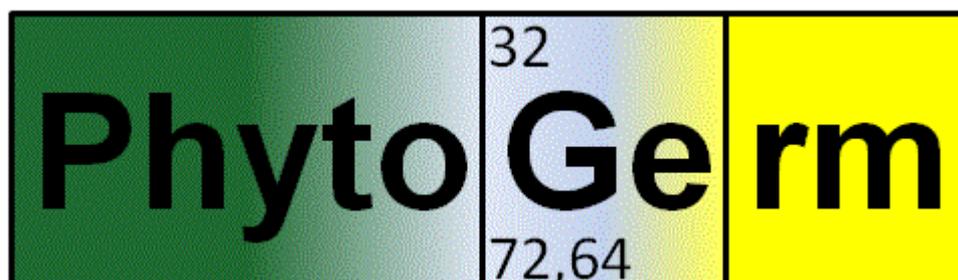


Schlussbericht

„Germaniumgewinnung aus Biomasse“ (PhytoGerm)



Gefördert durch BMBF, Förderkennzeichen: **033R091A**

Hermann Heilmeier¹, Oliver Wiche¹, Christin Moschner¹, Elke Richert¹, Ute Heinemann¹, Ines Aube², Norbert Schreiter², Ramona Tröbs², Martin Bertau², Silke Tesch⁵, Matthias Fuhrland⁶, Uwe Schlenker³, Andreas Rudolf⁴, Lukas Neumann⁴

Freiberg, den 29. Juni 2016

TU Bergakademie Freiberg

¹ Institut für Biowissenschaften, AG Biologie/Ökologie

² Institut für Technische Chemie

Projektpartner

³ Bauer Umwelt GmbH

⁴ MT-ENERGIE GmbH

Weitere Partner/Kooperationen

⁵ TU Bergakademie Freiberg, Institut für Analytische Chemie

⁶ TU Bergakademie Freiberg, Gründernetzwerk Saxeed



Impressum

Autoren

Prof. Dr. Hermann Heilmeier
Email: Hermann.Heilmeier@ioez.tu-freiberg.de

Oliver Wiche
Email: Oliver.Wiche@ioez.tu-freiberg.de

Christin Moschner
Email: Christin.Moschner@ioez.tu-freiberg.de

Dr. Elke Richert
Email: Elke.Richert@ioez.tu-freiberg.de

Ute Heinemann
Email: Heinemann_Ute@web.de

Ines Aubel
Email: Ines.Aubel@chemie.tu-freiberg.de

Norbert Schreiter
Email: Norbert.Schreiter@chemie.tu-freiberg.de

Ramona Tröbs
Email: Ramona.Troebs@chemie.tu-freiberg.de

Prof. Dr. Martin Bertau
Email: Martin.Bertau@chemie.tu-freiberg.de

Dr. Silke Tesch
Email: Silke.Tesch@chemie.tu-freiberg.de

Dr. Uwe Schlenker
Email: uwe.schlenker@bauer.de

Andreas Rudorf

Lukas Neumann
Email: Lukas.Neumann@MT-Energie.com

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzdarstellung des Vorhabens.....	8
1.1	Aufgabenstellung.....	8
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	9
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	10
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	10
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	12
2	Eingehende Darstellung des Vorhabens	13
2.1	Ergebnisse.....	13
2.1.1	Phytomining/Bioakkumulation.....	13
2.1.2	Versuchsanlage Hirschfeld	13
2.1.3	Identifikation von Germaniumakkumulanten und Bodenbehandlung	14
2.1.4	Analytische Nachweisverfahren für Germanium	24
2.1.5	Entwicklung integrierter Verfahren zur Verwertung von Germaniumakkumulanten ..	28
2.1.6	Biologische und technische Optimierung der anaeroben Vergärung zur Biogas- gewinnung	43
2.1.7	Wirtschaftlichkeitsstudien und Standortanalyse	50
2.1.8	Zusammenfassung der Projektergebnisse	52
2.1.9	Ausblick – Verwertbarkeit der Ergebnisse	54
2.2	Publikationen und Tagungsbeiträge.....	56
2.2.1	Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften	56
2.2.2	Buchbeiträge:	56
2.2.3	Poster und Tagungsbeiträge.....	56
2.3	Im Rahmen des Projektes angefertigte studentische Qualifizierungsarbeiten.....	58
2.4	Danksagung	60
2.5	Literaturverzeichnis.....	60

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CAT	Catechol
EC	electrical conductivity (elektrische Leitfähigkeit)
ETV	elektrothermische Verdampfung
FOS/TAC	Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren (FOS) zur Carbonat-Pufferkapazität (TAC)
GF-AAS	graphite furnace-atomic absorption spectrometry (Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie)
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IR	Infrarot
NP	Natural pulping
oP/sP	organische Phase/stripping Phase
oTS	organische Trockensubstanz
RGG	Rohrglanzgras
rpm	Umdrehungen pro Minute
TOA	Triethylamin
U	Enzymeinheit (Einheit zur Angabe der Enzymaktivität)
wP/oP	wässrige Phase/organische Phase
ZIC pHILIC	Zwitterionische-Hydrophile Interaktion-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
%RSD	relative Standardabweichung

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: Schema zu den bearbeiteten Themenkomplexen des Projektes PhytoGerm, angeordnet entsprechend dem Prozessablauf zur Gewinnung von Germanium aus Biomasse.....	8
Abb. 2: Versuchsanlagen auf dem Gelände der BAUER Umwelt GmbH.....	14
Abb. 3: Konzentration von Germanium in oberirdischen Pflanzenteilen von den unter Gewächshausbedingungen kultivierten Arten Senf (<i>Brassica alba</i>), Buchweizen (<i>Fagopyrum esculentum</i>), Durchwachsene Silphie (<i>Silphium perfoliatum</i>), Raps (<i>Brassica napus</i>), Weiße Lupine (<i>Lupinus albus</i>), Beinwell (<i>Symphytum officinale</i>), Bambus (<i>Phyllostachys aureosulcata</i>), Sonnenblume (<i>Helianthus annuus</i>), Chinaschilf (<i>Miscanthus giganteus</i>), Rispenhirse (<i>Panicum miliaceum</i>), Gerste (<i>Hordeum vulgare</i>), Rutenhirse (<i>Panicum virgatus</i>), Hafer (<i>Avena sativa</i>), Gurke (<i>Cucumis sativus</i>), Mais (<i>Zea mays</i>), Rohrglanzgras (<i>Phalaris arundinacea</i>), Sudangras (<i>Sorghum sudanense</i>), Mohrenhirse (<i>Sorghum bicolor</i>) und Schilf (<i>Phragmites australis</i>).....	16
Abb. 4: Zusammenhang zwischen der Ge-Konzentration (mg/kg) und der Konzentration von Si (mg/kg) in der oberirdischen Biomasse der im Gewächshaus getesteten Arten).	16
Abb. 5: Akkumulation von Germanium pro Fläche in oberirdischen Pflanzenteilen von Weißer Lupine (<i>Lupinus albus</i>), Blauer Lupine (<i>Lupinus angustifolius</i>), Buchweizen (<i>Fagopyrum esculentum</i>), Raps (<i>Brassica napus</i>), Gerste (<i>Hordeum vulgare</i>), Rispenhirse (<i>Panicum miliaceum</i>), Rohrglanzgras (<i>Phalaris arundinacea</i>), Hafer (<i>Avena sativa</i>) und Mais (<i>Zea mays</i>).	18
Abb. 6: Effekt von organischen Säuren auf die Bioverfügbarkeit von Ge.	20
Abb. 7: Identifikation von Germaniumspezies mittels LC-ICP-MS in den Bodeneluaten mit 10 mmol/l Citronensäure (B10C) und den mit HNO ₃ auf pH 3,6 angesäuerten Eluaten mit deionisiertem Wasser (B10HNO3).....	21
Abb. 8: Akkumulation von Germanium in oberirdischen Pflanzenteilen von Buchweizen (<i>Fagopyrum esculentum</i>), Weißer Lupine (<i>Lupinus albus</i>), Blauer Lupine (<i>Lupinus angustifolius</i>), Gerste (<i>Hordeum vulgare</i>), Rispenhirse (<i>Panicum miliaceum</i>) und Rohrglanzgras (<i>Phalaris arundinacea</i>) kultiviert auf Böden mit unterschiedlichen pH-Werten und Ge-Bindungsformen.....	24
Abb. 9: ETV-Timescan einer Probe mit Blättern von Schilf (<i>Phragmites australis</i>).....	25
Abb. 10: ETV-Timescan für Germanium in Schilf-Blättern (<i>Phragmites australis</i>) mit unterschiedlichen Ge-Gehalten	25
Abb. 11: Zusammenhang zwischen integrierter Absorption (GF-AAS) und Ge-Konzentration in der Pflanze (ICP-MS) im Bereich von 0,55–18,21 mg _{Ge} /kg _{TS} (links) und im Bereich von 0,55–2,79 mg _{Ge} /kg _{TS} (rechts)	27
Abb. 12: Relative Standardabweichung (%RSD) als Maß für die Reproduzierbarkeit	28
Abb. 13: Veränderung der Germaniumkonzentration und -verteilung während einer semikontinuierlichen Fermentation.....	29
Abb. 14: Gegenüberstellung der erzielten Gaserträge aus Stroh von Sumpfreitgras (<i>Calamagrostis canescens</i>) sowie der flüssigen und festen Phase nach der enzymatischen Hydrolyse von Sumpfreitgras.	31

Abb. 15: Einfluss der Vorbehandlungsmethode auf die Germaniumverteilung in der flüssigen und festen Fraktion; Vergleich unterschiedlicher Laugungsmedien und –konzentrationen bei der Haferlaugung	32
Abb. 16: Einfluss der Vorbehandlung (NP: natural pulping; verschiedene Säuren und Laugen) auf die Verzuckerung der Biomasse am Beispiel von Hafer (<i>Avena sativa</i>) und Sumpfreitgras (<i>Calamagrostis canescens</i>)	33
Abb. 17: IR-Spektrum des festen Rückstandes einer bis zur Trockene eingengt salpetersauren Laugungslösung von Rohrglanzgras (<i>Phalaris arundinacea</i>)	34
Abb. 18: Vergleich der Ge-Gehalte in Gärresten von unterschiedlichen Biogasanlagen (links) sowie Inputstoffen (rechts) in Sachsen.	35
Abb. 19: Ge-Gehalte untersuchter Gärreste von Biogasanlagen aus Norddeutschland.....	35
Abb. 20: Gegenüberstellung der Filtratmengen von verschiedenen Behandlungsstufen des Gärrestes aus Bobritzschtal mit und ohne Polymere.	37
Abb. 21: Elementanalyse per ICP-MS der wässrigen Phasen vor und nach der Aminextraktion einer salpetersauren Laugungslösung von Rohrglanzgras	39
Abb. 22: Destillation einer Germaniumlösung ($m = 0,5 \text{ g GeO}_2$) in salzsaurer Lösung, $T = 115 \text{ °C}$, N_2 -Strom: 5-10 L/h; analytische Verfolgung der Germaniumabscheidung innerhalb der Destillationsapparatur.....	39
Abb. 23: Prozessschema zur Verwertung von Germaniumakkumulanten mit Eignung für die Biogasfermentation und Germaniumabtrennung.....	41
Abb. 24: Prozessschema zur Verwertung und Germaniumabtrennung von Germaniumakkumulanten ohne Potenzial für die Biogaserzeugung.....	42
Abb. 25: Prozessschema zur Verwertung von Germaniumakkumulanten ohne Eignung für die direkte Biogasfermentation und Germaniumabtrennung.....	43
Abb. 26: FOS/TAC-Verhältnis, MT-Faktor und Zellzahlen der Mikroorganismen im Versuchsablauf... ..	45
Abb. 27: Anteil der verschiedenen Substrate am Input der Co-Gärversuche im Versuchsverlauf	46
Abb. 28: Faulraumbelastung, Biogasertrag und Methangehalt als Durchschnittswerte der Co-Gärversuche im Versuchsverlauf.....	47
Abb. 29: FOS/TAC-Verhältnis, MT-Faktor und Zellzahlen der Mikroorganismen der Co-Gärversuche im Versuchsablauf	47
Abb. 30: Entwicklung der Anzahl der methanbildenden, zelluloseabbauenden und säurebildenden Organismen in Zellen/ml sowie der durchschnittliche Biogasertrag in $\text{NI/kg} \cdot \text{oTS}$ im Versuchsverlauf des Germaniumhemmungsversuches.....	49

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Physikochemische Eigenschaften der in den Freilandversuchen genutzten Substrate	17
Tabelle 2: Getestete Arten in den Freilandversuchen zur Abschätzung des Akkumulationspotentials (Art und Kultivar) sowie Saatkichten und Düngerzugabe.....	17
Tabelle 3: Biomasseerträge, Ge-Konzentration und Ge-Gehalt pro Fläche in oberirdischen Pflanzenteilen von Weißer Lupine (<i>Lupinus albus</i>), Blauer Lupine (<i>Lupinus angustifolius</i>), Buchweizen (<i>Fagopyrum esculentum</i>), Raps (<i>Brassica napus</i>), Gerste (<i>Hordeum vulgare</i>), Rispenhirse (<i>Panicum miliaceum</i>), Rohrglanzgras (<i>Phalaris arundinacea</i>), Hafer (<i>Avena sativa</i>) und Mais (<i>Zea mays</i>).....	19
Tabelle 4: Reaktion von ausgewählten Pflanzenarten auf die Behandlung mit Citronensäure. Alle Arten wurden auf Bodenmaterial unter identischen Bedingungen im Gewächshaus kultiviert. Über einen Versuchszeitraum von sechs Wochen wurden den Pflanzen insgesamt 0,5 mmol Citronensäure pro kg Boden zugegeben.....	22
Tabelle 5: Gesamtkonzentration von Germanium in dem verwendeten Böden und Anteile von Germanium in sechs operational definierten Bodenfraktionen als Ergebnis einer Sequentiellen Extraktion	23
Tabelle 6: Biomasseerträge der untersuchten Pflanzenarten bei Anbau auf dem schwach alkalischen Boden A und dem schwach sauren Boden B.....	23
Tabelle 7: Die drei Schritte des Temperatur-Zeit-Programms der GF-AAS.....	26
Tabelle 8: Germaniumkonzentration in der festen und flüssigen Phase nach Biogasfermentation, VDI 4630.....	30
Tabelle 9: Biogasertrag verschiedener Substrate von potenziellen Germaniumakkumulanten und chemisch behandeltem Rohrglanzgras (RGG) mit Gärrest aus Oberbobritzsch als Impfsubstrat, 38 °C über 28 Tage Versuchsdauer	33
Tabelle 10: Berechnete Verteilungskoeffizienten aus einer einstufigen Aminextraktion von einer salpetersauren Laugungslösung von Rohrglanzgras	38
Tabelle 11: Pflanzenveraschung im Röhrenofen.....	40
Tabelle 12: Eigenschaften der verschiedenen Inputstoffe der Gärversuche	45

1 Kurzdarstellung des Vorhabens

1.1 Aufgabenstellung

Germanium (Ge) steht – vorsichtig geschätzt – an Platz 4 derjenigen Rohstoffe, die in den nächsten Jahrzehnten die größte Steigerung ihrer Nachfrage im Verhältnis zur heutigen Weltproduktion erfahren werden (Angerer, 2009). Aufgrund fehlender bergmännisch abbaubarer Vorkommen sind angesichts der steigenden Nachfrage alternative Gewinnungsmethoden für Germanium in Zukunft nötig. Das Projekt PhytoGerm hatte die Entwicklung eines Verfahrens zur Gewinnung von Germanium mittels Phytomining zum Ziel. Das Vorhaben umfasst den gesamten Prozess von der Auswahl und dem Anbau für das Phytomining geeigneter, Germanium akkumulierende Pflanzen, über die Vergärung der Biomasse bis hin zur Germaniumextraktion (Abb. 1).

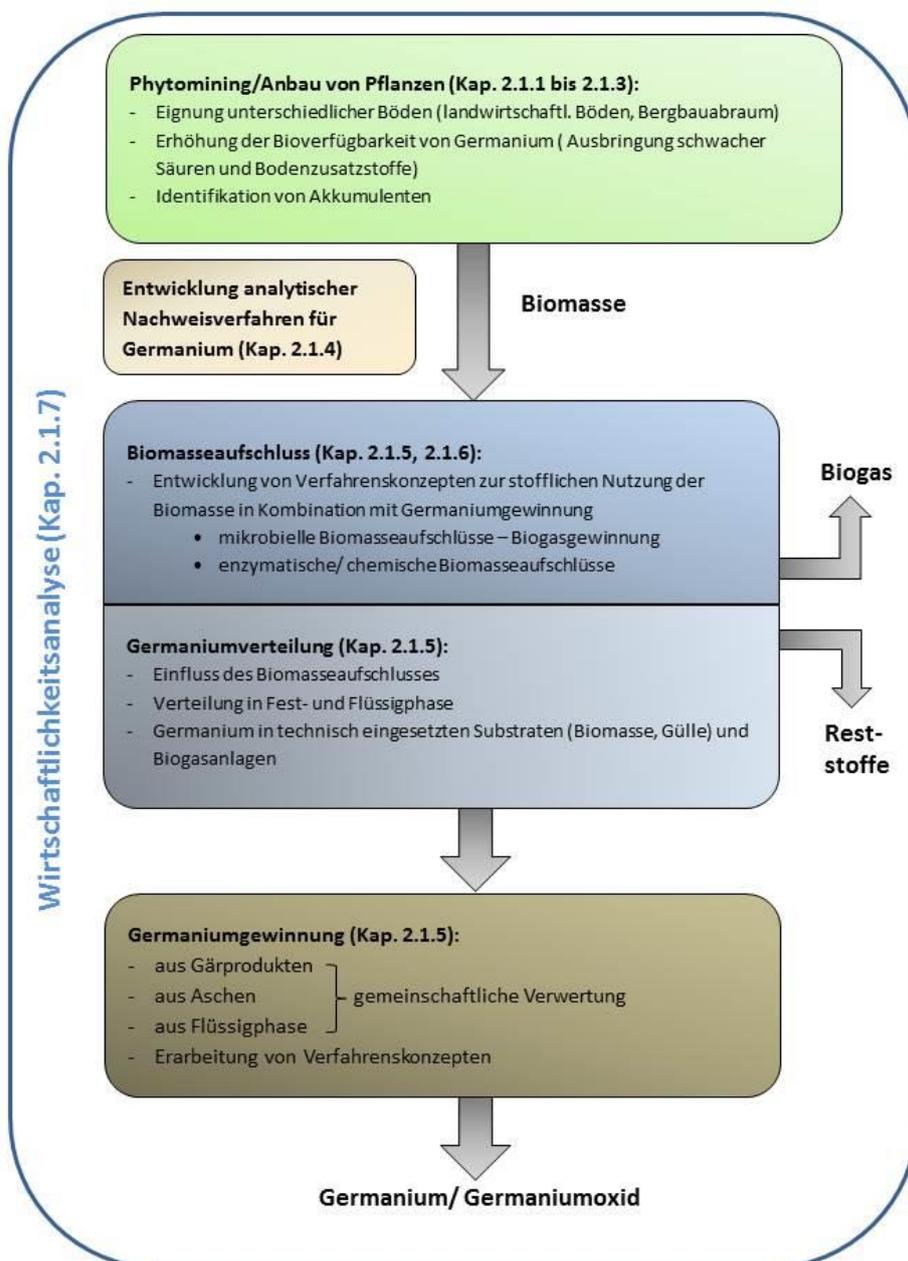


Abb. 1: Schema zu den bearbeiteten Themenkomplexen des Projektes PhytoGerm, angeordnet entsprechend dem Prozessablauf zur Gewinnung von Germanium aus Biomasse.

Ein erstes Ziel des Projektes war die Identifizierung der besten Akkumulanten und die Erforschung von Möglichkeiten der Intensivierung der pflanzlichen Akkumulation. Das Ziel der darauf aufbauenden Verfahrensentwicklung bestand darin, das im Erntegut akkumulierte Germanium zu extrahieren. Dafür wurden drei Varianten untersucht: 1.) die Gärreste der Biogasproduktion aus Biomasse, 2.) die Reste der Biogasproduktion aus Gülle und 3.) die Aschen der thermisch verwerteten Biomasse. Ziel war, Germanium aus der flüssigen Phase bzw. nach mikrobiellem Aufschluss der Festbestandteile abzutrennen. Die Aufkonzentrierung der flüssigen Phase sowie die chemische Technologie zur Freisetzung des Germaniums sind die technischen und wirtschaftlichen Kernpunkte des Prozesses, so dass die Entwicklung geeigneter Verfahren ein wichtiges Projektziel darstellt.

Begleitend wurden analytische Nachweisverfahren für verschiedene Bindungsformen von Germanium in Pflanzenmaterialien entwickelt. Der gesamte Prozess der Germaniumgewinnung mittels Phytomining einschließlich der Verwertung der Biomasse wurde abschließend in einer Wirtschaftlichkeitsanalyse bewertet.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Verbundprojekt wurde unter der Projektleitung der AG Biologie/Ökologie (Institut für Biowissenschaften) der **TU Bergakademie Freiberg** durchgeführt. Auf Seiten der Bergakademie war das Institut für Technische Chemie Projektpartner. Die Entwicklung von Analyseverfahren wurde in Kooperation mit dem Institut für Analytische Chemie durchgeführt. Weitere Projektpartner waren BAUER Umwelt GmbH und MT-ENERGIE GmbH. Die AG Biologie/Ökologie der Bergakademie verfügt neben verschiedenen analytischen Möglichkeiten über ein Gewächshaus, in dem Anzuchtversuche durchgeführt werden konnten. Dem Institut für Technische Chemie stehen unter anderem verschiedene Reaktoren zum biologischen sowie chemischen Aufschluss, unterschiedliche Analyseverfahren (z.B. AAS, HPLC) und Extraktionssysteme zur Verfügung. Die BAUER Umwelt GmbH besitzt in Hirschfeld ein Bodenreinigungszentrum und stellte ein etwa 1000 m² großes Lysimeter für Anzuchtversuche für Untersuchungen zur Mobilisierung und Akkumulierung von Germanium unter Freilandbedingungen zur Verfügung. MT Energie verfügt über eine Vielzahl von Versuchsfermentern in 20L-Maßstab und besitzt umfangreiche Erfahrungen mit einer speziellen Methode zur Analyse der Zellzusammensetzung (MT-Faktor) in Biogasanlagen als Indikator für die Leistungsfähigkeit der Biogasanlagen. Im Zuge des Projekts hat MT-Energie einen Fermenter aufgebaut (ca. 1 m³)

Die Freiburger Region bot für Anzuchtversuche zum Zweck des Phytominings besonders gute Voraussetzungen, da nach Baumann et al. (2000) viele Böden in der durch historischen Bergbau stark geprägten Region durch einen hohen Germaniumanteil von bis zu 6,5 % gekennzeichnet sind. Darüber hinaus stand Ge-reicher Bergbauabraum aus der Region zur Verfügung, der, als Zusatz zu üblichen landwirtschaftlichen Böden, auf seine Eignung zum Phytomining untersucht werden konnte.

Die **BAUER Umwelt GmbH** verfügt am Standort Hirschfeld über die technischen Voraussetzungen für Versuche sowohl im Technikums- als auch großtechnischen Maßstab. Dazu zählen sowohl Bioreaktoren und Lysimeterflächen, aber auch technisches Gerät wie Radlader, Siebanlagen u.a., welche für die praktischen Arbeiten vor Ort erforderlich waren. Daneben laufen am Standort seit einer Reihe von Jahren Versuche zur Vererdung und Biolaugung von schwermetallhaltigen Gewässersedimenten (Zehnsdorf et al., 2013). Zur Unterstützung der Versuche wurden die notwendigen Erd- und Transportarbeiten zur Gewinnung von ausreichendem Bodenmaterial ausgeführt.

Die **MT-ENERGIE GmbH** mit Sitz in Zeven entwickelt und betreibt mehrere Biogasanlagen und Kraftwerke sowie Biogas-Spezialkomponenten. Des Weiteren zählt die technische und prozessbiologische Betreuung von Biogasanlagen zu den Kompetenzen des Unternehmens. Demzufolge deckt das Kompetenzprofil der MT-ENERGIE AG den gesamten Biomasse-Prozess von der Erzeugung bis zur Reststoffverbringung technisch und wirtschaftlich ab.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Entsprechend der in Abb. 1 dargestellten Themenkomplexe Phytomining/Anbau von Pflanzen, Biomasseaufschluss, Germaniumverteilung und Germaniumgewinnung (sowie während der Projektlaufzeit durch Umwidmung zusätzlich Wirtschaftlichkeitsanalyse) wurden folgende sechs inhaltliche **Arbeitspakete** über eine Projektlaufzeit von 36 Monaten geplant:

- Bodensubstrat und Bioverfügbarkeit
- Pflanzenarten
- Biomasseaufschluss
- Gülleanlagen
- Germanium-Verteilung
- Germaniumgewinnung

Das Projekt begann am 01. Juli 2012. Im Zuge einer kostenneutralen Umwidmung von Personalmitteln wurde am 01. Mai 2014 das zusätzliche Arbeitspaket „Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung zur effizienten Germaniummobilisierung“ begonnen. Zudem konnte durch kostenneutrale Mittelumwidmung eine Wirtschaftlichkeitsanalyse an die FNE Entsorgungsdienste GmbH Freiberg in Auftrag gegeben werden.

Die Arbeitsplanung sah folgende vier **Meilensteine** vor:

- M1 (AP Pflanzenarten): Identifizierung der sowohl für eine hohe Akkumulation von Germanium als auch eine hohe Biomasseproduktion für die energetische Verwertung geeigneten Pflanzenarten
- M2 (AP Biomasseaufschluss): Technologievorschlag für den Aufschluss unterschiedlicher Biomassen.
- MP 3 (AP Germaniumverteilung): Mobilisierungseffizienz von 60 % des Germaniums aus der Festphase
- MP 4 (AP Germaniumgewinnung): Verfahrensvorschlag für die Germaniumgewinnung aus Biomasselysaten aus der Flüssigphase

Im März 2014 wurde eine kostenneutrale Verlängerung um weitere sechs Monate beantragt, so dass das Projekt nach insgesamt 42 Monaten am 31. Dezember 2015 abgeschlossen wurde.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Phytomining ist eine seit 1989 diskutierte pflanzenbasierte Technologie, Metalle und Halbmetalle aus einem Boden oder Erze geringer Konzentration zu extrahieren. Aus dem geernteten und anschließend energetisch über Verbrennung verwerteten Pflanzenmaterial bzw. dessen Rückständen

können Metalle und Halbmetalle dann zu kommerziellen Zwecken extrahiert werden (Baker und Brooks, 1989). Der Erfolg des Phytomining hängt von folgenden Faktoren ab: (1) Biomassertrag der Pflanzen, (2) Metall- und Halbmetallgehalt im Erntegut, (3) Bioverfügbarkeit des Metalls bzw. Halbmetalls (Brooks und Robinson, 1998). Die Bioverfügbarkeit von Metallen und Halbmetallen kann dabei durch pflanzeninterne und -externe Faktoren beeinflusst werden.

Pflanzeninterne Faktoren, die für das Phytomining relevant sind, sind (1) die Verwendung von *Hyperakkumulanten*, welche das zu gewinnende Ge während des Wachstums in ihrer Biomasse aufkonzentrieren; (2) physikalische, chemische und biologische Bedingungen in der Rhizosphäre, die durch die Pflanzenwurzeln beeinflusst werden (Heilmeyer und Zeller, 2006). Die wichtigsten pflanzenexternen, d. h. bodenassoziierten Faktoren sind (1) Boden-pH, wobei erhebliche Unterschiede zwischen Gesamtboden und Rhizosphäre bestehen; (2) Bodenzusatzstoffe, die eine Absenkung des pH-Wertes und damit eine bessere Verfügbarkeit von Germanium bewirken können; (3) Düngung, z. B. gezielte NPK-Düngung, welche neben einer Steigerung des Biomassertrages eine Erniedrigung des Boden-pH-Wertes bedingt (Heilmeyer, 2006).

Aufschlussverfahren

Zum Aufschluss von lignocellulosehaltiger Biomasse wird häufig das Steam-explosion-Verfahren verwendet, wobei die Biomasse in einzelne Faserbündel aufgetrennt und die Cellulose freigelegt wird (Glazer und Nikaido, 1998). Ein weiteres Verfahren stellt der Mikrowellenaufschluss dar, bei dem eine wässrige Phase, in der sich die Biomasse befindet, durch Mikrowellenstrahlung in einem geschlossenen Teflongefäß auf Temperaturen $>100\text{ °C}$ erhitzt wird. Durch den niedrigen pH-Wert von Wasser (bei 200 °C nur noch 5,6) werden glycosidische Bindungen destabilisiert und Hemicellulosen gespalten, und durch Folgereaktionen von freigesetzten Säureresten der Hemicellulosen bilden sich Essigsäure und Uronsäuren (Pérez et al., 2007). Auf diese Weise können etwa 35–40 % des Lignins und bis zu 100 % der Hemicellulosen aufgeschlossen werden (Weil et al., 1994). Der alkalische Aufschluss mittels Natriumhydroxid hingegen eignet sich insbesondere zur Delignifizierung ligninreicher Biomassen, wobei etwa 60 % des Lignins und 70 % der Hemicellulosen entfernt werden und die Cellulose für Enzyme zugänglich wird (Weil et al., 1994).

Bei den genannten Verfahren kann der hohe Aufwand an Energie bzw. chemischen Aufschlussmitteln die Wertstoffextraktibilität erheblich beeinträchtigen, im Gegensatz zu biologischen Verfahren über mikrobielle Vergärung, bei dem die Lignocellulose unter (weitgehendem) Luftausschluss enzymatisch hydrolysiert wird. Neben einer erhöhten Wertstoffmobilität liegt dabei ein weiterer Vorteil im Koppelprodukt Methan, wodurch aus der Methanabtrennung und -verwertung die für den Gesamtprozess erforderliche Prozesswärme bereitgestellt werden kann.

