

**Modifizierung von Altgummimehl durch mikrobielle
Oberflächenentschwefelung –
Ein Beitrag zum stofflichen Recycling von Altgummi**

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
- Fachbereich Verfahrenstechnik -
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

**genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)**

**von Herrn Dipl.-Ing. Martin Löffler
geb. am 13.11.1962 in Merseburg**

Merseburg, den 5. November 1998

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. rer. nat. habil. R. Neubert

Gutachter:

- 1. Prof. Dr. Fratzscher**
- 2. Prof. Dr. Neumann**
- 3. Prof. Dr. Fritsche**

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Neumann für die Förderung und Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Ich bedanke mich für die Diskussionsbereitschaft und die vielen wertvollen Hinweise zu dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. W. Fratzscher für die hilfreiche Unterstützung, die er mir während der Anfertigung der Arbeit gewährte.

Frau Prof. Dr. G. Straube danke ich für die geleistete Hilfe und Unterstützung bis zu Ihrem Tod.

Herrn Prof. Dr. E. Straube danke ich für die hohe Diskussionsbereitschaft zu den Ergebnissen dieser Arbeit.

Für die Durchführung der werkstofftechnischen Untersuchungen möchte ich mich besonders bei Frau Dipl.-Ing. S. Ilisch und Ihren Mitarbeitern am Institut für Werkstofftechnologie des FB Werkstoffwissenschaften bedanken.

Herrn Prof. Dr. Hormes vom Physikalischen Institut der Universität Bonn danke ich für die Durchführung der Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Herrn Prof. Dr. Wartewig vom Dermatopharmazeutischen Institut Halle/Saale danke ich für die Durchführung der Photoakustik-FTIR-Spektroskopie.

Gleichfalls bedanke ich mich beim Vorstand des Institutes USET Merseburg e.V. für die gewährte Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern des Institutes für Bioverfahrenstechnik/Reaktionstechnik danke ich für die gewährte Hilfe und die zahlreichen Ratschläge.

Meiner Frau und meinen Kindern danke ich für das über einen langen Zeitraum entgegengebrachte Verständnis.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

13.11.1962	geboren in Merseburg
01.09.1969 - 31.8.1979	Besuch der Polytechnischen Oberschule in Berlin
01.09.1979 - 31.3.1981	Berufsausbildung zum Facharbeiter für chemische Produktion im Arzneimittelwerk Dresden und Berlin-Chemie
01.04.1981 - 30.4.1984	Arbeit als Anlagenfahrer für spezielle Wirkstoffsynthesen Berlin Chemie
01.05.1984 - 31.10.1985	18monatiger Wehrdienst,
01.11.1985 - 26.07.1986	Vorkurs für junge Facharbeiter zum Erwerb der Hochschulreife an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg
01.09.1986 - 28.02.1991	Studium der Verfahrenstechnik, Spezialisierung: Bioverfahrenstechnik,
01.09.1990 - 31.03.1993	Forschungsstudent an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg am Institut für Bioverfahrenstechnik des Fachbereichs Verfahrenstechnik, Diplomarbeit zum Thema: "Untersuchungen zur mikrobiellen Entvulkanisierung von Altreifengranulat"
am 28.02.1991	Abschluß des Studiums mit dem Prädikat "Gut"
seit 01.03.1991	Forschungsarbeit zur Anfertigung einer Dissertation (Forschungsstudent)
ab 01.04.1993	Fortsetzen der Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Institut für Umweltschutz- und Entsorgungstechnik Merseburg e.V. (USET e.V.) am FB Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder

1 EINLEITUNG.....	3
2 STAND DER ALTGUMMIAUFARBEITUNG UND ALTGUMMIENTSORGUNG.....	5
2.1 ALTGUMMIAUFKOMMEN UND ALTGUMMIVERBLEIB	5
2.2 STAND DER ALTGUMMIVERWERTUNG.....	6
3 MIKROBIOLOGISCHE SCHWEFELOXIDATION	14
3.1 GRUNDLAGEN DER MIKROBIOLOGISCHEN SCHWEFELOXIDATION	14
3.2 TECHNISCHE ANWENDUNGEN DER MIKROBIOLOGISCHEN SCHWEFELOXIDATION.....	18
3.2.1 <i>Biologische Gasreinigung</i>	18
3.2.2 <i>Metallaugung</i>	19
3.2.3 <i>Entschwefelung fester und flüssiger fossiler Brennstoffe</i>	20
4 UNTERSUCHUNGEN ZUM MIKROBIOLOGISCHEN ABBAU DER POLYSULFIDISCHEN BINDUNGEN IN GUMMIPARTIKELN.....	21
4.1 AUSWAHL UND TESTUNG GEEIGNETER MIKROORGANISMEN	21
4.1.1 <i>Materialien und Methoden</i>	21
4.1.1.1 Mikroorganismen und Anzuchtbedingungen	21
4.1.1.2 Versuchsdurchführung und verwendete Meßmethoden	22
4.1.2 <i>Ergebnisse</i>	24
4.2 ERMITTLUNG SIGNIFIKANTER EINFLUSSPARAMETER AUF DEN ENTSCHWEFELUNGSPROZEß MIT THIOBACILLUS THIOPARUS.....	29
4.2.1 <i>Einfluß des verwendeten Gummimehles</i>	29
4.2.1.1 Verwendete Gummimehle und deren Zusammensetzung	29
4.2.1.2 Bilanzierung des Gummischwefels	34
4.2.1.3 Abhängigkeit des Entschwefelungsgrades von der Partikelgröße	40
4.2.2 <i>Einfluß von pH-Wert und Temperatur auf den Entschwefelungsprozeß</i>	43
4.2.3 <i>Untersuchungen zur Kinetik von Entschwefelung und Wachstum</i>	46
4.2.4 <i>Einfluß von Mikroorganismenkonzentration und Mikroorganismenwachstum auf den Entschwefelungsprozeß</i>	50
4.2.5 <i>Bestimmung des Bedarfes an Sauerstoff, Kohlendioxid und Nährstoffen</i>	57
4.3 PROZEßFÜHRUNG IN EINEM KLEINTECHNISCHEN BIOREAKTOR	59
5 QUALITATIVE BEWERTUNG DER BEHANDELTEN GUMMIMEHLE	62
5.1 WERKSTOFFTECHNISCHE VERGLEICHSUNTERSUCHUNGEN	62
5.1.1 <i>Grundlagen</i>	62
5.1.2 <i>Ergebnisse werkstofftechnischer Untersuchungen</i>	64

5.2 AUFKLÄRUNG DER CHEMISCHEN STRUKTUR DER PARTIKELOBERFLÄCHE MITTELS SPEKTROSKOPISCHER METHODEN	74
5.2.1 S-K XANES-Messungen an Gummimehlproben	74
5.2.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Gummimehl.....	80
6 VERFAHREN ZUR MIKROBIOLOGISCHEN OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON ALTGUMMIMEHL	89
6.1 VERFAHRENSKONZEPTION UND VERFAHRENSBESCHREIBUNG	90
6.2 ENTWURF EINER GROßTECHNISCHEN ANLAGE	91
6.3 KOSTENBEWERTUNG	92
6.3.1 Anlagenkapitalbedarf.....	92
6.3.2 Bestimmung der Personalkosten, der Betriebsmittelkosten und der Rohstoffkosten	94
7 ZUSAMMENFASSUNG.....	98
8 ABSTRACT	101
9 LITERATURVERZEICHNIS.....	104
ANHANG I - MIKROORGANISMEN, NÄHRLÖSUNGEN, ANZUCHTBEDINGUNGEN.....	109
ANHANG II - BILD 40: TECHNOLOGISCHES SCHEMA	112
ANHANG III - TABELLE 8: STOFFSTROMLISTE	113
ANHANG IV - BILD 41: IR-SCHEMA	115
ANHANG V - TABELLE 7: AUSRÜSTUNGLISTE	116
ANHANG VI - TABELLE 9: APPARATEBELEGUNGSPLAN.....	118

1 Einleitung

Die Wiederverwertung von Altgummi gewinnt aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht zunehmend an Bedeutung. Dem stetig steigenden Altgummiaufkommen steht eine relativ geringe Menge an verwertetem Altgummi gegenüber. Den weitaus größten Anteil an der Verwertung dieses Abproduktes hat die Verbrennung zur Energieerzeugung - vorwiegend im Prozeß der Zementherstellung. Angestrebt wird, den Anteil der direkten stofflichen Verwertung von Altgummi bedeutend zu steigern. Infolge der irreversiblen Netzwerkstruktur und der unterschiedlichen Zusammensetzung von Gummiprodukten kann dessen Recycling nicht in gleicher Weise erfolgen wie das anderer Kunststoffe.

Da konventionelles Gummimehl/Gummigranulat in neuen Gummimischungen einen inaktiven Füllstoff darstellt, der zur Verminderung der Produktqualität führt, ist dessen Einsatz auf wenig beanspruchte Gummiprodukte bzw. auf andere Einsatzgebiete (Straßenbelag, Sportplatzuntergrund usw.) beschränkt. Um zu einem höheren Altgummianteil in neuen Gummiprodukten zu gelangen, sind Verfahren erforderlich, die das Gummimehl in eine aktive Komponente überführen. Ein solches Gummimehl wäre in der Lage, mit der Gummimatrix der Frischmischung eine chemische Bindung einzugehen. Damit könnte ein wesentlich höherer Gummimehlanteil in neuen Gummiprodukten erreicht werden.

Diese Zielstellung läßt sich prinzipiell mit einer Reihe von Modifizierungsprozessen erreichen, deren Wirkprinzipien entweder auf physikalisch-chemischen Veränderungen der Struktur oder auf dem Beschichten der Partikeloberfläche des Altgummis mit einem ungesättigtem Polymer beruhen. Die Nachteile dieser Verfahren sind gekennzeichnet durch ein ungünstiges Kosten-Nutzen Verhältnis und/oder die Anwendung von toxischen chemischen Verbindungen. Die Nutzung biologischer Wirkprinzipien zur Modifizierung von Altgummi könnten diese Nachteile vermeiden. Für den weitaus größten Teil des anfallenden Altgummis - den mit Schwefel vulkanisierten Gummisystemen - kommt die mikrobiologische Entschwefelung prinzipiell in Betracht. Die Vorteile eines biologischen Verfahrens bestehen in der hohen Wirtschaftlichkeit (gemäßigte Prozeßbedingungen) und den günstigen ökologischen Bedingungen (keine Luftverschmutzung, geringe Wasser- und Bodenbelastung).

Ziel der Arbeit sind grundlegende Untersuchungen des Prozesses der mikrobiologischen (biochemischen) Entschwefelung von Altgummi, der werkstofflichen Bewertung der biochemisch behandelten Gummimehle, und der Entwurf eines Verfahrens zur großtechnischen Herstellung von mikrobiell behandelten Altgummimehl. Bei dem untersuchten Verfahren entsteht als Finalprodukt ein an der Oberfläche devulkanisiertes Gummimehl, das aber nicht depolymerisiert ist. Diese Oberflächenentschwefelung wird mit chemolithotrophen Mikroorganismen erreicht. Diese Mikroorganismen finden ebenfalls Anwendung bei Verfahren zur Entschwefelung fossiler Brennstoffe und zur Erzlaugung. Sie sind in der Lage, die Polysulfidbrücken der schwefelvernetzten Gummisysteme biochemisch im wässrigen Medium zu Sulfat zu oxidieren.

Die inhaltlichen Schwerpunkte der Arbeit konzentrieren sich auf:

- die Untersuchung und Optimierung des biochemischen/mikrobiellen Prozesses der Oberflächenmodifizierung von Altgummimehl/Altgummigranulat
- die Ermittlung signifikanter werkstofflicher Parameter des oberflächenmodifizierten Altgummimehls/Altgummigranulats bei dessen Verwendung in einer Frischgummimatrix
- den Entwurf und die Bewertung eines großtechnischen Verfahrens zur Erzeugung dieses Produktes.

Die Arbeit soll die prinzipielle Realisierbarkeit eines großtechnischen Verfahrens zur mikrobiologischen Oberflächenentschwefelung von Altgummimehl/-granulat belegen. Sie ist ein Beitrag zur Entwicklung neuer Verfahren zur werkstofflichen Wiederverwendung von Altgummi.

2 Stand der Altgummiaufarbeitung und Altgummientsorgung

2.1 *Altgummiaufkommen und Altgummiverbleib*

Das Gesamtaufkommen an Altgummi beträgt in Deutschland zur Zeit ca. 1 Mio. t/a, wobei der Altreifenanteil ca. 55% beträgt /1/. Weltweit werden gegenwärtig 15 Mio. t/a Elastomere produziert /2/. Die Tendenz ist steigend - determiniert durch die wachsende Zahl der KFZ-Neuzulassungen. Von der Gesamtaltgummimenge wurden 1991 in Deutschland lediglich ca. 305.000 t einer kontrollierten Verwertung bzw. Entsorgung zugeführt /3/. Direkte und zuverlässige Angaben zur Menge und zum Verbleib von Altgummi finden sich in der Literatur fast ausschließlich nur für Altreifen. Die Angaben über sonstige verbrauchte Gummiprodukte und Produktionsabfälle werden aus der produzierten Erzeugnismenge abgeschätzt.

Nach Angaben des Wirtschaftsverbandes der deutschen Kautschukindustrie verteilte sich der Verbleib von Altreifen 1993 wie folgt /2/:

- 38 % thermische Verwertung
- 14 % Erzeugung von Gummimehl oder Gummigranulat
- 1 % Recyclatherstellung (hauptsächlich Rückführung von Produktionsabfällen - teilweise nach chemisch-thermischer Behandlung)
- 18 % Reifenrunderneuerung
- 18 % Export
- 2 % Deponierung
- 9 % unbekannter Verbleib

Vergleicht man die Angaben zum gegenwärtigen Gesamtaufkommen an Altgummi mit der verwerteten Menge an Altreifen kommt man zu dem Schluß, daß andere Gummierzeugnisse nur in geringer Menge einer Verwertung zugeführt werden. Bis zum Jahr 1960 wurden in der Bundesrepublik Deutschland noch bis zu 30 % des Rohkautschuks durch Gummimehl oder Recyclate aus Gummimehl ersetzt. Durch die Entwicklung auf dem Rohstoffmarkt und den verstärkten Einsatz von höherwertigen Gummiprodukten ging die Verwendung von Gummimehl stark zurück /4/. Gegenwärtig sind Gummimehle/Gummigranulate hauptsächlich in gering beanspruchten Gummierzeugnissen, wie in Straßenbelägen, Gummimatten, Sportplatzbelägen usw. zu finden.

Nach Schätzungen der Europäischen Gemeinschaft wird die Altreifenmenge in ihrem Erhebungsbereich in den Jahren von 1990 bis 2000 von 1.975.000 t/a auf 2.500.000 t/a steigen. Nach EG-Richtlinien sollen im Jahr 2000 die Altreifen vollständig gesammelt und einer Wiederverwertung zugeführt werden. Die Deponierung oder Verbrennung von Altreifen ohne Energiegewinnung soll praktisch beseitigt sein. Die Nutzung zur Energieerzeugung wird nur für Altreifen zulässig sein, die keiner sinnvollen stofflichen Verwertung zugeführt werden können. Der relativ hohe Exportanteil von Altreifen wird kurzfristig aus wirtschaftlichen Gründen kaum rückläufig werden, da die Anforderungen an die Reifenqualität und an die Entsorgung von Altreifen in einigen Ländern vergleichsweise gering sind.

2.2 Stand der Altgummiverwertung

Die Verwertung von Altgummi lässt sich zweckmäßig in folgende 3 Kategorien einteilen /1/:

- Werkstoffliche Verwertung
- Rohstoffliche Verwertung
- Energetische Verwertung

Für die Verwertung von Altreifen existiert noch zusätzlich die Runderneuerung. Bei der Runderneuerung werden die gebrauchten Karkassen mit einer neuen Lauffläche ausgestattet. Als Abprodukt fällt bei der Runderneuerung sogenanntes Rauhmehl an, das durch das Abschälen der Reifenlauffläche entsteht.

Bild 1 zeigt die gegenwärtig praktizierten Verwertungs- und Entsorgungswege von Altgummi.



Bild 1: Verwertungs- und Entsorgungswege für Altgummi

Die Runderneuerung von Altreifen ist seit Jahrzehnten ein bewährtes Verfahren der Wiederverwertung gebrauchter Reifen. Der Anteil der runderneuertem Reifen am sogenannten Ersatzgeschäft ist in den zurückliegenden Jahren ständig gesunken. Bedingt durch die eingeschränkten Gebrauchseigenschaften dieser Reifen ist ein Rückgang - vor allem bei PKW-Reifen - zu verzeichnen. Die heutige Runderneuerungstechnik ist aber in der Lage, fast vollwertige Reifen zu produzieren. Die zur Runderneuerung bestimmten Reifen werden mit modernsten Prüfmethode auf die erforderlichen Qualitätsparameter (störungsfreier Reifenaufbau, Rundlauf, Alter usw.) getestet und sortiert. Runderneuerte Reifen sind 30-40 % preiswerter als Neureifen. Diese Gründe würden zunächst für eine höhere Marktakzeptanz dieser Reifen sprechen. Da Billigimporte von Neureifen, die sich aufgrund der geringen Qualität des Reifenunterbaus nicht zur Runderneuerung eignen, den Preisvorteil von runderneuertem Reifen auf 5-10 % senken, entscheiden sich viele Käufer für diese sogenannten "Ex- und Hoppreifen" /5/. Durch die zu erwartenden neuen gesetzlichen Rahmenbedingungen (Geschwindigkeitsbegrenzung auf Autobahnen, höhere Entsorgungsgebühren für Altreifen) ist langfristig mit einer Erhöhung der Marktanteile von runderneuertem Reifen zu rechnen. Die Runderneuerung kann das Problem der Altreifen allein nicht lösen, da die Anzahl der Runderneuerungen je Karkasse begrenzt ist.

Die rohstoffliche Verwertung von Altgummi hat - wie bei anderen Kunststoffen - die Überführung der Polymere der Gummimatrix durch Depolymerisation in niedermolekulare Verbindungen zum Ziel. Dabei entstehen aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Gummiprodukten in der Regel eine Reihe von Nebenprodukten (Metalle, Textilflusen usw).

Verfahren zur rohstofflichen Verwertung von Altgummi sind die Depolymerisation, die Pyrolyse, die Vergasung und die Hydrolyse sowie Kombinationen dieser Grundverfahren. Bei einigen Verfahren ist eine vorherige Zerkleinerung des Altgummis erforderlich.

Die Untersuchungen zur Pyrolyse von Altgummi und deren großtechnischer Einsatz hat eine Entwicklungszeit von ca. 25 Jahren durchlaufen und insgesamt zu nicht befriedigenden Ergebnissen geführt. Bei der Pyrolyse wird der Gummi unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 400-800 °C depolymerisiert. Als Produkte entstehen Pyrolysegas, Pyrolyseöl und Pyrolysekoks (Pyrolyseruß). Der Anteil und die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen ist abhängig von der Pyrolysetemperatur, der Verweilzeit, dem angewendetem Reaktortyp und von der Art des eingesetzten Altgummis. Das Pyrolysegas wird häufig zum energieautarken Betrieb der Anlagen verwendet /6,7/. Während für das Pyrolyseöl Absatzmöglichkeiten als Grundstoff für die chemische Industrie bestehen und Erlöse bis zu 600 DM/t erzielt werden, findet der entstehende Ruß keine bzw. sehr eingeschränkte Absatzmöglichkeiten. Vorbehalte gegenüber der Pyrolyse existieren auch wegen der Freisetzung von Schadstoffen wie Ammoniak, Salzsäure, Schwefelwasserstoff sowie von Schwermetallen und anderen toxischen Inhaltsstoffen (PCB's, Dioxine) /8/. Für die Beseitigung dieser Schadstoffströme müssen zusätzliche Reinigungstechnologien eingesetzt werden, die zu einer Verteuerung des Gesamtverfahrens führen. Die Firma Formex-Trading GmbH hat in Berlin ein Verfahren entwickeln lassen, bei dem die Pyrolyse von Altreifen bei 480 °C in geschmolzenem Zinn erfolgt. Dem dabei entstehenden Pyrolyseruß werden von der Kautschukindustrie Eigenschaften zuerkannt, die dessen Einsatz in neuen Gummimischungen prinzipiell zulassen /20/. In wirtschaftlicher Hinsicht scheint dieses Verfahren nicht signifikant zu sein.

Weitere Möglichkeiten zur Depolymerisation von Altreifen bieten Extrusionsverfahren - teilweise kombiniert mit Ultraschall- oder Mikrowellenbehandlung - oder Verfahren, bei denen Gummimehl in Schweröl bei 400-500 °C thermisch gespalten wird /3,6/.

Bei der Hydrierung handelt es sich um ein Veredelungsprozeß für vorher depolymerisierte Stoffe. Anlagen zur Hydrierung, die heute mit DSD-Alt Kunststoffen ausgelastet sind, wurden auch erfolgreich mit Altgummi erprobt /3/. Eine Wirtschaftlichkeit von Hydrierungsprozessen zur Altgummiverwertung ist allerdings nicht gegeben.

Die Vergasung von Altgummi wandelt die verflüssigten Einsatzstoffe unter Zugabe von reinem Sauerstoff und Wasserdampf bei Temperaturen von ca. 1500 °C zu Kohlendioxid und Wasserstoff um. Bezüglich der großtechnischen Realisierung dieses Verfahrens für Altgummi gelten die gleichen Einschränkungen wie für die Hydrierungsverfahren.

Der Heizwert von Altgummi ist etwas höher als der Heizwert von Steinkohle. Damit ist ein wichtiges Kriterium zur Nutzung von Altgummi als Brennstoff gegeben. Die thermische Nutzung erfolgt gegenwärtig vorwiegend in der Zementindustrie. Zur thermischen Verwertung von Altgummi wurden Kraftwerke ausgelegt oder umgerüstet /2,3,5/. Dieser ressourcenschonenden Verwertungsart stehen die 17. Bundesimmissionschutzverordnung und die politische Zielsetzung, den Kohlendioxidausstoß entscheidend zu verringern, entgegen. Anlagen zur thermischen Nutzung von Altgummi erfordern nach dieser Verordnung Ausnahmeregelungen zum Betreiben. Der Schadstoffausstoß unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Schadstoffausstoß mit fossilen Brennstoffen betriebener Kraftwerke /5/. Die künftige Bedeutung dieser Verwertungsart von Altgummi wird entscheidend bestimmt durch den Stand der Entwicklungsarbeiten im Hinblick auf die werkstoffliche Wiederverwertung von Altgummi.

Die zweckmäßigste Art der Wiederverwertung von Altgummi im Sinne des Recyclings und der Ressourcenschonung ist die werkstoffliche Verwertung. In Bild 2 sind die prinzipiellen Möglichkeiten der werkstofflichen Wiederverwertung von Altgummi dargestellt.

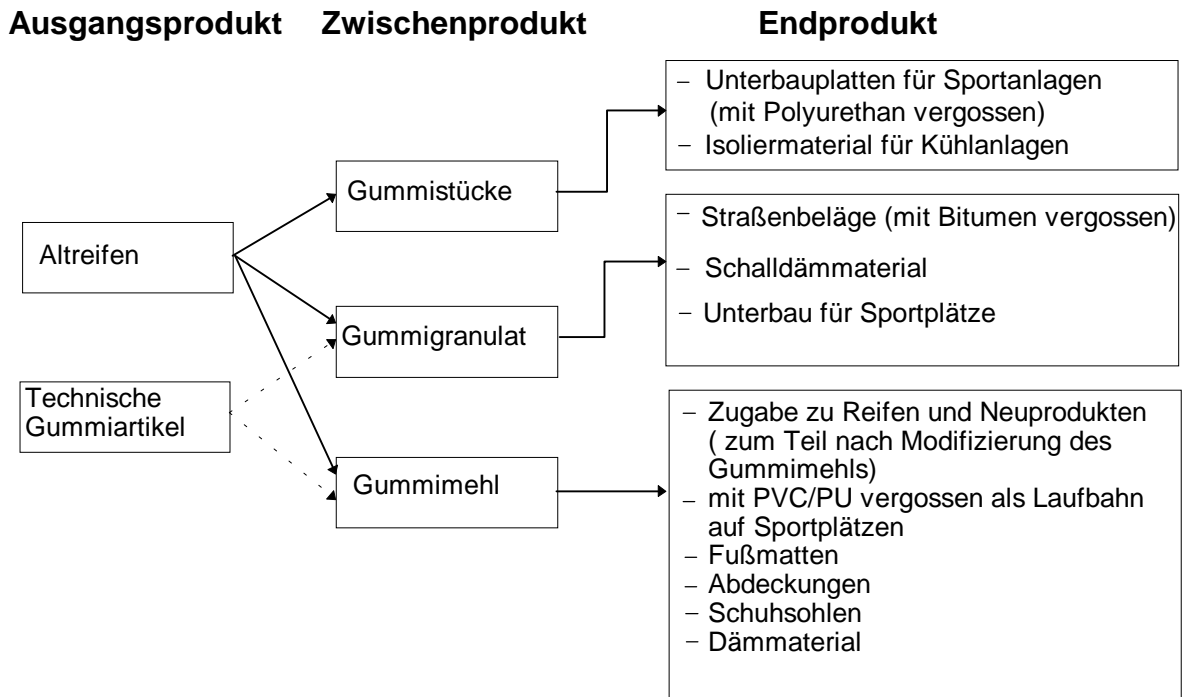


Bild 2: Stoffströme der werkstofflichen Altgummiverwertung /5,17/

Wesentlicher Bestandteil der werkstofflichen Wiederverwertung von Altgummi ist dessen Zerkleinerung zu Gummistücken, Gummigranulat und Gummimehl.

Die Zerkleinerung von Altgummi/Altreifen befindet sich gegenwärtig auf einem relativ hohen technischen Stand. Die zur Zerkleinerung zweckmäßig einzusetzende Technologie wird einerseits durch die Art des Einsatzproduktes (Reifen oder Gummiformstücke) und andererseits durch die Anforderungen an das Endprodukt (Korngröße, spezifische Oberfläche und Reinheit) bestimmt. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Warmzerkleinerung und Kaltzerkleinerung. Der Zerkleinerungsprozeß besteht bei allen Verfahren aus mehreren Stufen. Vereinfacht dargestellt, gliedert sich ein Zerkleinerungsverfahren wie folgt /4,5,9,10/:

- Vorzerkleinerung des Altgummis mittels Schneidwerkzeuge auf Stücke mit einer Kantenlänge von 4-10 cm.
- Granulierung der Gummistücke auf eine Kantenlänge > 1 mm (Kalt- oder Warmgranulierung).
- Zerkleinerung des Granulates zu Mehl mit Korngrößen von 30-1000 µm durch Kalt- oder Warmmahlung.

Zwischen den einzelnen Stufen kann - in Abhängigkeit vom Ausgangsprodukt - eine Trennstufe zur Entfernung von Metall- und Textilanteilen erforderlich sein. Der Vermahlung schließt sich im allgemeinen eine Fraktionierung des Gummimehls in verschiedene Korngrößenklassen an.

Wesentliche Qualitätsmerkmale von Gummimehlen sind die Korngröße und deren Verteilung, die spezifische Oberfläche und der Grad der thermisch-oxidativen Schädigung der Gummimatrix. Bei den Kaltzerkleinerungsverfahren wird das Gummimaterial mittels flüssigem Stickstoff oder Kohlendioxid versprödet. Durch das Verspröden verringern sich der spezifische Energieaufwand für die Zerkleinerung und der Verschleiß der Zerkleinerungswerkzeuge. Ein oxidativer Abbau der Gummistruktur wird weitestgehend vermieden. Kaltzerkleinerte Gummimehle verfügen aufgrund relativ glatter Bruchstellen über eine geringe spezifische Oberfläche. Wirtschaftlich arbeitende Verfahren erreichen beim Einsatz von 0,5 kg Stickstoff / 1 kg Gummi Korngrößen von 100-400 µm. Bei den Warmmahlverfahren ist der spezifische Energieaufwand um ein vielfaches höher als beim Kaltmahlen. Zur Vermeidung der thermischen Schädigung der Gummimehle existieren folgende Verfahren: Bei den Naßmahlverfahren wird durch Wasserzugabe eine Temperaturerhöhung über 100 °C vermieden. In diesem Fall ist in der Regel eine anschließende Trocknung des Mahlgutes erforderlich. Andere Warmmahlverfahren erreichen eine geringe thermische Belastung des Gummis durch Kühlung der Zerkleinerungswerkzeuge (Walzwerke, Schneidmühlen) sowie durch kurze Verweilzeiten des Mahlgutes im Werkzeug. Bei den Warmmahlverfahren wird der Gummi wegen seiner elastischen Eigenschaften zerrissen. Das führt zu vergleichsweise großen spezifischen Oberflächen der Gummimehlpartikel. Die Kosten zur Herstellung von Gummimehl sind primär abhängig von der Korngröße und dem Ausgangsmaterial. Für Korngrößenfraktionen ≥ 1 mm muß mit Kosten von ca. 300 DM/t und für Korngrößenfraktionen < 300 µm mit Kosten bis zu einer Höhe von 700 DM/t gerechnet werden. Insgesamt werden gegenwärtig zur Herstellung von Gummimehl Kaltmahlverfahren häufiger eingesetzt als Warmmahlverfahren.

Die Verwendungsmöglichkeiten von Gummigranulaten oder Gummimehlen sind sehr vielfältig. Die jeweilige Verwendungsart ist abhängig vom Gummityp, von der Sortenreinheit und der Qualität (Oberflächenmorphologie) des zerkleinerten Gummis. Die Anwendungsbereiche für konventionelles Gummigranulat/Gummimehl gelten derzeit als erschöpft /4/. Um die Einsatzmöglichkeiten für zerkleinerten Altgummi zu erhöhen, sind spezielle Veredelungsverfahren für Gummigranulat oder Gummimehl entwickelt worden

oder befinden sich in der Entwicklung. So werden beispielsweise Gummigranulate mit einem hohen Anteil an Naturkautschuk vorzugsweise zur Regeneratherstellung verwendet. Naturkautschuk hat in seiner Kettenstruktur einen hohen Anteil an Doppelbindungen und ist deshalb sehr reaktiv. Bei den klassischen Verfahren zur Regeneratherstellung wird eine partielle Depolymerisation durch chemisch-thermische Behandlung erreicht. Das so behandelte Material verliert teilweise seine elastischen Eigenschaften. Die Doppelbindungen der verbleibenden Polymerstruktur dienen als erneute Bindungsstellen für das Vernetzungsmittel in Frischmischungen. Die Anwendung dieser Verfahren ist in den letzten Jahren stark zurückgegangen, da sie vergleichsweise kostenintensiv sind und eine ganze Reihe von Schadstoffen emittieren, die zu einer Geruchs- und Umweltbelastung führen /2,4/.

Eine weitere Möglichkeit zur Replastifizierung von Altgummi besteht im Aufbrechen der Vernetzung (Polysulfidbrücken) der Gummimatrix. Diese Devulkanisation erfolgt unter weitgehender Schonung der Kautschukmoleküle. Die Devulkanisation wird bei diesen Verfahren durch chemisch-thermische Behandlung bzw. durch Behandlung im Extruder oder im Walzwerk bei definierten Temperatur- und Druckverhältnissen sowie unter Einwirkung von Ultraschall- oder Mikrowellenstrahlung erreicht /11,12/. Infolge ähnlicher Prozeßbedingungen sind bei diesen Verfahren die gleichen Nachteile festzustellen wie bei der partiellen Depolymerisation. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der zusätzlichen Anwendung geeigneter Katalysatoren, um diese Nachteile zu kompensieren /66/.

Neuere Entwicklungen zur besseren Einbindung von Gummimehl in Frischmischungen erreichen dieses Ziel durch Aufbringen eines Systems aus Latex oder anderen Kunststoffen mit oder ohne Vernetzungsmittel auf die Oberfläche der Gummipartikel. Ein so behandeltes Gummimehl kann zu deutlich höheren Anteilen in Frischmischungen eingesetzt werden, ohne daß sich die Produkteigenschaften signifikant verschlechtern /4,13/. Die Firma Vredestein stellt ein solches Produkt unter der Bezeichnung SURCRUM™ her.

Die amerikanische Firma Composite Particles, Inc. bietet unter der Produktbezeichnung VISTAMER ein an der Oberfläche chemisch aktiviertes Gummigranulat/Gummimehl an. Das der Produkterzeugung zugrundeliegende Verfahrensprinzip beruht auf der Bildung von Hydroxylgruppen durch die Behandlung der Gummipartikel in einer Gasphase aus Luft oder Stickstoff mit 5% (v) Chlor und geringen Mengen Fluor /63/. Laut

Herstellerangaben erstrecken sich die Verwendungsmöglichkeiten dieses Produktes auf fast alle klassischen Kunststoffe, in denen Füllstoffe eingesetzt werden und hohe elastische Eigenschaften erreicht werden sollen.

Der Einfluß von Mikroorganismen auf vulkanisierte und unvulkanisierte Elastomere ist in der Literatur bereits beschrieben worden. Dabei handelt es sich um Mikroorganismen, die in der Lage sind, die Polymerstruktur der Elastomere zu zerstören. Die durchgeführten Untersuchungen verfolgten vorwiegend das Ziel, die Bedingungen der mikrobiellen Zerstörung von Gummi zu ermitteln /31,32,33,34/. Zielstellung und Ergebnisse dieser Arbeiten bieten keinen Ansatz für die mikrobiologische Altgummiaufbereitung zum Zweck der werkstofflichen Wiederverwertung. KILBANE erwähnt in /27/ die Möglichkeit, Mikroorganismen, die bei der Kohle- und Erdölentschwefelung zur Anwendung kommen, auch für Recyclingprozesse von Gummiprodukten zu nutzen. RAGHAVAN, GUAY und TORMA veröffentlichten 1990 /35/ Untersuchungsergebnisse, die eine mikrobiologische Oxidation des Schwefels in vulkanisierten Gummimehlen mit *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* nachweisen. Eigene Arbeiten /14,15,16/ beschreiben die mikrobiologische Oberflächenbehandlung von Gummimehlen mit Thiobacillusarten und die Eigenschaften dieser Gummimehle als Füllstoff in Frischgummimischungen. Wissenschaftler des PNL (Pacific-North-West-Laboratory, USA) berichteten 1994 über Ergebnisse der mikrobiologischen Behandlung von sehr feinem Gummimehl (kleiner 75 µm) durch Thiobacillusarten, *Sulfolobus acidocaldarius* und einen Rhodococcusstamm. Das behandelte Gummimehl soll erfolgreich in neuen Gummimischungen eingesetzt worden sein /41,42/. Der Einfluß von Kautschuktyp und Gummiinhaltsstoffen auf das Wachstum von schwefeloxidierenden Mikroorganismen wird in /50/ beschrieben. Die Anzahl der vorgenommenen Untersuchungen und der qualitative Entwicklungsstand dieser Arbeiten belegen die Sinnfälligkeit von Untersuchungen zur mikrobiologischen Altgummiaufbereitung.

Generell gilt, daß aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht die Verfahren der werkstofflichen Wiederverwertung von Altgummi die größten Perspektiven haben, deren Prinzip auf der Beibehaltung der inneren Struktur des Gummis beruht. Entwicklungsbedarf besteht bei diesen Verfahren hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten der Zielprodukte, der technologischen Anpassung der Mischbedingungen, der Vulkanisationstechniken und der Verarbeitungstechnik an die Spezifikation der modifizierten Produkte.

Verfahren zur thermischen und rohstofflichen Verwertung sollten auf Altgummi beschränkt bleiben, deren werkstoffliche Verwertung nicht realisierbar ist.

3 Mikrobiologische Schwefeloxidation

3.1 Grundlagen der mikrobiologischen Schwefeloxidation

In der Natur existiert eine Vielzahl von Mikroorganismen, die in der Lage sind, Schwefel oder reduzierte Schwefelverbindungen zu oxidieren. Diese Mikroorganismen sind Bestandteil des zur Aufrechterhaltung des ökologischen Gleichgewichtes bedeutungsvollen Schwefelkreislaufes. Die Schwefeloxidation kann unter unterschiedlichen Bedingungen durch angepaßte Mikroorganismen erfolgen. Unter anoxischen Bedingungen werden die reduzierten Schwefelverbindungen als Wasserstoffdonator von photolithotrophen Mikroorganismen (Schwefelpurpurbakterien) benötigt und dabei zu Schwefel oder Sulfat oxidiert. In Gegenwart von Sauerstoff werden diese reduzierten Schwefelverbindungen durch chemolithotrophe Mikroorganismen stufenweise bis zum Sulfat oxidiert. Die zu dieser Ernährungsweise befähigten Mikroorganismen oxidieren die reduzierten Schwefelverbindungen zur Energiegewinnung. Die gewonnene Energie wird für das Wachstum und den Stoffwechsel benötigt, wie z.B. zur Zellkohlenstoffbildung. Man unterscheidet zwischen obligat und fakultativ chemolithotrophen Mikroorganismen. Während die obligat chemolithotrophen Mikroorganismen den Zellkohlenstoff aus Kohlendioxid bilden, sind die fakultativ chemolithotrophen Mikroorganismen zusätzlich in der Lage, ihren Zellkohlenstoff aus organischen Kohlenstoffverbindungen (Heterotrophie) zu gewinnen /18/. Typische Vertreter dieser Mikroorganismen sind Thiobacillusarten und Sulfolobusarten. Diese schwefeloxidierenden Mikroorganismen besitzen eine Reihe von Stoffwechselbesonderheiten bzw. Spezialisierungen /45/.

- Wie alle Mikroorganismen sind auch die schwefel-chemolithotrophen Mikroorganismen abhängig von ATP und reduziertem NAD(P) als der Energiezirkulationsquelle in biosynthetischen Prozessen. Die CO₂-Fixierung über den CALVIN-Zyklus ist ein energieintensiver Prozeß, denn er benötigt 3 ATP und 2 NADH₂ für jedes CO₂ - Molekül, das zu Hexose umgesetzt wird. Allerdings werden während der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen nur sehr geringe Energiemengen frei. Daraus folgt,

daß sehr große Mengen an Substrat umgesetzt werden müssen, um ausreichend Energie für das Wachstum bereitzustellen. So ist zum Beispiel für die Bildung von 21g zelleigenem Kohlenstoff aus CO₂ die Oxidation von 1000g wasserfreiem Natriumthiosulfat erforderlich. Im Vergleich dazu sind die Substratausbeutekoeffizienten von heterotroph wachsenden Mikroorganismen bedeutend höher. Bei der Oxidation von 1000g Glukose (Energie und Kohlenstoffquelle) können 300g Zellkohlenstoff gebildet werden.

- Die Reduktionsäquivalente der intermediären Oxidationsstufen zum Sulfat besitzen ein relativ hohes Redoxpotential. Da keine dieser Oxidationsstufen direkt mit der Reduktion von NAD⁺ verbunden ist, sondern die Atmungskettenenzyme Cytochrom b und c als Elektronenakzeptoren dienen, ist für die Reduktion von NAD⁺ ein energieverbrauchender rückläufiger Transport der reduzierten Cytochrome in der Atmungskette erforderlich /57/. Als Konsequenz dieser Eigenschaft wird bei diesen Mikroorganismen häufig eine sogenannte Leerlaufoxidation beobachtet, d.h. es wird eine große Menge Substrat umgesetzt, ohne daß ein erkennbares Wachstum auftritt.
- Viele dieser Mikroorganismen besitzen eine ausgesprochene Resistenz gegenüber Substratmangel. So kann zum Beispiel *Thiobacillus thioparus* 30 Tage und *Thiobacillus neapolitanus* 50 Tage ohne erkennbaren Aktivitätsverlust "hungern".

