

# Nutzbarmachung von Phosphor aus Roggenkleie - Prozessentwicklung und -bewertung

Natalie Mayer





**Nutzbarmachung von Phosphor  
aus Roggenkleie -  
Prozessentwicklung und -bewertung**

Vom Promotionsausschuss der Technischen Universität Hamburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation (Monografie)

von

Natalie Mayer

aus

Augsburg

2024

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Martin Kaltschmitt

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Liese

Tag der mündlichen Prüfung:

08.11.2024

Prüfungsvorsitz:

Prof. Dr. Alexander Penn

<https://orcid.org/0000-0003-0088-4988>

<https://doi.org/10.15480/882.13866>

Creative Commons Lizenzvertrag

Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (CC BY 4.0). Das bedeutet, dass er vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden. Die genaue Formulierung der Lizenz kann unter <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de> aufgerufen werden.

## Danksagung.

Ich möchte mich bei allen Menschen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Ein herzliches Dankeschön gilt meiner Familie, meinem Freundeskreis und meinen Kolleginnen und Kollegen für ihre unermüdliche Unterstützung!

Mein besonderer Dank geht an meinen Betreuer Martin Kaltschmitt für die konstruktiven Diskussionsrunden, die mich nicht nur fachlich, sondern auch persönlich weitergebracht und mich stets gefordert und gefördert haben. Dank dir ging der Blick immer noch über den Tellerrand hinaus! Ebenso danke ich Andreas Liese herzlich für die Prüfung und Begutachtung meiner Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe danke ich für den wertvollen fachlichen Austausch, die Unterstützung bei der ein oder anderen Herausforderung und die zahlreichen gemeinsamen Diskussionen. Das gesamte Institut hat mit Impulsen von außen und vor allem der unglaublich guten kollegialen Stimmung dazu beigetragen, meine Arbeitsjahre unvergesslich zu machen! Vielen Dank auch an alle Studierende, die im Rahmen von Abschlussarbeiten an dem Projekt mitgewirkt und so die Forschung vorangetrieben haben.

Außerdem geht mein Dank an meine Familie, die mich immer unterstützt hat und mich vor allem immer meinen eigenen Weg gehen ließ! Last but not least bin ich unendlich dankbar für meine wunderbaren Freunde, die stets an mich geglaubt und mir Rückhalt gegeben und die immer ein offenes Ohr für mich und aufmunternde Worte auf Lager hatten. Danke, dass ihr immer an meiner Seite seid!





## **Kurzzusammenfassung.**

Phosphor (P) ist ein essentieller Nährstoff für jegliche Art von Leben und daher u. a. für die Landwirtschaft unverzichtbar; deshalb machen vor allem Düngemittel mit 90 % der P-Importmenge Deutschlands den Hauptteil der Nutzung aus. Da die Vorkommen an mineralischem P limitiert und nicht erneuerbar sind, ist für eine langfristige P-Verfügbarkeit ein nachhaltiges Management nötig. Große P-Verluste treten dabei vor allem über die Ausschwemmung in Oberflächengewässer auf. Dies liegt daran, dass organischer P, der beispielsweise in Getreidefuttermitteln vorkommt, nicht als Nährstoff von monogastrischen Nutztieren resorbiert werden kann und daher zum Großteil wieder ausgeschieden wird. Nach einer Ausbringung der Gülle als Wirtschaftsdünger wird dieser organische P in Oberflächengewässer ausgeschwemmt und erhöht dort potentiell das Eutrophierungsrisiko. Ziel eines nachhaltigen P-Management muss es daher sein, P möglichst geschlossen zu zirkulieren und somit auch organisch gebundenen P effizient nutzbar zu machen. So kann eine Landwirtschaft mit hoher Flächenproduktivität und damit eine ausreichende Nahrungsmittelversorgung gesichert und gleichzeitig der Eutrophierung als Folge der vermehrten P-Ausbringung in die Umwelt vorgebeugt werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt eine Option auf, mit der der in Roggenkleie organisch als Phytat gebundene P verfügbar gemacht und effizient genutzt werden kann. Bei dem dargestellten Lösungsansatz handelt es sich um einen dreistufigen Prozess, mit dem Phytat-P aus der Roggenkleie in nutzbarer Form als mineralisches Phosphat-Salz zurückzugewonnen werden kann, während der verbleibende Rest der Kleie weiterhin als Futtermittel verfügbar bleibt. Dazu erfolgt eine saure Extraktion des Phytats aus der Kleie, anschließend eine Freisetzung des Phosphats aus der Phytat-Bindung mittels einer thermischen Hydrolyse und abschließend eine Fällung als Magnesiumphosphat. Die Gesamtausbeute an nutzbar gemachtem P im Prozess beträgt (im Labor) 93 %. Als Produkt wird ein Präzipitat mit einem P-Gehalt von ca. 11 Gew.-% gewonnen, das für unterschiedliche Anwendungen genutzt werden kann.

Aufbauend auf den Laborergebnissen zeigt eine theoretische Prozess-Skalierung, dass eine groß-technische Durchführung möglich wäre. Kosten fallen dafür primär für den Einsatz der Chemikalien zur Extraktion und zur Fällung sowie die benötigte elektrische Energie an; insgesamt ergeben sich daraus Produktgestehungskosten von 34,4 € kg<sup>-1</sup>. Dieser Wert ist hinsichtlich Abweichungen innerhalb der größten Kostenpositionen sowie der überschlägig abgeschätzten Investitionskosten relativ robust. Für eine wirtschaftliche Umsetzung dieses Prozesses sind diese Produktgestehungskosten jedoch zu hoch, d. h. es sind Prozessanpassungen zur Kostenreduktion nötig. Durch zusätzlich untersuchte Prozessmodifikationen könnten die Produktgestehungskosten um bis zu 40 % reduziert werden.

Die vollständige Nutzung des P aus der in Deutschland anfallenden Roggenkleie könnte etwa 9 % der mineralischen P-Importe in Deutschland ersetzen. Bei einer Übertragung des Prozesses mit gleichbleibender Ausbeute auf alle P-reichen Futtermittel könnte die gesamte Importmenge an mineralischem P gedeckt werden. Somit hat eine Konditionierung von Futtermitteln vor der Verfütterung ein großes Potential, zu einem nachhaltigen P-Management und damit nicht nur zum Schutz der mineralischen P-Vorkommen, sondern auch zur Verringerung des Eutrophierungsproblems beizutragen.



## **Abstract.**

Phosphorus (P) is an essential nutrient for all forms of life and is therefore indispensable for agriculture. Fertilizers in particular make up the majority of P use in Germany, accounting for 90% of imported mineral P. However, as the deposits of mineral P are limited and non-renewable, sustainable P management is necessary for long-term availability. Large P losses occur primarily through leaching into surface waters, in wastewater treatment plants, or with slaughterhouse waste. Organic P, which is mainly present as a P reservoir in cereals and legumes, cannot be absorbed as a nutrient by animals and plants due to its binding form. Therefore, most organic P is excreted by the animals and – after deployment of the residues as an organic fertilizer – washed out into surface waters via erosion and groundwater; thus, promoting the risk of eutrophication. The aim of sustainable P management must therefore be to circulate P in the environment in as closed a manner as possible and thus also to utilize organic forms of P efficiently. In this way, on the one hand, agriculture with high land productivity and thus a sufficient food supply can be ensured and, on the other hand, eutrophication as a result of increased P application to the environment can be prevented.

The present work shows a potential process with which the P organically bound as phytate in rye bran (as an example of widely used animal feed rich in P) can be made available and utilized efficiently. Within this work, a three-stage process was developed to recover phytate-P from the rye bran in a usable form as mineral phosphate salt, while the remainder of the bran is still available as a feedstuff. The process involves acid extraction of the phytate from the rye bran, subsequent release of the phosphate from the organic bond by means of thermal hydrolysis and finally salt recovery by precipitation as magnesium phosphate. Experimentally, a total yield of phosphate in relation to the P content of the native bran of 93% was achieved in the lab. The product, a precipitate with a P content of approx. 11wt.-%, can be used for technical or agricultural applications.

Based on the results in the laboratory, a theoretical process scaling shows that implementation on a larger scale is technically feasible, but that process adaptations are necessary for an economical presentation of the product. The main costs are incurred for the use of chemicals for extraction and precipitation as well as the electricity requirement, resulting in a cost of production of 34.4 € kg<sup>-1</sup>. This value is relatively robust with respect to deviations within the largest cost positions as well as investment costs, which show uncertainties in the data base. However, some investigated feasible process modifications could have a significant impact on the product manufacturing costs with a reduction of up to 40%.

Overall, full utilization of the P from the total quantity of cereal bran used as animal feed in Germany could cover around 9% of mineral P imports in Germany. If the process was extended to all feedstuffs with a yield remaining the same, the entire import volume of mineral P could be compensated for. This means that conditioning feed before it is fed has enormous potential to contribute to a sustainable P management and, thus, not only to the protection of mineral P deposits, but also to the reduction of the eutrophication problem.



# Inhaltsverzeichnis

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Einleitung und Motivation.....                                      | 1  |
| 1.1   | Phosphor-Kreislauf.....   | 2  |
| 1.2   | Ziel der Arbeit .....   | 10 |
| 1.3   | Aufbau der Arbeit.....  | 11 |
| 2     | Phytat-Extraktion aus Roggenkleie.....                              | 13 |
| 2.1   | Grundlagen .....  | 13 |
| 2.1.1 | Stand des Wissens.....  | 13 |
| 2.1.2 | Stofftransport.....   | 17 |
| 2.2   | Material und Methoden .....   | 17 |
| 2.2.1 | Substratspezifikation.....  | 18 |
| 2.2.2 | Versuchsdurchführung .....  | 18 |
| 2.2.3 | Laboranalysen.....  | 19 |
| 2.3   | Ergebnisse und Diskussion.....                                      | 24 |
| 2.3.1 | Einfluss der Extraktionszeit.....                                   | 24 |
| 2.3.2 | Einfluss der Säure-Konzentration .....                              | 26 |
| 2.3.3 | Einfluss des Extraktionsvolumens.....                               | 28 |
| 2.3.4 | Waschung der P-reduzierten Kleie .....                              | 29 |
| 2.3.5 | Analyse der P-reduzierten Kleie.....                                | 30 |
| 2.3.6 | Analyse des salzsauren Extrakts.....                                | 34 |
| 3     | Phytat-Hydrolyse durch thermische Behandlung in der Mikrowelle..... | 37 |
| 3.1   | Grundlagen .....  | 37 |
| 3.1.1 | Stand des Wissens.....  | 37 |
| 3.1.2 | Reaktionskinetik .....  | 41 |
| 3.2   | Material und Methoden .....   | 41 |
| 3.2.1 | Versuchsdurchführung .....  | 41 |
| 3.2.2 | Laboranalysen.....  | 42 |
| 3.2.3 | Kinetische Modellierung.....  | 43 |
| 3.3   | Ergebnisse und Diskussion.....                                      | 44 |
| 3.3.1 | Einfluss der Haltezeit.....   | 44 |
| 3.3.2 | Einfluss der Reaktionstemperatur .....                              | 45 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.3.3   | Einfluss des pH-Werts.....                              | 46  |
| 3.3.4   | Kinetik der Phytat-Spaltung .....                       | 48  |
| 3.3.5   | Analyse des Hydrolysats .....                           | 52  |
| 4       | Phosphat-Fällung aus dem sauren Kleie-Hydrolysat.....   | 54  |
| 4.1     | Grundlagen .....  | 54  |
| 4.1.1   | Stand des Wissens.....                                  | 54  |
| 4.1.2   | Löslichkeitsprodukt.....                                | 60  |
| 4.2     | Material und Methoden .....                             | 61  |
| 4.2.1   | Versuchsdurchführung .....                              | 61  |
| 4.2.2   | Laboranalysen.....                                      | 63  |
| 4.3     | Ergebnisse und Diskussion.....                          | 64  |
| 4.3.1   | Einfluss der Salz-Zugabe.....                           | 65  |
| 4.3.2   | Einfluss des pH-Werts.....                              | 68  |
| 4.3.3   | Einfluss der Fällungstemperatur.....                    | 70  |
| 4.3.4   | Einfluss der Rührzeit .....                             | 73  |
| 4.3.5   | Einfluss des stöchiometrischen Ionen-Verhältnisses..... | 75  |
| 4.3.6   | Analyse des gefällten Hydrolysats .....                 | 77  |
| 4.3.7   | Analyse des Phosphat-Präzipitats .....                  | 78  |
| 5       | Prozessentwicklung und -bewertung .....                 | 81  |
| 5.1     | Prozesskonzept und Rahmenbedingungen .....              | 81  |
| 5.2     | Prozessauslegung.....                                   | 87  |
| 5.2.1   | Quantifizierung der Massenströme .....                  | 87  |
| 5.2.2   | Apparateauslegung.....                                  | 88  |
| 5.2.3   | Quantifizierung der Energieströme .....                 | 90  |
| 5.3     | Technische Analyse.....                                 | 93  |
| 5.3.1   | Massenbilanz.....                                       | 93  |
| 5.3.2   | Energiebilanz.....                                      | 95  |
| 5.4     | Ökonomische Analyse .....                               | 97  |
| 5.4.1   | Zusammenstellung der Prozesskosten.....                 | 97  |
| 5.4.1.1 | Kapitalgebundene Kosten .....                           | 98  |
| 5.4.1.2 | Verbrauchsgebundene Kosten .....                        | 100 |
| 5.4.1.3 | Betriebsgebundene Kosten.....                           | 101 |
| 5.4.2   | Ermittlung der Produktgestehungskosten.....             | 102 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.4.2.1 | Prozessspezifische Produktgestehungskosten.....  | 103 |
| 5.4.2.2 | Sensitivitätsanalyse .....                       | 104 |
| 6       | Schlussbetrachtung.....                          | 110 |
| 6.1     | Zusammenfassung .....                            | 110 |
| 6.2     | Einordnung in ein nachhaltiges P-Management..... | 114 |
| 7       | Literatur .....                                  | 115 |



# 1 Einleitung und Motivation

Phosphor (P) ist ein grundlegender Bestandteil des Erbguts, des Energiestoffwechsels sowie strukturgebender Zellteile in jeder bisher bekannten Art von Leben. Besonders im landwirtschaftlichen Kontext hat P damit eine große Bedeutung und ist als Nährstoff sowohl für Pflanzen, Tiere als auch den Menschen unersetzbar. P wird nicht nur als Dünger auf Felder ausgebracht, um das Pflanzenwachstum zu steigern und so eine hohe Flächenproduktivität und eine ausreichende Nahrungsversorgung zu gewährleisten, sondern auch direkt Futter- und Lebensmitteln zugesetzt [1].

Die Aufnahme von P in den Metabolismus von Menschen, Tieren und Pflanzen hängt jedoch wesentlich von der chemischen Form ab, in der P vorliegt. So ist nur ortho-Phosphat von tierischen und pflanzlichen Lebewesen resorbierbar. Alle anderen, insbesondere organisch gebundenen P-Formen, wie z. B. im Getreide vorliegendes Phytat, müssen zu ortho-Phosphat aufgespalten und damit für Lebewesen verfügbar gemacht werden; ist das nicht der Fall verbleibt Phytat ungenutzt und akkumuliert dadurch in der Umwelt [2].

Synthetische Düngemittel sowie P-Zusätze zu Futter- und Lebensmitteln in Form von ortho-Phosphat stammen zum größten Teil aus dem Abbau von Phosphatgestein. Die aus heutiger Sicht ökonomisch nutzbaren Reserven an Phosphatgestein sind global jedoch limitiert und mit einer zunehmenden Erschöpfung der derzeit genutzten Lagerstätten immer mehr mit Schwermetallen und anderen Schadstoffen belastet. Somit müssen alternative P-Quellen für eine langfristige Verfügbarkeit von Phosphaten erschlossen werden [3].

Aus der aktuellen Wertschöpfungskette von P ergeben sich drei wesentliche Problemstellungen, die für ein umweltfreundliches und nachhaltiges P-Management adressiert werden sollten.

- Verarmung mineralischer P-Ressourcen: Phosphatgestein ist die Hauptquelle für die P-Gewinnung und wird vor allem in Nordafrika und Asien abgebaut [4]. Die bisher bekannten abbaubaren Vorkommen werden bei gleichbleibend starker Ausbeutung, je nach Datenlage, innerhalb der kommenden Jahrzehnte bis wenigen Jahrhunderte erschöpft [5]. Ein wesentlicher Anteil des so gewonnenen P wird für die Düngung im Ackerbau genutzt. Pflanzen wandeln dabei das bergmännisch abgebaute ortho-Phosphat in organische P-Formen um und speichern es. Aufgrund dieser Bindungsform bleibt der organische P nach der Aufnahme durch Pflanzen bislang zu einem Großteil ungenutzt, sodass immer mehr P aus Phosphatgestein als Düngemittel in die Umwelt gebracht wird [6].
- Limitierte P-Verfügbarkeit in Futtermitteln: Getreide, insbesondere Weizen und Roggen als weit verbreitete Nahrungs- und Futtermittel, weisen einen hohen P-Gehalt auf [7]. P in Getreide liegt allerdings in der organischen Form Phytat gebunden vor, welche von Monogastriern nicht und von Wiederkäuern nur zu einem kleinen Teil verstoffwechselt werden kann. Zur Deckung des P-Bedarfs für Wachstum und Energiestoffwechsel von Nutztieren wird deshalb anorganischer P aus mineralischen P-Quellen zugefüttert [8]. Der über das Getreide aufgenommene organische P wird größtenteils unverdaut wieder

ausgeschieden und hauptsächlich als Wirtschaftsdünger auf Ackerflächen ausgebracht. Da auch Pflanzen Phytat-P nicht resorbieren können, wird dieser im Boden angereichert und belastet damit die Umwelt [9].

- Steigerung des Eutrophierungsrisikos: Organischer P, der aus Biomasse in Böden akkumuliert und anschließend in Oberflächengewässer ausgeschwemmt wird, sorgt für ein erhöhtes Eutrophierungspotential. In eutrophen, also nährstoffreichen Gewässern wird insbesondere das Wachstum von Algen verstärkt, die sich nach kurzer Lebensdauer aerob zersetzen und so den Sauerstoffgehalt des Gewässers senken. Dies führt zur Gefährdung von aeroben Wasserlebewesen und durch die zunehmende Trübung des Gewässers durch den Algenbewuchs auch zur Bedrohung der Wasserflora [10].

Im Sinne eines nachhaltigen und umweltfreundlichen P-Managements müssen also Maßnahmen für die Kreislaufführung von P identifiziert werden, um die mineralischen P-Ressourcen zu schonen und gleichzeitig das Eutrophierungsrisiko zu senken. Eine Alternative zum Einsatz von mineralischem P ist eine Nutzbarmachung des organisch gebundenen P. Die dadurch gewonnene Menge an nutzbarem P kann in die Wertschöpfungskette rückgeführt werden und zur Deckung des P-Bedarfs anstelle von mineralischem P beitragen [6]. Gleichzeitig wird die potentielle P-Ausschwemmung verhindert, wodurch zu einer langfristig produktiven Nahrungsmittelversorgung und einer Steigerung der Wasserqualität (besonders von Gewässern in landwirtschaftlich intensiv bewirtschafteten Regionen) beigetragen werden kann.

## 1.1 Phosphor-Kreislauf

Der P-Kreislauf zeigt, in welchen Bereichen P nicht genutzt wird und daher in der Wertschöpfungskette verloren geht; hierdurch wird deutlich, wo ein effizientes P-Management mit entsprechenden Rückgewinnungsmaßnahmen ansetzen sollte.

Natürlicherweise kommt P nur in gebundener Form, meist als Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) in der Oxidationsstufe +V vor. Es treten organische und mineralische P-Formen auf, welche sich in einem ständigen Gleichgewicht zwischen Biosphäre, Pedosphäre und Hydrosphäre befinden. In geologischen Zeiträumen findet auch ein Austausch von P in der Lithosphäre statt. In der Atmosphäre der Erde kommt P nicht vor [11], lediglich kleinere Mengen können partikulär an Pollen oder Staubteilchen gebunden sein [12].

Mineralisch liegt P in Phosphatgestein vor und gelangt natürlicherweise durch Erosion und Verwitterungsmechanismen in die Umwelt (d. h. insbesondere in den Boden und in Gewässer). Hier kann P als essentieller Nährstoff von Pflanzen aufgenommen werden, die wiederum Tieren und Menschen als Nahrung dienen. Überschüssiger bzw. nicht-verdaulicher P wird ausgeschieden und abgestorbene Biomasse (mit dem enthaltenen P) wird abgelagert und so wieder dem natürlichen Nährstoffkreislauf zugeführt. Anschließend wird der terrestrische P-Kreislauf durch die Wiederaufnahme von P durch Pflanzen geschlossen oder es erfolgt eine Auswaschung von P in Oberflächengewässer; hier wird P dann z. T. von aquatischer Biomasse aufgenommen. Die

Überreste sammeln sich in Sedimenten an und können über die Lithosphäre in Phosphatgestein überführt werden [13]. Da dieser Prozess geologische Zeitspannen benötigt, gilt P als nicht-erneuerbare Ressource [14].

Mehr als 99 % des globalen P sind in Sedimenten gespeichert [11], etwa 0,005 bis 0,05 % sind in Böden akkumuliert und bis zu 0,7 % liegen in Biomasse vor [15]. Eine Übersicht über den P-Kreislauf mit den Hauptflüssen an P zeigt Abb. 1-1.

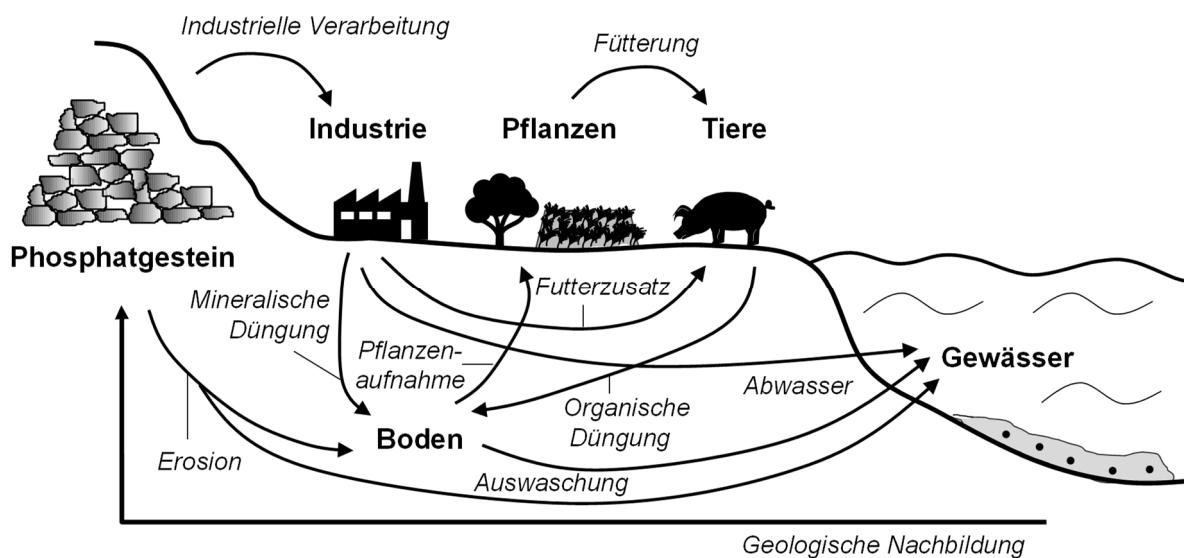


Abb. 1-1: Phosphor-Kreislauf.

**P-Vorkommen.** Mineralischer P tritt am häufigsten in Form von Apatit auf, d. h. als Calciumphosphat-Verbindung in Gesteinen. Apatite werden nach den zusätzlichen Bindungspartnern unterschieden (z. B. Fluorapatit, Hydroxylapatit oder Chlorapatit) [13]. Abbaubare P-Vorkommen weisen Gehalte an rein elementarem P von ca. 0,5 bis 4 Gew.-% auf und können durch unterschiedliche Mechanismen entstanden sein [16].

- Marin-sedimentäre Reservoirs beinhalten etwa 90 % aller P-Vorkommen und stammen aus biologischen Ablagerungen in Ozeanen. Sie beinhalten relativ hohe Verunreinigungen, jedoch auch einen hohen P-Gehalt [16].
- Magmatische P-Vorkommen weisen geringe Verunreinigungen, jedoch auch geringe P-Gehalte auf und machen rund 10 % der bekannten globalen mineralischen P-Vorkommen aus [16].
- Guanoablagerungen sind eine weitere wichtige Quelle für P. Exkrememente und abgestorbene Organik von Vögeln haben sich insbesondere auf bestimmten ozeanischen Inseln abgelagert und weisen hohe P-Gehalte auf. Diese Vorkommen machen jedoch nur etwa 0,3 % der bekannten globalen P-Reserven aus [16].

P aus Gestein bzw. Guanolagerstätten wird natürlicherweise entweder physikalisch durch Erosion abgetragen oder chemisch als Phosphat herausgelöst [11]. Unter sauren Bedingungen des Bodens selbst oder durch mikrobiell freiwerdende Säuren wird Apatit als freies Phosphat in

Lösung gebracht und steht somit für die natürliche Aufnahme durch Pflanzen zur Verfügung [17].

Phosphatgestein wird vom Menschen als primäre P-Quelle abgebaut. Die Hauptreserven liegen aktuell in Marokko, der Westsahara und China [4]. Der Fund einer hohen Menge an Phosphatgestein in Norwegen im Jahr 2023 dürfte nach Erschließung dieser Vorkommen sowohl die Menge an abbaubaren P-Reserven als auch das geopolitische Gleichgewicht bezüglich einer globalen P-Versorgung deutlich verschieben [18].

Das abgebaute Phosphatgestein kann entweder vermahlen und direkt genutzt oder zu Rohphosphat aufkonzentriert werden [16]. Für viele Anwendungen dient Phosphorsäure als P-Quelle, die unter Zugabe von Schwefelsäure aus Phosphatgestein gewonnen wird; dabei fällt Gips als Nebenprodukt an [2]. Phosphorsäure wird z. B. direkt in der Getränkeindustrie eingesetzt oder kann in lösliche Phosphat-Salze überführt und in der Lebens-, Futter- oder Düngemittelindustrie weiter verwendet werden [19]. Mit ca. 90 % wird ein Großteil des abgebauten P zu Düngemitteln verarbeitet [20]. Die wichtigsten Vertreter von P-Düngern sind Monoammoniumphosphat, Diammoniumphosphat sowie Triplesuperphosphat und NPK (Stickstoff/Phosphat/Kalium)-Volldünger [16].

**P im Boden.** P gelangt sowohl natürlich durch Erosion als auch durch die Menschen hauptsächlich in anorganischer Form in Böden, sodass eine direkte Pflanzenverfügbarkeit gesichert ist. Anorganischer P macht üblicherweise 35 bis 70 % des Gesamt-P in Böden aus und kann auch partikulär gebunden und somit nicht Pflanzen-verfügbar sein. Synthetische Düngemittel werden hauptsächlich aus aufgeschlossenem mineralischem Hydroxylapatit und damit als Calcium-Verbindung produziert [21]. Allerdings steht im Zuge einer nachhaltigeren P-Wirtschaft aktuell vor allem Struvit als Magnesiumammoniumphosphat-Verbindung im Fokus, da es relativ einfach aus Abwasser und anderen biologischen Stoffströmen rückgewonnen werden kann [22].

In organischer Masse liegt auch P hauptsächlich in organisch gebundener Form vor. Derart gebundener P ist nicht direkt Pflanzen-verfügbar, kann aber mittels mikrobieller Prozesse zu Phosphat verarbeitet und damit für die Pflanzen verfügbar gemacht werden. Den Hauptteil an organischem P in Böden machen Inositolphosphate (z. B. Phytat), Phospholipide und Nukleinsäuren aus [23]. Hauptprozesse, welche die Verfügbarkeit von organischem und anorganischem P im Boden beeinflussen, sind Löslichkeits-, Sorptions- und Mineralisierungsprozesse. So kann eine ausgeprägte Bodenmikrofauna zur Zersetzung des organischen P in Pflanzenverfügbare Formen führen und eine Bindung anorganischer P-Formen an das Bodensediment die Verfügbarkeit von anorganischem P herabsetzen [24]. Die lokalen Bedingungen (u. a. die Bodenzusammensetzung, Struktur sowie Azidität und Wassergehalt) können die P-Aufnahme signifikant beeinflussen [25, 26]. Insbesondere die Komplexbildung von P mit Gegenionen wie Eisen-, Calcium- oder Hydroxidionen können die Verfügbarkeit beeinträchtigen [26].

Typischerweise wird nur ein geringer Teil von maximal 20 % des gesamten Boden-P von Pflanzen aufgenommen [27]. Der restliche P-Anteil kann in der folgenden Anbausaison genutzt werden oder wird langfristig in den tieferen Schichten des Bodens akkumuliert und letztlich in Oberflächengewässer ausgetragen [6]. Dies ist nicht nur auf eine mangelnde P-Verfügbarkeit, sondern auch eine geringe Mobilität von P im Boden zurückzuführen, die hauptsächlich durch Diffusion getrieben wird. Die P-Aufnahme der Wurzeln ist häufig deutlich schneller als eine Nachlieferung des P durch Diffusionsprozesse, sodass Wurzeln ein Gebiet P-armen Bodens um sich schaffen [28].

**P-Aufnahme von Pflanzen.** Pflanzen nehmen Nährstoffe aktiv über das Wurzelwerk aus dem Boden auf, können dieses jedoch nur in Form von freien Hydrogenphosphaten ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) resorbieren [29]. Wurzelausbreitung und symbiotische Wechselwirkung mit Mikroorganismen können eine höhere P-Aufnahme fördern, indem die Fläche zur P-Aufnahme vergrößert und potentiell nicht-verfügbare P-Formen verfügbar gemacht werden [28]. Auch eine Exkretion bestimmter Anionen, organischer Säuren und Enzyme kann die Spaltung von P in verfügbare Formen unterstützen.

Anschließend wird Hydrogenphosphat entweder direkt in Zellvakuolen aufgenommen oder in die organische Form Adenosintriphosphat (ATP) umgewandelt und dem Energiestoffwechsel zugeführt. Die ATP-Synthese findet hierbei unter Energieaufwand in Zusammenhang mit der Photosynthese statt [26]. Die Hauptkomponenten des organischen P in Pflanzen, die letztlich aus dem Phosphat in ATP gebildet werden, sind ribosomale RNS, Phospholipide aus Zellmembranen und phosphorylierte Metabolite wie Glucose-6-Phosphat, die in der Glykolyse eine Rolle spielen. P-Reserven werden in Form von Polyphosphaten bzw. Phytaten für eine interne Nutzung gespeichert und treten hauptsächlich in Samen (u. a. in Getreidekörnern) auf [30]. Die Strukturformel von Phytinsäure, der protonierten Form der Phytate, ist in Abb. 1-2 gezeigt. Die deprotonierten Liganden bilden Salze bevorzugt mit zweiwertigen Kationen, wie Eisen (Fe), Magnesium (Mg) oder Calcium (Ca), welche dann als Phytate bezeichnet werden [31]. Im Folgenden werden die Begriffe Phytinsäure und Phytat synonym verwendet.

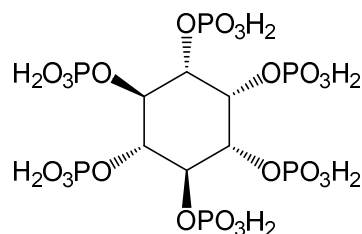


Abb. 1-2: Strukturformel von Phytinsäure.