Wertstoffgewinnung

Die metallurgische Germaniumgewinnung erfolgt klassisch aus Rauchgasen. Dabei wird Germanium von Begleitelementen wie Zink durch Behandeln mit H_2SO_4 und nachfolgende Fällung mit NaOH bei $\text{pH} \sim 5$ getrennt und aus dem Rückstand mit HCl/Cl_2 bei $T > 83\text{ °C}$ in Form des flüchtigen GeCl_4 ausgetrieben (Scoyer et al., 2010).

Die Destillation von Ge ist bereits Anfang des 20. Jahrhunderts für Ge-haltige Zinkoxide mit einer Glasapparatur für den Gasphasentransport sehr detailliert beschrieben (Dennis und Johnson, 1923).

Ab Mitte des 20. Jahrhundert setzte sich die hydrometallurgische Aufarbeitung für die Germaniumgewinnung aus Zinkerzen weltweit durch (Cote und Bauer, 1980). Dabei ging der GeCl_4 -Destillation ein flüssig/flüssig-Extraktionsschritt zur selektiven Konzentrierung voraus. Angewendet wurden verschiedene Oxime /Chinone/Chinoline (De Schepper, 1975, 1990; Rouillard et al., 1983, Krajewski und Kunibert, 1987,) oder organische Phosphorverbindungen (De Schepper, 1979; Morgan, 1973; Grdenić und Jagodić, 1974), die alle patentrechtlich geschützt wurden. Aufgrund ihrer molekularen Komplexität wurde für das Projekt PhytoGerm ein sowohl selektives aber auch günstigeres Extraktionsmittel gesucht. Dabei sind in der Literatur Aminverbindungen beschrieben, wie das Trioctylamin, was in keinem Verfahren bisher patentiert wurde (Arroyo und Fernandez-Pereira, 2008; Liang et al., 2012). Ein Ansatz von Arroyo und Fernandez-Pereira von 2008 behandelt die Germaniumgewinnung aus Braunkohleaschen. Die dort beschriebene Methodik wird zwar auf Aschen angewandt, nicht jedoch auf die Rückstände der Gärrestverbrennung, und sie ist für die Gewinnung von Ge oder GeO_2 nicht ausgearbeitet. Es werden lediglich angereicherte Lösungen erhalten. Aus der internationalen wissenschaftlichen Literatur wie der Patentliteratur ist die Gewinnung aus Biomassen oder Gärresten somit bislang nicht bekannt und stellt eine komplette Neuentwicklung dar.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Institut für Geologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, TU BAF, ermöglichte den Zugang zu Messmethoden wie ICP-MS, IC (Kationen- und Anionen-Chromatographie) und deren Kopplung zur a) Messung der Gesamtelementkonzentrationen in Pflanzenteilen, Bodenproben und Bodenlösungen, Gärresten und diverse Extraktions- und Aufschlusslösungen, b) Messung von organischen Säuren in verschiedenen Umweltproben sowie der c) Speziesanalytik zur Aufklärung der Mechanismen der Gemobilisierung im Boden durch organische Säuren (ZIC-HILIC-ICP-MS).

Das Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UfZ) Leipzig (Projekt ConBio) stellte größere Probemengen von *Phalaris arundinacea* für Vergärungsversuche und für chemische sowie biochemische Aufschlussversuche zur Verfügung.

Des Weiteren stellten mehrere Agrargenossenschaften Probenmaterial für die Gärrest- und Gärsubstratanalyse zur Verfügung. Bezogen wurden Proben von: Agrargenossenschaft "Bobritzschtal" Oberbobritzsch e.G. (Biogasanlage Oberbobritzsch), Agrargenossenschaft Niederschöna e.G. (Biogasanlage Niederschöna), Agrargenossenschaft "Burgberg" e.G. Burkersdorf (Biogasanlage Lichtenberg), Vereinigte Agrar e.G. Brand-Erbisdorf (Biogasanlage Berthelsdorf) sowie Schweinezucht St. Michaelis GmbH (Biogasanlage St. Michaelis). Weiteres Probenmaterial wurde über den Projektpartner MT Energie von Anlagen aus Norddeutschland bezogen. Im Bereich der technischen Gärrestaufbereitung sowie der Entwicklung von Trennverfahren zur Germaniumgewinnung wurde das Projekt durch POLL Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH (Selm) beratend begleitet. Für die enzymatische Hydrolyse wurden Enzympräparate von *Penicillium verruculosum* über das Sächsische Institut für Angewandte Biotechnologie (SIAB; Leipzig) bezogen. Die wirtschaftliche Betrachtung und Bewertung der Verfahrenskonzepte wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Industriebetriebslehre der TU Bergakademie Freiberg, vertreten durch Prof. Dr. M. Höck, sowie der FNE Entsorgungsdienste Freiberg GmbH durchgeführt.

2 Eingehende Darstellung des Vorhabens

2.1 Ergebnisse

2.1.1 Phytomining/Bioakkumulation

Autoren: Oliver Wiche, Hermann Heilmeier (AG Biologie/Ökologie)

Zielstellung der Untersuchungen war die Suche nach Pflanzenarten für ein kommerzielles Phytomining von Germanium mit anschließender energetischer Verwertung der Biomasse. Für ein Phytomining geeignete Pflanzenarten müssen zwei entscheidende Kenngrößen aufweisen: a) hohe Biomasserträge gekoppelt an b) maximale Konzentrationen von Germanium in der oberirdischen Biomasse. Beide Ziele lassen sich nur durch Auswahl geeigneter Pflanzenarten und Anbau der Arten auf Böden/Substraten mit hoher Pflanzenverfügbarkeit von Germanium realisieren. Die Bioverfügbarkeit des Elementes im Boden-Pflanzen-System nimmt somit eine wichtige Schlüsselrolle bei der Optimierung der Bioakkumulation ein. Für die Bioverfügbarkeit eines Elementes ist dabei weniger der Gesamtgehalt im Boden als vielmehr dessen mobiler/gelöster bzw. durch Pflanzenwurzeln erreichbarer Anteil entscheidend. Die Untersuchungen zu geeigneten Pflanzenarten (Kapitel 2.1.3.1) und Optimierung der Elementaufnahme in die Pflanzen durch verschiedene Bodenzusatzstoffe (Kapitel 2.1.3.2) wurden deshalb durch Untersuchungen zur Substratabhängigkeit der Bioakkumulation (Kap. 2.1.3.2.1) ergänzt.

2.1.2 Versuchsanlage Hirschfeld

Autoren: Uwe Schlenker, Oliver Wiche

Das Bodenreinigungszentrum Hirschfeld der BAUER Umwelt GmbH ist eine nach Bundes-Immissionsschutz-Gesetz zugelassene Anlage zur Behandlung und Verwertung kontaminierter Böden und anderer Materialien. Dadurch waren die rechtlichen Voraussetzungen für eine großtechnische Versuchsdurchführung im Rahmen von PhytoGerm gegeben. Für die Versuche wurde ein nicht mehr genutztes Gülleauffangbecken der ehemaligen Schweinemastanlage durch Teilverfüllung und Basisabdichtung mit HDPE-Folie bereitgestellt und zu einem Großlysimeter umgebaut (Abb. 2A,B). Das etwa 1000 m² große Becken wurde von der BAUER GmbH im Frühjahr 2013 zur Hälfte mit ca. 900 m³ Bodensubstrat aus Straßenbaumaßnahmen in der Umgebung von Freital (Dresden) etwa 1,8 m hoch befüllt. Im Frühjahr 2014 wurde die Versuchsfläche zudem um 900 m³ eines schwermetallkontaminierten Oberbodens aus der Umgebung von Hilbersdorf (Freiberg) erweitert, um das Akkumulationspotential verschiedener Pflanzenarten unter unterschiedlichen bodenchemischen Ausgangsbedingungen zu erforschen. Das durch Schneeschmelze oder Starkregenereignisse anfallende Überschusswasser im Lydimeter wurde in die Wasserreinigungsanlage des Bodenreinigungszentrums überführt. Pflanzengießwasser, Strom für Elektrogeräte sowie verschiedene Kleingeräte wurden durch die BAUER GmbH bereitgestellt.

Weiterhin wurden durch die BAUER Umwelt GmbH mehrere Festbettreaktoren zur Verfügung gestellt, mit denen im Vorfeld der großflächig angelegten Feldversuche verschiedene Kleinversuche zur Eruierung aussichtsreicher Versuchsansätze zur Optimierung der Ge-Aufnahme in Pflanzen realisiert wurden (Abb. 2C). Bei den Festbettreaktoren handelte es sich um 150 cm hohe Stahlkästen mit einem Volumen von ca. 1,5 m³, die mit den gleichen Substraten gefüllt wurden, die auch in den Feldversuchen genutzt wurden. Durch Öffnungen an den Seiten der Festbettreaktoren konnten aus verschiedenen Tiefen Bodenproben und Bodenlösung entnommen werden und kontinuierliche Veränderungen der Bodenchemie erfasst werden.



Abb. 2: Versuchsanlagen auf dem Gelände der BAUER Umwelt GmbH. A) Installation der Dichtfolie im Versuchsbecken, B) vollrandomisierter Bepflanzungsversuch im August 2014, C) bepflanzte Festbettreaktoren für den a priori-Test von geeigneten Behandlungsvarianten.

2.1.3 Identifikation von Germaniumakkumulanten und Bodenbehandlung

Autoren: Oliver Wiche, Hermann Heilmeyer (AG Biologie/Ökologie)

2.1.3.1 Identifikation geeigneter Pflanzenarten für ein Phytomining von Germanium

Im Rahmen von semikontrollierten Gewächshausversuchen und Versuchen in den Großlysimetern (Kap. 2.1.2) wurden insgesamt 19 Arten hinsichtlich ihres Vermögens, Germanium in oberirdischen Pflanzenteilen aufzunehmen, getestet (s. Abb. 3). Alle Arten wurden unter vergleichbaren Bedingungen auf einem für die Freiburger Region repräsentativen Ackerboden angebaut (durchschnittliche Ge-Konzentration 1,8 mg/kg). In das Artenscreening wurden insbesondere etablierte als auch neuartige Bioenergiepflanzen wie z.B. Bambus (*Phyllostachys aureosulcata*) und Durchwachsene Silphie (*Silphium perfoliatum*) einbezogen, da diese Arten hohe Biomasserträge erzielen können, während ihr Vermögen zur Akkumulation von Metalloiden noch unerforscht ist. Die getesteten Arten waren: Senf (*Brassica alba*), Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), Durchwachsene Silphie (*Silphium perfoliatum*), Raps (*Brassica napus*), Weiße Lupine (*Lupinus albus*), Beinwell (*Symphytum officinale*), Bambus (*Phyllostachys aureosulcata*), Sonnenblume (*Helianthus annuus*), Chinaschilf (*Miscanthus giganteus*), Rispenhirse (*Panicum miliaceum*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Rutenhirse (*Panicum virgatum*), Hafer (*Avena sativa*), Gurke (*Cucumis sativus*), Mais (*Zea mays*), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*), Sudangras (*Sorghum sudanense*), Mohrenhirse (*Sorghum bicolor*) und Schilf (*Phragmites australis*).

2.1.3.1.1 Artenscreening unter semikontrollierten Gewächshausbedingungen

Alle im Gewächshaus durchgeführten Anzuchten erfolgten auf Modellsubstrat für landwirtschaftlich genutzte Böden (schluffiger Lehm; pH-Wert (H₂O): 7,6; EC: 497 µS/cm (10 g Boden/100 ml deionisiertes Wasser); Germaniumkonz.: 2,9 mg/kg) in Töpfen mit identischem Volumen (30 l) für einen Versuchszeitraum von 14 Wochen und unter semikontrollierten Bedingungen. Jeder Ansatz wurde dreifach wiederholt. Nach der Wachstumszeit wurden die oberirdischen Pflanzenteile geerntet und getrennt nach Stängel und Blätter für die Spurenelementanalytik mittels ICP-MS aufbereitet (Trocknung bei 60 °C für 24 h, Mahlen < 63 µm; Mikrowellenaufschluss mit HNO₃ / HF nach Krachler et al. (2002); Messung von ⁷⁴Ge mittels ICP-MS mit Rhodium und Rhenium als Interne Standards).

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten deutliche Unterschiede zwischen der Ge-Akkumulation von Gräsern im Vergleich zur Ge-Akkumulation von zweikeimblättrigen, krautigen Arten (Abb. 3). Die untersuchten zweikeimblättrigen Arten (Sonnenblume, Buchweizen, Raps, Senf, Beinwell) wiesen nur maximal 0,3 mg/kg Ge (Sonnenblume) in der oberirdischen Biomasse und somit in den für ein Phytomining zugänglichen Pflanzenteilen auf. Im Gegensatz dazu waren die Ge-Konzentrationen in den untersuchten Gräsern um den Faktor 10 höher. Schilf, Rohrglanzgras und Hirsen (*Sorghum spec.*) konnten in diesen Versuchen als beste Ge-Akkumulanten identifiziert werden. Die festgestellten Ge-Konzentrationen in diesen Arten waren 1,5 mg/kg (Rohrglanzgras und Sudangras), 3,1 mg/kg (Mohrenhirse) und ca. 4 mg/kg (Schilf). Die Elementkonzentration von Germanium in den getesteten Arten korrelierte hochsignifikant mit der Konzentration von Silizium ($r = 0,92$, $p < 0,001$; Abb. 4), was auf einen gekoppelten Mechanismus der Aufnahme von Germanium und Silicium, aufgrund deren chemischer Ähnlichkeit (Nikolic et al., 2006) hindeutet. Bereits Takahashi et al. (1976) zeigten, dass Aufnahmesysteme für Silicium in Pflanzen nicht zwischen Silicium und Germanium unterscheiden können. Pflanzenverfügbare Formen von Germanium sind dabei die undissoziierte Germaniumsäure (Ge(OH)₄), die sich chemisch sehr ähnlich zur Kieselsäure (Si(OH)₄) verhält. Gemäß Ma und Yamaji (2006) besitzen Süß- und Sauer-Gräser (Gramineae, Cyperaceae) im Vergleich zu krautigen Arten ein weitaus höheres Potential zur Akkumulation von Si, was diese Arten auch zu potentiellen Akkumulanten von Germanium macht. Die Ergebnisse aus den Gewächshausversuchen bestätigten diese Ergebnisse und zeigten, dass auch innerhalb der Artengruppe der Gräser große Schwankungen hinsichtlich der Akkumulation von Germanium bestehen. Die hohen Konzentrationen in Rohrglanzgras, Sudangras, Mohrenhirse und Schilf weisen auf eine generelle Eignung dieser Arten für ein Phytomining hin.

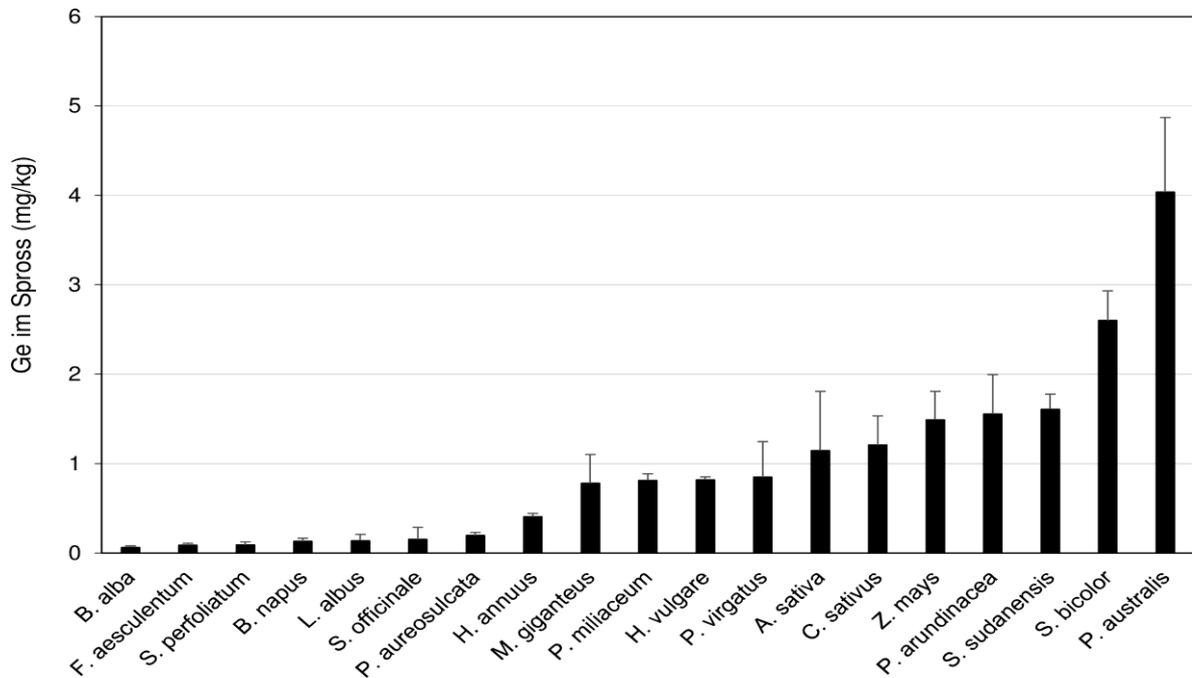


Abb. 3: Konzentration von Germanium in oberirdischen Pflanzenteilen von den unter Gewächshausbedingungen kultivierten Arten Senf (*Brassica alba*), Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), Durchwachsene Silphie (*Silphium perfoliatum*), Raps (*Brassica napus*), Weiße Lupine (*Lupinus albus*), Beinwell (*Symphytum officinale*), Bambus (*Phyllostachys aureosulcata*), Sonnenblume (*Helianthus annuus*), Chinaschilf (*Miscanthus giganteus*), Rispenhirse (*Panicum miliaceum*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Rutenhirse (*Panicum virgatus*), Hafer (*Avena sativa*), Gurke (*Cucumis sativus*), Mais (*Zea mays*), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*), Sudangras (*Sorghum sudanense*), Mohrenhirse (*Sorghum bicolor*) und Schilf (*Phragmites australis*). Die Balken zeigen den Mittelwert von drei Wiederholungen plus Standardabweichung.

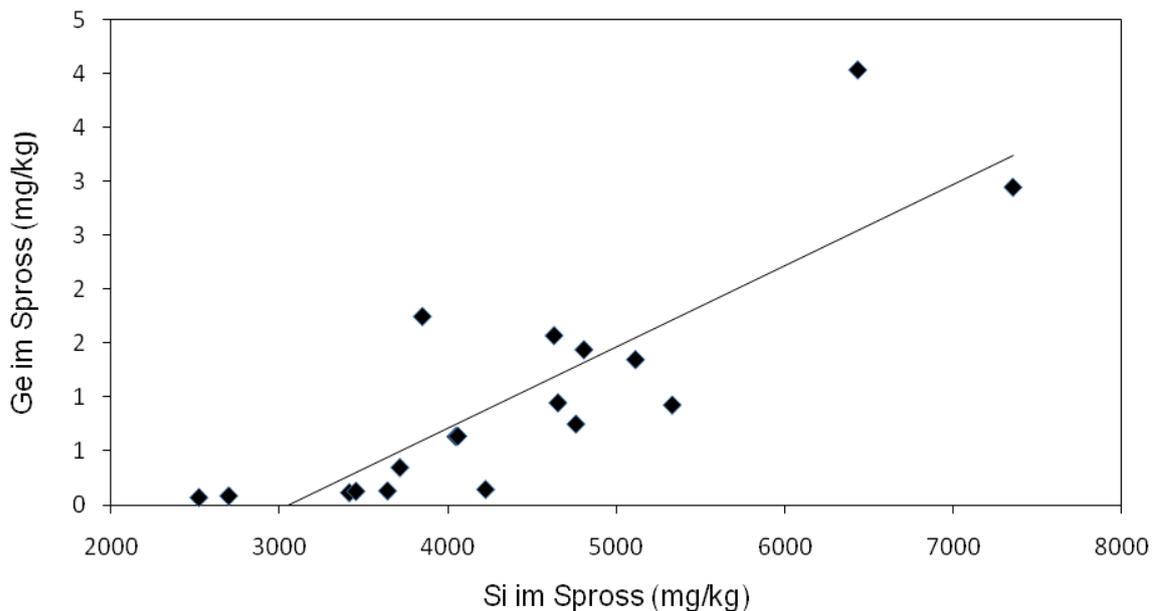


Abb. 4: Zusammenhang zwischen der Ge-Konzentration (mg/kg) und der Konzentration von Si (mg/kg) in der oberirdischen Biomasse der im Gewächshaus getesteten Arten ($r = 0,92$, $p < 0,001$, $n = 19$).

2.1.3.1.2 Freilandversuche zur Abschätzung des Akkumulationspotentials

Die Elementaufnahme in oberirdische Pflanzenteile ist neben artabhängigen, physiologischen Gegebenheiten und der Bioverfügbarkeit im Boden auch von regionalen Witterungsbedingungen (Niederschlag, Temperatur, Luftfeuchtigkeit und den dadurch bedingten Verdunstungsverhältnissen) abhängig. Somit ist eine verlässliche Abschätzung der Elementaufnahme in Pflanzen nur unter Freilandbedingungen gegeben. Darüber hinaus erlauben nur Untersuchungen auf Bestandesebene eine Skalierung auf reale landwirtschaftliche Flächen. Im Rahmen von Freilandversuchen in Großlysimetern mit ca. 800 m² Anbaufläche auf dem Gelände der Firma Bauer Umwelt GmbH (s. Kap. 2.1.2) wurden die im Gewächshaus festgestellten Ergebnisse auf realitätsnahe Anbaubedingungen extrapoliert und das dabei realisierte Ge-Akkumulationspotential der Pflanzenarten ermittelt. Im Lysimeter wurden zwei unterschiedliche Substrate eingesetzt, was sowohl einen Test der Arten hinsichtlich ihres Akkumulationspotentials als auch einen Vergleich des Akkumulationspotentials innerhalb verschiedener Arten auf unterschiedlichen Substraten ermöglichte (s. Kap. 2.1.3.2). Für die Abschätzung des Akkumulationspotentials wurde die Elementaufnahme zwischen den Arten auf einem Modellsubstrat A miteinander verglichen (im folgenden Boden A genannt, Substrateigenschaften siehe Tabelle 1). Für das Artenscreening unter Freilandbedingungen wurden neun ausgewählte Arten aus den Gewächshausversuchen auf insgesamt 45 Untersuchungsflächen mit einer jeweiligen Größe von 4 m² über einen Versuchszeitraum von 12 Wochen angebaut. Alle Arten wurden in optimalen ackerbaulichen Saaddichten und unter Beachtung von artspezifischen Düngeempfehlungen angebaut (Tabelle 2).

Tabelle 1: Physikochemische Eigenschaften der in den Freilandversuchen genutzten Substrate

	Bodenart	pH (H ₂ O)	C _{org} %	KAK _{eff} cmol/kg	N _{min}	P _{CAL}	K mg/kg	Ca	Mg	S	
	Boden A	schluffiger Lehm	7.8	6.8	13.6	83	25	289	956	224	310
	Boden B	schluffiger Lehm	6.6	5.9	9.1	95	30	374	357	118	454

Tabelle 2: Getestete Arten in den Freilandversuchen zur Abschätzung des Akkumulationspotentials (Art und Kultivar) sowie Saaddichten und Düngerzugabe.

Boden	Art	Kultivar	Saaddichte Samen / m ²	Düngung g m ⁻² N/P/K
	Gräser			
A+B	<i>Hordeum vulgare</i>	Modena	350	10/3/12
A+B	<i>Phalaris arundinacea</i>	unbekannt	500	8/2/6
A+B	<i>Panicum miliaceum</i>	Kornberger	300	7/2/8
A	<i>Zea mays</i>	Badischer Gelber	8	9/4/20
A	<i>Avena sativa</i>	Scorpion	400	8/3/17
	Kräuter			
A+B	<i>Lupinus albus</i>	Foedora	70	0/6/28
A+B	<i>Lupinus angustifolius</i>	Sonate	100	0/6/28
A+B	<i>Fagopyrum esculentum</i>	Bamby	300	6/3/6
A	<i>Brassica napus</i>	Genie	200	9/4/15

Als Ergebnis der Freilandversuche zeigten sich deutliche Unterschiede im **Ge-Gehalt pro Bodenfläche** zwischen den untersuchten Arten sowohl innerhalb der untersuchten krautigen Arten Weiße Lupine

(*Lupinus albus*), Blaue Lupine (*Lupinus angustifolius*), Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), Raps (*Brassica napus*), als auch innerhalb der funktionellen Gruppe der Gräser (Gerste (*Hordeum vulgare*), Rispenhirse (*Panicum miliaceum*), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*), Hafer (*Avena sativa*) und Mais (*Zea mays*); Abb. 5). Die höchste Elementaufnahme konnte in diesem Versuch in *Zea mays* (Mais), *Avena sativa* (Hafer) und Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) nachgewiesen werden. Niedrigste Elementaufnahmen waren dagegen in Weißer Lupine (*Lupinus albus*), Blauer Lupine (*Lupinus angustifolius*) und Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*) zu beobachten. Raps zeigte aufgrund seiner vergleichsweise hohen Biomasseerträge (Tabelle 3) die höchste Elementakkumulation in der Gruppe der Kräuter. Auch die hohe Elementaufnahme in Mais konnte auf das hohe Potential von Mais zur Ausbildung hoher Biomasseerträge (Tabelle 3) in oberirdischen Pflanzenteilen zurückgeführt werden. Bioenergiepflanzen, im Besonderen Gräser mit hohen Biomasseerträgen, konnten somit in diesem Versuch als geeignete Arten für ein Phytomining von Germanium identifiziert werden. Der Anbau aller Arten erfolgte in diesem Experiment auf einem alkalischen Substrat, um die typischen Bedingungen auf gekalkten Ackerflächen zu simulieren. Unter alkalischen Bodenbedingungen wird die Pflanzenverfügbarkeit von Germanium (analog zu anderen Spurenmetallen) durch eine verstärkte Bindung an Eisen- und Mangan-Oxide und organische Substanz bzw. eine Verringerung der Elementfreisetzung aus korrespondierenden Bodenfraktionen limitiert (Pokrovski und Schott, 1998; Tyler und Olsson, 2001a; Tyler und Olsson, 2001b; Wiche et al., 2014). Unter diesen Anbaubedingungen konnte in Mais eine Elementaufnahme von 182 $\mu\text{g Ge/m}^2$ nachgewiesen werden, was einer potentiellen Phytoextraktion von 1,8 g Ge pro Hektar entspricht.

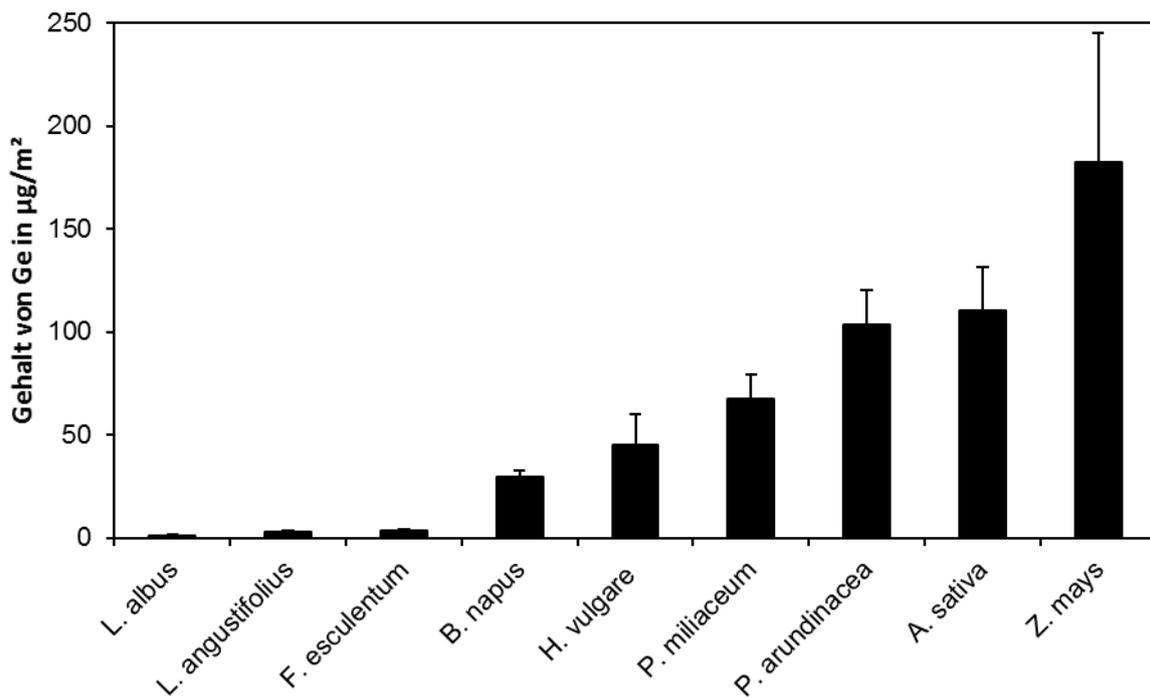


Abb. 5: Akkumulation von Germanium pro Fläche in oberirdischen Pflanzenteilen von Weißer Lupine (*Lupinus albus*), Blauer Lupine (*Lupinus angustifolius*), Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), Raps (*Brassica napus*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Rispenhirse (*Panicum miliaceum*), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*), Hafer (*Avena sativa*) und Mais (*Zea mays*). Die Balken zeigen die Mittelwerte über fünf Wiederholungen plus Standardfehler.

Tabelle 3: Biomasserträge, Ge-Konzentration und Ge-Gehalt pro Fläche in oberirdischen Pflanzenteilen von Weißer Lupine (*Lupinus albus*), Blauer Lupine (*Lupinus angustifolius*), Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), Raps (*Brassica napus*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Rispenhirse (*Panicum miliaceum*), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*), Hafer (*Avena sativa*) und Mais (*Zea mays*).

