

„Voruntersuchungen zu Materialeigenschaften von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturfasermaterialien für die Herstellung einer Ionenaustausch-Filterpatrone“

Nicole Pausch, Bernhard Gemende, Hardy Müller, Michael Veit,
Jörg Hofmann, Ute Freier, Katja König, Matthias Leiker

1 Problemstellung und Gegenstand des Vorhabens

Da die Zusammensetzung von Wasserinhaltsstoffen häufig sehr komplex ist, stellt dementsprechend auch die Wasseraufbereitung ein vielschichtiges Problem dar. Dabei sind sowohl die Entfernung von partikulären (Schwebstoffen, Fällprodukten) als auch von gelösten Stoffen (Schwermetallen, Härtebildnern) von großer Bedeutung. Konventionell wird für die Reinigung derartig verunreinigter Wässer eine Reihe von biologischen, chemischen bzw. physikalischen Abwasserbehandlungsschritten angewandt, die in mehreren Verfahrensstufen (z. B. Partikelfiltration, Ionenaustausch) nacheinander technisch umgesetzt werden. Dies trifft gleichermaßen bzw. aufgrund von strengeren gesetzlichen Grenzwerten mit noch höherem, technischen Anspruch auch auf die Trinkwasseraufbereitung zu. Im Gegensatz zur Wasserbehandlung bei großen Industriebetrieben bzw. für die flächendeckende Trinkwasserbereitstellung ist dieser hohe technische Aufwand bei kleineren, insbesondere bei dezentralen oder zeitlich begrenzten Anwendungen, nicht immer gerechtfertigt und auch wirtschaftlich nicht rentabel.

Ziel eines durch die AiF geförderten Kooperationsprojektes ist deshalb die Entwicklung einer Filterpatrone aus Naturfasermaterialien, die eine alternative Möglichkeit für eine kompakte Wasseraufbereitung bietet, da sie gleichzeitig über eine Filterfunktion für Feststoffpartikel und eine Ionenaustauschfunktion für gelöste Metall-Ionen verfügt. Durch die Verwendung von Naturfasern und die Kombination verschiedener Verfahrensstufen in einer kompakt ausgeführten Trenneinheit reduzieren sich die Investitions- und Wartungskosten beträchtlich (z. B. Gehäuse-, Rohrleitungsaufwand, aber auch Chemikalienverbrauch bei der Regenerierung). Von Vorteil ist ebenfalls die problemlose Entsorgung der Patronen durch Verbrennung oder bei geringer Beladung an Schwermetallen auch durch Kompostierung.

Da bis auf wenige Ausnahmen, wie z. B. Seegras, die meisten Naturstoffe nur über ein geringes Bindungsvermögen gegenüber Schwermetallen verfügen, werden in diesem Vorhaben die Naturfasermaterialien durch Phosphorylierung, eine Veresterung der freien OH-Gruppen im Cellulosemolekül, chemisch modifiziert. Damit werden ionenaustauschaktive Gruppen in die Faser-Struktur eingebaut und die Schwermetallbindungskapazität entscheidend erhöht. Auf den bisherigen Kenntnissen zur Phosphorylierung [5] aufbauend, ist eine Hauptaufgabe des Projektes, das Herstellungsverfahren unter Nutzung der Mikrowellentechnik speziell für die Behandlung von Naturfasergarnen, ggf. auch bereits zu schmalen Bändern (z. B. Geweben, Gestriicken, Vliesen) verarbeitet, zu optimieren. Ein weiterer wesentlicher Aufgabenschwerpunkt ist dann die Konfektionierung der chemisch modifizierten Naturfasergarne bzw. -bänder zu einer kompakten Filterpatrone. Da für diesen Entwicklungsprozess neben der chemischen Modifizierbarkeit der Naturfasermaterialien im Wesentlichen die Reißfestigkeit als Leistungsmerkmal für die Faden-Stabilität und somit für die Festlegung der Ausführungsform, z. B. als Garnwickel mit oder ohne Einarbeitung von nicht funktionalisierten Stützfäden, entscheidend ist, werden in den nachfolgenden Ausführungen die Ergebnisse erster entsprechender Untersuchungen vorgestellt.

