BWBM 21103 Biomining BaWü (Laufzeit vom 01.07. bis 30.09.2021)

Forschungsberichtsblatt

Mangan-Fishing aus Maischen pflanzlicher Biomassen

Peter M. Kunz

vom 30.09.2021

Zuwendungsempfänger

Prof. Dr. Peter M. Kunz
Bio-Logik-Control
Am Oberen Luisenpark 2
68165 Mannheim

1 Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Ziel und Zielerreichung

Ziel war es, eine ökonomische und ökologische Bewertung der Potentiale des Mangan-Fishings mittels natürlicher Mangan-Chelatoren aus Maischen pflanzlicher Biomassen (zum Beispiel aus Zellstoffbrei in der Papier- und Zellstoff-Industrie), aber auch von Gärresten in Form einer Marktstudie abzuliefern.

Ergebnis der umfangreichen Recherchen ist, dass es für eine Marktstudie noch zu früh ist, weshalb eine Machbarkeitsstudie erarbeitet wurde.

Es waren folgende Arbeitspakete in dieser Potenzial-Studie vereinbart:

1. Ausarbeitung eines technisch praktikablen Verfahrens
 - Ist vorhanden (s. Abbildung 3.6 im Abschlussbericht)
2. Kostenermittlung Anlagentechnik + Biochemie/Betriebskosten
 - Ist erfolgt (siehe Tabelle 3.2 im Abschlussbericht)
3. Mengenermittlung der Gärreste + Pflanzen-Maischen
 - Ist erfolgt (siehe Abschnitt 1.3 des Abschlussberichtes)
4. Potenzial-Abschätzung Mangan-Gewinnung
 - Ist erfolgt (siehe Abschnitt 1.5 des Abschlussberichtes)
5. Ökologische Bewertung der EDTA-Substitution
 - Ist erfolgt (siehe Abschnitt 3.5 des Abschlussberichtes; insbesondere Abschnitt 3.5.2 zum EDTA, grundlegende Betrachtungen in Abschnitt 1.7)
6. Wirtschaftlichkeitsberechnungen
 - Wirtschaftlichkeitsberechnungen wurden nicht angestellt, weil die Kostenermittlung ergeben hat, dass für die Gewinnung von 50 g Mangan knapp 1 kg Magnetic-Beads bzw. 500 kg magnetische Strahlkugeln notwendig werden, die in der Herstellung eines Chelatoren-Komplexes mit spezifischen Mangan-komplexierenden Siderophoren 20.000 € bzw. 2,5 Mio. € im status nascendi kosten.
7. Konzept für die Errichtung einer Demonstrationsanlage (mit den noch ausstehenden Untersuchungsprogrammen zur Validierung)
 - Ist erfolgt (siehe Abschnitt 3.2 des Abschlussberichtes)
8. Erstellung der Marktstudie
 - Eine rund 130-seitige Studie ist erstellt.

Ökonomische Betrachtungen zum Mangan-Fishing

Die ursprünglich angedachten Wirtschaftlichkeitsberechnungen mussten entfallen, da ein realistischer Preis für Mangan nicht ermittelt werden konnte, da für eine robuste Anlagentechnik in der Praxis nur die in Abschnitt 3.3 des Abschlussberichtes beschriebenen Strahlkugeln in Betracht kommen. Die Herstellung von den MagnetTrägerChelatoren (MTC) auf Basis magnetischer Strahlkugeln wurde mit rund 5.700 € pro kg errechnet (s. Tab. 3-3 [Franzreb, 2021]). Allein für 500 kg „MTC Strahlkugeln“ entstehen Herstellkosten von rund 2,5 Mio €, um 50 g Mangan zu fischen. Die „MTC-Magnetic-Beads“ mit derselben Mangan-Gewinnungskapazität nehmen sich dem entgegen marginal aus: rund 20.000 €, um 50 g Mangan zu fischen. Die Magnetic-Beads können für feindisperse Pflanzenmaischnen mit Laboranlagen-Charakter Anwendung finden und sind sicherlich für die Pilot- respektive Demonstrationsanlage vorstellbar.

Ökologische Betrachtungen (insbesondere EDTA-Substitution)

Das Verfahren des Bio-Fishings ist in mehrerer Hinsichten ökologisch, wenn man die Ökologie als Lehre vom Haus (griechisch: oikos) bzw. der Hauswirtschaft versteht, auch wenn im Augenblick absehbar kein ökonomischer Vorteil gegenüber dem klassischen Mangan-Erzabbau besteht.

