomisierung)</i>	0,0315	0,2554	0,4213	0,4328	0,4391	0,4305	0,4637	0,4683	0,4066

Anhang 4: Kalibrierreihe zur Feststoff-Ge-Analytik GF-AAS mit Biomassen (s. Abbildung 15, Kapitel 2.2.2)

Angezüchtete Biomassen mit entsprechenden Ge-Konzentrationen [mg/kg_{TS,ICP-MS}]:

Rohrglanzgras: 0,84; 4,20

Gerste: 0,63; 0,72; 1,19; 3,90

Raps: 3,00; 6,60; 8,70; 13,00; 18,00

Anhang 5:

Tabelle 29: Kalibrierreihe zur Feststoff-Ge-Analytik GF-AAS mit Flüssigstandards (s. Abbildung 16, Kapitel 2.2.2)

<i>c_{Ge}</i> [µg/L]	0	1	5	10	50	100
<i>m_{Ge}</i> [ng]	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1
\emptyset (I)	0,00051	0,00188	0,00598	0,01181	0,05684	0,10864

Berechnung der Feststoffkonzentration mit Flüssigkalibrierung:

$$I_{fest} = I_{flüssig} \cong m_{Ge} \qquad \frac{m_{Ge}}{m_{probe}} = c_{Biomasse} \left[\frac{mg}{kg} \right]$$

Anhang 6: Herkunft der Biomasseproben zur Ge-Analytik mittels Feststoff-AAS im Vergleich zur ICP-MS (s. Tabelle 5, Kapitel 2.2.2)

Gärrest 1:	Gärrest (Schweinemastbiogasanlage Oberbobritzsch) nach polymerbasierter Entwässerung mittels Dekanterzentrifuge (künstlicher Ge-Zusatz mit AAS-Standardlösung)
Gärrest 2:	Gärrest aus Flaschenfermentation mit RGG (36 mg _{Ge} /kg)
Rohrglanzgras:	Gewächshauszucht
Mais, Blätter:	Gewächshauszucht
Pflanzenasche 1:	Hafer (13,2 mg/kg _{Ge}) verascht im Röhrenofen
Pflanzenasche 2:	RGG (36 mg/kg _{Ge}) verascht im Röhrenofen

Anhang 7: Theoretische Berechnung der Ge-Konzentrierung bei maximaler Ausgärung im Fermenter (s. Abbildung 31, Kapitel 2.3.3)

Ansatzgrößen:

Raumgewicht (Grassilage) = 600 kg _{FM} /m ³	c _{Ge} = 1 mg/kg _{TS}
V (Biogasanlage) = 550 m ³	ρ (Biogas) = 0,477 Nm ³ /kg _{TS}
TS (Grassilage) = 30 Gew.-%	m _{TS,Grassilage} = 99.000 kg
Anteil CH ₄ : 53 Gew.-%, ρ = 0,656 kg/m ³	
Anteil CO ₂ : 47 Gew.-%, ρ = 1,980 kg/m ³	

Berechnungen:

$$m_{Ge,max} = c_{Ge} \cdot m_{Raumgew.,Input} \cdot V_{eff} \cdot \frac{TS}{100} = 1 \frac{mg}{kg_{TS}} \cdot 600 \frac{kg_{FM}}{m^3} \cdot 550 m^3 \cdot \frac{30}{100} = 99 g$$

$$V_{Biogas} = m_{TS,Grassilage} \cdot \rho_{Biogas} = 99.000 kg \cdot 0,477 \frac{Nm^3}{kg_{TS}} = 47.223 Nm^3$$

$$m_{CO_2} = Anteil CO_2 \cdot V_{Biogas} \cdot \rho_{CO_2} = 0,47 \cdot 47.223 Nm^3 \cdot 1,980 \frac{kg}{m^3} = 43,945 t$$

$$m_{CH_4} = Anteil CH_4 \cdot V_{Biogas} \cdot \rho_{CH_4} = 0,53 \cdot 47223 Nm^3 \cdot 0,656 \frac{kg}{m^3} = 16,418 t$$