Art	Biomasse g/m²	Ge-Konzentration µg/g	Ge-Gehalt µg/m²
<i>Lupinus albus</i>	476 ± 10	0.003	1.2
<i>Lupinus angustifolius</i>	369 ± 61	0.008	2.6
<i>Fagopyrum esculentum</i>	415 ± 54	0.009	3.5
<i>Brassica napus</i>	546 ± 42	0.050	29.7
<i>Hordeum vulgare</i>	255 ± 24	0.168	45.3
<i>Panicum miliaceum</i>	385 ± 21	0.171	67.6
<i>Phalaris arundinacea</i>	420 ± 60	0.249	103.5
<i>Avena sativa</i>	366 ± 53	0.282	110.1
<i>Zea mays</i>	648 ± 60	0.358	182.4

2.1.3.2 Ermittlung des Einflusses von Bodenzusatzstoffen auf das Wachstum der Pflanzen und die Bioverfügbarkeit von Germanium

Im Rahmen von Voruntersuchungen zu Bindungsformen von Germanium im Boden konnte bereits gezeigt werden, dass Germanium in Böden der Freiburger Region mit einer mittleren Konzentration von 1,6 mg/kg vorliegt (Wiche et al., 2014), was den mittleren Konzentrationen der Erdkruste entspricht (Kabata-Pendias, 2001). In den Auenbereichen der Freiburger Mulde und verschiedenen Spülhalden u.a. in Altenberg konnten außerdem mit 5 mg/kg stark erhöhte Ge-Konzentrationen gemessen werden (Wiche et al., 2014). Allerdings zeigte sich der in den Böden/Substraten vorhandene Rohstoffpool durch eine geringe Pflanzenverfügbarkeit für ein Phytomining nur begrenzt zugänglich: Versuche, in denen Bindungsformen von Germanium im Boden mittels sequentieller Extraktion untersucht wurden, zeigten, dass ein Großteil des Germaniums im Boden in der Kristallstruktur von Silikaten und an Fe-/Mn-Oxide gebunden vorliegt (Kurtz et al., 2002; Wiche et al., 2014; Wiche und Heilmeyer, 2016). Andererseits konnte durch verschiedene Eluierungsversuche und einen Freilandversuch auch gezeigt werden, dass bereits niedrige Konzentrationen von organischen Säuren (vor allem Citronensäure und Äpfelsäure), wie sie auch in der Rhizosphäre häufig auftreten (Marschner, 1995), die Mobilität von Germanium im Boden signifikant erhöhen können (Wiche et al., 2014; Wiche und Moschner, 2016; Wiche et al., 2016a; Wiche et al., 2016b). Allgemein lassen sich die Wirkeffekte von organischen Säuren auf die Bioverfügbarkeit von Elementen auf zwei Eigenschaften zurückführen: Eine Versauerung des Substrates durch Eintrag von Protonen und eine Komplexierung von Metallionen durch die Säureanionen. Für viele Metalle, wie auch Germanium, bewirkt eine Senkung des pH-Wertes im Boden eine Erhöhung der Mobilität im Boden und somit eine Erhöhung der Pflanzenverfügbarkeit (Tyler und Olsson, 2001a; Tyler und Olsson, 2001b). Für die Untersuchung des Einflusses von organischen Säuren auf die Bioverfügbarkeit von Germanium im Boden wurde sowohl der Einfluss der Zusatzstoffe auf die Elementmobilität im Boden als auch deren Auswirkung auf die Elementaufnahme in Pflanzen untersucht.

Bei den Untersuchungen zur Elementmobilisierung durch **organische Säuren** wurde dazu das Ge-Mobilisierungspotential von Citronensäure im Vergleich zu mineralischen Säuren (HNO₃) und dem künstlichen Komplexbildner DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) untersucht. Dazu wurden 2 g Boden, der auch in dem Artenscreening (s. Kapitel 2.1.3.1.1) verwendet wurde, über einen Zeitraum von 7 Tagen mit 50 ml verschiedener Lösungen eluiert. Die Bodenproben wurden mit deionisiertem Wasser, deionisiertem Wasser, das mit HNO₃ auf pH 3,6 eingestellt wurde (dies ist der gleiche pH wie

in den Eluaten mit 10 mmol/l Citronensäure), 1 mmol/l Citronensäure, 10 mmol/l Citronensäure und 1 mmol/l DTPA eluiert (3 Wdh. pro Ansatz). Nach einer Versuchsdauer von 5 Tagen wurden die Elementkonzentrationen in den Überständen mittels ICP-MS bestimmt (Abb. 6A).

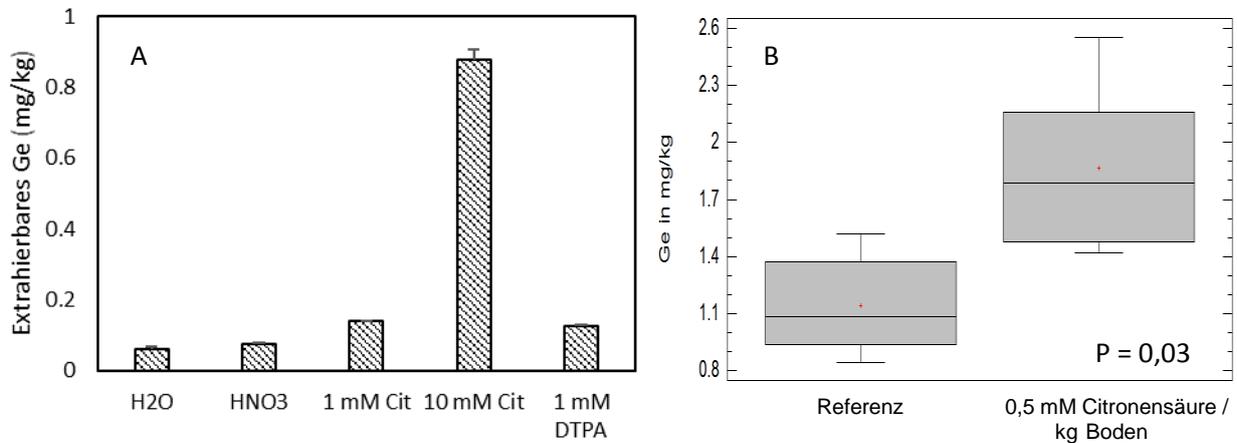


Abb. 6: Effekt von organischen Säuren auf die Bioverfügbarkeit von Ge. A) Extrahierbare Ge-Konzentration aus Boden, der mit deionisiertem Wasser (H₂O), deionisiertem Wasser mit einem mit HNO₃ eingestellten pH-Wert von 3,6 (HNO₃), 1 mmol/l Citronensäure (1 mM Cit), 10 mmol/l Citronensäure (10 mM Cit) und 1 mM DTPA (1 mM DTPA) eluiert wurde. Die Balken zeigen die Mittelwerte von 3 Wdh. plus Standardfehler. B) Effekt der Zugabe von Citronensäure auf die Ge-Konzentration in Gurke.

Eine Senkung des Boden-pH (HNO₃-Eluate) im Vergleich zur Referenz (deionisiertes Wasser) konnte in diesem Versuch nur eine geringe Erhöhung der Elementmobilität von Germanium im Boden bewirken (Abb. 6A). Bereits eine Zugabe von 1 mmol/l Citronensäure erbrachte dagegen eine signifikante Steigerung der extrahierbaren Elementkonzentration ($p < 0,05$; $n = 3$). Durch Zugabe von 10 mmol/l Citronensäure über einen Zeitraum von 5 Tagen konnten 0,87 $\mu\text{g/g}$ Ge aus der Bodenprobe extrahiert werden. Dies entspricht einer Mobilisierung von 30 % des Gesamtgehaltes an Germanium des Bodens, das somit gelöst und in eine potentiell pflanzenverfügbare Form überführt wurde. Zusätzlich wurden die Überstände der Versuchsvarianten mit Citronensäure mittels eines speziell entwickelten LC-ICP-MS Verfahrens (die Methode wurde im Rahmen einer Masterarbeit (Fischer, 2015) erarbeitet) mit einer ZIC-pHILIC-Säule (Sequant) auf eventuell vorhandene Bindungsformen von Germanium im Eluat untersucht. Als mobile Phase wurde 80 % Acetonitril und 20 % eines 40 mmol/l NH₄-Acetat / Essigsäure-Puffers (pH 6) mit einem Fluss von 0,2 ml/min verwendet. Als Ergebnis der Messungen ergaben sich in den Eluaten mit 10 mmol/l Citronensäure zwei deutliche Peaks, die durch Vergleich mit gemessenen Standardproben eindeutig dem anorganischen gelösten Germanium (GeOH₄) und einem Germanium-Citronensäure-Komplex zugeordnet werden konnten (Abb. 7), der mehr als 70 % des gesamten in Lösung befindlichen Germaniums ausmachte. Somit kristallisierte sich die bereits in einer Reihe von Versuchen zur Phytoremediation erfolgreich eingesetzte Citronensäure als viel versprechender Bodenzusatzstoff für eine Steigerung der Elementverfügbarkeit im Boden und somit einer Steigerung der Germaniumaufnahme in Pflanzen heraus. Da Germanium eine besonders hohe Affinität zu organischer Substanz besitzt (Pokrovski und Schott, 1998), nimmt die Komplexbildung mit organischen Säuren für Germanium eine Schlüsselrolle bei der Mobilisierung des Elementes in der Bodenlösung ein, was auch die hohen Elementkonzentrationen bei Zugabe von Citronensäure erklärt (Abb. 6A).

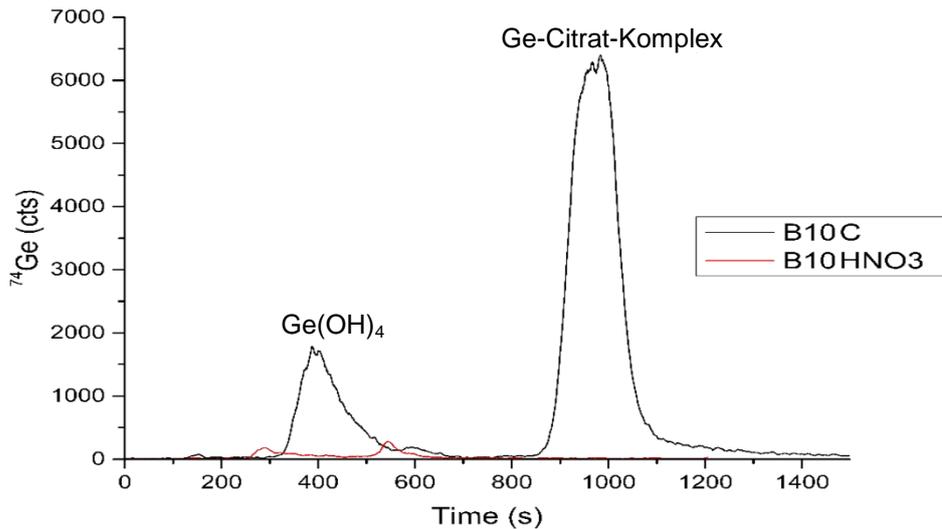


Abb. 7: Identifikation von Germaniumspezies mittels LC-ICP-MS in den Bodeneluat mit 10 mmol/l Citronensäure (B10C) und den mit HNO_3 auf pH 3,6 angesäuerten Eluat mit deionisiertem Wasser (B10HNO3). Die Abbildung zeigt das Detektorsignal für ^{74}Ge (cts = counts per seconds) gegen die Retentionszeit.

In parallel zu den Eluationsversuchen durchgeführten Gewächshausversuchen wurde der Einfluss von **Citronensäure** auf die Ge-Aufnahme in Pflanzen untersucht. Dazu wurden die acht Arten *Cucumis sativus* (Gurke), *Fagopyrum esculentum* (Buchweizen), *Helianthus annuus* (Sonnenblume), *Brassica napus* (Raps), *Panicum miliaceum* (Rispenhirse), *Zea mays* (Mais), *Avena sativa* (Hafer) und *Hordeum vulgare* (Gerste) in identischen Saaddichten unter semikontrollierten Bedingungen über einen Zeitraum von 6 Wochen kultiviert. Den Pflanzen wurden Nährlösungen mit Citronensäure (10 mmol/l) bzw. ohne Säure (Referenz) zugegeben. Insgesamt wurden 0,5 mmol Citronensäure pro kg Boden zugegeben. Nach der Wachstumszeit wurden die oberirdischen Pflanzenteile geerntet, getrocknet, die mittleren Trockenmassen pro Behandlungsvariante bestimmt und die Elementkonzentrationen mittels ICP-MS, analog zu Kapitel 2.1.3.1.1 bestimmt. Im Hinblick auf das Pflanzenwachstum und die entwickelte Biomasse in den Versuchsvarianten konnten in diesem Versuch keine signifikanten Unterschiede zwischen Referenzpflanzen und mit Citronensäure behandelten Pflanzen beobachtet werden. Dagegen konnten signifikante Effekte einer Säurezugabe auf die Konzentration von Germanium nachgewiesen werden (Tabelle 4). Der größte Effekt lag dabei in *Cucumis sativus* (Gurke) vor (Abb. 6B). In *Cucumis sativus* konnte die Ge-Konzentration durch Zugabe von Citronensäure um 61 % gegenüber den Referenzpflanzen gesteigert werden. Ebenfalls waren signifikante positive Effekte einer Säurezugabe auf die Arten *Fagopyrum esculentum* (Buchweizen), *Helianthus annuus* (Sonnenblume), *Brassica napus* (Raps) und *Zea mays* (Mais) vorhanden, nicht allerdings in den getesteten Gräsern *Panicum miliaceum* (Rispenhirse), *Avena sativa* (Hafer) und *Hordeum vulgare* (Gerste) (Tabelle 4). Diese Ergebnisse zeigten somit einen deutlichen Vorteil einer Säurebehandlung für die Phytoextraktion von Germanium mit krautigen Arten. Gräser reagierten deutlich schlechter auf eine Behandlung mit Citronensäure. In *Avena sativa* führte eine Säurezugabe zu signifikant niedrigeren Konzentrationen gegenüber den Referenzpflanzen. Ein Grund hierfür könnten die physiologischen Besonderheiten bei der Aufnahme von Germanium und Silicium sein (s. Kapitel 2.1.3.1.1), die möglicherweise eine Aufnahme von Ge-Citrat-Komplexen unterbinden und somit zu einer Benachteiligung dieser Komplexe gegenüber dem unkomplexierten $\text{Ge}(\text{OH})_4$ führen. Eine weiterführende Speziesanalytik der untersuchten Elemente im Boden-Pflanze-System und die Identifikation der Transportform von Germanium im Xylemsaft der Pflanzen könnte zur Klärung der Fragestellung beitragen, steht aber bislang noch aus.

Tabelle 4: Reaktion von ausgewählten Pflanzenarten auf die Behandlung mit Citronensäure. Alle Arten wurden auf Bodenmaterial unter identischen Bedingungen im Gewächshaus kultiviert. Über einen Versuchszeitraum von sechs Wochen wurden den Pflanzen insgesamt 0,5 mmol Citronensäure pro kg Boden zugegeben. Gezeigt wird der Effekt der Säurezugabe gegenüber einer Referenz ohne Säurezugabe. + = signifikant positiver Effekt ($p < 0,05$); o = keine signifikanten Effekte einer Säurezugabe; - = signifikant negativer Effekt einer Säurezugabe ($p < 0,05$)

Art	Reaktion
<i>C. sativus</i>	+
<i>F. esculentum</i>	+
<i>H. annuus</i>	+
<i>B. napus</i>	+
<i>P. miliaceum</i>	o
<i>Z. mays</i>	+
<i>A. sativa</i>	-
<i>H. vulgare</i>	-

2.1.3.2.1 Substratabhängigkeit der Elementakkumulation

Der Erfolg der Phytoextraktion von Germanium hängt weniger vom Gesamtgehalt an Germanium des von den Pflanzen genutzten Substrates als vielmehr von der **Bioverfügbarkeit** dieses Elementes ab. Die Bioverfügbarkeit von Elementen im Boden umfasst sowohl die Elementkonzentration in der pflanzenzugänglichen Bodenlösung als auch ihre Bindungsform. Zur Untersuchung des Einflusses von Bodeneigenschaften auf die Elementaufnahme in Pflanzen wurden in den Großlysimetern auf dem Gelände der Fa. BAUER Umwelt GmbH 6 Pflanzenarten (Tabelle 2) auf jeweils 2 unterschiedlichen Böden angebaut (schwach alkalischer Boden A und schwach saurer Boden B). Die physikochemischen Eigenschaften der Böden sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Beide Substrate wiesen identische Gesamtgehalte von Germanium auf (Tabelle 5). In beiden Böden lag das meiste Germanium (mehr als 80 %) in amorphen und kristallinen Oxiden (Fe-Mn-Oxide) und Silikaten gebunden vor (Fraktion 5 – Fraktion 6). Konzentrationen in den leicht von Pflanzen zugänglichen Fraktion 1 und Fraktion 2 machten zusammen max. 1 % des Gesamtgermaniums im Boden aus. Boden B zeichnete sich allerdings durch signifikant höhere Konzentrationen von Germanium in Fraktion 3 und somit höhere Anteile von Germanium in oxidierbaren Bodenbestandteilen (überwiegend organisches Material und Sulfide) aus (Tabelle 5). Der Anbau verschiedener Pflanzenarten auf Boden B führte für die meisten Arten, außer bei Gerste (*Hordeum vulgare*) und Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), zu einer signifikanten Steigerung der Ge-Aufnahme im Vergleich zu Boden A (Abb. 8). Größte Effekte waren hier zwar bei den untersuchten Lupinenarten festzustellen, trotzdem akkumulierten Gräser wie *Panicum miliaceum* und *Phalaris arundinacea* signifikant höhere Mengen von Germanium pro Flächeneinheit. In diesen Arten konnte durch Anbau auf Substrat B eine Aufnahmesteigerung von 56 % (*Panicum miliaceum*) und 122 % (*Phalaris arundinacea*) gegenüber Substrat A erzielt werden. Inwiefern die Effekte in diesem Versuch durch Unterschiede der pH-Werte oder eine Beteiligung von korrespondierenden Bodenfraktionen, insbesondere organisch gebundenem Germanium, ausgingen, konnte anhand des Versuchsaufbaus nicht geklärt werden. Allerdings zeigten diese Ergebnisse, dass durch kostengünstige Maßnahmen der Bodenbearbeitung wie der Optimierung von Kalkung, Pflügen

bzw. Ausbringung von organischen Düngern die Elementaufnahme in Pflanzen signifikant gesteigert werden könnte.

Tabelle 5: Gesamtkonzentration von Germanium in den verwendeten Böden und Anteile von Germanium in sechs operational definierten Bodenfraktionen als Ergebnis einer Sequentiellen Extraktion (nach Kurtz et al., 2002). Die Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion sind als prozentuale Anteile an der Gesamtkonzentration angegeben. Fraktion 1 = mobil/austauschbares Ge; Fraktion 2 = säurelösliches Ge; Fraktion 3 = Ge in oxidierbaren Bestandteilen; Fraktion 4 = amorphe Oxide; Fraktion 5 = kristalline Oxide). Fraktion 6 = Residualfraktion berechnet als Differenz aus Gesamtkonzentration und Fraktion 1–5.

		Boden A	Boden B
Gesamtkonzentration	$\mu\text{g g}^{-1}$	1.5	1.6
Fraktion I		0.2	0.2
Fraktion II		0.8	0.5
Fraktion III	%	0.5	1.5
Fraktion IV		9.5	2.8
Fraktion V		8.3	3.2
Fraktion VI		80.6	91.8

Tabelle 6: Biomasseerträge der untersuchten Pflanzenarten bei Anbau auf dem schwach alkalischen Boden A und dem schwach sauren Boden B (Mittelwerte \pm Standardfehler). Signifikante Unterschiede zwischen Biomasseerträgen auf den Substraten wurden durch t-Tests identifiziert.

Species	Boden A	Boden B	df	t	p
<i>Hordeum vulgare</i>	255 \pm 24	225 \pm 22	10	0.85	0.38
<i>Phalaris arundinacea</i>	420 \pm 60	644 \pm 89	9	4.28	0.07
<i>Lupinus albus</i>	476 \pm 10	491 \pm 31	9	0.63	0.45
<i>Lupinus angustifolius</i>	369 \pm 61	230 \pm 39	8	3.96	0.09
<i>Fagopyrum esculentum</i>	415 \pm 54	385 \pm 53	7	0.16	0.70
<i>Panicum miliaceum</i>	385 \pm 21	344 \pm 71	11	0.52	0.49
<i>Brassica napus</i> ¹	546 \pm 42	-			
<i>Zea mays</i> ¹	648 \pm 60	-			
<i>Avena sativa</i> ¹	366 \pm 53	-			

¹Pflanzen nur auf Substrat A kultiviert

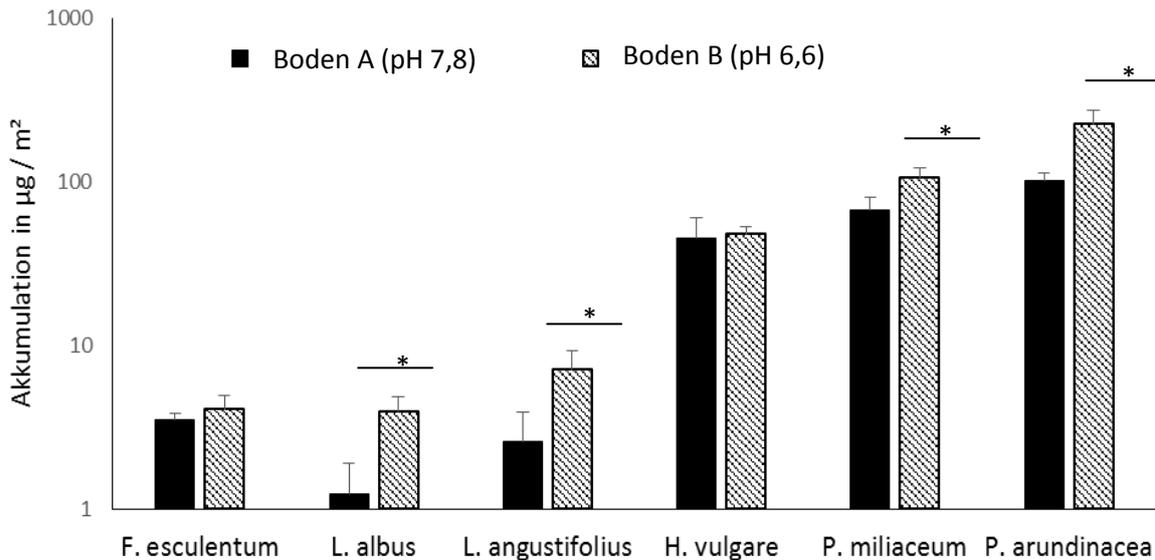


Abb. 8: Akkumulation von Germanium in oberirdischen Pflanzenteilen von Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*), Weißer Lupine (*Lupinus albus*), Blauer Lupine (*Lupinus angustifolius*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Rispenhirse (*Panicum miliaceum*) und Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) kultiviert auf Böden mit unterschiedlichen pH-Werten und Ge-Bindungsformen (Boden A, pH = 7,8 bzw. Boden B, pH = 6,6)

2.1.4 Analytische Nachweisverfahren für Germanium

2.1.4.1 Analytische Nachweisverfahren für verschiedene Bindungen von Germanium in Pflanzengewebe

Autoren: Ute Heinemann (AG Biologie/Ökologie), Silke Tesch (Institut für Analytische Chemie)

Um Informationen zu möglichen Bindungsformen und deren Gehalte (Spezies) in Pflanzenmaterial zu bekommen, wurde als Analyseverfahren die **elektrothermische Verdampfung (ETV)** gekoppelt mit der ICP-Atomemissionspektroskopie gewählt. Bei der elektrothermischen Verdampfung erfolgt die Freisetzung unterschiedlicher Bindungsformen des Germaniums in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Detektion weiterer relevanter Elemente, wie z.B. Silicium oder Schwefel liefert, wenn diese zeitgleich mit Germanium freigesetzt werden, Hinweise auf die Art der Bindungsform (organisch, sulfidisch, silikatisch etc.). Eine silikatische Bindungsform sollte vor allem in Gräsern auftreten, weshalb Blätter der beiden Germaniumakkumulanten Rohrglanzgras (*Phalaris arundinaceae*) und Schilf (*Phragmites australis*) untersucht wurden.

Die Germanium-Peaks (rot) in Abb. 9 zeigen, dass Germanium bei unterschiedlichen Temperaturen (z.B. bei ca. 600 °C, 700 °C, 900 °C und 1200 °C) aus der Pflanzenmatrix freigesetzt wird, was das Vorhandensein verschiedener Bindungsformen/Spezies nahelegt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass ein Großteil des Germaniums bereits unterhalb 1000 °C und zusammen mit dem Element Schwefel freigesetzt wird, was die Anwesenheit von organischen Spezies assoziiert. Der vierte Ge-Peak (bei ca. 1200 °C) könnte dagegen zur silikatisch gebundenen Ge-Fraktion gehören.

Des Weiteren wurden die transienten Signale für Germanium von Schilf-Blättern mit absteigendem Germaniumgehalt analysiert. Der in Abb. 10 mit einem Pfeil markierte Peak Nr. 3 tritt ausschließlich (oder erst) bei den beiden höchsten Germanium-Konzentrationen (869,6 $\text{mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TM}}$ und 1100,2 $\text{mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TM}}$ in Schilfblättern) auf. Die Vielzahl der Peaks im Timescan deutet auf verschiedene Spezies hin, die Speziation scheint auch vom Gesamtgermaniumgehalt abzuhängen. Für die beiden Proben

mit Gehalten um $45 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TM}}$ konnte mit dieser Methode kein deutliches Signal mehr gemessen werden. Dies ist insofern negativ zu bewerten, als dass die Germaniumgehalte in natürlich gewachsenen nativen Pflanzen in deutlich geringeren Bereichen zu erwarten sind und gerade in diesem Fall eine Aufklärung der Bindungsverhältnisse interessant ist.

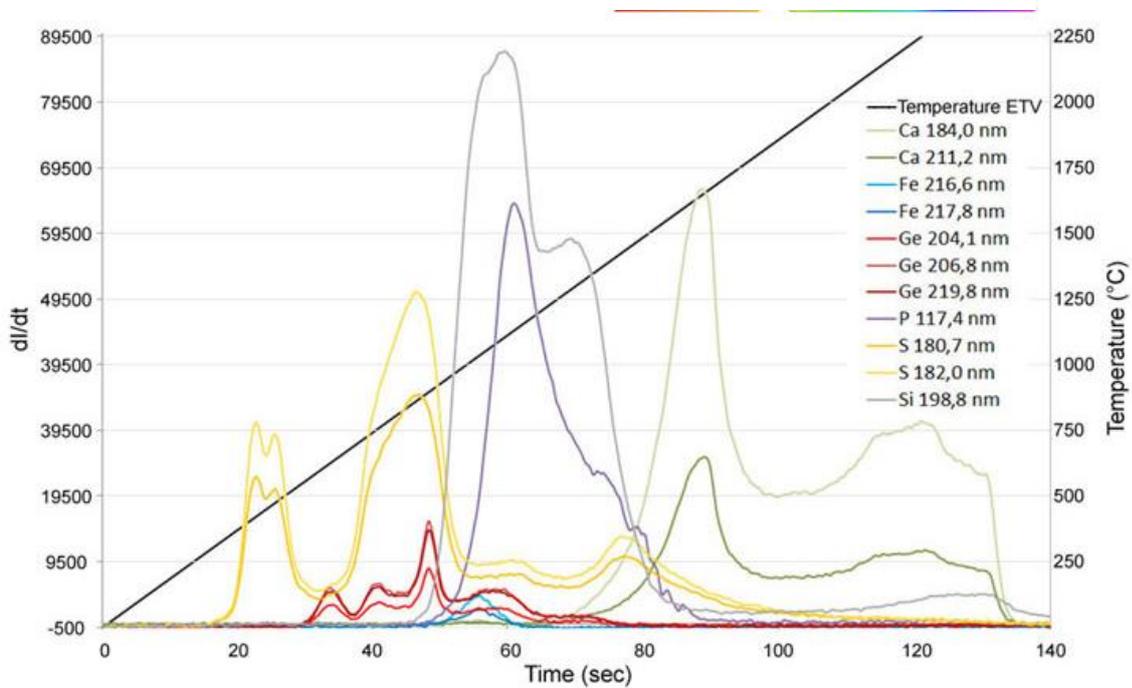


Abb. 9: ETV-Timescan einer Probe mit Blättern von Schilf (*Phragmites australis*) ($1100,2 \text{ mg}_{\text{Ge}}/\text{kg}_{\text{TM}}$)

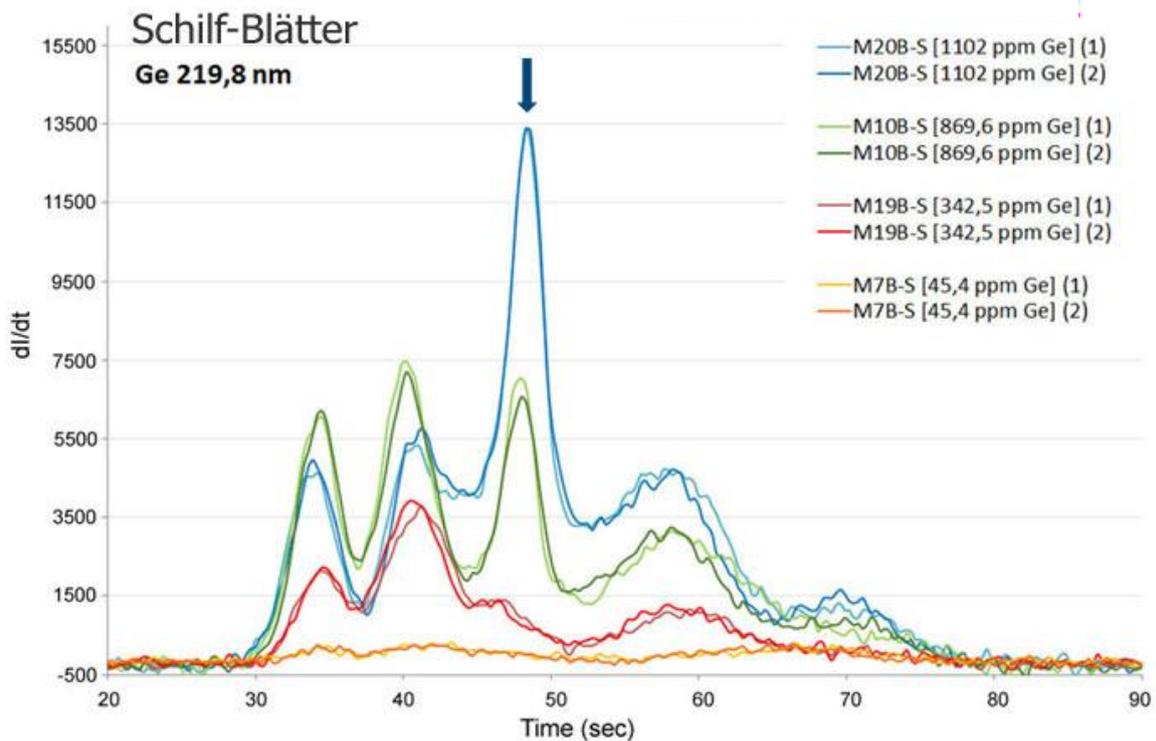


Abb. 10: ETV-Timescan für Germanium in Schilf-Blättern (*Phragmites australis*) mit unterschiedlichen Ge-Gehalten

2.1.4.2 Direkte Bestimmung von Germanium mittels GF-AAS

Autoren: Ute Heinemann (AG Biologie/Ökologie), Silke Tesch (Institut für Analytische Chemie), Norbert Schreiter (Institut für Technische Chemie)

Zur direkten Bestimmung von Germanium in pflanzlichem Gewebe wurde eine Methode mittels **Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)** entwickelt. Die indirekte Analyse von Pflanzenmaterial über Aufschlusslösungen mittels GF-AAS ist in der Literatur beschrieben (z.B. McMahon et al., 2006; Haug und Ju, 1990; Zu et al., 2014). Zur direkten Feststoffanalyse von Spurenelementen in Pflanzenmaterial mittels GF-AAS jedoch gibt es wenige Publikationen, für Germanium gar keine. Dabei wäre eine Analyse mittels GF-AAS von Vorteil, da der nasschemische Aufschluss umgangen werden kann.