2 Material und Methoden

2.1 Übersicht und Eigenschaften der untersuchten Naturfasermaterialien

Die DIN 60001 Teil 1 [1] definiert und gliedert die Gesamtheit der Naturfasern nach ihrer Herkunft bzw. stofflichen Beschaffenheit in pflanzliche, tierische und mineralische Fasern, wobei letztere aufgrund ihres nicht regenerativen Vorkommens für dieses Projekt keinerlei Relevanz besitzen. Da sich bereits bei ersten Vorversuchen die tierischen Fasermaterialien für die chemische Modifizierung aufgrund ihrer keratinhaltigen Struktur nur bedingt als geeignet erwiesen haben, konzentrieren sich die nachfolgenden Ausführungen auf

die pflanzlichen Naturfasern, deren wichtigste Vertreter mit ihren wesentlichen Eigenschaften in der Tabelle 1 im Überblick zusammengefasst sind. Bei einem Vergleich der Tabellenwerte mit anderen Literaturquellen begründen sich Abweichungen in der natürlichen Schwankungsbreite, die je nach Anbauggebiet (u. a. Bodenbeschaffenheit, klimatische Bedingungen) und Verarbeitungszustand (Erntezeit, Röstegrad) variieren.

Tab. 1: Vergleichende Übersicht über Eigenschaften der untersuchten Naturfasermaterialien ([2], [3], [4])

| Naturfaser | Samenfaser | Bast- bzw. Stängelfasern | | | Hart-, Blatt- bzw. Fruchtfasern | | |
|---|------------|--------------------------|--------|---------|---------------------------------|--------|-------|
| | Baumwolle | Hanf | Flachs | Jute | Sisal | Manila | Kokos |
| Chemische Zusammensetzung bei 10 % Feuchtigkeit | | | | | | | |
| Cellulose [%] | 82,7 | 67,0 | 64,1 | 64,4 | 65,8 | 63,2 | 38,2 |
| Hemicellulose [%] | 5,7 | 16,1 | 16,7 | 12,0 | 12,0 | 19,6 | 0,2 |
| Pektin [%] | | 0,8 | 1,8 | 0,2 | 0,8 | 0,5 | 2,9 |
| Lignin [%] | 0,0 | 3,3 | 2,0 | 11,8 | 9,9 | 5,1 | 43,2 |
| Sonstige [%] | 1,6 | 2,8 | 5,4 | 1,6 | 1,5 | 1,6 | 5,5 |
| Textile Eigenschaften | | | | | | | |
| Zugfestigkeit [cN/tex] | 30 | 35-70 | 40-60 | 30-34 | 40-50 | 45-70 | 17 |
| Dehnung trocken [%] | 4 | 1-4 | 1,5-4 | 1,5-2,5 | 2-4 | 2-2,5 | 24 |

Auf den bisherigen Kenntnissen zum Phosphorylierungsprozess aufbauend, wurde mit dem optimierten Ausgangsstoff-Mengenverhältnis (10 g Rohmaterial, 15,6 g Harnstoff, 7,36 g 85%ige Phosphorsäure, 14 ml deionisiertes Wasser) und den technischen Verfahrensparametern nach konventionellem Verfahren: Reaktionstemperatur 170 °C, Reaktionszeit 2 Stunden im Konvektions-Trockenschrank (bzw. nach dem Mikrowellenverfahren: Reaktionstemperatur 160 °C, Reaktionszeit 5 min, Leistung 250 W), auch die Phosphorylierung an den verschiedenen Naturfasermaterialien erprobt. [5]

Bei den Untersuchungen zum Phosphorylierungsgrad wurde als interne Bezeichnung das o. g. optimierte Stoffmengenverhältnis der Ausgangsstoffe als 100 % Ansatz definiert. Bei geringeren Phosphorylierungsgraden erfolgte eine entsprechende Anpassung der Zusammensetzung, z. B. beim 50 % Ansatz wurden die Stoffmengen halbiert, beim 25 % Ansatz geviertelt.