Da die Milieubedingungen in der Natur sehr vielfältig sind, haben sich verschiedene Stämme dieser Arten entwickelt. So wurden Mikroorganismenstämme der Gattung *Thiobacillus* oder *Sulfolobus* isoliert, die ausgesprochen acidophil sind (säuretolerant bis zu pH-Werten von 0) und andererseits schwefeloxidierende Mikroorganismen, die ihre optimalen Bedingungen bei annähernd neutralen pH-Werten haben. Gleiches trifft für die jeweilig optimale Temperatur zu. Hier reicht das Spektrum von 25 °C (mesophil) über 40-95 °C (thermophil) bis hin zu Temperaturen von über 100 °C (extremophil) /18,21/. Bei den *Sulfolobus*arten handelt es sich um unbegeißelte Kokken mit einer Größe von ca. 1 µm. Sie werden den nichtmethanogenen Archaeobakterien zugeordnet. Die *Thiobacillus*arten sind gramnegative, polar begeißelte, stäbchenförmige Mikroorganismen mit einer Größe von 0,1*1,0 µm bis 0,5*3,0 µm. /18,19,21/ In Bild 3 ist ein typischer Vertreter der Gattung *Thiobacillus* abgebildet.

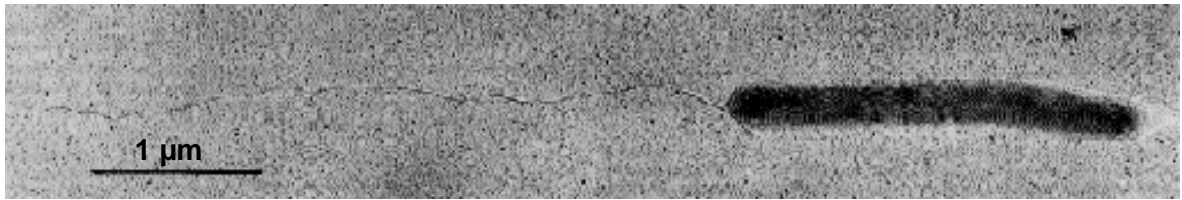
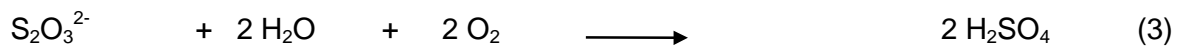
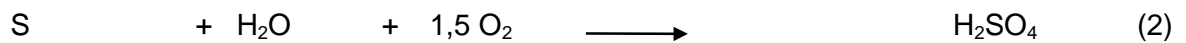
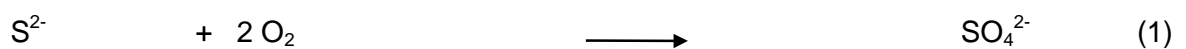


Bild 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme von *Thiobacillus prosperus* /19/

Ein vereinfachter Ablauf der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen ist in den Gleichungen 1-3 dargestellt.



Je nach Sauerstoffverfügbarkeit werden die reduzierten Schwefelverbindungen bis zum löslichen Sulfat oxidiert. Wegen der Entstehung von Hydroniumionen sind viele dieser Mikroorganismen an niedrige pH-Werte adaptiert.

Ein möglicher Reaktionsweg bei der Entschwefelung von Gummi verläuft über die Spaltung der Polysulfidbrücken in der Gummimatrix unter Bildung von wasserlöslichem Sulfat und der Bildung von Sulfoxid und Sulfonen an der unvernetzten Polymerkette. KRAWIEC /59/ bezeichnet die Bildung von Sulfat über Sulfoxid, Sulfon und Sulfonat als den "4S-Abbauweg". In Bild 4 ist dieser theoretisch mögliche Reaktionsweg für den Abbau der polysulfidischen Bindungen am Beispiel eines vernetzten Styrolbutadienkautschuks dargestellt. In diese Darstellung wurden zusätzlich die theoretisch denkbaren terminalen Zustände an der Polymerkette aufgenommen, wenn die C-S-Bindungen aufgebrochen werden.

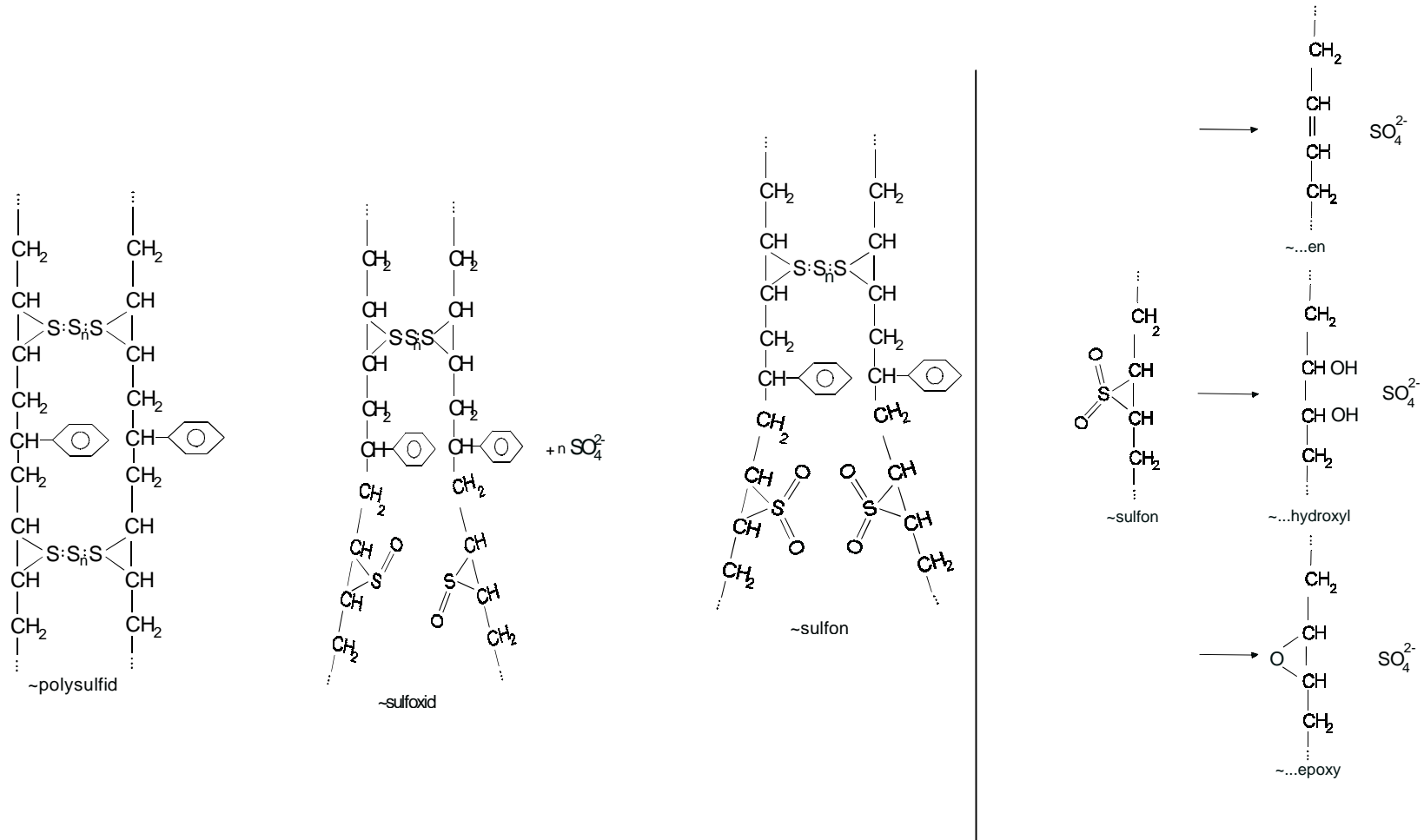


Bild 4: Abbau der polysulfidischen Bindungen nach dem "4S Abbaueg"

3.2 Technische Anwendungen der mikrobiologischen Schwefeloxidation

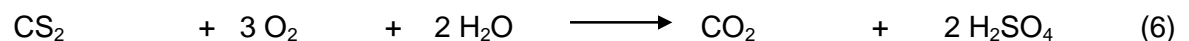
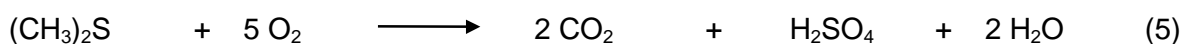
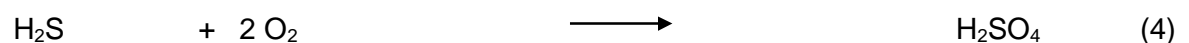
Die mikrobiologische Schwefeloxidation findet bei einer Reihe biotechnologischer Verfahren Anwendung. Haupteinsatzgebiete sind die biologische Gasreinigung, die Laugung von Metallen sowie die Entschwefelung von festen und flüssigen fossilen Brennstoffen. Die Entschwefelung von Gummipartikeln wird gegenwärtig noch nicht großtechnisch realisiert.

3.2.1 Biologische Gasreinigung

Viele Abluftströme oder Brenngase (Erdgas, Biogas) sind mit gasförmigen reduzierten Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfid, Mercaptane u.a.) befrachtet. Diese zum Teil toxischen, geruchsintensiven und korrosiven Verbindungen werden biochemisch zu umweltneutralen Stoffen oxidiert. Die verfahrenstechnische Realisierung erfolgt in:

- Biofiltern
- Biowäschern
- Biotropfkörpern

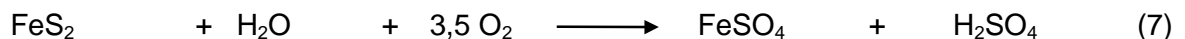
Ein wesentliches Kriterium für die Nutzung dieser Verfahren ist die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser, um sie für die Mikroorganismen verfügbar zu machen. Die Stoffumsetzungen erfolgen entsprechend der Gleichungen 4-6.



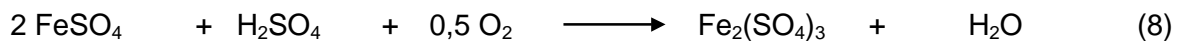
Die sehr spezifischen Bedingungen für das System Substrat/Mikroorganismus, wie pH-Wert, Temperatur, Abbaugeschwindigkeit und Populationsreinheit machen für bestimmte Anwendungsfälle eine mehrstufige Gasreinigung erforderlich [22,60].

3.2.2 Metallaugung

Die Laugung von Metallerzen ist die bedeutendste technische Anwendung autotropher Mikroorganismen. Die Metalle werden infolge einer Kombination von biochemischen und chemischen Reaktionen aus den Erzen herausgelöst. Man unterscheidet zwischen direkter und indirekter Laugung. Bei der direkten Laugung sulfidischer Erze wird das Metallsulfid durch die Mikroorganismen zum Metallsulfat oxidiert. Gleichung 7 zeigt die am Beispiel von Eisensulfid ablaufende Reaktion der direkten Laugung.



Bei Einsatz von *Thiobaciillus ferrooxidans* wird das Eisen-II-sulfat zu Eisen-III-sulfat oxidiert (Gleichung 8).



Als indirekte Laugung bezeichnet man die rein chemische Reduktion des Eisen-III-sulfates in Gegenwart von Metallsulfid entsprechend Gleichung 9.



Der gebildete elementare Schwefel wird biochemisch zu Schwefelsäure entsprechend Gleichung 2 umgesetzt, was eine Intensivierung des Laugungsprozesses bewirkt.

Für die vorliegende Arbeit waren die Untersuchungen zu den Einflußparametern der Metallsulfidlaugung von großem Interesse. Das bezieht sich vor allem auf die ablaufenden Stoffwechselprozesse - insbesondere auf die Frage, wie die Mikroorganismen sich das unlösliche Pyrit als Substrat verfügbar machen. Diese Prozesse sind gegenwärtig noch nicht vollständig aufgeklärt. Eine überzeugende Hypothese ist die Bildung extrazellulärer Enzyme, wenn sich der Mikroorganismus an der Pyritoberfläche anhaftet. Diese Enzyme bilden als Intermediat Tetrathionate, die durch die Zellwand aufgenommen werden können /46/. Zu Fragen der Prozeßintensivierung und zu den Einflußgrößen auf die Kinetik von Wachstum und Stoffumsetzung, wie Feststoffanteil, Temperatur, pH-Wert, Biomassekonzentration und Reaktionsführung existiert eine Vielzahl von Untersuchungen. Zur Beschreibung der Prozeßabläufe wurden eine Reihe

von Modellansätzen entwickelt, die sich trotz gleicher bzw. ähnlicher Systeme erheblich voneinander unterscheiden. Dieser Umstand zeigt die Schwierigkeit, für diese Stoffsysteme allgemeingültige Modelle zu entwickeln /47,48,49/.

Die Verfahrensvarianten der Erzlaugung sind sehr vielfältig. Die Laugung kann als Haldenlaugung /56,57/ oder in Bioreaktoren (Fließbett oder Festbett), in Batchprozessen oder in kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Die in Lösung gebrachten Metalle werden durch geeignete Verfahren, wie Fällung oder Elektrolyse zurückgewonnen /18,23/.

3.2.3 Entschwefelung fester und flüssiger fossiler Brennstoffe

Zur mikrobiologischen Entschwefelung von Kohle und Erdöl mit Mikroorganismen existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Ziel dieser Verfahren ist die Senkung der Schwefelanteile in den Brennstoffen, um die Schwefeldioxidemissionen zu verringern. Die aufgeführten Anwendungen beschränken sich nicht ausschließlich auf die Verwendung autotropher Mikroorganismen. Für die Entschwefelung von organischen Schwefelverbindungen werden auch heterotrophe Mikroorganismen (Pseudomonasarten und Rhodococcusarten) eingesetzt, die in der Lage sind, den Kohlenstoff dieser Verbindungen für ihren Stoffwechsel zu nutzen /24,25,26,27,28,36/. Die Entschwefelung fossiler Brennstoffe mit Mikroorganismen wird in der Literatur in der Regel als eine duale Aufgabe behandelt. Zum einen betrifft es die Entfernung von anorganischem Schwefel (meist Pyrit) und zum anderen die Entfernung von organischem Schwefel, der in Form von Thiol, Sulfiden oder Thiophenen an aroamtische Ringstrukturen gebunden ist.

Die Ergebnisse zum Pyritabbau in Kohlen ähneln denen der reinen Pyritlaugung. Ein wesentlicher Einflußparameter auf die Kinetik von Wachstum und Umsatz ist die Partikelgröße und somit die verfügbare Pyritmenge /52/. Die erreichbaren Entschwefelungsgrade bei anorganisch gebundenem und organisch gebundenem Schwefel unterscheiden sich erheblich. So wird z.B. ein Verfahren mit einer Mischpopulation aus Thiobacillen und Pseudomonaden beschrieben /53/, bei dem der pyritische Schwefel zu 90% entfernt werden kann. Der organische Schwefel läßt sich dabei lediglich zu 35% entfernen. Die Ursache für die hohen Umsätze beim Pyrit sind die Art der Einbindung und die Größe der Pyritpartikel in Relation zur Größe der Kohlepartikel. Dagegen sind die organischen Schwefelverbindungen im molekularen

Bereich im Inneren der Kohlepartikel anzutreffen, wo die Mikroorganismen keinen Zugriff mehr haben /54/.

4 Untersuchungen zum mikrobiologischen Abbau der polysulfidischen Bindungen in Gummipartikeln

4.1 Auswahl und Testung geeigneter Mikroorganismen

Die Auswahl der Mikroorganismen für die Versuche zur mikrobiologischen Entschwefelung von schwefelvernetztem Gummimehl erfolgte nach folgenden Kriterien:

- chemolithotrophe Ernährungsweise der Mikroorganismen,
- leicht saure bis saure pH-Wert-Optima, um bei unsterilen Bedingungen die Gefahr von Fremdinfectionen zu verringern,
- gute Handhabbarkeit der Kultivierung,
- Verfügbarkeit der Mikroorganismenstämme.

4.1.1 Materialien und Methoden

4.1.1.1 Mikroorganismen und Anzuchtbedingungen

Den oben genannten Kriterien genügten folgende Mikroorganismenstämme :

- *Thiobacillus ferrooxidans*, Stammsammlung Merseburg Institut BVT/RT
- *Thiobacillus thiooxidans*, DSM 504
- *Thiobacillus thioparus*, DSM 505
- *Thiobacillus novellus*. DSM 506
- *Sulfolobus acidocaldarius* DSM 639

Die Kulturen stammten - bis auf den *Thiobacillus ferrooxidans* - aus der Deutschen Stammsammlung für Zellkulturen und Mikroorganismen (DSM) in Braunschweig. Der *Thiobacillus ferrooxidans* befindet sich im Bestand des Institutes für Bioverfahrenstechnik/Reaktionstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Die Nährmedienzusammensetzung wurde entsprechend den Vorgaben der DSM /29/ gewählt. Die Mikroorganismen, deren Nährlösungen und die Anzuchtbedingungen sind im Anhang I beschrieben.

4.1.1.2 Versuchsdurchführung und verwendete Meßmethoden

Für die Beurteilung des Entschwefelungspotentials der einzelnen Mikroorganismenstämme sind die gebildeten Sulfatmengen ausschlaggebend. Dabei ist von Bedeutung, daß große Mengen an Sulfat gebildet werden können, um den Einfluß der Meßfehler auf das Ergebnis gering zu halten. Dieses Ziel erreicht man durch die Wahl einer kleinen Partikelgröße, verbunden mit einer großen spezifischen Oberfläche der Gummipartikel. Für die Untersuchungen wurde ein Rohmehl aus der LKW-Reifenrunderneuerung ausgewählt. Dieses Rohmehl wurde durch Siebung klassiert. Zur Anwendung kam eine Korngrößenfraktion von 100 bis 200 µm. Der Gesamtschwefel im Gummimehl wurde mit einem Elementaranalysator SC444 der Fa. Leco Instruments mit 1,5% bestimmt. Das Meßprinzip beruht auf einer Verbrennung der Probe bei definierten Bedingungen unter Zuführung von reinem Sauerstoff. Die Detektion des gebildeten Schwefeldioxides und des Kohlendioxides wurden simultan an einem Wärmeleitfähigkeitssensor vorgenommen. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Gummiprüfproben, die unterschiedliche Schwefelanteile aufwiesen, die zu diesem Zweck speziell hergestellt wurden.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in 500 ml Rundsüttelkolben. Mit jedem Mikroorganismenstamm wurden drei parallele Ansätze und eine Blindprobe (ohne Mikroorganismen) durchgeführt. Um die Ergebnisse nicht durch überimpfte Restmengen an Sulfat oder Schwefel aus der Anzucht zu verfälschen, wurden zusätzlich je zwei Ansätze ohne Gummimehl untersucht. Auf eine Sterilisierung des Gummimehls mußte aus Gründen der thermischen Unbeständigkeit der chemischen Strukturen im Gummi verzichtet werden. Um trotzdem möglichst keimfrei arbeiten zu können, wurde das Gummimehl eine Stunde mit 70%igem Ethanol behandelt. Die Mikroorganismen der gewachsenen Kulturen wurden durch Zentrifugation geerntet und mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde eine Animpfsuspension durch Zugabe des jeweiligen modifizierten Nährmediums hergestellt. Diese Nährmedien enthielten keine Schwefelquellen (Thiosulfat oder Schwefelblume), da als Schwefelquelle der Gummischwefel von den Mikroorganismen verwendet werden sollte. Um die Ergebnisse untereinander vergleichbar zu gestalten, wurde eine konstante

Mikroorganismenimpfkonzentration eingehalten. Die Messung der Mikroorganismenkonzentration erfolgte mit Hilfe der Proteinbestimmung. Dazu wurden 5 ml Mikroorganismensuspension zentrifugiert und gewaschen. Der Rückstand wurde in 1 ml 1 N NaOH unter Hitzeeinwirkung aufgeschlossen. Nach der Abkühlung und einer erneuten Zentrifugation wurde der Überstand einer Proteinbestimmung nach Bradford /40/ unterzogen. Durch die Zugabe von Nährmedium konnte für jeden Stamm die gleiche Proteinkonzentration eingestellt werden.

Zusätzlich zu den genannten Mikroorganismenstämmen wurden zwei Mischkulturen aus *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* sowie *Thiobacillus novellus* und *Thiobacillus thioparus* untersucht.

Die Gummimehlkonzentration in den Versuchsansätzen betrug jeweils 20 g je 100 ml Nährlösung. Die Anfangsproteinkonzentration betrug 0,2 mg Protein pro ml Nährlösung.

Die Temperaturen, pH-Werte und die weiteren Inkubationsbedingungen sind entsprechend den o.g. Anzuchtbedingungen gewählt worden.

Zur Bestimmung des gebildeten Sulfates wurde dem Ansatz 5 ml Probe steril entnommen und zentrifugiert. Der klare Überstand wurde mit zwei unabhängigen Meßmethoden analysiert. Die erste Methode basierte auf einer Fällungsreaktion mit Bariumchlorid. Um den Niederschlag in seiner Morphologie und Verteilung zeitlich konstant zu halten, wurde die Fällung in einem Medium mit erhöhter Viskosität und saurem Milieu durchgeführt. Diese Eigenschaften werden durch die Zugabe eines Ethanol-Glyzerin-Gemisches und geringer Mengen Salzsäure erreicht /30/. Die Trübungsmessung wurde turbidimetrisch am Spekord der Fa. Karl Zeiss vorgenommen. Die Kalibrierung wurde durch eine Konzentrationsreihe aus Natriumsulfat im Bereich von 0,1 bis 1,0 mg Sulfat pro ml vorgenommen. Proben mit höheren Sulfatkonzentrationen wurden verdünnt, um in den linearen Bereich dieser Methode zu gelangen. Die zweite Methode basiert auf der Verwendung des SC444-Analysators. Dazu wurden 1 ml Probe in das Verbrennungsschiffchen gegeben und getrocknet. Anschließend wurde das Probenmaterial bei 1500°C im Analysator verbrannt. Die Kalibrierung erfolgte mit einer Konzentrationsreihe zwischen 0,5 und 2,5 mg Sulfat pro ml Lösung - hergestellt aus Natriumsulfat.

4.1.2 Ergebnisse

Das Abbruchkriterium für diese Versuchsreihe war die zeitliche Sulfatkonzentrationsänderung. Dazu wurde aus einem der drei Kolben je Mikroorganismenstamm der zeitliche Verlauf der Sulfatkonzentration ermittelt. Nach dem die Sulfatbildung bei allen Ansätzen zum Erliegen kam, wurde der Versuch abgebrochen.

Um die aus dem Gummischwefel entstandene Sulfatmenge zu bestimmen, wurde die Differenz der Sulfatkonzentration aus den Ansätzen mit Gummimehl und den Ansätzen ohne Gummimehl ermittelt.

Für die Fehleranalyse wurden folgende Fehlerquellen berücksichtigt:

- Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Ansätze. Zu ihrer Sicherung wurden jeweils 3 parallele Ansätze durchgeführt. Die relative Abweichung vom Mittelwert jeder Kultur geht in den Gesamtfehler ein. Diese Abweichungen lagen zwischen 2% und 8 %.
- Die Probenahme und Aufbereitung. Dabei auftretende Fehler gehen in die Meßmethode ein.
- Die Meßmethode. Hier auftretende Fehler sind die zufälligen Fehler der Kalibrierungsregression und der Meßwerterfassung. Je Meßmethode wurden der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt. Der Ergebniswert der Sulfatkonzentration jedes Ansatzes setzte sich aus den Mittelwerten von 5 Messungen nach der jeweiligen Meßmethode zusammen. Bei der turbidimetrischen Ermittlung der Sulfatkonzentration beträgt die Abweichung vom Mittelwert ca. 5% - bei der Verbrennungsmethode lediglich 2%. Diese Gegenüberstellung der Methoden war erforderlich, da die Verbrennungsmethode zur Bestimmung der Sulfatkonzentration in den weiteren Untersuchungen aus Kostengründen nicht in jedem Fall angewendet wurde. Die Regressionsfehler bei der Calibrierung der Verbrennungsmethode zur Sulfat- und Schwefelbestimmung im Gummi liegen unter 1% und können vernachlässigt werden. Der relative Meßfehler bei der Bestimmung des Gummischwefels betrug bei 20 Meßwerten 2%.

Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung für zufällige Fehler (Gleichung 10) ergibt sich der zu erwartende Gesamtfehler für die gebildete Sulfatmenge der einzelnen Ansätze /55/.

$$S_{Gesamt} = \sqrt{S_{Ansatz}^2 + S_{Calibr.}^2 + S_{Messung}^2} \quad (10)$$

S Standardabweichung / Fehler [-]

Die gebildeten Sulfatmengen ergeben sich aus der Differenz der erzielten Sulfatmengen der Ansätze mit und ohne Gummimehl. Sie stellen somit die zu Sulfat umgesetzte Menge an Gummischwefel dar. Diese im Sulfat gebundene Schwefelmenge errechnet sich entsprechend dem Molmassenverhältnis aus einem Drittel der Sulfatmenge. Zur Auswertung kamen nur die genaueren Meßergebnisse der Sulfatbestimmung durch die Verbrennungsmethode. Der Grad der Entschwefelung des Gummimehles ergibt sich rechnerisch aus dem Verhältnis der aus dem Gummischwefel gebildeten Sulfatmenge und der ermittelten Anfangsschwefelmenge im Gummimehl eines jeden Kolbens (Gleichung 11). Die vorhandene Gesamtmenge an Gummischwefel in jedem Kolben betrug 300 mg \pm 6 mg, was einem Schwefelanteil von 1,5 % und einer eigesetzten Gummimenge von 20 g entspricht.

$$x_S = \frac{m_{S_{Sulfat}}}{m_{S_{Gummi}}} \quad (11)$$

x_S Entschwefelungsgrad [-]

m_S Masse des Schwefel in der
jeweilig indizierten Komponente [mg]

Der maximale Fehler für den rechnerisch ermittelten Entschwefelungsgrad ergibt sich entsprechend der Gleichungen 12 bis 14.

$$\Delta x_S \approx \frac{\delta x_S}{\delta m_{S_{Sulfat}}} \Delta m_{S_{Sulfat}} + \frac{\delta x_S}{\delta m_{S_{Gummi}}} \Delta m_{S_{Gummi}} \quad (12)$$

$$\Delta x_S \approx \pm \left[\left| \frac{\Delta m_{S_{Sulfat}}}{m_{S_{Gummi}}} \right| + \left| \frac{m_{S_{Sulfat}} \Delta m_{S_{Gummi}}}{m_{S_{Gummi}}^2} \right| \right] \quad (13)$$

$$S_{x_S} = \frac{\Delta x_S}{x_S} \quad (14)$$

Die erzielten Ergebnisse bei der Untersuchung des Entschwefelungspotentials der eingesetzten Mikroorganismen und deren errechnete Fehler sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die Kombination der Mischkulturen wurde durch die jeweiligen optimalen pH-Wert-Bereiche bestimmt. *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* finden gute Bedingungen bei pH-Werten von 2,0-5,0 , wogegen *Thiobacillus thioparus* und *Thiobacillus novellus* zwischen pH-Werten von 6,0-8,0 gute Wachstums- und Stoffwechselbedingungen vorfinden /18/.

Verstärkende Effekte bei der Anwendung von Mischkulturen aus *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* sind bei der Kohleentschwefelung beobachtet worden /24/. Diese Effekte lassen sich offensichtlich auch bei der Entschwefelung von Gummimehl nachweisen. Die Entschwefelungsgrade beim Einsatz von Reinkulturen lagen in der Regel signifikant unterhalb der Entschwefelungsgrade, die mit Mischkulturen erzielt wurden. Am höchsten waren allerdings die Entschwefelungsgrade beim Einsatz von *Thiobacillus thioparus*.

Die Entschwefelungsergebnisse bei Verwendung von *Thiobacillus novellus* und *Sulfolobus acidocaldarius* müssen - trotz der hohen Entschwefelungsgrade - kritisch bewertet werden, da in diesen Versuchskolben eine starke Freisetzung von Rußpartikeln und Zinkoxid beobachtet wurde. Weiterhin war bei diesen Ansätzen ein Anstieg des löslichen, organischen Kohlenstoffs zu verzeichnen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß entweder die Polymerketten gespalten oder andere Gummihaltstoffe aus Kohlenwasserstoff (Weichmacher, Antioxidanzien) in lösliche Kohlenwasserstoffverbindungen überführt wurden. Bei diesen Mikroorganismen handelt es sich um fakultativ chemolithotrophe Mikroorganismen. Sie sind somit in der Lage, auch organische Kohlenstoffquellen zu verwerten. Die hohe Freisetzung von Ruß und Zinkoxid und der vermutliche Abbau der Polymerketten lassen den Einsatz dieser Mikroorganismen in einem großtechnischem Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Altgummimehl als wenig sinnvoll erscheinen. Die Gummipartikeloberfläche würde nicht über ausreichend freie unvernetzte Polymerketten verfügen und das Prozeßabwasser wäre zu stark durch Schwebstoffe und Kohlenwasserstoffe belastet. Beim Einsatz von *Sulfolobus acidocaldarius* ist außerdem eine höhere Prozeßtemperatur einzuhalten, was sich auf die Wirtschaftlichkeit eines entsprechenden Verfahrens negativ auswirken würde.

Tabelle 1: Erreichte Sulfatbildungen und Entschwefelungsgrade von Gummimehl mit den untersuchten Mikroorganismen

Mikroorganismen	gebildeter Sulfatschwefel / Fehler			Entschwefelungsgrad / Fehler		
	$m_{S_{Sulfat}}$ [mg]	$\Delta m_{S_{Sulfat}}$ [mg]	S_{Gesamt} [%]	x_S [%]	Δx_S [%]	S_{x_S} [%]
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	23	±0,90	3,7	2,39	±0,50	21
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	27	±1,48	5,5	2,81	±0,67	24
Mischkultur aus <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> und ... <i>thiooxidans</i> 1:1	38	±3,15	8,3	3,96	±1,30	33
<i>Thiobacillus thioparus</i>	45	±1,35	3,0	4,70	±0,75	16
<i>Thiobacillus novellus</i>	75	±5,50	7,4	7,79	±2,30	30
Mischkultur aus <i>Thiobacillus thioparus</i> und ... <i>novellus</i> 1:1	45	±2,50	5,5	4,70	±1,30	24
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	80	±5,12	6,4	8,35	±2,20	27
Mittelwert der sterilen Kontrollen	0,06	±0,96	16,0	0,62	±0,40	65

Bei der Verwendung der Mischkultur aus *Thiobacillus thioparus* und *Thiobacillus novellus* waren diese negativen Begleiterscheinungen nicht vorhanden. Vergleicht man die Ergebnisse von *Thiobacillus thioparus* mit denen der Mischkultur, so kann vermutet werden, daß sich offensichtlich in dieser Mischkultur der *Thiobacillus thioparus* durchgesetzt hat. Das kann mit einer kompetitiven Hemmung des *Thiobacillus novellus* erklärt werden. Das Enzymsystem des *Thiobacillus thioparus* setzte sich durch und beeinflusste somit den Energiestoffwechsel von *Thiobacillus novellus* negativ.

Von den untersuchten Mikroorganismen erzielte der *Thiobacillus thioparus* einen Entschwefelungsgrad von $4,7\% \pm 0,75\%$. Dabei wurde keine nennenswerte Freisetzung von ungebundenen Gummiinhaltsstoffen beobachtet. Dieser Wert ist innerhalb des Fehlerbereiches mit dem Ergebnis der Mischkultur aus *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* vergleichbar. Da die Kultivierung von *Thiobacillus thioparus* hinsichtlich Kosten und Handhabung günstiger zu bewerten ist als die Kultivierung der Mischkultur, wurde für die weiteren Untersuchungen dieser Mikroorganismus eingesetzt.

Bei der Bestimmung der Proteinkonzentration nach Versuchsende konnte ein signifikanter Anstieg nur bei *Thiobacillus novellus* und beim *Sulfolobus acidocaldarius* nachgewiesen werden. Der relative Gesamtfehler der Proteinbestimmung betrug 10%. Im Vergleich zu den Anzuchtbedingungen befand sich lediglich ein Bruchteil an verfügbarem Substrat (Schwefel) in den Kolben. Aufgrund des geringen Energiegewinns erreichen die chemolithotrophen Mikroorganismen keine meßbare Biomasseproduktion.

Die relativ geringen Entschwefelungsgrade nach Stillstand der Reaktion können unterschiedliche Gründe haben. Erstens ist es möglich, daß durch die kumulative Freisetzung von Gummiinhaltsstoffen toxisch bzw. inhibierend wirkende Konzentrationen von Substanzen erreicht worden sind. Zum anderen ist es wahrscheinlich, daß lediglich eine bestimmte Oberflächenschicht der Gummipartikel einer Umsetzung zugänglich ist. Zur Klärung dieser Frage wurden die eingesetzten Gummimehle einer erneuten Behandlung mit der Mischkultur und mit dem *Thiobacillus thioparus* unterzogen. Bei keinem der Ansätze war eine weitere Bildung von Sulfat aus dem Gummischwefel zu verzeichnen.

Zur Ermittlung der Lebensfähigkeit der Mikroorganismen aus den ersten Entschwefelungsversuchen wurde mit der Suspension eines jeden Ansatzes ein Wachstums- und Substratverbrauchstest im jeweiligen Anzuchtmedium durchgeführt. Da

der zeitliche Verlauf des Wachstums und des Substratverbrauches bei allen Proben dem der normalen Anzucht entsprachen, kann zumindest eine totale toxische Wirkung mit Vitalitätsverlust ausgeschlossen werden.

4.2 Ermittlung signifikanter Einflußparameter auf den Entschwefelungsprozeß mit *Thiobacillus thioparus*

Nach der Auswahl geeigneter Mikroorganismen für die Entschwefelung erfolgte eine Untersuchung signifikanter Einflußparameter auf den Entschwefelungsprozeß.

4.2.1 Einfluß des verwendeten Gummimehles

4.2.1.1 Verwendete Gummimehle und deren Zusammensetzung

Die zur Untersuchung verwendeten Gummimehle stammten aus unterschiedlichen Quellen. Sie repräsentierten typische Gummimischungen. Tabelle 2 zeigt die verwendeten Gummimehle, ihre Herkunft, ihre Zusammensetzung, ihre Produktgruppe und eine eingeführte Bezeichnung der einzelnen Gummimehle. Auf die konkrete Angabe der Mischungsbestandteile einiger Gummimischungen muß aus Geheimhaltungsgründen verzichtet werden. Bei dem verwendeten Rauhmehl aus der Reifenrunderneuerung kann eine konkrete Mischungszusammensetzung nicht angegeben werden, da es sich um ein Gemisch verschiedener Laufflächenmischungen unterschiedlicher Hersteller handelt. Die Zusammensetzung des Rauhmehls läßt sich lediglich aus einer typischen Zusammensetzung für LKW-Reifen-Laufflächenmischungen abschätzen /38/.

Bei den in Tabelle 2 aufgeführten Kautschuktypen und den in den Gummitypen enthaltenden Elastomeren handelt es sich um folgende:

- SBR Styrol-Butadien-Kautschuk (Copolymer)
- BR Butadienkautschuk
- NR Naturkautschuk
- EPDM Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk

Neben der chemischen Zusammensetzung der Gummimehle waren die Partikelgröße und die Partikelverteilung für die Untersuchungen von Bedeutung. Die Partikelgröße und deren Verteilung ist abhängig von dem angewendeten Zerkleinerungsverfahren /39/.

Das Gummimehl der Fa. VULKA (GM-RM) wurde bereits bei den Untersuchungen zur Auswahl und Testung der Mikroorganismen eingesetzt. Dieses Gummimehl wurde mittels Siebung in verschiedene Partikelgrößenfraktionen aufgeteilt. Als mittlere Partikelgröße (zu untersuchende Einflußgröße) wurde die Klassenmitte der jeweiligen Fraktion definiert. Das Gummimehl der Fa. Kraiburg (GM-KB-LM) wurde für die weiteren Untersuchungen nicht fraktioniert. Es hatte eine Korngröße kleiner 500 µm. Die Korngrößenverteilung wurde durch Siebanalyse ermittelt. Die mittlere Partikelgröße errechnete sich aus der Verteilungsfunktion zu 325 µm.