Maximale Ge-Konzentrierung bezogen auf TS-Fermenterinhalt:

$$c_{Ge,max} = c_{Ge} \cdot \frac{m_{TS,Grassilage}}{(m_{TS,Grassilage} - m_{CH_4 - m_{CO_2}})} = 1 \frac{mg}{kg_{TS}} \cdot \frac{99 t}{99 t - 16,418 t - 43,945 t}$$

$$c_{Ge,max} = 2,56 \text{ mg/kg}_{TS}$$

Maximale Ge-Konzentrierung bezogen auf FM-Fermenterinhalt:

$$c_{Ge,max} = c_{Ge} \cdot \frac{m_{FM,Grassilage}}{(m_{FM,Grassilage} - m_{CH_4 - m_{CO_2}})} = 0,3 \frac{mg}{kg_{TS}} \cdot \frac{330 t}{330 t - 16,418 t - 43,945 t}$$

$$c_{Ge,max} = 0,37 \text{ mg/kg}_{FM}$$

Anhang 8: Berechnung Biogasausbeute von Biomassen über Flaschenfermentation (s. Tabelle 10, Kapitel 2.3.3)

Bsp.: Rohrglanzgras auf einer Gewächshauszuchtung

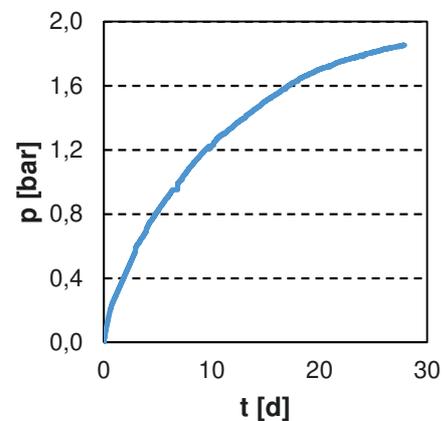


Abbildung 65: links: Rohrglanzgrasernte am Gewächshaus, mitte: RGG-Fermentation in 1 L-Flaschen, rechts: Druckverlauf der Biogasproduktion

Ansatzgrößen:

$$m_{RGG} = 6,24 \text{ g (TS: 31,5 Gew.-%)}$$

$$V_{Flasche} = 0,84 \text{ dm}^3$$

$$m_{Impfgärrest} = 150 \text{ g}$$

$$T = 311,13 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}, J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$$

$$V_{ideales \text{ Gas}} \approx 22,41 \text{ L/mol}$$

$$p_{\text{absolut}} = 1,85 \text{ bar}$$

$$p_{\text{Impf}} = 0,57 \text{ bar}$$

Berechnungen:

$$p_{\text{Biogas}} = p_{\text{absolut}} - p_{\text{Impf}} = 1,85 \text{ bar} - 0,57 \text{ bar} = 1,28 \text{ bar} = 129,45 \text{ kPa}, Pa = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

Ideale Gasgleichung:

$$n_{\text{Biogas}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{129450 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \cdot 0,00084 \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 311,13 \text{ K}} =$$

$$0,042 \text{ mol}$$

$$V_{\text{Biogas}} = n_{\text{Biogas}} \cdot V_{\text{ideales Gas}} = 0,042 \text{ mol} \cdot 22,41 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 0,94 \text{ L}$$

$$\text{Biogasertrag} = 477 \frac{\text{NL}}{\text{kg}_{\text{TS}}}$$

Anhang 9: Gäransatz im Rundkolben mit Gärröhrchen (s. Abbildung 36, Kapitel 2.3.3)

Tabelle 30: Input- und outputstoffe des Gäransatzes im Rundkolben

Tag [d]	Output [g]	Inputart/-menge [g]	C _{Ge, fest} [mg/kg _{TS}]	C _{Ge, flüssig} [µg/L]
0		Anmischung / 391,79		
8	104,15	Gülle + Hafer / 113,83 + 13,11	0,47	0
18	103,17	Gülle + Hafer / 87 + 14,6	1,10	0
47	- 76,17	Gülle + Hafer / 62,42 + 10,0	2,30	0
90	- 63,93	Ende	3,10	17,8