2.2 Versuchsdurchführung und angewandte Untersuchungsmethoden

→ Bestimmung der Ionenaustauschkapazität im diskontinuierlichen Beladungsverfahren mit Modelllösung

Bei den diskontinuierlichen Beladungsversuchen wurde eine definierte Menge Hanffasergarn, ca. 100 mg (entsprechend mit dem durch thermogravimetrische Analyse ermittelten Trockensubstanzgehalt korrigiert) in einen 100 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und durch intensives Schütteln mit 50 ml der Modelllösung (vor Beladung: $c_0 = 0,01 \text{ mol Ni}^{2+}/\text{l}$) in Kontakt gebracht. Nach 3 Stunden erfolgte die Abtrennung der flüssigen Phase durch Filtration und die Bestimmung der Nickel-Restkonzentration mittels Atomabsorptionsspektroskopie nach DIN 38406 E 11 [6]. Aus der Differenz der Nickel-Konzentration vor und nach der Beladung kann die Ionenaustauschkapazität wie folgt berechnet werden:

$$IAK = \frac{(c_{\text{vor Beladung}} - c_{\text{nach Beladung}}) \cdot V_{\text{Lösung}}}{m_{\text{Hanffgarn}}}$$



Abb. 1: Diskontinuierliche Beladungsversuche

→ Ermittlung der Reißfestigkeit von Hanffasergarnen

Zur Ermittlung der Reißfestigkeit wurde eine Materialprüfmaschine Zwick Z100 der Firma Zwick & Roell verwendet. Dabei wurde die zu untersuchende Hanfgarnprobe (600 bis 1000 tex) zwischen zwei Einspannklemmen im Abstand von 20 cm befestigt und mit einer konstanten Verformungsgeschwindigkeit von 200 mm/min bis zum Bruch einachsrig auf Zug beansprucht. Bei den unbehandelten Hanffasergarnen wurde ein Kraftaufnehmer bis maximal 5 kN verwendet und mit einer Vorspannkraft von 0,02 cN/tex gearbeitet. Da bei den phosphorylierten Hanffasergarnen eine deutlich geringere Reißfestigkeit zu erwarten war, erfolgten diese Versuche mit einem empfindlicheren Kraftaufnehmer bis maximal 100 N und ohne Vorspannkraft. Die Zugkraft-Längenänderungs-Kurve wurde von jeder Messprobe in 6 Einzelmessungen bestimmt bzw. bei großer Streuung durch 4 weitere Versuche statistisch gesichert.