Da die magnetischen Trägermaterialien theoretisch unendlich wiederverwendet werden können und die Mangan-Gewinnung aus großen pumpfähigen Prozessströmen über eine Magnetabscheidung erfolgt, werden Chemikalien nur für die Rückgewinnung der MTC (respektive der Mangan-Abtrennung) und der Aktivierung der MTC verbraucht. In der Praxis werden aktive MTC allerdings zu einem gewissen Prozentsatz, den es zu ermitteln gilt, ständig nachproduziert werden müssen.

Das Verfahren des Bio-Fishings ist geeignet, selektiv bestimmte Substanzen aus Abfall- bzw. Abwasserströmen zu entnehmen, wenn es in der Natur dazu „Transporter“ gibt. Ausgangsüberlegung für das Mangan-Fishing war ja gewesen, dass Mangan vom die Pflanzen umgebenden Boden über die Wurzeln zu den Chloroplasten transportiert wird und es entsprechend in der Natur Mangan-Transporter geben muss. Für alle Spurenelemente (essentiellen Metalle) wird es diese geben, auch wenn bisher noch keine Nachforschungen dazu angestellt wurden. Das Prinzip des Bio-Fishings könnte ökologisch auch interessant werden, wenn es darum geht, enzymatisch auf bestimmte Substanzen einzuwirken, ohne sie aus dem Prozessstrom (respektive Abwasser) zu entfernen (man könnte das Prinzip dann als „Bio-U-Boot“ titulieren).

Bis auf den Bereich der Zellstoff-Produktion handelt es sich bei den hier näher vorgestellten Bereichen um Abfallströme. Für die Mangan-Gewinnung durch Bio-Fishing kommen im Wesentlichen die folgenden vier Bereiche in Betracht, wovon die ersten drei im Bericht ausführlich gewürdigt wurden.

1. Zellstoff-Produktion (Kochsäuren oder Ablaugen, eventuell Zellstoff-Auflauf)
2. Abfallströme aus der Phytopharmaka-Produktion
3. Gärreste (inklusive ausgefallter Klärschlämme) aus allen Arten von Biogas-Anlagen
4. Kommunales und industrielles Abwasser

Von diesen Bereichen soll hier im Forschungsberichtsblatt nur die Mangan-Gewinnung aus Abfallströmen der Phytopharmaka-Produktion angeführt werden:

In Abfällen der Phytopharmaka-Produktionen kommen zum Teil exorbitant hohe Mengen an Mangan vor. Allerdings sind die Abfallströme zum Teil so hoch eingengt, dass man

Lösemittel wie Aceton zum Verflüssigen ansetzen müsste, um das Mangan fischen zu können. Aus ökologischen Gründen verbietet sich das.

Bei kleineren Unternehmen, die mit der Wasserdampf-Destillation ihre ätherischen Öle extrahieren, liegen pumpfähige Pflanzenmaischnen vor, in die insbesondere die „MTC-Strahlkugeln“ gut eingebracht werden könnten.

Da die Phytopharmaka-Produktion den Gedanken im Hintergrund hat, Inhaltsstoffe von Pflanzen zu nutzen, liegt die Implementation des Bio-Fishing-Verfahrens in diesem Bereich geradezu auf der Hand.

Für eine Demonstrationsanlage mit Pilot-Charakter hat sich die Firma VÖGELE in Lauffen am Neckar angeboten, hier könnten die „MTC Magnetic-Beads von PerkinElmer“ zum Einsatz kommen.

2 Fortschritte für die Wissenschaft + Technik

Die vorliegende Machbarkeitsstudie hatte zur Aufgabe, verständlich darzustellen, wie man aus der Natur Ressourcen für die industrielle Produktion von Warengütern gewinnen kann. Im speziellen Segment des Bio-Mining im Rahmen der globaleren BioÖkonomie wurde hier das Bio-Fishing von Mangan aus Pflanzenmaischnen betrachtet.

So gut wie unbekannt – auch bei den Fachkollegen außerhalb derer, die sich mit der Photosynthese im Detail befassen – ist das natürliche Vorkommen von Mangan in allen grünen Pflanzen. Überall – auch im Reich der Archaeen, speziell aber der Cyanobakterien, die als erste Organismengruppe über frühe Photosynthese-Mechanismen verfügen – ist Mangan an der Freisetzung des Sauerstoffs mit nicht gar wenigen Mn-Atomen beteiligt. Im Abschnitt 1.1 sind die Orte des Vorkommens von Mangan in der unbelebten und belebten Natur zusammengetragen. Nicht nur in den Chloroplasten ist Mangan anzutreffen: auch in den Wurzeln und den Stängeln bzw. im Holzstamm finden sich Mangane und Mangantransporter, da das Mangan aus dem Boden hin zu den Blättern respektive Nadeln transportiert werden muss.