**P-Aufnahme von Tieren.** Tiere benötigen P als essentiellen Nährstoff, ähnlich wie Pflanzen, für den Energiestoffwechsel und den Zellaufbau. Zusätzlich wird P für den Knochenaufbau genutzt, sodass im ausgewachsenen Zustand von Wirbeltieren etwa 80 % des P im Körper in den Knochen gespeichert ist [32]. Insbesondere in der Wachstumsphase junger Tiere liegt damit

ein erhöhter P-Bedarf vor. Mischtierfutter aus Getreide, Ölsaaten und Hülsenfrüchten weisen hohe P-Gehalte von bis zu 1 Gew.-% auf, die aber zu einem Großteil organisch als Phytat gebunden sind und daher nicht direkt von den Tieren verdaut werden können. Durch Phytat komplexierte wertvolle Mineralstoffe, wie Fe, Mg und Ca, werden von Monogastriern unverdaut ausgeschieden, wodurch Mangelerscheinungen auftreten können. Daher gilt Phytinsäure weit hin als Anti-Nährstoff [33] und dem Futter werden häufig leicht verdauliche, anorganische P-Formen als Additive zugegeben. Anorganischer P kann sowohl von Monogastriern als auch von Wiederkäuern aufgenommen werden, wobei die P-Aufnahme stark von der Löslichkeit der P-Komponente abhängt [34]. Als Additiv in Tierfuttermitteln kommt insbesondere Calciumhydrogenphosphat in höchster Qualität zum Einsatz, da hier eine gute Verdaulichkeit gegeben ist. Zum einen löst sich Calciumhydrogenphosphat gut im sauren Milieu des Verdauungstrakts und zum anderen kann Ca ebenfalls als Nährstoff aufgenommen werden [35, 36]. Auch Magnesiumphosphate spielen mit Mg als zusätzlichem Nährstoff in der Futtermittelbranche eine Rolle; sie sind aufgrund der geringeren Löslichkeit jedoch nur von einer untergeordneten Bedeutung [37].

Phytat-spaltende Enzyme liegen im Verdauungstrakt von Wiederkäuern als mikrobielle Phytasen im Magen oder im Dickdarm, als endogene Schleimhautphytasen, als Pflanzenphytasen oder als exogene mikrobielle Phytasen vor. Daher können Wiederkäuer zumindest einen Teil des Phytats intern hydrolysieren und anschließend in den Körper aufnehmen [34]. Der Verdauungstrakt monogastrischer Lebewesen (und damit auch des Menschen) hingegen beinhaltet keine internen Phytasen; daher kann natürlicherweise nur anorganisches Phosphat resorbiert werden. Daher wurden beispielsweise im Jahr 2016 über 90 % des Mischfutters für die Schweinemast mit externen Phytasen supplementiert, um P besser für eine Aufnahme verfügbar zu machen; dadurch kann auch der P-Überschuss in den Ausscheidungen entsprechend vermindert werden [38]. Die Leistungsoptima der im Futtermittel natürlich vorliegenden Pflanzenphytasen oder der zugesetzten mikrobiellen Phytasen weichen in der Regel jedoch von den Bedingungen im Verdauungstrakt ab und können daher nur sehr limitiert Phytat spalten [2]. Hierdurch verbleiben nach wie vor große Mengen an unverdaulichem P, der von Nutztieren mit den Exkrementen wieder ausgeschieden wird [34]. Der Großteil dessen wird anschließend in Form von Wirtschaftsdünger wieder auf das Ackerland ausgebracht.

Schlachtabfälle, die P aus den Knochen enthalten, werden in Deutschland aufgrund hygienischer Maßnahmen einer Verbrennung zugeführt und die verbleibende Asche anschließend zum Großteil in Deponien abgelagert. Nur ein geringer Teil darf beispielsweise dem Tierfutter beigemischt werden und dient so der Nährstoffrückgewinnung [6].

**P-Nutzung in der Industrie.** Außer als essentieller Nährstoff in der Landwirtschaft wird P insbesondere in der Reinigungs- und Leuchtmittelherstellung genutzt. Diese Anwendungen machen jedoch nur einen kleinen Teil von etwa 8 % der globalen P-Nutzung aus [39]. P erfüllt hier hauptsächlich den Zweck als Weichmacher im Waschwasser [40] bzw. als Oxidationsquelle an der Luft [41] und ist somit potentiell ersetzbar. Phytat als natürlich vorliegende organische P-Verbindung kann gezielt zur Komplexbildung in der Lebensmitteltechnologie genutzt werden

(z. B. zur Klärung von Getränken [42], Konservierung und Farbstabilisierung). Ansonsten findet Phytat in der Medizin Anwendung (z. B. als Tracer- und Kontrastmittel für die Organszintigraphie und Röntgenuntersuchung und als Zusatzstoff in Medikamenten). Technisch könnte Phytat als Korrosionshemmer [43] sowie als Flammschutzmittel interessant sein [44]; einen ausgeprägten Markt gibt es für diese Anwendungen jedoch (noch) nicht.

**P-Akkumulation in Klärschlämmen.** Ungenutzter P aus der Industrie sowie aus menschlichen Exkrementen gelangt über das Abwasser in Klärwerke. In Deutschland wird durch die Wasseraufbereitung P zu 90 bis 95 % aus dem Abwasser entfernt [45]. Hierfür kommen biologische oder chemische Aufreinigungsschritte zum Einsatz.

- Bei der biologischen Entfernung von P aus dem Abwasser werden Mikroorganismen eingesetzt, die über ihren biologischen Bedarf hinaus erhöhte P-Mengen aufnehmen können. Diese Mikroorganismen setzen sich im Verlauf der Abwasserreinigung mit dem Klärschlamm ab.
- Die chemische P-Reduktion im Abwasser erfolgt als Fällung mit Hilfe von Metallionen, die dann schwerlösliche Salze wie z. B. Eisen- oder Aluminiumphosphat bilden; diese sedimentieren anschließend im Klärschlamm [46].

Für den Einsatz von Klärschlamm gelten strenge Regularien. Eine direkte Anwendung als Bodenverbesserer in der Landwirtschaft und damit auch eine Rückführung von P als Nährstoff ist aufgrund biologischer und chemischer Verunreinigungen (z. B. Medikamentenrückstände und Schwermetalle) in Deutschland kaum mehr erlaubt [47]. Daher wird ein Großteil des Klärschlammes verbrannt und die verbleibende Asche in Deponien abgelagert, wo letztlich auch die gesamte Menge des im Klärschlamm akkumulierten P verbleibt [6]. Aufgrund der begrenzten P-Reserven ist in Deutschland ab 2029 eine Rückgewinnung von P aus Klärschlamm zur entsprechenden Weiternutzung bis zu einem maximalen restlichen P-Gehalt von  $20 \text{ g kg}^{-1}$  (Trockenklärschlamm) gesetzlich vorgeschrieben [47].

**P-Austragung in Gewässer.** Die finalen, oberflächennahen Senken von P sind Oberflächengewässer. Sowohl P, der nicht aus dem Boden aufgenommen werden kann (z. B. aus nicht bedarfsgerechter Düngung), als auch verbleibender P in Kläranlagen (z. B. aus der Industrie und aus menschlichen Ausscheidungen) gelangt zurück in die Umwelt und erreicht letztlich die Ozeane [15]. Der P-Eintrag erfolgt mit über 70 % hauptsächlich partikulär aus Flüssen, aber auch als löslicher P in anorganischer und organischer Form [48]. Außerdem erfolgt eine Anreicherung von P im Grundwasser durch Versickerung; dieser Pfad macht im Vergleich zu den Oberflächengewässern jedoch nur einen sehr geringen Anteil aus [6].

Aquatische Biomasse nimmt P in gelöster anorganischer Form auf, der 40 bis 85 % des gelösten P in Ozeanen ausmacht [48, 49]. Organischer gelöster P kann beispielsweise durch einige Phytoplankton-Arten und bestimmte Cyanobakterien enzymatisch hydrolysiert und damit verstoffwechselt werden [50, 51]. Ein Überangebot an organischem P begünstigt daher das Wachstum dieser Arten und führt zu deren übermäßiger Ausbreitung. Nach kurzer Lebenszeit zersetzen

sich die Mikroorganismen. P setzt sich dann am Meeresboden ab und dem Wasser wird durch die aerobe Zersetzung der Biomasse Sauerstoff entzogen, der dann aeroben Wasserlebewesen fehlt [10]. Dieses Problem als Folge der Eutrophierung kann zu Fischsterben und toxischen Ausdünstungen führen und ist besonders in Seen und Küstenregionen ohne regen Wasseraustausch kritisch [52, 53].

Von den Ozeanen ausgehend wird der P-Kreislauf wieder geschlossen, indem sich Sedimente auf dem Meeresboden ablagern, die vor allem partikulären organischen P aus Biomasseresten beinhalten und in geologischen Zeiträumen Phosphatgestein nachbilden. Durch eine Umwandlung der anorganischen und organischen P-Verbindungen aus den Sedimenten bei hohen Temperaturen und Drücken im Untergrund entsteht dann beispielsweise Apatit (d. h. Phosphatgestein) [11]. Die Verweilzeit von P in den Weltmeeren liegt bei etwa 10 bis 40 Tausend Jahren [49]; der plattentektonische Prozess, durch den P an der Erdoberfläche wieder verfügbar gemacht wird, liegt im Bereich von etwa 1 Million Jahren und mehr [54].

**P-Verluste in Deutschland.** Über den gesamten P-Kreislauf hinweg treten deutliche Verluste innerhalb der Wertschöpfungskette auf, die im Sinne einer effizienten Ressourcennutzung minimiert werden sollten. Wird beispielhaft die P-Bilanz in Deutschland betrachtet, werden entsprechende Trends ersichtlich. Abb. 1-3 zeigt daher die wesentlichen P-Ströme in den Sektoren Industrie, Haushalt und Landwirtschaft in Deutschland.

Da Deutschland selbst keine mineralischen P-Ressourcen besitzt, muss die benötigte Menge an Rohphosphat als Substrat für die P-verarbeitende Industrie vollständig importiert werden; diese beläuft sich auf ca.  $120 \text{ kt}_P \text{ a}^{-1}$ . Weitere P-Importe nach Deutschland erfolgen in Form von P-haltigen industriellen Produkten, als Futter- und Lebensmittel sowie als Additive für die Futter- und Lebensmittelindustrie.

Die größten P-Senken in Deutschland, nach aufsteigender P-Menge sortiert, sind Klärschlamm und Klärschlammasche mit  $43 \text{ kt}_P \text{ a}^{-1}$ , Fleischknochenmehle mit  $97 \text{ kt}_P \text{ a}^{-1}$  und letztlich, als größter Verluststrom, die Auswaschung von P in Oberflächengewässer mit etwa  $180 \text{ kt}_P \text{ a}^{-1}$ . Ein geringer Teil dieses P-Stroms stammt aus Abwässern kommunaler und industrieller Kläranlagen; der größte Anteil ist auf die Auswaschung von P aus Ackerland zurückzuführen. Dabei können organische P-Formen, welche insbesondere durch Wirtschaftsdünger aus tierischen Ausscheidungen in den Boden eingebracht werden, aktuell kaum verwertet werden. Der hohe Gehalt an organischem P in Tierausscheidungen wiederum resultiert überwiegend aus nicht-verdaulichem P in Getreide-basierten Futtermitteln (z. B. Kleie). Damit spielt organischer P, insbesondere in Form der Speicherkomponente Phytat, eine Schlüsselrolle für den unvollständigen P-Kreislauf.

Mögliche Maßnahmen zur Schließung des P-Kreislaufs und der Erhaltung von P als wertvolle Ressource sind der Ersatz von P in industriellen Prozessen (da P als Nährstoff unersetzbar ist), die Maximierung der Nutzungseffizienz von P und die Rückgewinnung von P aus den auftretenden Verlustströmen. Besonders hervorzuheben ist hierbei der Landwirtschaftssektor, in dem

die größten Verluste auftreten und damit auch das größte Potential für eine effizientere P-Nutzung und P-Kreislaufführung liegt [6].

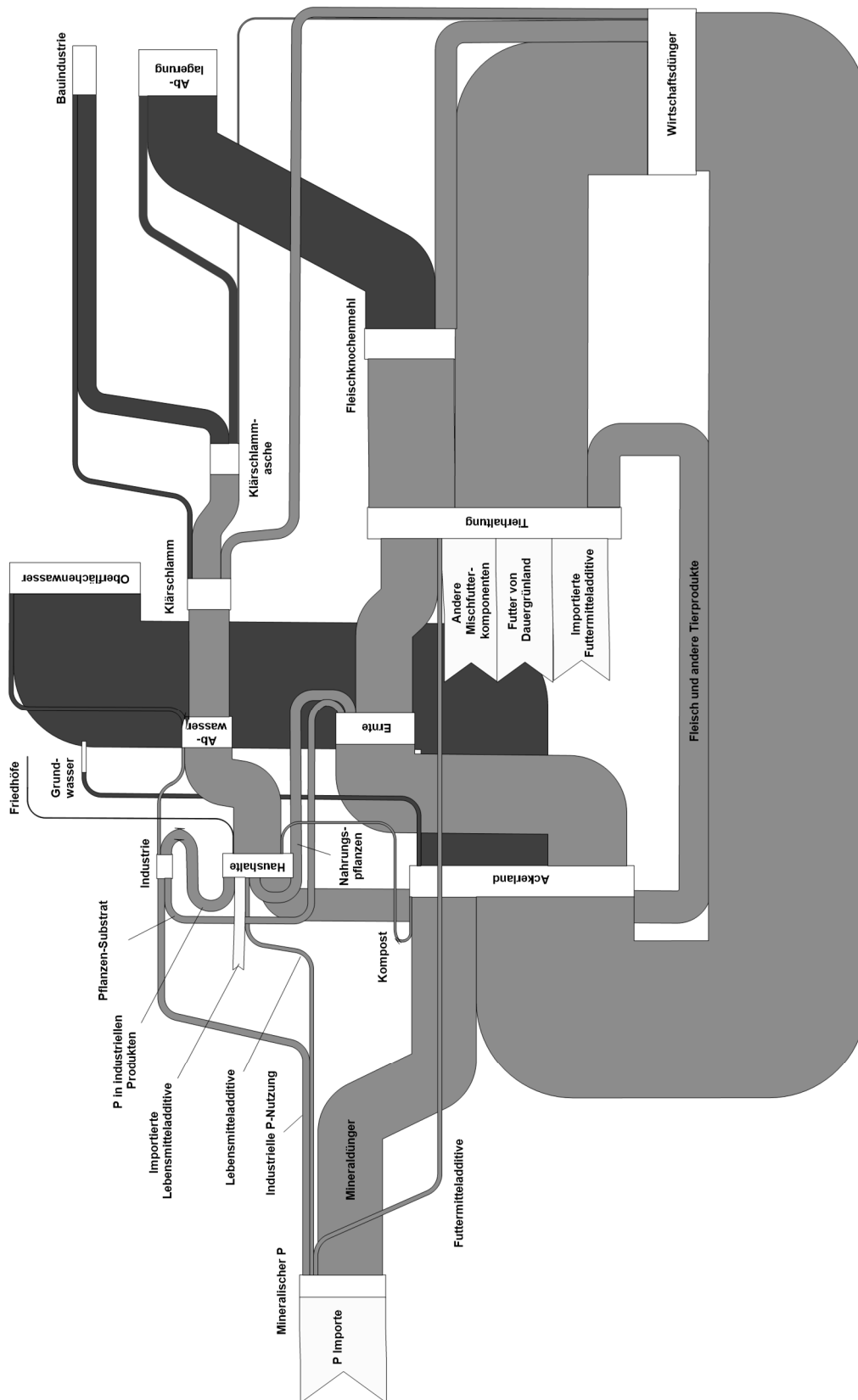


Abb. 1-3: Phosphor-Bilanz in Deutschland; P-Mengen sind proportional zur Stärke der Pfeile.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Anknüpfend an die aufgezeigten Lücken in der aktuellen P-Wertschöpfungskette ist es das Ziel dieser Arbeit, einen Ansatz aufzuzeigen, wie P-Verluste infolge einer ungenügenden Nutzung des organischen P in Futtermitteln reduziert werden können. Als Beispielsubstrat dient Roggenkleie, da diese ein häufig genutztes und besonders P-reiches Futtermittel darstellt. Hierzu soll ein Prozess entwickelt werden, mit dem P aus der Roggenkleie als Phosphat-Salz zur gezielten Weiterverwendung, beispielsweise in der Lebens- und Futtermittelindustrie oder als Düngemittel, gewonnen wird.

Die einzelnen Schritte des zu erarbeitenden Prozesses sollen zunächst im Labor untersucht, anschließend prozesstechnisch betrachtet und letztlich im Gesamtüberblick bewertet werden. Der Prozess umfasst drei Schritte, in denen

- I. zunächst das Phytat aus Roggenkleie in Lösung gebracht (Extraktion),
- II. anschließend Phytat zu ortho-Phosphat und dem Inositolring aufgespalten (Hydrolyse) und letztlich
- III. das Phosphat in einer technisch nutzbaren Salzform dargestellt werden soll (Fällung).

Damit ergibt sich ein Prozess nach dem Blockschema in Abb. 1-4. Die extrahierte und an P abgereicherte Roggenkleie als Ausgangsstrom aus dem ersten Prozessschritt soll weiterhin als Tierfutter zur Verfügung stehen, um die darin verbliebenen Nährstoffe weiter nutzen zu können. Das gefällte Phosphat-Salz soll Anwendung als gezielt dosierbares Lebens- oder Futtermitteladditiv bzw. als Düngemittel finden.

Für jeden Prozessschritt sollen die Prozessbedingungen im Labor hinsichtlich maximaler Ausbeute an dem jeweiligen Zielprodukt untersucht werden. Für den ersten Schritt ist es das Ziel, eine maximale Phytat-Löslichkeit bei möglichst milden Bedingungen zu erreichen. Auch im zweiten Schritt wird eine maximale Phytat-Spaltung bei möglichst milden Prozessparametern angestrebt. Im letzten Schritt soll eine möglichst vollständige Phosphat-Fällung unter Bildung kristalliner Strukturen realisiert werden.

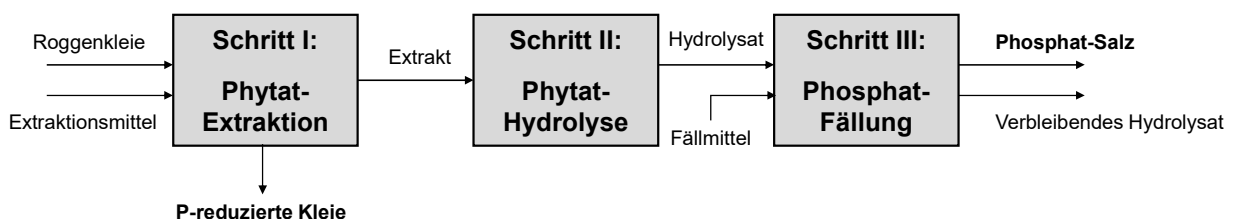


Abb. 1-4: Blockschema der Roggenkleie-Processierung mit Ziel einer an P abgereicherten Kleie und einem Phosphat-Salz als Produkt.

Innerhalb des Prozesses wird eine maximale Ausbeute an rückgewonnenem P aus der Roggenkleie angestrebt. Die Prozessbedingungen sollten dabei so gewählt werden, dass eine Nutzung

des P in den genannten Bereichen ermöglicht wird (d. h., dass beispielsweise biologisch verfügbare Phosphate gebildet und potentiell toxische Nebenprodukte vermieden werden). Zusätzlich sollen für die Auswahl der Prozessparameter ökonomische Aspekte und Kriterien der technischen Umsetzung berücksichtigt werden. Daher soll der Gesamtprozess hinsichtlich technischer und ökonomischer Faktoren bewertet werden. Hierzu wird aufbauend auf dem in Abb. 1-4 schematisch gezeigten Prozessablauf ein Verfahrensfliessbild unter Einbezug der Apparatetechnik dargestellt und eine überschlägige Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Diese soll einer ersten Abschätzung der Gesteungskosten für das P-Salz als Endprodukt dienen. Die abschließende Gesamtbewertung soll einen Einblick geben, inwiefern der dargestellte Prozess industriell umsetzbar ist und real zur Schließung des P-Kreislaufes in Deutschland als übergeordnetem Ziel beitragen kann.

### 1.3 Aufbau der Arbeit

Entsprechend der Zielstellung der Arbeit ist die Darstellung der Ergebnisse in vier Hauptkapitel gegliedert, die zunächst die praktische Untersuchung der drei Prozessschritte und anschließend die Bewertung des Gesamtprozesses umfassen.

In den Kapiteln 2 bis 4 erfolgt je einzeln die labortechnische Untersuchung der Phytat-Extraktion, der Phytat-Hydrolyse und der Phosphat-Fällung. Dabei erfolgt zu jedem der Schritte eine separate Darstellung der entsprechenden Grundlagen, insbesondere des aktuellen Stands der Technik, auf dem die Untersuchungen basieren, und einiger thermodynamischer Grundkenntnisse. Aufbauend auf dem Versuchsplan und der Durchführung der jeweiligen Laborexperimente werden jeweils die Ergebnisse geschildert und im Kontext mit entsprechender Literatur diskutiert. Jede Parametervariation wird dabei in einem separaten Unterkapitel behandelt, um darzustellen, wie das Ziel der maximalen Ausbeute erreicht werden kann. Abschließend zu jedem Prozessschritt werden die jeweiligen Produktströme auf die Hauptnährstoffe zur weiteren Nutzung analysiert.

Die Ergebnisse der praktischen Untersuchungen aus den Kapiteln 2 bis 4 werden anschließend in der theoretischen Prozessentwicklung und -bewertung in Kapitel 5 zusammengeführt. Zunächst wird direkt aus den Laboruntersuchungen heraus das Prozesskonzept abgeleitet und bestimmte Rahmenbedingungen werden für die großtechnische Auslegung festgelegt. In der Prozessauslegung werden – ebenfalls basierend auf den Laborexperimenten – die auftretenden Massenströme hochskaliert, um auf deren Basis alle Anlagenkomponenten auszulegen und die Energieströme zu quantifizieren. Die anschließende technische Analyse stellt eine Massen- und Energiebilanz dar, anhand der die technische Umsetzbarkeit des Prozesses im großtechnischen Maßstab bewertet wird.

Anschließend daran erfolgt die ökonomische Analyse des Prozesses. Zunächst wird dargestellt, welche kapital-, verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten im Prozess zu erwarten sind. Diese werden dann zu den übergreifenden Produktgestehungskosten verrechnet, die innerhalb einer Sensitivitätsanalyse auf ihre Belastbarkeit geprüft werden. Dabei wird eine Schwankung der

größten Kostenanteile einerseits innerhalb eines bestimmten prozentualen Rahmens und andererseits innerhalb realistischer Prozessvariationen betrachtet, die über die bisherigen praktischen Untersuchungen hinausgehen.

Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse und eine Einordnung des entwickelten Prozesses in den Kontext einer deutschlandweiten nachhaltigen P-Wirtschaft.

## 2 Phytat-Extraktion aus Roggenkleie

Die Phytat-Extraktion stellt den ersten Schritt der P-Rückgewinnung aus Roggenkleie dar (Abb. 2-1). Dabei soll in den Zellwänden gebundenes Phytat im Extraktionsmittel gelöst und somit in der Flüssigphase angereichert werden. Basierend auf bekannten Extraktionsprozessen soll untersucht werden, wie die Ausbeute an solubilisiertem Phytat aus dem betrachteten Substrat maximiert werden kann. Dabei wird der Stoffübergang aus der festen in die Flüssigphase durch unterschiedliche zu untersuchende Prozessparameter gesteuert.

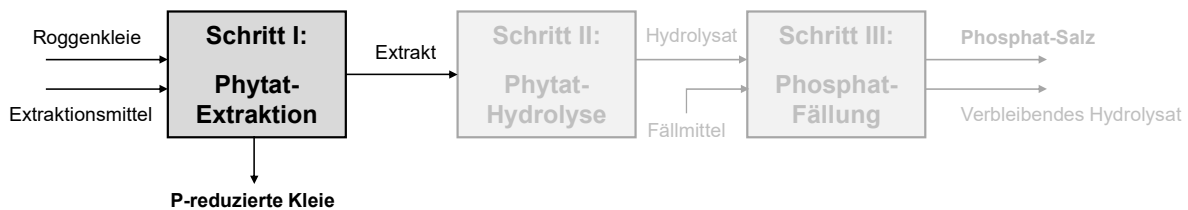


Abb. 2-1: Blockschema der Roggenkleie-Prozessierung mit Fokus auf der Phytat-Extraktion aus Kleie.

### 2.1 Grundlagen

Einleitend zu den Untersuchungen der Phytat-Extraktion aus Roggenkleie werden etablierte Extraktionsverfahren beschrieben, um auf deren Basis die Versuche durchführen und den Versuchsplan entwickeln zu können. Hierbei werden bekannte Prozesse mit verschiedenen Extraktionsmitteln und Getreidesubstraten betrachtet, die auch auf die Roggenkleie-Extraktion übertragbar sein könnten. Um entsprechende Größen für eine Parametervariation bestimmen und bewerten zu können, werden außerdem Grundlagen der Stoffübertragung, insbesondere zwischen Fest- und Flüssigphasen, erläutert.

#### 2.1.1 Stand des Wissens

Unter einer Extraktion wird ein Prozess verstanden, in dem eine Zielkomponente selektiv aus der umgebenden festen oder flüssigen Matrix, der sogenannten Abgeberphase, herausgelöst wird. Die Aufnehmerphase ist üblicherweise ein flüssiges Lösemittel, das den Wertstoff aufnimmt. Dieser Wertstoff kann über weitere Aufreinigungsschritte (z. B. Destillation oder Kristallisation) als Reinstoff gewonnen werden. Das Extraktionsmittel wird oftmals rezykliert. Förderlich für eine gute Extraktion sind zum einen die gute und selektive Löslichkeit des jeweiligen Wertstoffs in der Aufnehmerphase, aber auch eine große Kontaktfläche sowie eine ausreichende Kontaktzeit zwischen Abgeberphase und Extraktionsmittel. Auch die Temperatur kann die Extraktion signifikant beeinflussen; Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit nehmen mit steigender Temperatur üblicherweise zu [55].

Meist wird unterschieden zwischen der Flüssig-Flüssig-Extraktion, an der zwei Flüssigphasen beteiligt sind und der Wertstoff von einer in die andere Flüssigphase übergeht, und der Fest-Flüssig-Extraktion (hier wird ein Wertstoff aus einer festen Phase in das flüssige Lösemittel aufgenommen) sowie der Hochdruckextraktion. Bei der Hochdruckextraktion dienen überkritische

Gase als Extraktionsmittel, die unter diesen Bedingungen ähnliche Eigenschaften wie Flüssigkeiten aufweisen; d. h. hierbei handelt es sich um einen Sonderfall der Fest-Flüssig-Extraktion [56].

Bei der Fest-Flüssig-Extraktion erfolgen mehrere Einzelprozesse nacheinander bzw. parallel zueinander. Das flüssige Extraktionsmittel muss zunächst in die feste Matrix der Abgeberphase eindringen; dies geschieht durch Diffusion und kann durch Konvektion gefördert werden. Anschließend löst sich der zu extrahierende Wertstoff im Extraktionsmittel und muss gemeinsam mit dem Extraktionsmittel wieder aus der Matrix in die Bulk-Flüssigkeit zurück diffundieren [57]. Eine Extraktion von Phytat aus einem biologischen Substrat (z. B. Kleie) umfasst folglich zunächst das Herauslösen des Phytats aus dem natürlichen Zellverbund und die anschließende Lösung im Extraktionsmittel.

Das Extraktionsmittel muss im Hinblick auf die jeweilige Anwendung spezifisch ausgewählt werden, sodass sich der Wertstoff möglichst selektiv löst und andere Stoffe aus der Abgeberphase nicht. In Frage kommen dafür Wasser als einfachstes Lösemittel, saure oder alkalische Lösungen oder organische Extraktionsmittel; industriell häufig genutzte Extraktionsmittel sind neben Wasser beispielsweise Hexan, Ethanol oder Methanol [58].

Da Phytat durch die Phosphatgruppen mit leicht dissoziierenden Protonen selbst stark polar ist und sauer reagiert, ist eine gute Löslichkeit in protischen Lösemitteln wie Wasser, mineralischen Säuren, Carbonsäuren, kurzkettigen Alkoholen und ggf. Aminen bzw. Amiden anzunehmen. Analytische Verfahren zur Phytat-Bestimmung geben üblicherweise eine Extraktion von Pflanzenmaterial in 0,2 bis 0,66 mol L<sup>-1</sup> Salzsäure oder eine Extraktion in 0,18 mol L<sup>-1</sup> Trichlororessigsäure für 30 bis 180 min vor; d. h. unter diesen Bedingungen wird eine vollständige Extraktion angenommen [59–62].

Alternative Extraktionsmittel sind insbesondere weitere mineralische und niederorganische Säuren sowie Wasser. Nachfolgend wird eine Übersicht unterschiedlicher Untersuchungen aus der Literatur gegeben, die in Tabelle 2-1 zusammengefasst sind.

- Eine Extraktion von Weizenkleie in reinem Wasser bei leicht erhöhter Temperatur und einem pH-Wert von 6,5 zeigt eine Extraktionsausbeute von weniger als 30 % des Phytats und ist damit nicht ausreichend für eine vollständige Solubilisierung. Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur führte dabei zu einer leicht gesteigerten Phytat-Ausbeute [63].
- Eine Extraktion von Reiskleie mittels verdünnter Schwefelsäure liefert insbesondere für Konzentrationen ab 0,31 mol L<sup>-1</sup> eine hohe Phytat-Ausbeute, z. T. überstieg der gemessene Phytat-Gehalt sogar den der Referenzmethode (d. h. es kann von einer vollständigen Solubilisierung ausgegangen werden) [64, 65].
- Phosphorsäure als Extraktionsmittel solubilisiert die höchsten Phytat-Mengen bei den niedrigsten untersuchten Konzentrationen. Maximal wird eine Ausbeute von etwa drei Viertel des Phytat-Gehalts erreicht; d. h. Phosphorsäure ist ungeeignet als Extraktionsmittel [65].

- Die Milchsäure- und Zitronensäure-Extraktion zeigen bei leicht erhöhten Temperaturen von 40 bzw. 50 °C Ausbeuten von bis zu 98 bzw. 99 %. Die höhere Ausbeute wird hier, im Gegensatz zur Extraktion in Wasser, jeweils bei der niedrigeren Extraktionstemperatur erzielt [63].
- Für Ameisensäure erreicht die niedrigste untersuchte Konzentration, ähnlich wie für Phosphorsäure, die beste Extraktionsausbeute von etwa 77 %. Höhere Ausbeuten wurden bisher nicht berichtet [65].

Untersuchungen in alkalischen bzw. organischen Medien wurden bisher kaum publiziert. Insgesamt ist damit kein einheitlicher Trend der Extraktionsparameter (u. a. Rührzeit, Extraktionstemperatur und Konzentration der entsprechenden Lösemittel) in den vorliegenden Untersuchungen zur Phytat-Solubilisierung zu erkennen.

Insbesondere der initiale Schritt der Solubilisierung, in dem Phytat aus der Zellmatrix herausgelöst wird, kann bei einer Stofftransportlimitierung durch eine zusätzliche Nutzung von Enzymen unterstützt bzw. beschleunigt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Cellulasen, Lipasen oder Amylasen, die entsprechende Zellstrukturen selektiv zersetzen können. Diese Enzyme werden bereits großtechnisch eingesetzt und sind daher preiswert erhältlich. Allerdings agieren Enzyme nur unter speziellen Bedingungen (z. B. Temperatur und pH-Wert), sodass die Extraktionsparameter bei unterstützender Nutzung von Enzymen entsprechend eingeschränkt sind [66–68].