Ziel der durchgeführten Methodenentwicklung war es, Germanium im Bereich von kleiner 3 mg/kg, was den im Rahmen der Projektversuche nachgewiesenen erzielbaren Germanium-Gehalten in den Pflanzen entspricht (vgl. Kap. 2.1.3.1.1), sicher und reproduzierbar quantitativ und direkt im Feststoff bestimmen zu können. Da man bei der GF-AAS mit Kleinstwaagen im Bereich von 0,1–0,2 mg Feststoff arbeitet, wurden die untersuchten Proben sehr fein gemahlen (Median der Partikelgrößenverteilung = 9 µm), um die notwendige Homogenität der Proben zu gewährleisten. Die Einwaage erfolgte in ein Graphitschiffchen, welches anschließend im Graphitrohrföfen über ein proben- und elementangepasstes Temperatur-Zeit-Programm aufgeheizt wurde. Das Programm umfasst die drei Schritte Trocknung, Pyrolyse und Atomisierung, die es zu optimieren galt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Die drei Schritte des Temperatur-Zeit-Programms der GF-AAS

Schritt	Temperaturbereich	Ziel der Optimierung
Trocknung	100–350 °C	Trocknung der Probe, vollständige Verdampfung von Lösungsmitteln und Kristallwasser unter Vermeidung von Schäumen und Spritzen
Pyrolyse	350–2000 °C	Im Idealfall vollständige Veraschung und Verdampfung der Matrix (organische Bestandteile, Begleitelemente) ohne Analytverlust zur Reduzierung von Matrixeffekten und Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit
Atomisierung	800–2700 °C	Im Idealfall störungsfreie und vollständige Atomisierung der Analytverbindung zur Bestimmung im Absorptionsvolumen

Da Germanium schon während der Pyrolysephase zu vorzeitigem Verflüchtigen neigt (z.B. als GeO) und mit dem Argon-Gasstrom ausgetrieben wird, ist bei der Feststoff-GF-AAS von Germanium der Einsatz eines **chemischen Modifiers** notwendig. Aus Abb. 9 geht hervor, dass Germanium aus dem Pflanzenmaterial bereits bei Temperaturen von ca. 500 °C freigesetzt wird. Ziel des chemischen Modifiers ist es, Germanium so zu binden, dass höhere Temperaturen zur Pyrolyse möglich werden und damit Matrixeffekte reduziert werden können. Gleichzeitig muss das Germanium aus der gebildeten Verbindung während der Atomisierung wieder vollständig freigegeben werden können, damit das Analytsignal nicht beeinträchtigt wird. Ein in zahlreichen Publikationsschriften erprobter Modifier für Germanium ist der Pd-/Mg-Modifier (Haug und Ju, 1990; Schleich und Henze, 1990), dessen Konzentration hinsichtlich des Analytsignales ebenfalls optimiert wurde.

Zusätzlich wurde dem Modifier 0,5 % Triton X zugesetzt. Die Zugabe von Triton X (nichtionisches Tensid) dient zur Reduzierung der Grenzflächenspannung und damit einer besseren Benetzung des Feststoffes, da dieser sonst dazu neigt, auf dem zudosiertem Modifiertropfen aufzuschwimmen.

Die optimierten Bedingungen für die GF-AAS sind:

- Modifier: 20 µl 0,2% Pd(NO₃)₂/0,1% Mg(NO₃)₂ + 0,5% Triton X
- Pyrolysetemperatur: 1500 °C
- Pyrolysedauer: 30 s
- Atomisierungstemperatur: 2550 °C

Um Germanium quantitativ bestimmen zu können, ist es nötig, eine **Kalibrierung** des Systems mit Proben bekannten Ge-Gehaltes durchzuführen. Leider standen keine Ge-haltigen zertifizierten Referenzproben (Pflanzenmaterial) zur Verfügung. Aufgrund dessen wurde eine Referenzmethode, in diesem Fall die ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss, welche standardmäßig vom Institut für Biowissenschaften zur Analyse der Ge-Gehalte in den Pflanzen eingesetzt wurde (s. Kap. 2.1.3.1.1), verwendet. Es wurde getestet, ob zwischen dem Analytsignal (integrierte Absorption) der GF-AAS und den mittels ICP-MS bestimmten Ge-Gehalten in den untersuchten Proben ein linearer Zusammenhang besteht, welcher die Grundlage einer möglichen Kalibration sein kann. Dazu wurden 10 Proben von unterschiedlichen Pflanzen (oberirdische Biomasse von Raps, Gerste und Rohrglanzgras) mit Ge-Gehalten zwischen 0,55 und 18,21 mg/kg_{TS} jeweils in Dreifachbestimmung gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen (Abb. 11, links) zeigen einen sehr guten linearen Zusammenhang ($r = 0,9989$; $p < 0,001$; $n = 11$) zwischen GF-AAS und Referenzmethode über einen großen Konzentrationsbereich. Dieser lineare Zusammenhang besteht auch für eine Konzentration von bis zu 3 mg Ge/kg (Abb. 11, rechts), die potentiell in Pflanzen zu erwarten ist (s. Kap. 2.1.3.1.1). Eine Kalibrierung über Feststoffe (Pflanzenmaterial) mit bekanntem Germaniumgehalt ist also möglich. Die relative Standardabweichung ($n = 3$) als Maß für die Reproduzierbarkeit lag bis auf wenige Ausnahmen in einem für eine Feststoffmethode akzeptablen Bereich von unter 10 % (Abb. 12).

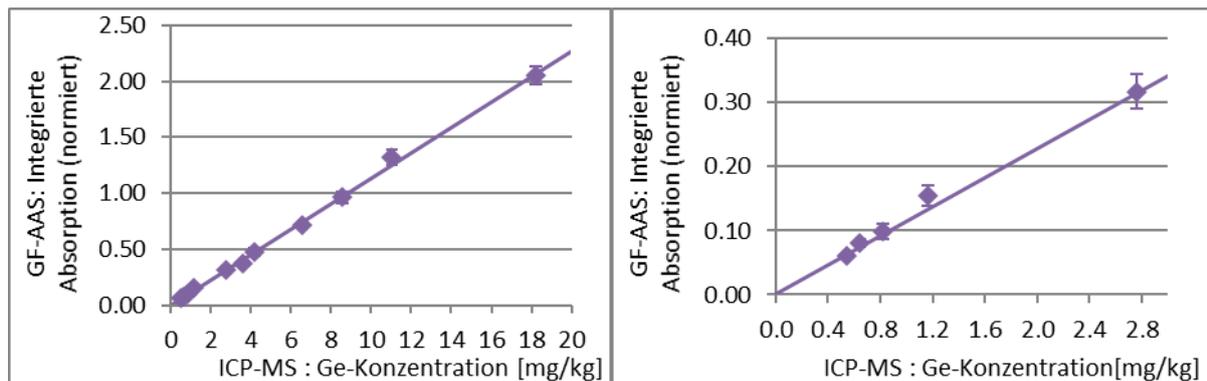


Abb. 11: Zusammenhang zwischen integrierter Absorption (GF-AAS) und Ge-Konzentration in der Pflanze (ICP-MS) im Bereich von 0,55–18,21 mg_{Ge}/kg_{TS} (links) und im Bereich von 0,55–2,79 mg_{Ge}/kg_{TS} (rechts)

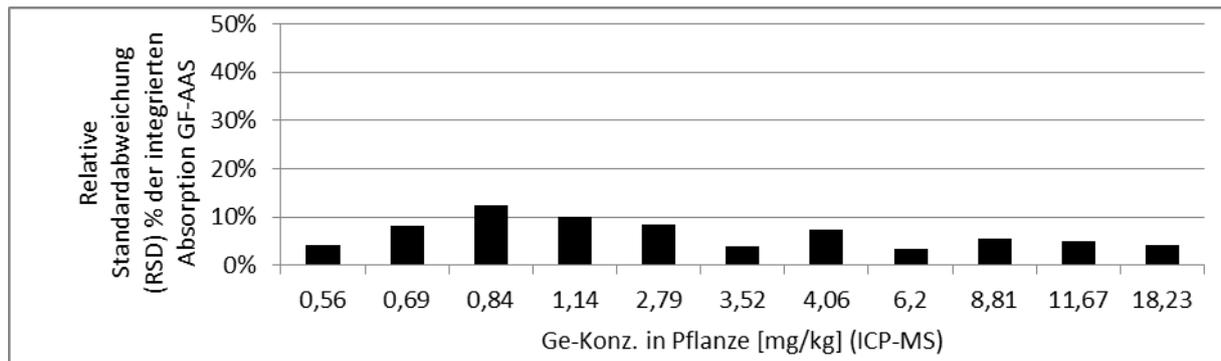


Abb. 12: Relative Standardabweichung (%RSD) als Maß für die Reproduzierbarkeit

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die GF-AAS für die direkte Messung von Germaniumkonzentrationen in Pflanzenmaterial gut geeignet ist.

2.1.5 Entwicklung integrierter Verfahren zur Verwertung von Germaniumakkumulanten

Autoren: Ines Aubel, Norbert Schreiter, Ramona Tröbs, Martin Bertau (Institut für Technische Chemie)

Die Entwicklung eines integrierten Verfahrens zur vollständigen Verwertung von Germaniumakkumulanten hinsichtlich der Gewinnung von Germanium, Biogas, Mineralstoffen und Wärmeenergie hatte folgende zwei Zielstellungen:

- Entwicklung eines biologischen (fermentativen) Aufschlussverfahrens mit den Zielen maximaler Biogaserzeugung sowie Germaniumfreisetzung in die wässrige Phase;
- Entwicklung eines Verfahrens zur Germaniumextraktion aus Biomasselysaten (Gärreste, Gülle) und nachfolgender Mineralstoffverwertung für die Düngemittelproduktion.

2.1.5.1 Biomasseaufschluss

Die Germaniumgewinnung aus Biomassen bezog sich vornehmlich auf die Mobilisierung von Germanium aus oberirdischem Pflanzenmaterial. Dabei wurden der Einfluss klassischer Lagerungsmethoden sowie die folgenden unterschiedlichen Biomassebehandlungsmethoden untersucht:

- Silieren
- enzymatische Hydrolyse
- Aufschluss
- Behandlung mit mineralischen Säuren und Basen.

Da die Behandlungsmethoden die Pflanzenstrukturen unterschiedlich angreifen, lag der Fokus der Untersuchungen auf der Fragestellung, ob es zur Anreicherung von Germanium im Feststoff oder der Flüssigphase kommt.

2.1.5.1.1 Silieren

Um eine kontinuierliche Biogaserzeugung über die Ernteperiode sicherzustellen, muss die Biomasse lagerfähig gemacht werden. Typischerweise werden die Pflanzen zerkleinert, gepresst und unter Luftabschluss als Silage gelagert. Die mikrobiell gebildete Milchsäure führt zur Versauerung des Materials (bis pH 3–4) und somit zur Stabilisierung des Pflanzenmaterials. Im Rahmen der

Versauerungsreaktion wird Gärstoff gebildet, der auf einen möglichen Germaniumaustrag aus der Biomasse untersucht wurde. Siliert wurden Pflanzenmaterialien aus Hirschfeld: Raps (*Brassica napus* – 0,02 mg/kg_{TS} Ge), Hafer (*Avena sativa* – 0,2 mg/kg_{TS} Ge) und Gerste (*Hordeum vulgare* – 0,14 mg/kg_{TS} Ge). Der Germaniumgehalt der flüssigen sowie festen Phase wurde mittels GF-AAS bzw. ICP-MS bestimmt. In keiner der angesetzten Silagen konnte nach 3 Monaten in der flüssigen Phase (Gärstoff) Germanium nachgewiesen werden. Ein Germaniumverlust durch den Gärstoffaustritt konnte somit unter den untersuchten Bedingungen ausgeschlossen werden.

2.1.5.1.2 Fermentativer Aufschluss

Analysen zur möglichen Mobilisierung von Germanium durch die Biogasfermentation wurden im Labor mit Hilfe eines Ankom-Gasproduktionssystems, sowie eines Infors-Feststofffermenters durchgeführt. Im Rahmen der ersten Untersuchungen stand die Aufklärung der Ge-Verteilung (Feststoff, flüssige Phase) während der Fermentation im Mittelpunkt. Abb. 13 zeigt die Veränderung der Ge-Verteilung innerhalb einer semikontinuierlichen Fermentation (Impfsubstrat: Gärrest Biogasanlage-Lichtenberg; Substrat: Hafer (*Avena sativa*) – 10,8 mg/kg_{TS} Ge).

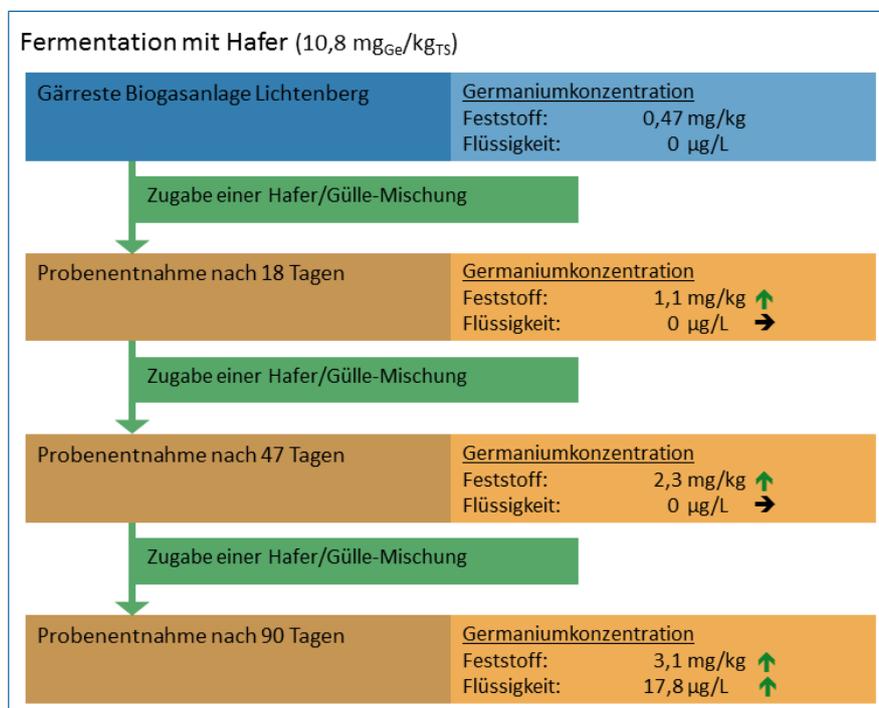


Abb. 13: Veränderung der Germaniumkonzentration und -verteilung während einer semikontinuierlichen Fermentation.

Durch die semikontinuierliche Prozessführung konnte das Impfsubstrat an die Verwertung der Ge-Akkumulanten angepasst werden. Mit fortschreitender Reaktionsdauer verschob sich das Verhältnis zwischen Impfsubstrat und germaniumhaltiger Biomasse zum Ge-Substrat. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass Germanium durch die Biogasproduktion zwar in die flüssige Phase überführt werden kann, jedoch ein großer Anteil von bis zu 70 % im Feststoff verbleibt. In der Technik wird außerdem die durchschnittliche Verweilzeit nicht auf die vollständige Zersetzung der Biomasse (Verflüssigung), sondern auf eine möglichst effiziente Gasausbeute optimiert, wodurch eine weitere Optimierung zur vollständigen Mobilisierung von Germanium entgegen der wirtschaftlichen Betriebsweise steht.

Ergänzende Batchversuche (1 L-Maßstab) mit Hafer und Hirse am Institut für Technische Chemie und die kontinuierliche Monovergärung von Rohrglanzgras (RGG) (1 m³-Maßstab) durch den Projektpartner MT-Energie zeigen ebenfalls die Delokalisierung von Germanium (Tabelle 8). Bei den Monovergärungen (MT-Proben) von RGG wurde eine Faulraumbelastung von 1,5 oTS/(m³ × d) gefahren, die nicht über 2 Wochen hinaus aufrecht gehalten werden konnte. Das ligninhaltige Pflanzenmaterial bildete nicht einrührbare Schwimmschichten, die einen Fütterungsstopp zur Folge hatten. Die Umstellung auf eine Mischfütterung mit Raps und Rohrglanzgras brachten wieder stabile Fermentationsbedingungen (s. auch Kap. 2.1.6).

Tabelle 8: Germaniumkonzentration in der festen und flüssigen Phase nach Biogasfermentation, VDI 4630, Probenanalyse: Zentrifugation 10.000 rpm, 10 min, GF-AAS/ICP-MS. RGG = Rohrglanzgras, MT-Tag x = Biogasfermentation mit RGG bzw. x = 40 RGG

	Feststoff [mg/kg]	Feststoff [g]	Flüssigkeit [µg/L]	Flüssigkeit [g]
Hafer	3,26	16,3	51	35,7
Hirse	3,27	10,2	32	42,5
MT-RGG	0,57		-	
MT-Tag 1	0,49		36	
MT-Tag 7	0,45		41	
MT-Tag 40	0,52		36	

Wie Abb. 13 und Tabelle 8 belegen, gelingt es nicht mit der herkömmlichen Prozessführung der Biogasproduktion, Germanium selektiv in einer Phase (Feststoff oder Flüssigphase) des Fermentationsgemisches anzureichern. Eine eventuelle Bindung von Germanium an den Feststoff nach der Fermentation wurde im Rahmen der Fest-Flüssig-Separation von Gärresten untersucht (Kap. 2.1.5.2).

Neben der Gasausbeute und der Germaniumverteilung wurde in Zusammenarbeit mit MT-Energie der Einfluss des Halbmetalls Germanium auf das mikrobielle Konsortium mittels regelmäßiger Laboranalysen untersucht, um im Anschluss gegebenenfalls einen biologischen Ge-Grenzwert festzulegen. Dazu wurde im kleinen und halbtechnischen Maßstab die bereits gut untersuchte Maisvergärung genutzt, um über eine kontinuierlich steigende Zugabe von Germaniumdioxid eine mögliche Hemmung des mikrobiellen Konsortiums nachzuweisen (s. Kap. 2.1.6.3).

2.1.5.1.3 Enzymatische Hydrolyse

Im Rahmen des Projektes wurde eine mögliche Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute bei der Biogasproduktion sowie eine mögliche Fraktionierung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten und germaniumhaltigen Feststoffen durch eine vorgeschaltete enzymatische Hydrolyse mit Cellulasen untersucht. Die germaniumakkumulierenden Gräser zeigen aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften verringerte Biogasausbeuten im Vergleich zu Energiepflanzen wie Mais (s. Kap.2.1.6). Des Weiteren erfolgt durch die Fermentation eine unerwünschte Delokalisierung des Germaniums (s. Kap. 2.1.5.1.2). Durch die Behandlung von Sumpfreitgras (0,45 mg/kg_{TS} Ge) mit dem Cellulasekomplex aus *Penicillium verruculosum* im Feststofffermenter (8 Tage; 50 °C; Leitungswasser; pH 5,0 eingestellt mit HCl; 25 IU/g_(TS)) konnten ca. 6 % der Holocellulose in Form von Mono- und Disacchariden freigesetzt werden. Durch die enzymatische Hydrolyse konnte die Germaniummobilisierung in die Flüssigphase jedoch nicht entscheidend verbessert werden. Demzufolge ist, wie bei der Biogasfermentation, Germanium in einem ungünstigen Verhältnis in der Flüssigphase sowie im Feststoff verteilt, was eine Abtrennung von z.B. einem germaniumreichen Feststoff und einer

germaniumfreien zuckerhaltigen Lösung nicht möglich macht. Die gewonnenen Fraktionen der enzymatischen Hydrolyse wurden als Substrate für die Biogasproduktion eingesetzt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die enzymatische Hydrolyse einen positiven Effekt auf die Vergärung hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute hat. Die in der Hydrolyse freigesetzten Zucker ermöglichen eine schnellere Gasentwicklung, die im Rahmen einer fermentativen Germaniumfreisetzung eine Verringerung der Verweilzeiten bei gleichzeitig steigender Raum-Zeit-Ausbeute ermöglichen sollten (Abb. 14).

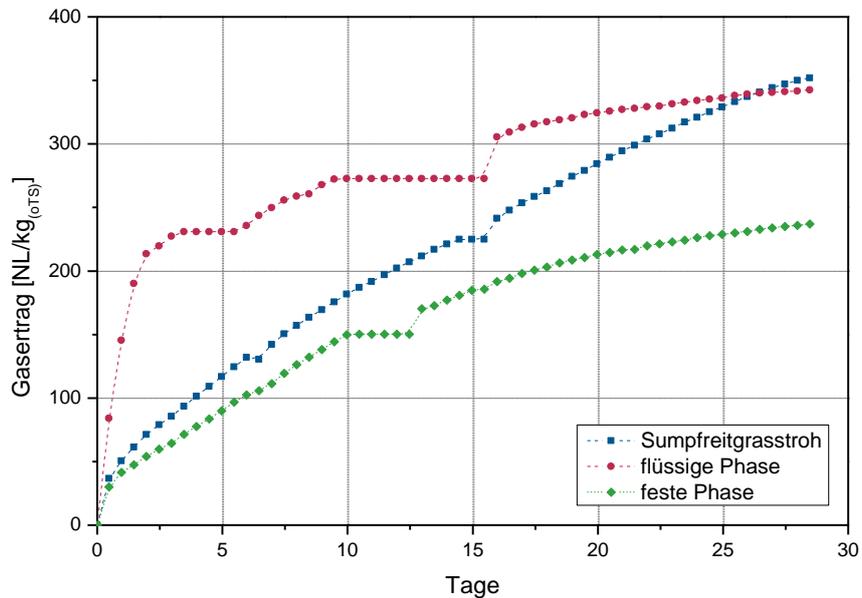


Abb. 14: Gegenüberstellung der erzielten Gaserträge aus Stroh von Sumpfreitgras (*Calamagrostis canescens*) sowie der flüssigen und festen Phase nach der enzymatischen Hydrolyse von Sumpfreitgras.

2.1.5.1.4 Chemische Behandlung mit mineralischen Säuren und Basen

Da innerhalb der Biogasfermentation hinreichend hohe Gaserträge (bei Monovergärung) und eine unzureichende Germaniummobilisierung beobachtet wurden, wurden Alternativen wie die chemische Vorbehandlung der Biomasse in Betracht gezogen. Als Aufschlussmedien wurden Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) sowie Basen (Natriumhydroxid) genutzt. Durch die chemische Vorbehandlung wurde eine ausreichend hohe Ge-Mobilisierung sowie eine Steigerung der Biogasausbeute durch beispielsweise den Abbau des hohen Ligninanteils in den Gras- und Schilfarten (z.B. Sumpf-/Rohrglanzgras) erwartet.

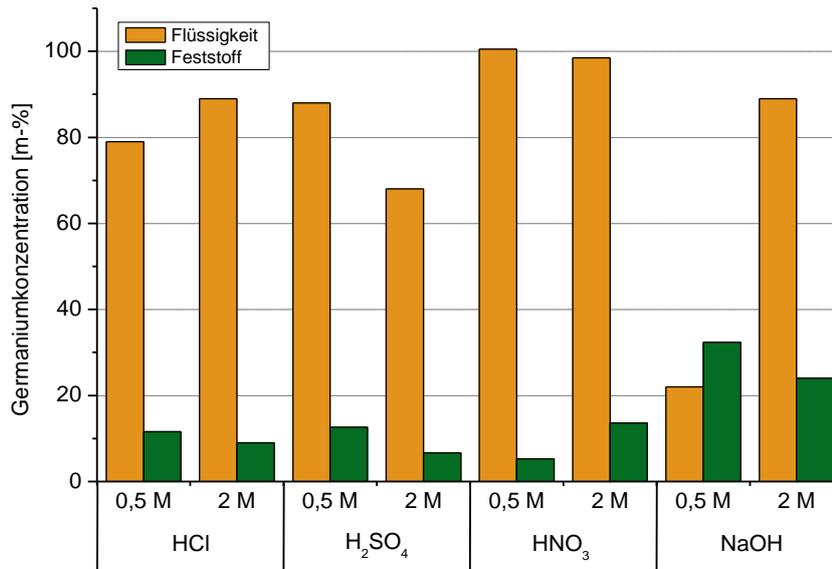


Abb. 15: Einfluss der Vorbehandlungsmethode auf die Germaniumverteilung in der flüssigen und festen Fraktion; Vergleich unterschiedlicher Laugungsmedien und –konzentrationen bei der Haferlaugung

Mit geeigneten Methoden konnten dabei mehr als 90 Masseprozent des Germaniums aus dem untersuchten Pflanzenmaterial mobilisiert werden (Abb. 15). Die entstehenden Prozesslösungen enthalten etwa 1 mg/L Germanium und können somit direkt in weitere Prozessstufen zur Konzentrierung bzw. Germaniumabtrennung überführt werden. Um eine ganzheitliche Verwertung der Pflanzenmaterialien sicherzustellen, wurden die enzymatische Hydrolysierbarkeit und die fermentative Biogasproduktion der Substrate untersucht (enzymatische Hydrolyse 24 h, Biogasfermentation 28 d). Die Verzuckerung wurde mit dem Cellulasekomplex von *Penicillium verruculosum* durchgeführt (Citratpuffer 50 mM; pH 5,0; T = 50 °C; 15 IU/g_{TS}).

Dabei haben die chemischen Vorbehandlungen unterschiedlich starke Einflüsse auf die Verzuckerung von Hafer (*Avena sativa*) und Sumpfreitgras (*Calamagrostis canescens*). Während beim Hafer keine signifikanten Einflüsse durch die Vorbehandlung auf die Hydrolyse nachzuweisen sind, zeigen sich erhebliche Einflüsse bei der Behandlung von Sumpfreitgras (Abb. 16). So konnte durch die Behandlung mit NaOH, dem NP-Verfahren (Natural-Pulping) oder HNO₃ neben der Germaniumabtrennung auch eine bessere Hydrolysierbarkeit der Biomasse erzielt werden.