Alle Pflanzen verfügen über Mangan, allerdings in unterschiedlich hohen Konzentrationen. Es war Aufgabe dieser Machbarkeitsstudie zusammenzustellen, wo besonders viel Mangan anzutreffen ist (Abschnitt 1.3). In Abschnitt 1.5 ist zusammengestellt, welche Pflanzen bzw. Pflanzenteile für das Bio-Fishing von Mangan besonders in Betracht kommen (in gewissem Sinn sind Klärschlämme aus kommunalen Kläranlagen auch Pflanzenmaischnen, da aus den menschlichen Fäces „Ballaststoffe“ also Pflanzenfasern im Abwasser landen, die in konventionellen Abwasserreinigungsanlagen nicht abgebaut werden):

aus der Phytopharmaka-Produktion (alphabetisch)

- ✧ Eukalyptus-Blätter: 13.000 ppm Mn bezogen auf TM
- ✧ Ginkgo-Extraktabfall: keine Konzentrationsangaben ermittelbar
- ✧ Kiefer-Nadeln: 11.000 ppm Mn bezogen auf TM
- ✧ Knöterich: 8.300 ppm Mn bezogen auf TM
- ✧ Myrte (aus *Gossia bidwillii* oder ähnlichen Myrtaceae): 26.000 ppm Mn bezogen auf TM

aus der Zellstoff-Produktion (im Verlauf des Prozesses)

- ✧ Kochsäure: 40 ppm Mn bezogen auf TS
- ✧ Ablauge BSW: 10 ppm Mn bezogen auf TS
- ✧ Abwasserzulauf Biologie: 500 ppm Mn bezogen auf TS
- ✧ Bio-Schlamm: 220 ppm Mn bezogen auf TS

aus Gärrückständen + kommunalem Klärschlamm

- ✧ Mais-Silage: 60 ppm Mn bezogen auf TM
- ✧ Gärreste Energieanlagen: 400 ppm Mn bezogen auf TS
- ✧ Klärschlamm (kommunal): 400 ppm Mn bezogen auf TS

Bei der Phytopharmaka-Produktion handelt es sich ausschließlich um Pflanzenabfälle nach der Produktion, was besonderen Charme dahingehend hat, dass zunächst konventionell ätherische Öle oder andere Pflanzenwirkstoffe extrahiert werden und nun auch Spurenelemente „extrahiert“ werden könnten.

Beim Bio-Fishing geht es im Prinzip auch um eine „Extraktion“, also um ein „Herausziehen“ eines Elements (hier: Mangan) aus einem Pflanzenbrei respektive einer Pflanzenmaische, wobei das Extrahieren über einen natürlichen „Angelhaken“ läuft, der an einen magnetischen Träger gekoppelt ist, der über einen Magnetabscheider extrahiert/herausgezogen wird. Der „Angelhaken“ beim Bio-Fishing weist eine Besonderheit auf: sie ist spezifisch auf das jeweilige Element ausgerichtet. Bekanntermaßen sind zum Beispiel Enzyme Substrat- und wirkungsspezifisch, das heißt, dass nur bestimmte Substrate einen Stoffwechsel erfahren und das in immer derselben Weise. Für die Mangan-Chelatoren gilt dies in fast dergleichen Weise: da die Eisen-Komplexierung eine wichtige Vorstufe für den später aeroben Stoffwechsel aus den später aus den Archaeen hervorgegangenen Bakterien gewesen ist, nutzten die Cyanobakterien die Eisen-Chelatoren auch als Mangan-Chelatoren (siehe Abschnitt 1.4). Ein glücklicher Zufall für diese Machbarkeitsstudie ist, dass das für die biologische Entrostung des Verfassers etablierte Siderophor Desferrioxamin E die höchsten Mangan-Bindungskräfte aufweist (im Vergleich mit allen bisher untersuchten Siderophoren bzw. dem Mangan-Transporter PrtA: siehe Abschnitt 1.7).

Neben Mangan (und Eisen) kann das Bio-Fishing-Prinzip auch auf andere Spurenelemente oder Substanzen Anwendung finden, die mit natürlichen selektiven Bindungssystemen korrespondieren.