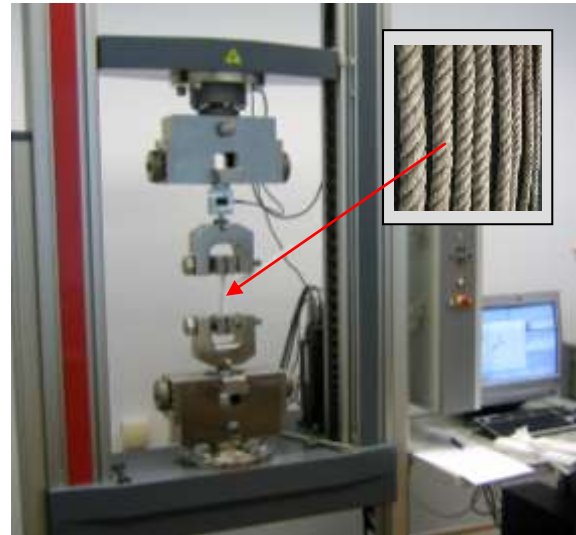


Abb. 2: Materialprüfmaschine Zwick Z100

3 Ergebnisse und Diskussion ausgewählter Versuche

3.1 Vergleich von Ionenaustauscheigenschaften verschiedener pflanzlicher Naturfasermaterialien

Im Rahmen des Projektes wurden die Ionenaustauscheigenschaften von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturfasermaterialien in diskontinuierlichen Beladungsversuchen getestet. Dabei wurde festgestellt, dass die Ionenaustauschkapazitäten der untersuchten unbehandelten Naturfasermaterialien $0,5 \text{ mmol}_{(\text{eq})}/\text{g TS}$ nicht überschreiten und diese demzufolge nur über ein geringes Bindungsvermögen gegenüber Kationen verfügen. Weiterhin wurde in den Versuchen nachgewiesen, dass sich die Ionenaustauschkapazität durch eine chemische Modifizierung, speziell Phosphorylierung, bei allen untersuchten Materialien signifikant erhöhte, aber die einzelnen Absolutbeträge stark variieren (Abb. 3). Insbesondere für die Vertreter der Bastfasern ergaben sich die größten Ionenaustauschkapazitäten, mit einem Maximalwert von $3,6 \text{ mmol}_{(\text{eq})}/\text{g TS}$ bei phosphorylierten Hanffasern. Zwei weitere Bastfaserarten, Kenaf und Ramie, werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch untersucht.

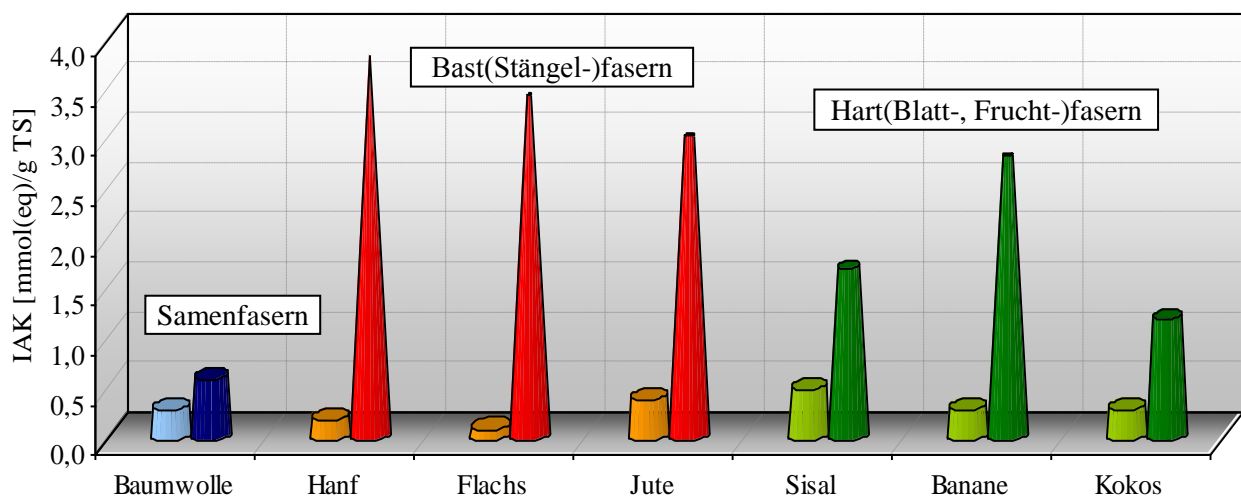


Abb. 3: Vergleich der Ionenaustauschkapazitäten verschiedener unbehandelter (jeweils links) und chemisch modifizierter Naturfasermaterialien (jeweils rechts)

Grundsätzlich ist zu vermuten, dass sich mit steigendem Cellulose-, ggf. auch Hemicellulose-Anteil in der Pflanzenfaser auch die Anzahl der mit Phosphorsäure veresterten OH-Gruppen erhöht und damit die größere