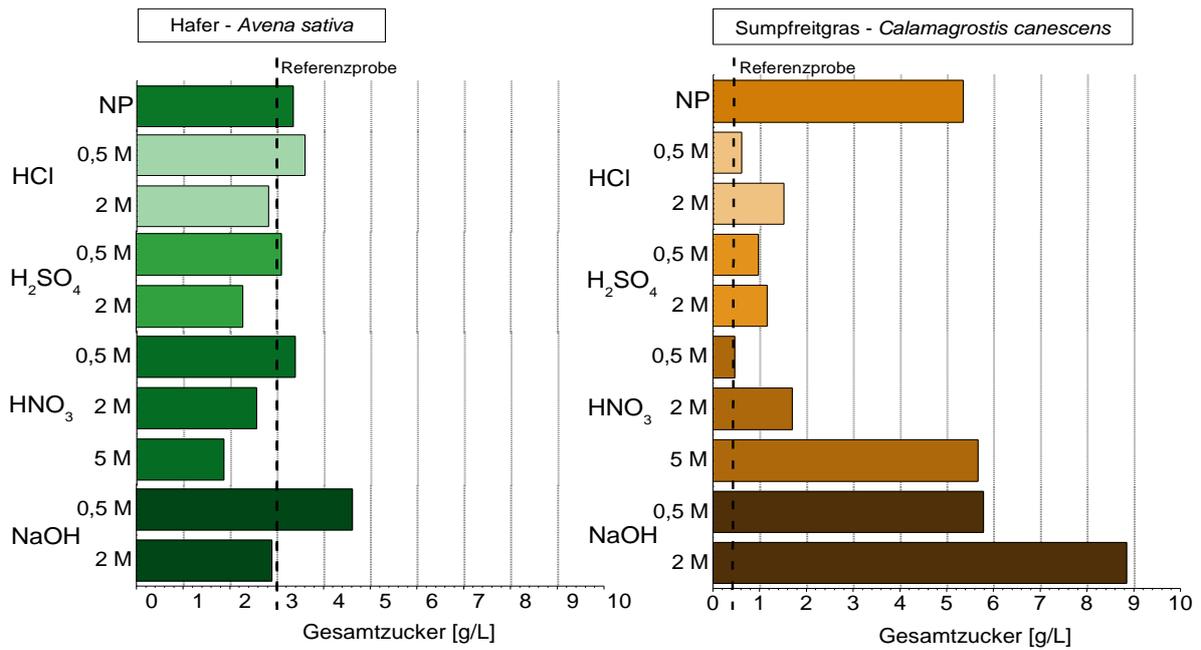


Abb. 16: Einfluss der Vorbehandlung (NP: natural pulping; verschiedene Säuren und Laugen) auf die Verzuckerung der Biomasse am Beispiel von Hafer (*Avena sativa*) und Sumpfreitgras (*Calamagrostis canescens*)

In den Biogasbildungsuntersuchungen erzielten alle potenziellen Germaniumakkumulanten eine gute Biogasausbeute von 400–600 NL/kg. Im Vergleich von unbehandeltem Rohrglanzgras und chemisch behandeltem Substrat konnten in den Flaschentests nach VDI 4630 keine bemerkenswerten Unterschiede in den Biogasausbeuten festgestellt werden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Biogasertrag verschiedener Substrate von potenziellen Germaniumakkumulanten und chemisch behandeltem Rohrglanzgras (RGG) mit Gärrest aus Oberbobritzsch als Impfsubstrat, 38 °C über 28 Tage Versuchsdauer

Substrat	Biogasertrag [NL/kg _{OTS}]
RGG-Gewächshaus	512
Hafer-Gewächshaus	654
Hirse-Gewächshaus	459
RGG-Hirschfeld	535
Raps-Hirschfeld	598
Gerste-Hirschfeld	575
Behandeltes RGG	
HCl	521
HNO ₃	478
NaOH	519

Der Einsatz des Laugungsmediums hat zum einen Einfluss auf die Germaniummobilisierung und ist zum anderen von großer Bedeutung für Konzentrations- und Reinigungsverfahren innerhalb der nachfolgenden Prozessstufen. So werden zum Beispiel durch die Laugung von Rohrglanzgras mit 0,5 M Salpetersäure neben den mobilisierten Elementen (Fe, Al, Ge etc.) auch erhebliche Konzentrationen organischer Verbindungen (TOC 4,89 g/L) freigesetzt. Durch die Aufzeichnung von IR-Spektren eingeeengter Laugungslösungen (Abb. 17) konnten zahlreiche funktionelle Gruppen

identifiziert werden, die auf das Vorhandensein von Fulvo- bzw. Huminsäuren zurückzuführen sind (Wildenhain, 1969).

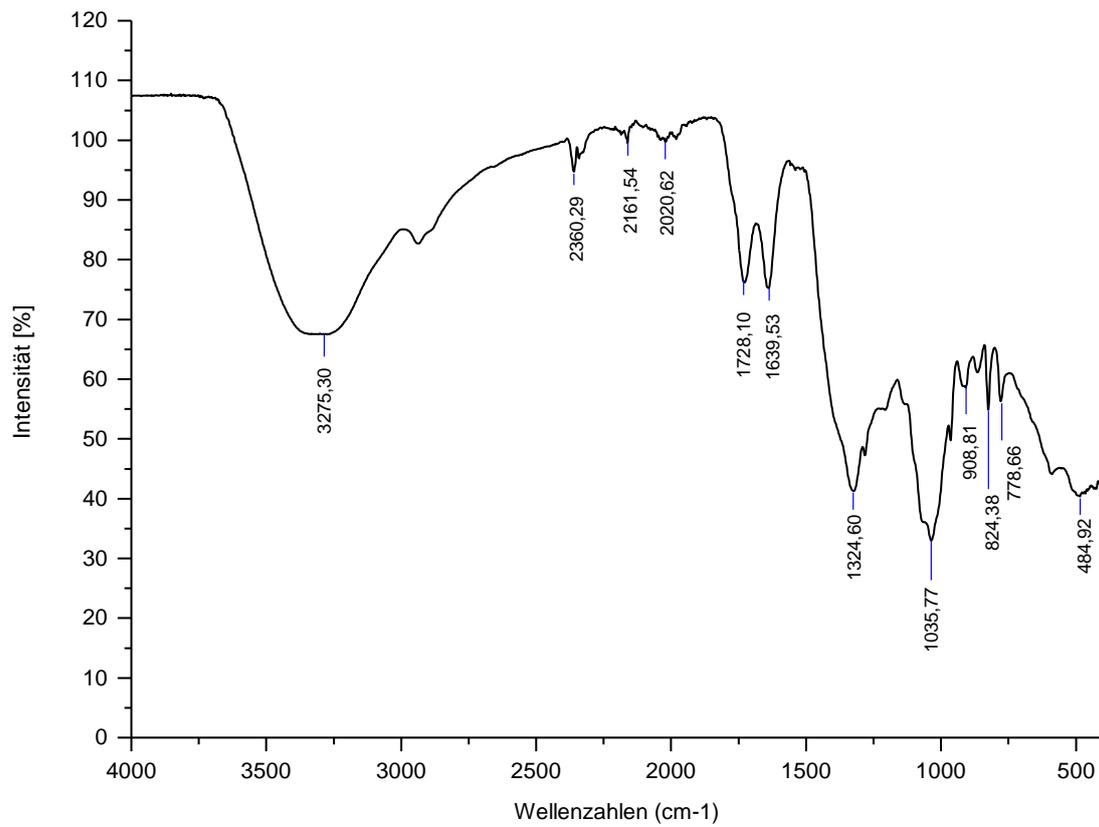


Abb. 17: IR-Spektrum des festen Rückstandes einer bis zur Trockene eingengten salpetersauren Laugungslösung von Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*)

Diese Verbindungsklassen bieten zahlreiche elektronenreiche Molekülfragmente, welche sich als Koordinationsstellen für die Komplexierung von Germanium eignen. Deutlich ausgeprägt sind die assoziierten OH-Gruppen bei 3275 cm⁻¹. Weiterhin sind Carbonylbanden bei ca. 1.700 cm⁻¹ zu erkennen. Hinzu kommen die C-O-Valenzschwingungen bei ca. 1035 cm⁻¹, welche auf Ether sowie primäre bzw. sekundäre Alkohole hindeuten. Aufgrund der vielen elektronenreichen Gruppen in der Laugungslösung kann eine Komplexierung des Germaniums nicht ausgeschlossen werden, was bei der Auslegung der folgenden Behandlungsstufen zu berücksichtigen war.

2.1.5.2 Germanium-Vorkommen und Verteilung in biogenen Stoffen (Gülleanlagen und Biomasselysaten)

Bei der Anpflanzung geeigneter Germaniumakkumulanten hängt die Ge-Aufnahme stark vom Bodensubstrat ab (Kap. 2.1.3.1.2 und 2.1.3.2.1). Dabei sind regional bedingte geologische Unterschiede und der aktuelle Bewirtschaftungszustand der Bodenflächen von entscheidender Bedeutung. Neben den Anreicherungsuntersuchungen der AG Biologie/Ökologie wurden Input- und Outputstoffe von bestehenden Biogasanlagen auf deren vorhandenen Germaniumgehalt untersucht (Abb. 18).

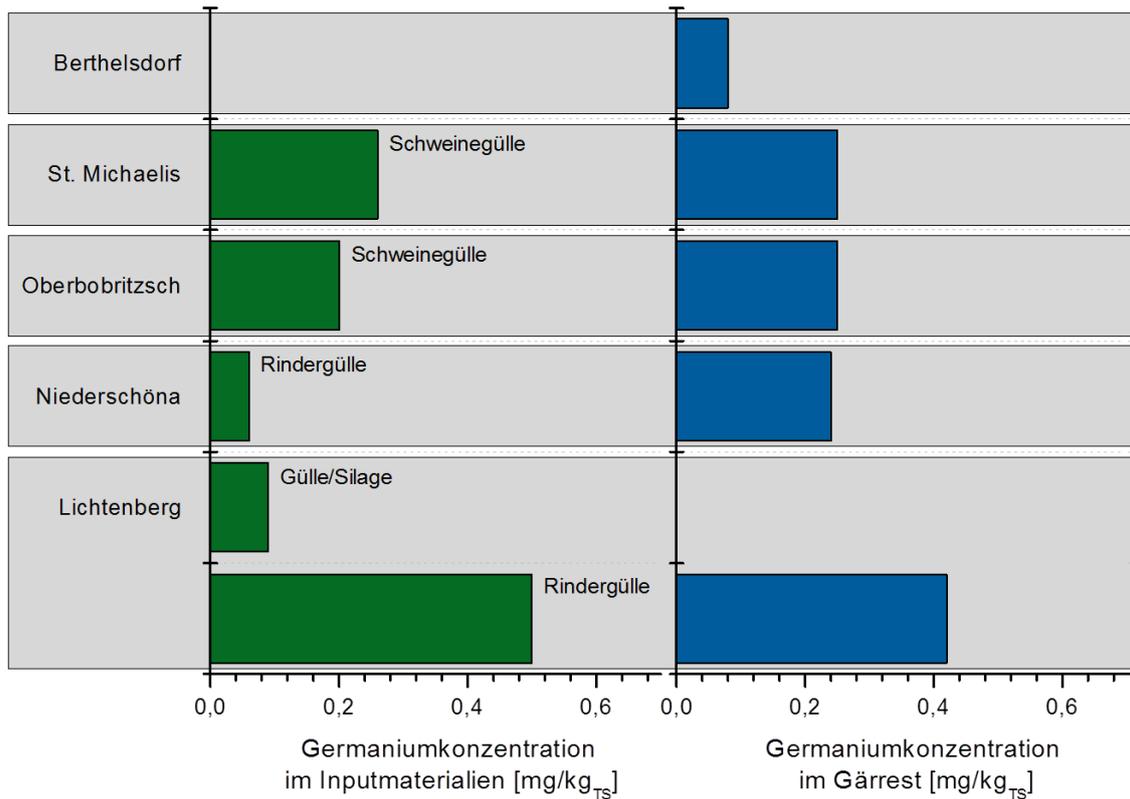


Abb. 18: Vergleich der Ge-Gehalte in Gärresten von unterschiedlichen Biogasanlagen (links) sowie Inputstoffen (rechts) in Sachsen.

Bei der Analyse der Gärreste aus sächsischen Biogasanlagen konnten durchschnittliche Ge-Gehalte von $0,25 \pm 0,11$ mg/kg_{TS} nachgewiesen werden. Ein großer Ge-Anteil wird dabei durch die Gülle eingetragen, was im Zusammenhang mit den verwendeten Futtermitteln stehen dürfte. Im Rahmen der Gärrestuntersuchungen wurden zudem Proben von MT-Energie von 14 verschiedenen Biogasanlagen aus dem Norddeutschen Raum zur Verfügung gestellt. Bei der Probe aus Zeven konnte zudem der Inputstoff Maissilage zur Bewertung herangezogen werden (Abb. 19).

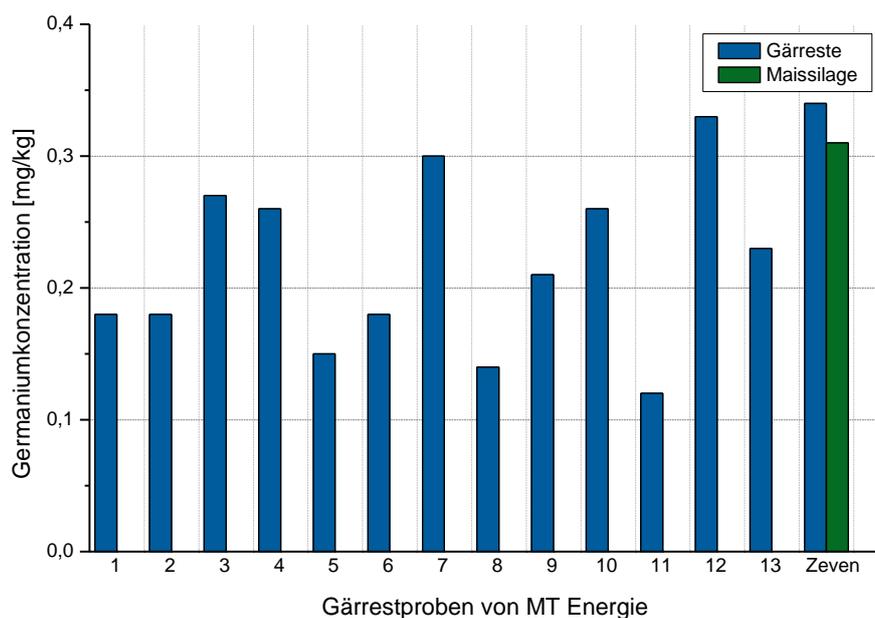


Abb. 19: Ge-Gehalte untersuchter Gärreste von Biogasanlagen aus Norddeutschland

Ähnlich wie im Freiburger Raum konnten durchschnittliche Ge-Gehalte von $0,23 \pm 0,08$ mg/kg_{TS} in den Gärresten nachgewiesen werden (Abb. 19). Wie die Analyse des Inputmaterials Maissilage und die Analyse des Gärrestes aus Zeven zeigt, liegen die Ge-Gehalte in der gleichen Größenordnung. Aufgrund des kontinuierlichen Systems kommt es zur Ausbildung einer gleichbleibenden Germaniumkonzentration, die nur durch den Eintrag besserer Ge-Akkumulanten erhöht werden kann. Eine mögliche Konzentrierung durch den Gasaustrag und den Biomasseabbau im Biogasprozess konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

2.1.5.3 Gewinnung von Germanium (Flüssigphase, Aschen, Weiterverarbeitung)

Eines der wichtigsten Projektziele des Institutes für Technische Chemie stellte die Entwicklung eines technischen Prozesses zur Germaniumabtrennung aus biogenen Stoffströmen dar. Neben der Aufarbeitung über die Verbrennung von Biomasse aus Phytomining bzw. Phytoremediation, konnte im Projekt PhytoGerm aufgezeigt werden, dass die Germaniumgewinnung über Phytomining in Kombination mit der Biogaserzeugung realisierbar ist (s. Kap.2.1.5.2). Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden verschiedene Aufbereitungsmethoden entwickelt, die dem unterschiedlichen biologischen Charakter (Zusammensetzung: Lignin, Hemicellulose, Cellulose etc.) der verschiedenen Germaniumakkumulanten Rechnung tragen. Dabei beruhen die unterschiedlichen Verfahren auf einzelnen entwickelten „Verfahrens-Modulen“, die sinnvoll miteinander in vollständige Verfahrenskonzepte zusammengefügt wurden. Die Unabhängigkeit von der Art der Biomasse, also die mögliche Substratvarianz ist dabei vorteilhaft für ein wirtschaftlich tragbares Germanium-Phytomining.

2.1.5.3.1 Verfahrensmodul: Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung zur effizienten Germaniummobilisierung

Die Fest-Flüssig-Trennung von Gärresten stellt eine Herausforderung dar, ist aber für eine technische Germaniumabtrennung nach der Biogasproduktion unumgänglich. Die Fest-Flüssig-Trennung spielt bei den alternativen Verfahrensmöglichkeiten eine große Bedeutung für Ge-Abtrennung. Gärreste sind ein komplexes Gemisch aus organischen und anorganischen Bestandteilen, die nicht nur aufgrund unterschiedlicher Ladungen, sondern allein durch eine hohe Diversität in Form und Größe der enthaltenen Partikel hohe Ansprüche an eine effiziente Fest-Flüssig-Trennung stellen. In Laborversuchen wurde der Einfluss der enzymatischen Behandlung auf die Filtrierbarkeit des Gärrestes getestet. Für die Filtrationsversuche wurde der Gärrest aus Bobritzschtal (Substratmischung aus 80 % Schweinegülle und 20 % Getreideschrot; künstlich angereichert mit Ge) auf drei verschiedene Weisen behandelt: pH-Wert-Anpassung und/oder enzymatische Behandlung sowie die Konditionierung durch Polymereinsatz. Im Rahmen der Filtrationsversuche wurden die Durchflussraten, die gewonnenen Filtratmengen, sowie die Ge-Verteilung verglichen. Ziel der Fest-Flüssig-Trennung sollte es sein, das durch eine Fermentation in der flüssigen sowie festen Phase verteilte Germanium in die Feststofffraktion zu überführen. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die Fest-Flüssig-Separation Anreicherungen von zum Beispiel Phosphat aber auch Kupfer im Feststoff erreicht werden können (Popovic et al., 2014). Technisch sollte die Trennung auf Biogasanlagen über Schneckenpressenseparatoren bzw. Dekanterzentrifugen erfolgen. In Abb. 20 sind die Filtrationskurven der Bobritzschtalprobe mit und ohne Polymer gegenübergestellt.

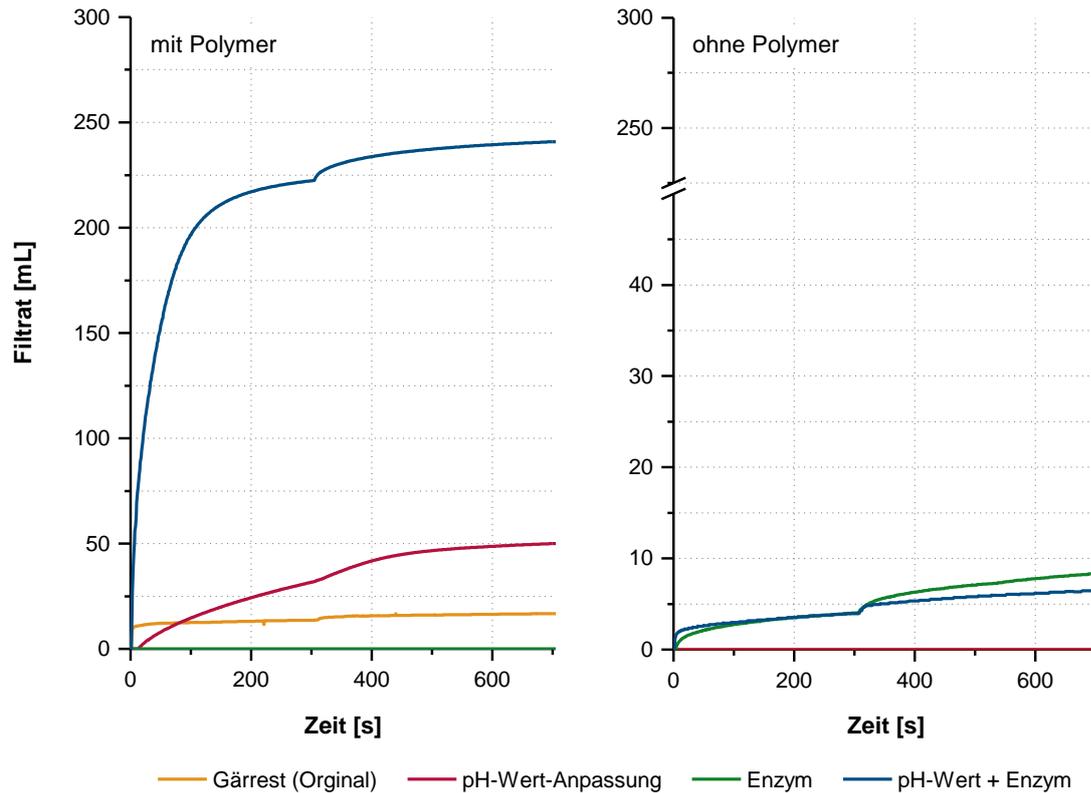


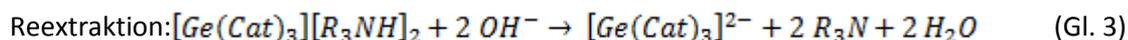
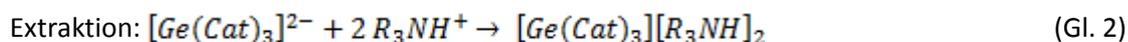
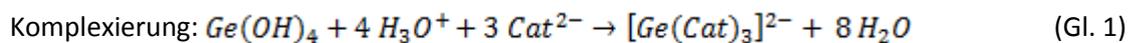
Abb. 20: Gegenüberstellung der Filtratmengen von verschiedenen Behandlungsstufen des Gärrestes aus Bobritzschtal mit und ohne Polymere.

Beim Vergleich der erzielten Filtratmengen über die Zeit ist der positive Einfluss auf die Filtration durch die enzymatische Hydrolyse in Kombination mit einer pH-Wert-Anpassung deutlich abzulesen. Im Vergleich der Probe mit pH-Wert-Anpassung und enzymatischer Hydrolyse mit dem Originalgärrest sowie der Gärrestprobe nur mit pH-Wert-Anpassung wird ersichtlich, dass eine Steigerung des Filtratvolumens um ca. 500% erreicht werden konnte. Dabei ergab der Einsatz von Polymeren mit pH-Anpassung und Enzymbehandlung eine Germaniumkonzentration in den Filtratproben unterhalb der Nachweisgrenze von 4 µg/L. Das zeigt, dass eine Überführung des Germaniums aus der Flüssigphase in den Feststoff unter Einsatz von kationischen Polymeren möglich ist. Bei nachfolgender Übertragung der Untersuchungen in den Technikumsmaßstab unter Einsatz der Labordekanterzentrifuge mit 10 L Gärrest auf die Trennproblematik konnten im Feststoff 65 % Germanium gebunden werden. Dabei ist anzunehmen, dass die Einstellungen zwischen Raum-Zeit-Ausbeute und Entwässerung des Feststoffes noch gerätespezifisch optimiert werden müssen, um eine vollständige Germaniumlokalisierung zu realisieren.

2.1.5.3.2 Verfahrensmodul: Extraktion von Germanium

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ermöglicht eine Aufarbeitung von Germanium aus flüssigen Aufschlusslösungen jeglicher Art, wie Laugungslösungen von Biomassen, Gärprodukten oder auch Aschen. Diese Laugungslösungen enthalten in der Regel sehr geringe Germaniumkonzentrationen (Konzentrationen < 10 mg/L Ge), was eine selektive Anreicherung des Wertmetalls Germanium innerhalb der Flüssig-Flüssig-Extraktion erforderlich macht. Die Abtrennung erfolgt über die Komplexbildung von Germanium mit Catechol (CAT) (Gl. 1) sowie über die Extraktion mit Trioctylamin

(TOA) in Kerosin (Gl. 2). Anschließend wird der Germanium-Catechol-Komplex über einen Reextraktionsschritt weiter angereichert (Gl. 3). Dieses System wurde bereits zur Germaniumgewinnung für Laugungslösungen in der Braunkohleflugaschenbehandlung ($C_{Ge} > 70 \text{ mg/L}$) eingesetzt wird) (Arroyo und Fernandez-Pereira, 2008).



Aufgrund der hohen organischen Belastung der Aufschlusslösungen der Biomassevorbehandlung sowie der geringen Germaniumkonzentration wurden im Rahmen des Projektes die Verfahrensparameter an die neuen Bedingungen angepasst. Dabei wurden folgende Parameter einer Germaniumlösung mit einer Konzentration von 10 mg/L optimiert:

- pH-Wert,
- Einsatzmenge von Trioctylamin und
- Einsatzmenge von Catechol zur Komplexierung.

Die optimalen Bedingungen liegen im pH-Bereich von 2,5–4, das Trioctylamin-Germanium-Verhältnis wurde auf 50:1 angepasst und das Catechol-Germanium-Verhältnis zeigte bei 30:1 die besten Ergebnisse. Diese Parameter wurden bei organisch belasteten Prozesslösungen angewendet und zeigten bei einer einstufigen Extraktion eine Wiederfindungsrate an Germanium von 52 % im Reextrakt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Berechnete Verteilungskoeffizienten aus einer einstufigen Aminextraktion von einer salpetersauren Laugungslösung von Rohrglanzgras, Systemparameter: wP/oP 2,5:1, oP/sP 2:1, Stripping-Lsg.: 2 M NaOH, Zusatz: 1-Nonanol

c (Germanium) [mg/L]	$K_{\text{Extraktion}}$	$K_{\text{Reextraktion}}$	$\eta(\text{Ausbeute}) \text{ Ge [w-\%]}$
1	9,40	0,63	35
10	22,5	0,37	52

Neben Germanium sind weitere Metalle in den Prozesslösungen vorhanden, die mit der Extraktion erfolgreich abgetrennt wurden (Abb. 21). Lediglich die dreiwertigen Kationen des Aluminiums (15 %) und Eisens (5 %) sind nach der Extraktion mit > 1 % in der weiteren Aufbereitung zu berücksichtigen. Durch mehrstufige Extraktion der Prozesslösungen gelingt es, eine Konzentrierung bis zu 1 g/L Germanium zu erzielen, was einer Anreicherung um den Faktor 1000 für 1 mg/L Ausgangskonzentration entspricht.

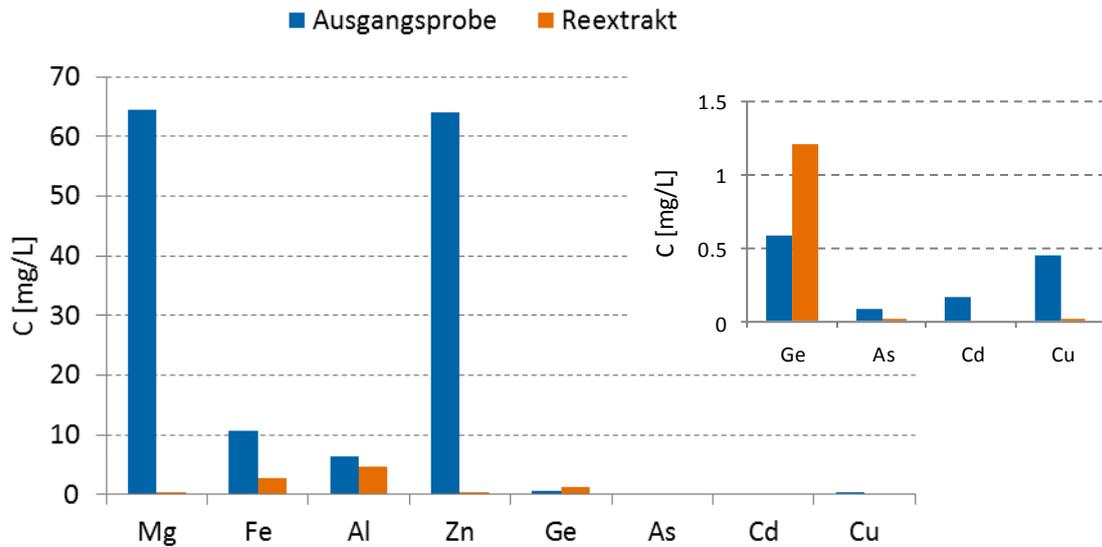


Abb. 21: Elementanalyse per ICP-MS der wässrigen Phasen vor und nach der Aminextraktion einer salpetersauren Laugungslösung von Rohrglanzgras; Volumen der Ausgangslösung zum Reextrakt 5:1

2.1.5.3.3 Verfahrensmodul: Destillative Aufreinigung von Germanium

Für die Reinigung und Bildung des Zwischenproduktes GeO_2 wird die Destillation über Ge^{IV} -chlorid mit anschließender Hydrolyse bevorzugt. Verwendet wird dabei eine $> 6 \text{ M}$ salzsaurer Lösung, die erst eine Bildung des leicht flüchtigen Chlorides ermöglicht. Das gasförmige Germaniumtetrachlorid wird in eine basische Lösung geleitet, wo das GeCl_4 hydrolysiert und als GeO_2 ausfällt. Die Experimente aus reinen Germaniumlösungen zeigten eine Wiedergewinnung von $88 \pm 3 \%$ ($n = 3$) und keine weiteren Verluste in der Destillationsapparatur (Sumpf, T-Stück, Claisenaufsatz, Querstück) (Abb. 22).

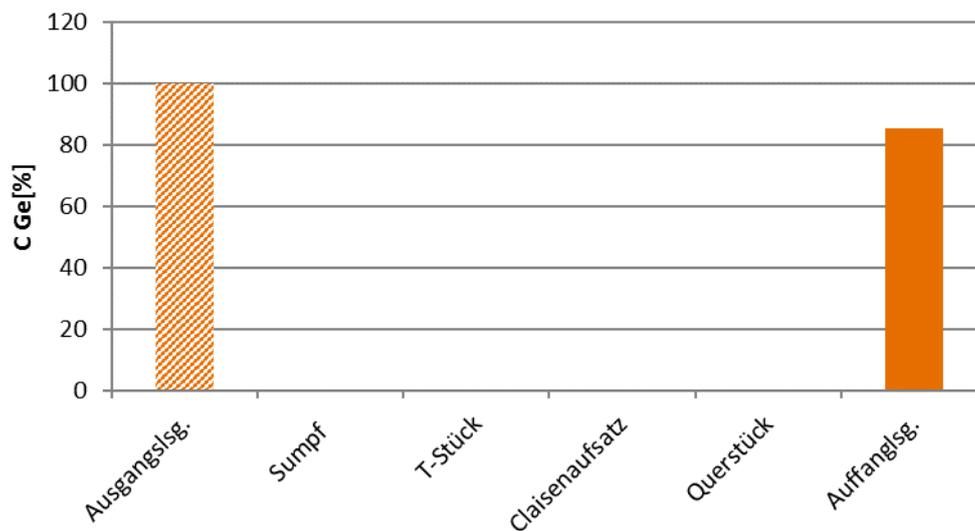


Abb. 22: Destillation einer Germaniumlösung ($m = 0,5 \text{ g GeO}_2$) in salzsaurer Lösung, $T = 115 \text{ °C}$, N_2 -Strom: 5-10 L/h; analytische Verfolgung der Germaniumabscheidung innerhalb der Destillationsapparatur.