Die Gummisorten der Fa. Phoenix wurden speziell für diese Untersuchungen hergestellt und warmvermahlen. Die Ermittlung der Verteilung der Partikelgröße erfolgte laseroptisch in einer Suspensionszelle im Partikelgrößenanalysator "Sympatec Helos". Die analysierten Volumenverteilungen sind in den gescannten Bildern 5-7 dargestellt. Die Auswertung der jeweiligen Verteilungsfunktion führte zu folgenden mittleren Partikelgrößen.:

- GM-EPDM : 226 µm
- GM-NR : 403 µm
- GM-SBR : 460 µm

Tabelle 2: Verwendete Gummimehle und deren Zusammensetzung

Bezeichnung	Herkunft	Zusammensetzung in [%] Ma	Verwendungsgebiete
GM-RM	VULKA Reifen- und Gummitechnik GmbH in Köthen	<ul style="list-style-type: none"> • 50-60% Kautschuk (NR/SBR) • 30-40% Ruß • 2-5% Zinkoxid • 1-2% Schwefel • 0,5-1,5% Weichmacheröle/Vulkanisationshilfsmittel und Alterungsschutzmittel 	LKW-Reifenlaufflächenmischungen
GM-KB-LM	Gummiwerk Kraiburg GmbH & Co. in Waldkraiburg	<ul style="list-style-type: none"> • 55% Kautschuk (NR/SBR/BR) • 40% Ruß • 2% Zinkoxid • 1% Schwefel • 1% Vulkanisationshilfsmittel 	Reifenlaufflächenmischung
GM-EPDM	Phoenix AG in Hamburg - Harburg	<ul style="list-style-type: none"> • 35% Kautschuk (EPDM) • 25% Ruß • 25% Calciumcarbonat • 1% Zinkoxid • 1% Schwefel • 10% Weichmacheröle • 2% Vulkanisationshilfsmittel/Alterungsschutzmittel 	technische Gummiartikel wie: <ul style="list-style-type: none"> • PKW-Verkleidungsmaterial • Kühlsystemschräuche
GM-NR	Phoenix AG in Hamburg - Harburg	<ul style="list-style-type: none"> • 53% Kautschuk (NR) • 34% Ruß • 6% Zinkoxid • 1,5% Schwefel • 4% Weichmacheröle • 1,5% Vulkanisationshilfsmittel/Alterungsschutzmittel 	Förderbänder
GM-SBR	Phoenix AG in Hamburg - Harburg	<ul style="list-style-type: none"> • 55% Kautschuk (SBR) • 35% Ruß • 1% Zinkoxid • 1% Schwefel • 7% Weichmacheröle • 1% Vulkanisationshilfsmittel/Alterungsschutzmittel 	Reifen

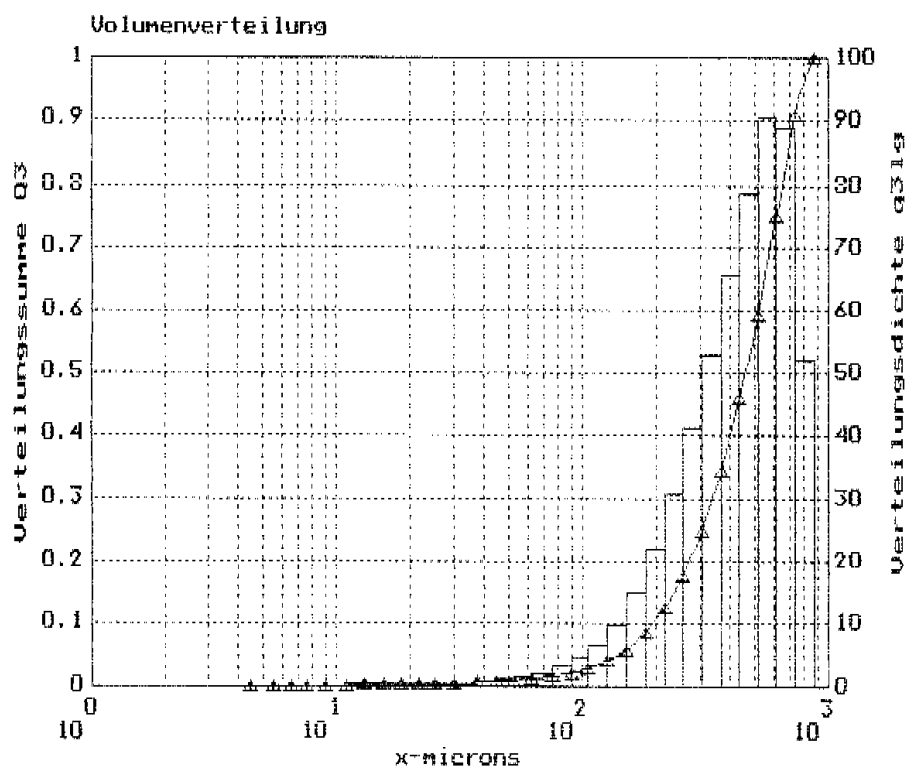


Bild 5: Volumetrische Verteilungsfunktionen der Partikelgröße vom GM-EPDM

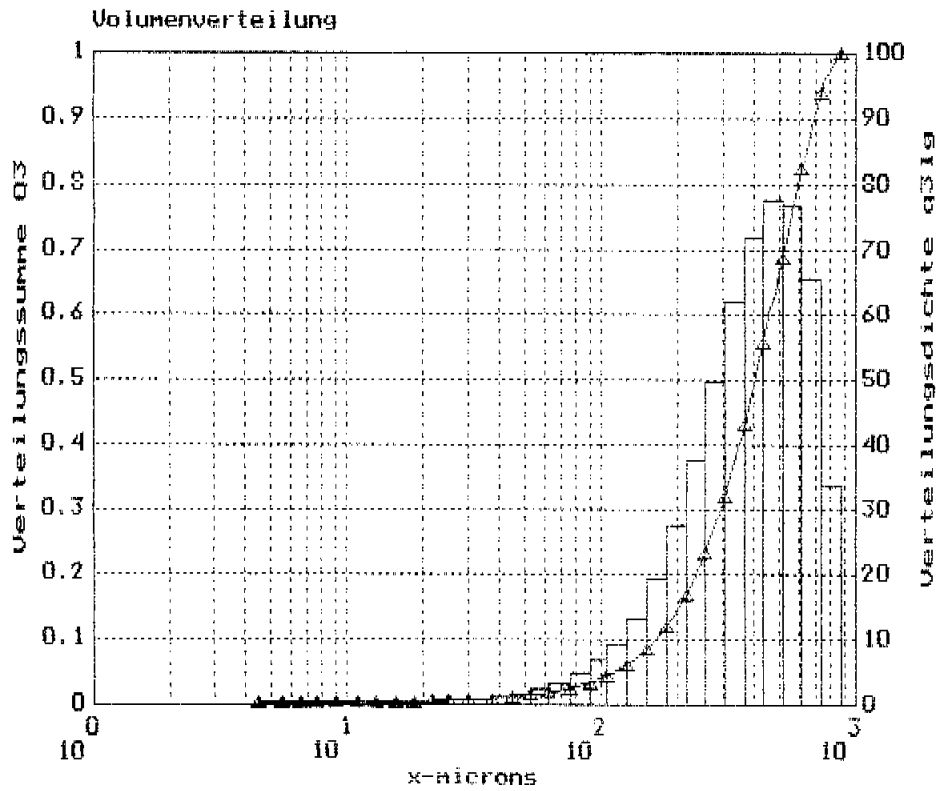


Bild 6: Volumetrische Verteilungsfunktionen der Partikelgröße vom GM-NR

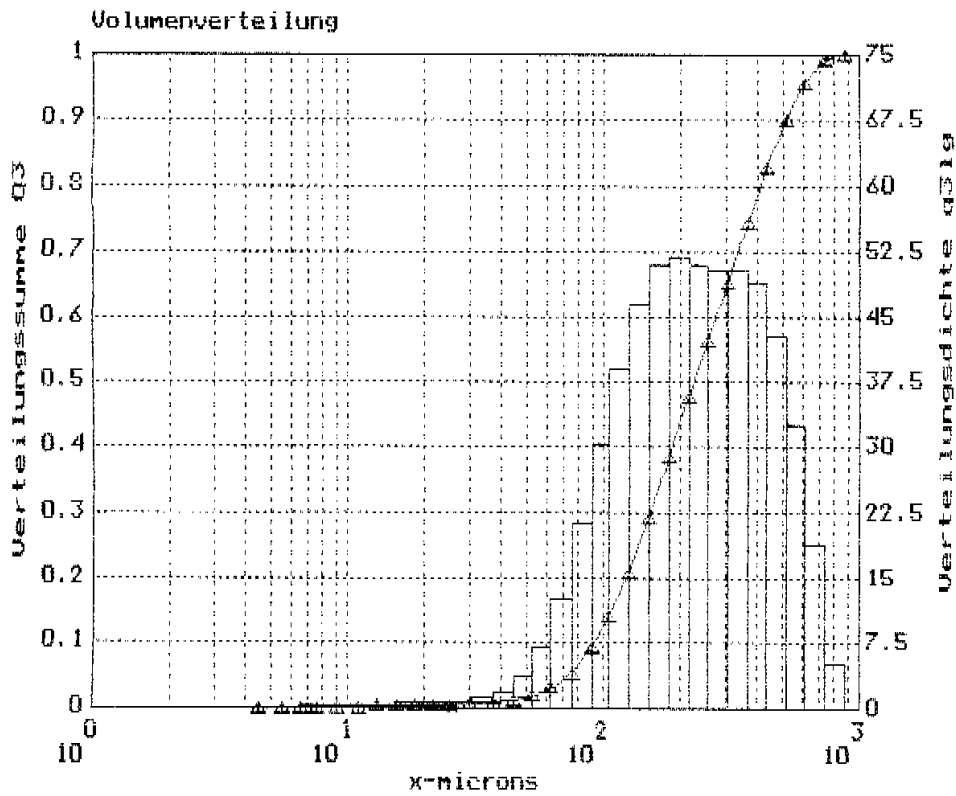


Bild 7: Volumetrische Verteilungsfunktion vom GM-SBR

4.2.1.2 Bilanzierung des Gummischwefels

Der im Gummimehl enthaltene Schwefel setzt sich zusammen aus dem polysulfidisch gebundenem Schwefel, freien unverbrauchten Schwefel aus der Vulkanisation und dem Schwefel, der im Ruß, Öl oder in den Vulkanisationshilfsmitteln enthalten ist. Durch die mikrobiologische Behandlung werden chemisch ungebundene Gummiinhaltsstoffe (Metallverbindungen, Ruß) durch die Netzwerkspaltung zwangsläufig in geringen Mengen freigesetzt. Diese freigesetzten Schwefelmengen könnten durch die Mikroorganismen ebenfalls zu Sulfat umgesetzt werden. Das Ziel der Oberflächenbehandlung von Altgummimehl besteht in der Spaltung und Oxidation des polysulfidischen Schwefels. Um abschätzen zu können, welcher Anteil der Sulfatbildung durch die Oxidation der Polysulfidbrücken bewirkt wird, wurden Bilanzversuche durchgeführt. Da sich durch die Behandlung die Masse an Gummi durch Freisetzung im Bilanzraum verkleinerte, war neben der Bilanzierung der Schwefelmenge die Bilanzierung der Inhaltsstoffe Ruß, Zinkoxid und Calciumcarbonat erforderlich. Diese Stoffe lassen sich als feste Rückstände nach der Behandlung nachweisen. Genaue Angaben über die Mischungszusammensetzung und die Schwefelanteile in den Mischungskomponenten waren nur für die Gummimehle der Fa. Phoenix verfügbar. Aus diesem Grund wurden diese Mehle für die Bilanzversuche verwendet. Aus diesen Angaben konnten die Ausgangsdaten rechnerisch ermittelt werden. Eine Übersicht über die ermittelten Größen und die angewendete Analytik gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: Analysegrößen und verwendete Analytik

zu analysierende Komponente	Kohlenstoff und Schwefel im Gummi und im Rückstand	gebildeter Sulfat-Schwefel im Medium	Metall im Medium und nach Aufschluß im Feststoff	Kohlenstoff im Medium
verwendete Analytik	Elementaranalysator „SC 444“ LECO Instruments	Turbidimetrisch und Elementaranalysator SC444	Atomadsorptions-spektroskop VARIAN	TOC - Analysator „5050“ SHIMADZU

Da zu erwarten war, daß neben dem polysulfidischen Schwefel auch der ungebundene Schwefel der Öle, der Vulkanisationsbeschleuniger und des Rußes oxidiert werden, muß der freie ungebundene Schwefel vor und nach der Behandlung bestimmt werden. Das

Gummimehl wurde deshalb vor und nach der Behandlung einer Extraktion mit Toluol im Soxlethextraktor unterzogen. Da sich der polysulfidische Schwefel nicht extrahieren läßt, kann angenommen werden, daß es sich bei der ermittelten Schwefelmenge um ungebundenen Schwefel bzw. andere Schwefelverbindungen handelt. Die Ergebnisse geben darüber Aufschluß, ob der gebildete Sulfat-Schwefel aus dem freien Schwefel oder aus dem polysulfidisch gebundenem Schwefel stammt.

Die mikrobiologische Behandlung der Gummimehle erfolgte in 5l Laborglasreaktoren mit *Thiobacillus thioparus*. Die Inkubationszeit betrug 35 Tage, der Feststoffanteil 20 %(w/v) und die Proteinanzfangskonzentration 0,2 g pro l Nährlösung. Die Durchmischung der Suspension im Reaktor erfolgte durch bodenseitige Belüftung. Entstandene Verdunstungsverluste wurden durch Zugabe von destilliertem Wasser ausgeglichen. Die Trennung des entstandenen Rückstandes an Füllstoffen aus dem Gummimehl wurde mit einer Gaze (Maschenweite 30 µm) und dreimaliger Resuspendierung in destilliertem Wasser und erneuter Trennung vorgenommen. Die für die Bilanzierung zu ermittelnden Größen wurden aus dem getrockneten Gummimehl, dem abzentrifugierten und getrockneten Rückstand, dem Nährmedium und dem Waschwasser aus den Daten entsprechend der genannten Analysemethoden rechnerisch ermittelt. Die Bilanzmengen an Zinkoxid, Calciumcarbonat und Sulfatschwefel mußten unter Berücksichtigung der eingesetzten Mengen der Nährsalze und der überimpften Schwefelmenge korrigiert werden.

Die Daten zur Schwefelbilanz der einzelnen Gummimehle sind in den Tabellen 4-6 angegeben. Das darin ersichtliche Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis gibt Aufschluß darüber, ob sich noch entscheidende Gummimengen mit Partikelgrößen kleiner als 30 µm im Rückstand befinden und dadurch das Bilanzergebnis erheblich verfälschen. Im Rückstand waren keine nachweisbaren Schwefelmengen vorhanden, was den Schluß zuläßt, daß kein Gummi in diesen Rückständen enthalten war.

In der EPDM-Gummimischung (siehe Tabelle 4) ist ein vergleichsweise hoher Anteil an extrahierbaren schwefelhaltigen Verbindungen enthalten. Diese extrahierbaren Bestandteile stammen aus Weichmacherölen und Vulkanisationshilfsmitteln, die einen Anteil von 12 % der Gummimischung ausmachen. Die Menge an extrahierbarem Schwefel ist nahezu konstant geblieben. Das bedeutet, daß die Verringerung des Gesamtschwefels um 6,3% nicht ausschließlich der Entschwefelung der extrahierbaren Schwefelverbindungen zuzuschreiben ist. Es erfolgte eine Spaltung der Polysulfidbrücken und die Oxidation der darin enthaltenen Schwefelatome zu Sulfat. Der deutlich höhere

Grad der Freisetzung von Gummiinhaltsstoffen (zwischen 9,2% und 12,4%) gegenüber dem Entschwefelungsgrad von 6,3% ist ein deutliches Indiz für die Spaltung von Polysulfidbrücken, ohne deren gesamte Anzahl an Schwefelatomen zu Sulfat zu oxidieren.

In der Gummimatrix vom GM-NK befanden sich weniger Füllstoffe und Weichmacheröle als im Gummimehl GM-EPDM. Der Unterschied zwischen dem Eliminierungsgrad der Füllstoffe und dem Entschwefelungsgrad ist bei diesem Gummimehl noch größer als beim Gummimehl GM-EPDM (siehe Tabelle 5). Dieses Ergebnis läßt sich analog zu dem von GM-EPDM interpretieren. Der höhere Schwefelanteil gegenüber dem GM-EPDM führt bei der Vulkanisation zu längeren Polysulfidbrücken (d.h. in einer Brücke befindet sich eine höhere Anzahl von Schwefelatomen). Eine Spaltung der Polysulfidbrücken mit partieller Oxidation der Schwefelatome und der geringere Anteil an Füllstoffen bedingen somit ein größeres Verhältnis zwischen Füllstoff- und Entschwefelungsgrad.

Die Ergebnisse der Schwefelbilanz vom GM-SBR sind in Tabelle 6 dargestellt. Bei diesem Gummimehl ist die Differenz zwischen dem Eliminierungsgrad der Füllstoffe und dem Entschwefelungsgrad nicht so groß wie bei den anderen beiden Gummimehlen. Das läßt vermuten, daß die Schwefelatome der Polysulfidbrücken in diesem Gummimehl in einem stärkeren Maße zu Sulfat oxidiert wurden. Die extrahierbare Schwefelmenge ist auch in diesem Fall nahezu konstant geblieben. Der gebildete Sulfatschwefel ist demnach wiederum hauptsächlich auf die Oxidation des Schwefels der Polysulfidbrücken zurückzuführen.

Die Schwefelbilanzen machen deutlich, daß die erreichten Entschwefelungsgrade vom eingesetzten Gummimehl und dessen Mischungszusammensetzung abhängen. Diese Ergebnisse sind aufgrund des großen Fehlers, mit dem der Entschwefelungsgrad behaftet ist, (siehe Kapitel 4.1.2.) nicht ausreichend, um eine signifikante Beziehung zwischen Entschwefelungsgrad und Spaltungsgrad der Polymerketten herzustellen. Prinzipiell kann aber festgestellt werden, daß *Thiobacillus thiooparus* die Schwefelbrücken spalten und teilweise oxidieren kann.

Tabelle 4: Schwefelbilanz GM-EPDM

	Eingestezte Menge im Bilanzraum	Ermittelte Mengen im Bilanzraum nach der Behandlung			Bewertungsgrößen	
		Feststoff-Gummi	Feststoff-Rückstand	im Medium gelöst	Bilanz-summe	Grad der Entfernung aus der Gummimartix
Gummimehl	1000 g	940 g	57 g	n.b.	997 g	6,0 %
Schwefel	8,25 g	7,73 g	< 0,001	0,53 g	8,26 g	6,3 %
extrahierbarer Schwefel	2,9 g	3,4 g	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
Calziumcarbonat	244 g	n.b.	30 g	0,7 g	n.b.	12,6 %
Zinkoxid	12,2 g	n.b.	1,03 g	0,09 g	n.b.	9,2 %
Ruß-Kohlenstoff	244 g	n.b.	26 g	1,6 g	n.b.	11,3 %
Kohlenstoff/Schwefel-Verhält.	102	102	n.n.	0,43	n.b.	n.b.

n.n. Nicht nachweisbar

n.b. Nicht bestimmt, bzw die Angabe ist unzweckmäßig

Tabelle 5: Schwefelbilanz GM-NK

	eingestezte Menge im Bilanzraum	Ermittelte Mengen im Bilanzraum nach der Behandlung			Bewertungsgrößen	
		Feststoff-Gummi	Feststoff-Rückstand	im Medium gelöst	Bilanz- summe	Grad der Entfernung aus der Gummimartix
Gummimehl	1000 g	950 g	49 g	n.b.	999 g	5,0 %
Schwefel	18,6 g	17,9 g	< 0,001	0,67 g	18,51 g	3,6 %
extrahierbarer Schwefel	0,03 g	0,03 g	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
Zinkoxid	64 g	n.b.	8,8 g	0,1 g	n.b.	13,7 %
Ruß-Kohlenstoff	324 g	n.b.	40,2 g	0,05 g	n.b.	12,4 %
Kohlenstoff/ Schwefel-Verhält.	47	47	n.n.	0,43	n.b.	n.b.

n.n. Nicht nachweisbar

n.b. Nicht bestimmt, bzw die Angabe ist unzuweckmäßig

Tabelle 6: Schwefelbilanz GM-SBR

	eingestezte Menge im Bilanzraum	Ermittelte Mengen im Bilanzraum nach der Behandlung			Bewertungsgrößen	
		Feststoff-Gummi	Feststoff-Rückstand	im Medium gelöst	Bilanz- summe	Grad der Entfernung aus der Gummimartix
Gummimehl	1000 g	965 g	34 g	n.b.	999 g	3,5 %
Schwefel	12,1 g	11,2 g	< 0,001	0,85 g	12,05 g	7,4 %
extrahierbarer Schwefel	1,06 g	1,0 g	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
Zinkoxid	12 g	n.b.	1,02 g	0,08 g	n.b.	9,3 %
Ruß-Kohlenstoff	360 g	n.b.	33 g	0,2 g	n.b.	9,2 %
Kohlenstoff/ Schwefel-Verhält.	62	62	n.n.	0,23	n.b.	n.b.

n.n. Nicht nachweisbar

n.b. Nicht bestimmt, bzw. die Angabe ist unzweckmäßig

4.2.1.3 *Abhängigkeit des Entschwefelungsgrades von der Partikelgröße*

Wie die Untersuchungen zur Auswahl und Testung der Mikroorganismen und die Schwefelbilanzen gezeigt haben, ist der Entschwefelungsprozeß nur in einer bestimmten Oberflächenschicht der Gummipartikel möglich. Durch die an der Oberfläche der Gummipartikel erfolgte Spaltung des Netzwerkes (Devulkanisation) bilden sich freie unvernetzte Polymerketten aus.

Beim Einsatz der oberflächenentschwefelten Gummipartikel in neuen Gummimischungen oder in anderen Kunststoffen ist eine intensive Interdiffusion der Polymermoleküle von Gummipartikel und Frischpolymer beim Mischprozeß ein wichtiges Kriterium für die Qualität des Produktes. Die freien Polymerketten an der Partikeloberfläche sollten über eine ausreichende Bindung zur Gummimatrix verfügen. Daher ist der Zusammenhang zwischen entschwefelter Schichttiefe und dem Entschwefelungsgrad von besonderem Interesse.

Um die erreichte Schichttiefe der Entschwefelung abschätzen zu können, ist die Verwendung eines Oberflächenschichttiefenmodells (Gleichung 15) zweckmäßig. Dabei wird zur Vereinfachung angenommen, daß es sich um kugelförmige Partikel handelt und eine homogene Verteilung des Schwefels in der Gummimatrix vorliegt.

$$x_s = 2\left(4 \frac{h^3}{d^3} - 6 \frac{h^2}{d^2} + 3 \frac{h}{d}\right) \quad (15)$$

d	Partikeldurchmesser	[µm]
h	Oberflächenschichttiefe	[µm]
x _s	Entschwefelungsgrad (bezogen auf Gesamtschwefel im Gummi)	[-]

Für den Fall, daß die Schichttiefe viel kleiner ist als der Teilchendurchmesser ($h \ll d$), gilt Gleichung 16.

$$x_s = 6 \frac{h}{d} \quad (16)$$

Zum Vergleich der theoretischen Entschwefelungsgrade, errechnet aus Gleichung 15 mit real erreichten Entschwefelungsgraden, wurde das Gummimehl GM-RM der Fa. VULKA verwendet. Dabei wurde das Gummimehl bei gleichen Feststoffanteilen aber unterschiedlichen Korngrößen analog der Schwefelbilanzversuche (Versuchsdauer, Feststoffanteil, Proteinanfangskonzentration, Reaktortyp) mikrobiologisch behandelt. Die Ermittlung der Korngrößenfraktionen erfolgte durch Siebung in einer Analysensiebmaschine der Fa. Fritsch. Als mittlere Korngröße jeder Fraktion wurde die Klassenmitte relativ willkürlich festgelegt.

Das erzielte Ergebnis ist in Bild 8 dargestellt.

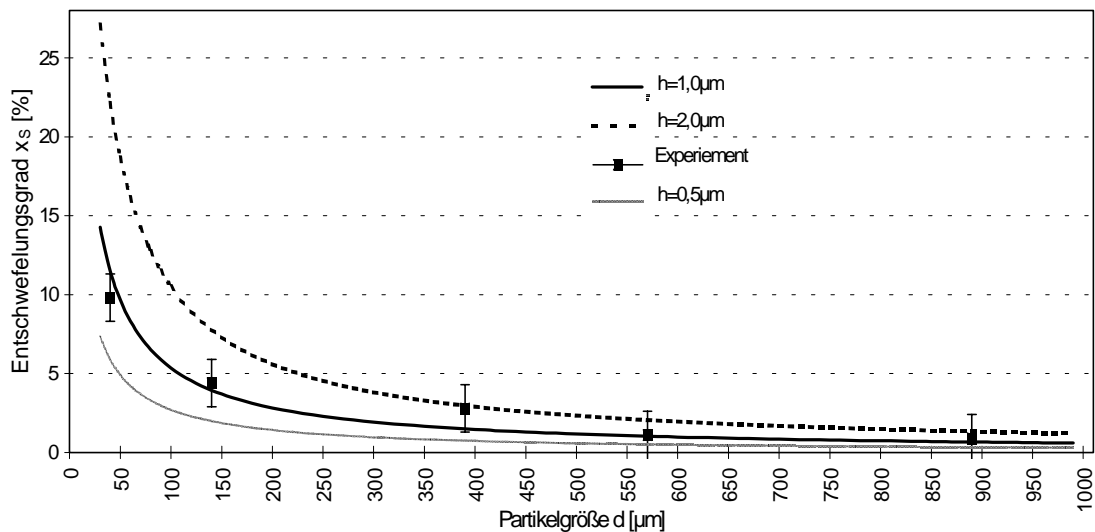


Bild 8: Vergleich zwischen dem theoretischen Entschwefelungsgrad, errechnet aus Gleichung 15 und dem experimentell ermittelten Entschwefelungsgrad (bei verschiedenen Korngrößenfraktionen des Gummimehls GM-RM).

Der Vergleich zwischen dem theoretisch errechneten und dem praktisch erreichten Entschwefelungsgrad ergibt eine mittlere Entschwefelungstiefe von ca. 1 µm. Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 9) läßt sich abschätzen, daß die tatsächliche Oberfläche eines Gummipartikels mindestens um den Faktor 10 größer ist als dies bei Annahme eines Kugelmodells der Fall ist. Das führt zwangsläufig zu einer geringeren realen Entschwefelungstiefe. Sie beträgt ca. 0,25 µm. In den Bilanzversuchen (siehe Kapitel 4.2.1.2) zeigte sich, daß der Füllstoffentfernungsgrad etwa 1,5 mal höher als der Entschwefelungsgrad ist. Daraus ist zu schließen, daß die für den Entschwefelungsprozeß verfügbare Oberflächenschicht ebenfalls 1,5 mal höher ist, als die rechnerisch ermittelte Schichttiefe.

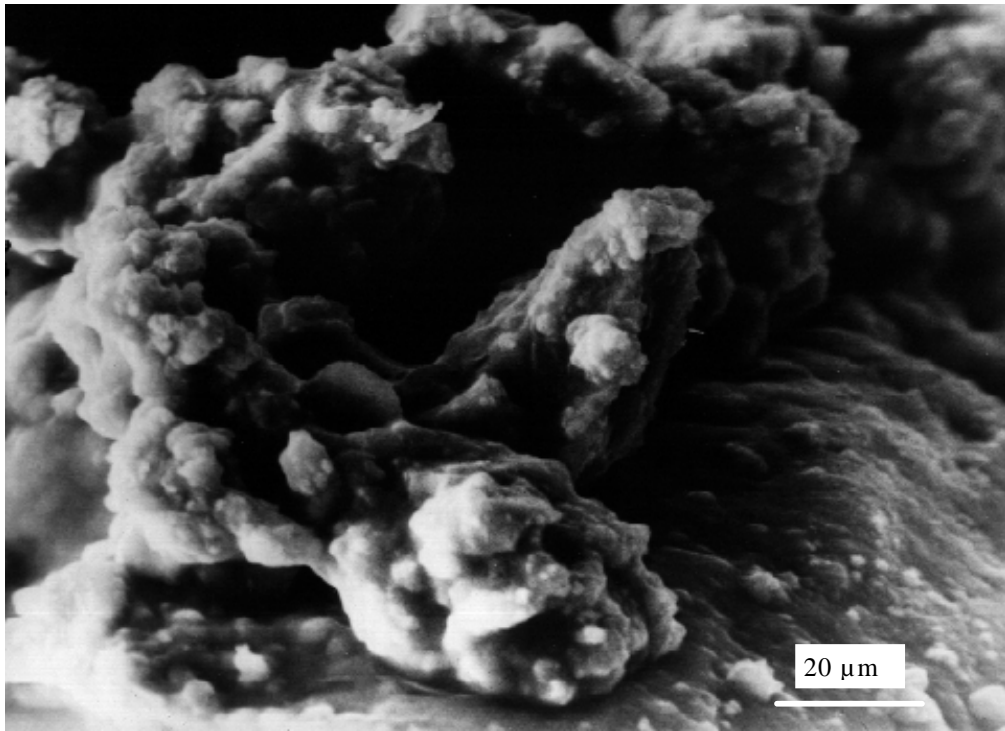


Bild 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Gummioberfläche des Gummimehls GM-RM

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die erreichbare Entschwefelungstiefe von ca. 250-500 nm würde bei einer mittleren Kettenlänge der Polymere im Gummi von 100-500 nm /62/ zu einer Freisetzung von Polymerketten ohne chemische Bindung an die Gummimatrix führen.
- Da die Polymerketten im Netzwerk nicht ausschließlich linear und parallel aneinander gebunden sind, sondern ihre Moleküllängen und deren Verteilung zufällig sind, ist noch eine hinreichend große Anzahl unverbundener Polymerketten mit Bindung zur Gummimatrix vorhanden.
- Die dem Entschwefelungsprozeß zur Verfügung stehende Substratmenge (Schwefel) erhöht sich erwartungsgemäß mit kleiner werdenden Partikelgrößen. Bei Partikelgrößen $> 500 \mu\text{m}$ und einem Feststoffanteil von 20% läßt sich ein gesicherter Wert für den Entschwefelungsgrad nicht mehr ermitteln.

Um eventuell freigesetzte Polymermoleküle im Nährmedium nachzuweisen, wurde eine Probe einer Gelpermeatationschromatographie (GPC) unterzogen. Es konnten mit dieser

Methode allerdings keine Molmassen nachgewiesen werden, die denen der Polymere entsprechen.

4.2.2 Einfluß von pH-Wert und Temperatur auf den Entschwefelungsprozeß

Die Kinetik von mikrobiologisch katalysierten Reaktionen ist durch das System Mikroorganismus/Substrat bestimmt. Die katalytische Wirkung - Senkung der zur Stoffumsetzung erforderlichen Aktivierungsenergie - wird durch Enzyme bewirkt. Die Produktion dieser Enzyme durch die Mikroorganismen wird vom Substrat induziert. Um diesen Prozeß in Gang zu bringen, sind Stofftransportvorgänge zwischen Medium, Zellwand und dem Zellinneren erforderlich. Diese Stofftransportvorgänge sind unter anderem sehr stark vom pH-Wert abhängig. So existiert für Mikroorganismen in der Regel ein enger Bereich bezüglich des optimalen pH-Wertes. Außerhalb dieses Bereiches gehen Wachstum und Substratverbrauch stark zurück. Gleiches gilt für die Temperatur. Die Aktivierungsenergie ist temperaturabhängig. Sie hat aber obere Grenzen, die durch die Temperaturempfindlichkeit der Enzyme und die Temperaturabhängigkeit von Stofftransportvorgängen gegeben sind. Damit läßt sich für die Temperatur ein optimaler Bereich bestimmen. Nach Ermittlung der optimalen Bereiche für diese Größen lassen sich Untersuchungen zur Entschwefelungsgeschwindigkeit und zum Wachstum durchführen, ohne deren Einfluß zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung dieser Bereiche wurde die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur ermittelt. Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (Sauerstoffzehrung) ist proportional der Substratumsetzungsgeschwindigkeit.

Die Messung der Sauerstoffzehrung erfolgte mit einem Sauerstoffmeßsystem der Fa. WTW, bestehend aus einer gerührten und temperierten Meßzelle und einem Meßgerät, gekoppelt mit einem x-t-Schreiber.

Den ermittelten Daten liegt folgende Versuchsdurchführung zu Grunde:

- Zur Bestimmung der pH-Wertabhängigkeit und der Temperaturabhängigkeit dienten je zwei Ansätze. Dabei diente ein Ansatz der jeweiligen Ermittlung der Abhängigkeit und der andere zur Kontrolle der Anfangsbedingungen, um zeitliche Veränderungen auszuschließen.

- Die einzelnen Ansätze aus *Thiobacillus thioparus* und dem Gummimehl GM-RM (100-200 µm) wurden im 5-Liter-Reaktor bei einer Mikroorganismenkonzentration von 0,2 mg Protein pro ml Nährlösung und einem Gummimehlanteil von 20% behandelt. Nach einer Behandlungsdauer von 5 Tagen war anhand von Messungen sichergestellt, daß die weitere Sulfatkonzentrationszunahme der Oxidation des Gummischwefels zuzuschreiben ist.
- Die Nährsalzzusammensetzung wurde hinsichtlich des verwendeten pH-Puffersystems (Kaliumhydrogenphosphat) modifiziert. Zum Einsatz kamen jeweils 1 g/l Kaliumdihydrogenphosphat bzw. Dikaliumhydrogenphosphat, um die Pufferkapazität der Nährlösung herabzusetzen und somit den jeweiligen pH-Wert mit geringeren Mengen an Säure oder Lauge einzustellen.
- Für die Realisierung unterschiedlicher Temperaturen stand ein Thermostat mit Kühlung und Heizung zur Verfügung, dessen Medium mit einer Pumpe durch den Mantel des Reaktors geleitet wurde.
- Die Probenahme und Messung erfolgten jeweils 24 Stunden nach der Einstellung der neuen Bedingungen. Da die Versuchsdauer 10 Tage betrug, wurde durch die Kontrollansätze und deren Vermessung sichergestellt, daß der Ausgangswert von 13 mg Sauerstoff pro Liter und Stunde in diesem Zeitraum nahezu konstant blieb.
- Durch Kontrolle der Proteinkonzentration wurde erneut nachgewiesen, daß bei diesen Bedingungen und einer Animpfkonzentrationen von 0,2 g Protein pro Liter kein Wachstum nachzuweisen ist. Damit konnte der Einfluß des Wachstums auf die Sauerstoffzehrung innerhalb des Versuchszeitraumes ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die Bilder 10 und 11 zeigen die ermittelten Bereiche für der Sauerstoffzehrung in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur.

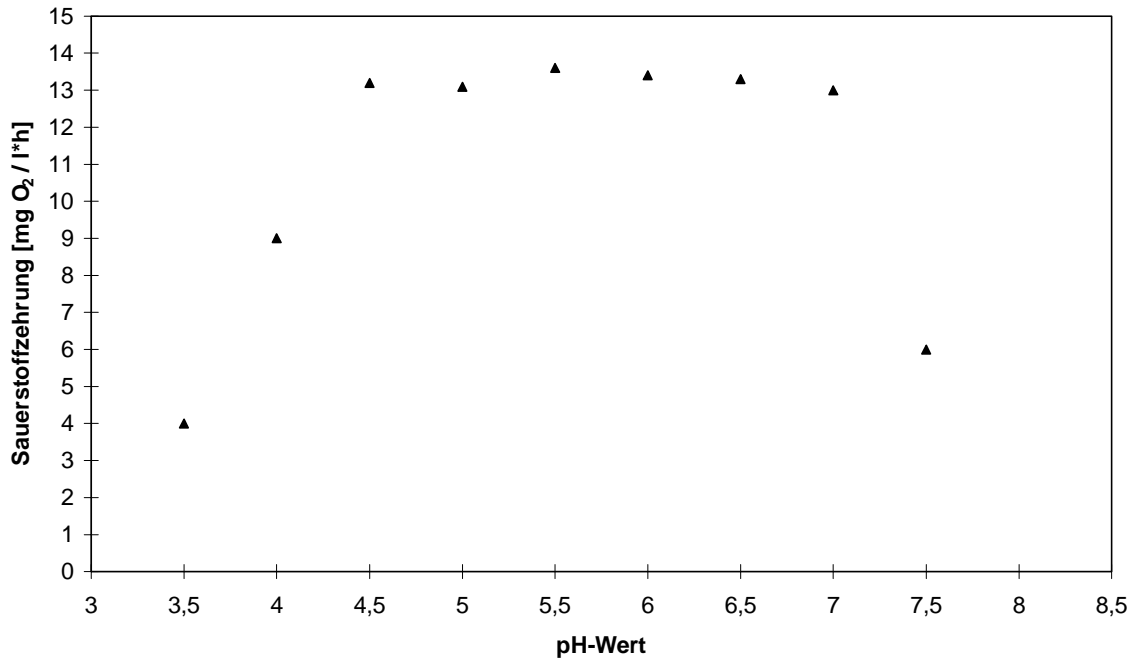


Bild 10: Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung vom pH-Wert

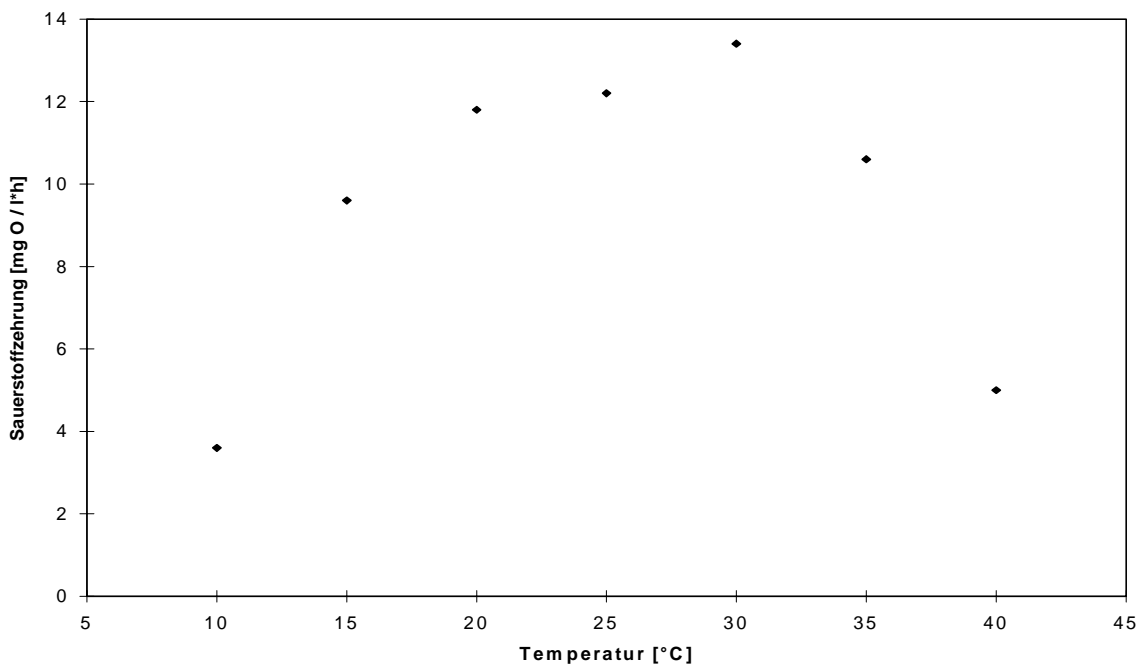


Bild 11: Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung von der Temperatur

Analoge Untersuchungen wurden mit den Gummimehlen der Firma Phoenix AG (GM-EPDM, GM-NK, GM-SBR) und dem Gummimehl der Firma Kraiburg (GM-KB-LM) durchgeführt. Mit einer Ausnahme konnten die qualitativen Verläufe von pH-Wert und Temperatur reproduziert werden. Die Werte der maximalen Sauerstoffzehrung variierten erwartungsgemäß zwischen den einzelnen Gummimehlen. Eine Ausnahme stellte das

Verhalten von GM-EPDM bei der Untersuchung der pH-Wertabhängigkeit dar. Infolge der Freisetzung von Calciumcarbonat gestaltete sich die stabile Einstellung des gewünschten pH-Wertes problematisch bzw. war nicht möglich. Die erhaltenen Daten waren somit nicht vergleichbar.

Der ermittelte breite Bereich des pH-Wertes ohne erkennbaren Aktivitätsverlust der Mikroorganismen ist als untypisch zu bezeichnen. Für das System *Thiobacillus thioparus*/Thiosulfat ist dieser Bereich enger. Bei den Untersuchungen zur Kohleentschwefelung wurden - allerdings mit anderen Thiobacillusarten - gleichfalls engere Bereiche mit maximaler Aktivität beschrieben /63,64/. Dennoch ist dieses Verhalten durch die Spezifik des Stoffsystems erklärbar. Die meisten Ruße, die in Gummimischungen eingesetzt werden, haben eine basische Wirkung /70/. Durch das Freisetzen dieser Ruße und die Oxidation des Schwefels finden an der Partikeloberfläche Mikroprozesse statt, die innerhalb bestimmter zeitlicher und örtlicher Grenzen unabhängig vom Gesamtsystem stattfinden. Dieses Verhalten ist für ein Verfahren zur Oberflächenentschwefelung allerdings vorteilhaft, da es die Regelung des pH-Wertes innerhalb eines relativ großen Bereiches gestattet. Die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure muß nicht äquivalent neutralisiert werden.

Die Temperaturabhängigkeit entspricht einem Verlauf, wie er typisch für Thiobacillen ist. Die maximale biologische Aktivität ist in einem Bereich von 20 bis 30°C relativ stabil.

