

## Aufbereitung von Spülbädern in der Metallindustrie

## Biosorption von Eisenverbindungen

Dipl.-Ing. Martin Monzel, Prof. Dr. Peter M. Kunz

Ein künftig sehr interessanter Bereich für die Anwendung bioverfahrenstechnischer Erkenntnisse zur technisch-wirtschaftlichen Optimierung von Produktionsprozessen wird die metallbe- und verarbeitende Industrie sein. Dort werden üblicherweise alle Oberflächen einer Reinigung (Entfettung, Entrostung) unterzogen. Bei der Entfettung werden heute schon in großtechnischem Maßstab Spülbäder nach Entfettungsanlagen zu Bioreaktoren umgebaut. Bei der Entrostung tun sich derzeit neue Wege auf. Normalerweise werden zum Entrosten Mineralsäuren (Salz-, Schwefelsäure) – meistens in Tauchwannen – eingesetzt. Diese reichern sich bei jedem Tauchvorgang verrosteter Teile mit Metallverbindungen (insbesondere Eisen und Zink) an. Da die Teile aus dem Bad benetzt herausgehoben werden, kommt es zu Bad- und Metallverschleppungen in nachfolgende Aktiv- und Spülbäder, so dass diese mit der Zeit unbrauchbar werden und verworfen werden müssen. Eine chemisch-physikalische Aufarbeitung oder Regeneration der Lösungen in den Betrieben war bisher unrentabel und nur mit erheblichem technischen Aufwand durchführbar. Ziel eines vom Land Baden-Württemberg geförderten Projektes war es, Metallverbindungen, hier speziell Eisenverbindungen, mit Hilfe von Biomasse aus Spülbädern nach Eisenbeizen so zu entfernen, dass nachfolgende Bäder „unendliche“ Standzeiten aufweisen.

## Grundlagen

Zellen sind in der Lage, Eisen aufzunehmen und intrazellulär zu speichern (= Akkumulation). Im Gegensatz hierzu existiert bei einigen Zellen die Fähigkeit, Metallionen an der Oberfläche zu binden, was als Biosorption oder extrazelluläre Akkumulation bezeichnet wird. Die Sorption von Metallen an die Biomassen ist ein passiver Prozess, der durch physikalisch-chemische Faktoren gesteuert wird. Deshalb tritt er bei lebenden und toten Zellen als auch bei Zelltrümmern auf. Von der Biosorption nicht zu trennen ist, dass sich auf der Zelloberfläche Metalle durch Ausfällungsreaktionen ansammeln können, die dann ebenfalls in Wechselwirkung mit den Biomassen treten und aus den flüssigen Phasen eliminiert werden. Die unterschiedliche Sorptionsfähigkeit von einzelnen Organismenarten beruht auf Unterschieden im Aufbau ihrer Zellwände. Im Falle von Bakterien (Zellwände mit dem Mucopolysaccharid Peptidoglycan als



Bild 1 und 2: Streptomyceten „vorher“ (d.h. vor dem Anlagern von Eisen) und „nachher“ (Farbe der Biomasse ist nach Versuch „rostig“ geworden). So kann man schon visuell erkennen, dass sich etwas getan hat.

Hauptbestandteil) wirkt die Zellwand gegenüber der Umgebung primär anionisch, was auf der Anwesenheit funktionaler Gruppen wie Carboxyl, Hydroxyl, Sulfyl und Phosphyl beruht. Die unterschiedlichen Arten der vorhandenen Gruppen und die Ladungsverteilung innerhalb der Zellwand machen die Unterschiede in der Metallsorption zwischen den einzelnen Arten und Stämmen aus.

Bei der Untersuchung der Eisensorption wurde auf Ergebnisse wissenschaftlicher Studien zum Thema Zink zurückgegriffen, denn Eisen besitzt beispielsweise in Lösungen mit  $\text{pH} < 4$  nicht nur die gleiche Ladungszahl wie das  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion sondern auch einen ähnlichen Ionenradius ( $\text{Fe}^{2+} = 78 \text{ pm}$ ;  $\text{Zn}^{2+} = 74 \text{ pm}$ ).