Neben der destillativen Aufarbeitung von Lösungen können Feststoffe ebenfalls salzsauer aufgearbeitet werden. Bei gleicher Salzsäurekonzentration wie für Germaniumlösungen ($> 6 \text{ M}$) wurden in den Versuchen ein Festflüssigverhältnis von 1:6 eingesetzt. Dabei konnten aus

getrockneten, festen Gärresten $81 \pm 8 \%$ ($n = 3$) des enthaltenen Germaniums abgetrennt und aufgefangen werden. Als Nebenprodukte lagern sich aus dem Gärrest ausgetriebene organische Öle in der Destillationsapparatur ab, wodurch eine Verunreinigung und erheblicher Wartungsaufwand zu erwarten ist. Alternativ können Gärrestaschen destillativ aufgearbeitet werden. Vorteil hierbei ist eine weitere Konzentrierung des Germaniumanteils und Entfernung der organischen Begleitstoffe. Die entstehende Abwärme kann zusätzlich energetisch genutzt werden.

2.1.5.3.4 Verfahrensmodul: Biomasseverbrennung

Wenn eine komplette stoffliche Verwertung der Biomasse zu einem chemischen Energieträger, wie zum Beispiel Methan durch Biogas, nicht möglich ist, kann durch die Verbrennung von germaniumreichem Pflanzenmaterial zumindest eine thermische Verwertung stattfinden. Im Rahmen der Arbeit stand der Verbleib bzw. Austrag von Germanium durch die Verbrennung im Fokus. Aus der Literatur geht hervor, dass es zur Anreicherung von Germanium in Rauchgasen bei der Zinkaufbereitung und in den Flugaschen bei der Braunkohleverbrennung kommt (Scoyer et al., 2010; Arroyo und Fernandez-Pereira, 2008).

Am Institut für Technische Chemie wurde von dem potenziellen Germaniumakkumulanten Rohrglanzgras ($C_{Ge} = 36 \text{ mg/kg}$) Veraschungen bei 800 °C im Röhrenofen und Muffelofen durchgeführt. Die Verbrennung im Muffelofen geschah ohne externe Luftzufuhr und die Versuche im Röhrenofen wurden mit 30 L/h synthetischer Luft durchgeführt, um den Einfluss von Sauerstoff zu überprüfen. Dabei enthielten die Restaschen vom Muffelofen $311 \pm 26 \text{ mg/kg Ge}$ ($n = 3$) und die vom Röhrenofen $292 \pm 2 \text{ mg/kg Ge}$ ($n = 3$), wodurch zum einen kein Einfluss der Luftzufuhr festgestellt werden konnte und zum anderen ca. 85% an Germanium in der Kesselasche wiedergefunden wurden. Dies ist eine Konzentrierung um das 8-fache durch den Verlust an organischer Biomasse. Im Röhrenofen wurden noch weitere Substrate auf deren Verbrennungsverhalten untersucht (Tabelle 11).

Tabelle 11: Pflanzenveraschung im Röhrenofen, 30 L/h synthetische Luft, $T = 800 \text{ °C}$, $t = 2 \text{ h}$ ($n = 3$)

Probenart	$C_0 \text{ (Ge) [mg/kg]}$	$C(\text{Ge-Asche}) \text{ [mg/kg]}$
Hafer	13	147 ± 14
Gerste	11	146 ± 8
Gärrest/Polymer	8,7	55 ± 8

In allen Substraten konnte eine deutliche Anreicherung um das 6- bis 10-fache durch die Verbrennung erzielt werden, wodurch die Verbrennung ein mögliches Verfahren zur Konzentrierung von Germanium darstellt. Der Verbleib von Germanium in der Kessel- bzw. Flugasche konnte innerhalb der Untersuchungen im Labormaßstab nicht abschließend geklärt werden. Jedoch wird Germanium heutzutage technisch aus den Rauchgasaschen der Zinkaufbereitung gewonnen und je nach eingesetztem Verbrennungsprozess für Biomasse fallen $25\text{--}30 \%$ der Aschen als Flugaschen an (Kröppl und Lanzerstorfer, 2013; Van Loo und Koppejan, 2012). Gelingt es in technischen Anlagen, Germanium in der Flugasche anzureichern, könnte über den Verbrennungsprozess die Germaniumanreicherung noch deutlich gesteigert werden und somit die weitere Germaniumabtrennung vereinfachen.

2.1.5.3.5 Verfahrenskonzept zur Germaniumgewinnung aus Gärprodukten

Wie bereits in den Kapiteln 2.1.5.1 und 2.1.5.2 beschrieben, ist es nicht möglich, Germanium über die Biogasproduktion in der Flüssigphase oder dem Feststoff anzureichern. Dieses erfordert eine Separation des Gärrestes nach dem Fermenter, was erfolgreich mit der in Kapitel 2.1.5.2 dargestellten Polymer-gestützten Fest-Flüssig-Trennung realisiert werden konnte. Der erhaltene Feststoff wurde getrocknet und der thermischen Verwertung zugeführt. Die germaniumangereicherten Aschen wurden aufgeschlossen und das Germanium extraktiv abgetrennt. Um das Zielprodukt GeO_2 zu erhalten, wurden die Konzentrate der Extraktion destilliert (Abb. 23).

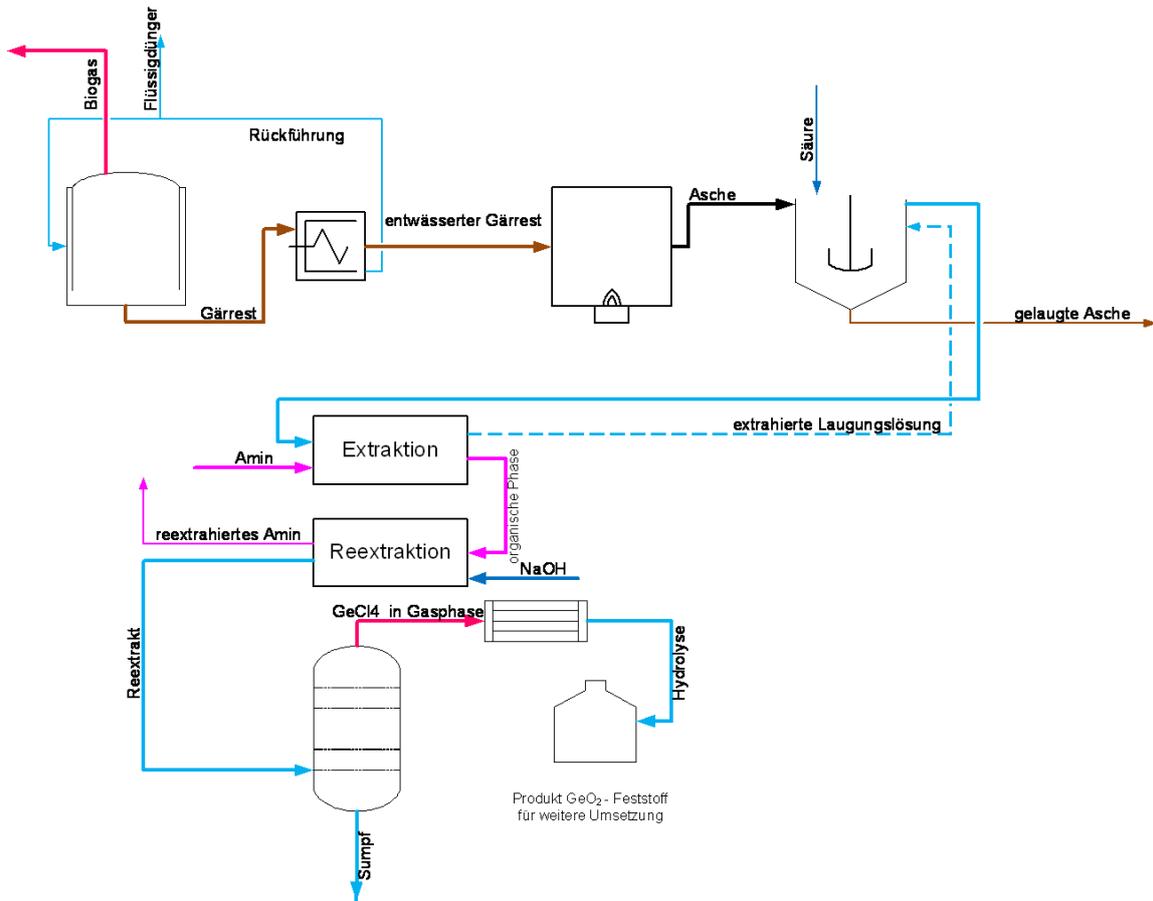


Abb. 23: Prozessschema zur Verwertung von Germaniumakkumulanten mit Eignung für die Biogasfermentation und Germaniumabtrennung

Das Verfahrenskonzept enthält dabei die Möglichkeit der Biogasgewinnung in Kombination mit der Germaniumabtrennung und spiegelt somit das Wunschverfahren bzw. die Grundidee des Projektes an besten wieder. Demzufolge wurde das Verfahren innerhalb der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (s. Kapitel 2.1.7) genauer untersucht. Nachteilig scheinen auf den ersten Blick die zahlreichen Prozessschritte, jedoch gelingt in jedem Schritt eine weitere Konzentrierung von Germanium. Zudem ist eine direkte destillative Aufbereitung der Feststoffe wie in Kap. 2.1.5.3.3 möglich. Dabei bietet sich vor allem die Aufbereitung der Aschen aufgrund der erhöhten Germaniumkonzentration an.

2.1.5.3.6 Verfahrenskonzept zur Germaniumgewinnung aus Aschen

Für Biomasse, die nicht für die Biogasproduktion geeignet ist, stellt die Verbrennung einen gangbaren Weg dar. Nach der Biomasseverbrennung können die Aschen direkt gelaugt und die Lösungen extraktiv aufgearbeitet werden. Die abschließende Destillation führt zum Zielprodukt GeO_2 (Abb. 24).

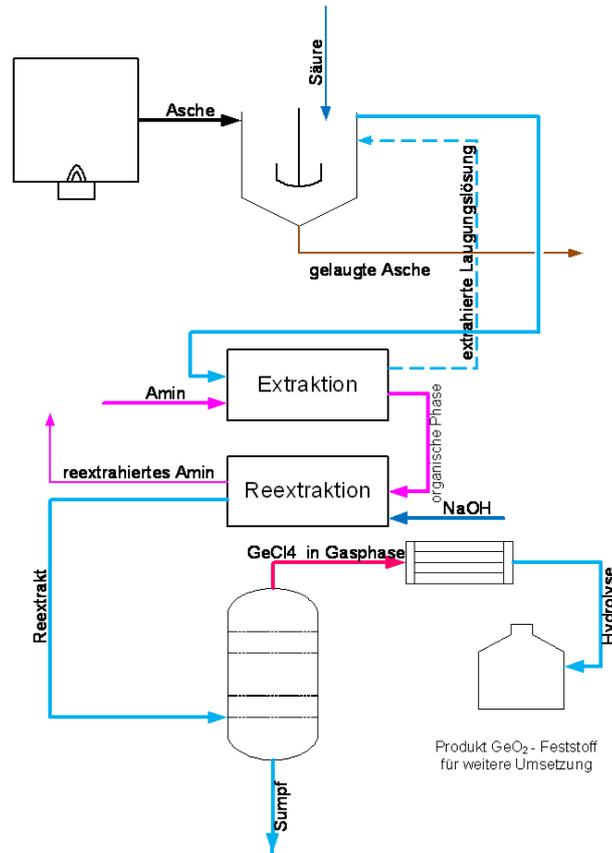


Abb. 24: Prozessschema zur Verwertung und Germaniumabtrennung von Germaniumakkumulanten ohne Potenzial für die Biogaserzeugung

Die Verbrennung von Biomassen zeichnet sich durch wenige und bereits auch großtechnisch beherrschbare Prozessschritte aus. Jedoch wird keine ganzheitliche Verwertung der Biomasse erreicht, wodurch das Verfahren zur Gewinnung aus Gärprodukten oder aus der chemischen Vorbehandlung bevorzugt wird. Auch in diesem Fall ist eine direkte Destillation (s. Kap. 2.1.5.3.3) der Aschen denkbar.

2.1.5.3.7 Verfahrenskonzept zur Germaniumgewinnung aus der Flüssigphase

Werden Biomassen chemisch vorbehandelt, so erfolgt die Aufarbeitung direkt über die extraktive Flüssig-Flüssig-Extraktion mit nachfolgender Destillation zum Zielprodukt GeO_2 (Abb. 25). Vorteile ergeben sich in der Einsparung von Prozessschritten im Vergleich zur Gewinnung aus Gärprodukten und der gleichzeitigen Verwertung der Biomasse in Form von Biogas im Vergleich zur Gewinnung aus Aschen. Nachteilig ist jedoch die hohe organische Belastung der Extraktionslösungen, was bisher zu Ausbeuteverlusten und einen höheren Einsatz an Chemikalien führt.

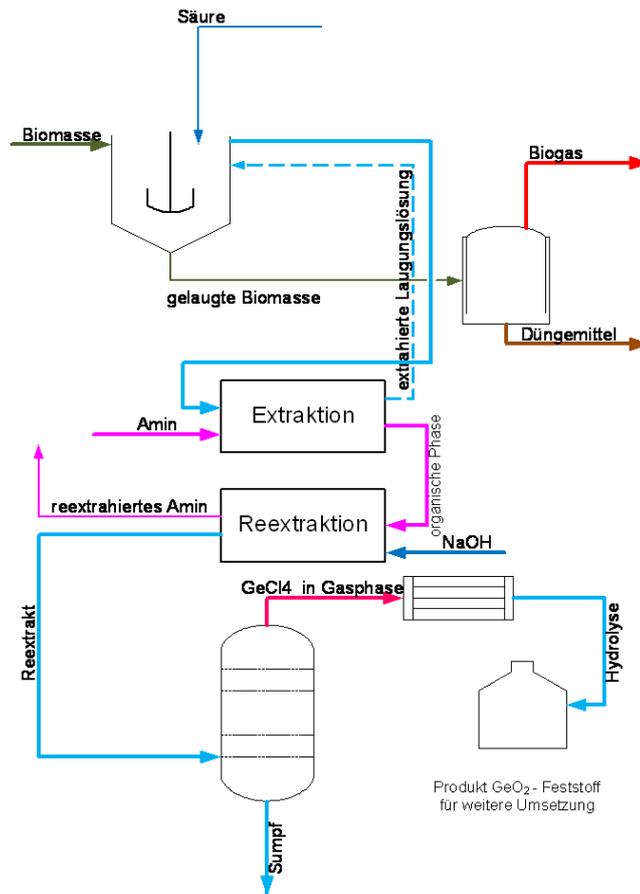


Abb. 25: Prozessschema zur Verwertung von Germaniumakkumulanten ohne Eignung für die direkte Biogasfermentation und Germaniumabtrennung

2.1.6 Biologische und technische Optimierung der anaeroben Vergärung zur Biogasgewinnung

Autoren: Andreas Rudolf, Lukas Neumann

Ziel der von der Firma MT-Energie durchgeführten Versuche war, die Vergärung der Biomasse der Ge-Akkumulanten zu erproben sowie zu optimieren und somit die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zu verbessern. Zusätzlich solle durch eine anaerobe Vergärung die Germaniumkonzentration im Endprodukt gesteigert und die Ge-Gewinnung technisch vereinfacht werden. Für die Versuche wurde Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) ausgewählt, da diese Grasart gut Germanium akkumuliert (Abb. 5) und hohe Biomasseerträge erbringt (Tabelle 3). Für die Praxis ist zudem günstig, dass diese Art mehrjährig ist, eine große Breite hinsichtlich der Standortansprüche aufweist und nur einen geringen Pflege- und insbesondere Düngebedarf hat. Das dem Schilf ähnliche und daher stark ligninhaltige Rohrglanzgras wurde bis zu Projektbeginn kaum in der anaeroben Vergärungstechnik eingesetzt. Daher stand eine Anpassung der Fermentationsbedingungen auf eine optimale Umsetzung der germaniumhaltigen Biomasse von Rohrglanzgras bei optimaler Biogausbeute im Vordergrund dieses Projektes.

2.1.6.1 Durchführung der Gärversuche

Die für die Gärversuche eingesetzte Biomasse von Rohrglanzgras stammt von der Versuchsanlage in Hirschfeld. Die mesophilen semi-kontinuierlichen Gärversuche wurden im 1 m³-Maßstab gefahren. Alle Substrate wurden zerkleinert gefüttert. Zur Überwachung des Gärprozesses wurden die Prozessparameter Gasqualität, Gasmenge, Gärvolumen sowie Temperatur aufgezeichnet und ausgewertet. Um den Methanertrag der umgesetzten Substrate zu ermitteln, wurde täglich die Gasqualität des Produktgases gemessen. Die Fermentertemperatur wurde auf durchschnittlich 40 °C gehalten und die Durchmischung des Gärsubstrates erfolgte über regelmäßige Rührintervalle. Wöchentlich wurde eine Gärsubstratprobe entnommen und anschließend im Labor hinsichtlich FOS/TAC-Wert, pH-Wert, Säurekonzentration, NH₄-Gehalte sowie die Beschaffenheit der Mikroorganismengemeinschaft analysiert.

Um den Einfluss des sich im Fermenter aufkonzentrierenden Germaniums zu untersuchen, wurden zusätzlich in einem kleineren Maßstab (15 l-Fermenter) semi-kontinuierlich betriebene Gärversuche angesetzt (Kap. 2.1.6.3). Unter kontrollierten Bedingungen wurde Germaniumoxid zugegeben und die Reaktion der mikrobiellen Organismengemeinschaft sowie der chemischen und physikalischen Prozessparameter beobachtet.

2.1.6.2 Gärversuche mit Rohrglanzgras und Biomasse anderer Arten

2.1.6.2.1 Mono-Gärversuche

Die ersten Versuche, welche ausschließlich mit Rohrglanzgras gefahren wurden, zeigten, dass Rohrglanzgras einen sehr stark hemmenden Effekt auf die mikrobiellen Abbauprozesse hat. Durch die Monovergärung des germaniumhaltigen Substrates (Phase 1 in Abb. 26) kam es zu erheblichen technischen Problemen. Dabei handelte es sich um die Bildung von einer massiven Schwimmschicht, die nur mit externen Mitteln aufgeschlossen werden konnte. Des Weiteren stellte starke Schaumbildung ein Problem bei der Gasmessung dar. In dieser Phase erreichte die Anzahl der hydrolytischen und fermentativen Organismen (Zelluloseabbauer und Säurebildner) nur einen maximalen Wert von etwa $5 \cdot 10^9$ Zellen je Milliliter (Abb. 26). Aus diesen Gründen wurden im weiteren Versuchsverlauf Substrate wie Mais, Raps und Getreide zugefüttert.

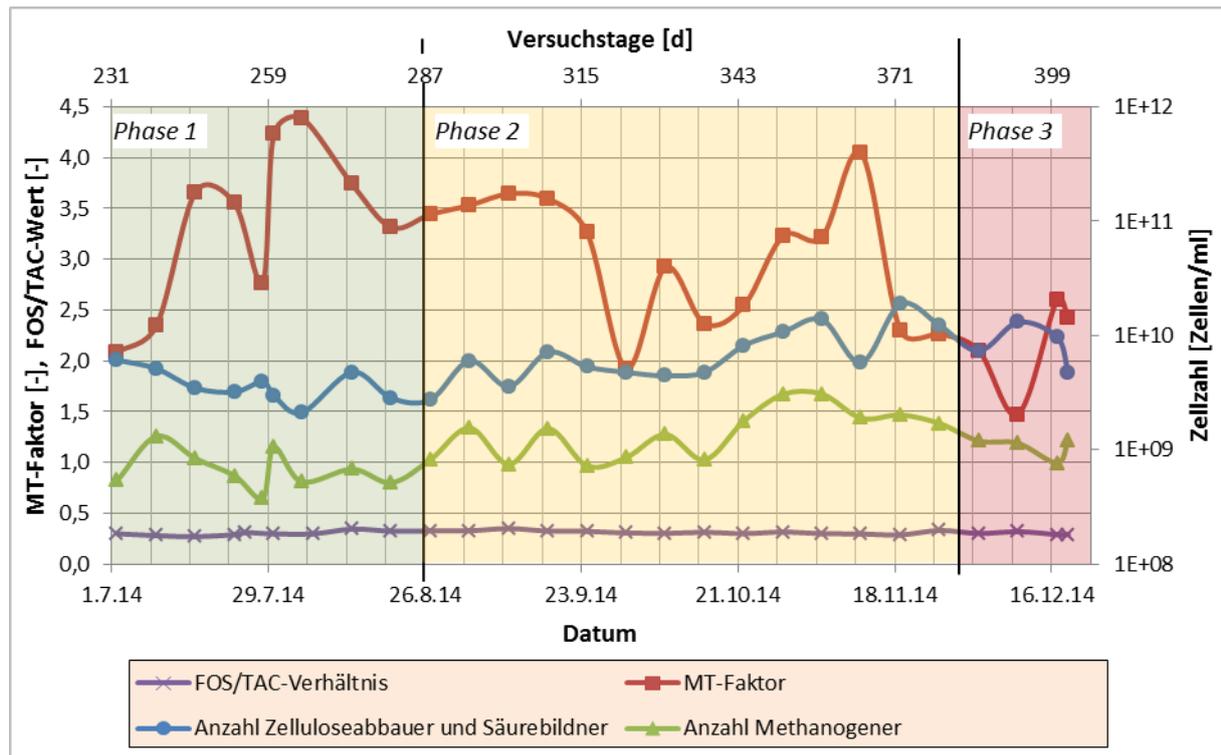


Abb. 26: FOS/TAC-Verhältnis, MT-Faktor und Zellzahlen der Mikroorganismen im Versuchsablauf

2.1.6.2.2 Co-Gärversuche

Aufgrund der technischen Eigenschaften des Rohrglanzgrases und der im vorhergehenden Kapitel dargestellten damit verbundenen Probleme bei der Fermentation, wurde eine Mischung verschiedener Inputstoffe mit Rohrglanzgras erprobt (Abb. 27). Die Eigenschaften der in diesem Co-Gärversuch verwendeten Inputstoffe sind in Tabelle 12 dokumentiert. Während des ersten Halbjahres 2015 wurde versucht, den Rohrglanzgrasanteil am Inputmix zu maximieren (Abb. 27) und dabei möglichst konstante Prozessbedingungen zu halten. Des Weiteren wurde die Raumlast auf etwa 2 kg oTS/(m³*d) eingestellt und auch bei wechselnden Substratmischungen beibehalten.

Tabelle 12: Eigenschaften der verschiedenen Inputstoffe der Gärversuche

Inputstoff	TS [%]	oTS/TS [%]	oTS/FM [%]
Gerste, Ernte 2013	17,7	78,2	13,6
Mais, Ernte 2014	35,2	94,4	33,2
Gerste & Lupine, Ernte 2014	24,7	87,9	21,7
Rohrglanzgras, Ernte 2014	18,7	87,4	16,3

Um die mikrobielle Organismengemeinschaft bei dem vorliegenden Versuch zu entlasten, wurde des Weiteren schrittweise der Anteil an Gerstensilage (Ernte 2013) am Inputmix zu Gunsten von Mais reduziert und ab dem 19.01 ausschließlich eine Mais/Rohrglanzgras-Cofermentation betrieben (Abb. 27). Dabei zeigte sich, dass sowohl der Gasertrag, als auch die Anzahl der Zelluloseabbauer, Säurebildner und methanbildenden Organismen sich positiv entwickelten. Die stark durchsilerte Gerstensilage zeichnete sich durch eine sehr geringe Energiedichte (s. Tabelle 12) aus und konnte so den Prozess nicht stabilisieren.

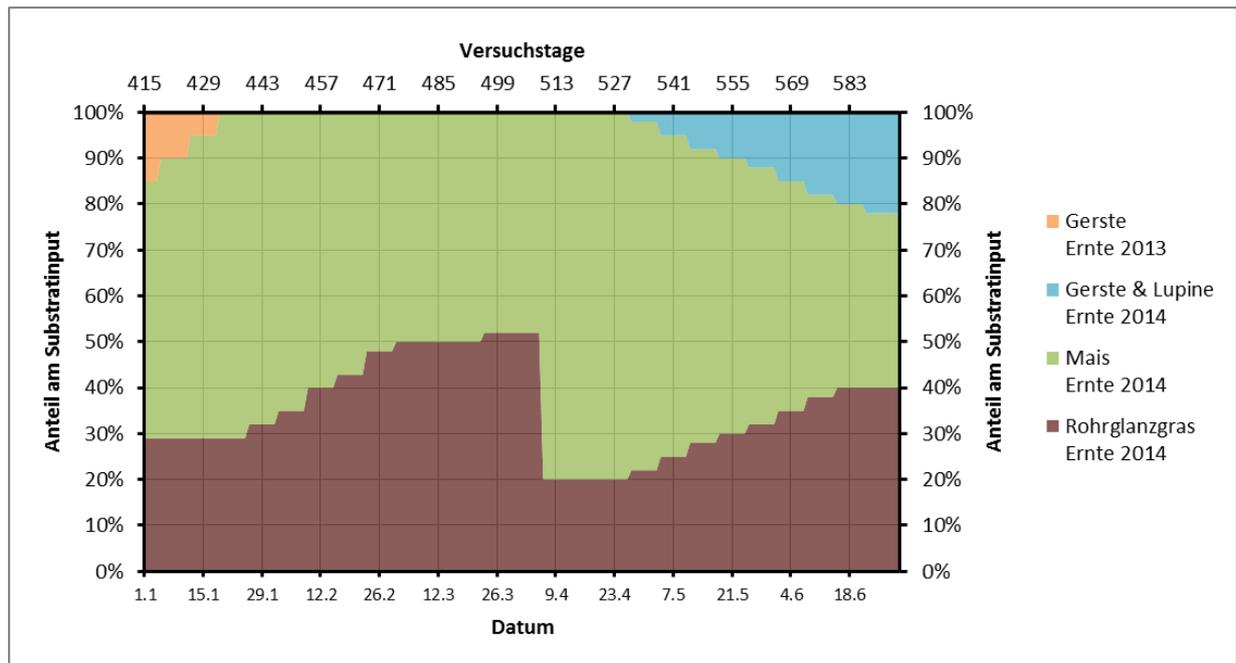


Abb. 27: Anteil der verschiedenen Substrate am Input der Co-Gärversuche im Versuchsverlauf

Ab dem 26.01.2015 konnte aufgrund der technischen Prozesswerte (Abb. 28) der Anteil an Rohrglanzgras im Inputmix langsam erhöht und der Maisanteil zurückgefahren werden (Abb. 27). Es zeigte sich, dass bei der Erhöhung des Rohrglanzgrasanteils auf 50 % bis März 2015 der Gasertrag sowie die Methanqualität weitgehend stabil auf einem guten Niveau von etwa 650 NI/kg oTS und 58 % Methan blieben (Abb. 28). Diese Daten entsprechen damit in etwa den für die Inputmischung zu erwartenden Werten. Es zeigte sich jedoch, dass die Umstellung im Inputmix eine schleichende Veränderung der Zusammensetzung der mikrobiellen Organismengemeinschaft auslöste (Abb. 29). So sank die Anzahl der Methanbildner auf 1 Milliarde Zellen/ml am 01.03.15 und damit auf etwa 1/3 des Wertes von Anfang Februar. Die Verteilung der einzelnen methanbildenden Spezies zeigte ebenfalls eine deutliche Reaktion auf die Erhöhung des Rohrglanzgrasanteiles, die Werte für den MT-Faktor stiegen deutlich an und zeigen somit eine Dominanz von Organismen der Ordnung Methanobacteriales. Die Anzahl der Zelluloseabbauer und Säurebildner ging demgegenüber deutlich zurück auf etwa 4 Milliarden Zellen/ml und erreichte damit sogar eine Reduktion gegenüber den Werten aus dem Februar von 75 %. Dieser Trend konnte auch anhand des Gasertrages und der Methanqualität beobachtet werden (Abb. 28).

Im weiteren Verlauf des Versuches zeigte sich, dass bei gleichbleibendem Rohrglanzgrasanteil von 50 % die mikrobielle Organismengemeinschaft so stark in Mitleidenschaft gezogen wurde, dass die Prozessparameter für den Gasertrag und die Methanqualität nach der weiteren geringen Erhöhung der Rohrglanzgrasmenge einen deutlichen Rückgang verzeichneten (Abb. 28, Abb. 29). Es ist jedoch bemerkenswert, dass trotz der verringerten Methanqualität keine Versäuerung des Gärprozesses auftrat, denn die FOS/TAC-Werte blieben nahezu konstant im ausgeglichenen Bereich. Dies deutet auf ein Problem am oberen Ende der Nahrungskette und damit beim Abbau von Fasern hin, was zu einer Unterversorgung an Stoffwechselprodukten bei den Säurebildnern führte. Die Zusammensetzung und Anzahl der am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismen zeigte ebenfalls eine deutliche Reaktion (Abb. 29), so reduzierte sich die Anzahl an Methanbildnern noch einmal deutlich auf 0,5 Milliarden Zellen/ml am 01.04.15. Auch stiegen der MT-Faktor und damit der

Anteil an Methanobacteriales weiter an. Die Zunahme dieser Organismengruppe wird häufig in Anlagen mit problematischen Substraten beobachtet.