4.2.3 Untersuchungen zur Kinetik von Entschwefelung und Wachstum

Es ist zu erwarten, daß Feststoffanteil und Korngröße und somit die den Mikroorganismen zur Verfügung stehende Gummioberfläche einen Einfluß auf die Entschwefelungsgeschwindigkeit (Entschwefelungsrate) aufweisen. Substratumsatzgeschwindigkeiten bei biologischen Prozessen unterliegen im allgemeinen - ebenso wie bei chemischen Reaktionen - einer durch die Reaktionspartner bestimmten Kinetik. Die Besonderheit biologisch katalysierter Reaktionen wird allgemein durch die Michaelis-Menten-Kinetik beschrieben /61/. Unter der Annahme, daß eine konstante Mikroorganismenkonzentration vorliegt und diese proportional der Enzymkonzentration ist, läßt sich für diese Mikroorganismenkonzentration eine Geschwindigkeitskonstante k_x definieren. Die Michaelis-Menten-Kinetik zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit r vereinfacht sich zu Gleichung 17.

$$r = k_x \frac{c_s}{c_s + K_M} \quad (17)$$

r	Reaktionsgeschwindigkeit	[g/l*d]
k _x	Geschwindigkeitskonstante bei der Mikroorganismenkonzentration x	[g/l*d]
c _s	Substratkonzentration	[g/l]
K _M	Michaelis-Menton-Konstante	[g/l]

Gleichung 17 beschreibt eine Kinetik zwischen 0. und 1. Ordnung. Bei Reaktionen 0. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration ($K_M \ll c_s$) und die Kinetik vereinfacht sich zu Gleichung 18. Der andere Grenzfall ist eine Reaktion 1. Ordnung ($K_M \gg c_s$) gemäß Gleichung 19.

$$r = k_x \quad (18)$$

$$r = kc_s ; \quad k \cong \frac{k_x}{K_M} \quad (19)$$

k	Geschwindigkeitskonstante	[1/d]
---	---------------------------	-------

Für das System Gummimehl/Mikroorganismus ist es aus praktischer Sicht nicht zweckmäßig bzw. unmöglich ein allgemeingültiges Modell zur Beschreibung der Kinetik zu bestimmen, da jedes Gummimehl über eine andere Oberflächenmorphologie verfügt und unterschiedliche Korngrößenverteilungen und Schwefelanteile aufweist. Von Interesse ist lediglich die Kenntnis der Art der Kinetik und ihr Gültigkeitsbereich.

Es ist offensichtlich, daß die Konzentration an verfügbarem Substrat proportional der Gummioberfläche im gesamten Reaktionsvolumen ist. Diese Gesamtoberfläche ist abhängig vom Feststoffanteil und der Partikelgröße. Unter Verwendung des bereits diskutierten Kugelmodells für die Gummipartikel ergibt sich für die spezifische mittlere Oberfläche a_o einer Gummimehlfraktion der Ansatz entsprechend Gleichung 20. Dabei ist d die mittlere Korngröße und ρ_G die Dichte des Gummimaterials.

$$a_o = \frac{6}{\rho_G d} \quad (20)$$

a _o	spezifische mittlere Oberfläche des Gummimehles	[m ² /kg]
d	mittlere Korngröße	[m]

ρ_G Dichte des Gummimaterials $[\text{kg}/\text{m}^3]$

Daraus ergibt sich für die auf das Reaktionsvolumen (RV) bezogene Oberfläche A_o ein Ansatz entsprechend Gleichung 21.

$$A_o = \frac{6c_G}{\rho_G d} = a_o c_G \quad (21)$$

c_G Gummimehlkonzentration $[\text{kg}_{\text{GM}}/\text{m}^3_{\text{RV}}]$

A_o reaktionsvolumenbezogene
Oberfläche des Gummimehls $[\text{m}^2_{\text{GM}}/\text{m}^3_{\text{RV}}]$

Somit läßt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und reaktionsvolumenbezogener Gummioberfläche herstellen.

Für die Untersuchungen zur Ermittlung der Umsatzgeschwindigkeit wurde wiederum das Raumehl GM-RM verwendet. Da bei einer Animpfkonzentration von 0,2 g Protein pro Liter kein weiteres Wachstum der Mikroorganismen erfolgt, wurde erneut diese Konzentration für die Untersuchungen gewählt. Somit läßt sich ein Einfluß des Wachstums auf die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu ausschließen. Die Temperatur und der pH-Wert betragen im vorliegenden Fall 30°C respektive 6,5.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in 5 Liter Glasreaktoren. Zur Variation der reaktionsvolumenbezogenen Gummimehloberfläche wurden 7 Ansätze mit unterschiedlichen Gummimehlkonzentrationen aber gleicher Partikelgröße und 3 Ansätze mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen aber gleicher Gummimehlkonzentration durchgeführt.

Die Entschwefelungsgeschwindigkeit r_s errechnet sich aus der pro Tag gebildeten Sulfatmenge. Die Sulfatzunahme zur Bestimmung der Entschwefelungsgeschwindigkeit wurde erst nach dem Oxidieren der überimpften Schwefelmenge (nach 6 Tagen) registriert. Bis zu diesem Zeitpunkt war die Sulfatzunahme bei allen Ansätzen identisch. Es wurde wieder das Phänomen einer relativ konstanten Sulfatzunahme pro Zeiteinheit beobachtet, bevor der Prozeß relativ schnell zum Erliegen kam.

Das Diagramm in Bild 12 zeigt die ermittelten Entschwefelungsraten. Die Einheiten sind in SI-Einheiten umgerechnet.

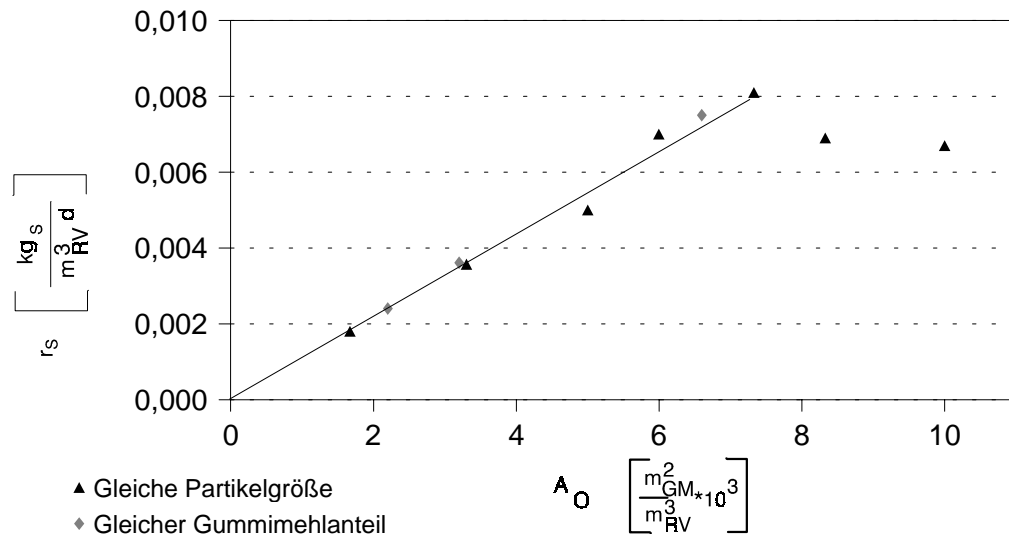


Bild 12: Entschwefelungsrate in Abhängigkeit von der reaktionsvolumenbezogenen Gummimehloberfläche

Der annähernd lineare Verlauf der Abhängigkeit deutet auf eine Reaktionskinetik 1. Ordnung bezüglich der Gummimehloberfläche hin. Erst ab einer Gummimehlkonzentration > 22% beträgt der Anstieg Null bzw. wird negativ. Die Reaktionsordnung bezüglich der Gummimehloberfläche wird von 1 verschieden und weist den Verlauf einer substratinhibierten Kinetik auf. Die in Bild 12 dargestellte Abhängigkeit der Entschwefelungsrate von der reaktionsvolumenbezogenen Gummimehloberfläche entspricht nur näherungsweise den tatsächlichen Gegebenheiten, da die Meßfehler zu groß waren und die Annahme eines Kugelmodells für die Partikel zu ungenau ist.

Mit den gewonnenen Daten ließ sich keine signifikante Abhängigkeit der Entschwefelungsgeschwindigkeit von der im Gummi enthaltenen Schwefelkonzentration nachweisen. Mathematisch läßt sich ein geometrisches Modell aufstellen, wie es zur Bestimmung der Entschwefelungstiefe verwendet wurde (Gleichung 15). Die Anwendung des Shrinking-Core-Modells aus der Kohleentschwefelung wäre formal auch übertragbar /65/. Doch waren einerseits die Unterschiede in den Schwefelanteilen zu gering - mit Ausnahme zum GM-EPDM - andererseits sind die Meßdaten mit zu großen Fehlern behaftet. Somit muß die Aussage zur Reaktionsordnung kritisch bewertet werden. Hinzu kommt, daß der konstante Anstieg der Sulfatkonzentration über einen großen Zeitraum

mit dem eingangs beschriebenen Modell bei einem diskontinuierlichen Versuch, in dem sich die Konzentration an Substrat zeitlich ändert, nicht zu beschreiben ist.

Aus praktischer Sicht ist die Abhängigkeit der Entschwefelungsgeschwindigkeit von der spezifischen Partikeloberfläche und dem Gummimehlanteil von Bedeutung. Je feiner das Gummimehl ist, um so höher ist die Entschwefelungsgeschwindigkeit. Bei einem Feststoffanteil größer als 25% sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Entschwefelungsgeschwindigkeit r_s ($\text{kg}_S/\text{m}^3_{RV} \cdot \text{d}$) kann ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Gummimehloberfläche und der Gummimehlkonzentration angenommen werden. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 22 dargestellt. Der Wert für die Konstante k_s ($\text{kg}_S/\text{m}^2_{GM} \cdot \text{m}^3_{RV}$) ist abhängig vom eingesetzten Gummimehl und läßt sich für jeden Gummimehltyp durch die Ermittlung von zwei Datenpunkten bestimmen.

$$r_s = k_s a_o c_G \quad (22)$$

r_s	Entschwefelungsgeschwindigkeit	$[\text{kg}_S/\text{m}^3_{RV} \cdot \text{d}]$
k_s	Geschwindigkeitskonstante	$[\text{kg}_S/\text{m}^2_{GM} \cdot \text{m}^3_{RV}]$

Um den Gültigkeitsbereich dieser Gleichung zu bestimmen, muß die Ursache für das Abknicken des Kurvenverlaufes in Bild 12 bestimmt werden. Eine Ursache kann die inhibierende Wirkung des hohen Feststoffanteils durch eine Limitierung von Stofftransportvorgängen infolge der zunehmenden Viskosität der Suspension sein. Weitere Ursachen für den Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit können sein die Freisetzung toxisch wirkender Gummiinhaltsstoffe, die Limitierung durch mechanische Beanspruchung der Mikroorganismen oder durch die Limitierung an Biomasse.

4.2.4 Einfluß von Mikroorganismenkonzentration und Mikroorganismenwachstum auf den Entschwefelungsprozeß

Das Wachstum der Mikroorganismen ist unter anderem von der Konzentration an Nährstoffen abhängig. Es erreicht seinen maximalen Wert bei einer Überschußkonzentration an Nährstoffen im Medium. In der Regel ist das Wachstum substratlimitiert. Nach MONOD /61/ wird diese Abhängigkeit durch die Gleichung 23 beschrieben. Dabei ist c_s die Substratkonzentration und k_s die substratabhängige Konstante.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{c_S}{k_S + c_S} \quad (23)$$

μ	Wachstumsgeschwindigkeit	[1/d]
c_S	Substratkonzentration	[g/l]
k_S	substratabhängige Konstante	[g/l]
μ_{\max}	maximale Wachstumsgeschwindigkeit	[1/d]

Wie sich bei den Untersuchungen zeigte, war ab einer Anfangskonzentration von von 0,2 g Protein pro Liter keine weitere Zunahme dieser Konzentration zu verzeichnen. Das heißt, das Wachstum ist substratlimitiert.

Die Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses der Mikroorganismenkonzentration auf die Kinetik der Entschwefelung wurden in Rundschüttelkolben zu je drei parallelen Ansätzen pro Animpfkonzentration durchgeführt. Der Gummimehlanteil (GM-RM) in der Nährlösung betrug 25%. Die Sulfatkonzentration wurde turbidimetrisch und die Proteinkonzentration nach der Bradford-Methode bestimmt (siehe Kapitel 4.1.1.2). Der typische zeitliche Verlauf der Sulfatkonzentration ist in Bild 13 dargestellt. Dabei wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Daten der Animpfkonzentration $c_P=0,02$ und $c_P=0,10$ mg Protein pro ml Nährlösung in die Grafik aufgenommen. Die Sulfatbildungsgeschwindigkeiten (in der Phase der Gummimehlentschwefelung) der jeweiligen Animpfkonzentrationen sind innerhalb der Fehlergrenzen annähernd identisch. Der zeitliche Verlauf der Proteinkonzentration bei unterschiedlichen Animpfdichten ist in Bild 14 dargestellt.

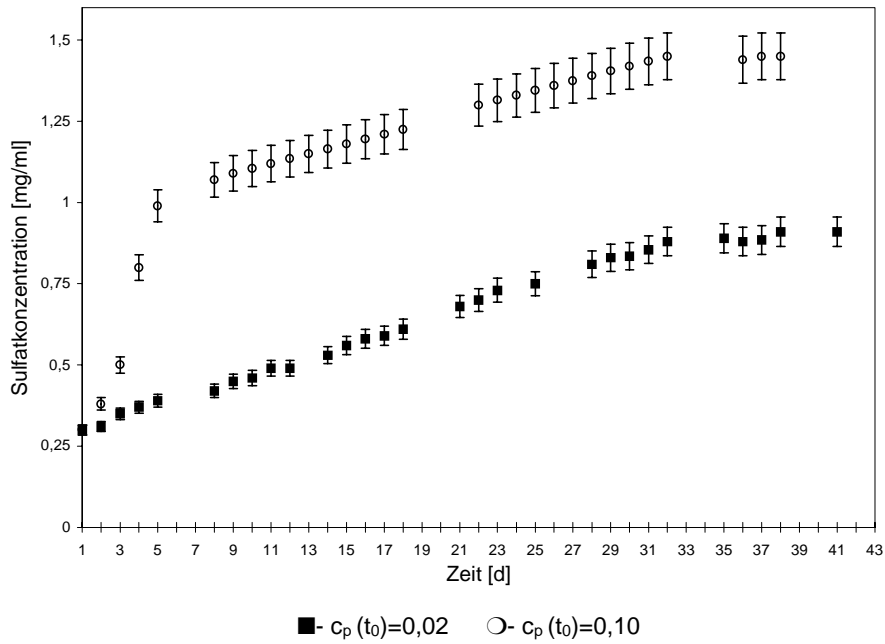


Bild 13: Zeitlicher Verlauf der Sulfatkonzentration bei unterschiedlicher Animpfkonzentration

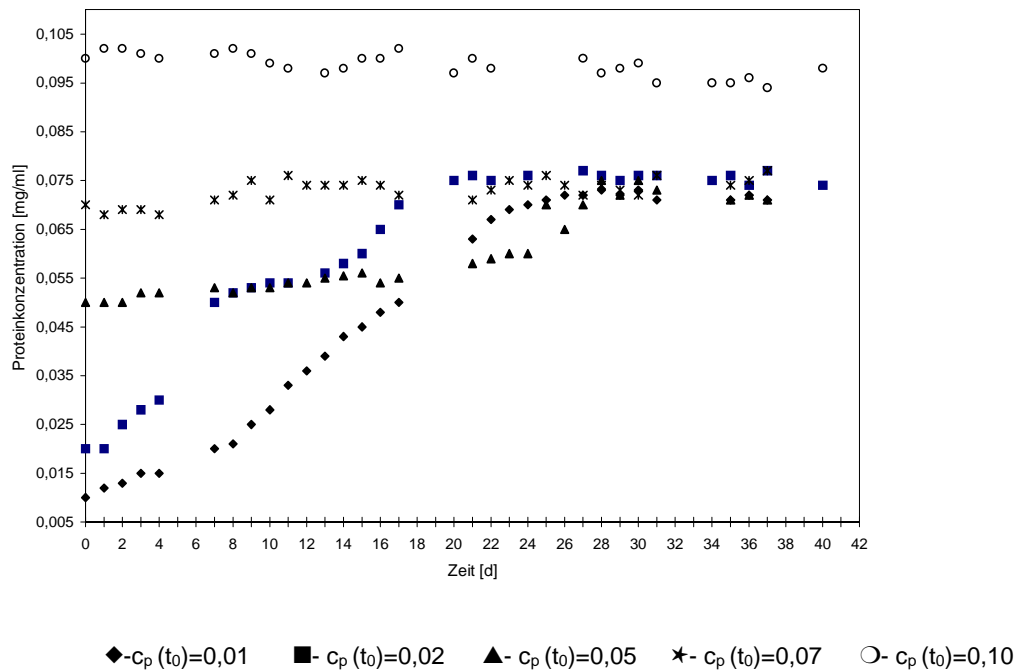


Bild 14: zeitlicher Verlauf der Proteinkonzentration bei unterschiedlichen Animpfkonzentrationen.

Der zeitliche Verlauf der Sulfatkonzentration macht deutlich, daß die eingebrachte Menge an Schwefel mit der Animpfkonzentration an Protein zunimmt. Diese Schwefelmengen werden zuerst oxidiert (bis ca. 7. Tag). Die sich in dieser Phase abzeichnende Kinetik entspricht den beschriebenen allgemeinen Modellvorstellungen für biologische Umsetzungen. Die Phase der Entschwefelung des Gummimehles ist durch einen linearen Anstieg gekennzeichnet, wie er auch bei den vorherigen Untersuchungen festgestellt wurde. Dieser lineare Anstieg bis zum Erreichen des maximalen Entschwefelungsgrades deutet auf eine Reaktionskinetik 0. Ordnung bezüglich der Gummischwefelkonzentration hin - eine Kinetik, unabhängig von der sich verändernden Schwefelkonzentration im Gummimehl. Der Verlauf der Sulfatkonzentrationskurve kleiner Animpfkonzentration weist im Bereich der Gummimehlentschwefelung einen scheinbar gleichen Anstieg auf. Vergleicht man die Wachstumskurve und den Verlauf der Sulfatkonzentration bei einer Animpfkonzentration von 0,02 mg Protein pro ml, so wird deutlich, daß sich das Wachstumsverhalten nicht in der zu erwartenden Weise (nichtlinearer Anstieg der Sulfatkonzentration) widerspiegelt. Es wird deutlich, daß mit Hilfe dieser Daten keine Beziehung zwischen Wachstum und Sulfatbildung herzustellen ist. Dennoch lassen sich folgende wesentliche Erkenntnisse ableiten:

- Ein Wachstum der Mikroorganismen ist bei Animpfkonzentrationen bis 0,05 mg Protein pro ml nachweisbar. Das Wachstum kommt bei einer Proteinkonzentration von 0,07 mg Protein pro ml zum Stillstand.
- Animpfmengen $> 0,07$ mg Protein pro ml führen nicht zu einer beschleunigten Sulfatbildung. Wahrscheinlich wird das Wachstum durch das Substrat limitiert. Das bedeutet, daß den Mikroorganismen keine weiteren Schwefel enthaltenden Oberflächen an den Gummipartikeln zur Verfügung stehen. Alle verfügbaren Schwefelquellen sind durch Mikroorganismen beansprucht.
- Die gewählte Animpfkonzentration von 0,1 mg Protein pro ml war bereits höher als erforderlich. Das heißt, daß bei der Bestimmung der Entschwefelungskinetik (siehe Punkt 4.2.3) das Abknicken der Kurve (Bild 12) nicht durch eine Limitierung der Biomasse bewirkt wird.
- Die maximale Mikroorganismenkonzentration wurde 5 bis 10 Tage vor dem Stillstand der Sulfatbildung erreicht.
- Die konstant zu hohe Proteinkonzentration - besonders bei 0,1 mg Protein pro ml Medium - d.h. das Fehlen einer Absterbephase - ist entweder durch die "Hungerresistenz" der Mikroorganismen oder durch das Ausbleiben von zellauflösenden Prozessen zu erklären.

Für das Verfahren zur mikrobiellen Gummientschwefelung bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise des Bioreaktors bedeutet das Ergebnis, daß bei Feststoffkonzentrationen von 25% eine Animpfmenge von 0,07 bis 0,1 mg Protein pro ml ausreicht, um eine hohe Entschwefelungsgeschwindigkeit ohne Wachstumsabhängigkeit zu sichern. Allerdings ist hierbei nicht der Einfluß der unterschiedlichen Oberflächenmorphologie berücksichtigt.

Für die Auslegung eines kontinuierlich arbeitenden Bioreaktors ist die Kenntnis der Wachstumsgeschwindigkeit der Mikroorganismen erforderlich. Die Wachstumsrate wird mittels einer dynamischen Methode ermittelt /43/. Die Biomassebilanz vereinfacht sich bei konstantem Reaktionsvolumen zu Gleichung 24.

$$\frac{dc_p}{dt} = \mu c_p - D c_p \quad (24)$$

c_p	Proteinkonzentration	[mg/ml]
μ	Wachstumsrate	[1/d]
t	Zeit	[d]
D	Verdünnungsrate	[1/d]

In einer kontinuierlichen Kultur, die sich in einem stationärem Zustand befindet, ist die Wachstumsrate μ gleich der Verdünnungsrate D . Die zeitliche Änderung der Mikroorganismenkonzentration ist Null.

Zur experimentellen Bestimmung der Wachstumsrate wurde die in Bild 15 angegebene Versuchsanordnung verwendet.

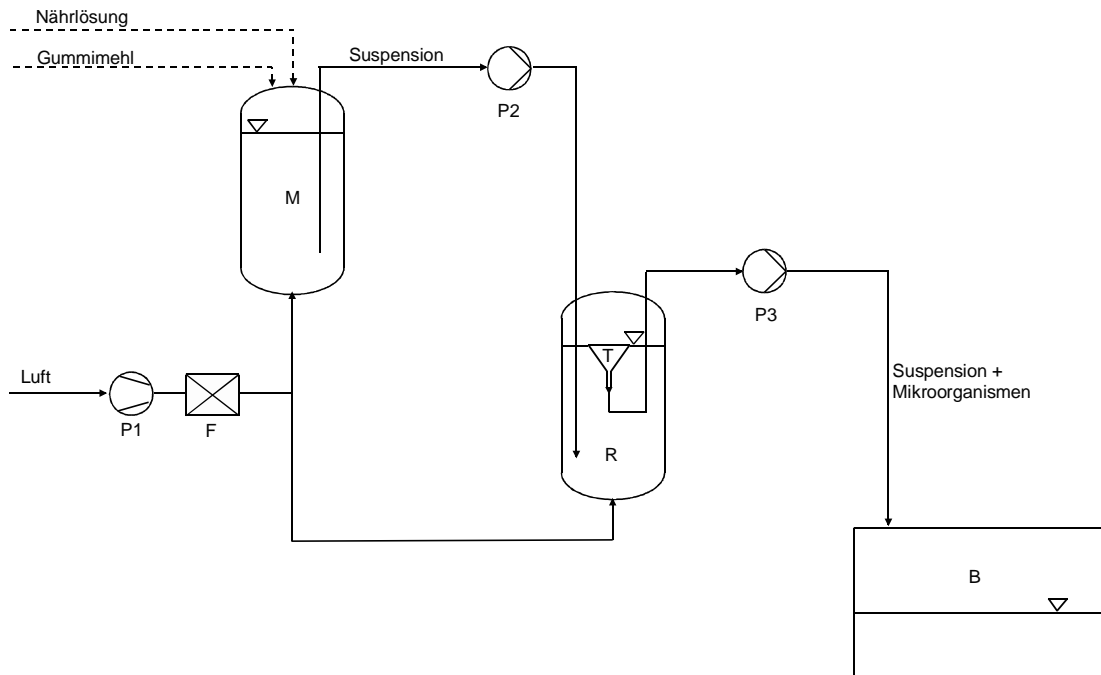


Bild 15: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wachstumsrate

- P1 - Luftpumpe
- F - Filter
- M - Mischbehälter
- R - Reaktor
- T - Absaugtrichter
- P2 - Pumpe
- P3 - Pumpe
- B - Auffangbecken

Im Reaktor R wurde zunächst ein diskontinuierlicher Ansatz (5 Liter) entsprechend den bisher ermittelten optimalen Bedingungen (25% Gummimehl GM-RM 100-200 μm , 0,1 g Protein pro ml Nährlösung) hergestellt. Im Mischbehälter M wurden 5 l einer entsprechenden Suspension ohne Mikroorganismen angesetzt. Die Durchmischung beider Behälter erfolgte durch Luftzufuhr am Boden. Der Luftstrom wurde durch die Pumpe P1 erzeugt und im Filter F gereinigt. Nachdem sich der zunächst diskontinuierlich betriebene Reaktor in der Phase der Gummimehlentschwefelung befand, wurde durch die Pumpe P2 ein definierter Volumenstrom der Suspension aus dem Mischbehälter erzeugt und der kontinuierliche Betrieb eingeleitet. Um Kurzschlußströmungen im Reaktor zu vermeiden, fand die Einleitung der Suspension am Boden des Reaktors statt. Ein konstantes Volumen des Reaktionsmediums im Reaktor wurde dadurch gesichert, daß sich die überschüssige Suspensionsmenge in einem fest arretierten Trichter T sammelte, aus dem durch die Pumpe P3 die Suspension abgesaugt wurde.

Um ein Verstopfen der Pumpen zu vermeiden, machte sich eine Beschränkung des Gummimehlanteils in der Suspension auf 20% erforderlich.

Die Verdünnungsrate D entspricht dem reziproken Wert der mittleren Verweilzeit im Reaktor und kann bei konstantem Reaktionsvolumen durch den zugeführten Volumenstrom eingestellt werden (Gleichung 25).

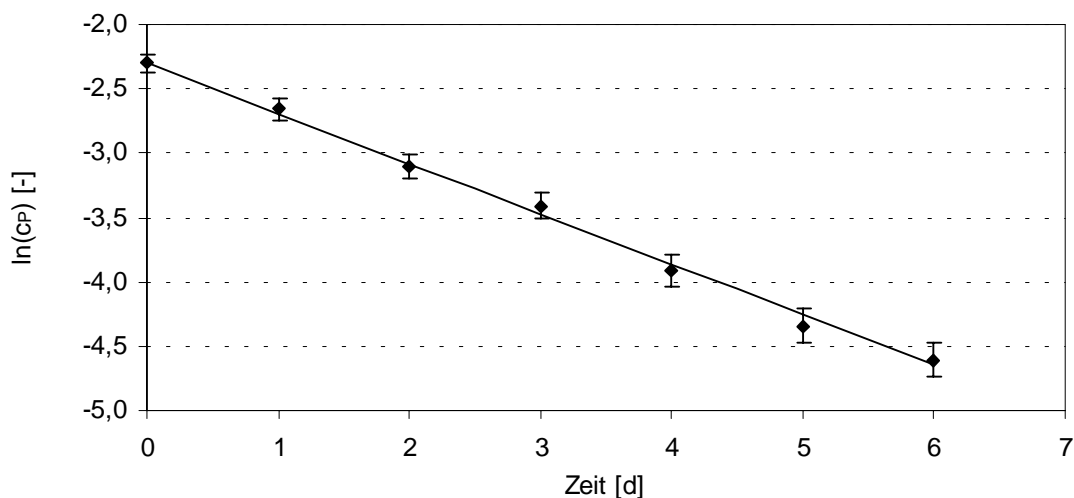
$$D = \frac{1}{t} = \frac{F}{V_R} \quad (25)$$

F	Volumenstrom	[l/d]
V_R	Reaktionsvolumen	[l]

Für eine Verdünnungsrate, hinreichend größer als die Wachstumsrate (instationärer Zustand), wurde die Wachstumsrate nach der dynamischen Methode (Änderung der Proteinkonzentration bei konstanter Verdünnungsrate) bestimmt. Zur Auswertung wurde Gleichung 24 umgeformt und integriert. Die so ermittelte Gleichung 26 gilt für den instationären Zustand.

$$\ln(c_p) = (\mu - D)t \quad (26)$$

Bei einer Auftragung von $\ln(c_p)$ über die Zeit t erhält man eine Gerade mit negativen Anstieg ($\mu - D$). Bei bekannter Verdünnungsrate läßt sich die Wachstumsrate annähernd genau bestimmen. Für die entsprechenden Versuche wurde eine Verdünnungsrate von 0,5 pro Tag gewählt. Aus den Ergebnissen der Batchversuche läßt sich abschätzen, daß dieser Wert größer ist als die Wachstumsrate. In Bild 16 sind die erhaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Bestimmung der Proteinkonzentration erfolgte täglich.



16: Graphische Ermittlung der Wachstumsrate bei bekannter Verdünnungsrate im instationären Chemostaten

Der Anstieg der Geraden beträgt ca. -0,39 pro Tag. Aus der Summe von Verdünnungsrate und Anstieg ergibt sich bei einem Gummimehlanteil von 20% eine Wachstumsrate von ca. 0,11 pro Tag.

Für einen Volumenstrom F von 550 ml pro Tag sollte somit die Proteinkonzentration im Reaktor konstant bleiben. Nach 15 Tagen kam es zu einer stetigen Abnahme der Proteinkonzentration. Dafür ist wahrscheinlich das ungünstige Verweilzeitspektrum der Gummipartikeln verantwortlich. Nach Abbruch des Versuches zeigte sich, daß es im Reaktor zu einer Anreicherung der größeren Partikeln kam, während die kleineren sich im Auffangbecken B anreicherten. Weiterhin war festzustellen, daß sich der Gummimehlanteil im Reaktor auf 17% verringerte.

Wie die Ergebnisse zeigen, ist ein Wachstum der Mikroorganismen unter kontinuierlichen Bedingungen nachweisbar und die Wachstumsgeschwindigkeit läßt sich bestimmen. Für eine kontinuierlich betriebene Anlage ist die Wachstumsrate eine entscheidende Größe für die Dimensionierung des Reaktors bzw. der Reaktorkaskade, um ein Auswaschen der Mikroorganismen zu vermeiden. Allerdings ist die Durchführbarkeit des Verfahrens unter kontinuierlichen Bedingungen aus folgenden Gründen schwer zu realisieren.:

- Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß es nach längerer Betriebszeit zu einer inhomogenen Verweilzeitverteilung der Partikel kommt. Da bereits geringe Mengen an qualitativ schlechtem Gummimehl (unbehandeltes Gummimehl) in neuen Mischungen zu Qualitätsminderungen führen würde, ist dieser Umstand schwerwiegend.
- Ein wesentlicher Vorteil des kontinuierlichen Bioreaktors ist die Realisierung einer Kaskadenschaltung zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bei Reaktionen, deren Reaktionskinetik größer 0. Ordnung ist. Da sich in den Untersuchungen gezeigt hat, daß diese Kinetik bezüglich der Gummischwefelkonzentration 0. Ordnung ist, würden sich keine positiven Effekte durch eine Kaskadenschaltung ergeben.

4.2.5 Bestimmung des Bedarfes an Sauerstoff, Kohlendioxid und Nährstoffen

Um eine Sauerstofflimitierung aerober mikrobiologischer Prozesse zu vermeiden, ist eine ausreichende Sauerstoffübertragungsrate zu realisieren. Die erforderliche Sauerstoffübertragungsrate ergibt sich aus der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (Sauerstoffzehrung). Die maximalen gemessenen Sauerstoffzehrungen betragen im vorliegenden Fall 14-18 $\text{mgO}_2/\text{l}\cdot\text{h}$. Eine Abhängigkeit des Stoffumsatzes von der

Gelöstsauerstoffkonzentration zeigte sich erst bei Unterschreitung einer Sauerstoffkonzentration von 0,8 mgO₂/l. Da durch die Belüftung gleichfalls die Durchmischung des Reaktionsmediums erfolgte und zu diesem Zweck ein hoher Luftdurchsatz erforderlich war, konnte in jedem Fall eine Sauerstoffkonzentration nahe der Sättigungskonzentration erreicht werden. Bei der geringen Sauerstoffzehrung ist in Drei-Phasen-Systemen, bei denen die Durchmischung durch die Begasung erfolgt, auch bei ungünstigsten Blasenverteilungen und Blasengrößen nicht mit einer Sauerstofflimitierung zu rechnen.

Der Kohlendioxidbedarf läßt sich aus der gebildeten Biomasse und der Wachstumsrate ermitteln. In einem Gramm Zellmasse befinden sich durchschnittlich 0,3 g Kohlenstoff und 0,05 g Stickstoff. Unter Berücksichtigung, daß die Wachstumsrate bei einer Feststoffkonzentration von 20% einen Wert von 0,11/d aufweist und die maximalen Proteinkonzentrationen zwischen 0,07 und 0,08 mg/ml liegen, ergibt sich ein Kohlendioxidbedarf von ca. 0,01 mgCO₂/ml*d. Die Deckung dieses Bedarfes ist bei ausreichender Begasung mit Luft gegeben. Die Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen ist bei Verwendung der angegebenen Nährmedien um ein vielfaches höher als es zur Biomassebildung erforderlich wäre. Dieser Umstand bedingt die Möglichkeit der Rückführung des Prozeßwassers unter dem Gesichtspunkt der Nährstoffversorgung der Mikroorganismen.

Der kumulative Sauerstoffverbrauch über den Behandlungszeitraum war 4-5 mal höher als stöchiometrisch zur Bildung der Sulfatmenge erforderlich gewesen wäre. Dieser hohe spezifische Sauerstoffverbrauch kann folgende Ursachen haben:

- Der Anteil der pro Zeiteinheit am Stoffumsatz beteiligten Mikroorganismen ist sehr gering. Das führt zu einem hohen Anteil an endogener Atmung.
- Im Reaktionsmedium laufen weitere oxidative Reaktionen unter Verbrauch von molekularem Sauerstoff ab, die nicht zur Sulfatbildung führen.

Unterstellt man, daß der mittlere Sauerstoffverbrauch von 4-5 mg Sauerstoff pro Liter und Stunde nach Stillstand der Sulfatbildung infolge endogener Atmung auftritt, so wird gegenüber dem gemessenen Wert während der Sulfatbildung (15-18 mgO₂ /l*h) und dem stöchiometrisch erforderlichen Wert (3-5 mgO₂/l*h) deutlich, daß weitere oxidative Prozesse stattfinden, die einen Verbrauch an Sauerstoff in gleicher Höhe wie die Sulfatbildung aufweisen. Die Art der weiteren simultan ablaufenden Prozesse konnte nicht aufgeklärt werden.

4.3 Prozeßführung in einem kleintechnischen Bioreaktor

Um größere Mengen behandeltes Gummimehl für Testzwecke zu erhalten, wurde ein Blasensäulenreaktor im halbtechnischen Maßstab entwickelt. Da das System in einem mobilen Container untergebracht werden sollte und das Reaktionsvolumen vorgegeben war, war die Höhe des Reaktors begrenzt. Das führte zu einer Abweichung von dem üblichen Durchmesser-Höhenverhältnis von mindestens 1:3. Um das erforderliche Reaktionsvolumen ($1,25 \text{ m}^3$) zu sichern, mußte ein Durchmesser-Höhenverhältnis von ca. 1:1 realisiert werden. Den strömungstechnischen Auswirkungen des ungünstigen Durchmesser-Höhenverhältnisses wurde durch den Einbau einer inneren Zirkulationsschleife entgegengewirkt. So konnte eine gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit zur Vermeidung des Absetzens der Gummipartikel über den gesamten Reaktorquerschnitt sichergestellt werden. Die Strömungsquerschnittfläche im Innenrohr war der äußeren Strömungsquerschnittfläche identisch. Die erforderliche Zirkulationsströmung wurde anhand der Gasleerrohrgeschwindigkeit eines Luftvolumenstromes ermittelt. Entsprechend dem hydrostatischen Druck und dem nötigen Luftvolumenstrom wurde ein Kompressor gewählt. Um am Boden des Reaktors ein Absetzen von Partikeln von maximal 1 mm Korngröße auszuschließen, wurde für diesen Extremfall die Einbauhöhe des Zentralrohres vom Reaktorboden mit 10 cm festgelegt. Damit wurde eine Strömungsgeschwindigkeit erreicht, die größer war als die Sinkgeschwindigkeit der Partikel. Zur Aufrechterhaltung einer Temperatur von 30°C im Reaktor wurde für eine minimale Umgebungstemperatur von 0°C ein Wärmeübertragungssystem ausgelegt und installiert. Dazu diente das doppelwandig ausgeführte innere Zentralrohr. Damit konnte eine um 10% größere Wärmeaustauschfläche gegenüber einer Ummantelung erreicht werden. Gleichzeitig verringerten sich so die Wärmeverluste an die Umgebung.

Das Verfahrensbild des Bioreaktorsystems mit Peripherie und Automatisierungsstrategie ist in Bild 17 dargestellt.

In dem Reaktorsystem wurden insgesamt 6 Chargen unterschiedlicher Gummimehltypen behandelt. Hinsichtlich des Entschwefelungsprozesses ließen sich die Ergebnisse aus den Laborversuchen reproduzieren. Die pH-Wert-Regelung erwies sich im Fall der Behandlung von EPDM-GM als besonders erforderlich. Infolge der starken Freisetzung von Calciumcarbonat war eine ständige Regulierung durch Zugabe von verdünnter Salzsäure erforderlich. Durch Probenahme konnte nach Ermittlung des

Gummimehlanteils und der Partikelverteilung ein annähernd ideal durchmischtes System ermittelt werden. Die Sauerstoffkonzentration im äußeren Querschnitt betrug 6,5 mgO₂/l. Sie lag somit in dem unbegasteten Reaktorraum innerhalb des Bereiches, bei dem keine Substratumsatzlimitierungen durch die Sauerstoffkonzentration zu erwarten sind.