Bindungskapazität begründet. Ein aussagekräftiges Beispiel dafür sind die Kokosfasern, bei denen im Vergleich zu den Hanffasern sowohl der Cellulose-Anteil als auch die Ionenaustauschkapazität um mehr als ein Drittel geringer sind. Bei Materialien, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung jedoch nur geringfügig voneinander unterscheiden, ist eine Korrelation der Ionenaustauschkapazitäten mit den Tabellenwerten (Tab. 1) der Cellulosegehalte nicht zulässig, da diese bei Naturfasermaterialien zum einen aufgrund von verschiedenen Anbaugebieten (u. a. Bodenbeschaffenheit, Klima) und zum anderen auch durch den Verarbeitungszustand (z. B. Erntezeit, Röstegrad) einer natürlichen Schwankungsbreite unterliegen. Eine Ausnahme bei den Betrachtungen bilden die Baumwollfasern, die trotz ihres sehr hohen Cellulosegehaltes von mehr als 80 % nur eine Ionenaustauschkapazität von knapp 0,5 mmol_(eq)/g TS aufweisen. Als Ursache dafür werden Lyse-Erscheinungen vermutet, da aufgrund fehlender Lignin-Gerüstsubstanzen die Faserstruktur bei der Phosphorylierung durch hydrolysierende Bestandteile leichter angreifbar ist. Inwiefern der Ligningehalt eine chemische Modifizierung erst ermöglicht bzw. bei zu hohen Gehalten die Veresterung durch Benetzungsbarrieren behindern, ist noch ungeklärt.

Infolge der hohen Ionenaustauschkapazität, und zusätzlich durch die Anbaumöglichkeiten in der Region, wurde für weitere Untersuchungen die Verwendung der Hanffasermaterialien favorisiert.

3.2 Untersuchungen zur Reißfestigkeit von Hanfgarnen in Abhängigkeit von deren Phosphorylierungsgrad

Hauptziel bei der Entwicklung der Filterpatrone ist in erster Linie eine hohe Ionenaustauschkapazität gegenüber Schwermetallen und Härtebildnern. Dies erfordert eine möglichst hohe Anzahl von bindungsaktiven Gruppen, die im Wesentlichen durch den Phosphorylierungsgrad der Hanffasergarne bestimmt wird. In diesem Zusammenhang wurden die Auswirkungen der chemischen Modifizierung auf die textiltechnischen Eigenschaften genauer untersucht, wobei für die spätere Konfektionierung der Naturfasergarne (z. B. Wicklung oder Weiterverarbeitung zum Gewebe) insbesondere die Reißfestigkeit eine große Rolle spielt. Dabei ergab die Ermittlung des zugelastischen Verhaltens (Abb. 4) mit zunehmendem Phosphorylierungsgrad eine starke exponentielle Abnahme der Höchstzugkraft von ca. 130 N auf 20 N. In enger Beziehung dazu steht sehr wahrscheinlich auch die hohe Empfindlichkeit der Materialien gegenüber Knickbeanspruchung. Insbesondere bei Phosphorylierungsgraden größer 50 % reichte bereits ein Knick aus, um das Garn auseinander zu brechen, was die Vermutung einer Materialversprödung der Naturfasergarne bestätigen würde.