Tabelle 2-1: Auszug zu Parametern aus bestehenden Verfahren zur Extraktion von Phytat aus Pflanzenmaterial.

| Extraktionsmittel | c in mol L <sup>-1</sup> | T in °C | t in min | Substrat    | Ausbeute in %              | Referenzmethode | Quelle |      |
|-------------------|--------------------------|---------|----------|-------------|----------------------------|-----------------|--------|------|
| Referenzanalytik  | Salzsäure                | 0,2     | 100      | 30          | Pflanzenmaterial           | def. 100        | - [70] |      |
|                   |                          | 0,5     | 20       | 120         | Weizenkleie                | def. 100        | - [60] |      |
|                   |                          | 0,5     | RT       | 120         | Unterschiedliches Getreide | def. 100        | - [61] |      |
|                   |                          | 0,66    | RT       | 180         | Hafermehl                  | def. 100        | - [71] |      |
|                   |                          | 0,18    | RT       | 30-45       | Weizenprotein              | def. 100        | - [69] |      |
| Wasser            | rein                     | 40      | 30       | Weizenkleie | 19                         | [69]            | [63]   |      |
|                   |                          | 50      | 30       | Weizenkleie | 29,5                       | [69]            | [63]   |      |
| Schwefelsäure     | 0,01                     | RT      | 60       | Sojamehl    | 77,4                       | [62]            | [65]   |      |
|                   | 0,1                      | RT      | 60       | Sojamehl    | 17,4                       | [62]            | [65]   |      |
|                   | 0,31                     | RT      | 30       | Reiskleie   | 89,5                       | [70]            | [64]   |      |
|                   | 0,31                     | RT      | 60       | Reiskleie   | 90,5                       | [70]            | [64]   |      |
|                   | 0,52                     | RT      | 30       | Reiskleie   | 116,8                      | [70]            | [64]   |      |
|                   | 0,52                     | RT      | 60       | Reiskleie   | 92,6                       | [70]            | [64]   |      |
|                   | 1,09                     | RT      | 30       | Reiskleie   | 95,8                       | [70]            | [64]   |      |
|                   | 1,09                     | RT      | 60       | Reiskleie   | 103,2                      | [70]            | [64]   |      |
|                   | 0,01                     | RT      | 60       | Sojamehl    | 74,2                       | [62]            | [65]   |      |
|                   | 0,1                      | RT      | 60       | Sojamehl    | 40                         | [62]            | [65]   |      |
|                   | 1                        | RT      | 60       | Sojamehl    | 22,6                       | [62]            | [65]   |      |
| Organische Säuren | Milchsäure               | 0,07    | 40       | 30          | Weizenkleie                | 98,2            | [69]   | [63] |
|                   |                          | 0,07    | 50       | 30          | Weizenkleie                | 97,2            | [69]   | [63] |
|                   |                          | 0,03    | 40       | 30          | Weizenkleie                | 99,2            | [69]   | [63] |
|                   | Zitronensäure            | 0,03    | 50       | 30          | Weizenkleie                | 88,5            | [69]   | [63] |
|                   |                          | 0,01    | RT       | 60          | Sojamehl                   | 77,9            | [62]   | [65] |
| Ameisensäure      | 0,1                      | RT      | 60       | Sojamehl    | 39,5                       | [62]            | [65]   |      |
|                   | 1                        | RT      | 60       | Sojamehl    | 12,6                       | [62]            | [65]   |      |

RT = Raumtemperatur (nicht weiter spezifiziert), def. = definiert zu

### 2.1.2 Stofftransport

Bei Extraktionsverfahren bestimmen Stofftransportvorgänge maßgeblich das Prozessergebnis. Der Stoffübergang kann zwischen gasförmiger, flüssiger oder fester Phase stattfinden und folgt dabei jeweils spezifischen Gesetzmäßigkeiten. Üblicherweise wird der Phasenübergang vom Konzentrationsgradienten getrieben und durch die Löslichkeit in der Zielphase limitiert. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich zwischen den Phasen ein thermodynamisches Gleichgewicht ein [72].

Der Übergang entsprechender Substanzen kann dabei entweder rein diffusiv ablaufen oder durch Konvektion verstärkt werden.

- Die Diffusion beruht auf der Brown'schen Molekularbewegung, die maßgeblich vom Energiegehalt der Teilchen und damit der Temperatur des Mediums abhängt. Wärmeeintrag erhöht dabei i. Allg. die Diffusionsgeschwindigkeit [73]. Als Proportionalitätsfaktor des diffusiven Stofftransports ist der Diffusionskoeffizient definiert. Dieser ist eine stoffspezifische Größe, die vom Druck und der Temperatur des Systems abhängt. Üblicherweise weisen gasförmige Stoffgemische höhere Diffusionskoeffizienten auf als Gemische in der Flüssigphase. In der Festphase ist der Stofftransport durch die starre Molekülstruktur noch stärker behindert. Letztlich kann diffusiv ein vollständiges Konzentrationsgleichgewicht erreicht werden; die entsprechende Extraktionszeit ist jedoch deutlich höher als beim konvektiven Stoffübergang.
- Bei der Konvektion wird durch einen äußeren Einfluss eine verstärkte Teilchenbewegung und damit ein erhöhter Stofftransport erzwungen (z. B. durch Pumpen oder Rühren). Besonders an Phasengrenzflächen wird die Strömung jedoch gebremst, sodass es zur Ausbildung einer sogenannten Konzentrationsgrenzschicht kommt, in der nur noch diffusiver Stoffübergang stattfindet. Die Dicke dieser Grenzschicht kann durch möglichst turbulente Strömungen minimiert werden und beträgt üblicherweise nur wenige Mikrometer. Der Quotient aus Diffusionskoeffizient und Grenzschichtdicke ergibt den Stoffübergangskoeffizienten, der angibt, welche Stoffmenge pro Fläche und Zeit transportiert wird [72].

Für einen möglichst effizienten Stoffübergang in möglichst kurzer Extraktionszeit kann demnach die Diffusion durch Wärmeeintrag in das System beschleunigt, die Grenzfläche zwischen den Phasen vergrößert und/oder möglichst viel Konvektion durch turbulente Strömung erzwungen werden.

## 2.2 Material und Methoden

Anlehnend an etablierte Prozesse erfolgt die Extraktion des Phytats aus der Roggenkleie in Salzsäure mit dem Ziel der maximalen Ausbeute an Phytat in Lösung. Es werden jeweils einzeln die Einflüsse der Extraktionszeit, der Salzsäure-Konzentration sowie das Fest-Flüssig-Verhältnis

(FFV) der Kleie zum eingesetzten Extraktionsmittel bei einer Behandlung unter Raumtemperatur (RT) von ca. 20 °C untersucht. Anschließend werden die im untersuchten Bereich bestmöglichen Parameter unter der Prämisse der maximalen Phytat-Ausbeute bestimmt.

### 2.2.1 Substratspezifikation

Die Roggenkleie, die als Substrat eingesetzt wird, wird von der Aurora Mühlen GmbH bezogen und enthält eine Mischung von Roggenschalen und Keimen aus unterschiedlichen Anbaugebieten in Deutschland. Diese Roggenkleie fällt als Nebenprodukt des kommerziellen Mahlprozesses an und wird vor Nutzung getrocknet; eine weitere Aufmahlung oder Fraktionierung des Substrats erfolgt nicht.

### 2.2.2 Versuchsdurchführung

Die Extraktion von Phytat aus der Roggenkleie wird im Immersionsverfahren durchgeführt; d. h. die Vermischung der Abgeber- und Aufnehmerphase zur Solubilisierung des Phytats und die anschließende Phasentrennung laufen zweistufig ab. Für die Solubilisierung wird entsprechend des eingestellten Fest-Flüssig-Verhältnisses 0,5 bis 1 g Roggenkleie mit 5 bis 30 mL wässriger Salzsäure versetzt und im Überkopfschüttler vermischt. Eine möglichst turbulente Durchmischung der Kleie im Extraktionsmittel wird durch eine stetige Drehung um die Horizontalachse erreicht. Sowohl das Volumen als auch die Konzentration der Salzsäure und die Extraktionszeit im Überkopfschüttler werden variiert, um die maximale Ausbeute zu ermitteln.

Die Ausbeute der Extraktion  $Y_{Ex}$  ist nach Gleichung 2-1 als der Anteil des Gesamt-P (TP) definiert, der aus der Roggenkleie in Lösung ( $c_{TP,E}$ ) übergeht. Der Gesamt-P wird durch den maximal ermittelten Gehalt an P in der Referenz ( $c_{TP,S}$ ) festgelegt.

$$Y_{Ex} = \frac{c_{TP,E}}{c_{TP,S}} \quad 2-1$$

Nach der Solubilisierung erfolgt die Trennung der festen und flüssigen Phase in der Zentrifuge Hettich Rotixa 50RS bei 20 °C für 20 min und bei einer Umdrehungszahl von 4 500 min<sup>-1</sup>. Der feste Rückstand der extrahierten Kleie wird gewaschen, indem je die Menge des zuvor zugegebenen Extraktionsmittels an deionisiertem Wasser zugegeben und für 15 min geschüttelt wird. Anschließend erfolgt eine Trennung durch Zentrifugation analog zur Methode nach der Extraktion. Der Waschschrift wird ggf. mit dem resultierenden festen Rückstand wiederholt. Nach der Waschung wird der Feststoff für weiterführende Analysen bei 60 °C getrocknet. Der flüssige Überstand wird für die P-Analytik bzw. weitere Prozessierung genutzt. Die verbleibende Lösung nach der Solubilisierung wird im Folgenden als Extrakt bezeichnet.

Die Parametervariation der Extraktion erfolgt entsprechend des in Tab. 2-2 dargestellten Versuchsplans. Alle Analysen wurden dabei als Triplikate durchgeführt.

Tab. 2-2: Versuchsplan der Extraktion von Phytat aus Roggenkleie.

|  | <b>t in min</b> | <b>c<sub>HCl</sub> in mol L<sup>-1</sup></b> | <b>V<sub>HCl</sub> in mL</b> | <b>FFV in g L<sup>-1</sup></b> |
|--|-----------------|--|------------------------------|--------------------------------|
| <b>Variation der Extraktionszeit</b>     | 5               | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 10              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 15              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 20              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 30              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 45              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 60              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 90              | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 120             | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 150             | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 240             | 0,66   | 20                           | 50                             |
| <b>Variation der Säurekonzentration</b>  | 180             | 0  | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 0,1  | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 0,38   | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 0,5  | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 1  | 20                           | 50                             |
|  | 180             | 1,2  | 20                           | 50                             |
| <b>Variation des Extraktionsvolumens</b> | 210             | 0,66   | 5                            | 200                            |
|  | 210             | 0,66   | 10                           | 100                            |
|  | 210             | 0,66   | 15                           | 67                             |
|  | 210             | 0,66   | 20                           | 50                             |
|  | 210             | 0,66   | 25                           | 40                             |
|  | 210             | 0,66   | 30                           | 33                             |

*FFV = Fest-Flüssig-Verhältnis*

### 2.2.3 Laboranalysen

Sowohl mit dem Substrat (d. h. der Roggenkleie vor saurer Behandlung) als auch der extrahierten Kleie und dem Extrakt wurden analytische Untersuchungen durchgeführt, um insbesondere den P-Gehalt, aber auch andere Inhaltsstoffe, zu quantifizieren. Die entsprechenden Methoden sind in Tab. 2-3 zusammengefasst und werden im Folgenden erläutert.

Tab. 2-3: Zuordnung der Analysemethoden; durchgeführt an Kleie, extrahierter Kleie und dem Extrakt.

| Analyse                  | K | EK | E | Methode  |
|--------------------------|---|----|---|--|
| Wassergehalt             | ✓ | x  | x | Gravimetrisch  |
| Partikelgrößenverteilung | ✓ | ✓  | x | Bildanalyse  |
| Wasseraufnahmekapazität  | ✓ | x  | x | Gravimetrisch  |
| Gesamt-P                 | ✓ | x  | x | AOAC 995.11 (Molybdänblau-Methode nach Veraschung)                   |
| Phytat-P                 | ✓ | ✓  | ✓ | K-PHYT Enzymkit (Molybdänblau-Methode nach enzymatischem Aufschluss) |
| Phosphat-P               | ✓ | ✓  | ✓ | DIN EN 6878 (Molybdänblau-Methode)                                   |
| Elemente                 | ✓ | ✓  | ✓ | Atomabsorptionsspektroskopie   |
| Rohasche                 | ✓ | ✓  | x | Weender-Futtermittelanalytik   |
| Rohfett                  | ✓ | ✓  | x | Weender-Futtermittelanalytik   |
| Rohfaser                 | ✓ | ✓  | x | Weender-Futtermittelanalytik   |
| Rohprotein               | ✓ | ✓  | x | Weender-Futtermittelanalytik   |
| Stärke                   | ✓ | ✓  | x | Weender-Futtermittelanalytik   |
| Zucker                   | ✓ | ✓  | ✓ | Flüssigchromatographie   |
| NH <sub>4</sub> -N       | x | x  | ✓ | Küvetten-Schnelltests  |
| Gesamt N                 | x | x  | ✓ | Chemilumineszenz   |
| Proteine                 | ✓ | ✓  | x | Flüssigchromatographie   |
| Phenolische Komponenten  | x | x  | ✓ | Folin-Ciocalteu-Assay  |

*K = Kleie, EK = Extrahierte Kleie, E = Extrakt, ✓ = Analyse angewendet, x = Analyse nicht angewendet*

**Wassergehalt.** Die Roggenkleie wird vor Nutzung für mindestens 4 h bei 105 °C getrocknet und vor und nach der Trocknung gewogen. Der Wassergehalt  $w$  ermittelt sich aus dem Differenzgewicht zwischen feuchter und trockener Kleiemasse  $m_{feucht}$  und  $m_{trocken}$  (Gleichung 2-2).

$$w = \frac{m_{feucht} - m_{trocken}}{m_{trocken}} \quad 2-2$$

**Partikelgrößenverteilung.** Die Partikelgrößenverteilung der Kleie wurde mittels des Camsizers XT (Retsch) bestimmt. Das Substrat wird auf eine Schüttelplatte aufgegeben und anschließend durch eine Messkammer gerieselte, in der von den einzelnen Partikeln Fotos im Fall aufgenommen werden. Aus den Fotos werden die Partikeldimensionen automatisiert vermessen und anschließend ausgegeben. Dabei wird der äquivalente Kreisdurchmesser aus der volumetrischen Partikelgrößenverteilung bestimmt.

**Wasseraufnahmekapazität.** Die Wasseraufnahmekapazität der Roggenkleie wird bestimmt, indem 1 g getrocknete Kleie zunächst mit einem Überschuss an Wasser von mindestens 20 mL versetzt wird. Anschließend wird die Mischung für 24 h bei Raumtemperatur unter Schütteln quellen gelassen. Der Überstand wird bei 4 500 min<sup>-1</sup> für 20 min bei 20 °C abzentrifugiert und das Gewicht der gequollenen Kleie ( $m_{gequollen}$ ) nach Zentrifugation mit dem der trockenen Kleie

( $m_{trocken}$ ) korreliert. Nach Gleichung 2-3 berechnet sich die gravimetrische Wasseraufnahmekapazität  $WAK$ , die mit der Dichte von Wasser in die volumetrische Form umgerechnet werden kann [74].

$$WAK = \frac{m_{gequollen} - m_{trocken}}{m_{trocken}} \quad 2-3$$

**P-Gehalt.** P liegt im Substrat in anorganischer und organischer Form vor, sodass unterschiedliche Analysemethoden zum Einsatz kommen. Alle beruhen jedoch auf der Bildung eines blauen Molybdänkomplexes unter Anwesenheit von ortho-Phosphat. Die Farbintensität ist dabei direkt proportional zur Menge des ortho-Phosphats, sodass die Absorption aus der photometrischen Messung in die jeweilige P-Konzentration umgerechnet werden kann. Alle Analysen erfolgen aus der Flüssigphase.

#### *Bestimmung des Gesamt-P (TP).*

Der feste Ausgangsstoff wird für eine Referenzmessung nach der Methode AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) 995.11 analysiert. Die Kleie wird hierfür zunächst nach DIN 17685-1 verascht. Dabei wird davon ausgegangen, dass alle P-Verbindungen zur höchsten Stufe oxidiert werden und somit der gesamte (auch organisch gebundene) P-Gehalt in Form von ortho-Phosphat vorliegt. Anschließend erfolgt eine Extraktion der Asche für 5 min in  $6 \text{ mol L}^{-1}$  kochender Salzsäure und die Farbreaktion unter Zugabe einer Molybdat- und Ascorbinsäurelösung. Die photometrische Messung erfolgt im UV/Vis-Spektrometer Cary 50 (Firma Varian) bei 823 nm gegen eine Kalibriergerade aus  $\text{K}_2\text{HPO}_3$  im Konzentrationsbereich von 0,2 bis  $1,2 \text{ mg}_P \text{ mL}^{-1}$  [75, 76].

#### *Bestimmung von ortho-Phosphat (FP).*

Zur Bestimmung des Gehalts an ortho-Phosphat in der Ausgangslösung erfolgt eine Analyse nach DIN EN ISO 6878. Hierbei werden ca. 40 mL der flüssigen Probe in der entsprechenden Verdünnung in einem 50 mL-Kolben vorgelegt, dann 1 mL einer Ascorbinsäure-Lösung zugegeben, geschüttelt und 2 mL einer sauren Molybdat-Lösung zugegeben. Schließlich wird der Kolben mit VE-Wasser aufgefüllt, nochmals geschüttelt und mindestens 10 bis maximal 30 min bis zur vollständigen Ausbildung des Farbkomplexes bei Raumtemperatur gewartet. Die Messung erfolgt im UV/Vis-Spektrometer Cary 50 (Firma Varian) bei 880 nm gegen eine Kalibrierung aus  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ -Lösung der Konzentrationen 0,04 bis  $0,4 \text{ mg}_P \text{ L}^{-1}$  [77].

#### *Bestimmung des Phytat-P (PP).*

Für die Bestimmung des Phytat-P wird die flüssige Probe zunächst so behandelt, dass der als Phytat gebundene P zu ortho-Phosphat aufgespalten wird und somit ebenfalls als Reaktand für die Farbreaktion zur Verfügung steht. Dies erfolgt mit Hilfe des Kits K-PHYT (Megazyme). Hierbei werden die Enzyme Phytase sowie eine alkalische Phosphatase eingesetzt, um Phosphorsäureester-Verbindungen zu spalten. Näherungsweise wird davon ausgegangen, dass die gesamte Menge des freigesetzten Phosphats auf die Spaltung von Phytat zurückzuführen ist.

Der geringe Anteil an niedriger phosphorylierten Inositolphosphaten in der Roggenkleie wird vernachlässigt.

Für die enzymatische Behandlung werden die Proben zunächst zentrifugiert und 1:1 (v/v) mit 0,75 mol L<sup>-1</sup> NaOH versetzt. Dann werden 0,05 mL der neutralisierten Probe zu einer verdünnten Puffer-Lösung (pH 5,5) gegeben und Phytase zupipettiert. Sowohl die Puffer-Lösung als auch die Enzymsuspension werden gebrauchsfertig in dem Kit zur Verfügung gestellt. Zur Enzymaktivierung wird das Gemisch für 10 min in ein Wasserbad bei 40 °C gestellt. Anschließend werden ein zweiter Puffer (pH 10,4) sowie die alkalische Phosphatase aus dem Versuchskit zugegeben und das Gemisch wiederum für 15 min im 40 °C warmen Wasserbad gelagert. Danach wird sofort 0,3 mL einer 50 %igen (w/v) Trichloressigsäure zugegeben, um die Enzyme zu deaktivieren. Nach einer Zentrifugation wird 1 mL der Mischung mit 0,5 mL des Farbreagenzes aus Ascorbinsäure und einer Molybdat-Lösung versetzt. Zur Ausbildung des Farbkomplexes werden die Proben 1 h im 40 °C warmen Wasserbad gelagert. Die Messung erfolgt im UV/Vis-Spektrometer Cary 50 (Firma Varian) bei 655 nm gegen eine Kalibrierung von P-Konzentrationen zwischen 0 und 15 mg P L<sup>-1</sup>.

Das Ergebnis stellt die Summe aus frei vorliegendem ortho-Phosphat-P und dem in der enzymatischen Hydrolyse freigesetzten Phytat-P dar. Daher wird zusätzlich je ein Probenaliquot ohne die Zugabe von Enzymen nach Vorschrift behandelt. Die Differenz des zuvor bestimmten Summenparameters nach enzymatischer Behandlung sowie des freien ortho-Phosphat-P ohne enzymatische Behandlung ergibt dann den Gehalt an Phytat-P [71].

**Elementaranalyse mittels AAS.** Per Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) werden die Elemente Ca, Mg, Na und K aus der Flüssigphase analysiert. Feststoffproben werden bei 165 °C für 10 min in Königswasser aufgeschlossen (ca. 0,2 g Probe auf 12 mL). Alle Proben werden mit Cäsiumchlorid- (für die Ca-Analyse) bzw. Lanthanchlorid-Lösung (für die Analyse von Mg, Na und K) im volumetrischen Verhältnis 1:5 zum Probenvolumen versetzt. Die Proben werden dann mit einer Ausschlussgröße von 13 µm filtriert und anschließend im Gerät contrAA 700 (Analytik Jena) vermessen. Für die Analyse von Ca kommt dabei eine Acetylen-Lachgas-Flamme zum Einsatz und für die anderen genannten Elemente eine Acetylen-Luft-Mischung. Die Auswertung erfolgt nach einer Kalibriergerade mit kommerziellen Ionen-Standards.

**Weender-Futtermittelanalytik.** Die Untersuchungen der Weender-Futtermittelanalytik wurden nach VDLUFA (Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten) – Vorschriften durchgeführt. Die analysierten Parameter sind Rohasche (VDLUFA Methodenbuch III, 8.1), Rohfett (VDLUFA Methodenbuch III, 5.1.1), Rohfaser (VDLUFA Methodenbuch III, 6.1.1), Rohprotein (VDLUFA Methodenbuch III, 4.1.1) und Stärke (VDLUFA Methodenbuch III, 7.2.1) [78].

**Zucker- und Furfuralgehalt.** Der Zuckergehalt als Teil der organischen Substanz in den Proben wird mittels des Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)-Systems 1260 Infinity II

(Agilent) auf einer Hi-Plex H-Säule vermessen [79]. Sowohl die Säulentemperatur als auch die Temperatur des Brechungsindex-Detektors beträgt 55 °C. Das Laufmittel ist 0,005 mol L<sup>-1</sup> Schwefelsäure und weist eine Flussrate von 0,5 mL min<sup>-1</sup> auf.

Die Kalibrierung umfasst die Monosaccharide Glucose, Arabinose und Xylose sowie oligomere Zucker und einzelne Abbauprodukte der Zucker wie Essigsäure und Furfural. Flüssigproben werden ohne weitere Hydrolyse vermessen, sodass die Analyseergebnisse ausschließlich den freien Zuckern zuzuordnen sind. Bei den Feststoffproben erfolgt eine Extraktion von 0,5 g Probe in 25 mL destilliertem Wasser bei 80 °C für 15 min unter Rühren. Damit werden ebenfalls ausschließlich freie Zucker in Lösung detektiert. Die Gesamtmenge an monomeren Zuckern wird mittels einer Kalibrierreihe mit Glucose quantifiziert, sodass die Ergebnisse als Glucose-Äquivalente angegeben werden.

**Ammonium-Gehalt.** Zur Bestimmung des Gehalts an Ammonium-Stickstoff werden photometrische Schnelltests mit der Bezeichnung LCK505 (Hach Lange) durchgeführt. Es werden je 0,5 mL der Probe in die bereits vorgefertigte und mit Reagenzien gefüllte Küvette pipettiert, gut geschüttelt und nach 15 min im zugehörigen Photometer vermessen. Eine Kalibrierung ist in der Test-spezifischen Software hinterlegt, sodass das Ergebnis direkt als NH<sub>4</sub>-N-Konzentration ausgegeben wird. Die Farbreaktion basiert auf der Reaktion der vorhandenen Ammonium-Ionen mit Hypochlorit und Salicylat unter Anwesenheit eines Katalysators zu dem blauen Farbstoff Indophenolblau, dessen Absorption photometrisch erfasst wird [80].

**Gesamt Stickstoff-Gehalt.** Der Stickstoff-Gehalt wurde mit dem Gerät Multi N/C 3100 (Analytik Jena) bestimmt. Die Methode basiert auf einer Umsetzung von Stickstoff zu Stickstoffmonoxid und der anschließenden Detektion per Chemilumineszenz.

**Protein-Gehalt.** Der Gehalt der einzelnen Aminosäuren wird mittels Flüssigchromatographie (HPLC-System Agilent Infinity 1260) gemessen. Das System beinhaltet eine unpolare stationäre Phase aus alkylisiertem Silikagel (Poroshell LC HPH-18). Die mobile Phase besteht aus einer wässrigen Pufferlösung bei pH 8,4 sowie einer organischen Phase aus Acetonitril, Methanol und Wasser (volumetrisches Verhältnis 45:45:10). Zur Erfassung der Aminosäuren im Fluoreszenz-Detektor erfolgt eine Vorsäulen-Derivatisierung mittels Phthalaldehyd; lediglich für Prolin wird eine Derivatisierung mittels 9-Fluorenylmethyloxycarbonylchlorid vorgenommen. Die Probenaufbereitung erfolgt nach [81].

Zur Detektion aller Aminosäuren außer Cystein und Tryptophan erfolgt zunächst eine Hydrolyse von 0,3 bis 0,5 g Probe in 25 mL 6 mol L<sup>-1</sup> HCl bei 110 °C für 24 h. Hierbei werden Asparagin und Glutamin in die entsprechende Säureform umgesetzt, sodass keine Unterscheidung zur Amid-Form in der HPLC-Analytik möglich ist, sondern ein Summenparameter ausgegeben wird. Nach der sauren Hydrolyse wird der pH-Wert der Proben mittels 10 mol L<sup>-1</sup> NaOH auf 1 eingestellt und je 2 mL der internen Standards L-Norvalin und Sarkosin zugegeben. Für Prolin

erfolgt aufgrund der abweichenden Derivatisierung lediglich die Zugabe von Sarkosin. Das Probenvolumen wird mit  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl auf 200 mL aufgefüllt.

Für die quantitative Bestimmung von Cystein und Tryptophan ist eine andere Hydrolyse-methode notwendig. Cystein muss vor der Hydrolyse mit HCl zunächst zu Cysteinsäure oxidiert werden. Hierfür wird ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure zugegeben, die dann für 26 h auf Eis gelagert wird. Nach Zugabe von Natriumdisulfit wird mit der salzsauren Hydrolyse fortgefahren. Tryptophan wird alkalisch hydrolysiert, da saure Bedingungen zu einer Zersetzung führen. Hierfür wird eine Mischung aus NaOH und Thioglykol zur Probe gegeben und für 20 h auf  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Danach wird der pH-Wert mit  $6 \text{ mol L}^{-1}$  HCl auf 3 eingestellt, L-Norvalin zugegeben und mit  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl aufgefüllt.

**Gehalt an phenolischen Komponenten.** Der Folin-Ciocalteu-Assay führt durch einen Farbumschlag zur optischen Darstellung des Gehalts an phenolischen Komponenten in Flüssigproben und wird nach einem modifizierten Protokoll durchgeführt [82]. Es werden je 100  $\mu\text{L}$  Probe mit 6 mL destilliertem Wasser und 500  $\mu\text{L}$  Folin-Ciocalteu-Reagenz vermischt und anschließend 1,5 mL einer  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben. Abschließend wird das Gesamtvolumen von 10 mL mit 1,9 mL destilliertem Wasser aufgefüllt und die Proben für 2 h bei Raumtemperatur dunkel gelagert. Danach erfolgt eine Messung der Absorption bei 765 nm im UV/Vis-Spektrometer Cary 50 (Firma Varian).

Der Farbumschlag erfolgt von gelb nach blau und in Anwesenheit reduzierender Komponenten (d. h. neben phenolischen Komponenten auch mit anderen Antioxidantien). Vereinfachend wird hier die gesamte Reaktion auf phenolische Komponenten zurückgeführt und anhand von Gallussäure quantifiziert, die stellvertretend für die Mischung aller phenolischen Komponenten genutzt wird. Die Kalibrierreihe beinhaltet Gallussäure-Lösungen in einer Konzentration von ca. 40 bis 1 000  $\text{mg L}^{-1}$ . Diese werden analog zu den Proben vermessen, sodass im Vergleich der Gehalt an phenolischen Komponenten als Gallussäure-Äquivalent (GAE) in  $\text{mg L}^{-1}$  bestimmt wird.

## 2.3 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Versuchsergebnisse zu den einzelnen Parametervariationen nach dem dargestellten Versuchsplan dargestellt und diskutiert. Es wird dabei stets die maximale Ausbeute an aus der Kleie extrahiertem Phytat angestrebt.

### 2.3.1 Einfluss der Extraktionszeit

Im ersten Schritt wird die Extraktionsdauer untersucht, um den minimalen Zeitaufwand bei maximaler Phytat-Ausbeute zu erreichen.

**Ergebnisse.** Abb. 2-2 zeigt die Ausbeute an P in Lösung auf der Primärachse (links) und an der Sekundärachse (rechts) den Gehalt an gesamtem P und an Phytat-P in Lösung in Abhängigkeit der Extraktionszeit. Demnach geht bereits bei der kleinsten untersuchten Extraktionszeit von

5 min mit 87 % der Großteil des P in die saure Lösung über. Dieser Anteil lässt sich, ungeachtet der Fehlerindikatoren, bis zu einer Extraktionszeit von 20 min leicht steigern und pendelt sich dann bei höheren Extraktionszeiten bei einem Maximalwert von etwa  $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$  Gesamt-P und  $0,52 \text{ mg mL}^{-1}$  Phytat-P in Lösung ein. Bezogen auf den Gesamt-P-Gehalt der Roggenkleie entspricht dies einer Extraktionsausbeute von etwa 99 %. Der Graph des Gesamt-P verläuft etwa parallel zur Kurve des Phytat-P mit einer absoluten Differenz von  $0,06$  bis  $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ ; dies entspricht dem Anteil an anorganischem Phosphat-P in Lösung. Geringere Extraktionszeiten als die untersuchten 5 min sind für eine homogene Durchmischung der gesamten Kleiemenge kaum praktikabel und wurden daher nicht untersucht.

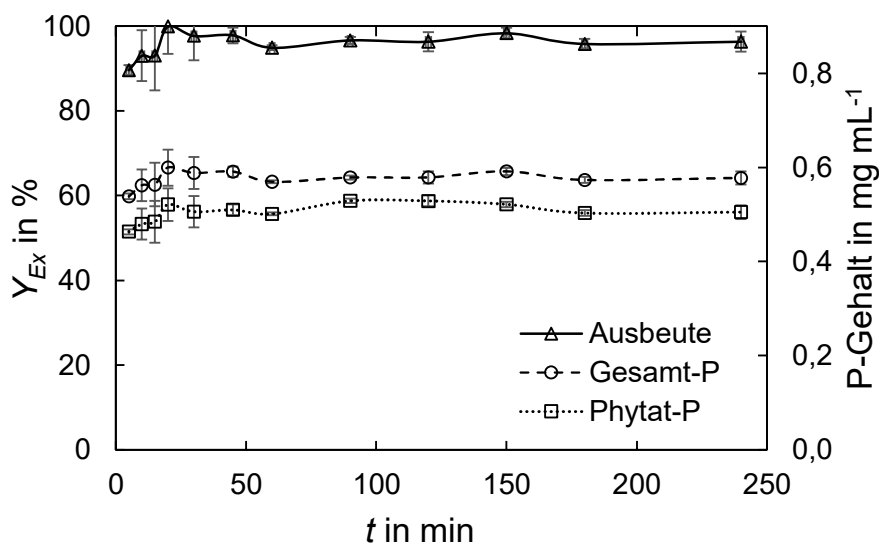


Abb. 2-2: Extraktionsausbeute an Gesamt-P  $Y_{Ex}$  (links) sowie Gesamt-P- und Phytat-P-Gehalt in Lösung (rechts) über die Extraktionszeit  $t$  (Raumtemperatur,  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, Fest-Flüssig-Verhältnis  $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ ); Fehlerbalken aus Triplikatmessungen.

**Diskussion.** Gerade bei den kurzen Extraktionszeiten kommt es in der experimentellen Durchführung zu größeren Schwankungen, die sich in relativ hohen Fehlerbalken sowohl für den Gesamt- als auch den Phytat-P widerspiegeln. Diese Schwankungen können aus der biologischen Inhomogenität des Probenanteils beispielsweise durch abweichende Partikelgrößen resultieren, die sich auf die Benetzung und Durchdringung mit dem Extraktionsmittel und damit auf Diffusionsvorgänge auswirken. Außerdem ist in der aufgetragenen Extraktionszeit die zusätzliche Kontaktzeit zwischen Fest- und Flüssigphase während der Phasentrennung (Zentrifugation und Filtration) nicht berücksichtigt; diese wirkt sich aber bei kurzen Extraktionszeiten relativ gesehen stärker aus. Ab einer netto Extraktionszeit von 40 min werden demgegenüber sehr stabile und hohe Werte der Phytat-Ausbeute erreicht. Daher wird diese Zeitspanne als eine technisch praktikable minimale Extraktionszeit für eine maximale Ausbeute definiert.