Anhang 10: Cashflow-Berechnung für das GeO₂-Gewinnungsverfahren aus Biomasse (s. Abbildung 64, Kapitel 2.6)

cash flow = Verkaufserlös – operative Kosten (s. Tabelle 22)

Tabelle 31: Variation der Ge-Akkumulation zur Wirtschaftlichkeitsberechnung

	Akkumulation in RGG			
C _{Ge} [mg/kg _{TS}]	1	5	10	15
m _{GeO₂} [kg]	3,9	19,5	39,0	58,5

Beispielrechnung:

$$c_{\text{Ge}} = 1 \text{ mg/kg}_{\text{TS}} \quad (m_{\text{GeO}_2} = 3,9 \text{ kg}) \quad P_a = 1.206,90 \text{ €/kg (Dez. 2018)}$$

operative Kosten = 81.713 € (s. Tabelle 22)

$$\text{Cashflow} = 3,9 \cdot 1.207 \text{ €} - 81.713 \text{ €} = -77.006 \text{ €}$$

Anhang 11: Anpflanzversuch von RGG auf Theisenschlamm (s. Kapitel 3)

Theisenschlamm [233,234]:

Der Theisenschlamm ist ein Nebenprodukt aus der Kupferverhüttung aus Eisleben und Helbra des Mansfelder Landes (1852 – 1995). Dieser Schlamm besteht aus sekundären Flugstaubablagerungen, welche in einer nassen Gichtgasreinigung ab 1904 nach Theisen aufbereitet wurde. Bis 1978 wurden aus diesen Schlämmen in Hettstedt noch Cadmium, Vanadium, Rhenium, Germanium und Silber zurückgewonnen. Nach Schließung der Aufbereitungsanlage fiel dennoch bis 1995 im laufenden Kupferhüttenbetrieb der Theisenschlamm an, welcher ab 1980 deponiert wurde. Hierzu sind in der Region abgedeckte „Deponieteiche“ errichtet worden, die bis heute etwa 280.000 t Material enthalten.

Problemstellung:

Hohe physikalische und chemische Komplexität des Materials verursachen einen hohen verfahrenstechnischen Aufwand zur Aufbereitung, welcher bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt (Dez. 2018) nicht wirtschaftlich durchgeführt werden kann.

Lösungsansatz:

Aufgrund des hohen Ge-Gehaltes ($c_{\text{Ge}} \approx 20 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$) sind diese Materialien auch für den Phytominingprozess interessant.

Anpflanzversuch:

A, Referenzbewuchs ausschließlich mit Naturboden ($c_{\text{Ge}} \approx 1,5 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$)

B, Bodengemisch aus Theisenschlamm:Naturboden = 1:6

Durchführung: Aussaat von RGG, Gießen mit NPK-Lösungen (2x wöchentlich), Ort: Gewächshaus, Wachstumsdauer: 20 Tage



Abbildung 66: links: Befüllung Bodensubstrate (Theisenschlamm, Naturboden) mitte: Aussaat von RGG, rechts: Pflanzenbewuchs nach 20 Tagen

Pflanzergebnis:

A, Natürliches Wachstum von RGG auf dem Naturboden

B, Nach gehemmter Keimung, stark verlangsamtes Wachstum bis zum Absterben der Jungpflanzen nach wenigen Tagen

Tabelle 32: Elementgehalte in der Biomasse:

c [mg/kg]	Ge	Mg	Ca	Al	Fe	As	Zn	Cu	Cd
RGG. Referenz	0,26	4.343	9.792	3.698	1.866	4,31	171	18	2,30
RGG. Theisenschlamm	4,63	13.291	54.873	3.235	3.754	80,19	8.291	199	35,43