Eine Perspektive des Bio-Fishings könnte auch werden, in Prozesslösungen „Bio-U-Boote“ zu schicken, um bestimmte Moleküle enzymatisch zu verändern, ohne diese aus den jeweiligen Lösungen oder Suspensionen entfernen zu müssen.

Im Kapitel 2 sind die Verfahren, allen voran die Zellstoff-Produktion, im Detail dargestellt, um zu erläutern wo und wie im Einzelnen das Bio-Fishing-Verfahren etabliert werden könnte. Ganz wesentlich hierfür sind die jeweiligen Prozessparameter wie Konsistenz, pH-Wert und Temperatur. Darauf aufbauend kann, sofern es zu einer Fortsetzung des Projektes mit dem Bau einer Pilot-/Demonstrationsanlage kommt, eine Detailplanung erfolgen.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass in der Phytopharmaka-Produktion, speziell bei Firma VÖGELE in Lauffen am Neckar, eine Pilot-/Demonstrationsanlage eingerichtet werden könnte (Details hierzu im Abschnitt 2.4.4).

Wie bereits oben ausgeführt, ist nach derzeitigem technologischem Stand aus praktischen Gründen die Mangan-Gewinnung aus Pflanzenmaischnen technisch-wirtschaftlich nicht darstellbar: als magnetische Trägermaterialien kommen für den rauen Alltag nur die Strahlkugeln in Betracht. Auf diese müssen dann die Chelatoren (im vorliegenden Fall dürften es die bereits gut beschriebenen + wirtschaftlich gut etablierten Desferrioxamine E DFOE sein) auf die Träger immobilisiert werden. Um 1 g Mangan zu fischen, benötigt man derzeit im jetzigen Entwicklungsstand rund 20 kg Strahlkugeln – 1 kg Strahlkugeln mit immobilisierten DFOE kostet überschlägig 5.700 € (s. Abschnitt 3.3.4). Für eine Pilot-/Demonstrationsanlage könnte man die Magnetic-Beads verwenden: 1 kg davon könnten 50 g Mangan fischen zu

Kosten von 20.000 t€. Wohlgedenkt werden die MTC immer wieder verwendet werden (mit einem entsprechend kalkulierten „Verschleiß“).

3 Nutzen

Während die ökonomische Seite derzeit noch irrelevant ist, sind die ökologischen Aspekte des Bio-Fishings sehr attraktiv, weshalb die Ausführungen dazu hier nochmals wiedergegeben werden sollen:

Mangan-Gewinnung aus gereinigtem Abwasser

Am Beispiel Abwasser lässt sich der Einsatz des Bio-Fishing-Verfahrens am einfachsten erläutern: entsprechend der gewünschten Mangan-Masse, die auf diese Weise gewonnen werden soll, wird ein entsprechend großer Abwasserstrom vor der Ableitung in den Vorfluter der Bio-Fishing-Anlage zugeführt und in ihr von Mangan gereinigt.

Inwieweit dem gereinigten Abwasser weitere Spurenelemente/ Metalle auf diese Weise entnommen werden können, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

In industriellen Abwasserreinigungsanlagen – insbesondere der Zellstoff- bzw. Papierproduktion bietet sich das Bio-Fishing nachgerade an.

Ein ökologischer Nachteil auf die Gewässer ist nicht zu erwarten; eher ein Vorteil für die Erhaltung oligotropher Gewässer, da eine Verminderung des Mangan-Massenstroms die Eutrophierung durch Algen und pflanzliches Plankton vermindern kann.

Wenn durch Abwassereinleitungen Badeseen von Cyanobakterien kontaminiert werden, könnte die Mangan-Entnahme nach der Bio-Fishing-Methode ein ökologischer Ansatz gegen Cyanobakterien-Toxine sein und das Baden in solchen Seen kurzfristig wieder möglich machen. Die Mangan-Gewinnung würde hier allerdings nicht im Vordergrund stehen.

Mangan-Gewinnung bei der Zellstoff-Produktion

Wie oben ausgeführt sind die Stoffströme „Kochsäure“ und „Ablauge“ für die Mangan-Gewinnung interessant. Aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Feststoff-Anteile sind sie wie „Abwasser“ nach Abschnitt 3.5.1 anzusehen.

Der besondere Vorteil der Mangan-Gewinnung aus den Kreislaufprozessen der Zellstoff-Produktion liegt darin, dass das Mangan aus den EDTA-Komplexen freigesetzt wird, so dass das EDTA vor dem Bleichen „regeneriert“ wird und nichtmehr so viel „frisches“ EDTA zugesetzt werden muss.