Da beide Kurven (Gesamt-P und Phytat-P) parallel verlaufen, kann von einer sofortigen Herauslösung des gesamten Gehalts an frei vorliegendem Phosphat aus der Kleie ausgegangen werden. Außerdem findet somit unter den gegebenen Extraktionsbedingungen keine Hydrolyse des Phytats zu freiem Phosphat statt.

Wird der Transport des Phytats ins Extraktionsmittel über die Extraktionszeit betrachtet, ergibt sich ein stark abfallender Kurvenverlauf (Abb. 2-3). Die Darstellung zeigt sowohl die Messpunkte über die Zeit als auch die Näherung einer Potenzfunktion mit einem negativen Exponenten. Der Verlauf des Phytat-Transports in die Salzsäure lässt sich mit einer mathematischen Übereinstimmung von über 99 % sehr gut durch die Potenzfunktion beschreiben. Der starke Abfall zu Beginn verläuft damit analog zu dem kurzen Anstieg der Phytat-Konzentration bei steigender Extraktionszeit und spiegelt den größten Stofftransport des Phytats aus der Kleie in die Lösung ganz zu Beginn der Kontaktzeit mit frischer, unbelasteter Salzsäure wider. Bereits ab rund 20 min konvergiert die (negative) Steigung der Kurve gegen Null, sodass kaum mehr weiteres Phytat in Lösung geht. Eine weitere Verlängerung der Extraktionszeit führt daher nur noch zu sehr geringem Anstieg der Phytat-Ausbeute; nach 54 min sinkt die Transportrate auf nur 10 % der Anfangsrate bei 5 min.

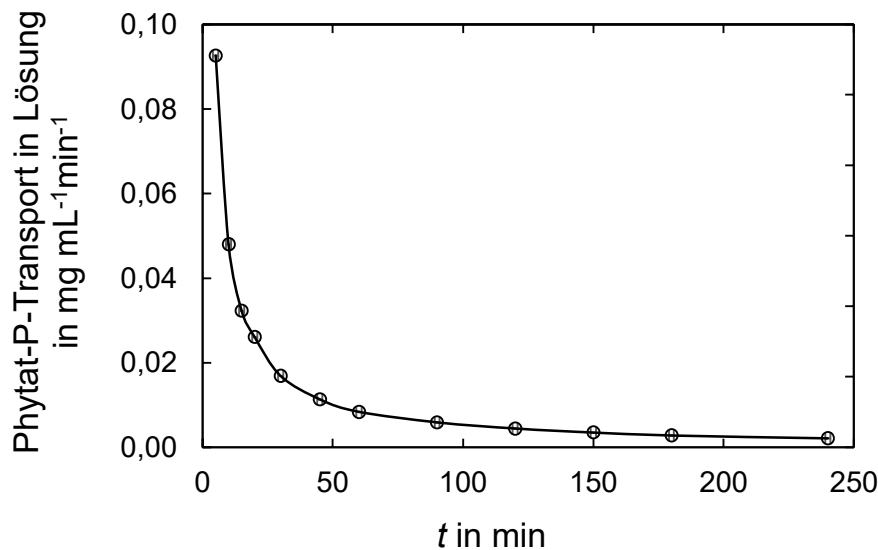


Abb. 2-3: Phytat-P-Transport in Lösung über die Extraktionszeit  $t$ , Datenpunkte: Messergebnisse (Raumtemperatur,  $0,66 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ , Fest-Flüssig-Verhältnis  $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ ), Linie: Regression mittels Potenzfunktion.

Da die Extraktion bei Raumtemperatur und einem Fest-Flüssig-Verhältnis von  $0,05 \text{ g mL}^{-1}$  verhältnismäßig schnell abläuft, werden keine Maßnahmen für eine Stofftransportbeschleunigung (z. B. feineres Aufmahlen des Substrats oder eine Verwendung zellsplattendender Enzyme) untersucht. Auch eine Erhöhung der Temperatur kann nicht mehr maßgeblich zur Steigerung der Phytat-Ausbeute führen; d. h. der zusätzliche (thermische) Energieaufwand würde sich aus ökonomischer Sicht nicht lohnen. Eine Extraktion unter erhöhter Temperatur wird daher nicht betrachtet.

### 2.3.2 Einfluss der Säure-Konzentration

Folgend auf die Extraktionszeit wird der Einfluss der Konzentration der HCl auf die Extraktionsausbeute untersucht; für eine maximale Raum-Zeit-Ausbeute wird für die weiteren Untersuchungen für mindestens 40 min extrahiert.

**Ergebnisse.** Abb. 2-4 stellt den Verlauf der Extraktionsausbeute über die Konzentration der Salzsäure als Extraktionsmittel dar. An der Sekundärachse sind zusätzlich die Gehalte an Gesamt- und Phytat-P in Lösung angetragen. Beide Größen zeigen einen parallelen Verlauf; d. h. im gesamten Konzentrationsbereich kann von einer sofortigen Herauslösung des Phosphat-P ausgegangen werden. Bei niedriger Säurekonzentration ist die Ausbeute an Gesamt-P niedrig, steigt ab etwa  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  jedoch stark an. Eine HCl-Konzentration von über  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$  führt im Vergleich dazu nur noch zu einer geringen Steigerung der Extraktionsausbeute.

So gehen in gering konzentrierter HCl von  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  etwa 14 % des Gesamt-P aus der Roggenkleie in Lösung und bei  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  bereits 60 % des enthaltenen P. Ab  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$  wird, unter Berücksichtigung der natürlichen Schwankungen des Substrats, eine Extraktionsausbeute von über 90 % erreicht. Zusätzlich zu den in Abb. 2-4 gezeigten Ergebnissen wurde die Extraktion mit allen Konzentrationen auch bei Extraktionszeiten zwischen 30 und 180 min durchgeführt. Dabei konnte für den hier untersuchten Konzentrationsbereich zwischen  $0,1$  und  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  ebenfalls kein signifikanter Einfluss der Extraktionszeit auf die Extraktionsausbeute beobachtet werden (Kapitel 2.3.1).

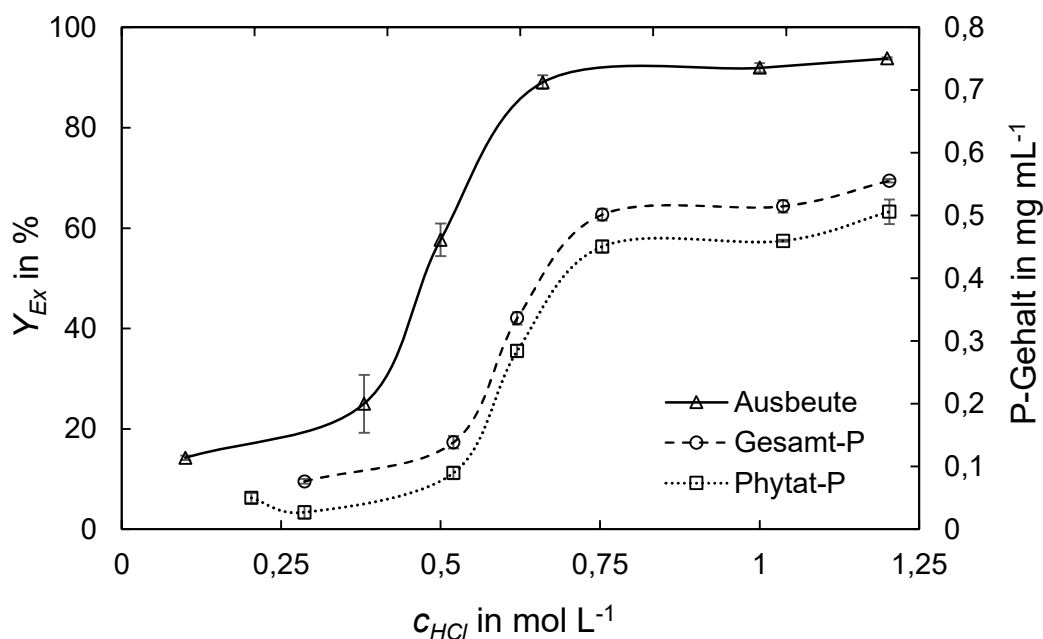


Abb. 2-4: Extraktionsausbeute an Gesamt-P  $Y_{Ex}$  (links) sowie Gesamt-P- und Phytat-P-Gehalt in Lösung (rechts) in Abhängigkeit der HCl-Konzentration  $c_{HCl}$  (Raumtemperatur, 180 min, Fest-Flüssig-Verhältnis  $50 \text{ g L}^{-1}$ ); Fehlerbalken aus Triplikatmessungen.

**Diskussion.** Aufgrund des in Abb. 2-4 dargestellten Trends wird für eine maximale Extraktionsausbeute bei gleichzeitig möglichst niedrigerer Säuredosierung eine minimale Salzsäure-Konzentration von  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$  definiert. Damit ergibt sich ein pH-Wert des Extraktionsmittels von ca. 0,2. Diese starke Acidität der Lösung führt potentiell zu einer Degradation der natürlichen Kleie-Struktur; dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Denaturierung der darin noch enthal-

tenen Proteine, der Spaltung noch anhaftender Stärke unter Freisetzung von Di- und Oligosacchariden und der Solubilisierung löslicher  $\beta$ -Glucane aus der Zellstruktur. Besonders eine saure Denaturierung der Proteine, die in den Aleuronzellen potentiell mit Phytat komplexieren, kann zu einer leichteren Herauslösung des Phytats führen [83]. Auch die Solubilisierung der  $\beta$ -Glucane dürfte förderlich sein, da Phytat in die Zellwandstruktur eingebettet ist [84]. Durch die mechanische Beanspruchung während der Aufmahlung ist die Zellstruktur in der Roggenkleie bereits vorgeschädigt, sodass sie durch die Säure potentiell leicht weiter abgebaut werden kann [85].

Dass sich Phytat aus Roggenkleie besonders gut im stark Sauren löst, könnte auch auf die Löslichkeitseigenschaften der in der Kleie vorliegenden Phytat-Form zurückzuführen sein, die stark von den an die Phytat-Gruppen gebundenen Kationen abhängt. Eine erhöhte Löslichkeit bei niedrigem pH-Wert könnte darauf hindeuten, dass weder Ca- noch Na-Ionen an die Phytinsäure gebunden sind, da Ca- und Na-Phytat potentiell auch im Neutralen bis in den alkalischen Bereich löslich sind [86].

### 2.3.3 Einfluss des Extraktionsvolumens

Basierend auf den in den vorhergehenden Untersuchungen ermittelten Parametern, wird nun untersucht, wie sich das Extraktionsvolumen auf die Phytat-Ausbeute auswirkt. Das Extraktionsvolumen pro Gramm Roggenkleie wurde zwischen 5 und 30 mL variiert; d. h. es ergeben sich Fest-Flüssig-Verhältnisse (FFV) zwischen 33 und 200 g L<sup>-1</sup>.

**Ergebnisse.** Die Ergebnisse der Phytat-Extraktion bei variierendem Fest-Flüssig-Verhältnis sind in Abb. 2-5 dargestellt. Auch hier ist für den Gesamt- und Phytat-P-Gehalt über die Kleie-Konzentration ein größtenteils paralleler Verlauf erkennbar, der nur bei der höchsten Kleie-Konzentration (d. h. dem niedrigsten Anteil an Extraktionsmittel in der Mischung) abweicht. Bis zu einer Kleie-Konzentration von etwa 100 g L<sup>-1</sup> steigen Gesamt- und Phytat-P-Gehalt stetig an; danach flacht die Steigung zum höchsten untersuchten Fest-Flüssig-Verhältnis von 200 g L<sup>-1</sup> ab. Das Maximum des Phytat-P-Gehalts im Extraktionsmittel liegt bei etwa 0,92 mg mL<sup>-1</sup> und das Maximum des Gesamt-P bei ca. 1,16 mg mL<sup>-1</sup>; es ist damit mehr als doppelt so hoch wie bei dem kleinsten eingestellten Verhältnis von 40 g L<sup>-1</sup>. Die P-Ausbeute der Extraktion, bei der der P-Gehalt in Lösung stets auf den Gesamt-P-Gehalt im Substrat bezogen wird, ist genau gegenläufig zum P-Gehalt. Die Ausbeute ist bei den niedrigsten Fest-Flüssig-Verhältnissen am höchsten und sinkt bereits ab 70 g L<sup>-1</sup> deutlich ab.

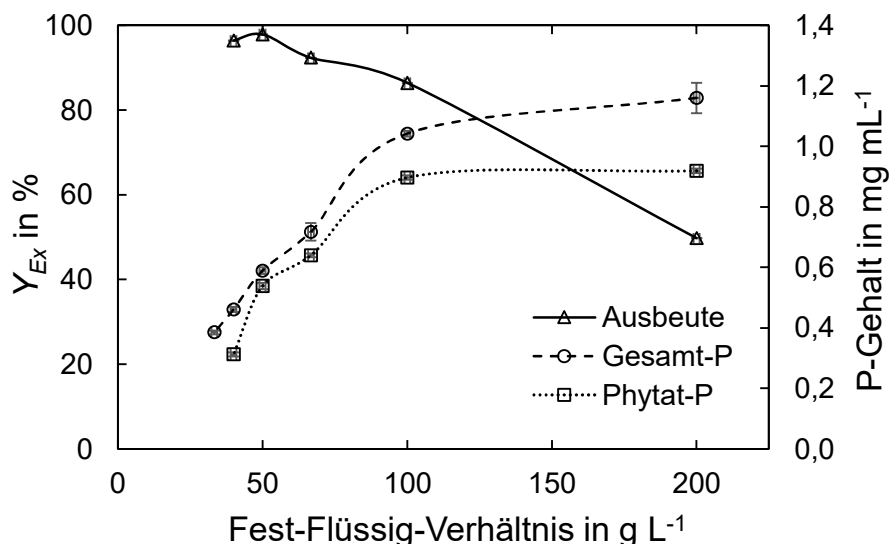


Abb. 2-5: Extraktionsausbeute an Gesamt-P  $Y_{Ex}$  (linke y-Achse) und Gesamt- und Phytat-P-Gehalt in Lösung (rechte y-Achse) in Abhängigkeit des Fest-Flüssig-Verhältnisses (Raumtemperatur, 180 min,  $0,66 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ).

**Diskussion.** Obwohl der absolute Gehalt an Gesamt- und Phytat-P im Extraktionsmittel mit zunehmendem Fest-Flüssig-Verhältnis kontinuierlich ansteigt, zeigt das Abflachen der Kurve eine unproportionale Extraktion des Phytats in geringeren Extraktionsvolumina; dies spiegelt sich in der sinkenden Ausbeute wider. Erst ab vorzugsweise mindestens  $20 \text{ mL}$  Extraktionsmittel pro Gramm Kleie ( $\text{FFV } 50 \text{ g L}^{-1}$ ) kann Phytat mit der höchsten Ausbeute aus der Kleie extrahiert werden.

Bei den geringsten Extraktionsvolumina von  $5$  und  $6,67 \text{ mL g}_{\text{Kleie}}^{-1}$  wurde durch das Aufquellen der Kleie ein Großteil des Extraktionsmittels im Feststoff gebunden. Die Aufnahmekapazität der Roggenkleie für  $0,66 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  konnte zu  $3,4 \text{ mL g}_{\text{Kleie}}^{-1}$  bestimmt werden, sodass von den geringsten Extraktionsvolumina kaum ein Überstand an Extraktionsmittel verbleibt. Auch bei höheren Extraktionsvolumina sind die Verluste an gebundener Flüssigphase in der Roggenkleie durch das Aufquellen unvermeidbar.

### 2.3.4 Waschung der P-reduzierten Kleie

Nach der Extraktion verbleibt das an P angereicherte flüssige Extrakt und der feste Kleierückstand, der an P abgereichert ist. Dieser soll, wie die native Roggenkleie selbst, weiterhin als Futtermittel eingesetzt werden. Hierfür wird die sauer extrahierte Kleie solange in Wasser gewaschen bis die verbleibende Acidität eine potentielle Verfütterung zulässt.

**Ergebnisse.** Eine stufenweise Waschung der extrahierten Kleie mit destilliertem Wasser zeigt, dass die Acidität des Waschwassers mit steigendem Volumen an Waschflüssigkeit bis zur etwa 5-fachen Menge des ursprünglich eingesetzten Extraktionsmittels stark abnimmt. Bei weiterer Waschung kann mit derselben Volumenerhöhung nur noch ein geringer Anstieg des pH-Werts erreicht werden (Abb. 2-6). Nach der Waschung mit 5-facher Wassermenge liegt der pH-Wert

des Waschwassers etwa bei 4. Der typisch saure Geruch ist nach dieser Waschung weder am Waschwasser noch an der getrockneten Kleie mehr wahrzunehmen; die im Säuren auftretende rötliche Färbung der Kleie kann gänzlich entfernt werden.

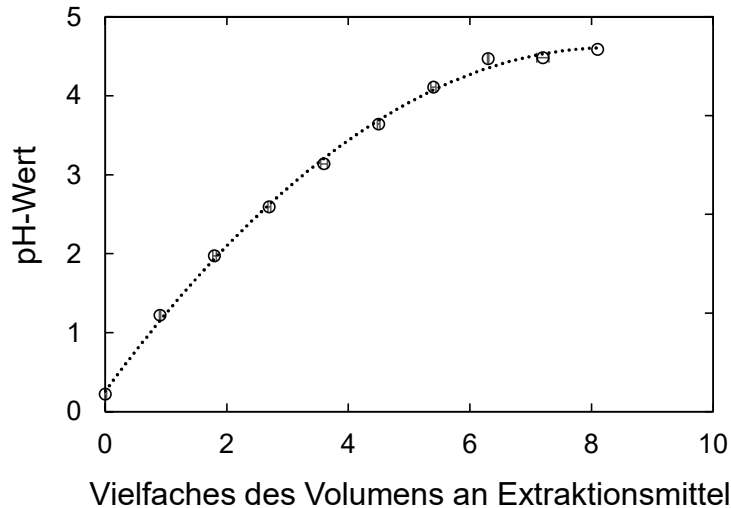


Abb. 2-6: pH-Wert-Entwicklung des Waschwassers bei Waschung der extrahierten Kleie mit destilliertem Wasser (Extraktionsbedingungen:  $T$  = Raumtemperatur,  $t > 180$  min,  $c_{HCl} = 0,66$  mol  $L^{-1}$ , Fest-Flüssig-Verhältnis  $0,05$  g  $L^{-1}$ ); Trendlinie folgt einem Polynom 2. Grades.

**Diskussion.** Eine leichte Ansäuerung von Futtermitteln ist üblich, um durch die antimikrobielle Wirkung entsprechender Säuren die Lagerstabilität und ggf. sogar die Nährstoffverfügbarkeit zu erhöhen. Etabliert hat sich insbesondere der Zusatz organischer Säuren wie Zitronensäure oder Ameisen-, Essig-, Propion- und Milchsäure, die teilweise als natürliche Abbauprodukte des Mikrobioms im Verdauungstrakt auftreten [87, 88]. Neben organischen Säuren wurde auch Salzsäure bereits als potentiell konservierender Zusatzstoff in Schweinefutter als Beispielsubstrat untersucht. Die Aufnahme eines mit ca.  $0,4$  mol  $L^{-1}$  HCl versetzten Futters war dabei deutlich geringer als die des Kontrollfutters. Dies führte zu einer niedrigeren Gewichtszunahme der Tiere als Zielgröße der Untersuchung. Relativ gesehen führte die HCl-Dosierung aber zu einer leichten Erhöhung des Futtermittelumsatzes verglichen mit dem unbehandelten Kontrollfutter. Die Nährstoffe aus dem mit HCl versetzten Futter wurden also zu einem etwas höheren Anteil aufgenommen, sodass im Hinblick auf die Nährstoffe von einer Futtermittelleignung eines mit HCl angesäuerten Futtermittels ausgegangen werden kann [88]. Eine Waschung der extrahierten Kleie zur Entfernung des sauren Aromas ist allerdings nötig, um einer Futtermittelverweigerung vorzubeugen. Die Waschung mit Wasser in 5-facher Menge der zuvor eingesetzten Salzsäure zur Extraktion wird durch den Verlust des sauren Aromas als ausreichend angesehen.

### 2.3.5 Analyse der P-reduzierten Kleie

Die gewaschene Kleie wird anschließend mittels Laboranalysen darauf untersucht, welche Nährstoffe zur potentiell wertbringenden Verfütterung im Feststoff verbleiben. Zusätzlich zu den enthaltenen Nährstoffen ist auch die Struktur der verbleibenden Kleie entscheidend für

die Futtermittelaufnahme; diese wird insbesondere anhand der Partikelgrößenverteilung sowie optisch beurteilt.

**Ergebnisse.** Die Ergebnisse der Nährstoffanalytik sind in Tab. 2-4 aufgelistet und jeweils auf die Trockenmasse der nativen bzw. der extrahierten und gewaschenen Roggenkleie bezogen. Insgesamt ist ein Massenverlust der Kleie nach der Extraktion von bis zu 40 % zu verzeichnen; dies deutet auf eine wesentliche Reduktion auch anderer Komponenten als nur des Phytats (ungefährer Massenanteil von 4 %) hin.

Aus den Ergebnissen in Tab. 2-4 werden die folgenden Trends ersichtlich.

- Der Gehalt an Rohasche wird durch die Solubilisierung deutlich reduziert.
- Sowohl der Rohfett- als auch Rohfaseranteil scheinen aufgrund des Massenverlustes anderer Kleiekomponenten durch die Extraktion (relativ gesehen) zuzunehmen.
- Der Stärkegehalt bleibt relativ gesehen nahezu konstant über die Extraktion, absolut entspricht dies jedoch einem Stärkeverlust infolge der Extraktion von ca. 40 %.
- Der Proteingehalt der extrahierten Kleie ist im Vergleich zum Ausgangssubstrat um etwa 6 % reduziert. Auch die Aminosäure-Verteilung wird durch die Extraktion leicht beeinflusst und ist daher vergleichend vor und nach der Extraktion in Abb. 2-7 gezeigt. Insgesamt kommt es zu einer leichten Anreicherung der meisten Aminosäuren; insbesondere der Gehalt an Methionin ist im Vergleich zur unbehandelten Roggenkleie um mehr als 50 % erhöht. Lediglich Asparagin- und Glutaminsäure sowie Prolin werden durch die Extraktion um je etwa 15 bis 20 % reduziert.

Tab. 2-4: Nährstoffwerte der extrahierten und gewaschenen Roggenkleie im Vergleich zur nativen Roggenkleie (Extraktionsbedingungen:  $T$  = Raumtemperatur,  $t > 180$  min,  $c_{HCl} = 0,66$  mol L<sup>-1</sup>, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,05 g L<sup>-1</sup>).

| Parameter                                   | Native Roggenkleie        | Extrahierte und gewaschene Kleie |
|---|---------------------------|----------------------------------|
|   | in g 100 g <sup>-1</sup>  |                                  |
| Asche                                       | 5,5 ± 0,04 <sup>a</sup>   | 0,4 ± 0,10 <sup>a</sup>          |
| P   | 1,2 ± 0,07 <sup>b</sup>   | 0,3 ± 0,01 <sup>a</sup>          |
| Mg  | 0,05 <sup>a</sup>         | < 0,1 <sup>b</sup>               |
| Ca  | < 0,1 <sup>a</sup>        | < 0,1 <sup>a</sup>               |
| Na  | 0,01 ± 0,005 <sup>b</sup> | 0,01 ± 0,003 <sup>b</sup>        |
| K   | 2,0 ± 0,03 <sup>b</sup>   | < 0,1 <sup>b</sup>               |
| Rohprotein                                  | 15,9 ± 0,16 <sup>a</sup>  | 14,6 ± 0,10 <sup>a</sup>         |
| Rohfett                                     | 3,0 ± 0,12 <sup>a</sup>   | 4,5 ± 0,04 <sup>a</sup>          |
| Rohfaser                                    | 6,6 ± 0,52 <sup>a</sup>   | 9,4 ± 0,12 <sup>a</sup>          |
| Stärke                                      | 13,6 <sup>c</sup>         | 13,2 <sup>c</sup>                |
| Cellobiose                                  | -                         | -                                |
| Monomere Zucker<br>(als Glucose-Äquivalent) | 2,8 <sup>c</sup>          | 0,1 <sup>c</sup>                 |

*a: aus einer Doppelbestimmung, b: aus einer Mehrfachbestimmung, c: als Einzelbestimmung*

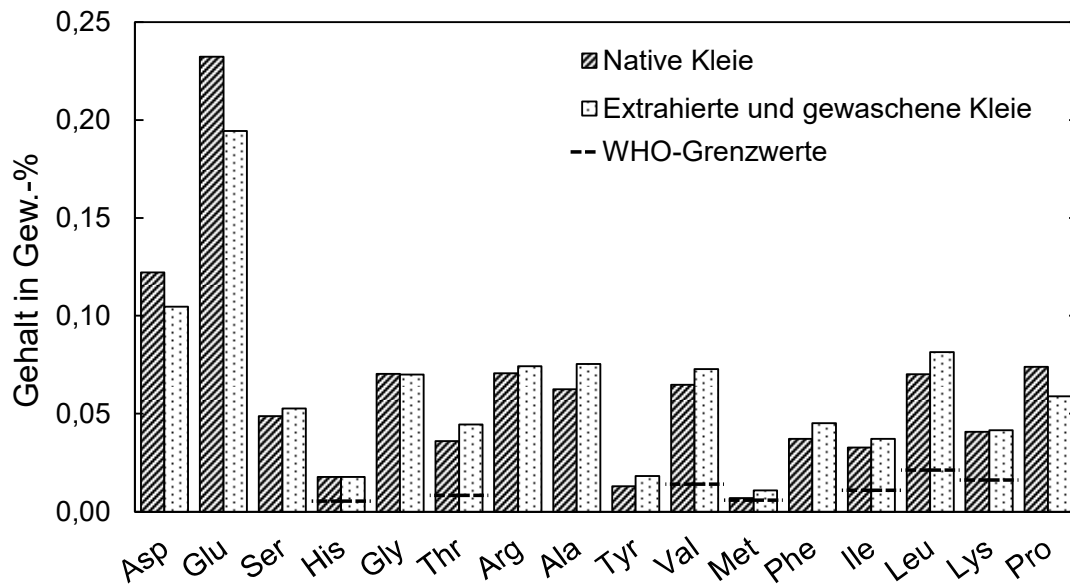


Abb. 2-7: Aminosäureverteilung (Asp: Asparaginsäure, Glu: Glutaminsäure, Ser: Serin, His: Histidin, Gly: Glycin, Thr: Threonin, Arg: Arginin, Ala: Alanin, Tyr: Tyrosin, Val: Valin, Met: Methionin, Phe: Phenylalanin, Ile: Isoleucin, Leu: Leucin, Lys: Lysin, Pro: Prolin) in nativer Kleie (links) und extrahierter und gewaschener Kleie (rechts); gestrichelte Linien geben die Anforderung an die Verteilung der essentiellen Aminosäuren der World Health Organisation (WHO) für Lebensmittel an [89].

Infolge der sauren Extraktion verändert sich die Struktur der Kleie; die lockere und flockenartige Struktur wird zu einem pulvrigen Rückstand mit Agglomeraten, die sich durch eine mechanische Beanspruchung (z. B. Mahlung) leicht trennen lassen. Eine optische Beurteilung zeigt insbesondere eine rötliche Verfärbung der extrahierten Kleie durch die Ansäuerung. Nach einer Waschung (Kapitel 2.3.4) entfärbt sich die Kleie wieder ins Braune, verbleibt jedoch im Farbton dunkler als das unbehandelte Substrat. Die Oberflächenstruktur bleibt vergleichbar; auch die Furchen aus der Mahlung sind nach der Extraktion noch deutlich erkennbar. Es ist unter einer entsprechenden Vergrößerung im Mikroskop lediglich eine Reduktion an kristallinen Strukturen auf den Schalenanteilen der Kleie sichtbar, die sich höchstwahrscheinlich aus Stärkekristallen zusammensetzen. Die Partikelgröße verändert sich durch die Extraktion im Mittel kaum. Aus der Partikelgrößenverteilung (Abb. 2-8, angetragen als volumetrische Dichteverteilung der Partikelgröße  $q_3$ ) ist erkennbar, dass bezogen auf das Volumen der als sphärisch angenommenen Partikel ein höherer Anteil kleiner Körner auftritt. Gleichzeitig verbleiben jedoch auch einige Agglomerate mit einem größeren Partikeldurchmesser, sodass sich der Medianwert der unbehandelten Kleie von 600  $\mu\text{m}$  kaum verändert.

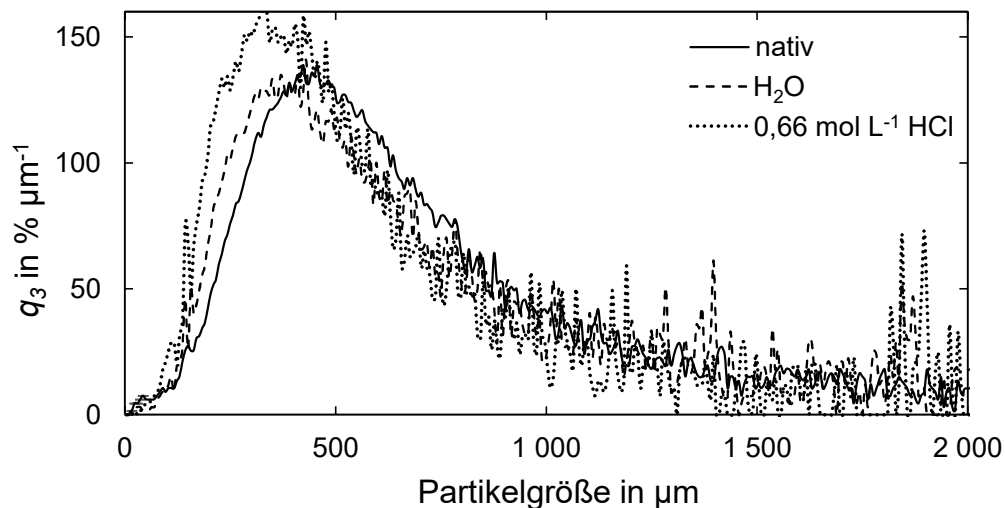


Abb. 2-8: Volumetrische Partikelgrößendichteverteilung  $q_3$  der nativen Kleie und der in Wasser bzw. Salzsäure extrahierten Kleie nach Trocknung (Extraktionsbedingungen:  $T =$  Raumtemperatur,  $t > 180$  min,  $c_{HCl} = 0,66$  mol L<sup>-1</sup>, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,05 g L<sup>-1</sup>).

**Diskussion.** Die Variation der einzelnen Nährstoffkomponenten lässt sich aufgrund der jeweiligen chemischen Bindung erklären.

- Die Reduktion des Anteils an Rohasche lässt sich auf die Auswaschung leicht löslicher Salze aus der Kleiematrix zurückführen. Einen Teil dessen machen die P-Verbindungen Phytat und frei vorliegendes Phosphat mit den daran komplexierten Gegenionen aus. Da Ca und Na in nur geringen Mengen in der nativen Kleie vorliegen, dürfte Phytat in der Kleie an andere Ionen gebunden sein (z. B. K oder Mg), die mit der Extraktion ebenfalls herausgelöst werden. Der geringe Massenanteil an Mg zeigt, dass nur maximal 6 Mol.-% Mg-Phytat vorliegen können; die vorhandene Menge an K dagegen wäre ausreichend, um an alle Phosphatgruppen des Phytat zu binden; die Literatur bestätigt K und Mg als die häufigsten Gegenionen für Phytat in Getreide [83]. Auch freies K ist in sehr hoher Konzentration in der Kleie zu erwarten, da die Ionen bedeutende Aufgaben in Transportprozessen innerhalb der Zellen übernehmen [90].
- Der Rohfettgehalt der unbehandelten Kleie liegt mit 3 g 100 g<sup>-1</sup> nahe an dem entsprechenden Richtwert (ca. 2 g 100 g<sup>-1</sup> [91]). Üblicherweise werden langkettige Fettsäuren in organischen Lösemitteln extrahiert und eine Hydrolyse von Fettsäuren in Salzsäure findet nur unter deutlich erhöhter Temperatur und der Zugabe weiterer Chemikalien statt [92]. Somit ist keine deutliche Änderung des Fettgehalts zu erwarten; unter Einbezug des Massenverlusts beträgt der Verlust wenige Prozent.
- Der Rohfaseranteil im Substrat ist im Vergleich zu Literaturwerten von bis zu 300 g kg<sup>-1</sup> eher gering [93, 94]. Hauptbestandteile der Fasern in Roggenkleie sind üblicherweise Arabinoxylan, Fructan und  $\beta$ -Glucan [93]; etwas mehr als 10 % bestehen dabei aus löslichem Fasermaterial [94]. Unter Berücksichtigung der 40 % Massenverlust entspricht die Änderung des Proteingehalts durch die Extraktion einem absoluten Verlust von genau diesem Anteil. Eine Erhaltung des Faseranteils ist dabei gewünscht, da Fructane

u. a. positive präbiotische Effekte zeigen [95],  $\beta$ -Glucan insbesondere eine positive Wirkung auf den Cholesterin-Haushalt hat und die hohe Quellfähigkeit von Arabinoxylan [93] ein langes Sättigungsgefühl hervorruft [96].