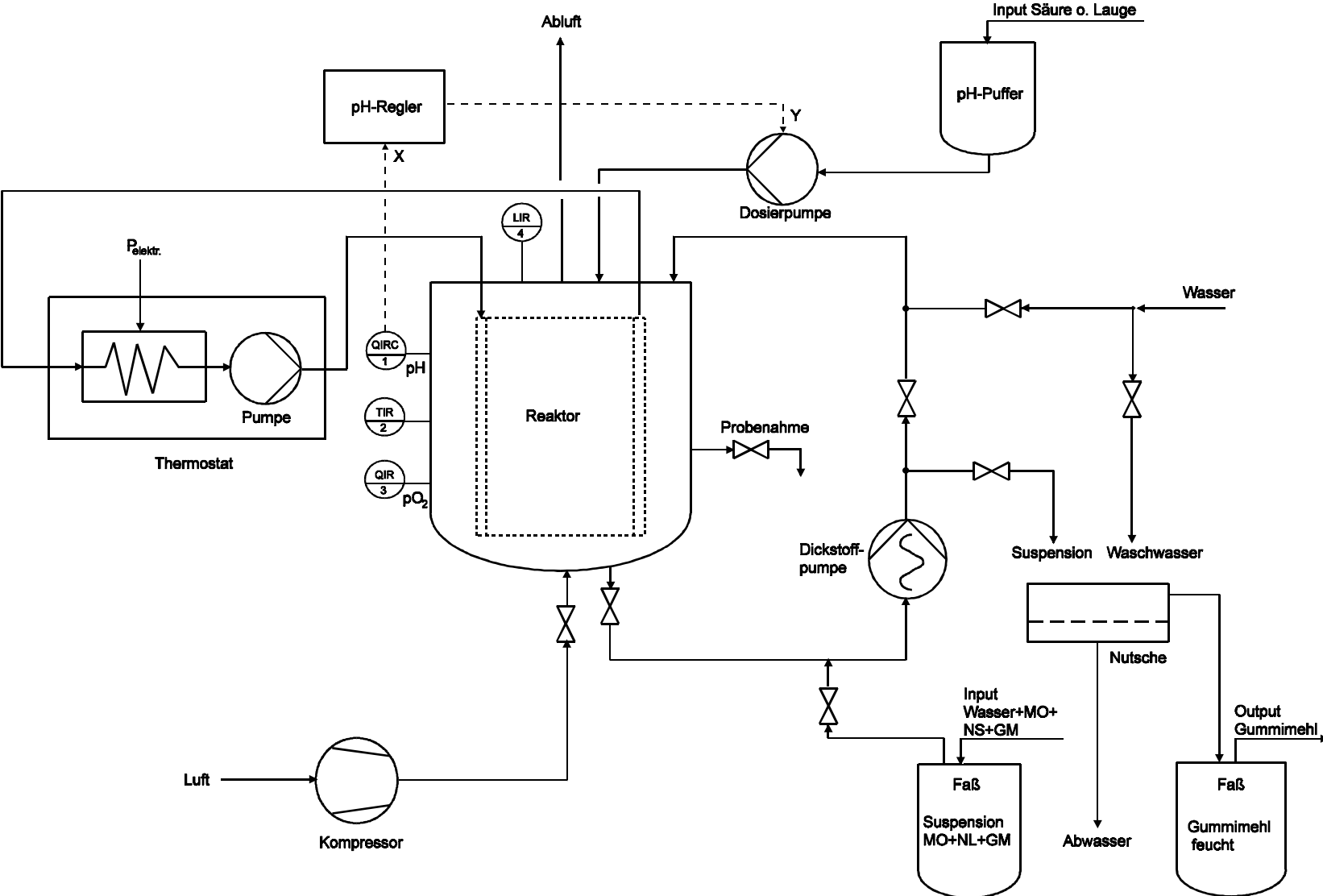


Bild 17: Verfahrensfließbild eines halbtechnisches Bioreaktorsystem zur Altgummimehlbehandlung

5 Qualitative Bewertung der behandelten Gummimehle

5.1 *Werkstofftechnische Vergleichsuntersuchungen*

5.1.1 Grundlagen

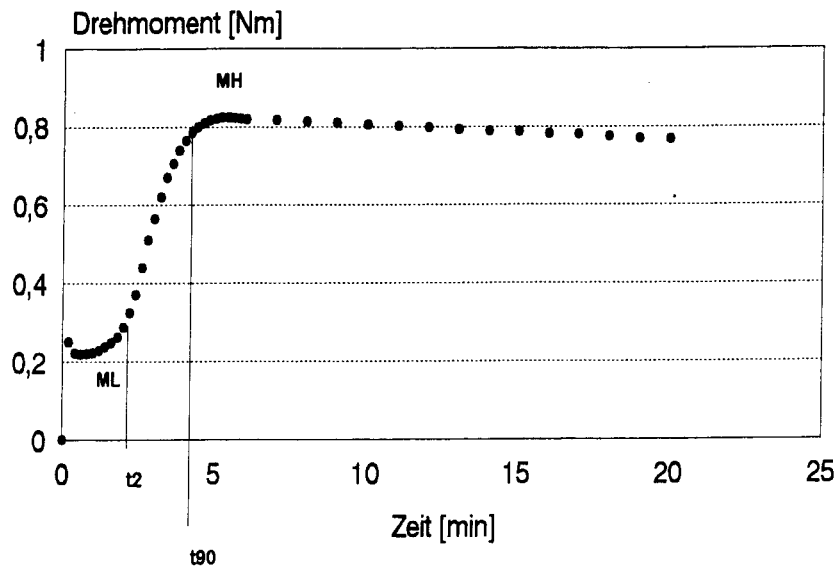
Die Qualität bzw. die mechanisch-dynamischen Eigenschaften von Gummimischungen hängen von einer Vielzahl von Parametern ab. Die Gummirezepturen und die Vulkanisationsverfahren sind ausschlaggebend für die wesentlichen Eigenschaften. Insbesondere die verwendeten Kautschukarten bzw. deren Zusammensetzung, das Mischungsregime und das Vulkanisieren beeinflussen die Gummiqualität erheblich. Die wesentlichen Qualitätsmerkmale sind Zugfestigkeit und Reißdehnung. Sie geben entscheidende Hinweise über die Güte der Mischung und der Vernetzung. Je nach Verwendung des Gummis sind weitere Eigenschaften, wie Abrieb, Härte Spannungs-Dehnungsverhalten, Verformungswiderstand, Weiterreißwiderstand und Glastemperatur von Interesse. Die Qualitätsmerkmale von Frischgummimischungen mit unmodifiziertem Gummimehl werden im wesentlichen durch die Partikelgröße und den Gummimehlanteil bestimmt.

Für die Bewertung der behandelten Gummimehle wurden Vergleichsuntersuchungen zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl durchgeführt. Wenn sich an der Gummipartikeloberfläche devulkanisierte Polymermoleküle befinden, so ist bei einem entsprechenden Mischprozeß zu erwarten, daß diese mit den Polymermolekülen des Frischkautschuks durch Interdiffusion ein auf molekularer Ebene homogenes System bilden. Weisen diese benachbarten Moleküle ausreichend Bindungsstellen für ein Vernetzer (Schwefel) auf und ist dieser Schwefel homogen eingemischt, so kommt es zwischen der Gummipartikeloberfläche und dem umgebenden Kautschuk bei der Vulkanisation zu einer Vernetzung. Ein wesentlicher Faktor ist die verwendete Frischkautschukart. Durch sie wird die Art der dreidimensionalen Polymerstruktur und deren Verhalten beim Mischen bestimmt. Weiterhin wirkt sich der Mischprozeß (Temperatur, Scherkräfte, Mischzeit) stark auf die Produkteigenschaften aus. Zu hohe Scherkräfte können ein Abreißen der Polymermoleküle an der Gummipartikeloberfläche zur Folge haben. Zu geringe Scherkräfte führen zu einer inhomogenen Mischung /66,67/.

Die werkstofflichen Untersuchungen zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl wurden am Fachbereich Werkstoffwissenschaften der MLU Halle-Wittenberg durchgeführt. Dabei wurden schwerpunktmäßig untersucht:

- der Einfluß von unterschiedlichen Mischungsrezepturen,
- die Zugfestigkeit und die Reißdehnung bei unterschiedlichen Zumischanteilen an Gummimehl,
- die Zugfestigkeit und die Reißdehnung bei unterschiedlichen Mischbedingungen,
- das Vulkanisationsverhalten.

Nach der Auswahl einer geeigneten Gummimischung, die den mikrobiologischen Behandlungserfolg am deutlichsten wiedergibt, ist die Charakterisierung der Mehle bei unterschiedlichen Zumischanteilen zum Frischgummi erforderlich. Der Eigenschaftsverlust gegenüber einer Mischung ohne Gummimehl und der zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl ist das entscheidende Kriterium für die Qualität des mikrobiologisch oberflächenmodifizierten Gummimehles. Hierfür wurden die Zugfestigkeit und die Reißdehnung in einem Zugversuch bestimmt. Die Reißdehnung ist die Längenänderung in Prozent des Prüfkörpers bis es zum Zerreißen der Probe kommt. Dabei wird der Prüfkörper mit konstanter Geschwindigkeit in einer Prüfmaschine auseinandergezogen. Die dafür aufgewendete Kraft pro Fläche quer zur Längenänderung (Spannung) ist die Zugfestigkeit in MPa. Das Verhalten von Zugfestigkeit und Reißdehnung nach unterschiedlichen Mischbedingungen - insbesondere der Mischtemperatur - gibt Aufschluß über die einzuhaltenden Mischbedingungen. Das Vulkanisationsverhalten einer Mischung wird durch Vulkameterkurven charakterisiert. Dabei wird in einem Elastographen der Vernetzungsgrad im Verlauf der Vulkanisation bei konstanter Temperatur bestimmt. Als Maß für den Vernetzungsgrad wird ein Drehmoment gemessen, das zur Aufrechterhaltung einer Schwingungsfrequenz erforderlich ist. Einen typischen Verlauf der Vulkanisationsisothermen zeigt Bild 18.



Elastograph: $T = 165^{\circ}\text{C}$; $f = 50/\text{min}$, $0,5^{\circ}$; $\dot{\gamma} = 0.2175 \text{ s}^{-1}$
Spalt 0.05 mm

Bild 18: Typischer Verlauf der Vulkanisationsisothermen

Signifikante Parameter einer solchen Kurve sind die t_2 -Zeit und die t_{90} -Zeit. Zu diesen Zeitpunkten sind jeweils 2% bzw. 90% der maximalen Vernetzung erreicht. Weiterhin sind das minimale und das maximale Drehmoment sowie das Drehmoment bei der t_{90} -Zeit wichtige Größen einer Vulkanisationsisothermen. Nach Erreichen der maximalen Vernetzung tritt in der Regel im weiteren Vulkanisationsverlauf eine Reversion der Vulkanisation ein.

5.1.2 Ergebnisse werkstofftechnischer Untersuchungen

Für die werkstofflichen Testungen wurden folgende Kautschuktypen und Gemische ausgewählt:

- Styrolbutadienkautschuk (SBR)
- Butadienkautschuk (BR)
- Naturkautschuk (NR)
- Gemisch 1:1 SBR/BR

- Gemisch 1:1 SBR/NR
- Gemisch 1:1 BR/NR

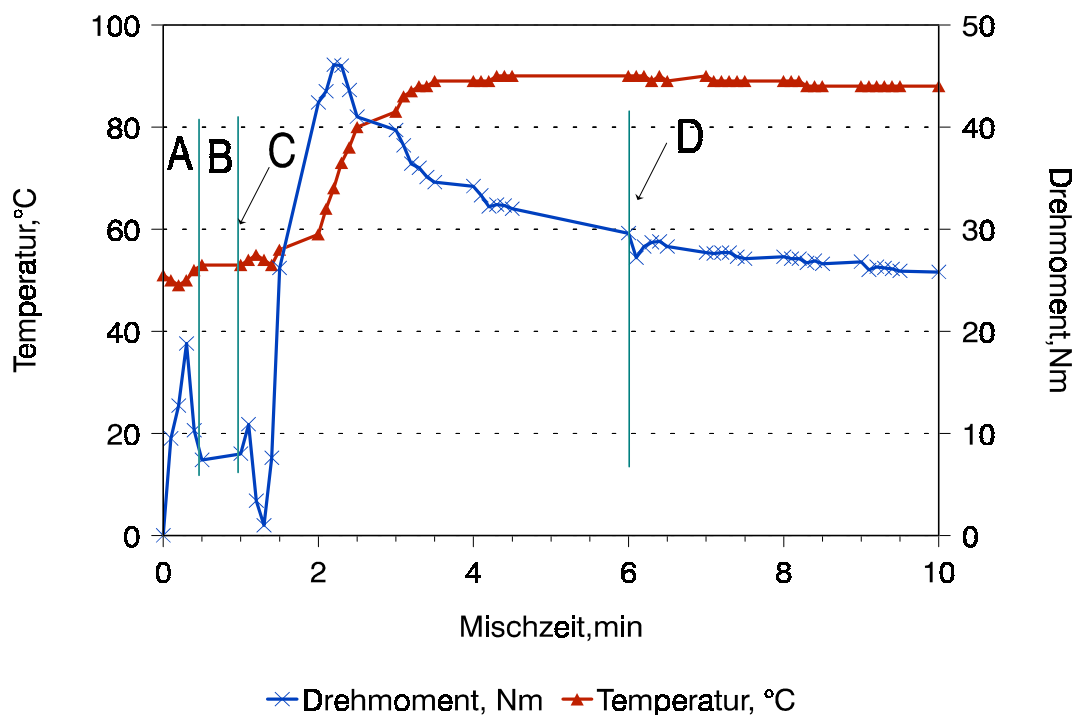
Im Zugversuch wurden die Reißdehnung und Zugfestigkeit bestimmt. Positive Eigenschaften bei Verwendung von behandeltem Gummimehl zeigten sich lediglich bei reinem Naturkautschuk und dem Gemisch aus Styrolbutadienkautschuk und Naturkautschuk. Es ist somit anzunehmen, daß die Kautschukart einen wesentlichen Einfluß auf die Verwendungsmöglichkeiten des oberflächenmodifizierten Gummimehles hat. Dieser Einfluß hat seine Ursache in der Art der Polymermoleküle und der Anzahl der potentiellen Bindungsstellen für die Vernetzung. Naturkautschuk verfügt in der Polymerkette über eine hohe Anzahl an C=C- Doppelbindungen.

In den weiteren Untersuchungen zur Ermittlung der Abhängigkeit der Reißdehnung und der Zugfestigkeit vom Gummimehlanteil wurde ein Kautschukblend aus SBR und NR verwendet. Eine solche Mischung hat eine höhere Praxisrelevanz als reiner Naturkautschuk. In der Praxis des Gummicompoundings hat sich eine eigene Mengenanteilbezeichnung für die einzelnen Komponenten einer Gummimischung etabliert. Die Kautschukmenge wird mit 100% Anteil angegeben. Alle weiteren Komponentenmengen werden auf diesen Kautschukanteil bezogen. Die Maßeinheit ist phr ("parts per hundred rubber"). Diese Einheit wird aus Gründen der Vergleichbarkeit in der Arbeit verwendet. Folgende Mischung kam in den Untersuchungen zum Einsatz.:

- | | |
|--|----------|
| • Naturkautschuk (SMR 5) | 50 phr |
| • SBR (BUNA SBR 1500) | 50 phr |
| • Stearin-sre. | 2 phr |
| • Weichmacher (higharomatic) | 3 phr |
| • Zinkoxid | 5 phr |
| • Ruß N330 (Degussa) | 50 phr |
| • Gummimehl | variabel |
| • IPPD | 1 phr |
| • Octadecyl-3-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox) | 0,25 phr |
| • N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (CBS) | 1 phr |
| • Schwefel | 2,25 phr |

Das Mischen erfolgte in einer Brabender-Kneterkammer. Da das Mischungsregime einen großen Einfluß auf die Homogenität und Qualität der Mischung hat, wird im folgenden näher auf das Mischungsregime eingegangen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu

erhalten, sind möglichst gleiche Bedingungen beim Mischen einzuhalten. Das betrifft besonders den Füllgrad der Knetkammer, den Verlauf der Mischtemperatur und den zeitlichen Verlauf des aufgewendeten Drehmoments. Weiterhin spielt die Reihenfolge der Zugabe der Mischungskomponenten eine wesentliche Rolle. In Bild 19 ist das Mischungsregime graphisch dargestellt. Die Mischanfangstemperatur beträgt 50 °C. Innerhalb der ersten 30 Sekunden (Zeitraum A) wird der Kautschuk zugegeben und gemischt. Anschließend werden innerhalb der nächsten 30 Sekunden (Zeitraum B) die Stearinsäure, das Zinkoxid und der Weichmacher zugegeben. Zum Zeitpunkt C (1 Minute) werden der Ruß und das Gummimehl in den Mischer gegeben. Nach einer Mischzeit von weiteren 5 Minuten wird zum Zeitpunkt D das Vulkanisationssystem (Schwefel, CBS, Irganox) und das Alterungsschutzmittel IPPD zugegeben. Nach einer Gesamtmischzeit von 10 Minuten wird die Mischung aus dem Knetter genommen. Nach Aufnahme der Vulkameterdaten werden die Proben einer Vulkanisation in der Vulkanisationspresse unterzogen.



Knetkammer N50 (75ccm), Füllgrad 0.8, $n=50/\text{min}$, $T_a=50^\circ\text{C}$, $t=10\text{min}$

Bild 19: Verlauf von Drehmoment und Massetemperatur in Abhängigkeit von der Mischzeit.

Anhand der Verläufe von Temperatur und Drehmoment lassen sich Aussagen über aufgetretene Scherkräfte und eventuelle Anvulkanisationseffekte treffen. Bei relativer Konstanz des Drehmomentes wird eine ausreichende Homogenität der Mischung angenommen. Dieser Verlauf ist innerhalb bestimmter Grenzen zu reproduzieren, um vergleichbare werkstofftechnische Parameter zu erhalten.

Die erreichten Parameter für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sind im folgenden für behandeltes Gummimehl GM-EPDM und behandeltes Rauhmehl GM-RM dargestellt. Die Behandlung der Gummimehle erfolgte gemäß den ermittelten optimalen Bedingungen bis zum Erreichen des jeweils maximalen Entschwefelungsgrades. Durch die werkstofftechnische Testung von Gummimehlen die mit *Sulfolobus acidocaldarius*, einer Mischkultur aus Thiobacilli und mit *Thiobacillus thiooparus* behandelt wurden, konnte die Auswahl eines optimalen Mikroorganismenstammes verifiziert werden. Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit und der Reißdehnung bei unterschiedlichen Zumischanteilen an behandeltem und unbehandeltem Gummimehl ist am Beispiel des GM-EPDM (Entschwefelungsgrad 3,8%) in den Bildern 20 und 21 dargestellt. In diese Graphiken sind zusätzlich die analog ermittelten Werte für das SURCRUM der Firma Vredestein aufgenommen, um die erreichten Werte mit einem auf dem Markt befindlichen Produkt zu vergleichen

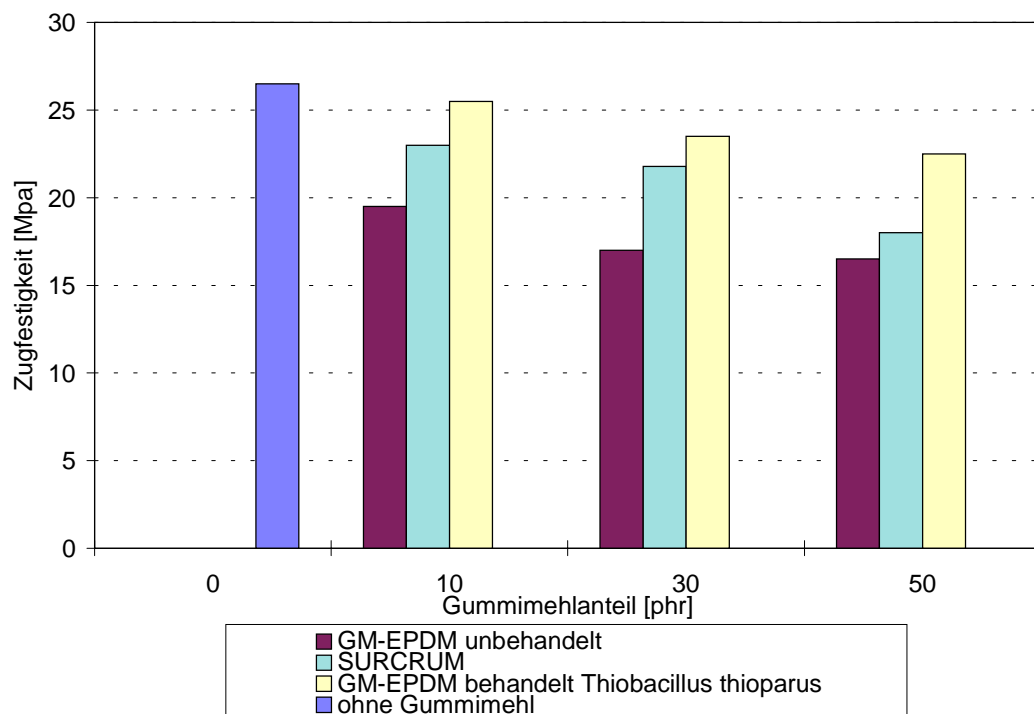


Bild 20: Zugfestigkeiten von behandeltem und unbehandeltem GM-EPDM im Vergleich zu SURCRUM bei unterschiedlichen Gummimehlanteilen.

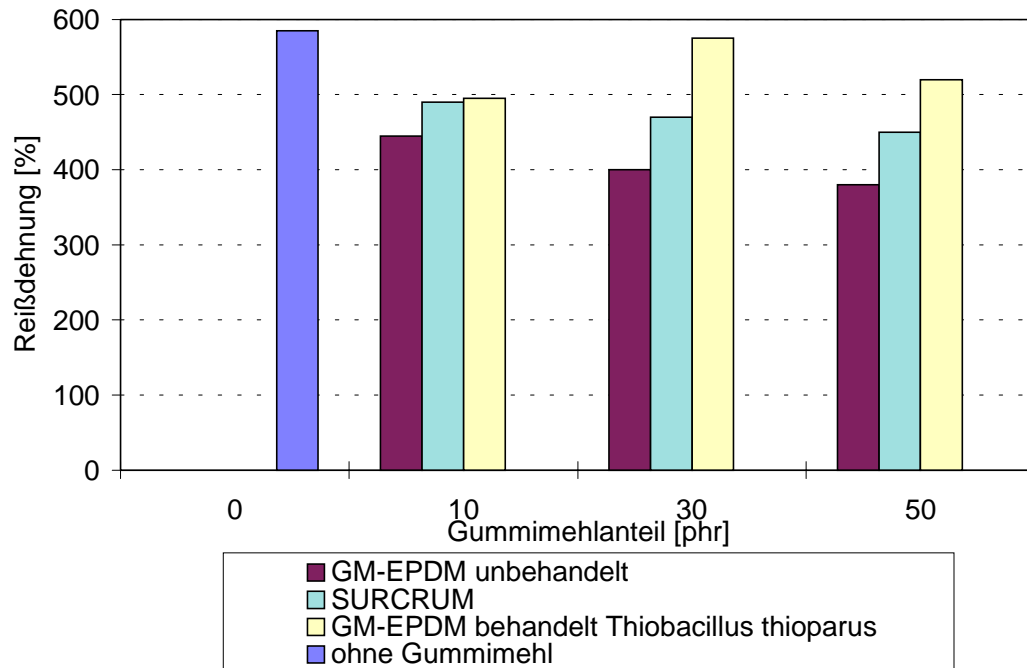


Bild 21: Reißdehnungen von behandeltem und unbehandeltem GM-EPDM im Vergleich zu SURCRUM bei unterschiedlichen Gummimehlanteilen.

Bezüglich der Zugfestigkeit und der Reißdehnung war durch die mikrobiologische Behandlung eine signifikante Verbesserung festzustellen. Während die Reißdehnung bei 30 phr Gummimehlanteil den höchsten Wert (585 %) erreicht, nimmt die Zugfestigkeit mit zunehmendem Gummimehlanteil ab. Der Eigenschaftsverlust von ca. 6% bei Verwendung von 50 phr behandeltem GM-EPDM ist im Vergleich zu unbehandeltem Gummimehl als gering einzustufen. Der Meßfehler liegt für 7 Messungen je aufgetragenem Mittelwert bei $\pm 3\%$. Das polymermodifizierte Gummimehl SURCRUM erreicht nicht die Werte des behandelten GM-EPDM. Das Phänomen der höheren Reißdehnung bei 30 phr "GM-EPDM behandelt" konnte nicht aufgeklärt werden. Es wurde aber bei erneuter Mischungsherstellung reproduziert. In weiteren Untersuchungen wurden die Zugfestigkeit und die Reißdehnung von den unterschiedlich behandelten Rauhmehlen (GM-RM) bei einem Zumischanteil von 10 phr ermittelt. Die Bilder 22 und 23 zeigen die erhaltenen Mittelwerte aus 7 Messungen.

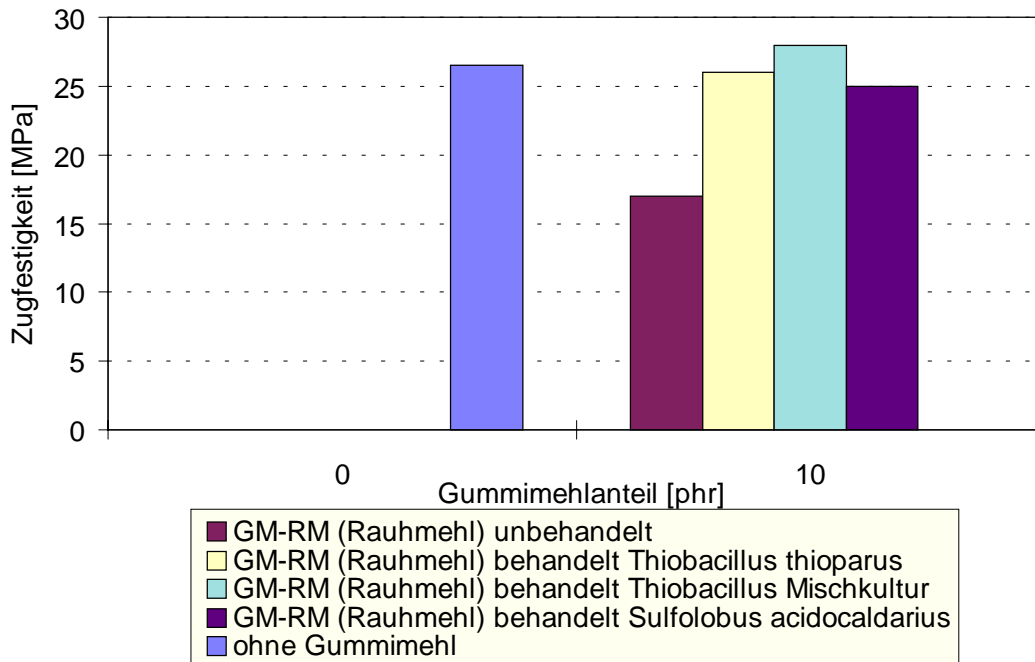


Bild 22: Zugfestigkeiten von unterschiedlich behandeltem GM-RM im Vergleich zu unbehandeltem Gummimehl und zur Mischung ohne Gummimehl

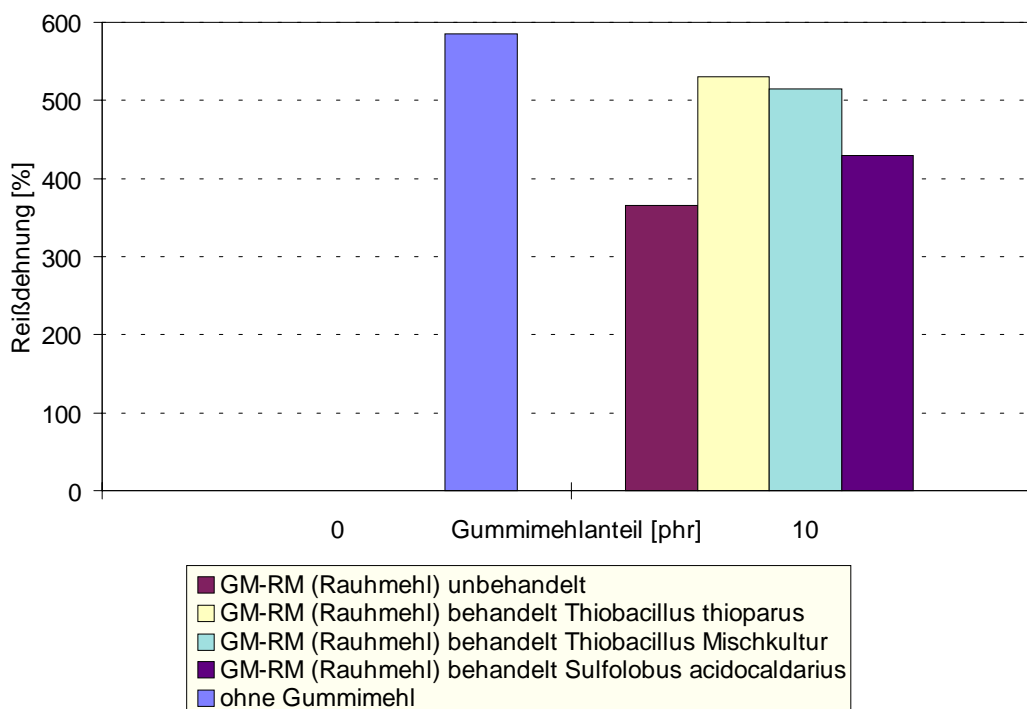


Bild 23: Reißdehnungen von unterschiedlich behandeltem GM-RM im Vergleich zu unbehandeltem Gummimehl und zur Mischung ohne Gummimehl

Die werkstoffliche Testung von behandeltem Rohmehl GM-RM zeigte gleichfalls positive Effekte. Während die Werte für Zugfestigkeit und Reißdehnung der mit Thiobacilli behandelten Proben fast die Werte der Frischmischung ohne Gummimehl erreichen, ist bei dem mit *Sulfolobus acidocaldarius* behandelten Gummimehl ein deutlicher Abfall zu verzeichnen. Im Vergleich zu unbehandeltem Gummimehl sind aber bei allen behandelten Proben signifikante Verbesserungen vorhanden. Die Entschwefelungsgrade der mit Thiobacilli behandelten Proben war annähernd identisch (4% bei der Mischkultur und 4,5% bei *Thiobacillus thioparus*). Der Entschwefelungsgrad des behandelten Gummimehl mit *Sulfolobus acidocaldarius* betrug 7,9%. Es wurde wieder eine hohe Freisetzung an Ruß und Zinkoxid beobachtet. In Verbindung mit den werkstofftechnischen Eigenschaften erhärtet dieses Verhalten die These, daß im Verlauf der Behandlung die zur erneuten Vernetzung erforderlichen Polymerketten bei dieser Behandlung verändert bzw. zerstört werden. Der gleiche Entschwefelungsgrad und die signifikanten Unterschiede in der Reißdehnung und der Zugfestigkeit bei den mit Thiobacilli behandelten Gummimehlen deuten auf eventuell hervorgerufene Unterschiede in der gebildeten chemischen Struktur der Gummioberfläche hin.

Um zu klären, ob sich die Behandlung des Gummimehles auf den Vulkanisationsprozeß auswirkt und ob Unterschiede im Vernetzungsgrad zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl existieren, wurden die Parameter der Vulkanisationsisothermen der Frischmischung bei einem Zumischanteil von 10 phr behandeltem und unbehandeltem GM-EPDM aufgenommen. Die Ergebnisse sind in den Bildern 24 und 25 dargestellt.

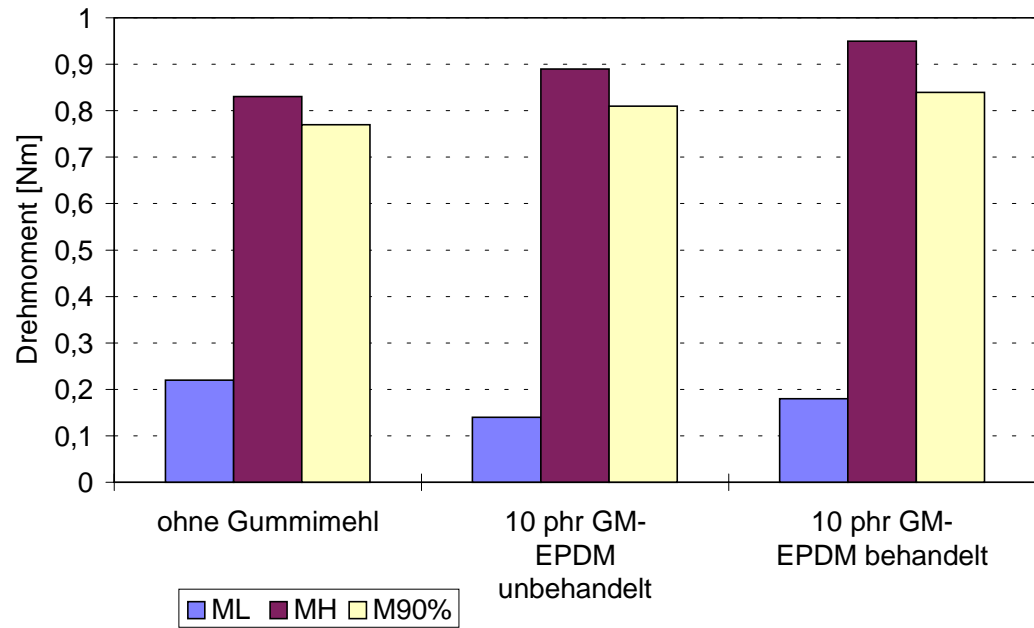


Bild 24: Minimales (ML), maximales (MH) und 90%-Drehmoment (M90%) im Göttfert Elastographen bei 165°C

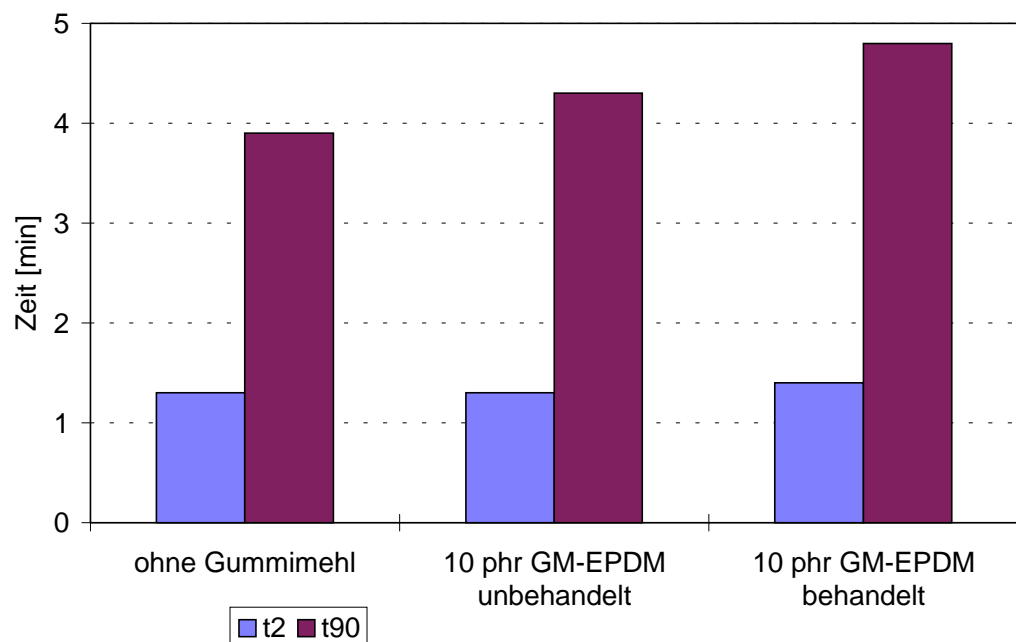


Bild 25: t2 und t90 Zeiten im Göttfert Elastographen bei 165°C

Die erhöhten Werte für das maximale Drehmoment und das Drehmoment bei 90% Vernetzung für die Proben mit Gummimehl sind durch die Anwesenheit des Gummimehls zu erklären. Gleiches gilt für die Vulkanisationszeit. Die Erhöhung der Drehmomente ist

auf den Einfluß der Partikel auf die rheologischen Eigenschaften des Systems zurückzuführen. Die geringen Unterschiede zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl bezüglich der Vulkanisationszeit und der erreichten Vernetzung sind auf eine Vernetzungsreaktion zwischen Partikeloberfläche und Frischgummimatrix zurückzuführen.

Die werkstofftechnischen Ergebnisse der Laboruntersuchungen waren im technischen Maßstab nicht reproduzierbar. Testungen größerer Mengen von behandeltem und unbehandeltem Gummimehlen durch die Fa. Phoenix und die Fa. Kraiburg brachten keine signifikanten Unterschiede der werkstofftechnischen Parameter. Eine mögliche Ursache dafür kann der Unterschied zwischen den Mischbedingungen im Labor und im industriellen Maßstab sein. Zur Klärung des Einflusses der Mischtemperatur auf die Zugfestigkeit und die Reißdehnung wurden Untersuchungen bei unterschiedlichen Mischanfängstemperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse für eine Mischanfängstemperatur von 50°C und 100°C sind für das Gummimehl GM-EPDM und das Rohmehl GM-RM in den Bildern 26 und 27 dargestellt.

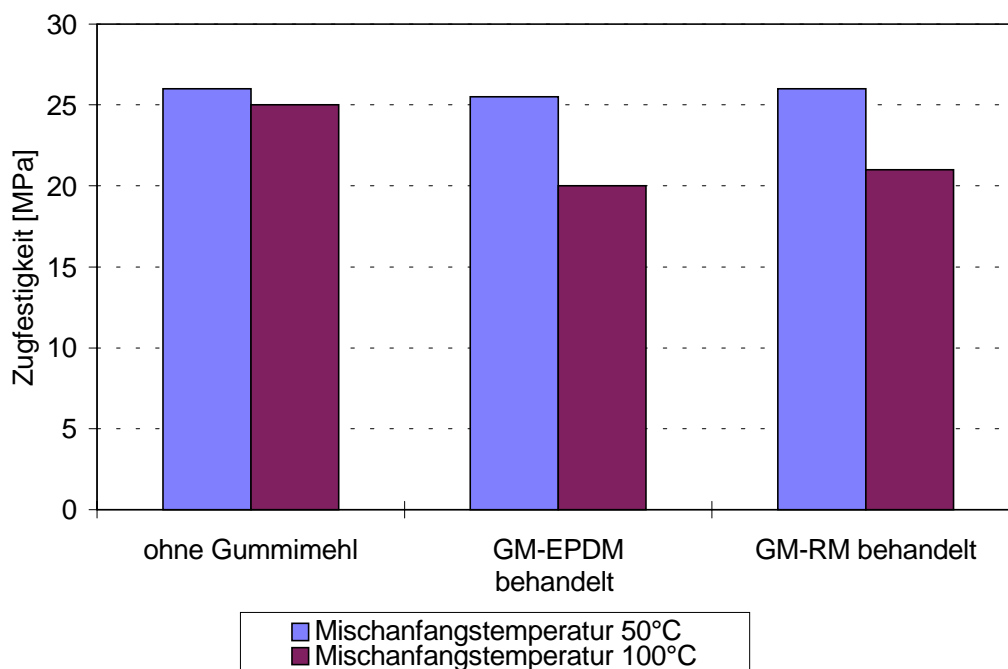


Bild 26: Zugfestigkeiten der Frischmischung ohne und mit behandelten Gummimehlen in Abhängigkeit von der Mischanfängstemperatur

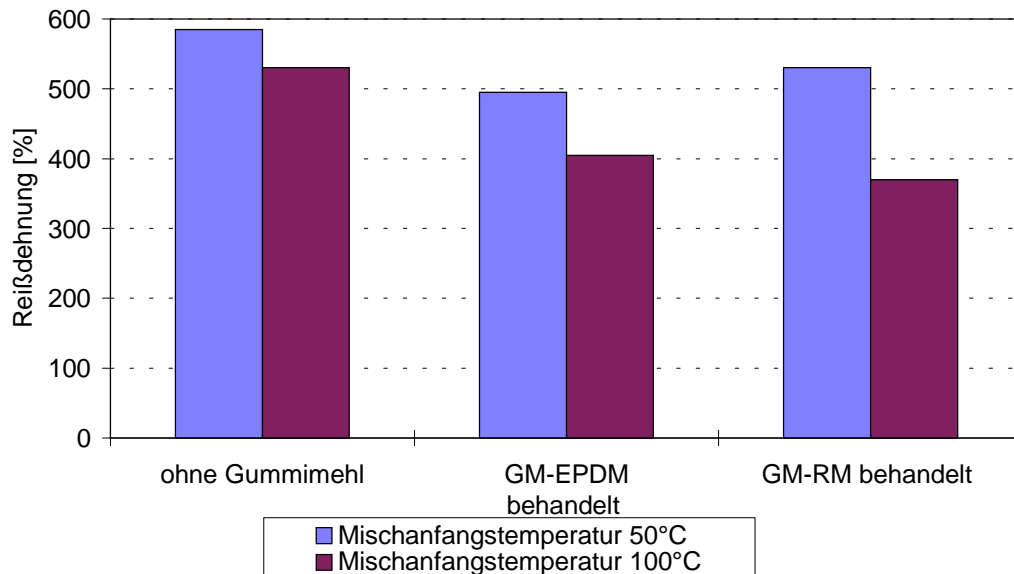


Bild 27: Reißdehnungen der Frischmischung ohne und mit behandelten Gummimehlen in Abhängigkeit von der Mischanfangstemperatur

Während der Abfall der Eigenschaften sich bei der Frischmischung ohne Gummimehl nur unwesentlich auf die erhaltenen Werte auswirkt, ist bei der Frischmischung mit 10 phr behandelten Gummimehlen ein deutlicher Rückgang der Eigenschaften bei einer Mischanfangstemperatur von 100°C zu erkennen. Die Eigenschaften zeigen keinen Unterschied gegenüber den unbehandelten Gummimehlen. Somit ist die Mischtemperatur ein wichtiges Kriterium für die erfolgreiche Anwendung von oberflächenentschwefeltem Gummimehl in Frischgummimischungen.