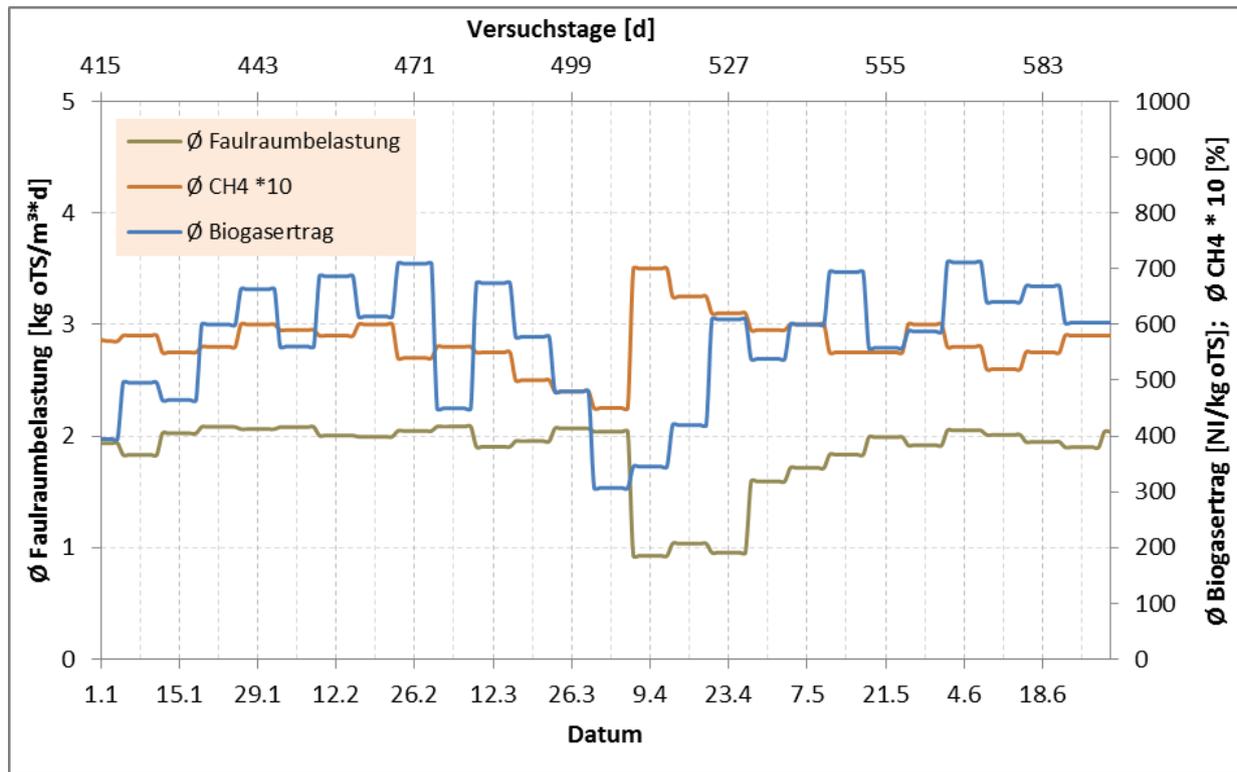


Abb. 28: Faulraumbelastung, Biogasertrag und Methangehalt als Durchschnittswerte der Co-Gärversuche im Versuchsverlauf

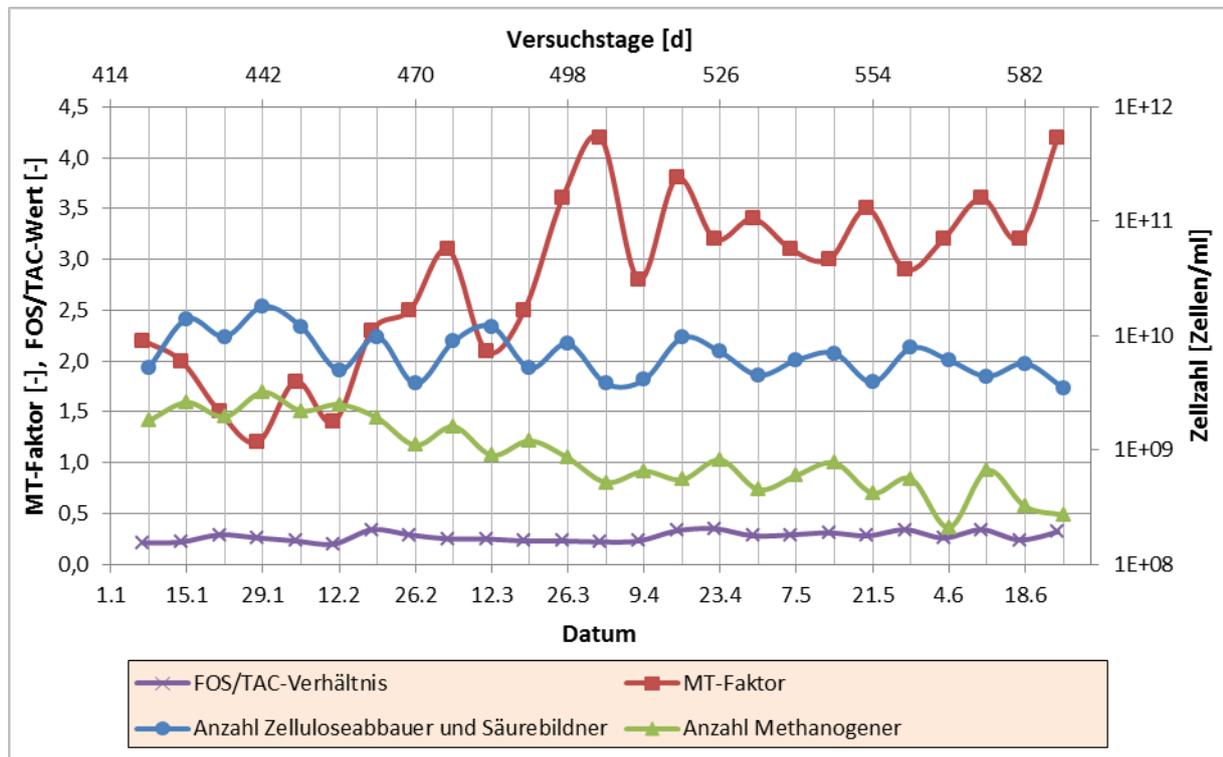


Abb. 29: FOS/TAC-Verhältnis, MT-Faktor und Zellzahlen der Mikroorganismen der Co-Gärversuche im Versuchsverlauf

Nach der Reduktion des Rohrglanzgrasanteils auf 20 % zeigte sich, dass sowohl die physikalischen Parameter für die Gasqualität und der Gasertrag, als auch die Anzahl der zelluloseabbauenden Organismen deutlich auf die Umstellung der Inputstoffe und die veränderte Raumlast reagierten. So erreichte der Gärprozess bereits 2 Wochen später einen spezifischen Gasertrag von über 600 NI/kg oTS und eine Methanqualität von 60 % (Abb. 28). Die Zellzahl der zelluloseabbauenden Organismen stieg auf Werte von nahezu 10 Milliarden Zellen/ml an, dies deutet auf eine wesentlich einfachere Umsetzung der Zellulosefasern aus Maissilage gegenüber den Fasern des Rohrglanzgrases hin (s. Abb. 29). Demgegenüber reagierte die Verteilung und Anzahl der Methanbildner jedoch nur sehr schwach auf die Entspannung des Gärprozesses, die Werte stabilisierten sich auf dem Level von etwa 0,5 Milliarden Zellen/ml und einem MT-Faktor von etwa 3,5. Erstaunlicherweise reagiert wie bereits beobachtet das Verhältnis von Säuregehalt und Pufferkapazität nur sehr schwach auf die Prozesssituation.

Nach einer Erholungsphase von etwa 3 Wochen (Abb. 27), wurde nach der Stabilisierung der Gaserträge trotz der Steigerung der Raumlast auf das ursprüngliche Niveau, am 26.04.2015 mit der erneuten Steigerung des Rohrglanzgrasanteiles begonnen. Es wurde jedoch versucht, den Maisanteil durch eine schrittweise Erhöhung des Anteils einer Gersten/Lupinen-Silage (Ernte 2014) zu reduzieren (Abb. 27). Dabei zeigte sich ein relativ stabiler Prozess. Sowohl die mikrobiologische Beobachtung der Zelluloseabbauer, Säurebildner und Methanbildner als auch die Prozessparameter FOS/TAC, Gasertrag und Methanqualität zeigten in dieser Phase der erneuten schrittweisen Erhöhung des Rohrglanzgras- und Gerste/Lupine-Anteils stabile Werte, die mit einer Gasproduktion von etwa 600 NI/kg oTS und einen Methananteil von 58 % den zu erwartenden Ergebnissen sehr nahe kamen (Abb. 28, Abb. 29). Der Rohrglanzgrasanteil konnte so bis Ende Juni 2015 auf 40 % gesteigert werden; es ist daher anzunehmen, dass sich die mikrobielle Population auf die Bedingungen des Inputstoffes angepasst hat. Auch zeigte sich, dass die Erhöhung des Anteils an Gerste/Lupine-Silage bei gleichzeitiger Reduktion der Maissilage keinen nachteiligen Effekt auf die Gärbiologie hatte.

2.1.6.3 Gärversuche mit zusätzlicher Germaniumbelastung

Um den Einfluss des sich im Fermenter aufkonzentrierenden Germaniums auf die Gärprozesse zu untersuchen, wurden in einem kleineren Maßstab semi-kontinuierlich betriebene Gärversuche angesetzt. Unter kontrollierten Bedingungen wurde Germaniumoxid zugegeben und die Reaktion der mikrobiellen Organismengemeinschaft, sowie der chemischen und physikalischen Prozessparameter beobachtet. Die ersten 54 Tage wurde der Fermenter ohne die Zugabe eines Hemmstoffes mit Maissilage als einzigen Inputstoff bei einer Raumlast von etwa 3 kg oTS/(m³*d) betrieben. Es zeigte sich, dass die schwach ausgebildete mikrobielle Aktivität des Inokulums sich durch die kontinuierliche Maiszufuhr deutlich verbessern konnte. Am 54. Tag hatte die Zusammensetzung der mikrobiellen Organismengemeinschaft Werte wie sie für eine NawaRo-Biogasanlage typisch sind erreicht (Abb. 30). So lag die Anzahl der Zelluloseabbauer und Säurebildner bei über 20 Milliarden Zellen/ml und die Anzahl der methanbildenden Organismen bei etwa 9 Milliarden Zellen/ml. Der Gasertrag des Testfermenters steigerte sich bei dieser „Inbetriebnahmephase“ auf etwa 650 NI/kg oTS und damit in etwa auf den Standardwert für Maissilage.

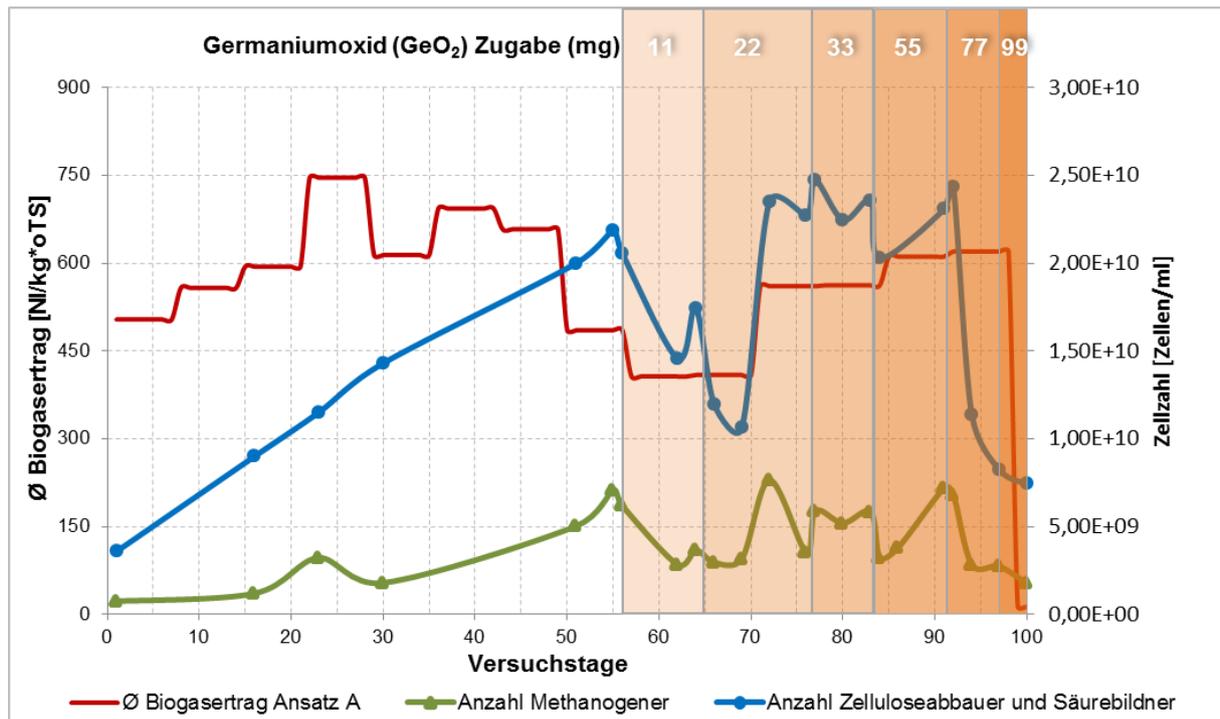


Abb. 30: Entwicklung der Anzahl der methanbildenden, zelluloseabbauenden und säurebildenden Organismen in Zellen/ml sowie der durchschnittliche Biogasertrag in NI/kg*oTS im Versuchsverlauf des Germaniumhemmungsversuches. Orange: Zugegebene Germaniumdioxidmenge in mg.

Aufgrund der Analyse des Ausgangsmaterials ist von einer Basiskonzentration von etwa 0,5 mg/kg Germanium im Gärsubstrat auszugehen. In einem ersten Schritt sollte diese Germaniumkonzentration verdoppelt werden. Dazu wurden am 56. Versuchstag 11 mg Germaniumdioxid (GeO_2) mit der Fütterung des Fermenters zugefügt (Abb. 30, linker orangefarbener Balken), was einen drastischen Effekt auf die mikrobielle Aktivität und den Gasertrag hatte. Nach 10 Tagen wurde die Germaniumkonzentration um weitere 11 mg erhöht. Es zeigte sich, dass durch die Germaniumzugabe die Zellzahl der zelluloseabbauenden und säurebildenden Organismen auf Werte von 12 Milliarden Zellen/ml und die Anzahl der Methanbildner auf 3 Milliarden Zellen/ml zurückgegangen waren. Auch sank der spezifische Gasertrag auf Werte um 400 NI/kg oTS. Ab dem 70ten Versuchstag konnte jedoch eine deutliche Verbesserung der mikrobiellen Aktivität und des Gasertrages beobachtet werden. So stieg die Anzahl der Zelluloseabbauer und Säurebildner wieder auf Werte von über 20 Milliarden Zellen/ml und die der methanbildenden Organismen wieder auf Werte von über 5 Milliarden Zellen/ml. Da auch der Gasertrag nahezu wieder sein vorheriges Niveau erreichte, ist von einer deutlichen Anpassungsreaktion der mikrobiellen Organismengemeinschaft auszugehen. Dieser Vorgang wird wahrscheinlich durch die gute Abbaubarkeit des Substrates Maissilage unterstützt, denn anders als bei dem faser- und ligninreichen Rohrglanzgras (Kap. 2.1.6.2.1) konnte die Adaption der mikrobiellen Organismengemeinschaft schon nach wenigen Tagen vollzogen werden. Am 76ten Versuchstag wurden erneut 11 mg und am 83ten Tag sogar 22 mg Germaniumdioxid dem Prozess zugefügt. Die an Germanium gewöhnte Gärbiologie zeigte nahezu keine Reaktion (Abb. 30, Tag 76 bis 94). Eine weitere Erhöhung der Germaniumzugabe um 22 mg am 91ten Tag zeigte jedoch eine ähnliche Wirkung auf die Gärbiologie wie die erste Germaniumzugabe. Am 91ten Versuchstag erreichte die kumulierte Germaniumzugabe 77 mg und entspricht somit auf den 15 l-Fermenter umgerechnet einer Germaniumkonzentration von 3,5 mg/l Gärsubstrat. Die Konzentration hat sich somit in 45 Tagen versiebenfacht. Da hauptsächlich die zelluloseabbauenden und säurebildenden Organismen durch das Germanium gehemmt wurden, blieb der Gasertrag bis

zum 97ten Versuchstag noch auf einem guten Niveau von etwa 610 NI/kg oTS. Die am 97ten Versuchstag erfolgte weitere Zugabe von 22 mg Germanium hemmte die mikrobielle Population weiter und reduzierte die Anzahl der Zelluloseabbauer und Säurebildner auf 7 Milliarden Zellen/ml sowie die Anzahl der methanbildenden Organismen auf 2 Milliarden Zellen/ml. Dementsprechend gab die Gasproduktion nahezu vollständig nach, der Gärprozess kam zum vollständigen Erliegen und konnte sich auch innerhalb der nächsten 14 Tage nicht erholen. Die mikrobielle Lebensgemeinschaft wurde somit durch eine finale Germaniumkonzentration von > 4 mg/l irreversibel geschädigt.

2.1.7 Wirtschaftlichkeitsstudien und Standortanalyse

Die wirtschaftliche Bewertung (Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen zur PhytoGerm-Technologie) wurde durch den FNE Entsorgungsdienst GmbH Freiberg vorgenommen (Jacob-Seifert, 2015; Rentsch et al., 2016) und erfolgte anhand des in Kapitel 2.1.5.3.5 beschriebenen Verfahrens zur „Verwertung und Germaniumabtrennung von Germaniumakkumulanten mit Eignung für die Biogasfermentation“ (s. Abb. 23). Innerhalb dieses Verwertungskonzeptes erfolgt die Germaniumgewinnung aus den Aschen und Flugaschen nach der thermischen Verwertung von Gärrestpellets. Bei der Dimensionierung der Biogasanlage und der Auswahl der Substrate wurden die Vergütungsbedingungen sowie die Restriktionen des Substrateinsatzes gemäß Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG 2012) berücksichtigt.

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden die Daten für eine Modellanlage mit der elektrischen Nennleistung von 500 kW_{el} mit einer Nutzungsdauer von 20 Jahren herangezogen (KTBL-Biogasrechner Stand 2014). In der Fallstudie lag der Fokus vornehmlich auf den zusätzlich anfallenden Kosten und Investitionen für die Prozessschritte der Germaniumgewinnung, da von einer vorhandenen, wirtschaftlich arbeitenden Biogasanlage für die Fermentation auszugehen ist. Für die Vollauslastung der Biogasanlage werden jährlich ≈ 14.000 t Rohrglanzgras ($c_{Ge} = 1$ mg/kg_{TS}) sowie ≈ 3.000 t Gülle benötigt, was bei zweimaliger Ernte eine Anbaufläche von ca. 207 ha bedingt. Ohne Rückführung der Biomasse in den Stoffkreislauf werden für den Anbau von Rohrglanzgras ca. 80 kg Stickstoff, 30 kg Kalium und 10 kg Phosphor je Hektar Anbaufläche benötigt. Der Biogasertrag aus Rohrglanzgras ist dabei mit den Erträgen aus Sudangrassilage von 490-570 NI/kg oTS (KTBL Rechner) zu vergleichen. Die Gärrestseparation erfolgt innerhalb der Fallstudie unter Einsatz einer Schneckenpresse und anschließender Pelletierung des Feststoffes für die Verbrennung. Durch das Verfahren fallen rechnerisch 100 t Flugaschen an, die in einer direkten Feststoffdestillation weiterverwertet werden oder aus denen innerhalb eines Extraktionsverfahrens Germanium energiearm angereichert wird. In der Extraktion wird das Germanium über ein Laugungsverfahren in die Flüssigphase überführt und der Feststoff abgetrennt. Die Flüssigphase wird im Anschluss unter Einsatz von Catechin, Amin und Kerosin in einem Mixer-Settler-System extrahiert. Die organische Phase wird unter Einsatz von NaOH reextrahiert und es wird ein Germaniumkonzentrat erhalten. Bei der im PhytoGerm-Projekt entwickelten Direktdestillation von Aschen werden diese in salzsaurer Lösung thermisch aufgeschlossen. Dabei bildet sich Germanium(IV)-chlorid, welches über den Gasstrom ausgetrieben und in einer wässrigen Phase aufgefangen wird. Durch diese Hydrolyse kann im Anschluss Germaniumdioxid ausgefällt werden. Beide Verfahren würden pro Jahr theoretisch 4 kg Germaniumdioxid produzieren können. Neben den eigenen erarbeiteten Parametern wurden für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung Informationen zur Auslegung sowie zu benötigten Chemikalien für technische Anlagen aus den Arbeiten von Arroyo und Fernandez-Pereira (2008) sowie Arroyo et al. (2009) herangezogen. Für eine Extraktionsanlage würden Investitionskosten von 674.000 € anfallen, wohingegen die Destillation durch den geringeren Apparatenaufwand mit nur 467.800 € an

Investitionskosten zu Buche schlägt. Werden die reinen operativen Prozesskosten innerhalb eines Jahres verglichen, so ergeben sich für die Extraktion Ausgaben in Höhe von ca. 89.000 € und für die Destillation ca. 81.000 €. Dabei wird in der extraktiven Aufarbeitung lediglich ein Germaniumkonzentrat erhalten, wodurch für die Endaufbereitung zum Germaniumdioxid ein Zusatzposten von 30.000 € (Gesamtkosten: 119.000 €) abgeschätzt wurde, was zu einem Kostenvorteil für die Feststoffdestillation führt.

Auf Basis dieser Werte wurde die Wirtschaftlichkeit in Abhängigkeit der Parameter Handelspreis (zum Zeitpunkt der Analyse 1313,13 €/kg GeO₂) und dem Germaniumgehalt in der Pflanze analysiert. Dabei hat sich gezeigt, dass die bevorzugte Feststoffdestillation erst ab einer Preissteigerung von 200 %, in Verbindung mit einer gesteigerten Akkumulation von 10 mg/kg_{TS} wirtschaftlich arbeitet. Die Extraktion verzeichnet ab einer Preissteigerung von 200 % und 15 mg/kg_{TS} eine positive Wirtschaftlichkeit. Damit scheint ein wirtschaftlicher Betrieb einer Pilotanlage in absehbarer Zukunft auch bei leicht steigenden Germaniumpreisen nicht möglich. Dies betrifft weniger die Biogas- und Pelletierungsprozesse, die mit anderen Energiepflanzen effizienter genutzt werden können, als vielmehr die Abreicherung von Germanium aus dem Boden, d.h. die Akkumulation des Germaniums in den Pflanzen, sowie die chemische Germaniumextraktion. Die Wirtschaftlichkeit der PhytoGerm-Technologien steht und fällt mit der Akkumulationsrate innerhalb der Biomasse, die jedoch durch die mobilen Ge-Gehalte der Böden bestimmt wird. Auch erheblich geringere Betriebskosten für die Aufbereitungsverfahren würden einen wirtschaftlichen Betrieb ermöglichen. Dabei sind innerhalb der PhytoGerm-Technologie sowie bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bisher die Kreislaufführung von Chemikalien sowie die Prozessintegration von z.B. Abwärmen bisher begrenzt berücksichtigt worden, da eine Abschätzung der Betriebskosten von chemischen Prozessen vom Labormaßstab kaum belastbar ist. Kann die Kreislaufführung noch weiter optimiert werden, so trägt diese zur Wirtschaftlichkeit der entwickelten Verfahren bei. Ein weiterer Punkt pro Wirtschaftlichkeit könnte die Kombination der Ge-Gewinnung mit der Rückgewinnung von Phosphat, Nitrat sowie die Abreicherung geogener und anthropogener Schwermetalle sein. Dies sollte im Rahmen weiterführender Arbeiten untersucht werden.

Die wirtschaftliche Umsetzung des PhytoGerm-Verfahrens ist von juristischen, geochemischen, finanz- und geopolitischen sowie infrastrukturellen Rahmenbedingungen abhängig. Die rechtlichen Rahmenbedingungen sind dabei innerhalb der EU als unkritisch zu bewerten, solange keine Beimengung von Abfall im Vergärungsprozess stattfindet. Denn mittelfristig ist mit der nationalen Umsetzung der EU-Richtlinien in allen EU-Staaten hinsichtlich der Biomasseverwertung, des Immissionsschutzes sowie der Düngemittelverordnung zu rechnen, so dass formal keine Wettbewerbsunterschiede abgeleitet werden können. Dies ist jedoch bei Energiepreisen und Personalkosten nicht der Fall, da energieintensive Prozesse in Deutschland aufgrund der Energiewende zumindest im Moment einen klaren Standortnachteil aufweisen. Inwiefern sich dies als Nachteil im Gesamtkostenmodell mittelfristig auswirkt, kann jedoch aufgrund des Entwicklungsstandes nicht hinreichend genau abgeschätzt werden. Andere Regionen in der EU weisen jedoch aufgrund des niedrigeren Lohnniveaus (strukturschwächere Regionen) sowie klimatisch-günstigeren Bedingungen für Biogasproduktion (Südeuropa) Standortvorteile auf. Im europäischen Vergleich ist somit tendenziell im Süden Europas eher eine Wirtschaftlichkeit darstellbar als in Deutschland oder in nordeuropäischen Staaten, aber dies ist auch immer in der Abhängigkeit vom geogenen und biologisch-verfügbaren Ge-Gehalt in den Böden zu sehen.

Die Umsetzung des Prozess ist entscheidend von der Standortwahl, also dem geogenen Germaniumgehalt in den Böden und somit dem Wertstoffgehalt pro Tonne Asche abhängig. Der Wertstoffgehalt der Asche definiert dabei auch die Transportreichweite zwischen Verbrennung der festen Gärreste und der chemischen Verarbeitung der Asche in einer zentralen Extraktionsanlage (LKW-Ladung von 25 t Asche = Wertgehalt von ca. 1300 € = Transport über ca. 860 km). Eine regionale Verwertung ist somit für die Wirtschaftlichkeit ebenfalls unumgänglich. Eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit für die dezentral anfallenden, wertstoffarmen Aschen einerseits und hohen Investitionskosten für chemische Anlagen andererseits könnte durch den Einsatz von mobilen chemischen Anlagen gelingen. Zudem sollte eine Co-Abtrennung von anderen Wertstoffen innerhalb des Verfahrens mit berücksichtigt werden. Diese Ansätze der Co-Abtrennung, von mobilen Anlagen sowie das Lösungsmittelrecycling/-kreislaufführung erscheinen im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit erfolgversprechend und sollten bei weiterführenden Arbeiten unbedingt zugrunde gelegt werden.

2.1.8 Zusammenfassung der Projektergebnisse

Das Projekt PhytoGerm hat das gesteckte Ziel der Entwicklung eines Verfahrens zur Gewinnung von Germanium mittels Phytomining aus wissenschaftlich-technischer Sicht voll erreicht. Im Einzelnen wurden folgende wichtige Ergebnisse erhalten:

- Phytomining/Anbau von Pflanzen
 - Unter den untersuchten Pflanzenarten stellten sich Gräser, welche als Akkumulanten von Silicium in ihrer Sprossbiomasse bekannt sind, als eindeutig bessere Akkumulanten von Germanium gegenüber den krautigen Arten heraus. Die höchsten Germaniumgehalte in der für ein Phytomining leicht zugänglichen oberirdischen Biomasse zeigten Hafer, Mais, Rohrglanzgras, Hirsearten und Schilf (maximal 4,0 mg Ge kg⁻¹_{TM}).
 - Germanium liegt im Boden überwiegend in einer für Pflanzen wenig verfügbaren Form vor.
 - Eine Verbesserung der Bioverfügbarkeit und damit eine Erhöhung der Akkumulation von Germanium in Gräsern ist durch gezielte Veränderung von Bodenparametern (pH, Anteil organische Bodensubstanz) möglich. Dagegen zeigen klassische Ansätze der Phytoremediation wie die Zugabe von organischen Säuren als Chelatoren bei Gräsern im Gegensatz zu Kräutern nur einen geringen Erfolg.
 - Die Messungen von Pflanzenproben mittels elektrothermischer Verdampfung gekoppelt an ein ICP-Atomemissionsspektrometer weisen darauf hin, dass Germanium in dieser Matrix in unterschiedlichen Spezies vorliegt. Die Verteilung der Spezies ist dabei abhängig vom Germaniumgehalt in den Pflanzenproben.
 - Zur direkten Bestimmung von Germanium in Pflanzenproben wurde eine Methode mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie entwickelt. Mit diesem Verfahren kann der nasschemische Aufschluss der Pflanzenproben umgangen werden.
- Biomasseaufschluss
 - Beim Silieren wird kein Germanium über den Gärssaft ausgetragen.