Eisen tritt in wässriger Lösung unter natürlichen Bedingungen in zwei Oxidationsstufen auf: Als Fe(II) ist es in alkalischer Lösung ein starkes Reduktionsmittel, welches seinerseits zu Fe(III) oxidiert wird. Umgekehrt verhält sich das Fe(III)-Ion unter sauren Bedingungen als Oxidationsmittel. Somit ist Fe(III) unter alkalischen, Fe(II) unter sauren Bedingungen das stabilere Ion: Aus diesem Grunde sind saure Lösungen von Fe(II)-Salzen, wie z.B.  $\text{FeCl}_2$ , relativ gut haltbar. Rost wird oft als hydratisiertes Eisen(III)oxid ( $\text{FeO}(\text{OH}) = \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) beschrieben. Genauer ist Rost ein Gemisch aus unter-

schiedlichen Anteilen von Eisen(II)oxid ( $\text{FeO}$ , Wüstit), Eisen(II/III)oxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Magnetit), Eisen(III)oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Hämatit) und  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Das Eisen gelangt durch das Beizen in Lösung. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen die Fe-Ionen in den Prozessbädern zweiwertig oder dreiwertig vor. Bei einem  $\text{pH} < 4$  finden sich nahezu ausschließlich  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen. Da die Eisenanalytik im Rahmen des weiteren Verlauf-

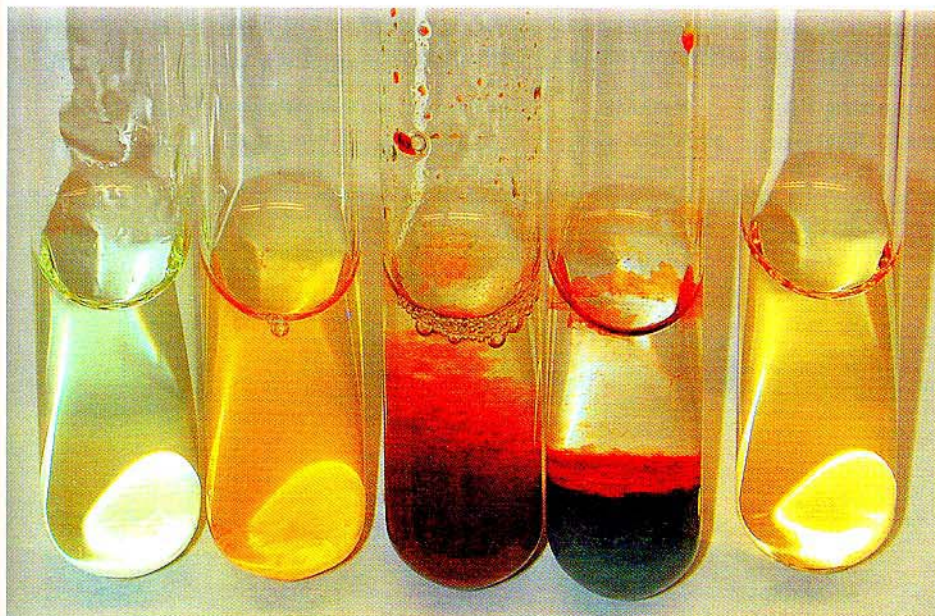


Bild 3: Letztlich sehen Sie Zustandsänderung der Eisenverbindungen im Spülbad der Verzinkerei Mannheim mit sich änderndem pH-Wert. Von links nach rechts:

- 1: Spülbad bei pH 1,3: Eisen mit  $c=20$  g/l liegt gelöst vor. Die Lösung ist schwach gelblich und klar.
- 2: Spülbad bei pH 2,0: Farbumschlag nach orange-gelb, Trübung.
- 3: Spülbad bei pH 4,0: Ausfallen von rotbraunen Flocken, die sedimentieren. Eisen geht in unlösliche  $Fe_3+$ -Form über.
- 4: Spülbad bei pH 11,0: Neben rotbraunen Flocken fällt ein grün-grauer Niederschlag aus. Im Überstand ist nur noch eine  $Fe_2+$ -Konzentration von 6,0 mg/l festzustellen.
- 5: Spülbad Verdünnung 1:20 bei pH 4 nach einer Zentrifugation. Mit dieser Lösung wurden die Sorptionsversuche durchgeführt.

des Projektes mobil gestaltet werden musste (Messungen in Industrieunternehmen), wurden Eisenionen durch reflektometrische Bestimmung von Eisen(II) mittels Merck-RQflex plus durchgeführt.

Der Test erfasst nur  $Fe^{2+}$ -Ionen und hat einen Messbereich von 20-200 mg/l und ist laut Herstellerangaben bis zu einer Konzentration von 1000 mg/l durch  $Zn^{2+}$  und andere Ionen störungsunanfällig. Zink-Ionen wurden mittels Küvetten-Test nach Dr. Lange mit einem mobilen Photometer bestimmt.