Die Testung weiterer behandelter Gummimehle (GM-SBR, GM-NK, GM-KB-LM) hinsichtlich ihres Verhaltens in neuen Gummimischungen brachten keine signifikanten Unterschiede zum unbehandelten Gummimehl, obwohl die erreichten Entschwefelungsgrade ebenfalls zwischen 3,8% und 5 % lagen. Die Ergebnisse zeigten, daß eine erfolgte Oberflächenentschwefelung des Gummimehles noch keine ausreichende Bedingung für den erfolgreichen Einsatz in Frischgummi ist. Offensichtlich sind noch weitere Einflußfaktoren von entscheidender Bedeutung. Diese können durch die Zusammensetzung des Altgummis (Zusatzstoffe und Kautschuktyp) und dessen Einfluß auf die Bildung von chemischen Strukturen an der Partikeloberfläche bestimmt sein. Es ist somit von Interesse, die chemische Struktur der Gummipartikeloberfläche vor und nach der Behandlung aufzuklären.

5.2 Aufklärung der chemischen Struktur der Partikeloberfläche mittels spektroskopischer Methoden

Zur Aufklärung von chemischen Strukturen wurden in den letzten Jahren unterschiedliche spektroskopische Methoden entwickelt. Für den vorliegenden Fall sind besonders solche Methoden von Interesse, die Informationen über Unterschiede der chemischen Struktur zwischen Oberfläche und Kern liefern und die auf einer zerstörungsfreien Probenaufbereitung basieren. Eine solche Technik bietet die Infrarotspektroskopie. Sie ist in der Lage, Informationen über sämtliche chemische Strukturen zu liefern. Eine weitere Technik zur Aufklärung der Bindungsformen des Schwefels an der Partikeloberfläche bietet eine spezielle röntgenspektroskopische Methode - ist die XANES- Spektroskopie (X-Ray Analysis of Near Edge Surfaces). Die mit dieser Methode gewonnenen Informationen lassen Aussagen hinsichtlich der Wertigkeit der Atome und somit über die Oxidationsstufen des Schwefels zu.

Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollte geklärt werden, ob in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Romine /41,42/ die Bildung von Sulfon- und Sulfoxidgruppen ein notwendiges Kriterium für die Vernetzung der behandelten Gummimehle ist.

5.2.1 S-K XANES-Messungen an Gummimehlproben

Bei der S-K XANES Spektroskopie handelt es sich um eine speziell für Schwefel kalibrierte Röntgenabsorptionsspektroskopie. Dabei wird hochenergetische Strahlung (γ -Strahlung) durch die Probe geleitet. Nach dem Bohrschen Atommodell befinden sich die Elektronen der Atome in Schalen, die durch Quantenzahlen charakterisiert sind. Jedes Atom verfügt je nach Ordnungszahl über K, L und M Schalen, die durch Elektronen aufgefüllt werden. Trifft eine hochenergetische Strahlung auf das Atom, so wird dessen Energie die Ordnung der Elektronen verändern und zwar so, daß Lücken in der innersten Schale (K Schale) entstehen. Das Schwefelatom realisiert alle seine Wertigkeitsstufen innerhalb der K Schale. Die Elektronen werden beim Schwefel an die Oberfläche des Atoms transportiert. Da die dabei auftretenden Absorptionsbanden sehr scharf begrenzt sind und sich schwer detektieren lassen, wird häufig der Fluoreszenzeffekt detektiert, der beim Rückgang der Elektronen und der daraus resultierenden Energiefreisetzung, auftritt. Damit lassen sich in Abhängigkeit der zugeführten Strahlungsenergie Aussagen über die Anzahl der in der K-Schale befindlichen Elektronen machen /75/.

Die Messungen an den Gummimehlproben wurden an der Beamline des Physikalischen Institutes der Universität Bonn durchgeführt. Die dabei eingesetzte Methode war zunächst eine Bulk-Methode. Das heißt, daß dabei keine oberflächensensitive Erfassung der Oxidationsstufen des Schwefels erfolgte sondern die gesamte Matrix der Gummipartikel vermessen wurde. Zur Kalibrierung wurde Zinksulfat und Dimethylsulfoxid verwendet. Diese Messungen sind lediglich qualitativer Natur. In Bild 28 sind die ermittelten XANES-Spektren des behandelten und unbehandelten Rohmehles GM-RM dargestellt.

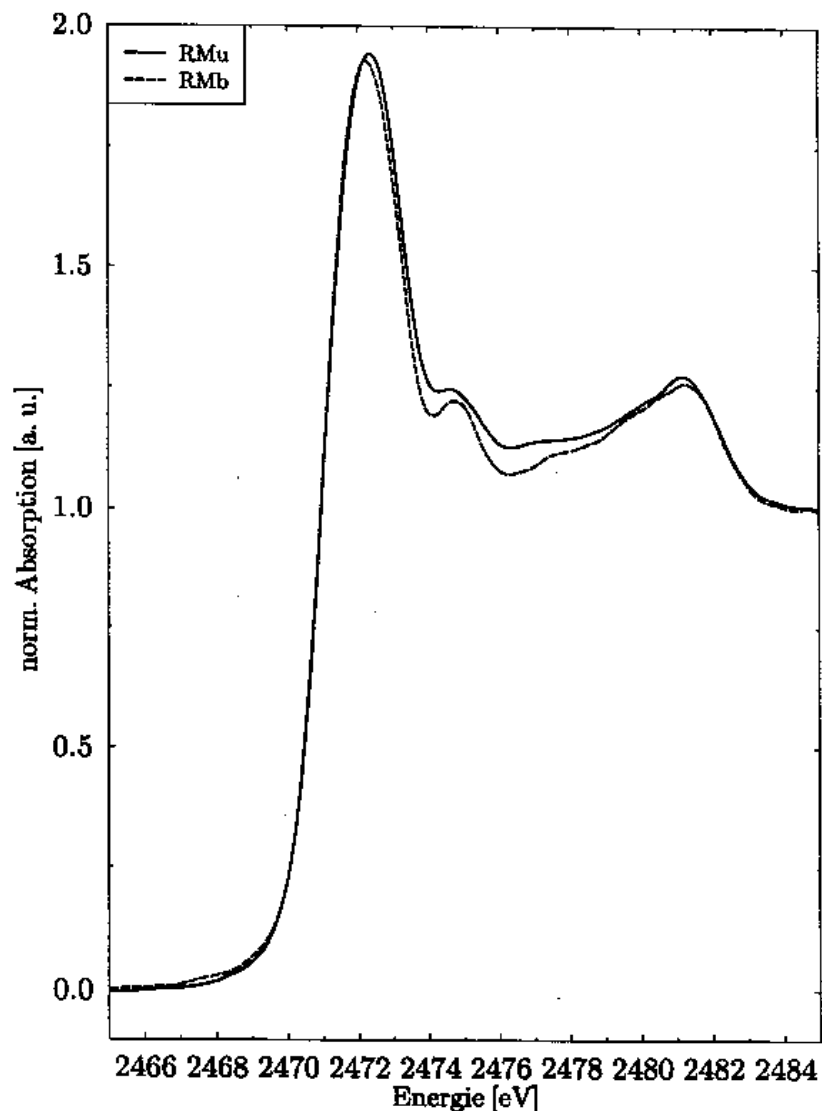


Bild 28: S-K-XANES-Spektrum von behandeltem GM-RM (RMb) und unbehandeltem GM-RM (RMu)

Neben dem polysulfidischen Schwefel der Wertigkeitsstufe 2 bei 2472 eV sind in den Gummimehlproben zwei weitere Wertigkeitsstufen festzustellen. Der Peak bei 2475 eV entspricht Schwefel der Wertigkeitsstufe 4, wie er in Sulfoxiden vorkommt. Der Peak bei 2481 eV ist charakteristisch für Schwefel der Wertigkeitsstufe 6, wie er bei Sulfaten anzutreffen ist. Bei dem Peak der Wertigkeitsstufe 4 sind leichte Unterschiede zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl festzustellen. Dieser Unterschied kann als signifikant angesehen werden, da er in weiteren Messungen reproduziert wurde. Da es sich bei dieser Methode um eine Bulk-Messung handelte, ist nicht mit einem deutlicheren Unterschied zwischen behandeltem und unbehandeltem Material zu rechnen. Der Sulfoxidpeak der behandelten Probe ist markanter ausgebildet als der Peak der unbehandelten Probe. Eine weitere Messung mit dieser Methode wurde an dem Gummimehl GM-KB-LM durchgeführt, bei der die entschwefelte Probe keine positiven werkstofftechnischen Eigenschaften zeigte. Die erhaltenen Spektren sind in Bild 29 dargestellt.

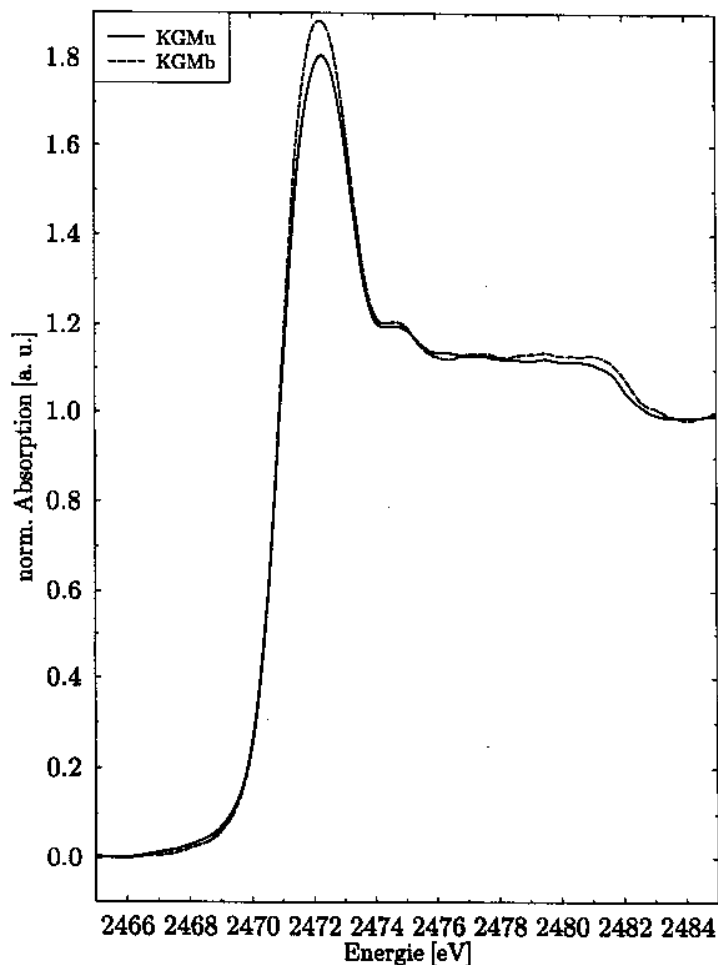


Bild 29: S-K-XANES Spektrum von behandeltem GM-KB-LM (KMGb) und unbehandeltem GM-KB-LM (KMGu)

Im vorliegenden Fall zeigte sich im Bereich der Wertigkeitsstufe 4 des Schwefels (Sulfoxid) keinerlei signifikante Änderung zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl. Es ist aber ein etwas schwächerer Polysulfidpeak bei der behandelten Probe festzustellen.

Diese ersten Ergebnisse der S-K-XANES-Spektroskopie zeigen, daß durch die Behandlung unterschiedliche Oxidationsstufen des Schwefels auftreten. Die Bildung von Sulfoxiden scheint einen Einfluß auf die Vernetzbarkeit der Gummipartikel zu haben. Das Ergebnis steht im Einklang mit dem 4S-Abbauweg reduzierter Schwefelverbindungen /59/ und bestätigt die Ergebnisse von Romine et al. /41,42/, welche bei der Gummientschwefelung mit *Sulfolobus acidocaldarius* erhalten wurden.

Für oberflächensensitive Messungen wurde die S-K-XANES-Methode modifiziert. Durch Veränderung des Strahlungswinkels und der Detektion mit Elektronenausbeutemessung wurden die Unterschiede in den Schwefeloxidationsstufen in einer Oberflächenschicht von ca. 50 bis 500 nm Tiefe und dem Bulk der Partikel ermittelt. Diese Messungen erfolgten an der Beamline des "Centers for Advanced Microstructure and Devices" der Louisiana State University in Baton Rouge, USA. Bei diesen Gummimehlproben handelte es sich um behandeltes und unbehandeltes GM-SBR. Der Entschwefelungsgrad betrug 4%. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede der werkstofftechnischen Parameter zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl. Die erhaltenen Vergleichsspektren von Oberfläche und Bulk zeigen die Bilder 29 und 30.

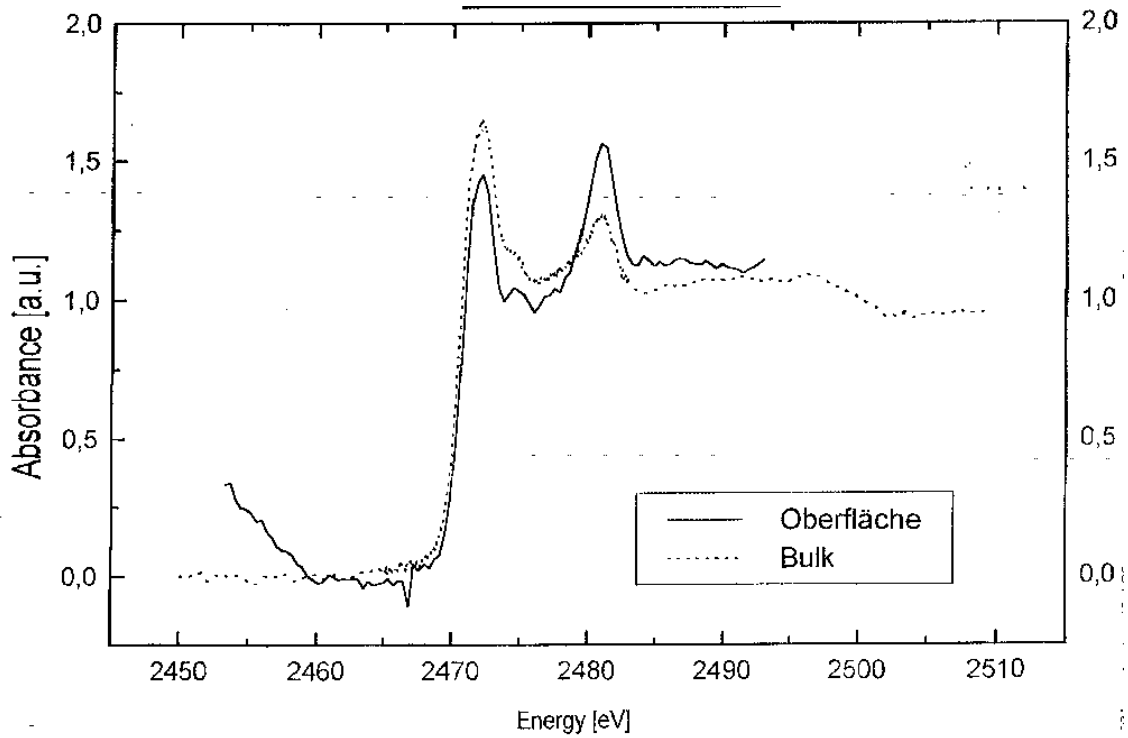


Bild 30: S-K-XANES-Spektren von unbehandeltem GM-SBR im Vergleich zwischen Oberfläche und Bulk

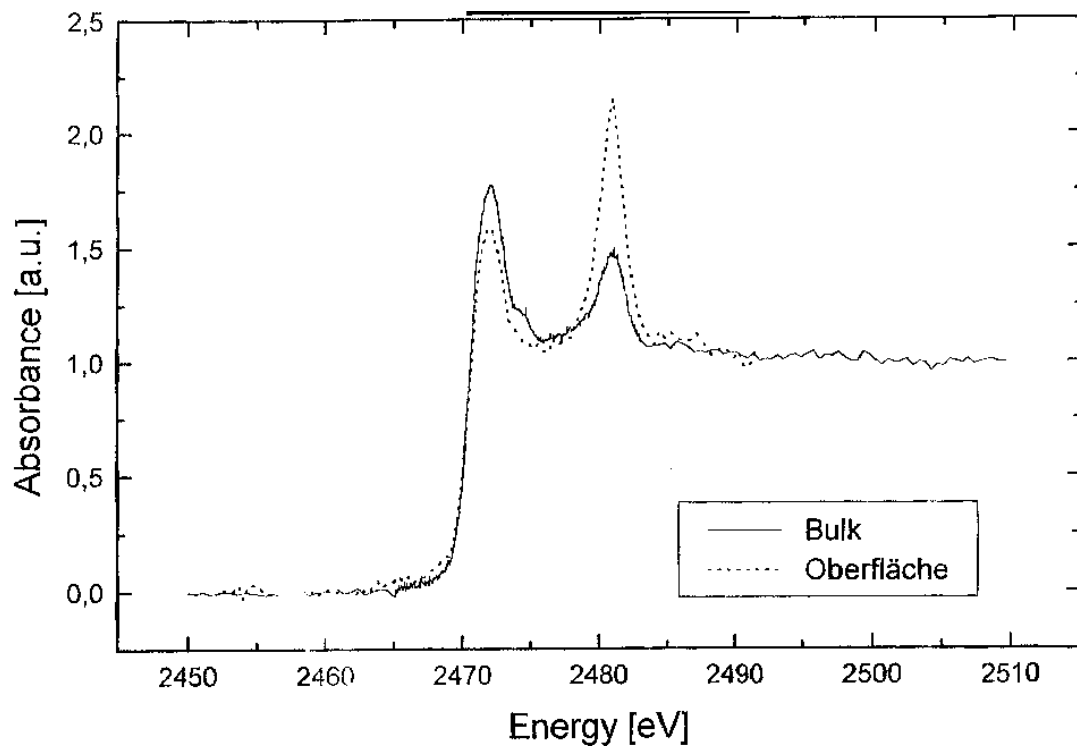


Bild 31: S-K-XANES-Spektren von unbehandeltem GM-SBR im Vergleich zwischen Oberfläche und Bulk

Bereits in der unbehandelten Gummimehlprobe sind deutliche Unterschiede in den Oxidationsstufen des Schwefels zwischen Oberfläche und Bulk erkennbar. Der höhere Anteil an 4 und 6 wertigem Schwefel in der Oberflächenschicht deutet auf einen Alterungsprozeß hin, dem das Gummimehl ausgesetzt war. Durch die Entschwefelung wurde das Verhältnis zwischen polysulfidischen und sulfatischen Schwefel an der Oberfläche stark verändert. Der sulfoxidische Schwefel war nach der Behandlung an der Oberfläche nicht mehr nachweisbar. Durch diese Ergebnisse wird erneut bestätigt, daß die Oxidation der polysulfidischen Brücken in einer Oberflächenschicht stattfindet, was sich in der deutlichen Veränderung der Oberflächenspektren zeigt, während die Bulkspektren nahezu identisch sind. Die Proben des Rohmehles konnten aufgrund von Präparationsschwierigkeiten nicht in gleicher Weise mit dieser oberflächensensitiven Methode analysiert werden. Somit läßt sich auch kein direkter Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Sulfoxid und Sulfonat an der Oberfläche und daraus resultierender werkstofftechnischer Parameter ableiten. Es ist aber anzunehmen, daß sich ein hoher Anteil an Sulfonaten (6 wertiger Schwefel) ungünstig auf eine Vernetzung auswirkt.

Die Gründe für die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Schwefels in den behandelten Gummimehlen mit gleichen Behandlungsbedingungen können vielfältige Ursachen haben. Zum einen kann die Vorgeschichte des Gummis (Alterung, Zerkleinerung) und die resultierenden chemischen Oberflächenstrukturen ein Grund sein, zum anderen ist ein Einfluß von Gummiinhaltsstoffen auf die, für bestimmte Oxidationstufen erforderlichen Enzyme, denkbar. Ungeklärt bleibt auch die Frage nach der Spaltungs- und Oxidationsreihenfolge. Es ist unklar, ob zunächst bis in eine bestimmte Tiefe alle polysulfidischen Bindungen aufgebrochen und anschließend die Schwefelatome sukzessive bis zum C-Atom der Polymerkette über die einzelnen Oxidationsstufen oxidiert werden, oder ob jede Polysulfidbrücke gespalten und oxidiert wird, bevor die nächst tiefer gelegene aufgespaltet wird. Möglich ist gleichfalls ein Herausbrechen eines Teils der Polysulfidbrücke, das anschließend bis zum Sulfat oxidiert wird. An den noch gebundenen Schwefelatomen kann eine entsprechende Oxidationsstufe (Sulfonat oder Sulfoxid) gebildet werden. Zur Aufklärung dieser Fragen sind weitere umfangreiche Untersuchungen zum Abbauweg und sich daraus ergebende Einflußfaktoren erforderlich.

Da die S-K-XANES Messung sehr aufwendig und teuer ist sowie örtlich nicht verfügbar war, mußte für die Untersuchungen der zeitlichen Änderung der Oxidationsstufen des Schwefels eine infrarotspektroskopische Methode modifiziert werden. Mit dieser Methode

kann zusätzlich geklärt werden, ob sich noch andere Strukturen neben den Schwefelfunktionellen Gruppen - wie in Bild 4 angegeben - bilden.

5.2.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Gummimehl

Bei der Infrarotspektroskopie werden im Gegensatz zur Röntgenspektroskopie Molekülverbände durch die Strahlungsenergie zu Schwingungen um die Gleichgewichtslage angeregt. Je nach Molekülart und Anzahl der Atome treten mehrere Freiheitsgrade der Bewegung auf. Jeder Freiheitsgrad der Bewegung eines bestimmten Moleküls benötigt einen bestimmten Energiebetrag. Dieser Energiebetrag wird, entsprechend der jeweiligen Wellenlänge, aus dem Spektrum der Infrarotstrahlung absorbiert. Somit hat ein und dasselbe mehratomige Molekül mehrere Absorptionsbanden im Infrarotspektrum. Diese charakteristische Absorptionsbande kann in Abhängigkeit des Aggregatzustandes und der Nachbarmoleküle leicht variieren. In letzter Zeit hat sich verstärkt die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) durchgesetzt. In Verbindung mit moderner Rechentechnik liefert sie über das gesamte IR-Spektrum hochauflösbare Absorptionsspektren. Der von der Probe kommende polychromatische IR-Strahl wird durch einen Strahlenteiler geteilt. Ein Teilstrahl wird an einem festen Spiegel reflektiert und der andere Teilstrahl an einem mit bekannter Geschwindigkeit zwischen zwei Punkten bewegtem Spiegel reflektiert. Beim Zusammentreffen der beiden Teilstrahlen entsteht ein Interferogramm, indem sich in Abhängigkeit von der Zeit (Spiegelbewegung) Interferenzen abbilden. Mit Hilfe der Fourier Transformation läßt sich aus dem Interferogramm und der Spiegelbewegung ein Spektrum berechnen. Diese Methode erlaubt in kürzester Zeit eine Vielzahl von Messungen über das gesamte Spektrum der Probe /69/.

Die durchgeführten Messungen erfolgten mit Hilfe eines FT-IR-Gerätes IFS 58 der Fa. Bruker, gekoppelt mit einem PC und der IR-Software OPUS. Die Art der Probentechnik und der Detektion wird häufig durch das Probenmaterial bestimmt. Für pulverförmige Feststoffe eignet sich besonders die Probentechnik der ATR (abgeschwächte Totalreflexion) und der DRIFT (Diffuse Reflexion). Bei beiden Techniken wird der IR-Strahl von der Probe reflektiert. Bei rußgefüllten Gummisystemen enthalten die Spektren fast keinen Informationsgehalt (schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis). Infolge der starken Absorption des Rußes im gesamten IR-Spektrum sind nur wenige oder keine der charakteristischen Peaks der Polymere festzustellen. Dieses Problem wird in der Literatur häufig beschrieben /68,71/. Die bisher angebotenen Lösungen reichten für diese

Problemstellung nicht aus. Deshalb wurden sowohl für die ATR-Technik als auch für die DRIFT-Technik Methoden erarbeitet, die zu Spektren mit einem höheren Informationsgehalt führen. Das Wesentliche dieser Methoden ist die Mischung (Verdünnung) des Gummipulvers mit Kaliumbromid im Verhältnis 1:20.

Zunächst soll gezeigt werden, wie sich die Spektren zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehl unterscheiden. In den Bildern 32 und 33 wird der Informationsgehalt anhand der vorhandenen Absorptionsbanden erläutert.

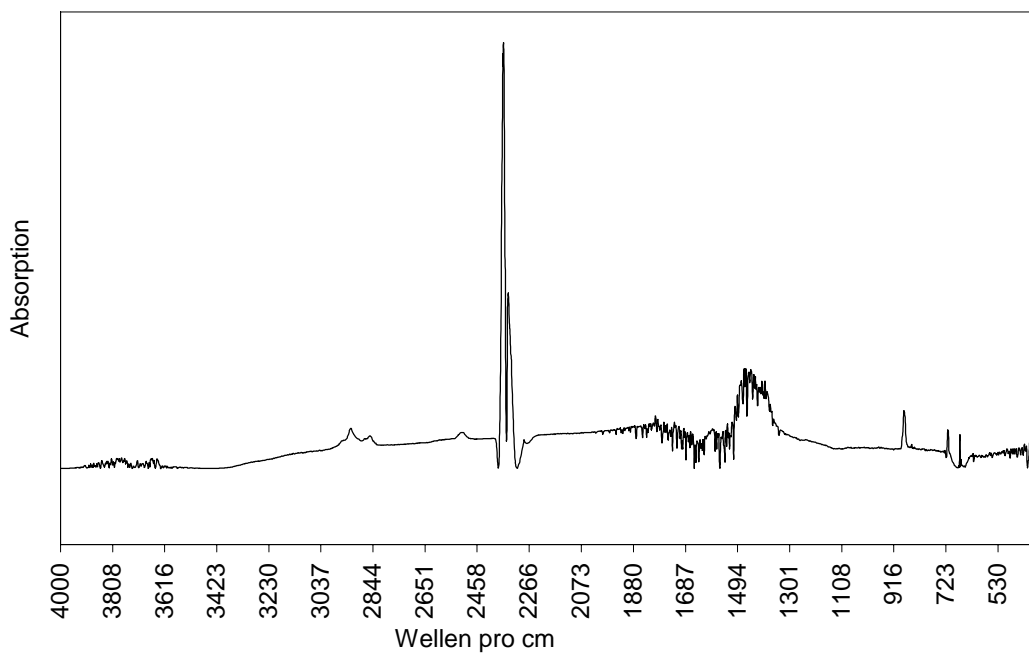


Bild 32: DRIFT-Spektrum des unbehandelten EPDM-GM

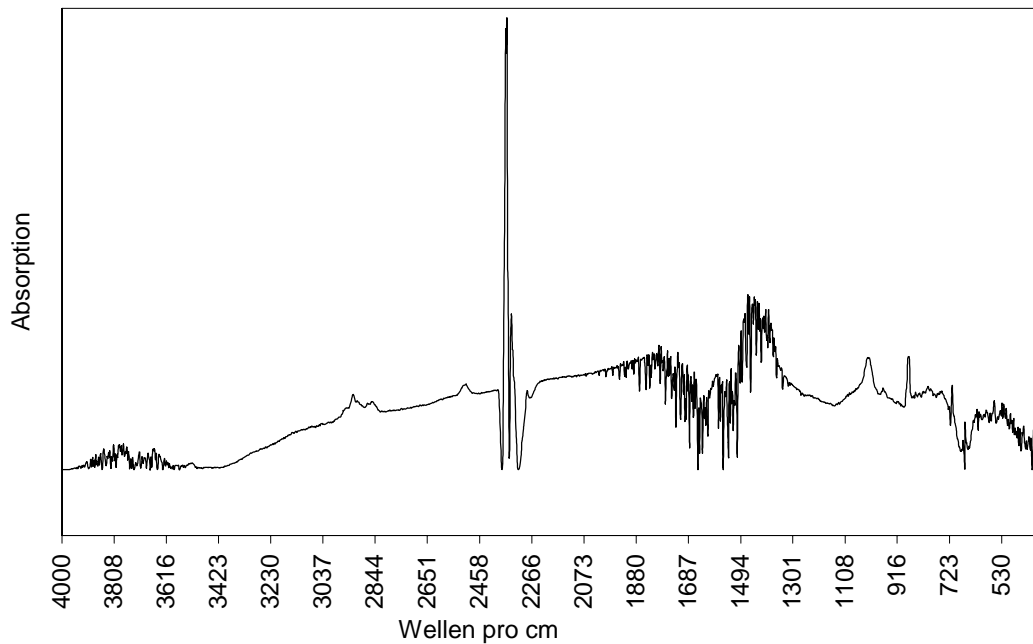


Bild 33: DRIFT-Spektrum des behandelten GM-EPDM

Mit Hilfe von Tabellen und Datenbanken [72,73] können die einzelnen Banden bestimmten funktionellen Gruppen zugeordnet werden. So ist die durch die Behandlung erzielte Absorptionsbande bei 1030 cm^{-1} den Sulfoxidgruppen zuzuordnen. Weitere Veränderungen sind im Absorptionsbereich der Epoxid-Gruppen (bei 800 cm^{-1}) und den Hydroxyl-Gruppen (bei 3550 cm^{-1}) festzustellen. Im Bereich der Absorption der C-H-Valenzschwingung ($2800\text{ bis }2950\text{ cm}^{-1}$) sind kaum Veränderungen zu erkennen. Somit kann man davon ausgehen, daß diese Verbindungen durch die Behandlung unbeeinflusst bleiben. Die starken Banden oberhalb von 3600 cm^{-1} , bei 2300 cm^{-1} und zwischen 1350 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} sind auf das Vorhandensein von Wasserdampf und Kohlendioxid zurückzuführen. Dadurch lassen sich auch keine Aussagen über funktionelle Gruppen in diesen Bereichen machen. Solche Spektren wurden von allen behandelten und unbehandelten Gummimehlen ermittelt. Bei den meisten behandelten Gummimehlen war die Absorptionsbande des Sulfoxides festzustellen. Bei dem Gummimehl GM-KB-LM war diese Bande vergleichsweise gering ausgeprägt. Das Spektrum zeigte eine weitere Bande bei 1200 cm^{-1} , was auf das Vorhandensein von Sulfonen und Sulfonaten an der Oberfläche hindeutet. Somit konnten die Ergebnisse der XANES-Spektroskopie beim GM-KB-LM verifiziert werden. Eine Ausnahme bildet das Gummimehl GM-NK. Das Spektrum der behandelten Probe zeigte eine ausgeprägte Sulfoxidabsorptionsbande und keine weiteren schwefelfunktionellen Banden. Bei der werkstofftechnischen Prüfung des

Gummimehls konnten aber keine positiven Effekte nachgewiesen werden. Es ist somit unsicher, ob die Sulfoxidgruppen ein hinreichendes Kriterium für eine erfolgreiche Vernetzung von Altgummimehl mit Frischgummimischungen sind.

Eine interessante Erkenntnis aus den veränderten Spektren nach der Behandlung, ist die Bildung weiterer funktioneller Gruppen. Insbesondere die Bildung von Hydroxylgruppen kann für den Einsatz in anderen Polymeren, wie Polyolefine, Polyurethane und Phenolharzen von Bedeutung sein. Ähnlich wie bei dem VISTAMER (siehe Kap. 2.2) könnten sich diese polaren funktionellen Gruppen günstig auf die Qualität von daraus hergestellten Mischungen auswirken.

Um die zeitliche Änderung der chemischen Oberflächenstruktur während der Behandlung zu ermitteln, wurden weitere Gummimehle im halbtechnischen Bioreaktor behandelt und deren IR-Spektren über die Behandlungszeit aufgenommen. Die Spektren wurden in diesen Fällen durch die Photoakustik-Infrarotspektroskopie ermittelt. Sie bietet zwei wesentliche Vorteile gegenüber den bisher angewendeten Techniken. Zum einen wird in einer Heliumatmosphäre gemessen, was die Banden des Wassers und des Kohlendioxides vermindert bzw. ausschließt. Zum anderen hat sich gezeigt, daß das Signal-Rausch-Verhältnis bei der photoakustischen Detektion noch günstiger ist als bei den bisher angewendeten IR-Methoden. Die Messungen erfolgten am Institut für Angewandte Dermatopharmazie in Halle/Saale. Dabei kam ein FT-IR-Gerät IFS 28 der Fa. Bruker, das mit einer PAS-Meßzelle der Fa. MTEC Photoacoustics ausgerüstet ist, zum Einsatz. Die Gummimehlproben wurden mit Kaliumbromid im Verhältnis 1:20 vermischt und im Exsikkator getrocknet. Anschließend wurden Preßlinge hergestellt, die anschließend in der Meßzelle analysiert wurden.

Die erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe der Software auf die Banden der C-H Valenzschwingungen normiert, um die Herausbildung der weiteren Banden relativ zu quantifizieren. Die zeitliche Folge der so erhaltenen Spektren ist in den Bildern 34 bis 39 dargestellt. In dieser Charge wurde ein kryogen gemahlenes Gummimehl aus LKW - Reifen mit der Probenbezeichnung MGM eingesetzt.