- Der Großteil der in Roggen enthaltenen Stärke besteht aus löslichem Amylopektin und nur etwa 25 % aus Amylose unterschiedlicher Struktur [97]. Stärkereste des Mehlkörpers lassen sich auch optisch in der Kleie vor und nach der Extraktion feststellen. Nach der Extraktion sind die im Mikroskop erkennbaren kristallinen Stärkereste deutlich reduziert, sodass eine zumindest teilweise Auflösung bzw. Dispergierung über die Kleie-Partikel anzunehmen ist. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Analytik. Monomere Zucker aus der Roggenkleie werden durch eine saure Extraktion beinahe komplett entfernt. Weitere Kohlenhydrate und in der Zellmatrix verbleibendes Wasser wurden hier nicht quantifiziert und tragen zu den nicht identifizierten Bestandteilen der verbleibenden Kleie bei [98].
- Wasserlösliche Albumine machen mit 30 bis 40 % des Gesamtproteingehalts den größten Anteil in Roggen aus; darauf folgen die Gruppen der Prolamine mit etwa 15 % (gut löslich in Ethanol), Globuline mit ca. 10 % (gut löslich in neutraler Salzlösung) und Gluteline mit etwas mehr als 10 % (gut löslich im Alkalischen) [99, 100]. Werden 30 bis 40 % Gesamt-Massenverlust einbezogen, entspricht die Reduktion des Proteingehalts in etwa dem Anteil der wasserlöslichen Albumine. Der relativ betrachtete hohe Restproteingehalt in der behandelten Kleie ist im Sinne der Weiterverwertung als Futtermittel als positiv zu bewerten. Verglichen mit den Referenzwerten der World Health Organisation (WHO) (gestrichelte Linien in Abb. 2-7) übertrifft die extrahierte und gewaschene Kleie alle Mindestanforderungen an die essentiellen Aminosäuren und könnte damit, aus Sicht der Aminosäureverteilung, als Futter- und Lebensmittel genutzt werden [89].

Die Nährstoff-Analyse der extrahierten und gewaschenen Roggenkleie selbst lässt damit auf eine mögliche weitere Verfütterung mit einem ernährungsphysiologischen Mehrwert durch die verbleibenden Mineralien, Proteine, Fette, Faseranteile und die verbleibende Stärke schließen. Auch die Struktur der verbleibenden Kleie ähnelt dem Ausgangsstoff ausreichend, um eine Futtermitteltauglichkeit anzunehmen.

### 2.3.6 Analyse des salzsauren Extrakts

Neben der P-reduzierten Kleie verbleibt aus dem ersten Prozessschritt das Extrakt zur weiteren Prozessierung mit dem Ziel der P-Rückgewinnung. Neben P in organischer und anorganischer Form werden jedoch auch weitere Mineralien und sonstige Nährstoffe aus der Roggenkleie in Lösung gebracht.

**Ergebnisse.** Einen Auszug aus den Laboranalysen zur Zusammensetzung des Extrakts zeigt Tab. 2-5.

- Mineralische Komponenten des Extrakts sind neben P vor allem K- und Mg-Ionen. Ca und Na liegen in geringerer Menge vor.

- Auch Stickstoff liegt in Lösung vor. Da freie Ammonium-Ionen nur in sehr geringer Menge (d. h. unter der Detektionsgrenze der hier genutzten Analytik) vorzufinden sind, ist Stickstoff in anderen Komponenten gebunden.
- Der Gehalt an Proteinen wird aus der Differenz zwischen nativer und extrahierter Kleie zu einem geringen Gehalt von etwas weniger als  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  bestimmt.
- An organischen Komponenten liegen insbesondere freie mono- und oligomere Zucker vor. Die Zucker-Abbauprodukte Hydroxymethylfurfural (HMF) und Furfural sind nicht zu finden.
- Auch phenolische Komponenten, die hier als Gallussäure-Äquivalent gegeben sind, liegen im Extrakt vor.

Optisch ist eine deutliche Rotfärbung des Extrakts erkennbar. Die Färbung ändert sich dabei mit dem pH-Wert und wird intensiver mit steigender Acidität. Im Neutralen entfärbt sich die Lösung, im Alkalischen schlägt sie in eine bräunlich-grüne Farbe um.

Tab. 2-5: Nährstoffangaben zum salzsauren Kleie-Extrakt (Extraktionsbedingungen:  $T$  = Raumtemperatur,  $t > 180 \text{ min}$ ,  $c_{HCl} = 0,66 \text{ mol L}^{-1}$ , Fest-Flüssig-Verhältnis  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ).

| Parameter   | Wert in $\text{mg L}^{-1}$ |
|---|----------------------------|
| P   | $500 \pm 70^b$             |
| Mg  | $182 \pm 3,1^a$            |
| Ca  | $41 \pm 0,8^a$             |
| Na  | $< 1^b$                    |
| K   | $870 \pm 17^a$             |
| $\text{NH}_4\text{-N}$                                  | $< 0,5^a$                  |
| Gesamt N  | $300 \pm 5,5^a$            |
| Cellobiose  | $140^c$                    |
| Monomere Zucker<br>(als Glucose-Äquivalent)             | $6\ 200^c$                 |
| HMF   | -                          |
| Furfural  | -                          |
| Proteine  | $< 0,5^a$                  |
| Phenolische Komponenten<br>(als Gallussäure-Äquivalent) | $146 \pm 13^a$             |

*a: aus einer Doppelbestimmung, b: aus einer Mehrfachbestimmung, c: als Einzelbestimmung*

**Diskussion.** Aus der Nährstoffanalyse des Extrakts lässt sich der Einfluss auf nachfolgende Prozessschritte abschätzen und die maximale Wertschöpfung durch eine Rückgewinnung aller potentiellen Wertstoffe bewerten.

- Aufgrund des hohen natürlichen Ka- und Mg-Gehalts liegt es nahe, P im Weiteren durch die Darstellung von Kalium- bzw. Magnesiumphosphaten zurückzugewinnen.
- Die organischen Komponenten könnten im Rahmen der P-Rückgewinnung aus dem Extrakt, je nach Anwendung des Endprodukts (z. B. als Futter- oder Düngemittelzusatz), förderlich oder hinderlich sein.

- Bei einer potentiellen thermischen Hydrolyse des Phytats muss besonders auf Abbau-  
produkte der organischen Strukturen geachtet werden, die potentiell schädlich sein  
können und sich üblicherweise unter Wärmezufuhr bilden (z. B. HMF, Furfural) [101,  
102].
- Da phenolische Komponenten in relativ hoher Menge vorhanden sind, ließen sich diese  
für vielfältige Anwendungen in der chemischen Industrie (z. B. als Aromastoffe oder  
Antioxidantien in der Lebensmittelbranche) als Beiprodukt gewinnen [103].

### 3 Phytat-Hydrolyse durch thermische Behandlung in der Mikrowelle

Im nächsten Schritt der P-Gewinnung aus Roggenkleie wird insbesondere die Spaltung des Phytats zu Phosphat untersucht, durch die eine Pflanzen- und Tier-verfügbare P-Form dargestellt werden kann (Abb. 3-1). Ziel ist die Abspaltung der sechs an den Inositolring gebundenen Phosphatgruppen mit möglichst hoher Ausbeute. Dieser Schritt wird im direkten Anschluss an eine salzsaure Extraktion und damit folgend auf die Untersuchungen in Kapitel 2 durchgeführt.

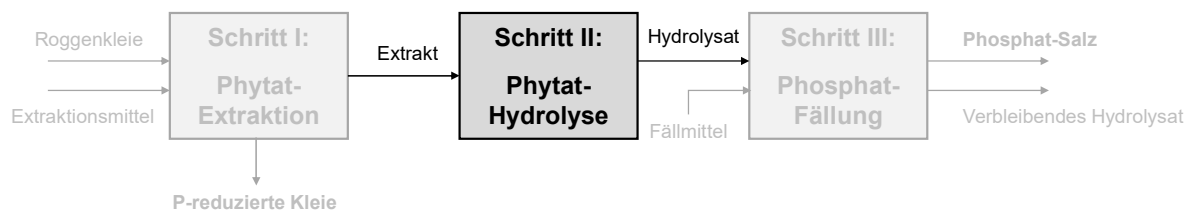


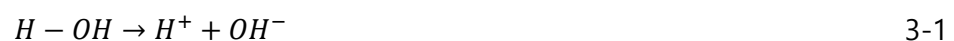
Abb. 3-1: Blockschema der Roggenkleie-Processierung mit Fokus auf der Phytat-Hydrolyse im Extrakt.

#### 3.1 Grundlagen

Im Rahmen der Phytat-Hydrolyse werden nachfolgend etablierte Hydrolyseverfahren vorgestellt, um darauf basierend die Versuchsdurchführung für eine Spaltung des Phytats aus Roggenkleie zu konzipieren. Hierbei werden Prozesse berücksichtigt, die sich auf Phytat in Modelllösungen und in natürlichen Substraten fokussieren und somit auch auf Roggenkleie anwendbar sein könnten. Um die Hydrolyse entsprechend bewerten und im Anschluss optimieren zu können, werden außerdem Grundlagen zur reaktionskinetischen Betrachtung erläutert.

##### 3.1.1 Stand des Wissens

Hydrolyse bedeutet wörtlich die „Spaltung durch Wasser“ [104] und bezeichnet somit die chemische Reaktion eines Reaktanden mit Wasser, bei der ein Wasserstoffatom abgespalten wird und sowohl das Proton als auch die verbleibende Hydroxylgruppe neu an ein zu hydrolysierendes Molekül binden (Gleichungen 3-1 bis 3-3) [105]. Katalysatoren für eine Hydrolyse sind üblicherweise Säuren, Laugen [105] oder Enzyme; auch eine Energiezufuhr (z. B. durch Erhitzung) kann eine (thermische) Hydrolyse bewirken [106, 107].



Enzymatische Hydrolysen laufen insbesondere in biologischen Prozessen ab (z. B. der tierischen Verdauung und dem Energiestoffwechsel). Die sauer katalysierte Hydrolyse findet in einer Lösung mit freien Protonen statt, die bestimmte Spaltungsreaktionen induzieren; z. B. die Ester-spaltung, durch die eine Carbonsäure und der korrespondierende Alkohol des Alkyl-Rests entstehen. Eine alkalische Esterhydrolyse ist im Gegensatz zur sauren Hydrolyse irreversibel, da die wässrige Lösung nicht katalytisch wirkt, sondern Hydroxidionen als Reaktionspartner auftreten [108]. Wichtige Parameter für den Ablauf der sauren Hydrolyse sind die Säurestärke und die Konzentration der entsprechenden Säure bzw. deren Aktivität in konzentrierten Systemen.

Die Phytat-Hydrolyse im Speziellen zielt auf das Aufbrechen der Phosphorsäureester-Bindungen am Inositolring ab, sodass die Phosphatgruppen freigesetzt werden, und ist entweder enzymatisch oder säurekatalysiert möglich. Die enzymatische Phytat-Hydrolyse läuft mittels Phytasen ab, die in bestimmten Pflanzen auftreten und von Mikroorganismen bzw. Pilzen gebildet werden können. Vor allem Roggen verfügt über eine hohe Menge an pflanzeigenen Phytasen, die während des Keimvorgangs im Getreidekorn aktiviert werden. Beispielsweise konnte bei einer moderaten Erwärmung in einem Puffersystem (d. h. unter simulierten Keimungsbedingungen) eine komplette Phytat-Hydrolyse durch intrinsische Phytasen in Roggen erreicht werden [109]. Oftmals werden mikrobielle Phytasen auch als Futtermitteladditive verwendet, um die Phytat-Spaltung im Verdauungstrakt, insbesondere von monogastrischen Tieren, herbeizuführen und damit die P-Verdaulichkeit von Getreide zu erhöhen. Im Magen-Darm-Trakt in sehr saurem Medium können Phytasen jedoch nicht optimal arbeiten und spalten daher üblicherweise nur 30 bis 50 % des Phytats [110].

Chemisch können Phosphorsäureester assoziativ oder dissoziativ unter Einsatz von Säuren, Wasser und/oder anderen Nucleophilen gespalten werden. Die entsprechenden Reaktionsmechanismen sind in Abb. 3-2 dargestellt und zeigen eine besondere Reaktivität der Phosphatgruppen im dissoziierten Zustand (d. h. unter sauren Bedingungen). Dabei war eine Phytat-Spaltung vor allem durch eine thermische Behandlung mit Salzsäure und Milchsäure erfolgreich. Weitere Untersuchungen fanden mit Schwefel- und Salpetersäure statt [2]. Einige Beispiele für publizierte Ansätze einer chemischen Phytat-Hydrolyse werden im Folgenden näher erläutert.

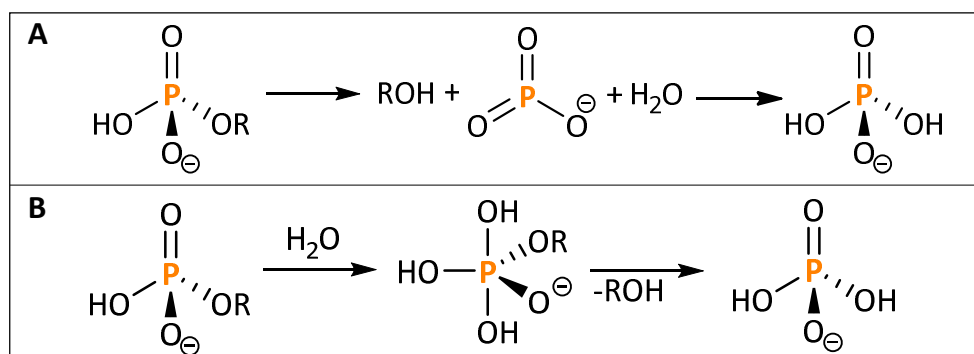


Abb. 3-2: (A) Dissoziativer und (B) assoziativer Reaktionsmechanismus zur Spaltung von Phosphorsäureestern (nach [2]).

- Eine zweistufige, einstündige Behandlung von Gerstenkörnern mittels Milchsäure bei moderaten Temperaturen von bis zu 75 °C und anschließendem Trocknen bei maximal 80 °C zeigte Hydrolyseausbeuten von bis zu 96 % des initial enthaltenen Phytats. Dabei zeigte Milchsäure der höchsten untersuchten Konzentration von 0,1 mol L<sup>-1</sup> die besten Ergebnisse bei Temperaturen von 48 bzw. 50 °C. Eine Erhöhung der Temperatur auf 55 bis 65 °C führte zu einem etwa 20 % niedrigeren Hydrolysegrad [111]. Dies könnte auf die Mitwirkung interner Phytase-Aktivität während der Hydrolyse hinweisen, die mit steigender Temperatur sinkt, da übliche Temperaturoptima der Enzyme bei 40 bis maximal 55 °C liegen [112]. Eine Halbierung der Milchsäure-Konzentration bei erhöhten Temperaturen von 55 bis 65 °C führte zu einer rund 10 % geringeren Hydrolyse [111]; dies deutet, zusätzlich zur Aktivität der nativen Phytasen, auf einen katalytischen Einfluss der Säure auf die Phytat-Hydrolyse hin.
- Eine höhere Ausbeute an hydrolysiertem Phytat konnte durch eine Mikrowellenbehandlung in 2-min-Intervallen bei 650 W erreicht werden. Dieser Ansatz wurde jedoch nur auf eine synthetische Na-Phytat-Lösung der Konzentration 14,5 mg L<sup>-1</sup> und nicht auf ein natürliches Substrat angewendet. Untersucht wurde die hydrolytische Wirkung von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration (0,44, 0,90 und 1,77 mol L<sup>-1</sup>) mit 3 bis 6 Intervallen der Mikrowellenbehandlung. Mit steigender Zahl der Heizintervalle stieg der Hydrolysegrad deutlich an. Eine steigende Konzentration der Salzsäure hatte wiederum einen negativen Effekt; die Ausbeuten sanken bei Verdoppelung der Konzentration leicht um 3 % und bei einer Vervielfachung stark auf weniger als die Hälfte. Schwefel- und Salpetersäure zeigten insgesamt etwas geringere Ausbeuten an gespaltenem Phytat als Salzsäure und eine ähnliche Abhängigkeit von der Konzentration. Die erfolgreichste Parameterkombination war eine 6-malige Mikrowellenbehandlung der Probe mit 0,44 mol L<sup>-1</sup> Salzsäure, die zu einer beinahe vollständigen Hydrolyse des Phytats von 99,7 % führte [113].

Eine derart hohe Hydrolyseausbeute in vergleichbar kurzer Reaktionszeit konnte bisher nicht für pflanzliche Substrate gezeigt werden. Die Ergebnisse aus beiden thermisch induzierten Spaltungsreaktionen sind in Tab. 3-1 zusammengefasst.

Während also eine enzymatische Fermentation bei milden Bedingungen und ohne korrosive Chemikalien abläuft, lassen sich durch die säurekatalysierte Phytat-Spaltung hohe Ausbeuten in sehr kurzen Reaktionszeiten erreichen [2]. Im Gegensatz zur enzymatischen Hydrolyse, die üblicherweise nach der Abspaltung von 5 Phosphatgruppen und mit Inositolmonophosphat als Produkt endet, kann über den chemischen Reaktionsweg der gesamte Phytat-P-Gehalt als Phosphat freigesetzt werden [83].

Tab. 3-1: Auszug zu Parametern aus bestehenden Verfahren zur chemischen Phytinsäure-Hydrolyse.

| Prozess  | Extraktionsmittel | c in mol L <sup>-1</sup> | Temperaturstufen T <sub>1</sub> und T <sub>2</sub> in °C | Substrat                   | Hydrolysegrad in % | Quelle |
|--|-------------------|--------------------------|--|----------------------------|--------------------|--------|
| Ofenbehandlung:<br>Zweifaches einstu-<br>diges Einweichen<br>mit anschließender<br>Trocknung | Milchsäure        | 0,025                    | 50 / 70  | Gerstenvoll-<br>korn       | 50                 | [111]  |
|  |                   | 0,05                     | 60 / 70  |                            | 59                 |        |
|  |                   |                          | 55 / 65  |                            | 67,5               |        |
|  |                   |                          | 55 / 75  |                            | 66                 |        |
|  |                   | 0,075                    | 50 / 60  |                            | 82                 |        |
|  |                   |                          | 50 / 70  |                            | 59                 |        |
|  |                   |                          | 60 / 70  |                            | 64                 |        |
|  |                   |                          | 48 / 40  |                            | 47                 |        |
|  |                   |                          | 48 / 48  |                            | 92,5               |        |
|  |                   |                          | 48 / 50  |                            | 95,5               |        |
|  | 45 / 55           | 88                       |  |                            |                    |        |
|  | 55 / 65           | 77                       |  |                            |                    |        |
| Prozess  | Extraktionsmittel | c in mol L <sup>-1</sup> | Zahl der Intervalle                                      | Substrat                   | Hydrolysegrad in % | Quelle |
| Mikrowellenbe-<br>handlung: 650 W,<br>2 min Intervalle                                       | Salzsäure         | 0,44                     | 3  | Na-Phytat-<br>Modelllösung | 15                 | [113]  |
|  |                   | 0,44                     | 4  |                            | 54                 |        |
|  |                   | 0,44                     | 6  |                            | 90                 |        |
|  |                   | 0,90                     | 3  |                            | 76                 |        |
|  |                   | 1,77                     | 3  |                            | 95                 |        |
|  |                   | 0,44                     | 5  |                            | 37                 |        |
|  |                   | 0,90                     | 3  |                            | 77                 |        |
|  |                   | 0,44                     | 6  |                            | 99,7               |        |
|  |                   | 0,90                     | 3  |                            | 92                 |        |
|  |                   | 1,77                     | 3  |                            | 80                 |        |
|  | Salpetersäure     |                          |  |                            |                    |        |

### 3.1.2 Reaktionskinetik

Der Verlauf einer chemischen Reaktion (z. B. der Phytat-Hydrolyse) kann mit Hilfe der Reaktionskinetik und damit über Reaktionsgeschwindigkeitsansätze beschrieben werden. Diese geben die Änderung der Konzentration  $c$  eines Reaktanden  $i$  über die Zeit  $t$  in Abhängigkeit der Konzentration zu dieser Zeit an (Gleichung 3-4). Die Reaktionstemperatur  $T$  wird dabei nach dem Arrhenius-Ansatz berücksichtigt. Zusätzlich werden die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$ , die reaktionsspezifische Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Reaktionsordnung  $n$  einbezogen. Dabei beschreibt  $k_0$  die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei unbegrenzt zur Verfügung stehender thermischer Energie und  $E_A$  ist die energetische Schwelle, die für den Start der Reaktion überwunden werden muss. Die Reaktionsordnung geht als Exponent der Substratkonzentration ein und gibt die Komplexität des Reaktionsablaufs an. Mittels kontinuierlicher Konzentrationsmessung über einen Reaktionsverlauf hinweg lassen sich die kinetischen Parameter empirisch bestimmen. Hierfür wird der Konzentrationsverlauf graphisch aufgetragen und mit dem Geschwindigkeitsgesetz angenähert, sodass die Reaktionsparameter der entsprechenden Regression entnommen werden können [114]. Mit Hilfe dieser Parameter lassen sich Konzentrationen und Ausbeuten im Laufe einer Reaktion allgemeingültig voraussagen und über die Höhe von Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie können ggf. Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen gezogen werden. Das kinetische Modell hat auch abseits des experimentell untersuchten Parameterraums Gültigkeit, sodass eine Übertragung auf andere Reaktionstemperaturen und -zeiten möglich ist und die z. B. aus ökonomischen oder ökologischen Gesichtspunkten passendsten Prozessparameter bestimmt werden können.

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} c_i(t)^n \quad 3-4$$

## 3.2 Material und Methoden

Das Substrat für die Phytat-Hydrolyse mittels thermischer Behandlung ist das saure Extrakt aus dem ersten Prozessschritt. Dabei wird das Extrakt genutzt, welches aus der Extraktion von 1 g Roggenkleie in 20 mL 0,66 mol L<sup>-1</sup> HCl nach einer Extraktionszeit von mindestens 3 h stammt.

### 3.2.1 Versuchsdurchführung

Die thermische Behandlung des Extrakts erfolgt in dem Mikrowellenaufschlusssystem Microwave Go (Anton Parr). Es werden 10 mL des Extrakts pro Reaktionsgefäß vorgelegt und die Parameter Zieltemperatur sowie die Haltezeit auf der Zieltemperatur variiert. Die Aufheizzeit beträgt immer 10 min und eine konvektive Abkühlung erfolgt bis zu einer Temperatur von 60 °C. Die Gefäße bestehen aus komplett mikrowellentransparentem Teflon und sind mit einem Deckel verschlossen, der bei temporären Druckspitzen zur Belüftung öffnet.

Die Ausbeute der Hydrolyse  $Y_{Hyd}$  zur Beschreibung des Hydrolysegrads ist nach Gleichung 3-5 der Anteil des Phytat-P (PP) definiert, der durch die Hydrolyse des Extrakts aufgespalten wird.

$c_{PP,E}$  und  $c_{PP,H}$  bezeichnen dabei die Konzentrationen an Phytat-P im Extrakt und Hydrolysat (d. h. nach thermischer Behandlung).

$$Y_{Hyd} = \frac{c_{PP,E} - c_{PP,H}}{c_{PP,E}} \quad 3-5$$

Nach der Mikrowellenbehandlung werden die hydrolysierten Proben, nun als Hydrolysat bezeichnet, filtriert. Für eine exakte Bestimmung der Hydrolyseausbeute werden die Proben auf das ursprüngliche Volumen von 10 mL aufgefüllt. Für die Fällung im letzten Prozessschritt bleiben alle Proben nach der Hydrolyse an P aufkonzentriert. Die Haltezeit und Reaktionstemperatur werden nach dem in Tab. 3-2 dargestellten Schema variiert.

Tab. 3-2: Versuchsplan der Hydrolyse von Phytat.

| Variation der Haltezeit bei pH 0,2          |           | Variation der Hydrolysetemperatur bei pH 0,2 |           |            |           |            |           |
|---|-----------|--|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| $t$ in min                                  | $T$ in °C | $t$ in min                                   | $T$ in °C | $t$ in min | $T$ in °C | $t$ in min | $T$ in °C |
| 0   | 140       | 5  | 120       | 10         | 120       | 15         | 120       |
| 5   | 140       | 5  | 140       | 10         | 136       | 15         | 140       |
| 15  | 140       | 5  | 160       | 10         | 140       | 15         | 160       |
| 0   | 160       | 5  | 170       | 10         | 150       | 15         | 170       |
| 5   | 160       | 5  | 180       | 10         | 155       | 15         | 180       |
| 15  | 160       | 5  | 200       | 10         | 160       | 15         | 200       |
| 0   | 180       |  |           | 10         | 164       |            |           |
| 5   | 180       |  |           | 10         | 165       |            |           |
| 15  | 180       |  |           | 10         | 175       |            |           |
| 0   | 200       |  |           | 10         | 180       |            |           |
| 5   | 200       |  |           | 10         | 190       |            |           |
| 15  | 200       |  |           |            |           |            |           |
| Variation des pH-Werts bei 15 min Haltezeit |           |  |           |            |           |            |           |
| $T$ in °C                                   | pH        | $T$ in °C                                    | pH        | $T$ in °C  | pH        | $T$ in °C  | pH        |
| 150   | 0,2       | 165  | 0,2       | 180        | 0,2       |            |           |
| 150   | 1,45      | 165  | 1,45      | 180        | 1,45      |            |           |
| 150   | 5,31      | 165  | 5,31      | 180        | 4,41      |            |           |
| 150   | 7,05      | 165  | 7,05      | 180        | 5,77      |            |           |
| 150   | 9,86      | 165  | 9,86      | 180        | 11,86     |            |           |
| 150   | 11,54     | 165  | 11,54     |            |           |            |           |

### 3.2.2 Laboranalysen

Auch das Hydrolysat nach thermischer Behandlung wird auf P in Form von Phytat und Phosphat und auf weitere Nährstoffe untersucht. Dabei kommen dieselben Methoden wie für das Extrakt zum Einsatz (siehe Kapitel 2.2.3). Tab. 3-3 zeigt eine Übersicht über die für das Hydrolysat angewendeten Analysen.

Tab. 3-3: Zuordnung der Analysemethoden; durchgeführt am Hydrolysat.

| Analyse                 | H | Methode  |
|-------------------------|---|--|
| Phytat-P                | ✓ | K-PHYT Enzymkit (Molybdänblau-Methode nach enzymatischem Aufschluss) |
| Phosphat-P              | ✓ | DIN EN 6878 (Molybdänblau-Methode)                                   |
| Elemente                | ✓ | Atomabsorptionsspektroskopie   |
| Zucker                  | ✓ | Flüssigchromatographie   |
| NH <sub>4</sub> -N      | ✓ | Küvetten-Schnelltests  |
| Gesamt N                | ✓ | Chemilumineszenz   |
| Phenolische Komponenten | ✓ | Folin-Ciocalteu-Assay  |

*H = Hydrolysat, ✓ = Analyse angewendet*

### 3.2.3 Kinetische Modellierung

Zur Modellierung der Reaktionskinetik der Phytat-Spaltung im Roggenkleie-Extrakt wurde der Reaktionsverlauf nach Gleichung 3-4 den experimentellen Daten angenähert. Ziel ist die mathematische Optimierung der Reaktionsparameter Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und der Geschwindigkeitskonstante bei kleinstmöglichem Fehlerquadrat. Hierzu wurden alle Messungen des Extrakts in 0,66 mol L<sup>-1</sup> HCl (d. h. bei pH 0,2) bei unterschiedlichen Haltezeiten und Reaktionstemperaturen einbezogen, da die Reaktionskinetik unabhängig von den eingesetzten Prozessparameter Gültigkeit hat [115]. Der Einfluss des sich im Kopfvolumen der Mikrowellengefäße einstellenden Dampfdrucks wird vernachlässigt, da sich die Hydrolyse des Phytats ausschließlich in der Flüssigphase abspielt.

Der Reaktionsverlauf startet bei bekannter Anfangskonzentration an Phytat-P im Extrakt und wurde aufgrund der veränderlichen Temperatur über den Reaktionsverlauf hinweg iterativ nach Gleichung 3-6 an den ebenfalls bekannten Endwert des Phytat-P-Gehalts nach der Hydrolyse angenähert. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $\frac{dc_{PP}}{dt}$  wird aus dem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz in Gleichung 3-4 ermittelt; die Startwerte für die Parameter  $n$ ,  $E_A$  und  $k_0$  werden dabei zufällig gewählt. Der iterative Zeitabschnitt  $\Delta t$  richtet sich nach der Auflösung des Temperaturprofils in der Mikrowelle.

Eingesetzt in Gleichung 3-6 ergibt sich ausgehend vom Zeitpunkt 0 je die Konzentration an Phytat-P im darauffolgenden Zeitabschnitt  $c_{PP,i+1}$ . Die Werte für die Reaktionsparameter  $n$ ,  $E_A$  und  $k_0$  werden so angepasst, dass nach der definierten Reaktionszeit die empirisch ermittelte Endkonzentration an Phytat-P erreicht bzw. möglichst angenähert wird. Diese Anpassung erfolgt für alle durchgeführten Experimente und ergibt das Parameterset mit der besten Annäherung an alle diese Durchläufe.

$$c_{PP,i+1} = c_{PP,i} + \frac{dc_{PP}}{dt} \Delta t \quad 3-6$$

### 3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der thermischen Behandlung des Extrakts erläutert. Dabei soll der Anteil an frei vorliegendem Phosphat im Hydrolysat maximiert werden.

#### 3.3.1 Einfluss der Haltezeit

Zur Hydrolyse wird das in Kapitel 3.2.1 beschriebene Temperaturprofil mit variierender Zieltemperatur und Haltezeiten zwischen 5 und 15 min auf der jeweiligen Zieltemperatur abgefahren. Zunächst wird der Einfluss der Haltezeit untersucht.

**Ergebnisse.** Abb. 3-3 zeigt auf der Primärachse (in Form von Datenpunkten) die Hydrolyseausbeute, die der Steigerung des Gehalts an Phosphat-P durch die Hydrolyse entspricht. Auf der Sekundärachse ist zusätzlich in Form von Säulen der anteilige Phosphat-P-Gehalt des Hydrolysats über die Haltezeit auf unterschiedlichen Zieltemperaturen aufgetragen. Bei allen Experimenten zeigt sich mit längerer Haltezeit ein Anstieg des Gehalts an Phosphat-P, jedoch verhält sich der Anstieg bei den verschiedenen Temperaturen sehr unterschiedlich. Bei niedrigen Temperaturen ist der Einfluss der Haltezeit relativ konstant über den gesamten Bereich. Bei höheren Temperaturen wird bereits in kurzer Zeit eine hohe Hydrolyseausbeute von bis zu 98 % erreicht; d. h. bei den entsprechenden Haltezeiten ist kaum mehr eine weitere Steigerung der Ausbeute möglich. Insbesondere bei 140 °C sind unter Einbezug der Fehlerbalken keine deutlichen Unterschiede des Gehalts an Phosphat-P zwischen unbehandeltem Extrakt und dem Hydrolysat nach 5 und 15 min thermischer Behandlung zu verzeichnen. Die Ausbeute liegt hier bei unter 10 %. Optisch ist die Zersetzung des Extrakts und damit auch des Phytats durch eine braune Verfärbung nach Hydrolyse erkennbar; diese wird dunkler je länger die Haltezeit andauert.