### Screening auf Eiseneliminierung

Eine der Fe-Konzentration im Spülbad entsprechende, definierte Konzentration an Biomasse wurde dem Spülbad zugegeben. Als Startbedingung wurden stets je 1 g Biotrockenmasse (BTM) mit 200 mg Eisen in Kontakt gebracht. Die Biomasse wurde während der Kontaktperiode, bis keine Metallabnahme mehr feststellbar war, bei 100 rpm auf dem Kulturschüttler bei Raumtemperatur geschüttelt. Während der Kontaktperiode wurden in zeitlich größer werdenden Abständen die absolute Aufnahme an Eisen sowie der pH-Wert

ermittelt. Hierzu wurde dem Kolben eine homogene Probe entnommen, diese abzentrifugiert und im Überstand der Eisengehalt gemessen. Zur Messung wurden die Proben mit Essigsäure/Acetat-Puffer (pH 4,5) entsprechend verdünnt.

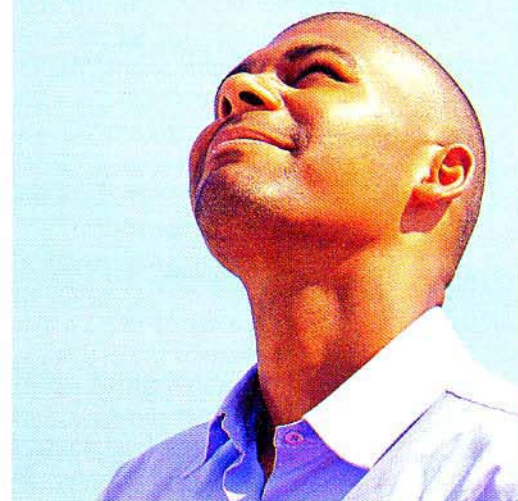
Zu bestimmen war die minimale Endsorbatkonzentration ( $C_E$ ) und die entsprechende Kontaktzeit. Die maximal mögliche Eisenbeladung  $Q$  pro g Biotrockenmasse wurde errechnet nach:  $Q = V [L] (C_A - C_E) [mg/L] / BTM [g]$ . In einer zweiten Versuchsdurchführung wurden den Kolben, in die zuvor die gleichen Massen eingewogen worden waren, unterschiedlich hohe, definierte Volumina der gleichen Charge an Spülbad zugegeben, welches zuvor auf einen festgelegten pH-Wert (pH 4) eingestellt worden war. Somit variierte die Ausgangskonzentration an Eisen pro g BTM. Nach ausreichend langer Kontaktzeit wurde für jeden Kolben die Konzentration an Eisen in der Lösung und der pH-Wert gemessen und daraus die Eisenbeladung errechnet. Ziel war es, die Eisenaufnahmefähigkeit und die dafür notwendige Reaktionsdauer anzugeben. Um letztere zu ermitteln wurden von allen ver-

**UPSTATE**  
CELL SIGNALING SOLUTIONS  
2003 PRODUCT CATALOGUE

**HABEN SIE SCHON DEN NEUEN  
UPSTATE-KATALOG?**  
GRATIS ANFORDERN: 0800-2466651  
ODER WWW.BIOMOL.DE

UPSTATE

AB SOFORT NUR BEI BIOMOL



**ALLEINVERTRIEB IN  
DEUTSCHLAND:**

BIOMOL GmbH | Waidmannstr. 35  
22769 Hamburg | Telefon 040-853260-0  
Telefax 040-853260-22 | info@biomol.de

**Tabelle 1:** Zusammenfassende Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen: Dargestellt sind die maximalen Eisenbeladungen der verwendeten Biomassen. Das Spülbad war bei Reaktionsstart auf pH 4,0 standardisiert. Die angegebenen pH-Werte sind Ergebnis der Wechselwirkungen mit den Biomassen.

Art der verwendeten Biomasse		Maximale mittlere Eisenbeladung pro Biotrockenmasse [mg Fe / g BTM]	Maximale pH-Wertänderung von 4,0	Reaktionszeit für maximale Absorption [h]	Bemerkungen zu Verarbeitung der Biomasse
Pilze	Agaricus bisporus, aktiv	61	3,6	23	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen
	Agaricus bisporus, Pilzkopf, handelsüblich, unbehandelt	53	3,5	53	Pilzköpfe wurden nur grob zerkleinert
	Agaricus bisporus, Pilzkopf, handelsüblich, getrocknet	42	3,4	53	In Mikrowelle getrocknet und gehäxelt
	Aspergillus niger (DSMZ-Nr. 823), aktiv	40	4,0	28	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen
	Aspergillus niger (DSMZ-Nr. 823), autoklaviert	51	3,5	0,1	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen und autoklaviert
	Penicillium chrysogenum (DSMZ-Nr. 844), aktiv	36	3,7	26	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen
	Penicillium chrysogenum (DSMZ-Nr. 844), autoklaviert	46	2,6	43	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen und autoklaviert
	Rhizopus oryzae (DSMZ-Nr.905), aktiv	42	4,2	23	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen
Bakterien	Pseudomonas putida (DSMZ-Nr. 84), aktiv	46	4,9	8	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen
	Streptomyces cinnamoneum, aktiv	76	4,0	54	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen
	Streptomyces cinnamoneum, autoklaviert	157	5,7	22	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen, autoklaviert, in Mikrowelle getrocknet und gemörsert
Hefen	Trockenhefe, handelsüblich	21	4,8	0,75	Unbehandelt, handelsüblich
	Saccharomyces cerevisiae (DSMZ-Nr. 3799), aktiv	29	4,2	0,3	Nach Kultivierung mit VE-H <sub>2</sub> O gewaschen