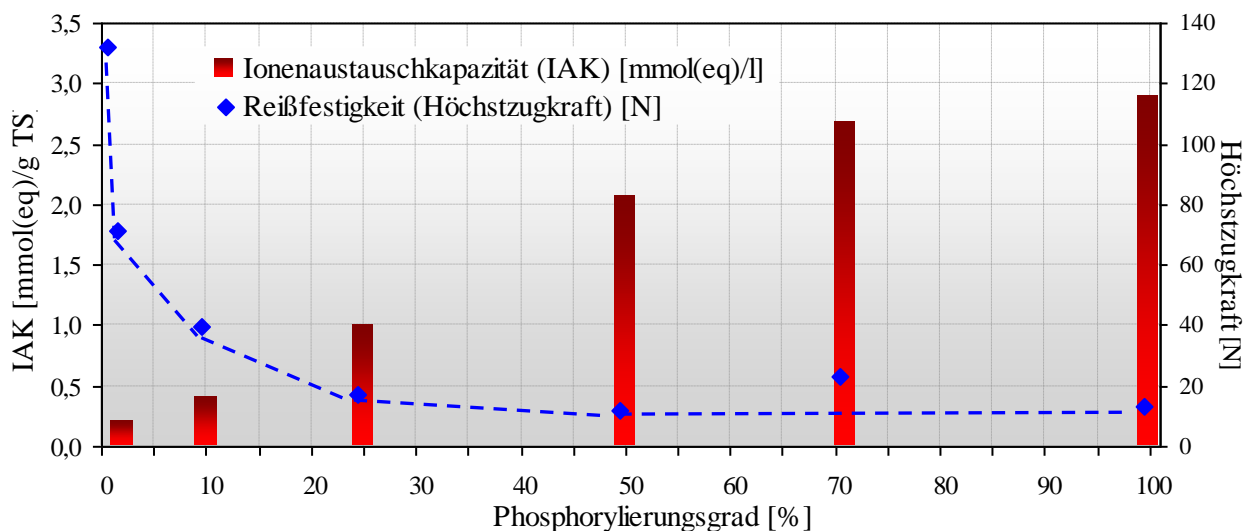


Abb. 4: Ionenaustauschkapazität (IAK) und Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Phosphorylierungsgrad

Da beim Phosphorylierungsprozess die zu veredelnden Naturfasermaterialien mit einer phosphorsäurehaltigen Lösung angemaischt und anschließend bei ca. 170 °C reaktiv umgesetzt werden, sind sie über einen längeren Zeitraum einem stark sauren Milieu ausgesetzt. Während der Veresterung polar kovalenter OH-Gruppen der Cellulosemoleküle können andere Bindungen, intramolekular und intermolekular, zusätzlich hydrolytischen Veränderungen unterliegen. Dies kann zum einen, im Falle der Aufspaltung von intramolekularen Bindungen, eine Verringerung des Polymerisationsgrades zur Folge haben. Zum anderen ist bei der

Hydrolyse intermolekularer Bindungen, vorwiegend Wasserstoffbrückenbindungen, mit einer zumindest teilweisen Zerstörung der kristallinen Bereiche (z. B. der parallel ausgerichteten Blatt- bzw. Stapelanordnungen der Cellulose-Molekülketten) und der übermolekularen Faserstruktur (z. B. über Komplexbindung verbundene Lignin- und Polyose-Struktureinheiten) zu rechnen. Letzteres wird anhand der nachfolgenden Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5) von unterschiedlich stark phosphorylierten Hanfgarnen sichtbar. Im Vergleich zu den unbehandelten Fasern (links) sind bei denen mit dem 100 % Ansatz phosphorylierten Fasern (rechts) deutliche Anzeichen der Zersetzung und ein Verkleben der Einzelfasern ggf. durch Zersetzungsprodukte erkennbar.