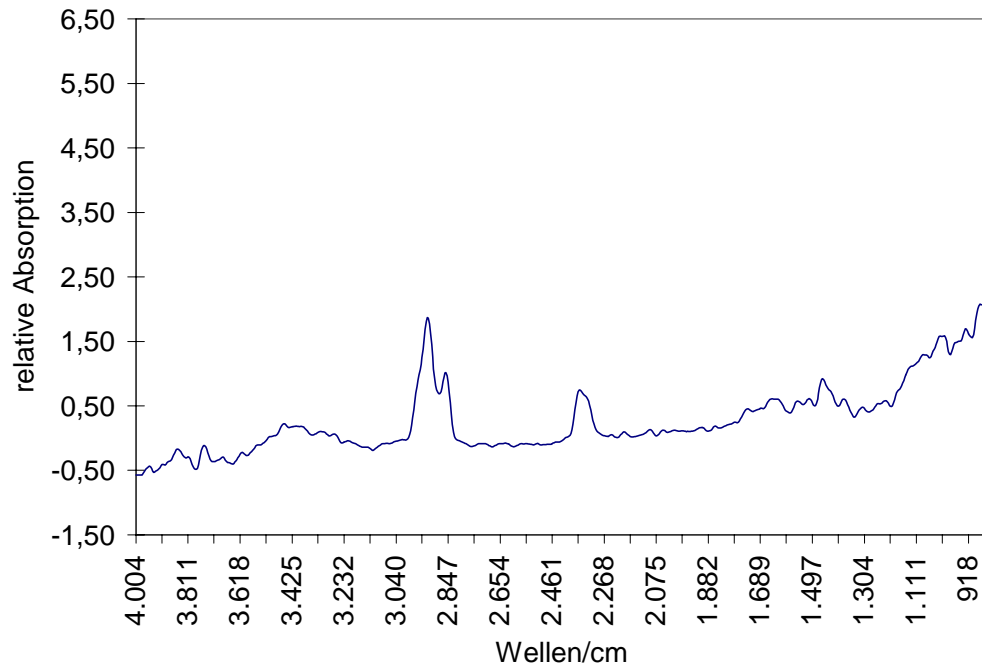


Bild 34: PAS-IR Spektrum von unbehandeltem Gummimehl MGM

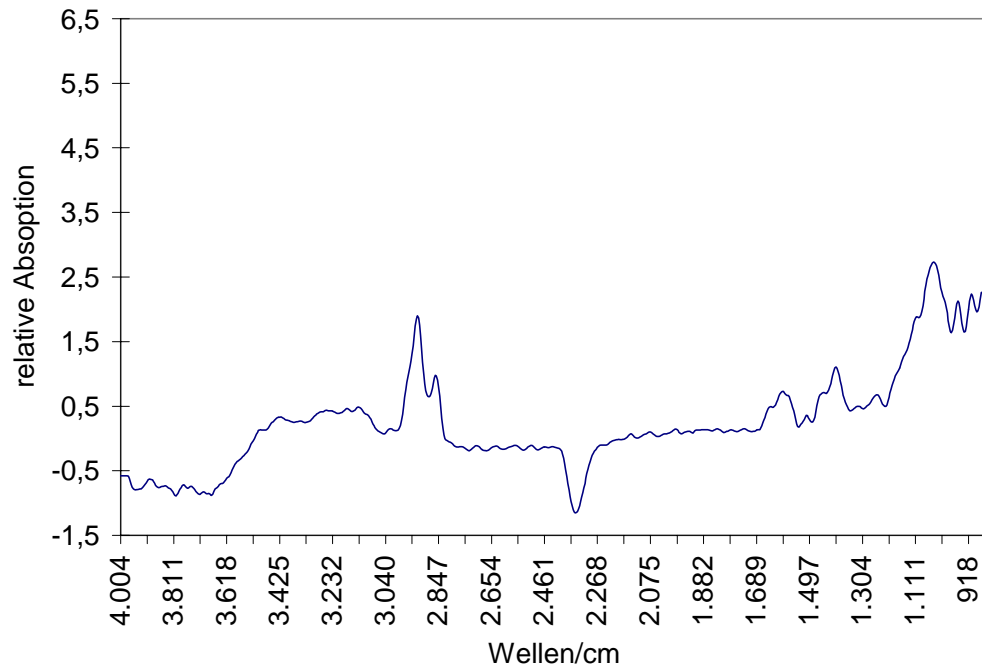


Bild 35: PAS-IR Spektrum von 5 Tage behandeltem Gummimehl MGM

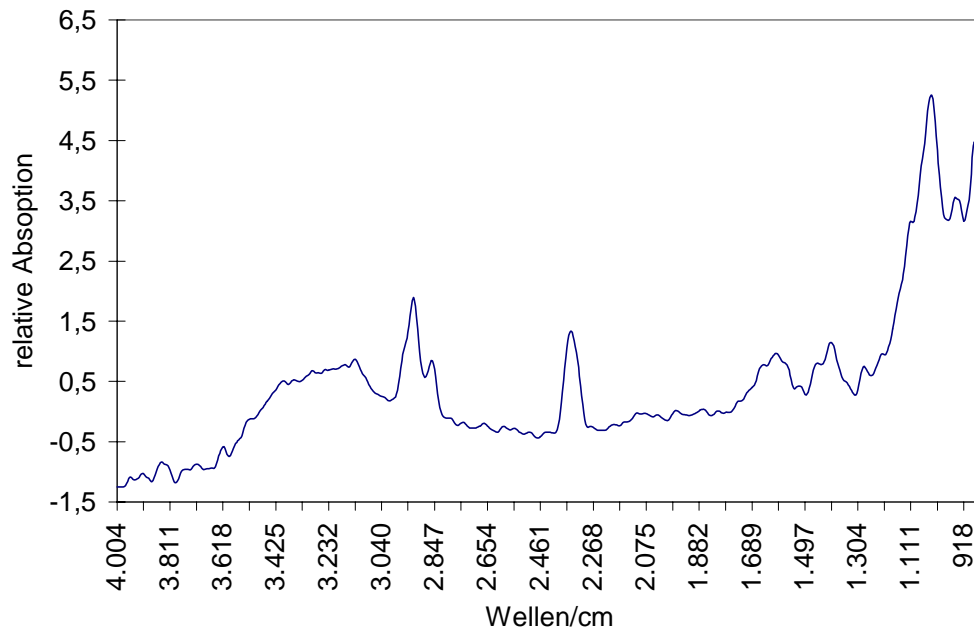


Bild 36: PAS-IR Spektrum von 7 Tage behandeltem Gummimehl MGM

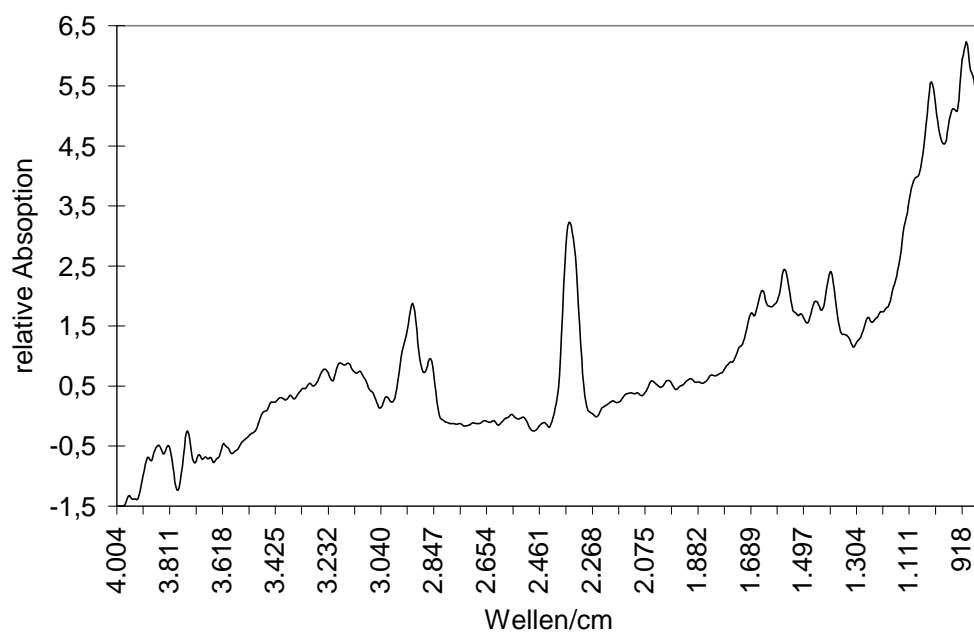


Bild 37: PAS-IR Spektrum von 12 Tage behandeltem Gummimehl MGM

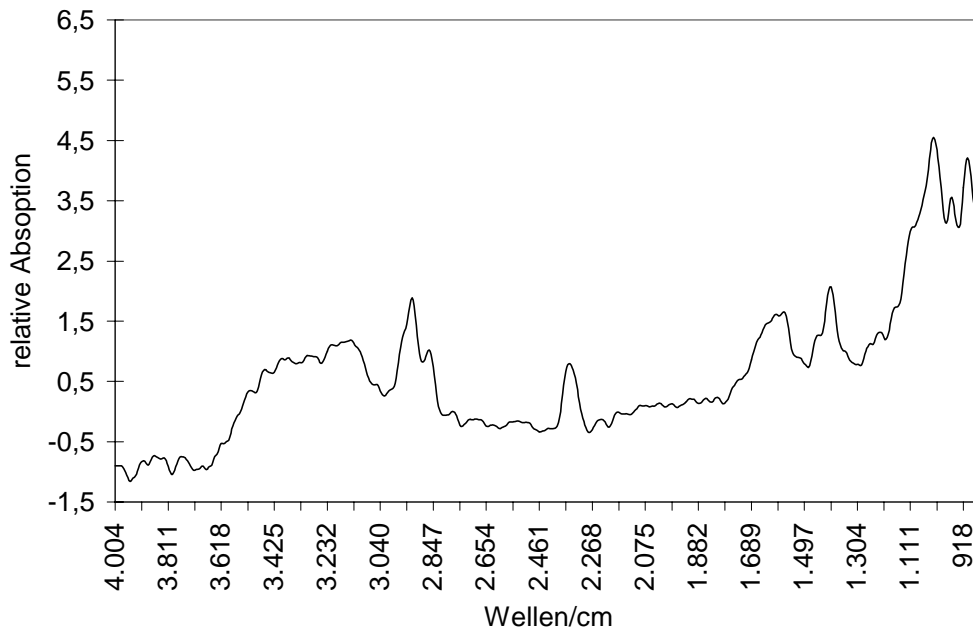


Bild 38: PAS-IR Spektrum von 20 Tage behandeltem Gummimehl MGM

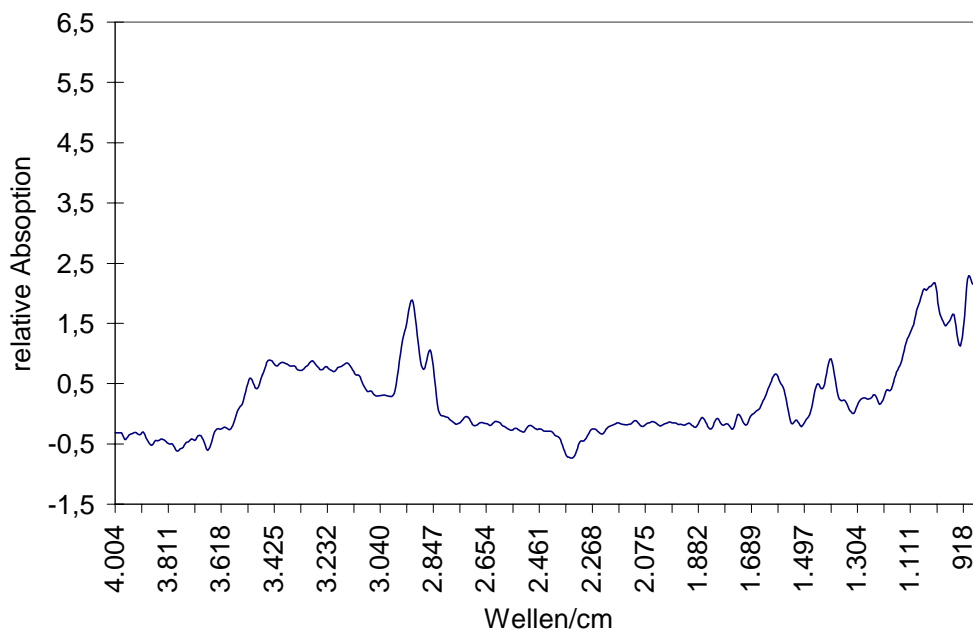


Bild 39: PAS-IR Spektrum von 29 Tage behandeltem Gummimehl MGM

Anhand dieser Spektren wird deutlich, daß sich infolge der Oxidation der Polysulfidbrücken zunächst Sulfoxidgruppen (bei 1030 cm^{-1}) bilden, deren stärkste Ausprägung nach 7 Tagen auftrat. Danach war ein stetiger Rückgang zu verzeichnen. Da während der Behandlung ein stetiger Zuwachs der Sulfatkonzentration im Medium zu

verzeichnen war, kann man davon ausgehen, daß sich die polysulfidischen Bindungen unter teilweiser Abspaltung von Schwefelatomen und deren sukzessive Oxidation zu Sulfat spalten und dabei Sulfoxidgruppen an den Schwefelresten der Matrix gebildet werden, die über einen Zeitraum von 7 Tagen zu einem Maximum gelangen. Da bereits nach 7 Tagen die Bildung von Hydroxyl- und Epoxy-Gruppen (3100 bis 3600 bzw. 850 cm^{-1}) beobachtet werden kann, werden diese Sulfoxidgruppen - unter Annahme des Modells in Bild 4 - zu diesen funktionellen Gruppen oxidiert. Die Oxidationsstufen der Sulfone und Sulfonate gemäß 4S-Abbauweg konnten an der Partikeloberfläche dieses Gummimehles nicht nachgewiesen werden. Nach diesem Zeitraum ging der Peak der Sulfoxidgruppen zurück. Mit diesem Rückgang war eine weitere Zunahme des Peaks der Hydroxylgruppen verbunden. Nach 25 Tagen stellte sich ein quasi konstanter Zustand des Spektrums ein (Bild 39). In diesem Stadium sind noch signifikant Sulfoxid- und Hydroxyl- Gruppen nachweisbar. Da die Sulfatproduktion und der Sauerstoffverbrauch erst nach 30 Tagen zum Erliegen kamen, muß noch ausreichend abgespaltener Schwefel der Polysulfidbrücken den Mikroorganismen zur Verfügung gestanden haben.

Auf die Darstellung weiterer Spektren anderer Gummimehle in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer kann aufgrund ihres ähnlichen Verlaufes und den daraus resultierenden Schlußfolgerungen verzichtet werden. Eine ausgeprägte Bildung von Sulfonen und Sulfonaten, wie es beim Gummimehl GM-KB-LM nach der Behandlung festgestellt wurde, konnte bei keinem der in dieser Versuchsreihe behandelten Gummimehle beobachtet werden.

Obwohl die zeitabhängigen Strukturuntersuchungen noch eine Reihe von Fragen nicht klären konnten, lassen sich dennoch folgende wesentliche Erkenntnisse zusammenfassen.:

- Die Entschwefelung der polysulfidischen Brücken erfolgt unter Abspaltung und Freisetzung von Schwefelatomen, die im Verlauf der Behandlung sukzessive oxidiert werden. Bei dieser Spaltung werden Sulfoxidgruppen an den Bruchstellen gebildet.
- Da die Bildung von weiteren funktionellen Gruppen vor dem Erreichen des Sulfoxidmaximums einsetzt, werden vermutlich auch die Sulfoxide durch das Enzymsystem der Mikroorganismen zeitlich parallel umgesetzt.
- Da die chemische Struktur der Oberfläche bereits vor dem Abbruch der Sulfatbildung keine Veränderungen mehr zeigte, ist die erreichbare Entschwefelungstiefe früher erreicht, als die Abnahme der biologischen Aktivität. Die Infrarotstrahlung erfaßt eine Oberflächenschicht, die im Bereich der Wellenlänge des Spektrums liegt (zwischen 1

und 100 μm). Somit können alle gebildeten Strukturen in der entschwefelten Oberflächenschicht detektiert werden.

- Die einzelnen funktionellen Gruppen erreichen im Verlauf der Behandlung ein Maximum. Sollten sich mit diesen funktionellen Gruppen bestimmte Eigenschaften in werkstofflicher Hinsicht verbinden lassen, so ist der Prozeß nicht bis zum maximalen Entschwefelungsgrad zu führen, sondern bei der jeweilig gewünschten Werkstoffeigenschaft abubrechen.
- Mit den vorliegenden Ergebnissen wurden erste Erkenntnisse zum Abbauweg der polysulfidischen Brücken gewonnen.

Eine weitere wesentliche Erkenntnis für die Entwicklung eines Verfahrens wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie gewonnen.

Da das Gummimehl in einer Wassersuspension behandelt wird, macht sich vor dessen erneutem Einsatz eine Trocknung erforderlich. In Untersuchungen zum Einfluß der Trocknungstemperatur auf die chemische Oberflächenstruktur wurden bis zu einer Trocknungstemperatur von 85°C keine Veränderungen in der chemischen Struktur der Oberfläche nachgewiesen. Oberhalb von 90 °C veränderte sich der Fingerprint erheblich. Es wurden zunehmend Strukturen festgestellt, die den C=O Molekülen (Carboxy) in verschiedenen Bindungsformen zuzuordnen sind.

.

6 Verfahren zur mikrobiologischen Oberflächenmodifizierung von Altgummimehl

Um den Grad der Praxisrelevanz des Verfahrens zur mikrobiologischen Oberflächenmodifizierung von Altgummimehl näherungsweise zu ermitteln, wurde ein komplettes Verfahrensschema entworfen. Auf dieser Grundlage erfolgte die Dimensionierung und kostenmäßige Bewertung einer großtechnischen Anlage. Dem Verfahrensentwurf liegende folgende Annahmen und Erkenntnisse zugrunde:

- Die biologische Spaltung und Oxidation der Polysulfidbrücken wird als Chargenprozeß gestaltet. Mit dieser Betriebsweise kann sichergestellt werden, daß unterschiedliche Gummimehltypen mit definierten Qualitäten hergestellt werden können.
- Die optimale Verweilzeit der einzelnen Gummimehle in der Entschwefelungsstufe ist abhängig vom zu behandelnden Gummimehltyp und der zu erzeugenden chemischen Oberflächenstruktur. Für die Dimensionierung einer großtechnischen Anlage wurde zur Erlangung des maximal möglichen Entschwefelungsgrades eine durchschnittliche Verweilzeit angenommen.
- Für die biologische Stufe sind folgende Prozeßparameter ermittelt bzw. festgelegt worden:

– Feststoffgehalt (Gummimehlkonzentration):	0,200 t/m ³
– Mikroorganismenkonzentration:	0,001 t/m ³
– Temperatur:	30 °C
– pH-Wert:	6,5
– Verweilzeit:	22 Tage
- Das Prozeßwasser kann nach der biologischen Behandlung des Gummimehles und der Abtrennung des Gummimehls in den Entschwefelungsprozeß zurückgeführt werden. Dabei werden ca 40% der Mikroorganismen und ein Teil der Nährsalze wiederverwendet. Die auftretenden Wasserverluste lassen sich durch Frischwasser kompensieren.
- Durch eine kontinuierlich betriebene Mikroorganismenzucht mit anschließender Zwischenspeicherung wird der Verlust an Mikroorganismen nach der Behandlung ausgeglichen.

Die Verfahrenskonzeption umfaßt lediglich die biologische Behandlung der Gummimehle mit allen erforderlichen Vor- und Nachbereitungsoperationen. Die Zerkleinerung von Altgummi/Altreifen und die Vermahlung zu Gummimehl sind Stand der Technik und

bedürfen - außer der Berücksichtigung der Kosten für das gemahlene Gummimehl - keiner speziellen Darstellung und Bewertung.

6.1 Verfahrenskonzeption und Verfahrensbeschreibung

Das vereinfachte technologische Schema des Verfahrens ist in Bild 40 (Anhang II) dargestellt. Die einzelnen Stoffströme sind in Tabelle 8 (Anhang III) charakterisiert.

Ausgangsprodukt für das Verfahren sind Gummigranulat, Rohmehl oder zerkleinerte Produktionsabfälle aus Gummi. Sie werden einer Feinvermahlung unterzogen. In diese Prozeßstufe ist eine Siebung integriert. Die Vermahlung erfolgt in der Regel bis zu einer Korngröße $< 500 \mu\text{m}$.

Die erforderlichen Mikroorganismen (*Thiobacillus thioparus*) werden in einer kontinuierlichen Mikroorganismenanzucht produziert. Dazu wird der Anzuchtreaktor (Blasensäule) als Turbidostat betrieben. Dem Anzuchtreaktor wird ständig Nährlösung mit Natriumthiosulfat als Substrat zugeführt. Die Mikroorganismensuspension wird durch Filtration aufkonzentriert und gespeichert. Der Zwischenspeicher ist zu durchmischen und zu begasen, um einen anaeroben Zersetzungsprozeß zu vermeiden. Aufgrund der relativ hohen "Hungerresistenz" der Mikroorganismen ist eine Zwischenspeicherung ohne Aktivitätsverlust möglich. Die Nährlösung läßt sich nur teilweise für die Anzucht wiederverwenden, da sie neutralisiert werden muß und ohne teilweise Auskreisung versalzen würde.

Das Gummimehl wird in einem Mischapparat mit dem Prozeßkreislaufwasser aus einem Zwischenspeicher chargenweise suspendiert und in den Blasensäulenreaktor zur biologischen Behandlung gefördert. Aus dem Zwischenspeicher der aufkonzentrierten Mikroorganismensuspension wird die entsprechende Menge an Mikroorganismen dem Reaktor zugeführt. Das erforderliche Prozeßkreislaufwasservolumen muß durch Frischwasser und Nährsalzkonzentrat ergänzt werden.

Nach der mikrobiologischen Behandlung des Gummimehles wird der Reaktor entleert. Der größte Teil (70%-80%) des Prozeßwassers kann nach der Sedimentation des Gummimehls und der Rückführung des Überstandes wiederverwendet werden. Der Gummimehlbrei und das Prozeßwasser werden zwischengespeichert.

Die aufkonzentrierte Gummimehlsuspension wird anschließend filtriert und gewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser können dem Prozeßkreislaufwasser wieder zugegeben werden. Das entstandene feuchte Gummimehl wird zwischengespeichert und anschließend getrocknet. Die Trocknung jeder Charge erfolgt kontinuierlich bei einer Temperatur von 60-80 °C in einer Wirbelschicht. Das getrocknete Produkt wird über einen Zyklon abgeschieden, zwischengespeichert und/oder konfektioniert.

6.2 Entwurf einer großtechnischen Anlage

Die Dimensionierung einer großtechnischen Anlage zur mikrobiologischen Oberflächenmodifizierung von Altgummi erfolgte für eine Basiskapazität von 10.000 t Gummimehl pro Jahr. Das vereinfachte IR-Schema der Anlage sowie die zugehörige Ausrüstungsliste sind in Bild 41 (Anhang IV) und Tabelle 7 (Anhang V) dargestellt.

Dem Entwurf der großtechnischen Anlage liegen folgende charakteristische Parameter und Daten zugrunde.:

- Die jährliche Betriebszeit beträgt 8.000 h.
- Die Zykluszeit (Behandlungszeit + Zeiten für Befüllen, Entleeren und Säubern) einer Charge im Bioreaktor beträgt 24 Tage.
- Zur Realisierung einer hohen Flexibilität hinsichtlich unterschiedlicher Produktqualitäten werden 4 Bioreaktoren vorgesehen, die parallel angesetzt und betrieben werden können.
- Um einen quasikontinuierlichen Betrieb der nachfolgenden Verfahrensstufen zu gewährleisten, werden die Bioreaktoren zeitlich versetzt betrieben. Nach dem Anfahren des ersten Bioreaktors werden die weiteren drei Bioreaktoren zu je $\frac{1}{4}$ der Zykluszeit versetzt angefahren.

Die Dimensionierung der Anlage gestattet die Realisierung von ca. 56 Chargen zu je 180 t pro Jahr. Jeder Bioreaktor verfügt über ein Reaktionsvolumen von 1050 m³ und ein Gesamtvolumen von 1200 m³. Das Durchmesser-Höhen-Verhältnis beträgt 1:3. Die Reaktoren sind als geschlossene Bläsensäulen konzipiert.

Anhand eines Apparatebelegungsplanes (Tabelle 9, Anhang VI) und der einzelnen Stoffströme (Tabelle 8, Anhang III) wurden die weiteren Verfahrensstufen und die erforderlichen Pufferkapazitäten ausgelegt.

Die Dimensionierung der kontinuierlichen Mikroorganismenanzucht erfolgte unter Berücksichtigung der spezifischen Wachstumsrate bei Verwendung von Natriumthiosulfat als Substrat. Zur Erzeugung der erforderlichen Biomasse ergibt sich ein Reaktionsraumbedarf von 500 m³. Die Aufkonzentrierung der Mikroorganismensuspension erfolgt um den Faktor 100 in einem Ultrafiltrationsapparat (Hohlfasermodule oder Rotorfilter).

Für das Abtrennen des Gummimehls aus der Suspension und das Waschen des Feststoffes ist ein Vakuumbandfilter vorgesehen. Die Auswahl bzw. Dimensionierung der technischen Ausrüstungen erfolgte anhand von Testergebnissen und Angeboten unterschiedlicher Hersteller. Der zu realisierende Durchsatz beträgt 4,5 t/h, bezogen auf die Inputmenge an sedimentierten Gummimehl.

Die Trocknung des feuchten Gummimehls (2,2 t/h) erfolgt in einem Wirbelschichttrockner

Die Herstellung der Gummimehlsuspension und der Nährsalzlösungen erfolgt in Rührbehältern.

6.3 Kostenbewertung

Auf der Grundlage der im Punkt 6.2 ermittelten Daten (Tabelle 7 und 8) sowie der eingeholten Angebote für die Reaktoren, die Speicherbehälter, den Vakuumbandfilter und die Trocknungsanlage, wurden die spezifischen Kosten für das Finalprodukt bestimmt.

Im einzelnen wurden folgende Kostenarten berücksichtigt.:

- Kapitalbezogene Kosten, wie Abschreibung bzw. Kapitaldienst (Zinsen und Tilgung), Versicherung, Instandhaltung.
- Personalkosten
- Betriebsmittel- und Hilfsstoffkosten (Strom, Dampf, Wasser, Nährsalze)
- Rohstoffkosten (Gummimehlinput)

6.3.1 Anlagenkapitalbedarf

Der Anlagenkapitalbedarf lässt sich in der Planungsphase aus der Summe der Einzelausrüstungen hinreichend genau abschätzen. Um die Kosten für die Planung und

die einzelnen Gewerke (Bau, Stahlbau, Rohrleitungen, Armaturen, Fördereinrichtungen, Automatisierung, Elektrotechnik, Hilfsausrüstungen usw.) zu berücksichtigen, wurde die Zuschlagfaktormethode angewendet /74/. Der Zuschlagfaktor richtet sich nach dem Kompliziertheitsgrad des Verfahrens. Im vorliegenden Fall wurde ein Zuschlagfaktor von 2,0 gewählt, da die Anlage relativ einfach strukturiert ist. In Tabelle 10 sind die Kosten für die einzelnen Hauptausrüstungen angegeben.

Tabelle 10: Kosten für die Hauptausrüstungen

Ausrüstung / Apparat	Preis
4 Bioreaktoren a 1200 m ³	1.200.000 DM
4 Pufferbehälter < 500 m ³	400.000 DM
3 Pufferbehälter ≥ 500 m ³	250.000 DM
2 Rührwerkbehälter	200.000 DM
1 Anzuchtreaktor 500 m ³	250.000 DM
2 Mischer	120 000 DM
1 Rotorfilter für Mikroorganismen	500 000 DM
1 Vakuumbandfilter	300 000 DM
1 Wirbelschichttrockner	1.200.000 DM
Gesamtausrüstungskosten	4.420.000 DM

Die auf diese Weise ermittelten Investitionskosten für die Anlage mit einer Jahreskapazität von 10.000 t betragen ca. 8.840.000 DM.

Die kapitalbezogenen spezifischen Produktkosten setzen sich aus den Abschreibungskosten, den Zinsen und den Kosten für Versicherung und Instandhaltung zusammen. Bei einer linearen Abschreibung über eine angenommene Nutzungsdauer von 8 Jahren ergeben sich jährliche Abschreibungskosten in Höhe von 1.105.500 DM/a. Der Zinssatz wurde mit 5% pro Jahr (bezogen auf die Investitionssumme) kalkuliert. Die sich daraus ergebenden jährliche Zinskosten betragen 442.000 DM. Die Kosten für die jährliche Instandhaltung und die Versicherungen werden mit 7% der Investitionssumme veranschlagt /74/. Diese Kosten betragen folglich 619.000 DM/a. Somit ergeben sich jährliche kapitalbezogene Fixkosten von 2.166.500 DM und spezifische Kapitalkosten von ca. 217 DM/t_{GM}.

6.3.2 Bestimmung der Personalkosten, der Betriebsmittelkosten und der Rohstoffkosten

Bei der Planung der Personalkosten wurde pro Schicht von 2 Produktionsarbeitern sowie 3 weiteren Mitarbeitern in der Normalschicht und 2 Personen für Leitung und Verwaltung ausgegangen. Unter Berücksichtigung geltender Tariflöhne ergeben sich jährliche Personalkosten von 1.410.000 DM bzw. spezifische Personalkosten von 141 DM/t_{GM}

Die Betriebsmittelkosten wurden aus dem Bedarf an Nährsalzen, Wasser, Abwasser und Energie ermittelt.

Der Nährsalzbedarf wird im wesentlichen durch die Anzucht der Mikroorganismen bestimmt. Er beträgt jährlich ca. 1.000 t (Tabelle 8, Anhang III). Die Preise für die einzelnen Komponenten sind unterschiedlich. Die mengenintensiven Komponenten (Natriumthiosulfat und Kaliumphosphate) bestimmen die Mischkalkulation. Nach der gegenwärtig gültigen Preisstruktur wurde ein mittlerer Preis von 1.500 DM/t Nährsalzgemisch angesetzt. Die spezifischen Produktkosten für das Nährsalz betragen demnach 150 DM/t_{GM}

Der Wasserbedarf errechnet sich aus dem Bedarf für die Anzucht und für die biologische Behandlung. Er beträgt für die Anzucht jährlich 74.500 m³. Eine Rückführung des Prozeßwassers ist aufgrund der Übersäuerung nur begrenzt bzw. nicht möglich. Der jährliche Wasserbedarf für die biologischen Behandlung und für das Waschen des Gummimehls ist infolge der Prozeßwasserrückführung vergleichsweise gering. Der Gesamtbedarf an Wasser beträgt demnach ca. 91.000 m³. Die jährliche Abwassermenge beträgt ca. 88.000 m³. Der spezifische Wasserverbrauch kann mit ca. 9,1 m³/t_{GM} angenommen werden. Die spezifischen Wasserkosten ergeben sich somit für einen geschätzten Mischpreis für Frisch und Abwasser von 7 DM/m³ zu ca. 70 DM/t_{GM}.

Die Stromkosten werden durch die elektrischen Leistungen der Antriebe bestimmt. Die erforderliche Klemmleistung beträgt ca. 80 kW. Der Strombedarf der Filtrationsstufe und der Stufe zur Aufkonzentrierung der Mikroorganismen beträgt zusammen 40 kW. Der Strombedarf der Trocknung beläuft sich auf 70 kW. Die Nutzungszeiten der jeweiligen Stromverbraucher unterscheiden sich. Für die Trocknung und Filtration sind aufgrund der Kampagnienfahrweise 4000 Betriebsstunden pro Jahr erforderlich, während für die Anzucht und die biologische Behandlung 8000 Betriebsstunden pro Jahr vorgesehen

sind. Die Betriebszeiten der Rührwerke, Pumpen und Fördereinrichtungen sind unterschiedlich. Die angegebene Klemmleistung berücksichtigt diesen Umstand. Aus den o.g. Werten ergibt sich ein Jahresleistungsbedarf von 1,1 MW. Der spezifische Stromverbrauch beträgt somit $110 \text{ kW/t}_{\text{GM}}$. Bei einem Strompreis von $0,28 \text{ DM/kWh}$ errechnen sich die spezifischen Elektroenergiekosten zu $31 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$.

Ein weiterer signifikanter Kostenfaktor ist die Bereitstellung der thermischen Energie für die Trocknung des behandelten Gummimehls. Der Bedarf unterliegt jahreszeitlichen Schwankungen und richtet sich im wesentlichen nach der Luft Eintrittstemperatur und der Feuchte des Gummimehls. Der mittlere spezifische Bedarf an Sattedampf (5 bar) wurde mit $0,7 \text{ t}_{\text{Dampf/t}_{\text{GM}}}$ kalkuliert. Die Abwärme des Trocknungsprozesses ist zur Aufrechterhaltung des Temperaturniveaus der Anzucht und der biologischen Behandlung ausreichend. Bei einem Dampfprijs von 65 DM/t Dampf ergibt sich ein spezifischer Wärmeenergiepreis von $45 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$.

Der Rohstoffpreis wird durch das Inputmaterial (Gummimehl) bestimmt. Für Gummimehl mit einer Korngröße kleiner $500 \mu\text{m}$ muß gegenwärtig mit einem mittleren Preis von $500 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$ gerechnet werden.

Auf der Grundlage der oben angegebenen Kostenkomponenten ergeben sich spezifische Gesamtkosten für das Finalprodukt in Höhe von $1154 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$ (Tabelle 11).

Tabelle 11: spezifische Kosten der mikrobiologischen Oberflächenmodifizierung

Kostenart	ermittelte Kosten
Kapitalbezogene spezifische Kosten	$217 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Spezifische Personalkosten	$141 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Spezifische Nährsalzkosten	$150 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Spezifische Wasserkosten	$70 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Spezifische Elektroenergiekosten	$31 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Spezifische Wärmeenergiekosten	$45 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Spezifische Inputmaterialkosten	$500 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$
Gesamtkosten	$1154 \text{ DM/t}_{\text{GM}}$

Die einzelnen Kostenanteile sind in Bild 42 graphisch dargestellt.

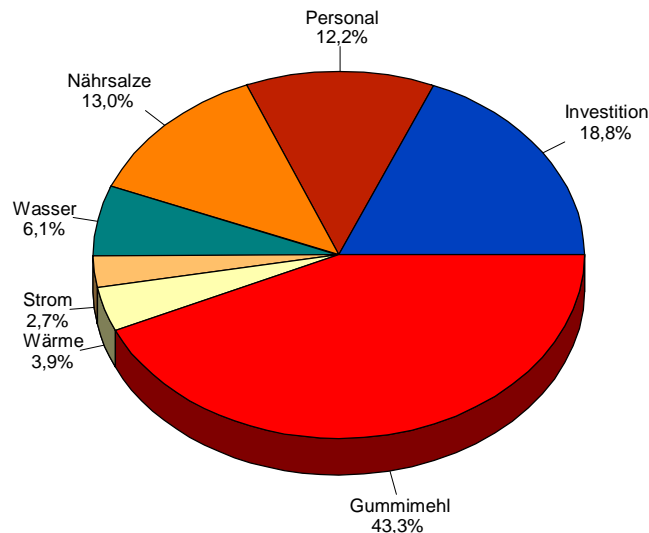


Bild 42: Kostenverteilung der spezifischen Finalproduktkosten

Eine Reduktion der spezifischen Finalproduktkosten ist durch den Übergang zu größeren Anlagenkapazitäten möglich. Der Einfluß der Anlagenkapazitäten auf die Kosten ist graphisch in Bild 43 dargestellt. Dabei wurde ausgehend von einer Basiskapazität (10.000 t/a) - mit Hilfe der 2/3 Exponentenmethode (Degressionsmethode) der Kapitalbedarf weiterer Anlagengrößen ermittelt /74/. Die Rentabilitätsermittlung basiert auf einem Verkaufspreis von 1.300 DM/t_{GM}.

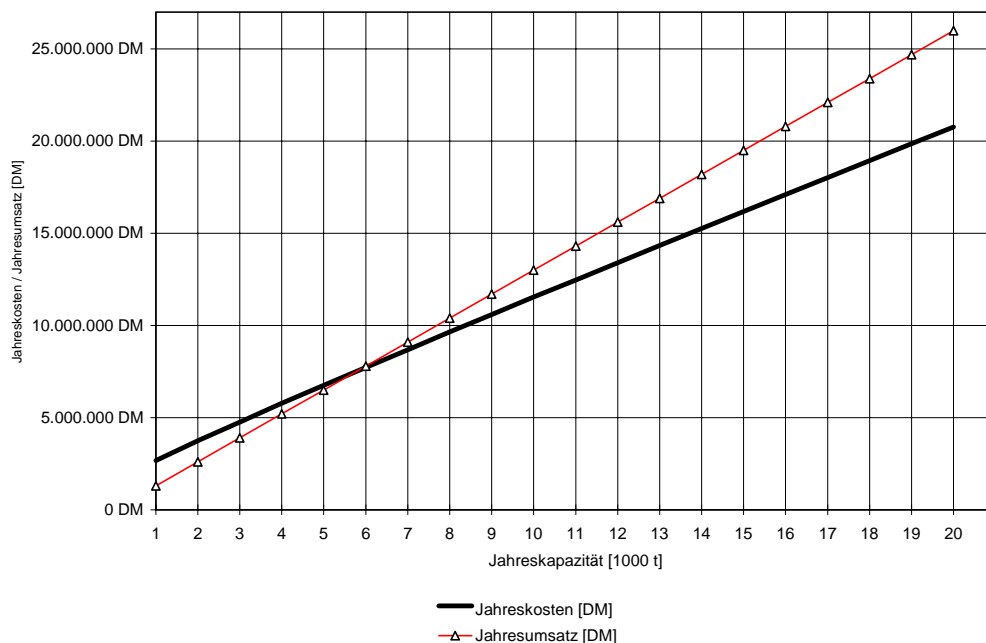


Bild 43: Einfluß der Anlagenkapazität auf die jährlichen Kosten und den Verkaufumsatz

Aus Bild 43 ist ersichtlich, daß bei Anlagenkapazitäten > 6.000 t/a eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erreicht wird.

Die Höhe der Investitionskosten und somit der Anteil der spezifischen, kapitalbezogenen Finalproduktkosten kann unter Berücksichtigung von staatlichen Investitionsförderungen für ökologische, innovative Technologien bedeutend geringer ausfallen. Die Kostenstruktur zeigt, daß die Betriebskosten den für biologische Verfahren typisch geringen Anteil aufweisen. Dennoch existieren Optimierungsreserven, bedingt durch:

- Reduktion des Nährsalzbedarfes, insbesondere für die Mikroorganismenzucht.
- Erhöhung der Rückführungsrate der Mikroorganismen
- Reduktion des Wasserverbrauches durch Nutzung von aufbereitetem Prozeßabwasser.

Die Erlössituation läßt sich durch Berücksichtigung von Entsorgungsgebühren für Altgummi/Altreifen in den Preis für das Inputmaterial verbessern. Da diese Entsorgungsgebühren regionalen Schwankungen unterliegen, sollten diese negativen Kosten (Erlöse) nur im konkreten Planungsfall berücksichtigt werden. Desweiteren zeigten Untersuchungen zum Einsatz des mikrobiologisch behandelten Gummimehls in Polyolefinen, daß ein Einsatz in weiteren Kunststoffen zweckmäßig und möglich ist. Dadurch können die Erlöse erheblich gesteigert werden, da in diesem Bereich wesentlich höhere Verkaufspreise zu erzielen sind.

Die gegenwärtig auf dem Markt vorhandenen modifizierten Gummimehle (SURCRUM und VISTAMER) werden zu einem Preis von über 2.000 DM/t angeboten. Daraus wird deutlich, daß das Verfahren zur mikrobiologischen Oberflächenmodifizierung von Altgummi bei den ermittelten spezifischen Finalproduktkosten sich wirtschaftlich in einem interessanten Kostenrahmen bewegt.

Da in zunehmenden Maße einige gegenwärtig noch praktizierte Entsorgungswege - insbesondere für Altreifen - stark in Frage gestellt werden, ist tendenziell mit einem Anstieg der Entsorgungsgebühren zu rechnen.

7 Zusammenfassung

Der gegenwärtig unbefriedigende Stand bei der Aufarbeitung und Entsorgung von Altgummi/Altreifen bedingt neue Entwicklungen auf diesem Gebiet. Besondere Aufmerksamkeit finden solche Verfahren, die den Altgummi einer echten stofflichen Wiederverwertung zuführen. Eine wichtige Zielgröße der stofflichen Wiederverwertung ist die chemische Vernetzbarkeit von zerkleinertem Altgummi mit Frischgummimischungen. Um den zerkleinerten Altgummi zu hohen Anteilen in Frischgummimischungen und anderen Kunststoffen ohne wesentliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Produktes einsetzen zu können, wird Altgummimehl/-granulat modifiziert. Diese Modifizierung bezieht sich lediglich auf die Partikeloberfläche und ermöglicht eine bessere Verbindung zwischen dem Gummipartikel und der umgebenden Frischgummimatrix.

Eine neue und perspektivische Methode der Oberflächenmodifizierung von schwefelvernetzten Altgummipartikeln ist die mikrobiologische Spaltung und Oxidation der polysulfidischen Brücken im Gummnetzwerk. Bei diesem Modifizierungsprozeß werden unter gemäßigten Temperaturen (30°C) und Normaldruck die Gummipartikel in einer wässrigen Suspension mit schwefeloxidierenden Mikroorganismen behandelt. Die Wirkung des biologischen Prozesses ist auf eine bestimmte Oberflächenschicht begrenzt. Durch die Behandlung entstehen im wesentlichen lösliches Sulfat als Abprodukt und neue funktionelle Gruppen an der Gummipartikeloberfläche.

In der Arbeit wurden mehrere mesophile und thermophile Stämme und Mischkulturen von schwefeloxidierenden Mikroorganismen hinsichtlich ihres Entschwefelungspotentials getestet. Der *Thiobacillus thioparus* wies den höchsten Entschwefelungsgrad ohne Schädigung der Polymerstruktur auf. In methodischer Hinsicht wurden die Analysemethoden modifiziert und einer Fehlerbetrachtung unterzogen.

Die untersuchten Gummimehle entsprachen dem Spektrum der typischen schwefelvernetzten Gummisorten. Bei allen Gummimehlen war eine Entschwefelung zu verzeichnen.

Da der erreichbare Entschwefelungsgrad - bedingt durch die Oberflächenbegrenzung des Prozesses - von der Partikelgröße abhängig ist, ließ sich durch diese Korrelation die

entschwefelte Schichttiefe abschätzen. Sie beträgt - unter der Annahme eines Kugelmodells und einer homogenen Verteilung des Schwefels im Gummi - ca. 1 μm . Der reale Wert ist aufgrund des größeren Oberflächen-Volumenverhältnisses der Gummipartikel kleiner 1 μm .

Durch die Messung der Sauerstoffzehrung während des Oxidationsprozesses mit *Thiobacillus thioparus* wurden die optimalen Bereiche für die Temperatur und den pH-Wert bestimmt. Für den optimalen pH-Wert wurde ein untypisch breiter Bereich (4,5 - 7) mit hohen Sauerstoffzehrraten ermittelt.

Die Untersuchungen zur Kinetik des Entschwefelungsprozesses (Entschwefelungsrate) in Abhängigkeit von der reaktionsvolumenbezogenen Gummimehloberfläche (Substratäquivalent) zeigten, daß für jeden Gummimehltyp eine spezielle Kinetik bestimmbar ist. Ein allgemeines kinetisches Modell in Abhängigkeit vom Schwefelanteil im Gummimehl ist praktisch nicht sinnvoll, da die Kinetik trotz gleicher Schwefelanteile je nach Gummimehltyp unterschiedlich war. Oberhalb eines Gummimehlanteils von 25% in der Suspension war ein signifikanter Rückgang der Entschwefelungsrate zu verzeichnen.

Ein Wachstum der Mikroorganismen konnte in Batchversuchen nur bei sehr geringen Mikroorganismenkonzentrationen nachgewiesen werden. Ab einer Proteinkonzentration (Äquivalent zur Mikroorganismenkonzentration) von 0,07 mg/ml ist die Entschwefelungsgeschwindigkeit nicht mehr biomasselimitiert. Ein Wachstum war ab dieser Konzentration nicht mehr nachweisbar. Die Wachstumsrate ist unter kontinuierlichen Bedingungen für das System Gummimehl/*Thiobacillus thioparus* bestimmbar. Sie beträgt bei einem Gummimehlanteil von 20% ca. 0,11 pro Tag. Eine Limitierung des Wachstums und der Entschwefelung durch Mangel an Sauerstoff, Kohlendioxid und weiterer Nährstoffe ist bei einer Begasung mit Luft und Verwendung der angegebenen Nährsalzgemische nicht vorhanden.

Zur Behandlung größerer Mengen Gummimehl (200kg/Charge) wurde ein kleintechnischer Bioreaktor entwickelt und erprobt.