Die Einsatzmenge EDTA Handelsware liegt zwischen 0,5 kg /t Zellstoff und geht bis zu 1 in einigen Fällen auch 1,5 kg/t Zellstoff hoch (bei Kosten zwischen 650 und 750 €/t Handelsware; [Reinhard, 2021]) wäre eine Verminderung der Einsatzmenge an EDTA auch ein ökonomischer Vorteil: Wenn man von rund 1,7 Mio t Zellstoff pro Jahr [Reinhard, 2021] ausgeht und im Durchschnitt von einer Einsparung von 50 % bei einer angenommenen Verbrauchsmenge von 1 kg EDTA pro Tonne Zellstoff ausgeht, könnten 850 Tonnen EDTA pro Jahr eingespart werden (bei 700 €/t EDTA immerhin rund 600.000 €/a).

Der ökologische Vorteil der EDTA-Verminderung lässt sich ohne weitergehende Untersuchungen nicht beziffern, der ökonomische wird vorläufig das Verfahren auch nicht in die Zone bringen, in der Unternehmen der Zellstoff-Produktion ernsthaft über den Einsatz des Bio-Fishings nachdenken werden.

Mangan-Gewinnung aus Abfallströmen der Phytopharmaka-Produktion

In Abfällen der Phytopharmaka-Produktionen kommen zum Teil exorbitant hohe Mengen an Mangan vor. Allerdings sind die Abfallströme zum Teil so hoch eingengt, dass man Lösemittel wie Aceton zum Verflüssigen ansetzen müsste, um das Mangan fischen zu können. Aus ökologischen Gründen verbietet sich das.

Bei kleineren Unternehmen, die mit der Wasserdampf-Destillation ihre ätherischen Öle extrahieren, liegen pumpfähige Pflanzenmaischnen vor, in die insbesondere die „MTC-Strahlkugeln“ gut eingebracht werden könnten.

Da die Phytopharmaka-Produktion den Gedanken im Hintergrund hat, Inhaltsstoffe von Pflanzen zu nutzen, liegt die Implementation des Bio-Fishing-Verfahrens in diesem Bereich geradezu auf der Hand.

Mangan-Gewinnung aus Gärresten

Zur Steigerung der Biogas- und Raum-Zeit-Ausbeuten werden dem zu vergärenden Substrat bzw. den auszufaulenden Gällen und Schlämmen Spurenelemente-Lösungen zugesetzt, die mit den Gärresten verloren gehen. Mit dem Bio-Fishing-Verfahren können zumindest ein Teil davon zurückgewonnen werden.

Die Aufreinigung des Mangans vom Eisen (und ggf. weiterer Spurenelemente) kann entfallen, damit wird das Bio-Fishing-Verfahren in dieser Anwendung „chemikalienfrei“ (abgesehen von der Herstellung der MTC).

4 Konzept

Das Prinzip des Bio-Fishings mit der Idee aus der Natur zu lernen, wie man hoch-selektive oder zumindest sehr selektive biologische Komponenten nutzen kann, um in Suspensionen bestimmte ökologische Effekte zu erzielen, verdient eine breitere Sicht: beispielsweise könnten enzymatische Reaktionen in wässrigen Suspensionen (wie einem problematischen Abwasser) eingeleitet werden, wobei die immobilisierten Reaktanden, weil z.B. die Enzyme sehr teuer sind, auf verhältnismäßig einfache Weise über Magnetabscheider wieder aus den Suspensionen entfernt werden.

In Fragestellungen des Bio-Minings kommt mit diesem Verfahrensprinzip die Selektivität zum Ausdruck – vielleicht in Kombination zu Entwicklungen anderer Forschergruppen, die über Mikroorganismen und deren negativen Oberflächenladungen unspezifischer zum Beispiel seltene Erden aufsammeln, die dann nach dem Bio-Fishing-Prinzip selektiv sortiert werden können.

Im Rahmen des Mangan-Fishings würde es sich anbieten, eine Demonstrationsanlage als Pilot bei der Firma VÖGELE in Lauffen am Neckar zu installieren. Hierfür ist mit Anlagenkosten von rund 150.000 € zu rechnen. In der Pilotanlage könnten die Magnetic-Beads Verwendung finden, zu denen bereits Labor-Erfahrungen mit DFOE gemacht wurden.