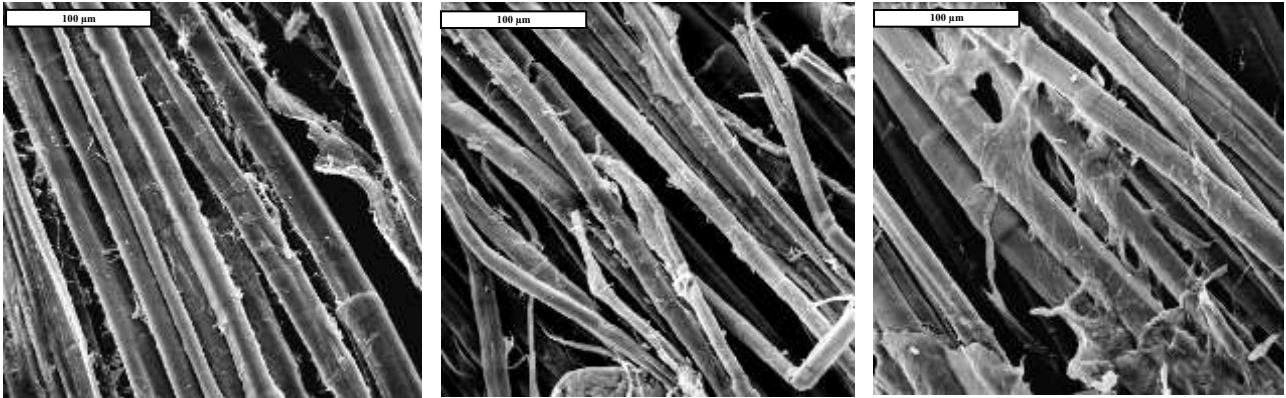


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von unbehandeltem (links), 50 % phosphoryliertem (Mitte) und 100 % phosphoryliertem (rechts) Hanffasergarn (ca. 650 tex) in 300-facher Vergrößerung

Da jedoch für einen wirtschaftlichen Erfolg der Filterpatrone eine möglichst hohe Ionenaustauschkapazität angestrebt wird und den Ergebnissen zufolge sich die Reißfestigkeit bereits bei einem Phosphorylierungsgrad von 25 % auf ein Fünftel reduziert hat, ist ein Kompromiss, den Phosphorylierungsgrad zu verringern, um die Reißfestigkeit der modifizierten Hanfgarne zu erhöhen, nicht sinnvoll. In aktuellen Untersuchungen wird gegenwärtig versucht, die Fadenstabilität z. B. über die Verkürzung von Anmisch- und Phosphorylierungszeit oder die Einarbeitung von Stützfäden zu verbessern. Ein ganz anderer Lösungsansatz, das Problem mit der Reißfestigkeit zu umgehen, ist die Filterpatrone vor der chemischen Modifizierung als Garnwickel zu konfektionieren.

4 Zusammenfassung

Vorgestellt wurden Untersuchungen zu Materialeigenschaften von unbehandelten und chemisch modifizierten Naturfasermaterialien für die Herstellung einer Ionenaustausch-Filterpatrone.

Erster Schwerpunkt war die Erprobung der chemischen Modifizierung bei verschiedenen pflanzlichen Naturfasermaterialien. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte für alle Materialien nachgewiesen werden, dass sich durch die Phosphorylierung die Anzahl der bindungsaktiven Ladungszentren und damit die Ionenaustauschkapazität für Kationen signifikant erhöht hat. Beim Vergleich der Absolutwerte erwiesen sich insbesondere die Vertreter der Bastfasern als geeignet. Mit $3,6 \text{ mmol}_{(\text{eq})}/\text{g TS}$ war die Ionenaustauschkapazität bei den phosphorylierten Hanffasern am größten, so dass innerhalb der Projektarbeit für weitere Untersuchungen vorwiegend Hanffasermaterialien eingesetzt werden.

Da speziell bei der Ausführungsform der Filterpatrone als Garnwickel besonders die Reißfestigkeit der Garne eine bedeutende Rolle spielt, erfolgte im zweiten Untersuchungsschwerpunkt die Ermittlung des zugelastischen Verhaltens in Abhängigkeit vom Phosphorylierungsgrad. Dabei stellte sich heraus, dass die Reißfestigkeit mit zunehmenden Phosphorylierungsgrad (also Derivatisierungsgrad der Cellulose-Ketten) sehr schnell abnimmt. Eine Reduzierung des Phosphorylierungsgrades zugunsten der Reißfestigkeit wäre jedoch nicht sinnvoll, da sich dadurch auch die Ionenaustauschkapazität verringern würde, diese aber einen entscheidenden Leistungsparameter für die Konkurrenzfähigkeit zu kommerziell erhältlichen Produkten darstellt. Aus diesem Grund wird gegenwärtig nach anderen Lösungswegen gesucht, das zugelastische Verhalten zu verbessern. Eine Möglichkeit ist ggf. die Verkürzung der Anmisch- bzw. Reaktionszeit beim Phosphorylie-