In werkstofftechnischen Vergleichsuntersuchungen zwischen behandeltem und unbehandeltem Gummimehlen aller untersuchten Gummimehltypen konnten nicht in jedem Fall reproduzierbare Zusammenhänge zwischen erfolgter Entschwefelung und verbesserten Werkstoffeigenschaften nachgewiesen werden. Während einige behandelte Gummimehle zu verbesserten Eigenschaften der Mischung führten, zeigten andere

behandelte Gummimehle keine Unterschiede zu den unbehandelten Gummimehlen gleichen Typs. Einen großen Einfluß auf die erfolgreiche Anwendung behandelter Gummimehle in Frischmischungen haben der Kautschuktyp der Frischmischung und die Mischprozeßbedingungen

Zur Aufklärung der chemischen Struktur der Gummipartikeloberfläche wurden spektroskopische Analysemethoden angewendet. Mit Hilfe der S-K-XANES Röntgenspektroskopie wurde bei einigen behandelten Gummimehlen die Bildung von Sulfoxiden nachgewiesen. Die Betrachtung des Unterschiedes zwischen der Partikeloberfläche und dem Partikelinneren zeigte deutlich die Veränderungen der chemischen Struktur der Schwefelverbindungen an der Partikeloberfläche. Ein Einfluß schwefelfunktioneller Gruppen auf die verbesserte chemische Einbindung in die Frischgummimischungen wurde nicht zweifelsfrei nachgewiesen.

Die zeitliche Veränderung der chemischen Struktur der Partikeloberfläche während der Behandlung konnte durch die Anwendung der Infrarotspektroskopie verfolgt werden. Dabei wurde neben der Bildung schwefelfunktioneller Gruppen auch die Bildung von z.B. Hydroxyl- und Carboxylgruppen beobachtet. Diese funktionellen Gruppen können das Anwendungsspektrum des behandelten Gummimehles erweitern, da sie prinzipiell eine chemische Vernetzung des oberflächenmodifizierten Gummimehls mit bestimmten Kunststoffen zulassen.

Die Entschwefelung der Gummipartikeloberfläche ist ein notwendiges Kriterium für eine erfolgreiche Einbindung der Gummipartikel in neue Gummimischungen oder in anderen Kunststoffen. Es konnte jedoch keine signifikante Abhängigkeit der erfolgreichen Einbindung der Gummipartikel von bestimmten funktionellen Gruppen - unabhängig vom Gummimehltyp - nachgewiesen werden.

Anhand der ermittelten Prozeßparameter für die mikrobielle Entschwefelung wurde ein diskontinuierliches Verfahren zur mikrobiellen Altgummientschwefelung entwickelt und bewertet. Für eine Basiskapazität von 10.000 t/a betragen die spezifischen Kosten für das Finalprodukt ca. 1.160 DM/t_{GM}. Bei einem geschätzten Verkaufspreis von ca. 1.300 DM/t_{GM} ist ab einer Anlagenkapazität von 6.000 t/a eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegeben.

8 Abstract

Given the current technical standard of old rubber recycling and disposal, it is necessary to explore new technologies for recycling old rubber. Technologies with real material recycling are of special interest. The target of such technologies is the rebounding of ground and powdered old rubber in virgin rubber mixtures without deteriorating the mechanical properties of the final product. In most cases the surface of the particle is modified to allow for easier bonding between the particle and the virgin rubber .

A new method for the surface modification of old sulfurcured powdered rubber is the microbiological splitting and oxidation of the polysulfidic bridges in the rubber network. In this process the powder particles are treated by microorganisms under moderate conditions (30°C, ambient pressure) in an aqueous suspension. The biological process is restricted to the particle surface only. The treatment results in new functional groups on the old rubber particle surface and dissolved sulfate.

Several kinds of strains of microorganisms and some mixtures of strains have been tested, to identify their potential for desulfurizing rubber. A microorganism called *Thiobacillus thioparus* showed best desulfurizing results. In the course of this work existing analytical methods had to be modified based on an error analysis of the results obtained.

The investigated types of rubber did represent typical sulfur cured mixtures of old rubber. All used types of old rubber powders were desulfurized by the process. The degree of desulfurization was found to be dependent on the particle size.

For each rubber powder the maximum possible degree of desulfurization was determined. As the desulfurization is limited to the particle surface it is possible to estimate the thickness of the desulfurized surface layer. By using a simple spherical model and by assuming an homogeneous distribution of sulfur in the rubber matrix it was computed, that the thickness of the desulfurized surface layer is approximately 1 micrometer. The real value is expected to be less than the value computed due to the morphology of the particle surface.

The optimal ranges of pH-values and temperatures were determined by measuring the oxygen consumption during the oxidation process. The optimum range of pH-value found is untypically wide (4.5 to 7.0) for these microorganisms.

Kinetic investigations of the desulfurization process show that the rate of reaction does not only depend on the sulfur concentration in the rubber but also strongly on the structure of the rubber particles. This structure varies between different rubber types and also between different grinding procedures. Therefore, a general model relating rate of desulfurization to sulfur concentration is not practical. The rate of desulfurization was found to be proportional to the reaction volume specific surface of the rubber particles in the practically relevant particle size range (50 μm to 1 mm). This correlation holds only up to a pulp density of 25%.

Growth of microorganisms in a batch was only found for very small start concentrations of microorganisms. Growth was seen up to a protein concentration (equivalent to concentration of microorganisms) of 0.07 mg per ml. For concentrations higher than this value, the rate of desulfurization (velocity of the reaction) is not limited by the mass of microorganisms. Growth was not detected. The growth rate (velocity of growth) for continuous conditions of the system *Thiobacillus thioparus* and 20% suspended rubber powder was determined to be 0.11 per day. A limitation of growth and desulfurization caused by deficiency in oxygen, carbon dioxide or other nutrients is not expected under the proposed process conditions (agitated and/or aired reactors and composition of nutrients).

To compare the mechanical properties of virgin vulcanized rubber, with different fractions and types of treated and untreated rubber powder added, typical tests for mechanical properties such as elongation and tensile strength were performed. The evaluation of the test results shows that there is a correlation between the desulfurization of old rubber particles and good mechanical properties of the virgin rubber using the treated rubber powder. However, the successful use of treated rubber powders seemed to be influenced strongly by the mixing conditions and the types of old and virgin rubber matrixes .

Spectroscopic methods were used to investigate the chemical structure of the particle surface. By using the x-ray S-K-XANES spectroscopy it could be shown that sulfoxidic groups were formed in some of the treated rubber materials. By comparing the differences between the particle surface and the inner core it was detected that there is a strong change in the chemical structure of sulfur on the surface through the treatment,

whereas the core is unchanged. An influence of sulfur functional groups to a better bounding of the treated rubber particle in a virgin vulcanized rubber mixture could not be proven.

For detecting the connection between time of treatment and the change of sulfur functional groups FT infrared spectroscopy was applied. It was detected, that many different kinds of chemical groups are formed on the particle surface, such as hydroxyl, carboxyl and epoxy functional groups. This could be advantageous for using the modified rubber powder in other types of plastics such as polypropylene, polyethylene, polyurethane, phenol resin and so on.

The desulfurizing of the particle surface is a necessary condition for a successful inclusion of old rubber powder in virgin rubber or other plastics. A significant dependence of successful inclusion from special functional groups - independant of the kind of old rubber - could currently not be proven.

A concept for a commercial batch process was developed applying the established process parameters to reach the maximum degree of desulfurization. To get higher quantities of treated rubber (200 kg per batch), a small technical scale bioreactor was developed and successfully tested and operated.

The specific cost of treated rubber powder is 1,160 DM per ton for a plant with a capacity of 10,000 ton per year. Thus, using an estimated sales price of 1,300 DM per ton, a plant with 6,000 tones per year can reach the profit zone.

9 Literaturverzeichnis

- /1/ U.Schmidt , E.Kreipe „Möglichkeiten zur thermischen Verwertung von Altgummi“
dkt`94 Deutsche Kautschuk-Tagung 27.-30. Juni 1994 in Stuttgart
- /2/ H.Schnecko „Rubber Recycling“ Kautsch. Gummi Kunstst. 47 (1994) 12 S. 885
- /3/ M.Dröscher „Ökonomische und ökologische Aspekte des Rohstoff-Recyclings“
dkt`94 Deutsche Kautschuk-Tagung 27.-30. Juni 1994 in Stuttgart
- /4/ F.Sommer „Stoffliches Recycling von Altgummiabfällen - Anwendungsbeispiele zeigen Wege und Grenzen“ Plastverarbeiter 42 (1991) 1 S. 98
- /5/ U.Schmidt, D.Reinke „Wiederverwertung von Altgummi, Status und Tendenzen in der Gummiindustrie“ in VDI-Berichte 934 „Neue Konzepte für die Autoverwertung“ VDI-Verlag Düsseldorf 1991 S. 369
- /6/ H.Timmann, A.Dreyer „Das D.R.P.-Verfahren“ Kautsch. Gummi Kunstst. 39 (1986) 7 S. 637
- /7/ W.Kaminsky „Wertstoffrückgewinnung durch Pyrolyse“ in „Elastomere und Umwelt“ VDI-Verlag Düsseldorf 1991 S. 197
- /8/ P.Voelskow „Kann die Bildung von Dioxinen bei thermischen Abfallverwertungsverfahren mit Sicherheit vermieden werden?“ Müll u. Abfall (1985) 4 S. 122
- /9/ wi „Entsorgungs- und Recyclingwege für Altreifen“ Entsorgungs-Technik Nov./Dez. 1992 S. 35
- /10/ E. Steinsiek, R.Hachmann „Derzeitiger Stand und Entwicklungsaussichten der mechanischen Altreifenaufarbeitung“ Texte Umweltbundesamt Forschungsbericht 79-103-01 Berlin 1980
- /11/ T. Dietzsch et.al. „Verfahren zur Devulkanisation von Altgummi“
DD -211-557-A 31.01.1983
- /12/ Innovationstelegramm „Kontinuierliches Recycling vulkanisierter Elastomere mit Hilfe von Ultraschall“ Büro für Technologietransfer Ahrensburg 1994
- /13/ K.Vohwinkel „Regenerat - eine Alternative zum Thema Recycling und Umweltschutz“ Kautsch. Gummi Kunstst. 44 (1991) 8 S. 747
- /14/ G.Straube et.al. „Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung von Altgummi“
EP 0 493 732 A1 14.12.1991
- /15/ M. Löffler et.al. „Desulfurization of rubber by Thiobacilli“ In Proceedings of the international biohydrometallurgy symposium, held in Jackson Hole, Wyoming, USA, August 22-25, 1993 (edited by A.E.Torma et.al.) Vol. 2 S. 673

-
- /16/ E. Straube et.al. „Mikrobieller Abbau der Schwefelvernetzung an der Gummioberfläche“ dkt`94 Deutsche Kautschuk-Tagung 27.-30. Juni 1994 in Stuttgart
- /17/ G.Capelle „Verwertungskonzept für Alteifen, Altgummi und Gummiabfälle“ Kautsch. Gummi Kunstst. 45 (1992) 6 S. 500
- /18/ H.G.Schlegel Allgemeine Mikrobiologie 7. Auflage
Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York 1992
- /19/ H.Huber,K.O.Stetter „*Thiobacillus prosperus* sp. Nov., represent a new group of halotolerant metal-mobilizing bacteria isolatet from a marine geothermal field“ Arch. Microbiol. 151 (1989) S. 479
- /20/ „Eine Tonne Öl aus drei Tonnen Altreifen“ Umwelt-Technologie Aktuell 1/95 (1995) S. 9
- /21/ T.D.Brock „Thermophilic Microorganism and Life at high Temperatures“ Springer-Verlag New York/Berlin 1978 S. 117
- /22/ K.Krüger „Gasreinigung in Biotropfkörperanlagen“ genehmigte Dissertation am FB Verfahrenstechnik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 23.06.94
- /23/ M.Hahn „Laugung von Schwermetallen aus Industrieabfällen mit heterotrophen Mikroorganismen“ genehmigte Dissertation am FB Verfahrenstechnik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 18.05.93
- /24/ J.Klein et.al. „Coal in Biotechnology“
in: H.J.Rehm and R.Reed, Biotechnology Vol.6b, Special Microbial Processes, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988 S. 497
- /25/ A.E.Torma, T.M.Olsen „Kinetics of Biodesulfurization of a High-Sulfur Coal“ Appl. Biochemistry & Biotechnology 18 (1988) S. 341
- /26/ I.Kirshenbaum „Bacteriological Desulfurization of Petroleum“
US 2 975 103 14.03.1961
- /27/ I.I.Kilbane „Mutant Microorganisms useful for cleavage of organic C-S Bonds“
US 5 002 888 26.03.1991
- /28/ E.P.Kopacz „Biodesulfurization of carbonaceous Materials“
US 4 632 906 30.12.1986
- /29/ Deutsche Stammsammlung für Mikroorganismen - Katalog der Stämme
5.Ausgabe 1989
- /30/ A.I.Vogel „A Textbook of quantitative inorganic analysis, Theory and Practice“
Journal of the Royal Institute of Chemistry, 2nd ed. London
- /31/ A.M.Cundell, A.P.Mulcock „The Biodegradation of Vulcanized Rubber“

- a Publication of the Society for Industrial Microbiology - Developments in Industrial Microbiology - Vol. 16 Washington DC 1975 S. 88
- /32/ W.H.Heap, S.H.Morell „Microbiological deterioration of rubber and plastics“ Journ. Appl. Chem. 18 (1968) S. 89
- /33/ A.Tsuchii et.al. „Microbial Degradation of Natural Rubber Vulcanizates“ Appl. & Environ. Microb. 50 (1985) 4 S. 965
- /34/ A.Tsuchii, K.Takeda „Rubber-Degrading Enzyme from a Bacterial Culture“ Appl. & Environ. Microb. 56 (1990) 1 S. 269
- /35/ D.Raghavan et.al. „A Study of Biodegradation of Polyethylene and Biodesulfurization of Rubber“ Appl. Biochem. & Biotechn. 24/25 (1990) S. 387
- /36/ F.Kargi „Microbial Desulfurization of Coal“
in: Advance in Biotechnological Processes Vol. 3 - Alan R. Liss, Inc.,
New York 1984, S. 241
- /37/ V.A.Zubov et.al. „Influence of the particle size of comminuted vulcanisate on the properties of rubber“ Übersetzt aus Kauchuk i Rezina No.4 1989 S. 18,
in: Intern. Polymer Science & Technology 16 (1989) 10 S. T/14
- /38/ W. Kleemann „Mischungen für die Elastverarbeitung“
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1982
- /39/ A.Spittel, R.H.Schuster „Lichtmikroskopische Verfahren zur Charakterisierung von Gummimehlen“ Kautsch. Gummi Kunstst. 47 (1994) 12 S. 896
- /40/ D.Herbert „Chemical Analysis of Microbial Cells“
in Methods in Microbiology, Ed. By I.R.Norris,D.W. Ribbons, Academic Press
New York /London 1971 S. 209
- /41/ R.Romine et.al. „Method for the addition of vulcanized waste rubber to virgin rubber products“, US 5 597 851 14.09.1995
- /42/ R.Romine et.al. „Microbial processing of waste tire rubber: The Rubbercycle Technology“ FY-96 annual report of PNNL Richland, WA, USA September 1996
- /43/ D.Einsele et.al. „Mikrobiologische und biochemische Verfahrenstechnik“
VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1985, Kap. 3
- /44/ M.Christiansson et.al. „Influences of rubber chemicals on microbial desulfurization of waste tire rubber“ Manuskript für ein Symposium in Belgien April 1997, Vom Autor zur Verfügung gestellt. M.Christiansson Dept. of Biotechnology, Lund University Schweden
- /45/ H.G. Schlegel, G. Bowien „Autotrophic bacteria“
Springer Verlag Berlin 1989

-
- /46/ J.A.Rojas-Chapana et.al. „The path of sulfur during the biooxidation of pyrit by Thiobacillus ferrooxidans“ , Fuel Nr. 8 Vol. 75 (1996) S. 923
- /47/ F.Kargi „Mathematical model for microbial oxidation of pure lead sulfide by Thiobacillus ferrooxidans“ , Biotechn.and Bioengin. Vol 34 (1989) S. 487
- /48/ I.Ahonen, O.H. Tuovinen „Temperature effects on bacterial leaching of sulfide minerals in shake flask experiments“ , Appl. Environ. Microbiol. Nr. 1 1991 S.138
- /49/ Y.Konishi et.al. „Bacterial dissolution of pyrit by Thiobacillus ferrooxidans“ , Bioproc. Eng. Nr.5 1990 S. 231
- /50/ U.Iske, F.Glombitza „Möglichkeiten der Nutzung biotechnologischer Verfahren für die Gewinnung von Metallen aus Erzen, Mineralien und Abprodukten der chemischen Industrie“ , Chem. Techn. Nr.11 1988 S.464
- /51/ G.F.Andrews, J.Maczuga „Bacterial coal desulfurization“ , Biotechnol. Bioeng. Symp. Nr.12 1983 S.337
- /52/ F.D.Pooley, A.S. Atkins „Desulfurization of coal using bacteria by both dump and process plant techniques“ Ed. By G.Rossi, A.E.Torma - Recent progress in biohydrometallurgy , Cagliari 1983 S.511
- /53/ D.J.Monticello et.al. „Plasmid mediated degradation of DBT in coal by Pseudomonas Species ...“ , Appl. Environ. Microbiol. Vol.49 (1985) S.756
- /54/ A.Aurich „Untersuchungen zur mikrobiellen Oxidation organischen Schwefels in Braunkohlen...“ Dissertation , TH Köthen 1992
- /55/ H.Gatzmanga „Prozeßmeßtechnik“
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982 2.Auflage
- /56/ E.L.McInnis „Higher modulus compositions incorporating particulate rubber“
US 5 382 635 1993
- /57/ U.Fischer „Sulfur in Biotechnology“
in: H.J.Rehm and R.Reed, Biotechnology Vol.6b, Special Microbial Processes,
VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988 S. 463
- /58/ H. Kok-Kee et.al. „De-Link molding system - A new process for devulcanization of post consumed an factory waste rubber“ , presented at a meeting of the America Division of the American Chemical Society, Cleaveland, Ohio, Oktober 1993 P. 199
- /59/ S.Krawiec „Bacterial desulfurization of thiophenes...“ , Developments in Ind. Microbiology Vol.31 (Suppl. No.5 Journ. Of Ind. Microb.) 1990 S.103
- /60/ D.W.Ansorge „Biowäscher - Kampf dem Gestank bei der Tierkörperverwertung“ , Umweltmagazin Nr.5 1986 S.30

-
- /61/ H.Diekmann „Grundlagen und Praxis der Biotechnologie“
Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York 1991
- /62/ J.Ulbricht „Grundlagen der Synthese von Polymeren“ Akademie Verlag Berlin
1978
- /63/ H.J.Höne „Reaktionstechnische Untersuchungen zur mikrobiellen
Kohleentschwefelung ...“ Dissertation TU Berlin 1988 (D88)
- /64/ L.M. Chia et.al. „Electrochemical aspects of pyrite oxidation by Thiobacillus
ferrooxidans“ , Proceed. Intern. Symp. On Biohydrometallurgy, Jackson Hole,
Wyoming, USA, August 1989 S.35
- /65/ O. Levenspiel „Chemical Reaction Engineering“
Wiley & Sons New York 1972
- /66/ W.Kleemann „Mischungen für die Elastverarbeitung“
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig , 1989
- /67/ Firmenprospekt der Fa. Kraiburg GmbH & Co. , Waldkraiburg
- /68/ E.T.G. Lutz et.al. „Analysis of carbon black filled rubber materials by external
reflection FTIR-Spectrometry“ , Appl. Spectroscopy Vol.48 (1994) Nr.8 S.1041
- /69/ A.Günzler, B. Böch „IR Spektroskopie - eine Einführung“ 2. Auflage VCH
Weinheim 1990
- /70/ Produktinformationsmaterial „Ruße für Gummimischungen“ der Fa. Degussa
AG
- /71/ R.O. Charter III. Et.al. „Infrared photoacoustic spectroscopy of carbon black
filled rubber: concentration limits for samples and background“ , Appl.
Spectroscopy Vol.43 (1989) Nr.8 S.1350
- /72/ C.J. Pouchert „The Aldrich library of FTIR-spectra“ 1. Auflage 1985
- /73/ G.Socrates „Infrared characteristic group frequencies - tables and charts“
Verlag John Wiley and Sons , New York 1994
- /74/ W. Herbert „Planung und Bau von Chemie-Anlagen“
in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage Band 4
VCH Weinheim 1982 S.76
- /75/ J.Eggert „Lehrbuch der physikalischen Chemie“ 7.Auflage , Verlag S.Hirtzel,
Leipzig 1948 S.91

- *Thiobacillus ferrooxidans*

FeSO ₄ * 7H ₂ O	33,3g
KH ₂ PO ₄	0,4g
MgSO ₄ * 7 H ₂ O	0,4g
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4g
ad. 0,01 N H ₂ SO ₄	1000ml

Der pH-Wert wurde (bei Bedarf) mit 1N NaOH auf 2,5 eingestellt. Die Sterilisierung des Mediums erfolgte 20 Minuten im Autoklaven bei einer Temperatur von 121°C.

Nach dem Animpfen unter sterilen Bedingungen in der Flowbox erfolgte die Inkubation in 500 ml Rundkolben mit einem Füllvolumen von 100 ml Medium auf einer Rundsüttelmaschine bei 250 Umdrehungen pro Minute und einer Temperatur von 30°C.

- *Thiobacillus thiooxidans*

NH ₄ Cl	0,1g
KH ₂ PO ₄	3,0g
MgCl ₂ * 6 H ₂ O	0,1g
CaCl ₂ * 2 H ₂ O	0,14g
Schwefel gemahlen	10,0g
ad. dest. H ₂ O	1000ml

Der pH-Wert wurde mit 1 N H₂SO₄ auf 4,2 eingestellt. Die Sterilisierung des Mediums erfolgte 40 Minuten im Autoklaven bei einer Temperatur von 112°C, um den Schwefel unterhalb seiner Schmelztemperatur zu belassen.

Das Animpfen und die Inkubation erfolgten analog der Vorgehensweise beim Einsatz von *Thiobacillus ferrooxidans*.

- *Thiobacillus thioparus*

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1g
KH_2PO_4	4,0g
K_2HPO_4	4,0g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,1g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,14g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,02g
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,02g
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10,0g
ad. dest. H_2O	1000ml

Der pH-Wert der Nährlösung betrug 6,6 und mußte nicht nachgestellt werden. Die Sterilisierung des Mediums erfolgte 30 Minuten im Autoklaven bei einer Temperatur von 115°C.

Das Animpfen und die Inkubation wurden analog der Vorgehensweise beim Einsatz von *Thiobacillus ferrooxidans* vorgenommen.

- *Thiobacillus novellus*

Lösung A:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	10,6g
KH_2PO_4	1,5g
NH_4Cl	0,3g
Hefeextrakt	0,3g
ad. dest. H_2O	900ml

Lösung B:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,1g
ad. dest. H_2O	50ml

Lösung C:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,0g
ad. dest. H_2O	50ml

Spurenelementelösung:

MnCl ₂ * 2H ₂ O	3,0g
CoCl ₂ * 6H ₂ O	5,0g
CuCl ₂ * 2H ₂ O	1,0g
NiCl ₂ * 6H ₂ O	2,0g
Na ₂ MoO ₄ * 2H ₂ O	3,0g
ZnSO ₄ * 7H ₂ O	5,0g
Na ₂ B ₄ O ₇ * 10H ₂ O	1,0g
ad. dest. H ₂ O	1000ml

Die Lösungen A bis C wurden separat bei 121 °C sterilisiert und nach dem Abkühlen vereinigt. Danach erfolgte eine Zugabe von 1 ml steriler Spurenelementelösung. Der pH-Wert der Nährlösung wurde auf 8,0 mit 1 N NaOH eingestellt.

Das Animpfen und die Inkubation erfolgten analog der Vorgehensweise beim Einsatz von *Thiobacillus ferrooxidans*.

- *Sulfolobus acidocaldarius*

(NH ₄) ₂ SO ₄	1,3g
KH ₂ PO ₄	0,28g
CaCl ₂ * 2H ₂ O	0,07g
FeCl ₃ * 6H ₂ O	0,02g
MgSO ₄ * /H ₂ O	0,25g
Hefeextrakt	1,0g
ad. dest. H ₂ O	1000ml

Die Nährlösung wurde bei 121°C sterilisiert. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte mit 10 N H₂SO₄ auf einen Wert von 2,0.

Das Animpfen erfolgte mit einer gewachsenen Kultur unter sterilen Bedingungen. Die Inkubation wurde im Wasserbadrundschtüttler der Fa. Infors in 500 ml Rundkolben, die mit 100 ml Nährlösung gefüllt waren, durchgeführt. Die Inkubationstemperatur betrug 70°C.

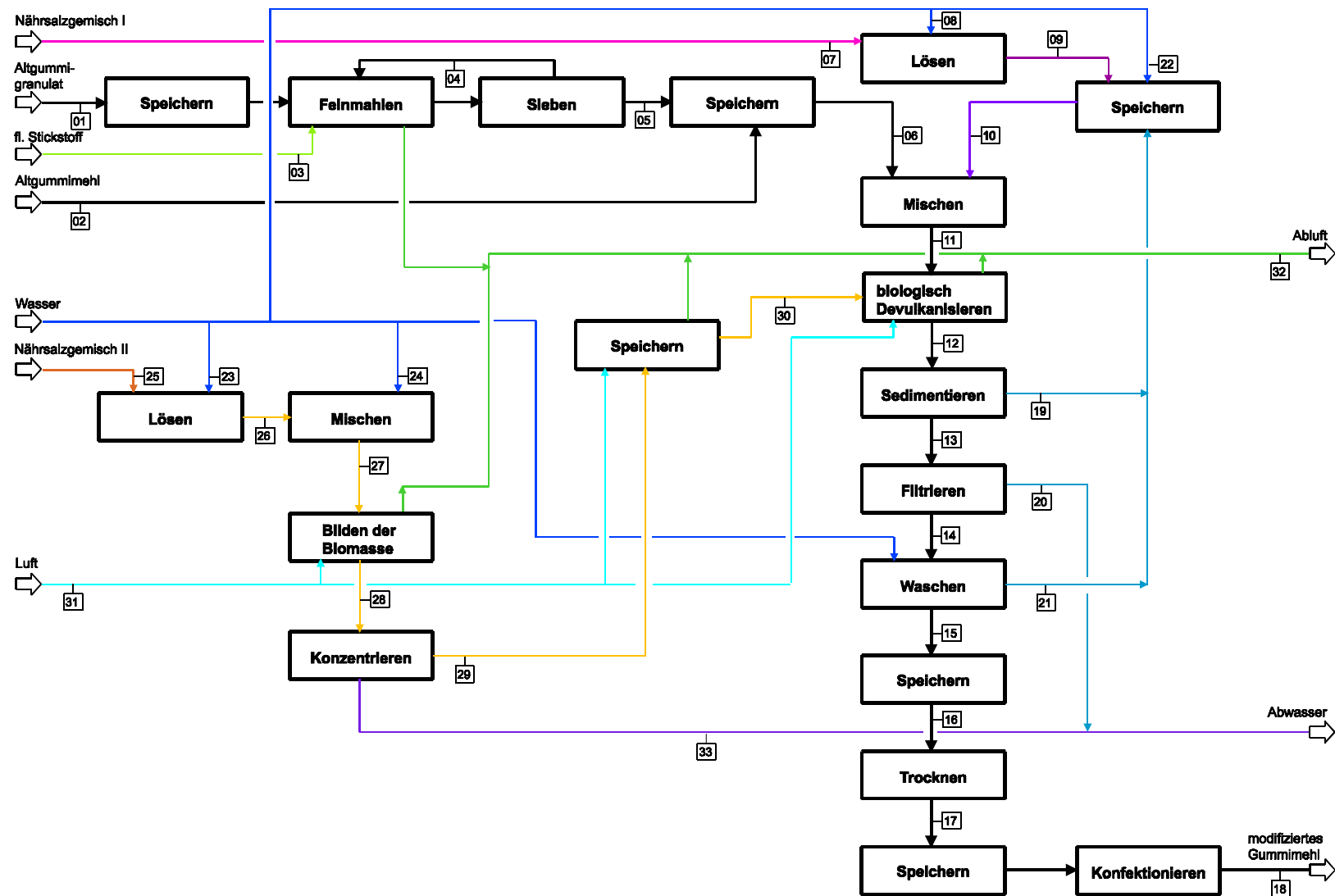


Bild 40: Vereinfachtes technologisches Schema des Verfahrens zur mikrobiologischen Oberflächenmodifizierung von Altgummimehl

Tabelle 8: Stoffstromliste

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Betriebsweise	Jahresmenge	Chargenmenge	Zeit pro Charge	Durchsatz	Bemerkungen / Spezifikationen
01	Altgummigranulat	kampangienhaft					
02	Altgummimehl	kampangienhaft					
03	flüssiger Stickstoff	kampangienhaft					
04	Altgummigranulat	kampangienhaft					
05	Altgummimehl	kampangienhaft					
06	Altgummimehl	chargenweise	10000 t	180 t	20 h	9 t/h	
07	Nährsalzgemisch I	chargenweise	163 t	(8,34 t) 2,5 t	24 h	(0,35) 0,1 t/h	12-fache Endkonzentration
08	Frischwasser zum Lösen der Nährsalze I	chargenweise	1700 m ³	(80 m ³) 25 m ³	24 h	(3,5) 1,2 m ³ /h	
09	konzentrierte Nährsalzlösung	chargenweise	1700 m ³	25 m ³	24 h	(3,5) 1,2 m ³ /h	
10	Prozeßflüssigkeit	chargenweise	50400 m ³	900 m ³	20 h	45 m ³ /h	
11	suspendiertes Altgummimehl	chargenweise	59000 m ³	1050 m ³	20 h	53 m ³ /h	
12	suspendiertes behandeltes Gummimehl	chargenweise	59000 m ³	1050 m ³	20 h	53 m ³ /h	
13	sedimentierter nasses Gummimehl	chargenweise	25000 m ³	450 m ³	100 h	4,5 m ³ /h	180 t Gummi und ca. 300m ³ Wasser
14	Filterkuchen ungewaschen (Gummimehl)	chargenweise	12300 t	220 t	100 h	2,2 t/h	
15	gewaschenes, feuchtes Gummimehl	chargenweise	12300 t	220 t	100 h	2,2 t/h	
16	gespeichertes, feuchtes Gummimehl	chargenweise	12300 t	220 t	100 h	2,2 t/h	Feuchte ca. 20%
17	getrocknetes Gummimehl	chargenweise	10000 t	180 t	100 h	1,8 t/h	Restfeuchte < 3%
18	BAGUMER (biolog. Akt. Gummimehlrecyclat)	chargenweise	10000 t	180 t			
19	Prozeßkreislaufwasser mit Mikroorganismen	chargenweise	33600 m ³	600 m ³	20 h	30 m ³ /h	
20	Filtrat / Abwasser	chargenweise	14000 m ³	250 m ³	100 h	2,5 m ³ /h	
21	gebrauchtes Waschwasser	chargenweise	11200 m ³	200 m ³	100 h	1 m ³ /h	
22	Frischwasser zur Ergänzung des Prozeßwassers	chargenweise	3400 m ³	60 m ³	20 h	3 m ³ /h	

Fortsetzung Tabelle 8: Stoffstromliste

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Betriebsweise	Jahresmenge	Chargenmenge	Zeit pro Charge	Durchsatz	Bemerkungen / Spezifikationen
23	Frischwasser zum Lösen der Nährsalze II	chargenweise	6500 m ³	60 m ³	10 h	6 m ³ /h	112 Batches a 60 m ³ .
24	Frischwasser	kontinuierlich	68000 m ³			8,5 m ³ /h	
25	Nährsalzgemisch II	chargenweise	980 t	8,7 t	10 h	0,9 t/t	112 Batches 12-fache Endkonz.
26	konzentrierte Nährsalzlösung II	kontinuierlich	6500 m ³			0,8 m ³ /h	
27	Nährsalzlösung II	kontinuierlich	74500 m ³			9,3 m ³ /h	
28	Mikroorganismensuspension	kontinuierlich	74500 m ³			9,3 m ³ /h	
29	aufkonzentrierte Mikroorganismensuspension	kontinuierlich	800 m ³			0,1 m ³ /h	
30	gespeicherte Miroorganismensuspension	chargenweise	800 m ³	15 m ³	10 h	0,15 m ³ /h	100 kg Protein / m ³
31	Luft	kontinuierlich					
32	Abluft	kontinuierlich					
33	Abwasser	kontinuierlich	73700 m ³			9,2 m ³ /h	

Die Angaben in den Klammern beziehen sich auf die Einfahrphase

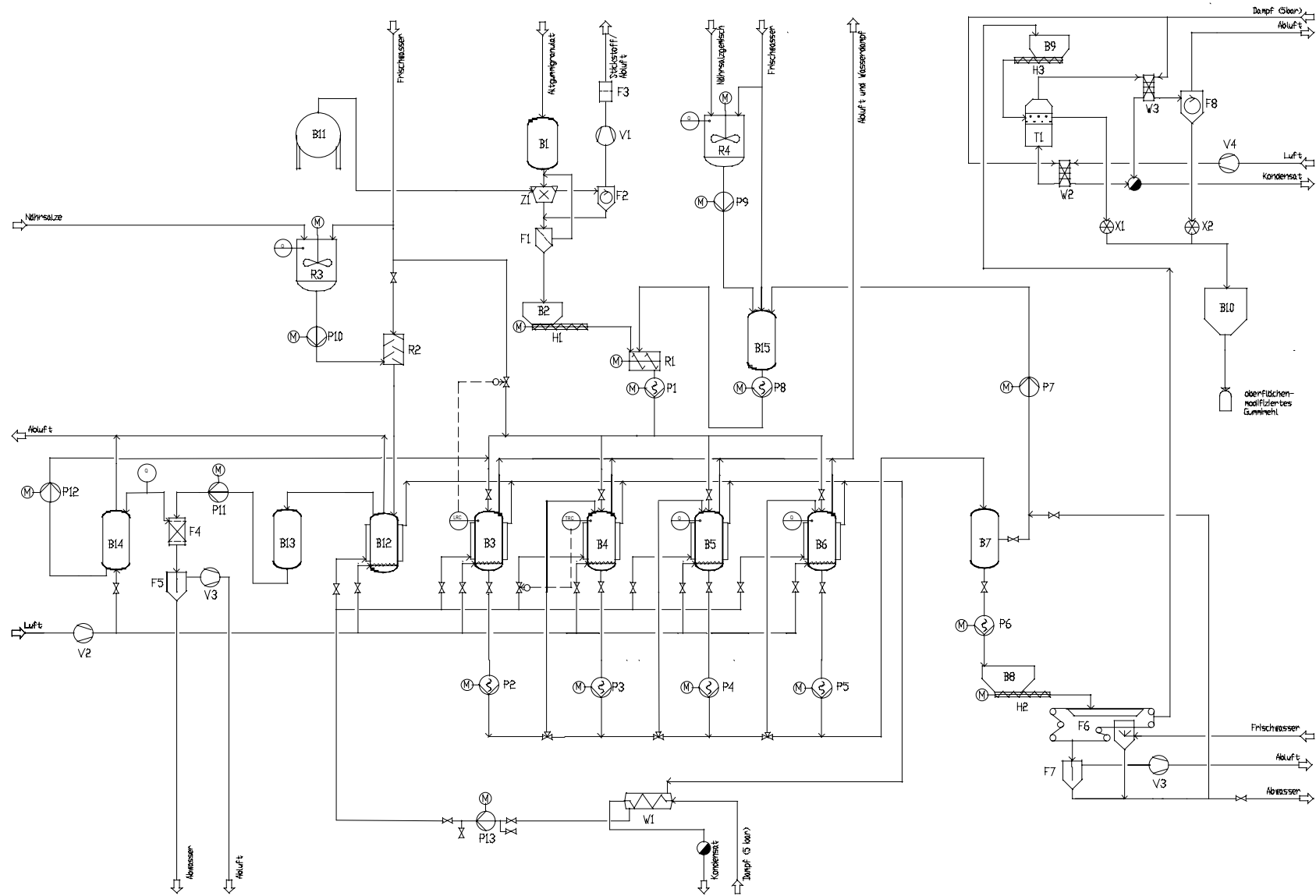


Bild 41: IR-Schema Mikrobiologische Oberflächenmodifizierung von Altgummimehl

Tabelle 7: Ausrüstungsliste zum IR-Schema

Position	Bezeichnung	Bemerkungen		Eingangsstrom	Abgangsstrom
B1	Gummigranulatsilo		für Schüttgut überdacht	01	01
B2	Gummimehlsilo		Behälter mit Bodenaustrag	05 / 02	06
B3	Bioreaktor	Volumen 1200 m3		11	12
B4	Bioreaktor	Volumen 1200 m3		11	12
B5	Bioreaktor	Volumen 1200 m3		11	12
B6	Bioreaktor	Volumen 1200 m3		11	12
B7	Sedimentationsbehälter	Volumen 900 m3		12	13 / 19
B8	Silo für Gummimehlbrei	Volumen 450 m3	Behälter mit Bodenaustrag	13	13
B9	Silo für Gummimehlbrei	Volumen 250 m3	Behälter mit Bodenaustrag	15	15
B10	Gummimehlsilo			17	18
B11	Behälter für Flüssigstickstoff				03
B12	Bioreaktor für Anzucht	Volumen 500 m3		27	28
B13	Zwischenspeicher	Volumen 250 m3		28	28
B14	Zwischenspeicher	Volumen 20 m3	mit bodenseitiger Belüftung	29	29
B15	Zwischenspeicher	Volumen 1000 m3		19 / 21 / 09 / 22	10
R1	Mischer		zum Mischen von Fest-Flüssig-Systemen	06 / 10	11
R2	Mischer		kontinuierliche Mischstrecke	24 / 26	27
R3	Rührbehälter	Volumen 80 m3	Lösen des Nährsalzgemisches II in 12-facher Endkonzentration	23 / 25	26
R4	Rührbehälter	Volumen 50 m3	Lösen des Nährsalzgemisches I in 12-facher Endkonzentration	07 / 08	09
F1	Sieb			01	04 / 05
F2	Zyklonabscheider				
F3	Luftfilter				
F4	Ultrafilter		zum Aufkonzentrieren der Mikroorganismensuspension (100 fach)	28	29 / 33
F5	Flüssigkeitsabscheider			33	33
F6	Vakuumbandfilter		mit Wascheinrichtung	13	15 / 20 / 21
F7	Flüssigkeitsabscheider				20 / 21
F8	Zyklonabscheider			17	17
H1	Schneckenförderer			06	

Fortsetzung Tabelle 7: Ausrüstungsliste zum IR-Schema

Position	Bezeichnung	Bemerkungen		Eingangsstrom	Abgangsstrom
H2	Schneckenförderer			13	
H3	Schneckenförderer			16	
P1	Dickstoffpumpe			11	
P2	Dickstoffpumpe			11	
P3	Dickstoffpumpe			11	
P4	Dickstoffpumpe			11	
P5	Dickstoffpumpe			11	
P6	Dickstoffpumpe			13	
P7	Flüssigkeitspumpe			19 / 21	
P8	Flüssigkeitspumpe			10	
P9	Flüssigkeitspumpe			09	
P10	Flüssigkeitspumpe			26	
P11	Flüssigkeitspumpe			28	
P12	Flüssigkeitspumpe			29	
P13	Flüssigkeitspumpe				
T1	Wirbelschichttrockner			16	17
V1	Exhauster				
V2	Kompressor			31	
V3	Vakuumpumpe				
V4	Kompressor				
V5	Exhauster				
W1	Warmwassererzeuger				
W2	Plattenwärmeübertrager				
X1	Zellradschleuse				
X2	Zellradschleuse				
Z1	Feinmühle			01 / 03 / 04	