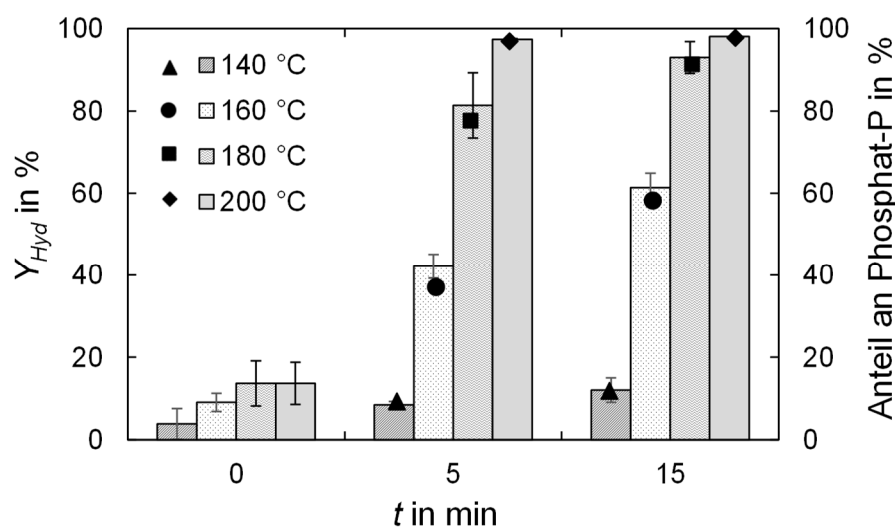


Abb. 3-3: Datenpunkte: Hydrolyseausbeute  $Y_{Hyd}$  in Abhängigkeit der Haltezeit  $t$  auf Zieltemperatur bei unterschiedlichen Temperaturen, Säulen: Phosphat-P-Anteil in Lösung in Abhängigkeit der Haltezeit auf Zieltemperatur bei unterschiedlichen Temperaturen; Fehlerbalken aus Triplikatmessungen.

**Diskussion.** Eine Steigerung der Hydrolyseausbeute bei längeren Haltezeiten auf der jeweiligen Reaktionstemperatur war zu erwarten. Während allerdings für Zieltemperaturen von 140 bis 160 °C eine lineare Näherung mit sehr kleiner Steigung zwischen dem Anteil an Phosphat-P und der Haltezeit eine relativ gute Übereinstimmung liefert ( $R^2 = 0,95$  für eine lineare Regression), sinkt dieser Wert für höhere Temperaturen deutlich. Für eine Reaktionstemperatur von 200 °C ist bereits nach 5 min thermischer Behandlung die maximale Ausbeute innerhalb der untersuchten Zeit erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen von 140 und 160 °C hingegen könnte eine Steigerung der Haltezeit potentiell zu einer fortschreitenden Hydrolyse und damit einer höheren Ausbeute an ungebundenem Phosphat führen.

Die dunkle (Braun-)Färbung des Hydrolysats nach der thermischen Behandlung kann durch die Maillard-Reaktion erklärt werden, bei der reduzierende Zucker mit freien Aminogruppen zu Glykosylaminen kondensieren [101]. Der auftretende Bräunungseffekt führt zur Freisetzung von Röstaromen, die sensorisch auch in den Laborexperimenten bestätigt werden und in Lebensmittelanwendung bis zu einem bestimmten Grad erwünscht sein können. Das Produkt nach der Umlagerung der Glykosylamine reagiert unter sauren Bedingungen hauptsächlich zu Furfural bzw. Hydroxymethylfurfural weiter [101], wobei Furfural in Reinform als schädlich, da potentiell krebserregend, gilt [102]. Eine Weiterreaktion von Furfural könnte jedoch wiederum zu positiven Effekten wie z. B. der antioxidativen und damit konservierenden Wirkung des Hydrolysats führen. Potentielle Folgeprodukte wären beispielsweise Aldole und Polymere oder, unter Stickstoffzufuhr, Aldimine [101]. Die jeweilige Reaktionsroute ist dabei abhängig vom pH-Wert der Lösung sowie von der Zersetzungstemperatur und der Art der Zucker im Extrakt [116].

### 3.3.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Nachfolgend wird mittels einer stufenweisen Variation der Reaktionstemperatur zwischen 120 und 200 °C der Temperatureinfluss auf die Hydrolyseausbeute untersucht.

**Ergebnisse.** Abb. 3-4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Hydrolyseausbeute und der Reaktionstemperatur. Demnach setzt eine Spaltung des Phytats bei 120 °C ein; in einem relevanten Maße (über 5 %) ist jedoch erst ab 135 °C eine Hydrolyse zu beobachten. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto höher ist auch der Anteil an Phosphat-P im Hydrolysat und damit die Hydrolyseausbeute.

Der Verlauf der Hydrolyseausbeute über die Temperatur lässt sich für jede Haltezeit durch eine sigmoidale Kurve annähern; diese sind in Abb. 3-4 gezeigt. Eine Zersetzung beginnt nach der Regression ebenfalls bei etwas mehr als 120 °C, nimmt im mittleren Temperaturbereich beim Wendepunkt von 155 bis 165 °C, je nach Haltezeit, steil zu und flacht bei sehr hoher Ausbeute nahe dem Vollumsatz wieder ab. Der mittlere Fehler beträgt 0,6, 7,9 bzw. 1,5 % je für 5, 10 und 15 min Haltezeit. Die Wendepunkte, d. h. die jeweiligen Temperaturen mit dem steilsten Anstieg des Gehalts an Phosphat-P und damit der höchsten Steigerung der Hydrolyseausbeute, verschieben sich mit steigender Haltezeit zu niedrigeren Temperaturen und der erreichte Maximalwert an Phosphat-P steigt. Die maximale erreichte Hydrolyseausbeute beträgt 98,5 % bei

einer Reaktionstemperatur von 200 °C und 15 min Haltezeit. Die Braunfärbung des Hydrolysats wird auch mit zunehmender Reaktionstemperatur dunkler.

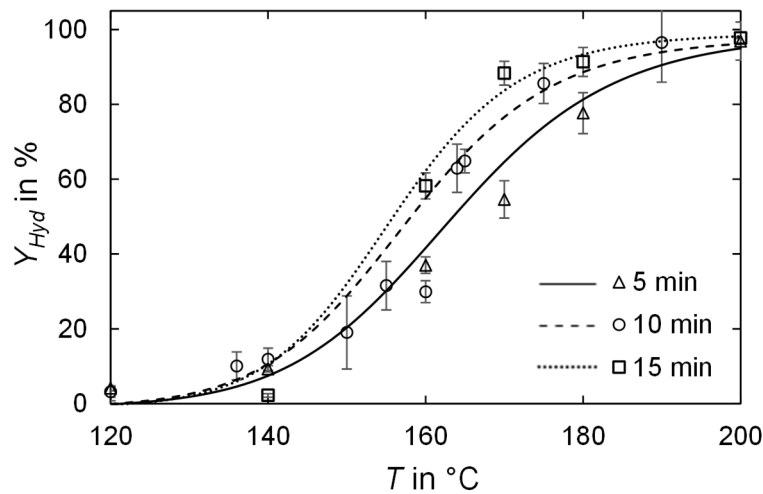


Abb. 3-4: Hydrolyseausbeute  $Y_{Hyd}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  bei 5, 10 und 15 min Haltezeit auf Zieltemperatur; Fehlerbalken aus Triplikatmessungen; sigmoidale Regression nach Kemmer und Keller [117].

**Diskussion.** Eine derart hohe maximale Ausbeute von über fünf Sechstel (= 83 %) zeigt, dass durch die sauer-thermische Behandlung mehr als fünf der sechs Phosphatgruppen abgespalten werden können. Die letzte der sechs Phosphatgruppen erweist sich üblicherweise und insbesondere bei einer enzymatischen Hydrolyse als die stabilste [118], wird hier jedoch, je nach Haltezeit, insbesondere ab Temperaturen von über 165 °C abgespalten.

In der Literatur wurde eine einsetzende Phytat-Zersetzung bei einer Langzeitbehandlung von mindestens 7 Tagen ab 60 °C für das reine Natriumsalz [119], bei kürzerer Haltezeit von nur 1 h auf 150 °C für eine Modelllösung aus 50 Gew.-%iger Phytinsäure-Lösung in Wasser beobachtet [120]. Die Größenordnung der Spaltung deckt sich mit den Ergebnissen der hier durchgeführten Untersuchungen; diese zeigen jedoch eine noch schnellere Hydrolyse im Vergleich zu bisher veröffentlichten Untersuchungen. Ein Grund dafür könnte eine katalytische Wirkung des sauren Milieus des Roggenkleie-Extrakts sein.

### 3.3.3 Einfluss des pH-Werts

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Hydrolyse bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Dabei dient weiterhin dasselbe Extrakt als Substrat, welches jedoch vor der thermischen Behandlung mittels NaOH auf den untersuchten pH-Wert eingestellt wird.

**Ergebnisse.** Die Ergebnisse der Hydrolyseausbeute bei unterschiedlichem pH-Wert sind in Abb. 3-5 gezeigt. Unter Einbezug der Fehlerbalken ist die Ausbeute bei den beiden niedrigeren Temperaturen von 150 und 165 °C zum Großteil kongruent. Bei allen Temperaturen scheint der Anteil an freigesetztem Phosphat von der ursprünglichen Behandlung bei einem pH-Wert von

0,2 auf einen pH-Wert von 1,5 leicht zu steigen, jedoch nur sehr geringfügig, sodass keine signifikante Steigerung des Hydrolyseerfolgs erkennbar ist. Mit einem zunehmenden pH-Wert sinkt die Ausbeute stetig ab; d. h. der Anteil an freigesetztem Phosphat im Hydrolysat wird bei steigendem pH-Wert niedriger. Im Neutralen wird bei 150 bzw. 165 °C nur noch etwa die Hälfte des Phytats hydrolysiert wie im stark sauren Bereich. Beim maximalen untersuchten pH-Wert von 11,5 liegt der Anteil an Phosphat-P nur noch etwa bei 20 % des ursprünglich bei pH 0,2 freigesetzten Phosphat-P-Gehalts.

Die Kurve für eine Behandlungstemperatur von 180 °C liegt deutlich über den Daten bei niedrigeren Temperaturen. Sie zeigt jedoch eine analoge Abnahme der Ausbeute mit einem steigenden pH-Wert des Extrakts. Hier wurde beim höchsten untersuchten pH-Wert von 11,8 noch eine Ausbeute von 80 % festgestellt.

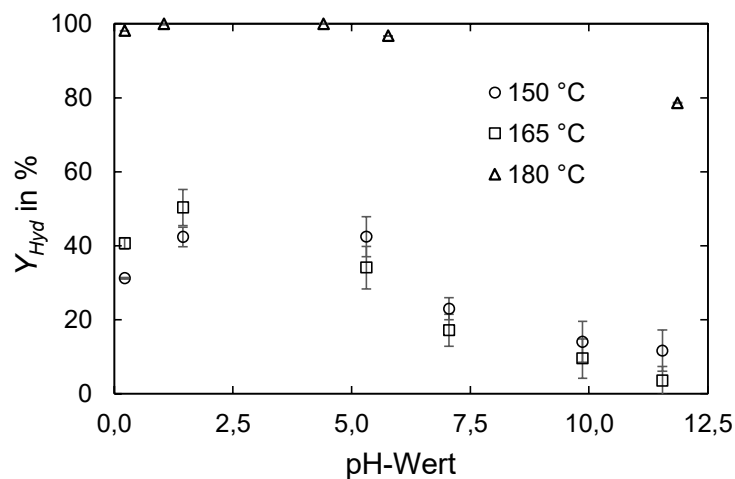


Abb. 3-5: Hydrolyseausbeute  $Y_{Hyd}$  in Abhängigkeit des pH-Werts bei 15 min Haltezeit auf 150, 165 und 180 °C; Fehlerbalken aus Triplikatmessungen.

**Diskussion.** Nach dem Verlauf der Hydrolyseausbeute in Abb. 3-5 führen die niedrigen untersuchten pH-Werte zu den höchsten Mengen an freigesetztem Phosphat im Hydrolysat, sodass ein Zusammenhang der Säurestärke mit der Spaltung der Phosphorsäureester-Bindungen des Phytats festgestellt werden kann. Nur bei sehr harschen Bedingungen (d. h. insbesondere bei hohen Temperaturen) kommt es auch bei einem erhöhten pH-Wert (d. h. im neutralen bis schwach basischen Bereich) zu einer hohen Phytat-Hydrolyse. Daher dürfte die Säure einen katalytischen Effekt aufweisen, der mit der Dissoziation des Phytats in saurer Lösung zusammenhängt.

Bisher wurden zwar keine eindeutigen Mechanismen für die Spaltung von Phosphorsäureester-Bindungen identifiziert; es werden jedoch zwei mögliche Pfade der dissoziativen oder assoziativen Reaktion diskutiert (Abb. 3-2). In beiden liegt das Edukt in deprotonierter Form vor, sodass die Reaktion bevorzugt im Sauren abläuft [121, 122]. Detaillierte mechanistische Untersuchungen gibt es bisher jedoch nicht.

### 3.3.4 Kinetik der Phytat-Spaltung

Ergänzend zur separaten Betrachtung von Haltezeit und Reaktionstemperatur zeigt die kinetische Betrachtung der Phytat-Hydrolyse den gekoppelten Effekt beider Parameter. Dieser wird nach dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz und somit, im Gegensatz zu rein empirischen Ansätzen, nach physikalischen Zusammenhängen modelliert. Es wird vereinfachend lediglich die Gesamtreaktion von Phytat zum komplett dephosphorylierten Inositol und den sechs freigesetzten Phosphatgruppen ohne Zwischen- oder Seitenreaktionen betrachtet.

**Ergebnisse.** Aus der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen iterativen Modellierung der Reaktionsparameter ergeben sich die folgenden Zahlenwerte.

- Reaktionsordnung  $n$  von 0,68
- Aktivierungsenergie  $E_A$  von 112,7 kJ mol<sup>-1</sup>
- Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  von  $9,5 \cdot 10^9 \text{ L}^{0,32} \text{ mol}^{-0,32} \text{ s}^{-1}$

Die mittlere Abweichung zwischen den Messdaten nach der thermischen Behandlung und der Endkonzentration aus der kinetischen Modellierung liegt bei unter 7 %. Abb. 3-6 zeigt beispielhaft den Verlauf der modellierten Phytat-P-Konzentrationen über die Zeit für drei unterschiedliche Temperaturen bei 5 bzw. 10 min Haltezeit auf dieser Temperatur. Gleichzeitig sind auf der sekundären (d. h. rechten) Vertikalachse die gegenläufige Hydrolyseausbeute und das Temperaturprofil inklusive der Aufheiz- und Abkühlphase aufgetragen. Erkennbar ist der deutliche Temperatureinfluss, d. h. mit zunehmender Zieltemperatur ergeben sich höhere Ausbeuten an Phosphat und somit niedrigere Phytat-P-Konzentrationen im Hydrolysat. Für alle Temperaturprofile sinkt die Phytat-Konzentration noch während des Aufheizens ab einer Temperatur von etwa 145 °C ab; analog steigt die Hydrolyseausbeute an. Beide Parameter (die Phytat-Konzentration und die Hydrolyseausbeute) stagnieren entweder bei einer Unterschreitung der Temperatur von 145 °C während des Abkühlens oder bei Erreichen des maximalen Umsatzes. Bei den in Abb. 3-6 A und B dargestellten Experimenten ist kein Vollumsatz zu erreichen. Bei Abb. 3-6 A reicht die Temperatur von 150 °C während der Haltezeit von 10 min nicht aus, um das gesamte Phytat zu hydrolysieren, und bei Abb. 3-6 B genügt die Haltezeit von 5 min auf 180 °C für einen Vollumsatz nicht aus. Daher stagniert die Hydrolyseausbeute jeweils bei der Unterschreitung der Schwellentemperatur von 145 °C. Bei der thermischen Behandlung auf 190 °C und für eine Haltezeit von 10 min (Abb. 3-6 C) wird noch vor dem Absinken der Temperatur die minimale Phytat-P-Konzentration und damit die maximale Hydrolyseausbeute erreicht; d. h. nach etwa 1 000 s ist die Hydrolyse unter den gegebenen Bedingungen vollständig abgelaufen.

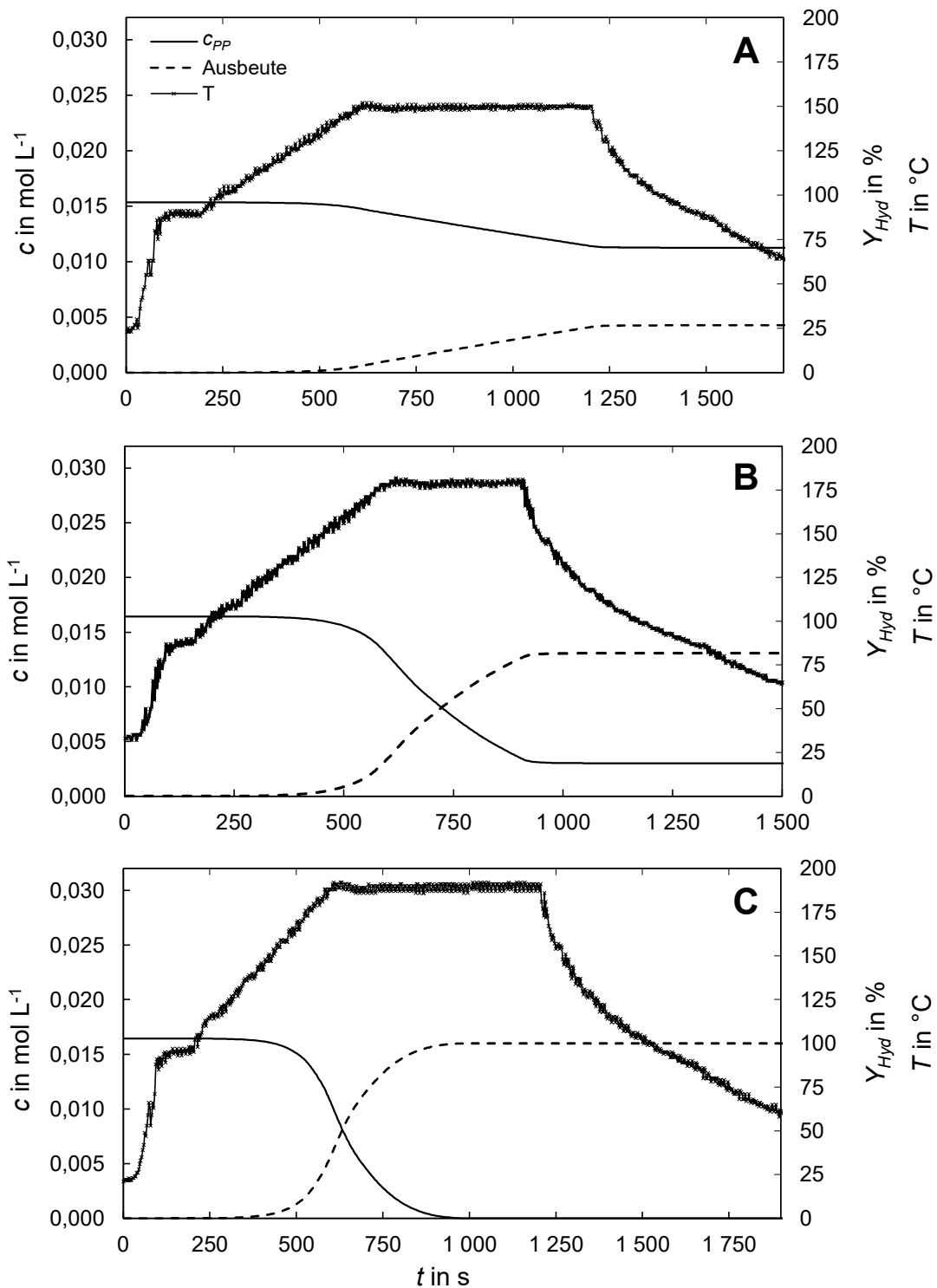


Abb. 3-6: Modellierter Verlauf der Phytat-Konzentration  $c_{PP}$  und der gegenläufigen Hydrolyseausbeute  $Y_{Hyd}$  bei (A) 150 °C und 10 min, (B) 180 °C und 5 min und (C) 190 °C und 10 min mit entsprechendem Temperaturprofil  $T$  einschließlich der Heiz- und Abkühlphase.

Zum Vergleich der Modellierungsergebnisse mit den Messdaten sind in Abb. 3-7 sowohl die experimentell gemessenen Phytat-Konzentrationen zu Beginn im Extrakt und nach thermischer Behandlung im Hydrolysat (als Rechtecke) sowie die modellierten Konzentrationsverläufe auf-

getragen. Abb. 3-7 A zeigt diesen Zusammenhang bei 10 min Haltezeit für drei unterschiedliche Temperaturen und Abb. 3-7 B für eine Behandlung bei 180 °C und 5 bzw. 15 min Haltezeit. Die Übereinstimmung der Endkonzentrationen an Phytat-P ist für alle Hydrolysebedingungen mit nur geringen Abweichungen sehr gut.

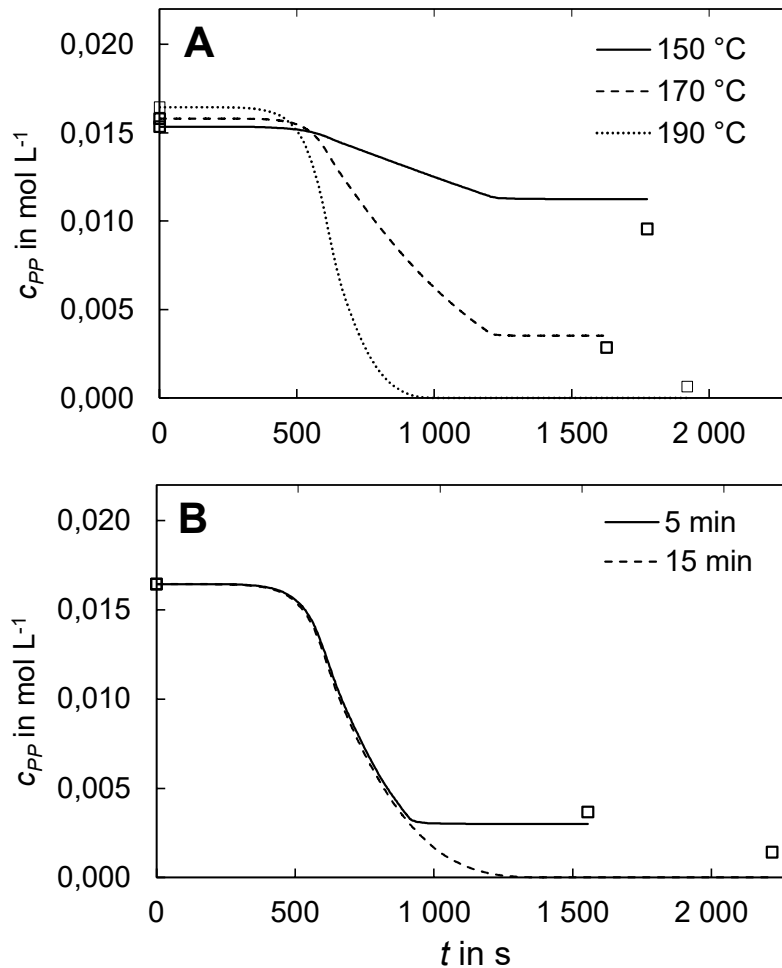


Abb. 3-7: Vergleich von modellierter (Linien) und empirisch bestimmter (Rechtecke) Phytat-P-Konzentrationen  $c_{PP}$  bei (A) 150, 170 und 190 °C und 10 min Haltezeit über die Reaktionslaufzeit  $t$  und (B) bei 5 und 15 min Haltezeit auf 180 °C.

**Diskussion.** Die kinetische Modellierung basiert auf der Betrachtung der Gesamtreaktion von sechsfach-phosphoryliertem Inositol, dem Phytat, zu ortho-Phosphat ohne Berücksichtigung niedrigerer Inositolphosphate oder sonstiger Intermediate. Dabei ist bei der hier durchgeführten Mikrowellenbehandlung eine volle Spaltung aller Phosphorsäureester-Bindungen erreichbar.

Für diese Gesamtreaktion konnte eine nicht ganzzahlige Reaktionsordnung von 0,68 bestimmt werden. In der Literatur wird für die Spaltung von wässriger Phytinsäure-Lösung eine Reaktionsordnung von 1 bei etwa pH 3 angegeben [120, 123]; dies würde potentiell für eine Zersetzungsreaktion sprechen. Unterschiede in der Reaktionsordnung können darin begründet sein, dass in dem Roggenkleie-Extrakt als natürlichem Substrat eine Reihe von Nebenreaktionen

ablaufen, die potentiell Einfluss auf die Phytat-Spaltung haben können; auch die unterschiedlichen Prozessbedingungen (z. B. pH-Wert) kann den Reaktionsablauf beeinflussen. Die hier bestimmte Aktivierungsenergie von  $112,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  stimmt gut mit der Aktivierungsenergie der Hydrolyse einer Phytinsäure-Modell-Lösung von ca.  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  überein [120, 124].

Mikrowellen-spezifische Effekte betreffen insbesondere inhomogene Stoffgemische aus polaren und unpolaren chemischen Verbindungen, da Mikrowellen üblicherweise nur polare Verbindungen anregen. In derartigen Gemischen kann es auf molekularer Ebene zu einer ungleichmäßigen Anregung kommen, sodass bestimmte Reaktionswege begünstigt werden könnten. Da das vorliegende Extrakt als homogenes, überwiegend polares Stoffgemisch gelten kann, werden hier jedoch keine weiteren Effekte der Mikrowelleneinwirkung berücksichtigt [125]. Zudem werden nicht-thermische Effekte von Mikrowellen (z. B. durch das induzierte Magnetfeld) kontrovers diskutiert; sie werden daher ebenfalls nicht weiter berücksichtigt [126].

Da die Temperatur innerhalb der kinetischen Betrachtung nach dem Arrhenius-Ansatz einbezogen wird und dies üblicherweise über einen breiten Temperaturbereich Gültigkeit hat, lässt sich die Hydrolyseausbeute auch außerhalb des Untersuchungsraums extrapolieren. Aus energetischer und prozesstechnischer Sicht ist dabei die Betrachtung interessant, inwiefern hohe Hydrolyseraten auch bei niedrigeren Temperaturen als den bisher gezeigten 180 bis 200 °C erreicht werden könnten. Hierzu zeigt Abb. 3-8 die aus dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz berechneten theoretischen Haltezeiten, die bei Temperaturen von 120 bis 170 °C nötig wären, um 95 % des Phytats im Extrakt zu hydrolysieren. Der in dieser Darstellung deutlich werdende exponentielle Abfall der Haltezeit mit steigender Temperatur zeigt den Temperatur-Einfluss nach dem Arrhenius-Ansatz. Während bei 120 °C noch eine Heizphase von über 12 h benötigt würde, sinkt die Haltezeit für 140 °C bereits deutlich auf nur noch etwas mehr als 2,5 h und damit auf eine potentiell technisch leichter umsetzbare Prozessdauer.

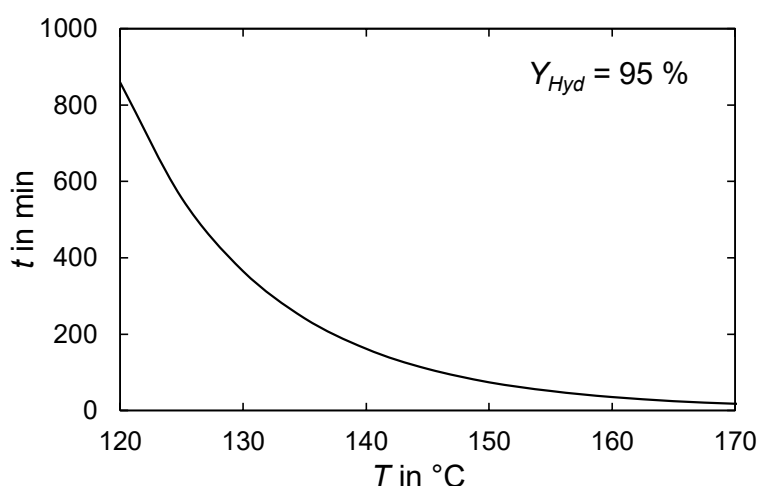


Abb. 3-8: Aus der kinetischen Modellierung bestimmte Haltezeiten  $t$  für Reaktionstemperaturen  $T$  von 120 bis 170 °C und einen Zielwert von 95 % Hydrolyseausbeute ( $Y_{Hyd}$ ) im Roggenkleie-Extrakt.

### 3.3.5 Analyse des Hydrolysats

Das Hydrolysat kann bzw. soll im Weiteren für eine möglichst selektive Phosphat-Rückgewinnung genutzt werden. Daher werden nachfolgend Laboranalysen für das bei 180 °C und für 15 min prozessierte Hydrolysat diskutiert, um ggf. Stör- und/oder Wertstoffe zu identifizieren. Neben P sind bereits im Extrakt eine Reihe anderer Komponenten enthalten, die potentiell durch die Hydrolyse beeinflusst wurden.

**Ergebnisse.** Die Analysen von Extrakt und Hydrolysat sind in Tab. 3-4 vergleichend zusammengefasst und zeigen insbesondere die folgenden Erkenntnisse.

- Die anorganischen Komponenten P, Mg, Ca, K und N sind im Hydrolysat (im Vergleich zum Extrakt) geringfügig angereichert. Im molaren Verhältnis liegt K mit ca. 18 % überstöchiometrisch und Mg in einer Stöchiometrie von ca. 0,4:1 zu Phosphat vor.
- Der Gehalt an Gesamt-Stickstoff im Hydrolysat ist (im Vergleich zum Extrakt) leicht angereichert.
- Monomere Zucker sowie Cellobiose werden im Laufe der thermischen Behandlung abgebaut.
- Furfural wird in detektierbaren (d. h. signifikanten) Mengen gebildet.

Tab. 3-4: Nährstoffangaben des thermisch behandelten Hydrolysats im Vergleich zum Extrakt (Extraktionsbedingungen:  $T$  = Raumtemperatur,  $t > 180$  min,  $c_{HCl} = 0,66$  mol L<sup>-1</sup>, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,05 g L<sup>-1</sup>; Hydrolysebedingungen:  $t = 15$  min,  $T = 180$  °C).

| Parameter   | Extrakt                | Hydrolysat             |
|---|------------------------|------------------------|
|   | in mg L <sup>-1</sup>  |                        |
| P   | 500 ± 70 <sup>b</sup>  | 600 ± 27 <sup>b</sup>  |
| Mg  | 182 ± 3,1 <sup>a</sup> | 208 ± 2,4 <sup>a</sup> |
| Ca  | 41 ± 0,8 <sup>a</sup>  | 50 ± 0,2 <sup>a</sup>  |
| Na  | < 1 <sup>b</sup>       | < 10 <sup>b</sup>      |
| K   | 870 ± 17 <sup>a</sup>  | 890 ± 14 <sup>a</sup>  |
| NH <sub>4</sub> -N                                      | < 0,5 <sup>a</sup>     | < 0,5 <sup>a</sup>     |
| Gesamt N  | 300 ± 5,5 <sup>a</sup> | 367 ± 0,4 <sup>a</sup> |
| Cellobiose  | 140 <sup>c</sup>       | -                      |
| Monomere Zucker<br>(als Glucose-Äquivalent)             | 6 200 <sup>c</sup>     | 750 <sup>c</sup>       |
| HMF   | -                      | -                      |
| Furfural  | -                      | 330 <sup>c</sup>       |
| Proteine  | < 0,5 <sup>a</sup>     | < 0,5 <sup>a</sup>     |
| Phenolische Komponenten<br>(als Gallussäure-Äquivalent) | 146 ± 13 <sup>a</sup>  | 350 <sup>c</sup>       |

*a: aus einer Doppelbestimmung, b: aus einer Mehrfachbestimmung, c: als Einzelbestimmung*

**Diskussion.** Die gezeigten Erkenntnisse lassen sich wie folgt diskutieren.

- Der zunehmende Anteil der anorganischen Stoffe im Hydrolysat ist auf die Verdampfung eines Teils des Lösemittels zurückzuführen, sodass eine leichte Aufkonzentration stattfindet.
- Auch der Gesamt-Stickstoff-Gehalt steigt leicht an; dies deutet darauf hin, dass Stickstoff gebunden und nicht in freier und damit leicht flüchtiger Verbindung (z. B. als Ammonium) vorliegt. Für die P-Rückgewinnung bedeutet dies, dass als Gegenionen des Phosphats insbesondere K und Mg bereits in großer Menge im Hydrolysat vorliegen und damit potentiell für eine Fällung zur Verfügung stehen.
- Furfural entsteht als Produkt der Maillard-Reaktion aus Zuckerverbindungen. Da Furfural potentiell schädlich ist, gilt hier besondere Vorsicht bei der Weiternutzung bzw. Entsorgung des Hydrolysats [101, 102].
- Der zunehmende Anteil an detektierbaren phenolischen Komponenten kann auf die Zersetzung komplexerer organischer Strukturen während der Hydrolyse zurückgeführt werden.