wendeten Biomassen Sorptionskinetiken ermittelt, die die Eisenbeladung pro g Biomasse über die Versuchszeit darstellen. Um die Ergebnisse abzusichern, wurden für jede Biomassenart mindestens zwei Versuchsreihen mit mehreren Parallelansätzen durchgeführt. Alle Ergebnisse waren reproduzierbar und stellen Mittelwerte dar. Tabelle 1 zeigt einige davon. Sie zeigt ferner, dass – reproduzierbar – mit Streptomyces cinnamoneum über 15 % Eisen bezogen auf die Biomassen-Trockensubstanz erzielt wurden, was höher liegt, als Eisen in jeder Erzlagerstätte vorliegt. Da in den Hochöfen Reduktionsmittel (Kunststoff-Abfälle) eingesetzt werden, die durch Biomassen ersetzbar wären, ist die Entsorgung der eisenhaltigen Biomasse durch Verwertung nach dem aktuellen Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz sichergestellt. Interessant sind aber auch die Ergebnisse, die mit Klärschlamm (6,9 %) Rindenmulch (8,3 %) oder dem Plektenchym von Pilzen erzielt wurde.

Die Sorptionsuntersuchungen mit dem Bodenbakterium Streptomyces cinnamoneum zeigten Besonderheiten, die bei kei-

ner der anderen Biomasse beobachtet wurden: Die Biomasse von sowohl vitalen als auch autoklavierten Zellen verfärbten sich von weiß-braun nach rostfarben. Eine Eisenoxidation lässt sich demzufolge vermuten. Da diese Verfärbung insbesondere bei autoklavierten Zellen auftrat, dürften Zellwandbestandteile eine oxidierende Wirkung ausüben. Die autoklavierten Zellen von Streptomyces cinnamoneum lieferten mit Eisenbeladungen von > 150 mg/g BTM die besten Ergebnisse.

Die Sorptionsfähigkeit der Biomasse von Streptomyces cinnamoneum ist stark vom Ausgangs-pH-Wert der wässrigen Matrix abhängig. Die Art der Biomasse als auch die Zusammensetzung des Spülades spielen natürlich eine ebenso große Rolle. Allgemein lässt sich sagen, dass bei Lösungen im Bereich 3,5 bis 5 die Sorptionsfähigkeit gut ist.

### Zusammenfassung

Die vom Land Baden-Württemberg (Wissenschaftsministerium) über das Programm „Innovative Projekte“ geförderte Untersuchung der Eisenelimination aus

Spülbädern (zur Minimierung der Eisenverschleppung und Zerstörung von Wirkbadkomponenten in Folgebädern) hat gezeigt, dass sowohl Pilze, Bakterien als auch komplexe Mikroorganismenpopulationen (z.B. Klärschlamm oder Rindenmulch) in der Lage sind, gelöstes und ungelöstes Eisen aus einer wässrigen Matrix vollständig zu entfernen.

Das hier vorgestellte Ergebnis stellt einen Bemessungsansatz dar, der es erlaubt, die Menge an Eisen zu bestimmen, die ein Gramm Biomasse unter bestimmten Milieubedingungen entfernen kann. Die Zeit, die der Prozess benötigt, wurde dabei ermittelt. In einer parallelen Untersuchung im halbtechnischen Maßstab in einer Feuerverzinkerei (Veröffentlichung in Vorbereitung) wurde gezeigt, dass das Verfahren der Eisensorption an Biomassen auch unter technischen Randbedingungen einwandfrei funktioniert. ■

Kontakt:

Dipl.-Ing. Martin Monzel, Prof. Dr. Peter M. Kunz, Institut für Biologische Verfahrenstechnik an der FH Mannheim, Mannheim, [www.fh-mannheim.de](http://www.fh-mannheim.de)