- Bei der Fermentation von Germanium akkumulierenden Pflanzen kommt es zu keiner Biogasminderung. Germanium liegt delokalisiert im Fermentersystem (fest/flüssig 70:30) vor. Eine Monovergärung von Rohrglanzgras, als guter Germaniumakkumulent, ist technisch limitiert (Schwimmschichtbildung).
 - Mit einer enzymatischen Hydrolyse kann die Biomasse mit einer verbesserten Raum-Zeit-Ausbeute fermentiert werden.
 - Eine chemische Vorbehandlung mit HNO_3 ermöglicht eine Germaniummobilisierung von ca. 90 % in die Flüssigphase, bei gleichem Biogasertrag der Reststoffe, im Vergleich zum Ausgangsstoff.
 - Germanium kommt natürlich in Biogasanlagen des Großraumes Freiberg und Norddeutschland bei Zeven in Konzentrationen von $0,25 \pm 0,11 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ vor.
 - Monovergärung von Rohrglanzgras ist nicht zu favorisieren, da die alleinige Vergärung dieses lignin- und faserreichen Grases im Fermenter zu erheblichen technischen Problemen führt. Co-Fermentation mit Gülle und anderen Substraten, insbesondere Lupine und Gerste, ist aufgrund der Zusammensetzung (z.B. Ligningehalt) zu bevorzugen.
 - Germaniumdioxid scheint zumindest in der Anfangsphase der Vergärung negative Auswirkungen auf die Mikroorganismen zu haben, allerdings können sich diese anpassen. Bei Germanium-Konzentrationen im Fermenter von über 4 mg/l kann es zur irreversiblen Schädigung der mikrobiellen Lebensgemeinschaft kommen.
- Germaniumverteilung
 - Mit Polymereinsatz ist eine verbesserte Fest-Flüssig-Trennung und eine Lokalisierung von Germanium am Feststoff möglich.
 - Eine Germaniumextraktion aus organisch belasteten Laugungslösungen ist möglich.
 - Germanium kann aus wässrigen Lösungen und aus Feststoffen (Gärresten, Gärrestaschen) destillativ zu $> 80 \%$ entfernt werden.
- Germaniumgewinnung aus Biomasse

Es wurden 3 Verfahren konzeptioniert:

 - Germaniumgewinnung aus Gärprodukten
 - Germaniumgewinnung aus Biomasseaschen
 - Germaniumgewinnung aus der Flüssigphase.
- Wirtschaftlichkeitsanalyse
 - Eine Wirtschaftlichkeit des PhytoGerm-Prozesses kann bei Erhöhung der Akkumulationsrate von Germanium auf $10 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$ in der Biomasse und einem Preisanstieg von GeO_2 auf ca. 2600 €/kg erreicht werden.

2.1.9 Ausblick – Verwertbarkeit der Ergebnisse

Eindeutige Stärken des PhytoGerm-Ansatzes liegen in:

- der Koppelung von Wertstoff- und Energiegewinnung
- der Koppelung von Germanium mit anderen Zielelementen
- der Berücksichtigung der gesamten Verwertungskette im landwirtschaftlichen Stoffkreislauf
- einer möglichen Sanierung von problembelasteten Flächen
- der Erhöhung lokaler Wertschöpfung.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die aus Sicht der chemischen Technik aussichtsreichste Variante der destillativen Germaniumgewinnung aus Gärproduktaschen wurde als Grundlage einer vergleichenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Rahmen einer Machbarkeitsstudie verwendet (Rentsch et al., 2016). Unter der Annahme von 100 t germaniumhaltigem Gärrest pro Jahr lassen sich bei einem Germanium-Gehalt von 10 mg kg^{-1} in trockener Biomasse $39 \text{ kg GeO}_2 \cdot \text{a}^{-1}$ wirtschaftlich gewinnen. Dies entspricht bei Verdopplung des Weltmarktpreises ($1.313 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ GeO}_2$, Stand Dezember 2014) einem Erlös von $102.000 \text{ €} \cdot \text{a}^{-1}$ für das Germanium, das mit Hilfe von Phytomining gewonnen werden könnte.

Bei einer sehr konservativen Annahme einer durchschnittlichen Germaniumkonzentration von $0,3 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{TS}}$ (ca. ein Fünftel der durchschnittlichen Ge-Konzentration in Gräsern) und einem Biomasseertrag von $10 \text{ kg}_{\text{TS}} \text{ ha}^{-1}$ ließen sich auf den knapp 1 Mio. ha landwirtschaftlicher Fläche, auf denen in Deutschland Energiepflanzen für die Biogaserzeugung angebaut werden, ca. 3 t Germanium ernten. Dies entspräche etwa 2 % der derzeitigen Weltproduktion an Germanium sowie mindestens 10 % des jährlichen Germanium-Bedarfs in Deutschland (Erdmann et al., 2011).

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten, Effizienzpotential

Der innovative Aspekt von Phytomining besteht in der Kombination der energetischen Verwertung der Biomasse mit der Extraktion von in den Resten der energetischen Verwertung (Gärreste, Aschen) vorhandenen Wertelementen, wobei verfahrenstechnisch die Biomasseaufschlussverfahren der energetischen Verwertung zur Bereitstellung des Substrates für die Wertstoffextraktion genutzt werden. Da ansonsten verworfene Wertstoffe durch Phytomining genutzt werden können, birgt dieses Verfahren ein erhebliches Potential zur effizienten Ressourcennutzung angesichts einer zukünftig problematischer werdenden Versorgungslage. Das Prinzip der Ressourcennutzung über Phytomining kann auch zur Rückgewinnung von anderen Wertstoffen wie Seltene Erden oder Phosphat und Nitrat angewendet werden. Werden Wertstoffe akkumulierende Pflanzen z.B. auf mit toxischen Spurenelementen wie Schwermetallen oder Arsen belasteten Flächen (z. B. Halden und Tailings der Erzaufbereitung) angebaut, könnten die Pflanzen eine Kontamination von Böden und Gewässern mit Schadstoffen verringern und damit einen zusätzlichen positiven Umwelteffekt erzielen.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die im PhytoGerm-Projekt erforschten Verfahren der Germaniumakkumulation in und Germaniumgewinnung aus Energiepflanzen besitzen hohes Potential für eine erweiterte Anwendung des Prinzips, einerseits in der Übertragung der Verfahren auf andere Pflanzen (neuartige Energiepflanzen wie Miscanthus und Bambus) sowie andere mineralische Rohstoffe wie Seltene Erden, andererseits in einer Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte.

So kann durch eine Optimierung der Bodenbedingungen für die Aufnahme von Germanium mittels gezielter Düngung (insbesondere Stickstoff und Phosphor) und Mischkulturen mit Pflanzen, welche chelatisierende Verbindungen produzieren wie beispielsweise Leguminosen, die Effizienz der Germaniumextraktion erhöht werden. Durch Selektion/Züchtung geeigneter Energiepflanzen sowie die Wahl eines günstigen Erntezeitpunktes können die Germanium-Akkumulation und das Bioenergiepotential (Biomasseertrag, Energiegehalt) gleichzeitig optimiert werden.

Aus wissenschaftlicher Sicht wurden im PhytoGerm-Projekt Grundlagen für ein tieferes Verständnis des Einflusses der Bodenbedingungen (insbesondere in der Rhizosphäre) auf die Bioverfügbarkeit von Germanium und anderen Wertelementen (z. B. Seltenerdmetalle) gewonnen, die zur Erhöhung der Aufnahmeraten der Wertelemente unerlässlich sind. Da sich Gräser aufgrund ihres hohen Anreicherungsvermögens für Silicium als vielversprechend für eine Akkumulation von Germanium herausgestellt haben, diese aber oft hohe Anteile an Ligninen und Faserstoffen aufweisen, müssen Pflanzenarten/-sorten mit guter Eignung für die energetische Verwertung (insbesondere fermentative Biogaserzeugung) selektiert werden. Bei der Aufnahme und Akkumulation von Germanium und anderen Wertelementen in Pflanzen ist auf kontaminierten Böden die Interaktion der Wertstoffe mit Schadstoffen zu untersuchen.

Die Germaniumgewinnung aus den Rückständen der energetischen Verwertung der Biomasse kann durch Prozessoptimierung mit apparativer Auslegung/Anpassung entwickelter Verfahrensmodule auf einen ausgewählten Germanium-Akkumulanten im Industriemaßstab erhöht werden. Dabei ist ein mechanistisches Verständnis der Mobilisierung von Germanium und anderen Wertmetallen aus Biomassen insbesondere bei den Verfahrensschritten Vorbehandlung und Fermentation von Biomassen gefordert. Für die effiziente Extraktion von Germanium müssen die Bindungsformen von Germanium in der polymergestützten Fest-Flüssig-Trennung von Gärresten sowie die Veränderung der Bindungsformen von Germanium bzw. anderen Wertmetallen bei der thermischen Verwertung von Biomassen und Gärprodukten aufgeklärt werden. Zudem muss die chemische Aufschlusssfähigkeit von Gärprodukten und Aschen für Germanium bzw. anderen Wertmetallen untersucht werden. Aus ökonomischer Sicht stellt die Minimierung bzw. Substituierung kostenintensiver Einsatzstoffe (z.B. Art des Polymers in der Fest-Flüssig-Trennung) einen wichtigen Forschungsgegenstand dar.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist ein Transfer der Ergebnisse in die Landwirtschaft vorzunehmen. Dafür kommen wegen der bekannten höheren Germanium-Konzentration zunächst die Agrargenossenschaften im Freiburger Raum, von denen bereits mehrere im Verlauf des PhytoGerm-Projektes im Hinblick auf Substratlieferungen kontaktiert wurden, als Partner in Frage. Dabei können die im Lysimeterversuch auf der Bodenaufbereitungsanlage der Firma BAUER Umwelt in Hirschfeld erzielten Ergebnisse auf landwirtschaftlichen Großflächen verifiziert werden.

2.2 Publikationen und Tagungsbeiträge

2.2.1 Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- Aubel I, Schreiter N, Bertau M (2013): Development of pulping processes for the recovery of biogas as well as Germanium. Proceeding-Paper: 21st European Biomass Conference and Exhibition, p. 1023–1025. (DOI: 10.5071/21stEUBCE2013-2DV.2.17)
- Rentsch L, Aubel I, Schreiter N, Höck M, Bertau M (2016): PhytoGerm - Extraction of germanium from biomass - an economic prefeasibility study. *Journal of Business Chemistry* 13, 47-58.
- Schreiter N, Aubel I, Bertau M (2016): Extraktive Gewinnung von Germanium aus pflanzlicher Biomasse. *Chemie Ingenieur Technik* (in Vorb.).
- Wiche O, Hoffmann J, Gößner M (2014): Bioverfügbarkeit von Germanium und Seltenen Erden im Pflanze-Boden-System. *Mitteilungen Agrarwissenschaften* 25, 35-41.
- Wiche O, Moschner C (2016): Einfluss von Citronensäure auf die Pflanzenverfügbarkeit von Germanium im Boden. *Mitteilungen Agrarwissenschaften* 26 (im Druck).
- Wiche O, Heilmeier H (2016): Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering* 92, 208-215.
- Wiche O, Kummer N-A, Heilmeier H (2016): Interspecific root interactions between white lupin and barley enhance the uptake of rare earth elements (REEs) and nutrients in shoots of barley. *Plant and Soil* 402, 235-245.
- Wiche O, Székely B, Kummer N-A, Moschner C, Heilmeier H (2016): Effects of intercropping of oat (*Avena sativa* L.) with white lupin (*Lupinus albus* L.) on the mobility of target elements for phytoremediation and phytomining in soil solution. *International Journal of Phytoremediation* (im Druck).
- Wiche O, Kummer N-A, Kaulisky A (2016): Effects of citric acid and the siderophore desferrioxamine B (DFO-B) on the mobility of germanium and rare earth elements in soil and uptake in *Phalaris arundinacea*. *International Journal of Phytoremediation* (in Review).

2.2.2 Buchbeiträge:

- Heilmeier H, Wiche O, Tesch S, Aubel I, Schreiter N, Bertau M. (2016): Germaniumgewinnung aus Biomasse – PhytoGerm. In Thomé-Kozmiensky KJ, Goldmann D (Hrsg.): *Recycling und Rohstoffe*, Band 9, S. 177 – 192. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin.
- Wiche O, Heinemann U, Schreiter N, Aubel I, Tesch S, Fuhrland M, Bertau M, Heilmeier H (2014): Phytomining von Germanium – Bioakkumulation und Gewinnung von Germanium aus Biomasse von Pflanzen. In: Teipel U, Reller A (Hrsg.): *Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen 2014*. Fraunhofer Verlag, Stuttgart, S. 347-348.

2.2.3 Poster und Tagungsbeiträge

- Aubel I, Schreiter N, Bertau M (2013): Development of pulping processes for the recovery of biogas as well as Germanium. Poster at the 21 European Biomass Conference and Exhibition, 3.–7.06.2013, Copenhagen, Denmark.
- Busch S, Kummer N-A, Heinemann U, Heilmeier H, Wiche O (2013): Bioavailable Germanium in different soil fractions. Poster zum Colloquium Analytische Atomspektroskopie 2013 (CANAS 2013), 17.–19.03.2013, Freiberg.

- Fröhlich P (2016): Rohstoffgewinnung – die Rolle der Chemie. 55. Tutzing-Symposium, 5.-7.06.2016, Tutzing.
- Heinemann U, Wiche O, Tesch S, Heilmeyer H, Wiesel M, Otto M (2013): Investigations on germanium speciation in plant materials after bioaccumulation by ETV-ICP OES. Poster zum Colloquium Analytische Atomspektroskopie 2013 (CANAS 2013), 17. –19.03.2013, Freiberg.
- Heinemann U, Wiche O, Tesch S, Heilmeyer H, Wiesel M, Otto M (2013): Investigations on germanium speciation in plant materials after bioaccumulation by ETV-ICP OES. In: Tagungsband zum Colloquium Analytische Atomspektroskopie (CANAS) 2013, Freiberg, S. 106.
- Hentschel W, Wiche O (2015): Bioavailable concentrations of germanium and rare earth elements in soil fractions. Geophysical Research Abstracts Vol. 17, EGU2015.
- Lovinska V, Wiche O (2016): Heavy metals accumulation in wood tissues of the forest-forming species grown in the Steppe technogenic landscapes in Ukraine. Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016.
- Midula P, Wiche O (2016): Bioavailability of heavy metals, germanium and rare earth elements at Davidschacht dump-field in mine affected area of Freiberg (Saxony). Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016.
- Schlenker U, Zehnsdorf A, Wiche O (2014): Naturnahe Rohstoffgewinnung aus kontaminierten Böden und Sedimenten – Forschung im BRZ Hirschfeld. Vortrag XXII. Sächsisches Altlastenkolloquium am 06./07.11.2014, Dresden.
- Schreiter N, Aubel I, Bertau M (2014): Germanium recovery from biomass for biogas production. Poster zu den Freiburger Innovationstagen 11./12.06.2015, und zur FIA-Jahrestagung 11./12.11.2015, Freiberg.
- Schreiter N, Aubel I, Bertau M (2014): Phytomining – Gewinnung von Germanium aus Biomasse zur Biogasverwertung. Vortrag zur ProcessNet-Jahrestagung 2014 und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, 30.09.–2.10.2014, Aachen.
- Schreiter N, Aubel I, Bertau M (2014): Phytomining – Gewinnung von Germanium aus Biomasse zur Biogasverwertung. Chemie Ingenieur Technik – Special Issue: ProcessNet-Jahrestagung 2014 und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 86 (9), p. 1481. (DOI: 10.1002/cite.201450369).
- Schreiter N, Aubel I, Bertau M (2016): Extractive recovery of Germanium from biomass. German-Japanese Symposium on Extraction Technologies, 12.-13. Mai 2016, Dresden.
- Sytnyk S, Wiche O (2016): The decreasing of corn root biomembrane penetration for acetochlor with vermicompost amendment. Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016.
- Wiche O (2016) Enhanced phytoextraction of germanium and rare earth elements – a rhizosphere-based approach. Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016.
- Wiche O, Székely B (2016) Accumulation of germanium and rare earth elements in functional groups of selected energy crops cultivated on two different soils. Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016.
- Wiche O, Busch S, Kummer N-A, Heinemann U, Heilmeyer H (2013): Bioavailable Germanium in different soil fractions. In: Tagungsband zum Colloquium Analytische Atomspektroskopie (CANAS) 2013, Freiberg, S. 87–88.
- Wiche O, Zehnsdorf A, Schlenker U (2014): Naturnahe Rohstoffgewinnung aus kontaminierten Böden und Sedimenten – Forschung im BRZ Hirschfeld. Tagungsband zum 23. Sächsischen Altlastenkolloquium 6./7.11.2014, Dresden.
- Wiche O, Székely B, Kummer N-A, Heinemann U, Heilmeyer H (2014): Analysis of bioavailable Ge in agricultural and mining-affected-soils in Freiberg area (Saxony, Germany). Geophysical Research Abstracts Vol. 16 EGU General Assembly 2014.

- Wiche O, Székely B, Kummer N-A, Heinemann U, Tesch S, Heilmeier H (2014): Bioavailable concentrations of germanium and rare earth elements in soil as affected by low molecular weight organic acids and root exudates. Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU General Assembly 2014.
- Wiche O, Fischer R, Moschner C, Székely B (2015): Assessment of bioavailable concentrations of Germanium and Rare Earth Elements in the rhizosphere of White Lupin (*Lupinus albus* L.). Geophysical Research Abstracts Vol. 17, EGU2015.
- Wiche O, Székely B, Moschner C, Heilmeier H (2015): Intercropping with white lupin (*Lupinus albus* L.); a promising tool for phytoremediation and phytomining research. Geophysical Research Abstracts Vol. 17, EGU2015.
- Wiche O, Székely B, Moschner C, Heilmeier H (2015): Effects of form of nitrogen fertilization on the accumulation of Pb, As, Sc, Ge and U in shoots of reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.). Geophysical Research Abstracts Vol. 17, EGU2015.

2.3 Im Rahmen des Projektes angefertigte studentische Qualifizierungsarbeiten

- Assan E (2016): Einfluss der interspezifischen Wurzelinteraktion zwischen *Lupinus albus* und *Phalaris arundinacea* auf die Bioverfügbarkeit von Seltenerdmetallen. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Brenner E (2015): Untersuchung der Aufnahme von Germanium in *Panicum virgatum* und *Miscanthus giganteus* bei Anbau in Mischkultur mit *Lupinus albus* und *Lupinus angustifolius* auf Substraten mit unterschiedlichen pH-Werten. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Brummert S (2016): Einfluss der Stickstoffdüngung auf die Bioverfügbarkeit von Seltenen Erden im Boden und Aufnahme in *Phalaris arundinacea*, *Zea mays* und *Helianthus annuus*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Eschenbacher M (2014): Einfluss des Boden-pH-Wertes und der Zugabe von Citronensäure als Bodenadditivum auf die Akkumulation von Seltenen Erden in *Phyllostachys aureosulcata* und *Silphium perfoliatum*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Fausser C (2015): Einfluss von organischen Säuren auf die Bioverfügbarkeit von Seltenen Erden im Pflanze-Boden System. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Fischer R (2015): Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Erfassung ausgewählter Germanium-Chelatkomplexe im Boden-Pflanzen-System mittels LC-ICP-MS. Masterarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.
- Gädke E (2014): Einfluss von Citronensäure als Bodenadditivum und des Boden-pH auf die Akkumulation von Germanium in *Phyllostachys aureosulcata* und *Silphium perfoliatum*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Gertz A (2014): Einflüsse der Stickstoffernährung und des pH-Wertes auf die Aufnahme von Germanium in *Avena sativa* und *Symphytum officinale*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Grube E (2013): Untersuchungen zum schwefelsauren Aufschluss von Aschen, Bachelorarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, unveröff.
- Grube E (2015): Einfluss der Vorbehandlung von lignocellulosehaltiger Biomasse auf die Wertstoffabtrennung, Masterarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, unveröff.

- Hentschel W (2014): Gehalte, Bindungsformen und Pflanzenverfügbarkeit von Germanium in Böden ausgewählter Standorte in der Umgebung von Freiberg. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Hoffmann J (2014): Bestimmung des Gehaltes an Seltenen Erden nach Bioakkumulation in krautigen Pflanzen unter Einfluss der Elementkonzentration im Substrat und organischer Säuren als Bodenadditiva mittels ICP-MS. Bachelorarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie in Kooperation mit Institut für Analytische Chemie, unveröff.
- Kaden, U S (2014): Einfluss des Phosphor-Ernährungsstatus auf die Aufnahme von Germanium in *Panicum miliaceum* und *Brassica alba*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Kreuseler M (2014) Gehalte, Bindungsformen und Bioverfügbarkeit seltener Erden von Böden ausgewählter Standorte um Freiberg (Sachsen). Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Mehlhorn, A (2016): Induzierte Phytoextraktion von Germanium und Seltenen Erden unter Freilandbedingungen: Einfluss organischer Säuren auf bioverfügbare Elementfraktionen im Boden. Masterarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, i. Vorber..
- Moschner C (2013): Analytik von Germanium in Pflanzenmaterial, Bodenproben und Bodenlösung mittels ICP-MS zur Abschätzung des Aufnahmepotentials von Germanium in Mais, Gerste und Sonnenblume unter verschiedenen Kultivierungsbedingungen. Diplomarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, unveröff.
- Nickel T (2013): Gewinnung von Germanium in wässrigen Lösungen. Bachelorarbeit Chemie, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, unveröff.
- Schneller J (2016): Einfluss der Stickstoffdüngung auf die Bioverfügbarkeit von Germanium im Boden und Aufnahme in *Phalaris arundinacea*, *Zea mays* und *Helianthus annuus*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.
- Smola J (2014) Einflüsse der Stickstoffernährung und des pH-Wertes auf die Aufnahme von Lanthan, Neodym, Gadolinium und Erbium in *Avena sativa* und *Symphytum officinale*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.
- Stefan A (2013): Untersuchungen zum Aufschluss von Aschen mittels Kaliumhydrogensulfat. Bachelorarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, unveröff.
- Weimert E (2012): Experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme von Germanium in *Brassica napus* beim Anbau in Mischkultur mit *Lupinus albus*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Wiche O (i. Vorber.): Plant availability of germanium and rare earth elements in soils. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.
- Wiesel M (2013): Experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme von Germanium in Gräser des Feuchtgrünlandes am Beispiel von *Phalaris arundinacea* und *Phragmites australis*. Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, unveröff.
- Zertani V (2016): Bioverfügbarkeit von Germanium und Seltenen Erden in Böden ausgewählter Standorte in der Umgebung Freibergs (Sachsen). Bachelorarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.

Zimmermann C (2015): Einflüsse der Rhizosphärenbiologie auf die Aufnahme von Spurenelementen, Metalloiden und Lanthaniden in *Hordeum vulgare*. Masterarbeit Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.

Von Borstel A (2015): Auswirkungen einer erhöhten Germaniumkonzentration auf die Fermenterbiologie bei der Vergärung von Germanium-akkumulierendem Pflanzenmaterial. Hochschule Osnabrück, Fakultät Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur in Zusammenarbeit mit MT-Energie. Unveröff.

2.4 Danksagung

Für die finanzielle Förderung des Projektes bedanken wir uns beim BMBF (Förderkennzeichen: 033R091A).

Wir bedanken uns bei den Studierenden, die im Rahmen des Projektes ihre Qualifikationsarbeiten anfertigten, und bei den zahlreichen studentischen Hilfskräften, die wesentlichen Anteil am Gelingen des Projektes haben und ohne die der zum Teil enorme Arbeitsaufwand nicht zu bewältigen gewesen wäre.

2.5 Literaturverzeichnis

Angerer G (2009): Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage. Fraunhofer-IRB-Verlag, Stuttgart.

Arroyo F, Fernandez-Pereira C (2008): Hydrometallurgical recovery of Germanium from coal gasification fly ash. Solvent extraction method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 3186–3191.

Arroyo F, Fernandez-Pereira C, Olivares J, Coca P (2009): Hydrometallurgical recovery of Germanium from coal gasification fly ash: Pilot plant scale evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3573–3579.

Baker AJM, Brooks PR (1989): Terrestrial higher plants which hyperaccumulate chemical elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1, 81–126

Baumann L, Kuschka E, Seifert T (2000): Lagerstätten des Erzgebirges. Enke, Stuttgart.

Brooks RR, Robinson BH (1998): The potential use of hyperaccumulators and other plants for phytomining. In: Brooks R R (ed.): *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*. CAB International, Wallingford (Oxon, UK), pp. 327-356.

Cote G, Bauer D (1980): Liquid-liquid extraction of Germanium with oxine derivatives. *Hydrometallurgy* 5, 149–160.

Dennis LM, Johnson EB (1923): Extraction from germanium-bearing zinc oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1380–1391.

De Schepper A (1975): Liquid-liquid extraction of germanium from aqueous solution using hydroxy-oximes. US 3883634.

De Schepper A (1979): Liquid-liquid extraction of Gallium by tri-n-,butylphosphate. *Hydrometallurgy* 4, 285–290.

De Schepper A (1990): Metal extraction process with substituted 8-hydroxyquinoline. US 4942023.

Erdmann L, Behrendt S, Feil M (2011): Kritische Rohstoffe für Deutschland. IZT, Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung Adelphi, Berlin.

- Fischer R (2015): Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Erfassung ausgewählter Germanium-Chelatkomplexe im Boden-Pflanzen-System mittels LC-ICP-MS. Masterarbeit Angewandte Naturwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie.
- Glazer AN, Nikaido H (1998) *Microbial Biotechnology – Fundamentals of Applied Microbiology*, 2. Auflage. W.H. Freeman & Company, New York/Oxford.
- Grdenić D, Jagodić V (1964): Separation of germanium from arsenic by solvent extraction with dioctyl methylenebisphosphonic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 167–170.
- Haug HO, Ju Ch (1990): Systematic studies on the determination of germanium by electrothermal atomic absorption spectrometry including liquid sample introduction and hydride techniques. *J. Anal. At. Spectrom.* 5, 215–223.
- Heilmeyer H (2006): Boden-Pflanzen-Interaktionen. In: *Netzwerk Erneuerbare Energien durch Biomasse aus der Phytoextraktion kontaminierter Böden* (Hrsg.: CUTEC-Institut GmbH), Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, S. 55-72.
- Heilmeyer H, Zeller T (2006): Phytoremediation - State of the art. In: *Netzwerk Erneuerbare Energien durch Biomasse aus der Phytoextraktion kontaminierter Böden* (Hrsg.: CUTEC-Institut GmbH), Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, S. 13-29.
- Jacob-Seifert K (2015): Wirtschaftlichkeitsuntersuchung zur PhytoGerm-Technologie. Bericht der FNE Entsorgungsdienste Freiberg GmbH an die TU Bergakademie Freiberg, unveröff.
- Kabata-Pendias A (2011): *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton.
- Krachler M, Mohl C, Emons H, Shotyk W (2002): Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 844–851.
- Krajewski W, Kunibert H (1987): Verfahren zur flüssig-flüssig-Extraktion von Gallium, Germanium oder Indium aus wässrigen Lösungen. US 4666686.
- Kröppl M, Lanzerstorfer C (2013) *Acidic extraction and precipitation of heavy metals from biomass incinerator cyclone fly ash*. s.l. EDP Sciences, 2013.
- Kurtz AC, Derry LA, Chadwick OA (2002): Germanium–silicon fractionation in the weathering environment. *Geochim Cosmochim Acta* 66, 1525–1537.
- Liang J, Fan L, Xu K, Huang Y. (2012): Study on extracting of Germanium with trioctylamine. *Energ. Proc.* 17, 1965–1973.
- Ma JF, Yamaji N (2006): Silicon uptake and accumulation in higher plants. *Trends Plant Science* 11, 392–397.
- Marschner H (1995): *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London.
- McMahon M, Regan F, Hughes H (2006): The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chem.* 97, 411–417.
- Morgan K A (1973): solvent extraction of Germanium from alum solution. US 3764652 A.
- Nikolic M, Nikolic N, Liang Y, Kirkby EA, Römheld V (2006): Germanium-68 as an adequate tracer for silicon transport in plants. Characterization of silicon uptake in different crop species. *Plant Physiology* 143, 495–503.
- Pérez JA, Gonzáles A, Oliva JM, Ballesteros I, Manzanares P (2007): Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 929–938.

- Pokrovski G, Schott J (1998): Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3413-3428.
- Popovic O, Gioelli F, Dinuccio E, Balsari P (2014): Improved pig slurry mechanical separation using polymers and biochar. Research Brief: ReUseWaste ER 4.1, No.4.
- Rentsch L, Aubel I, Schreiter N, Höck M, Bertau M (2016): PhytoGerm - Extraction of germanium from biomass - an economic prefeasibility study. *Journal of Business Chemistry* 13, 47-58.
- Rouillard D, Cote G, Fossi P, Marchon B (1983): Process for selective liquid extraction of Germanium. US 4389379.
- Schleich C, Henze D (1990): Trace analysis of germanium. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 338, 140-144.
- Scoyer J, Guislain H, Wolf H U (2010): Germanium and compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 3, 629-640; Wiley VCH.
- Takahashi E, Matsumoto H, Syo S, Miyake Y (1976): Variation in Ge uptake among plant species. *Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 74, 217-221.
- Tylor G, Olsson T (2001a): Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and Soil* 230, 307-321.
- Tylor G, Olsson T (2001b): Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science* 52, 151-165.
- Van Loo S, Koppejan J (2012): *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. s.l. Earthscan, 2012.
- Weil J, Westgate PJ, Kohlmann K, Ladisch MR (1994): Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates. *Enzyme and Microbial Technology* 16, 1002-1004.
- Wiche O, Heilmeier H (2016): Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering* 92, 208-215.
- Wiche O, Moschner C (2016): Einfluss von Citronensäure auf die Pflanzenverfügbarkeit von Germanium im Boden. *Mitteilungen Agrarwissenschaften* 26 (im Druck).
- Wiche O, Hoffmann J, Gößner M (2014): Bioverfügbarkeit von Germanium und Seltenen Erden im Pflanze-Boden-System. *Mitteilungen Agrarwissenschaften* 25, 35-41.
- Wiche O, Kummer N-A, Heilmeier H (2016): Interspecific root interactions between white lupin and barley enhance the uptake of rare earth elements (REEs) and nutrients in shoots of barley. *Plant and Soil* 402, 235-245.
- Wiche O, Kummer N-A, Kaulisky A (2016a): Effects of citric acid and the siderophore desferrioxamine B (DFO-B) on the mobility of germanium and rare earth elements in soil and uptake in *Phalaris arundinacea*. *International Journal of Phytoremediation* (in Review).
- Wildenhain W (1969): *Chemie der Fulvo- und Huminsäuren*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Zehnsdorf A, Seidel H, Hoffmann P, Schlenker U, Müller R A (2013): Conditioning of sediment polluted with heavy metals using plants as a preliminary stage of the bioremediation process: a large-scale study. *Journal of Soil and Sediments* 13, 1106-1112.
- Zu W, Wang Y, Wu Y, Chen S (2014): The application and development of electrochemical hydride generation in atomic spectrometry analysis. *Rock and Mineral Analysis* 33, 168-177.