## 4 Phosphat-Fällung aus dem sauren Kleie-Hydrolysat

Als abschließender Schritt, um den aus der Kleie gelösten und in anorganisches Phosphat umgewandelten P weiter nutzen zu können, wird Phosphat durch Fällung als Magnesium-Salz rückgewonnen (Abb. 4-1). Zielprodukte sind Magnesiumphosphate für die Lebens- bzw. Futtermittelindustrie oder Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat), welches sich als Düngemittel eignet. Für die Fällung werden bekannte Methoden der Fällungskristallisation auf das Roggenkleie-Hydrolysat angewendet. Die Prozessparameter werden hinsichtlich der maximalen P-Ausfällung aus dem Hydrolysat untersucht.

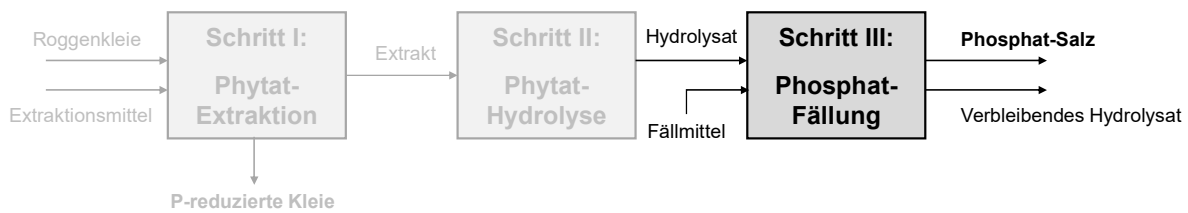


Abb. 4-1: Blockschema der Roggenkleie-Prozessierung mit Fokus auf der Phosphat-Fällung aus dem Hydrolysat.

### 4.1 Grundlagen

Die Durchführung basiert auf den im Weiteren dargestellten bereits etablierten Prozessen der Fällungskristallisation, die aktuell hauptsächlich im Bereich der Abwasseraufbereitung eingesetzt werden. Zur Bildung schwerlöslicher Salze (hier Mg-Phosphat) wird ein Fällungsmittel zudosiert bis das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Salze überschritten wird. Im Anschluss an bestehende Fällungstechniken wird daher eine kurze Einführung in die Theorie der Löslichkeit, im Speziellen von Salzen, gegeben.

#### 4.1.1 Stand des Wissens

Gelöstes Salz kann z. B. durch Fällung aus der Flüssigphase gewonnen werden. Bei einer Fällung wird das Löslichkeitsprodukt des Salzes unter die Löslichkeitsgrenze gesenkt und dadurch eine Übersättigung und anschließende Präzipitation des Zielprodukts herbeigeführt [127]. Dieser Prozess läuft so lange ab bis aus der übersättigten Lösung wieder der energetisch stabilste Zustand einer maximal gesättigten Lösung erreicht ist.

**Prinzipien der Fällung.** Eine Übersättigung kann üblicherweise durch eine Veränderung des pH-Werts in den entsprechenden Bereich sinkender Löslichkeit oder eine Senkung der Temperatur erreicht werden (Abb. 4-2). Wird die Temperatur bis zur Verdampfung des Lösemittels erhöht, entsteht durch die steigende Salz-Konzentration ebenfalls eine Übersättigung, die zu einer Ausfällung führen kann. Je höher die Übersättigung ist und je länger diese aufrechterhalten wird, desto vollständiger ist die potentielle Ausfällung zu erwarten. Auch eine Zugabe sogenannter Anti-Lösemittel und der Energieeintrag eines Rührers können die Fällung positiv

beeinflussen [22]. Art und Menge anderer in Lösung vorliegender Ionen spielen ebenfalls eine Rolle, da diese potentiell um die Bindung der schwerlöslichen Salze konkurrieren; dies kann ausgenutzt werden, indem stärker an die entsprechende Zielkomponente bindende Ionen zur Lösung zugegeben werden, um diese Verbindungen aus der Fällung zu gewinnen [128].

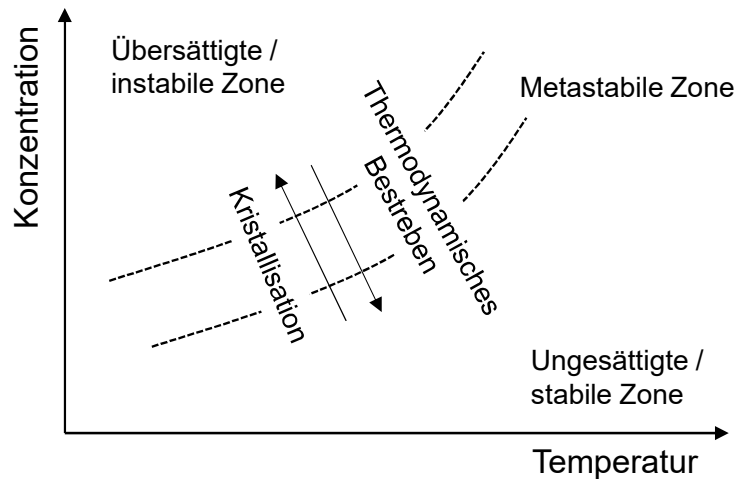


Abb. 4-2: Sättigungszonen einer Lösung.

Eine Fällung kann zu amorphen Strukturen führen oder in regelmäßigen Salzkristallen enden; letzteres wird als Fällungskristallisation bezeichnet. Derartige Kristalle werden in zwei Stufen gebildet; auf eine initiale Keimbildungsphase folgt das Kristallwachstum. Spontane Keimbildung erfolgt nach einer spezifischen Induktionszeit bei Zusammenstößen der Kristall-bildenden Komponenten auf dem entsprechenden Energieniveau [129]. Stöße mit der Behälterwand und sonstigen Bauteilen sowie ein äußerer Energieeintrag und Fremdstoffe können die initiale Keimbildung fördern [127], da eine spontane Keimbildung typischerweise nur in deutlich übersättigten Lösungen auftritt [22]. Die Wahrscheinlichkeit einer spontanen Keimbildung steigt proportional mit der Übersättigung [127], das Kristallwachstum dagegen kann auch in der metastabilen Zone einer gesättigten bis leicht übersättigten Lösung auftreten [22].

Während des Kristallwachstums wird an der Kristalloberfläche Salz abgeschieden; dadurch sinkt die Konzentration an gelöstem Salz lokal ab, sodass die Diffusion aus der übersättigten Lösung zusätzlich zur strömungsgetriebenen Konvektion das Kristallwachstum begünstigt. Bei hauptsächlichlicher Abhängigkeit des Kristallwachstums von der Diffusionsgeschwindigkeit ist die Wachstumsgeschwindigkeit proportional zur Übersättigung der Lösung. Fremdstoffe, die potentiell an der Kristalloberfläche adsorbieren, können das Kristallwachstum durch Belegung der Adsorptionsplätze hemmen [127].

Entscheidend für die Bildung spezifischer Komponenten ist sowohl die Löslichkeit als auch die Kristallisationskinetik; beispielsweise kann eine thermodynamisch instabilere Salzform das Hauptprodukt sein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend hoch ist [130]. Eine lange Fällungszeit führt insgesamt zu hohen Mengen an Präzipitat; es kann jedoch mit der Zeit zur Umlagerung bestimmter Kristallstrukturen kommen [131].

Die Reinheit der Kristalle wird ebenfalls von thermodynamischen, kinetischen und auch mechanischen und fluiddynamischen Gegebenheiten im Gesamtsystem beeinflusst; i. Allg. entstehen Reinkristalle eher bei der Einstellung langsamen Kristallwachstums und hohen Massentransports (d. h. bei niedriger Übersättigung und turbulenter Strömung) [129]. Eine turbulente Strömung fördert durch die Steigerung der Stoßwahrscheinlichkeit und eine erhöhte Konvektion neben der Reinheit ebenfalls das Wachstum der Kristalle. Eine niedrige Übersättigung hingegen hemmt eine primäre Keimbildung.

Alle diese Einflüsse, aus denen angepasste Prozessbedingungen definiert werden müssen, sind in Tab. 4-1 zusammengefasst. Fremdstoffe, insbesondere in natürlichen Substraten, die keine reinen Lösungen darstellen, haben aufgrund der komplexen Mischung einen kaum vorhersehbaren Effekt auf die Kristallbildung. Hier müssen empirische Untersuchungen der genannten Parametervariation Aufschluss über die jeweils auftretenden Phänomene geben.

Tab. 4-1: Einflüsse auf die Fällungskristallisation.

| Parameter (je steigend) | Einfluss auf Menge des Präzipitats | Einfluss auf Reinheit des Präzipitats |
|-------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| pH-Wert                 | + / -                              | o                                     |
| Temperatur              | + / -                              | o                                     |
| Fällungszeit            | +                                  | o                                     |
| Rührergeschwindigkeit   | +                                  | +                                     |
| Übersättigung           | +                                  | -                                     |

*+ = positiv, - = negativ, o = nicht eindeutig*

**Fällung von P-Komponenten.** Auch für eine P-Rückgewinnung in Form von Phosphaten sind insbesondere Fällungsverfahren bereits industriell etabliert. Für eine P-Fällung werden klassischerweise di- oder trivalente Metallionen wie Ca, Mg, Al oder Fe zugegeben, die schwerlösliche Phosphate bilden, welche bei einer Übersättigung ausfallen [132]. Diese werden vor allem in der Abwasseraufbereitung seit Jahrzehnten eingesetzt, um P aus dem Abwasser in den Klärschlamm zu überführen. Ziel der P-Entfernung aus dem Abwasser war lange ausschließlich die Reduktion der Eutrophierungsproblematik. Inzwischen rückt jedoch die gezielte Rückgewinnung und Weiternutzung von P in den Fokus, sodass die Form des Endprodukts eine große Rolle spielt [46].

Das Hauptprodukt der P-Rückgewinnung in Deutschland ist mit knapp 80 % Anteil Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat), das direkt als Düngemittel eingesetzt werden kann. Struvit trat ursprünglich als Problemstoff in Kläranlagen auf, da es bei einer entsprechenden Konzentration an Magnesium-, Ammonium- und Phosphat-Ionen insbesondere in turbulenten Regionen auskristallisieren und damit Rohrleitungen und andere Anlagenteile verblocken kann. Dieser Effekt wird im Zuge der immer strengeren Vorgaben zur Nährstoffrückgewinnung genutzt, um Struvit gezielt aus dem Abwasser auszukristallisieren und für die Düngemittelindustrie verfügbar zu machen [128].

In der Kristallstruktur von Struvit sind stöchiometrische Mengen von Phosphat-, Ammonium- und Mg-Ionen eingebettet. Für eine optimale Fällung mit einem möglichst geringen Rückstand an P wird Mg jedoch leicht überstöchiometrisch in einem Verhältnis von 1,3 bis 1,5:1 (Mg:PO<sub>4</sub>) zudosiert [133, 134]. Das Mengenverhältnis zwischen Phosphat und Ammonium fällt weniger stark ins Gewicht und weicht für eine optimale P-Rückgewinnung je nach Substrat und übrigen Bedingungen nur leicht vom Idealverhältnis 1:1 ab [128]. Die Fällung von Struvit aus Abwasser läuft in leicht bis stark alkalischer Umgebung ab (d. h. üblicherweise bei pH-Werten zwischen 8 und 10). Hierdurch wird das Löslichkeitsprodukt des gebildeten Struvits so weit gesenkt, dass es zu einer Ausflockung kommt. Bei pH-Werten über 10,5 beginnt die Umlagerung freien Ammoniums zu Ammoniak und damit ein potentiell Ausgasen; unter diesen Bedingungen kann es zu Ammoniumverlusten und einer Hemmung der Struvit-Präzipitation kommen. Bei Anwesenheit von Ca-Ionen findet ab einem pH-Wert von 8,5 eine Konkurrenzreaktion zu Calciumphosphat statt [135].

Die Temperatur hat insgesamt einen eher geringen Einfluss auf die P-Rückgewinnungsrate, da sich sowohl die Löslichkeit von Struvit als auch die Kristallisationsrate mit der Temperatur leicht erhöhen; d. h. es kommen gegensätzliche Effekte zum Tragen. Allerdings kann die Art der ausgebildeten Kristallstruktur signifikant durch die Temperatur der Lösung beeinflusst werden. Üblicherweise wird Struvit in einem Temperaturbereich von 25 bis 35 °C gefällt [22].

Die größten der etablierten Prozesse zur Struvit-Rückgewinnung sind Fällungsverfahren, die sich in ihren Bedingungen sehr stark ähneln. Einige werden im Folgenden beispielhaft genannt und sind mit den jeweiligen Prozessparametern in Tab. 4-2 zusammengefasst. Alle vorgestellten Verfahren (PEARL, Airprex, PHOSPAQ, PHOSNIX, NuReSys und das Stuttgarter Verfahren) finden Anwendung in der Abwasseraufbereitung; d. h. als Substrat werden entweder Schlammwasser oder Schlamm direkt genutzt. Alle Prozesse basieren außerdem auf der Zudosierung einer Mg-Komponente, die bei leicht alkalischem pH-Wert Struvit bildet und kristallin ausfällt. Dabei sollen sowohl Phosphat als auch Ammonium aus dem jeweiligen Substrat rückgewonnen werden, d. h. es werden keine Ammonium-Ionen zudosiert. Unterschiede zwischen den Verfahren bestehen hauptsächlich in der Art der zugegebenen Mg-Komponente, der Methode der pH-Wert-Anhebung und dem spezifischen Reaktordesign, welches letztlich die Form und Größe der Struvit-Kristalle mitbestimmt. Der Ziel-pH-Wert liegt bei allen Prozessen in einem Bereich zwischen 7,8 und 9 und damit im leicht alkalischen Bereich. Zur Erreichung des pH-Werts wird entweder NaOH zudosiert oder CO<sub>2</sub> durch Stripping aus der Flüssigphase entfernt. Die Mg-Zugabe erfolgt meist in Form von Magnesiumchlorid, -oxid oder -hydroxid und, außer beim PEARL-Verfahren, mindestens in einem stöchiometrischen Verhältnis zu Phosphat. Da die Fällungen sowohl auf unterschiedliche Substrate angewendet als auch in verschiedenen Reaktortypen durchgeführt werden, kommt es zu deutlichen Unterschieden in der erzielten Phosphat-Ausbeute zwischen 45 und 95 % (jeweils bezogen auf das eingesetzte Substrat). Üblicherweise können Fällungsverfahren für wässrige Substrate mit einer P-Konzentration von 50 bis 100 mg L<sup>-1</sup> effizient durchgeführt werden [46].

Das Stuttgarter Verfahren ist das einzige, welches einen sauren Aufschluss des Klärschlammes beinhaltet, um komplexierte P-Verbindungen zu lösen und für eine Fällung verfügbar zu machen. Hierfür wird Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 3 bis 4 zum Schlamm zugegeben; durch Filtration ergibt sich ein saures Filtrat, das zur Nährstoffrückgewinnung weiter genutzt wird [136]. So kann auch Klärschlamm, welcher stabile Eisen- oder Aluminiumphosphate aus einer chemischen Abwasserreinigung enthält (die selbst nicht Pflanzen-verfügbar sind), als Substrat zur Struvitfällung verwendet werden [137, 138]. Alle anderen Verfahren, welche keinen Aufschluss beinhalten, können nur auf Substrate nach einer biologischen P-Elimination eingesetzt werden [138, 139].

Die in der Abwassertechnik etablierten Methoden zur P-Rückgewinnung werden bereits teilweise auf andere Substrate (z. B. Gülle, Gärrest oder Schlacken der Stahlindustrie) übertragen [46, 140]. Der PHOSPAQ-Prozess wurde konkret neben Klärschlamm auch bereits auf industrielle Abwässer, insbesondere im Lebensmittelbereich, angewendet [141].

Tab. 4-2: Auszug zu Parametern aus bestehenden Verfahren zur Phosphat-Fällung.

| Prozess               | pH-Wert      | pH-Einstellung                    | Salzzugabe              | Stöchiometrische Menge Mg:P | Reaktortyp                           | Kristallgröße in mm | Substrat                                | Rückgewinnungsrate in % | Quelle          |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------|---|-------------------------|-----------------|
| PEARL                 | <i>n. d.</i> | NaOH                              | <i>n. d.</i>            | 0,7:1                       | Stufenweise Wirbelschicht            | 0,9 – 4,5           | Schlammwasser                           | 45 – 60 / 85 – 90       | [137, 141]      |
| Airprex               | 7,8 – 8,2    | CO <sub>2</sub> -Stripping        | MgCl <sub>2</sub>       | <i>n. d.</i>                | Blasensäule                          | <i>n. d.</i>        | Schlammwasser                           | > 90                    | [137, 141, 142] |
| PHOSPAQ               | 8,2 – 8,5    | CO <sub>2</sub> -Stripping / NaOH | MgO                     | <i>n. d.</i>                | Begaster kontinuierlicher Rührkessel | ca. 0,7             | Schlammwasser, industrielle Abwässer    | 70 – 95                 | [137, 141]      |
| PHOSNIX               | 8,2 – 8,8    | NaOH                              | Mg(OH) <sub>2</sub>     | 01:01                       | Wirbelschicht                        | 0,5 – 1             | Schlammwasser                           | 65 – 95                 | [137, 141]      |
| NuReSys               | 8 – 9        | CO <sub>2</sub> -Stripping / NaOH | MgCl <sub>2</sub>       | 01:01                       | Kontinuierliche Rührkessel           | <i>n. d.</i>        | Filterat oder Schlamm                   | 85 – 90                 | [46, 137, 141]  |
| Stuttgarter Verfahren | 8 – 8,5      | NaOH                              | MgCl <sub>2</sub> , MgO | 1,5:1                       | Rührkessel                           | <i>n. d.</i>        | Ausgefalter, hydrolysiertes Klärschlamm | bis zu 95               | [136, 141]      |

*n. d. = nicht definiert*

### 4.1.2 Löslichkeitsprodukt

Wenn Substanzen in Lösung gehen, ist neben dem Konzentrationsausgleich als Zielzustand auch das Löslichkeitsprodukt entscheidend. Insbesondere Salzverbindungen dissoziieren in Lösung (d. h. die Ionenbindungen trennen sich) (vgl. Gleichung 4-1). Das Löslichkeitsprodukt gibt die maximale Menge eines Stoffes an, die in einem bestimmten Lösemittel löslich ist bis dessen Kapazität erreicht ist. Bei Überschreiten des Löslichkeitsprodukts tritt eine Übersättigung auf und es kommt üblicherweise zur Ausfällung der zu lösenden Substanz [143]. Das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  ist nach Gleichung 4-2 als das Produkt der maximal löslichen Konzentration der Ionen ( $A$  und  $B$ ) definiert. Die entsprechende Stöchiometrie der Ionen ( $a$  und  $b$ ) geht über die Exponenten mit in das Löslichkeitsprodukt ein [22].



$$K_L = c_A^a c_B^b \quad 4-2$$

$$p_{KL} = -\log_{10} K_L \quad 4-3$$

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig; üblicherweise steigt die Löslichkeit von Salzen in Flüssigkeiten mit der Temperatur (bei Gasen tritt der entgegengesetzte Effekt auf). Die Druckabhängigkeit der Löslichkeit kann in Flüssigkeiten aufgrund der geringen Kompressibilität meist vernachlässigt werden [129].

Die Einheit des Löslichkeitsprodukts hängt von der Stöchiometrie des Salzes ab und ist daher variabel. Greifbarere Zahlen als die sehr geringwertigen Konzentrationsangaben ergeben sich über den dimensionslosen negativen dekadischen Logarithmus des Löslichkeitsprodukts  $p_{KL}$  nach Gleichung 4-3 [128]. Beispielhaft zeigt Tab. 4-3 die Löslichkeitsprodukte einiger Phosphat-Salze, die industriell Anwendung finden und durch Fällung gewonnen werden können.

Tab. 4-3: Löslichkeit einiger Phosphat-Salze bei Raumtemperatur in Wasser (aus [130]).

| Salz  | Löslichkeitsprodukt                               |
|---|---|
| $\text{KMgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$           | $2,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ |
| $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | $5,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ |
| $\text{MgHPO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$           | $5,2 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ |

Löslichkeitsprozesse hängen zusätzlich zur Temperatur und der Konzentration der zu lösenden bzw. auszufällenden Komponenten auch von anderen Stoffen im System ab, die potentiell bestimmte physikalische Eigenschaften (u. a. Dichte, Viskosität und Diffusionskoeffizienten) beeinflussen können. Einige Stoffe können auch aktiv um Bindungsplätze mit anderen Ionen konkurrieren. Dabei muss auch die Dissoziation des Lösemittels selbst mit einbezogen werden, z. B. liegen bei einer Lösung in Wasser auch die Ionen  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  im System vor. Da die Akti-

vität dieser Ionen üblicherweise nahe eins ist, kann der Effekt im neutralen Bereich vernachlässigt werden. Saure oder alkalische Lösungen bzw. höher konzentrierte Salzlösungen hingegen können einen stärkeren Effekt haben. Daher hängt die Löslichkeit häufig stark vom pH-Wert und der Ionenstärke enthaltener Salze ab [129].

## 4.2 Material und Methoden

Die Phosphat-Fällung wird basierend auf bekannten Techniken durchgeführt und nachfolgend beschrieben. Als Substrat dient das Hydrolysat aus einer thermischen Behandlung bei 180 °C und 15 min. Zielgröße ist die Fällungsausbeute, die über die Menge an verbleibendem Phosphat-P im Hydrolysat definiert ist.

### 4.2.1 Versuchsdurchführung

Zunächst wird das Hydrolysat filtriert, um Schwebstoffe abzutrennen. Bei den im Versuchsplan entsprechend markierten Experimenten zur Untersuchung der Rührzeit und des stöchiometrischen Ionen-Verhältnisses erfolgte die Filtration nach einer Absetzzeit von mindestens 48 h erneut; anschließend wird mit dem filtrierten Hydrolysat im Becherglas eine Fällungskristallisation durchgeführt. Hierfür kommen insbesondere Magnesiumchlorid-Hexahydrat und Ammoniumchlorid zum Einsatz, die in gewünschter Stöchiometrie zum Hydrolysat gegeben werden. Es wird bis zur vollständigen Lösung der Salze gerührt. Anschließend wird die Lösung mit dem automatischen Titriersystem HI931 (Hanna Instruments) mit 32 %iger NaOH auf den Ziel-pH-Wert gebracht und für weitere 10 bis 210 min bei ca. 500 min<sup>-1</sup> gerührt.

Bei erhöhten Fällungstemperaturen als bei einer Raumtemperatur von ca. 20 °C erfolgt von der Zugabe der Salze, über die pH-Wert-Anpassung bis zum Ende der Rührzeit der gesamte Prozess bei der jeweiligen Zieltemperatur. Der Anteil des ausgefällten P als Ausbeute der Fällung  $Y_{Prec}$  wird nach Gleichung 4-4 über die Mengen an ortho-Phosphat (FP) im Hydrolysat vor und nach Fällung ( $c_{FP,H}$  und  $c_{FP,GH}$ ) bestimmt.

$$Y_{Prec} = \frac{c_{FP,H} - c_{FP,GH}}{c_{FP,H}} \quad 4-4$$

Abschließend werden die Proben filtriert. Der flüssige Überstand (gefälltes Hydrolysat) verbleibt für die P-Analytik; der feste Rückstand im Filter, das Präzipitat, wird bei 40 °C getrocknet, ausgewogen und anschließend sowohl auf die Kristallstruktur sowie die Zusammensetzung weiter analysiert.

Die Versuche folgen dabei dem in Tab. 4-4 dargestellten Versuchsplan.

Tab. 4-4: Versuchsplan der Fällung von Phosphat aus dem Hydrolysat.

|  | Salz  | pH   | t in min | T in °C | SSR (Mg:P) |
|--|---|------|----------|---------|------------|
| <b>Variation der Salzzugabe und des pH-Werts</b>                     | -   | 8,1  | 15       | 20      | -          |
|  | -   | 9,0  | 15       | 20      | -          |
|  | -   | 10,0 | 15       | 20      | -          |
|  | -   | 11,4 | 15       | 20      | -          |
|  | -   | 12,1 | 15       | 20      | -          |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,4  | 60       | 20      | 1,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,1  | 60       | 20      | 1,4        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,1 | 60       | 20      | 1,4        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 11,0 | 60       | 20      | 1,4        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 12,0 | 60       | 20      | 1,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl | 8,1  | 60       | 20      | 1,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl | 9,1  | 60       | 20      | 1,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl | 10,1 | 60       | 20      | 1,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl | 11,1 | 60       | 20      | 1,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl | 12,0 | 60       | 20      | 1,5        |
| <b>Variation der Fällungstemperatur</b>                              | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,0  | 30       | 20      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,1  | 30       | 20      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,1 | 30       | 20      | 2,2        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,0  | 30       | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,0  | 30       | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,1 | 30       | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,1  | 30       | 50      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,0  | 30       | 50      | 1,8        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,0 | 30       | 50      | 1,8        |
| <b>Variation der Rührzeit*</b>                                       | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,1  | 30       | 35      | 1,8        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,0  | 30       | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,1 | 30       | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,0  | 120      | 35      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,0  | 120      | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,0 | 120      | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,0  | 210      | 35      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,1  | 210      | 35      | 2,0        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,1 | 210      | 35      | 2,0        |
| <b>Variation des stöchiometrischen Verhältnisses der Salzzugabe*</b> | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,1  | 120      | 20      | 1,4        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,1  | 60       | 20      | 1,4        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,1 | 60       | 20      | 1,4        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,1  | 120      | 20      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,0  | 120      | 20      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,2 | 120      | 20      | 1,9        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 8,0  | 120      | 20      | 3,5        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 9,0  | 120      | 20      | 2,8        |
|  | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                      | 10,0 | 120      | 20      | 2,8        |

SSR = Stöchiometrisches Verhältnis, \*doppelte Filtration nach einer Absetzzeit von mindestens 48 h

#### 4.2.2 Laboranalysen

Die analytischen Methoden umfassen auch hier die P-Analytik und weitere Nährstoffe (Kapitel 2.2.3 und 3.2.2). Zusätzlich werden Glühverlustmessungen und röntgendiffraktometrische Untersuchungen zur Identifikation der Kristallstruktur durchgeführt, die nachfolgend ergänzend erläutert werden.

Tab. 4-5: Zuordnung der Analysemethoden; durchgeführt am gefällten Hydrolysat und dem Phosphat-Präzipitat.

| Analyse                 | GH | PP | Methode  |
|-------------------------|----|----|--|
| Phytat-P                | ✓  | ✓  | K-PHYT Enzymkit (Molybdänblau-Methode nach enzymatischem Aufschluss) |
| Phosphat-P              | ✓  | ✓  | DIN EN 6878 (Molybdänblau-Methode)                                   |
| Elemente nach AAS       | ✓  | ✓  | Atomabsorptionsspektroskopie   |
| Elemente nach ICP-OES   | x  | ✓  | Optische Emissionsspektroskopie                                      |
| Zucker                  | ✓  | ✓  | Flüssigchromatographie   |
| Furfural                | ✓  | ✓  | Flüssigchromatographie   |
| Gesamt N                | ✓  | x  | Chemielumineszenz  |
| Proteine                | x  | ✓  | Flüssigchromatographie   |
| Phenolische Komponenten | ✓  | ✓  | Folin-Ciocalteu-Assay  |
| Glühverlust             | x  | ✓  | Veraschung bei 550 °C  |
| Kristallstruktur        | x  | ✓  | Röntgendiffraktometrie   |

*GH = gefälltes Hydrolysat, PP = Phosphat-Präzipitat, ✓ = Analyse angewendet, x = Analyse nicht angewendet*

**Elementaranalyse mittels AAS.** Die Flüssigphase nach einer Fällung im alkalischen Bereich (d. h. das gefällte Hydrolysat) wird vor der Vermessung mit 0,1 mL konzentrierter Salpetersäure (65 %) angesäuert. Die anschließenden Untersuchungen mittels Absorptionsspektroskopie laufen analog ab, wie bereits für die anderen Stoffströme beschrieben (Kapitel 2.2.3).

**Elementaranalyse mittels ICP-OES.** Die Probenanalyse auf die Elemente Mangan, Cobalt und Silicium wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie nach der Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma durchgeführt. Die Messung erfolgte am Gerät Optima 8300 DV (Perkin Elmer). Feststoffproben wurden zunächst in inversem Königswasser aufgeschlossen und anschließend zerstäubt und im Argonplasma zur Emission angeregt. Eine Kalibrierung erfolgte mittels Standardlösungen.

**Glühverlust.** Für die thermogravimetrische Analyse wurden die Proben nach DIN 17685-1 bis auf 550 °C erhitzt und vor und nach der Veraschung gewogen. Der in der Asche verbleibende Massenanteil geht insbesondere auf mineralische Stoffe (d. h. Salze) zurück, die üblicherweise nicht über die Gasphase ausgetragen werden, sodass die Massendifferenz den Anteil der in der Probe gebundenen Organik angibt. Der Wasseranteil der Probe ist hierbei inkludiert, da keine

explizite Trocknung vorangestellt wird, und muss daher von dem gravimetrisch bestimmten Massenverlust subtrahiert werden, um den Anteil an Organik zu erhalten [76].

**Kristallstruktur.** Die Röntgenstrukturanalyse (XRD) wird mit dem Gerät D500 (Siemens) durchgeführt. Der Röntgenstrahl wird bei 40 kV und 30 mA erzeugt und im Bereich von 3 bis 63° Neigungswinkel zur Probe ausgesendet. Die Winkel wurden in Stufen von 0,05° mit einer Auflösung von 1 s pro Stufe abgefahren. Die Auswertung der zu den Diffraktogrammen gehörigen Kristallstruktur erfolgt durch einen Vergleich mit Standards aus der Datenbank. Ein Auszug der Standards, die in der Ergebnisdarstellung zum Vergleich genutzt werden, ist in Abb. 4-3 gezeigt.