rungsprozess. Eine andere, weitaus elegantere Lösung wäre, die Konfektionierung der Hanfgarne zum Garnwickel vor der chemischen Modifizierung vorzunehmen.

5 Danksagung

Die mit dieser Publikation verbundenen Arbeiten erfolgen im Rahmen des durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) geförderten Projektes „Entwicklung einer Filterpatrone mit Ionenaustauscheigenschaften aus Naturfasern für die Entfernung von Schwermetallen und Härtebildnern aus wässrigen Medien“ (Förderkennzeichen KF 0266302 UL6). In diesem Zusammenhang bedanken wir uns vor allem bei der Projektbegleiterin Frau Dipl.-Chem. U. Liebing für die besondere Unterstützung, u. a. in der Anlaufphase des Vorhabens.

Für die Unterstützung bei den experimentellen Tätigkeiten möchten wir den MitarbeiterInnen der WHZ – namentlich Helga Stemmler, Kristina Maurer und Dirk Hildebrandt – danken.

6 Literatur

- [1] DIN 60001-1: Textile Faserstoffe, Teil 1, Naturfasern und Kurzzeichen, Mai 2001
- [2] Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W. (Hrsg.): Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Band 9, Cellulose in Butadien-Cytostatica, 4. Auflage, Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1975, ISBN 3-527-20009-5
- [3] Lewin M., Pearce EM. (Hrsg.): Handbook of Fiber and Technology, Vol. 1 V, Fiber Chemistry, Marcel Dekker New York/ Basel, 1985, ISBN 0-8247-7335-7
- [4] Schenek, A.: Naturfaser-Lexikon, Frankfurt am Main, Deutscher Fachbuchverlag, 2000, ISBN 3-87150-638-9
- [5] Hofmann, J.: Herstellung von leistungsfähigen Ionenaustauschern auf Basis nachwachsender Rohstoffe unter Einsatz von nichtklassischen Energien, Abschlussbericht zum Teilprojekt 1 (Förderkennzeichen SAB 6599/1024) des SAB-Projektes „Herstellung von Ionenaustauschern auf Basis nachwachsender Rohstoffe und deren Anwendung bei der Reinigung industrieller Abwässer“, Leipzig, 2004
- [6] DIN 38406-11: Kationen, Teil 11, Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie, Sept. 1991

7 Adressen der Autoren

Dipl.-Ing. (FH) Nicole Pausch, Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gemende, Prof. Dr. rer. nat. Hardy Müller, Prof. Dr. rer. nat. Michael Veit

Westfälische Hochschule Zwickau (FH), Postfach 201037, D-08012 Zwickau

Telefon: +49-375/536-1787 (1501); Fax: 1503; E-Mail: bernhard.gemende@fh-zwickau.de

Dr. rer. nat. Jörg Hofmann, Dipl.-Chem. Ute Freier, Dipl.-Chem. Katja König

Institut für Nichtklassische Chemie e. V. an der Universität Leipzig (INC), Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Tel.: 0341-235-2815, Fax: 0341-235-2701, E-Mail: hofmann@inc.uni-leipzig.de

Dr.-Ing. M. Leiker

Produktions- und Umweltservice GmbH (PUS), Industrie- und Gewerbegebiet Str. A, Nr. 8, 02991 Lauta

Tel.: 035722-94453, Fax: 035722-94454, E-Mail: RVS-PUS@t-online.de