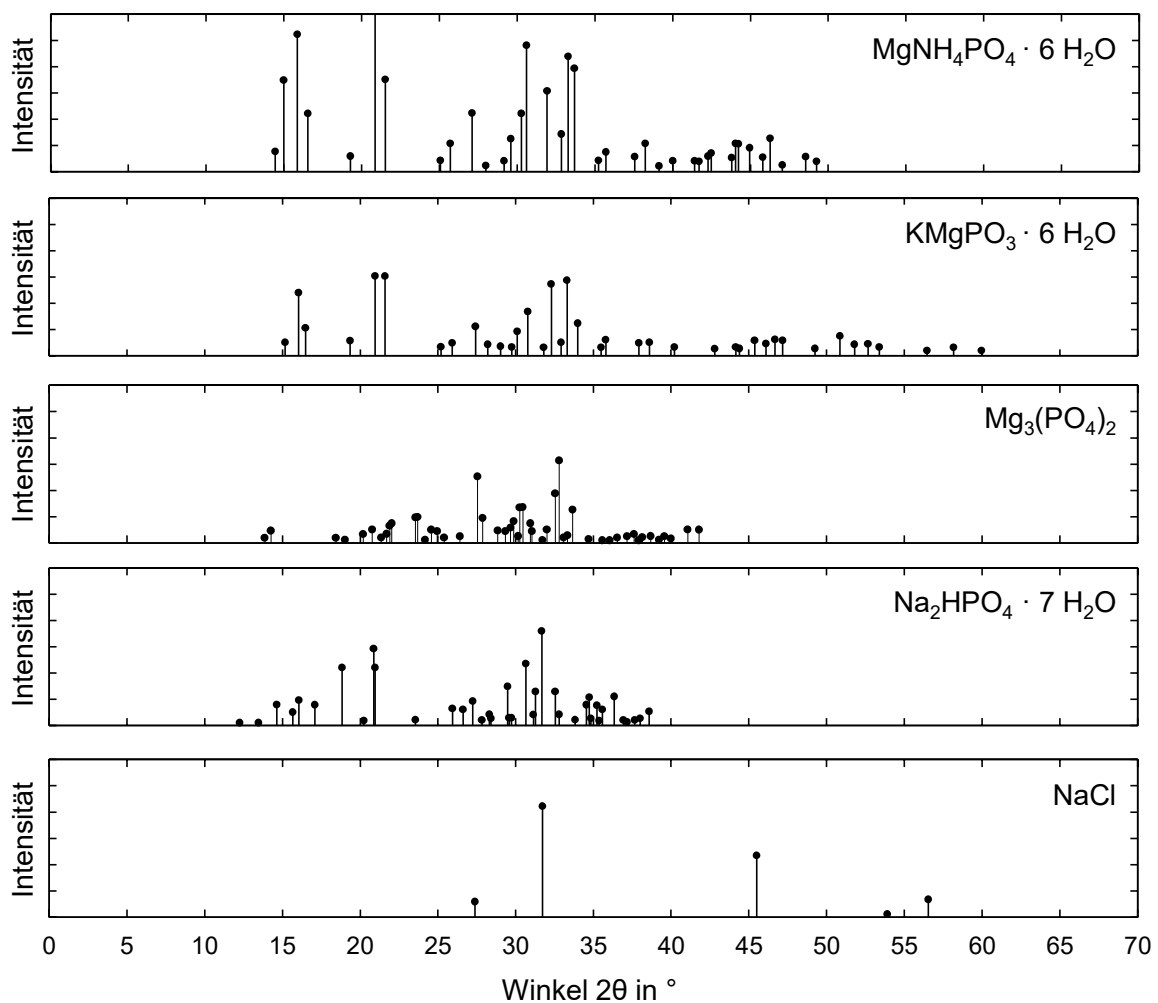


Abb. 4-3: Röntgendiffraktogramme der Vergleichsstandards.

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Weiteren erfolgt die Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse zu den einzelnen Parametervariationen nach dem dargestellten Versuchsplan. Dabei wird stets die Ausbeute an ausgefälltem Phosphat in Korrelation zur Kristallstruktur des resultierenden Präzipitats und dessen Reinheit betrachtet.

### 4.3.1 Einfluss der Salz-Zugabe

Das Hydrolysat enthält neben den während der Hydrolyse freigesetzten Phosphat-Ionen auch Mg-Ionen in einem molaren Verhältnis von ca. 0,4:1 ( $\text{Mg}:\text{PO}_4^{3-}$ ). Magnesiumphosphate können sich in unterschiedlicher Bindungsform und damit auch unterschiedlichem stöchiometrischen Verhältnis bilden (z. B. die Salze Mono- und Dimagnesiumphosphat ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2/\text{MgHPO}_4$ )). Daher wird zunächst untersucht, wie sich eine pH-Wert-Erhöhung ohne Salzzugabe und vergleichend unter der Zugabe von Magnesium- bzw. Magnesium- und Ammonium-Ionen auf die Phosphatfällung auswirkt. Ammonium-Ionen für eine potentielle Bildung von Struvit sind im Hydrolysat deutlich unter dem benötigten äquimolaren stöchiometrischen Verhältnis enthalten (vgl. Kapitel 3.3.5).

**Ergebnisse.** Abb. 4-4 zeigt die Fällungsausbeute nach einer Erhöhung des pH-Werts, zunächst ohne jegliche Salzzugabe und dann je nach Zugabe von Mg-Ionen bzw. Mg- und Ammonium-Ionen in stöchiometrischer Menge. Demnach können bereits ohne Zugabe von Salzen, lediglich durch eine Zudosierung von Natronlauge bis zu ca. 60 % des P aus dem Hydrolysat gefällt werden. Dieser Anteil ist stark pH-abhängig.

Die Zugabe von Magnesiumchlorid auf ein Mg:P-Verhältnis von 1,4:1 steigert die Ausbeute an gefälltem Phosphat-P bei allen eingestellten pH-Werten deutlich mehr als lediglich eine pH-Wert-Anhebung ohne Salzzugabe. Bei pH 10 und 11 kann beinahe der gesamte Phosphat-P aus dem Hydrolysat entfernt werden. Eine zusätzliche Dosierung von Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{:P}$ , 1:1) zeigt bei einem niedrigeren pH-Wert eine weitere Erhöhung der Ausbeute im Vergleich zur ausschließlichen Mg-Dosierung. So kann hier bereits bei pH 9 eine beinahe vollständige P-Präzipitation festgestellt werden. Bei pH-Werten ab 10 ist, einbezüglich der Fehlerbalken, kein Unterschied zwischen einer reinen Mg-Zugabe und der zusätzlichen Dosierung von Ammonium-Ionen erkennbar.

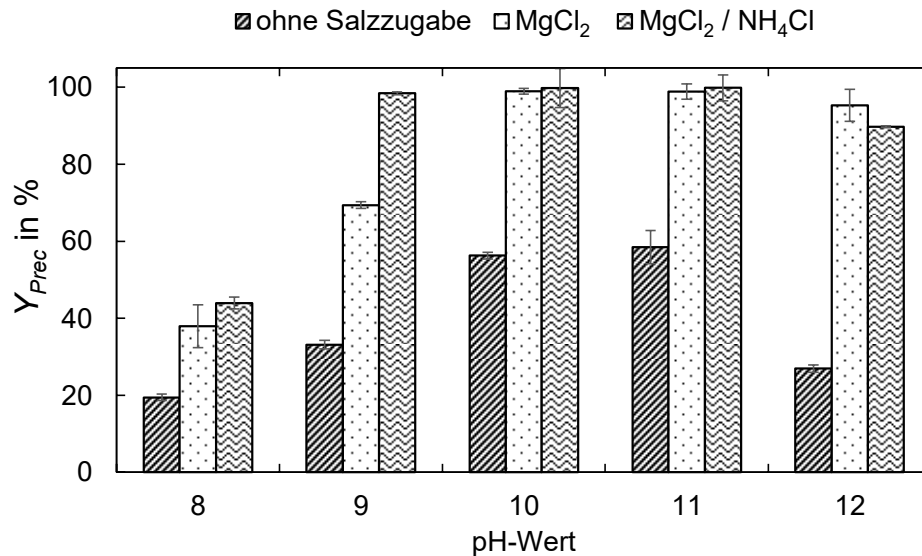


Abb. 4-4: Ausbeute nach Fällung  $Y_{Prec}$  bei pH-Werten von 8 bis 12 ohne Salzzugabe bzw. mit Zugabe von Magnesiumchlorid bzw. Magnesium- und Ammoniumchlorid zu einem stöchiometrischen Verhältnis Mg:P von 1,4:1 bzw.  $NH_4$ :P von 1:1 Verhältnisses (Raumtemperatur, 30 min Rührzeit); Fehlerbalken aus Triplikatmessungen.

Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme zur Identifikation kristalliner Phasen sind in Abb. 4-5 gezeigt. Abb. 4-5 A stellt das Diffraktogramm nach Anhebung des pH-Werts auf 10, jedoch ohne Salzzugabe, mit einer deutlich ausgebildeten kristallinen Struktur des Präzipitats dar. Verglichen mit den Standards, die entsprechend der Übereinstimmung im Diffraktogramm hinterlegt sind, lässt das Beugungsmuster auf die Präsenz von Magnesiumphosphaten schließen; so stimmen die Peaks überwiegend mit denen von Kalium-Magnesium-Phosphat ( $KMgPO_3 \cdot 6H_2O$ ) überein. Das Muster von Struvit überlappt größtenteils mit dem von Kalium-Magnesium-Phosphat. Lediglich bei einem Winkel von  $14,5$  und  $15^\circ$  treten zwei charakteristische Peaks des Struvit-Standards auf, die in der Probe nicht wiederzufinden sind. Auch die Diffraktogramme unter Zugabe der Salze (Abb. 4-5 B und C) zeigen die typischen Peaks für die Präsenz von Kalium-Magnesium-Phosphat. Bei einer zusätzlichen Dosierung von  $NH_4Cl$  treten nun auch Signale im charakteristischen Bereich des Struvits ( $14,5$  und  $15^\circ$ ) auf. Der Bereich, in dem sich Kalium-Magnesium-Phosphat abhebt, liegt bei Winkeln von  $50$  bis  $60^\circ$ . Die Peaks sind hier in ihrer Intensität allerdings so gering, dass sie in den Proben nicht erkennbar sind, sondern im Hintergrundrauschen verschwinden (vgl. Standards in Abb. 4-3). Höchstwahrscheinlich liegt bei einer gekoppelten Dosierung von Mg- und Ammonium-Ionen mit überstöchiometrischer Mg-Menge eine Mischung aus Kalium-Magnesium-Phosphat und Struvit vor.

Bei beiden Diffraktogrammen mit Salzzugabe treten außerdem charakteristische Signale bei Winkeln von  $45$  und  $57^\circ$  auf, die der kubischen Kristallform von NaCl (Halit) zuzuordnen sind. Diese resultieren aus der pH-Wert-Einstellung mit Natronlauge im salzsauren System, das durch die Salzzugabe noch weiter mit Chlorid-Ionen angereichert wird. Ein weiteres potentielles Nebenprodukt könnte Natriumhydrogenphosphat (Heptahydrat) sein. Auch die Beugungsmuster von Phosphat-Verbindungen mit Übergangsmetallen wie Cobalt oder Mangan sowie

einiger Calciumsilikate und auch der Calciumsilikat-Phosphat-Verbindung Silicocarnotit stimmen z. T. mit den Probendiffraktogrammen unter Salzzugabe überein.

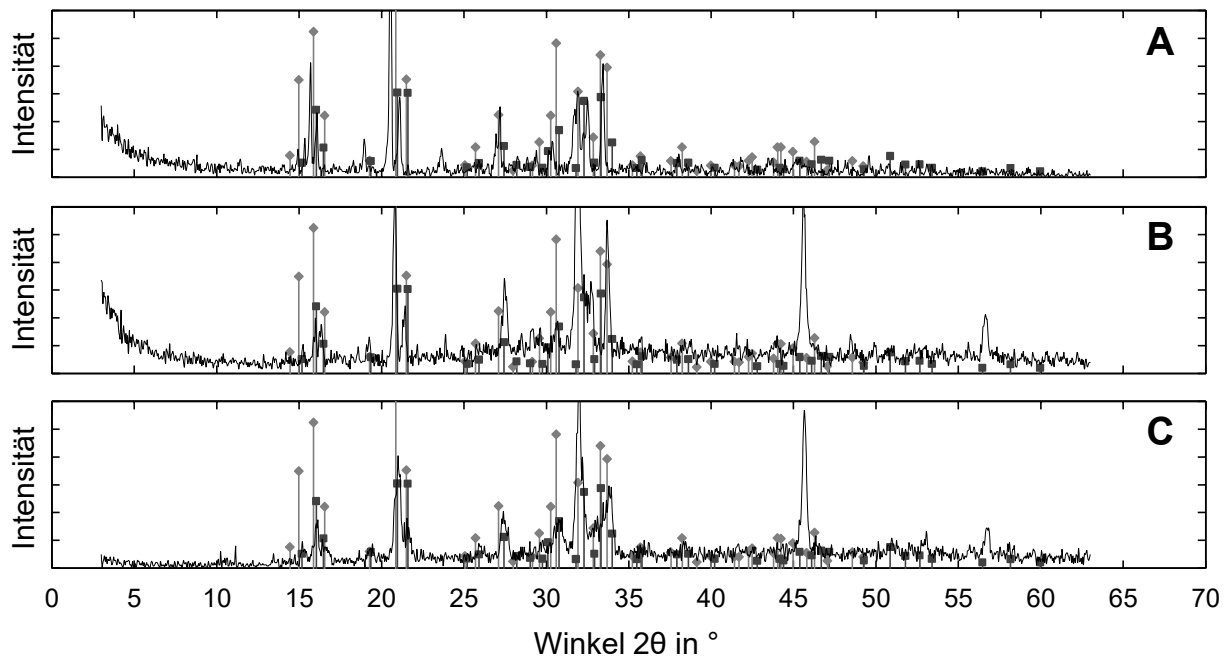


Abb. 4-5: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate bei (A) pH 10 ohne Salzzugabe, (B),  $MgCl_2$ -Zugabe bis Mg:P von 1,4:1 und (C) zusätzlicher Dosierung von  $NH_4Cl$  mit  $NH_4$ :P von 1:1 (Raumtemperatur, 30 min Rührzeit); Rauten: Referenz für Struvit, Quadrate: Referenz für Kalium-Magnesium-Phosphat.

**Diskussion.** Die Ergebnisse zeigen, dass eine P-Fällung aus dem Hydrolysat mit hoher Phosphat-Reduktion möglich ist. Ohne Salzzugabe scheinen die im Hydrolysat vorliegenden Ionen nicht für eine Ausfällung von mehr als den etwa 60 % P auszureichen. Für höhere Ausbeuten von bis zu 99 % ist eine Zugabe der Mg-Ionen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,4:1 zu P ausreichend, wenn der pH-Wert entsprechend auf mindestens 10 erhöht wird. Die gekoppelte Zugabe von Magnesium- und Ammoniumchlorid sorgt bereits bei einem niedrigeren pH-Wert von 9 für eine derart hohe Ausbeute und erreicht im Mittel noch etwas höhere Ausbeuten an gefällttem P. Werden die Abweichungen in der Analytik mit einbezogen, ist bei pH-Werten ab 10 keine wesentliche Steigerung der P-Fällung unter Zugabe von Ammoniumionen zu erkennen.

Die Röntgendiffraktogramme deuten auf eine Mischung von Kalium-Magnesium-Phosphat und, insbesondere nach der Zugabe von  $NH_4Cl$ , auch Struvit hin. Außerdem treten zusätzliche Peaks im Diffraktogramm auf, die keiner der beiden genannten Verbindungen zuzuordnen sind; diese könnten entweder von alternativen Phosphat-Verbindungen im Präzipitat aber auch von völlig anderen Strukturen aus den im Hydrolysat vorhandenen Ionen stammen. Die Bildung alternativer Phosphat-Verbindungen liegt auch deshalb nahe, da unter unterstöchiometrischer Präsenz von Mg in Höhe von 0,4:1 zu Phosphat bereits mehr als die maximal möglichen 40 % P in Form von Kalium-Magnesium-Phosphat ausgefällt werden (nämlich 60 %). Somit müssen

mindestens 20 % des präzipitierten Phosphats in einer anderen Form als Kalium-Magnesium-Phosphat gebunden sein. Am wahrscheinlichsten ist die Bildung von Natriumhydrogenphosphat, das sich mit Na-Ionen aus der Natronlauge bilden kann. Bindungen mit Übergangsmetallen und Silicium werden hierbei ausgeschlossen, da die entsprechenden Gehalte in Getreide nur in sehr geringer Menge erwartet werden [144, 145]. Eine Elementaranalyse des Präzipitats, die Mn-, Co- und Si-Gehalte von jeweils unter  $0,05 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  zeigt, bestätigt dies.

Da die alleinige Mg-Zugabe zu einer sehr hohen Ausbeute der Fällung und zur Ausbildung eindeutiger kristalliner Strukturen führt, werden alle folgenden Untersuchungen für die ausschließliche Dosierung von Magnesiumchlorid betrachtet.

### 4.3.2 Einfluss des pH-Werts

Da die Löslichkeit von Salzen in Flüssigkeiten üblicherweise stark vom pH-Wert abhängig ist, wird in diesem Kapitel der Einfluss des pH-Werts auf die Phosphat-Fällung diskutiert.

**Ergebnisse.** Abb. 4-4 zeigt die pH-Wert-Abhängigkeit der Fällung vom pH-Wert in einem Bereich von pH 8 bis 12. Demnach wird bei einer Erhöhung des pH-Werts von 8 bis auf 10 eine stete Steigerung der Fällungsausbeute deutlich. Bei der Einstellung höherer pH-Werte verbleibt unter der Zugabe der Salze ein höherer, bzw. einschließlich der Fehlerbalken ein gleichbleibender, Gehalt an Phosphat im Hydrolysat. Ohne die Zugabe von Salz wird bei pH-Werten von 10 und 11 etwa gleich viel Phosphat aus dem Hydrolysat ausgefällt; bei pH 12 sinkt dieser Anteil wieder. Der pH-Wert hat damit sowohl mit als auch ohne Salzzugabe einen deutlichen Einfluss auf die Fällung. Im untersuchten Bereich konnte bei pH 9 mit Ammonium-Ionen und bei pH 10 unter ausschließlicher Zugabe von Mg-Ionen mit 99 % die höchste Ausbeute an gefälltem Phosphat festgestellt werden.

In Abb. 4-6 sind die Diffraktogramme für die Fällungen bei pH-Werten von 8, 10 und 12 unter Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  gezeigt. Die Diffraktogramme der Präzipitate nach einer Fällung bei pH 8 und pH 10 (A und B) unterscheiden sich dabei kaum (lediglich in der Intensität einiger Peaks) und zeigen weiterhin die sich überlagernden Muster von Kalium-Magnesium-Phosphat und Struvit sowie NaCl als Nebenprodukt. Die Probe nach einer Fällung bei pH 12 hebt sich dadurch ab, dass im Winkelbereich zwischen  $15^\circ$  und  $25^\circ$  zwei Peaks fehlen, die charakteristisch für Kalium-Magnesium-Phosphat und Struvit sind; außerdem ist ein zusätzlicher Peak bei etwa  $39^\circ$  zu erkennen, der sich mit unterschiedlichen Na-Ca-Phosphat-Verbindungen deckt.

Für die ausschließliche Zugabe von Magnesiumchlorid wird pH 10 als der aus den Untersuchungen resultierende optimale pH-Wert für die P-Fällung aus dem Hydrolysat festgelegt; eine zusätzliche Dosierung von Ammoniumchlorid erreicht ähnlich hohe Ausbeuten bereits bei einem pH-Wert von 9.

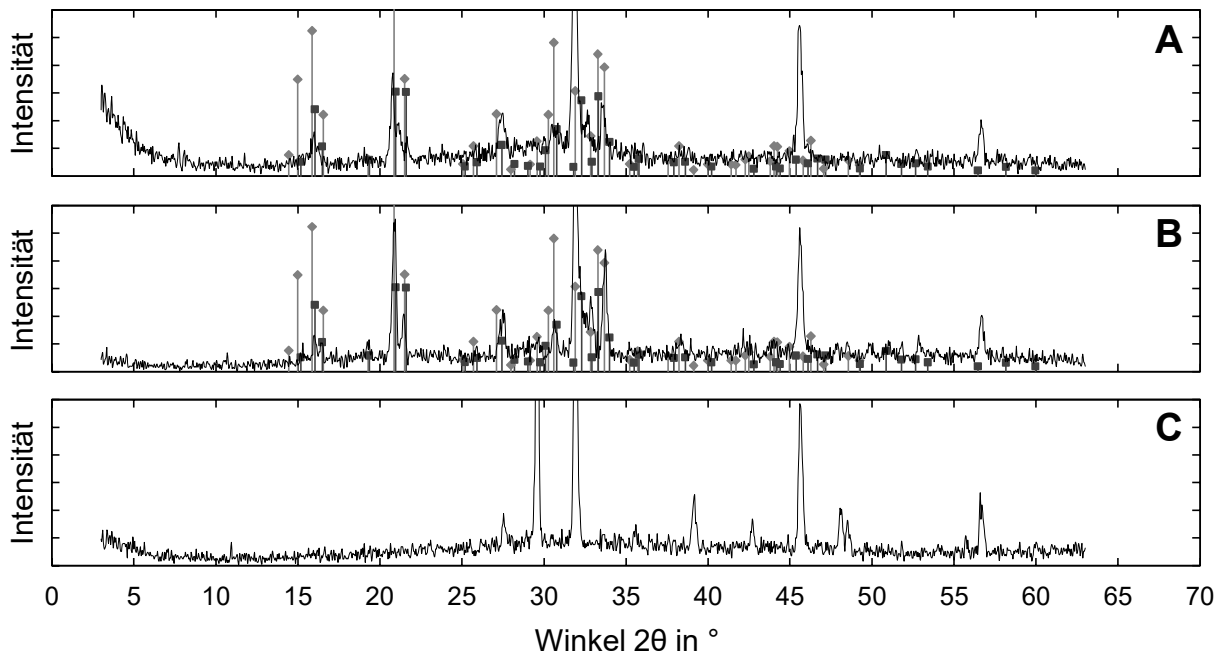


Abb. 4-6: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate bei (A) pH 8, (B), pH 10 und (C) pH 12 (Raumtemperatur, 60 min Rührzeit, stöchiometrisches Verhältnis Mg:P von 2,4:1); Rauten: Referenz für Struvit, Quadrate: Referenz für Kalium-Magnesium-Phosphat.

**Diskussion.** Die Abhängigkeit der Fällungsausbeute vom pH-Wert lässt sich über die entsprechend physikalisch-chemischen Zusammenhänge der Löslichkeit von Salzen in wässrigen Lösungen erklären. Sowohl Struvit als auch Mono- und Dimagnesiumphosphat lösen sich bevorzugt im Sauren; Monomagnesiumphosphat ist bereits im neutralen und ebenfalls im sauren Milieu gut löslich [128, 146–148]. Bei pH 10 liegt beispielsweise die minimale Löslichkeit von Struvit vor; sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren pH-Werten geht mehr Struvit in Lösung, sodass eine geringere Ausfällung erfolgt [128]. Ähnliches ist auch für die anderen Magnesiumphosphat-Salze zu erwarten – jedoch ggf. mit einem verschobenen Minimum der Löslichkeit. Die unter ausschließlicher Mg-Dosierung gebildeten Salze fallen (mit einem Maximum der Ausbeute bei pH 10 bzw. 11) erst bei einem etwas höheren pH-Wert als Struvit aus. Damit scheint die mittlere minimale Löslichkeit aller gebildeten (Magnesium-)Phosphat-Salze ebenfalls bei einem höheren pH-Wert zu liegen als bei der gekoppelten Zugabe mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Kalium-Magnesium-Phosphat als Hauptprodukt nach  $\text{MgCl}_2$ -Zugabe dürfte also ein etwas höheres Löslichkeitsprodukt im alkalischen Bereich aufweisen als Struvit; dies deckt sich mit der Literatur (Tab. 4-3) [130].

Neben der Fällungsausbeute wird auch die Kristallstruktur wesentlich vom eingestellten pH-Wert beeinflusst. Untersuchungen der Fällung von Magnesiumphosphat aus einer Hydrogenphosphat-Modelllösung mit Magnesiumionen zeigten beispielsweise bei Raumtemperatur im sauren Bereich nur amorphe Strukturen. Ab einem pH-Wert von 7 konnte Magnesiumhydroxid im Präzipitat identifiziert werden und erst ab einem pH-Wert von 8 für hohe Übersättigungen bzw. ab pH 10 für niedrigere Konzentrationen bildeten sich Magnesiumphosphate. Hier traten

zunächst die Kristallstrukturen Newberyit und anschließend die Strukturen Bobierit und Holidahlit auf [149]. Keine der genannten Strukturen stimmt jedoch mit dem Proben-Diffraktogramm überein, sodass andere im Hydrolysat vorliegende Ionen die Produkte der Fällungsreaktion signifikant beeinflusst haben dürften. Bei hohen pH-Werten bilden sich unter Anwesenheit von Ca bevorzugt Calciumphosphate [150]; auch diese können in den Probendiffraktogrammen jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Daher kann das Beugungsmuster der Probe nach der Fällung bei pH 12 außer dem NaCl keiner bestimmten Salzform zugeordnet werden.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird der pH-Wert im Folgenden nur noch in einem Bereich von 8 bis 10 variiert, um zu untersuchen, ob die übrigen Prozessparameter die Ausfällung von P auch bei geringerer Zugabe von NaOH steigern können.

### 4.3.3 Einfluss der Fällungstemperatur

Die Fällungstemperatur kann Einfluss auf die Ausbeute haben und wurde daher im Folgenden, anlehnend an bekannte P-Fällungen, zwischen 20 und 50 °C variiert.

**Ergebnisse.** Abb. 4-7 zeigt die Ausbeuten der Fällungen bei unterschiedlichen Temperaturen und bei pH-Werten von 8, 9 und 10. Bei einem pH-Wert von 8 nimmt mit steigender Temperatur die Fällungsausbeute zu, sodass eine Phosphat-Fällung bei höherer Temperatur begünstigt wird. Bei den höheren pH-Werten ist dieser Trend nicht erkennbar bzw., ungeachtet des Fehlerbalkens, bei pH 10 sogar umgekehrt. Ein eindeutiger Temperatureinfluss ist daher nur bei einem niedrigen pH-Wert zu erkennen; hier lassen sich bei 50 °C etwa 40 % mehr P aus dem Hydrolysat ausfällen als bei Raumtemperatur von ca. 20 °C. Bei den ohnehin bereits hohen Fällungsraten im stärker alkalischen Bereich (d. h. pH 9 und 10) lässt sich kein weitergehender Effekt erkennen, da zum einen nur noch eine geringe Steigerung der Ausbeute möglich wäre und auch der erhöhte Fehlerbalken die Interpretation erschwert. Der Glühverlust weicht um ca. 10 bis 20 % zwischen den Versuchsreihen voneinander ab. Während bei den Versuchen bei 50 °C praktisch keine Organik im Präzipitat gemessen wurde, ist in dem Präzipitat nach einer Fällung bei 20 °C ein signifikanter Anteil organischer Komponenten nachweisbar.

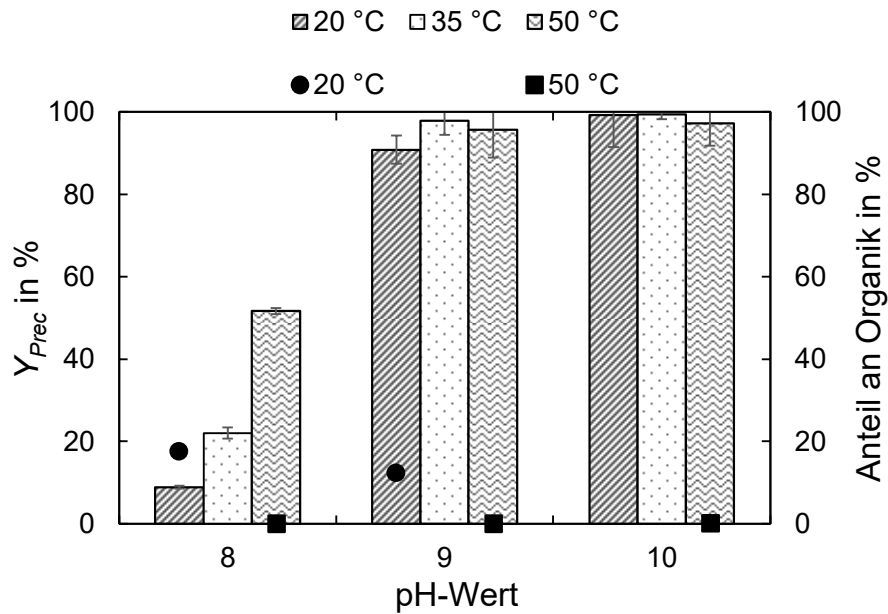


Abb. 4-7: Säulen: Ausbeute nach Fällung  $Y_{Prec}$  bei pH-Werten von 8 bis 10 (stöchiometrisches Verhältnis Mg:P von 1,9:1, 30 min Rührzeit); Fehlerbalken aus Triplikatmessungen; Datenpunkte: Anteil an Organik im Präzipitat bei den entsprechenden Bedingungen.

Abb. 4-8 zeigt die zugehörigen Diffraktogramme. Die Beugungsmuster für die Präzipitate nach einer Fällung bei 20 und 35 °C erscheinen bis auf die Intensität der Peaks identisch und zeigen die überlappenden Muster von Kalium-Magnesium-Phosphat und Struvit sowie NaCl. Bei 50 °C ist ebenfalls eine kristalline Fraktion erkennbar, die jedoch nur NaCl als Produkt abbildet. Der abgetrennte P scheint hier in amorpher Form gebunden zu sein und ist nicht als Struvit oder Kalium-Magnesium-Phosphat erkennbar.

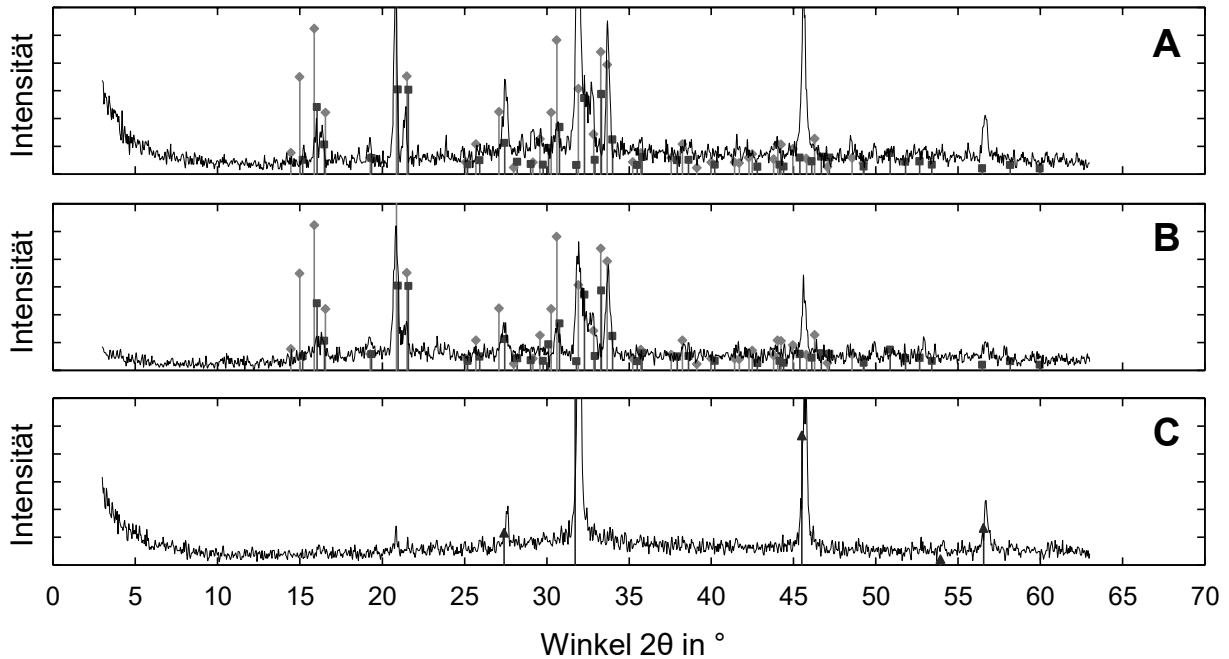


Abb. 4-8: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate bei (A) 20 °C, (B), 35 °C und (C) 50 °C (pH 10, unterschiedliche Rührzeit, stöchiometrisches Verhältnis Mg:P von 1,4:1); Rauten: Referenz für Struvit, Quadrate: Referenz für Kalium-Magnesium-Phosphat, Dreiecke: Referenz für NaCl.

**Diskussion.** Die großen Schwankungen des Organikanteils können auf Inhomogenitäten im Substrat zurückgeführt werden. Bei längerer Lagerung sedimentieren sehr feine Partikel im Hydrolysat, die dann mit dem Präzipitat abfiltriert werden. Diese Partikel weisen eine dunkelbraune Färbung auf, die auf organische Komponenten hindeutet und auch die Farbe des Endprodukts deutlich beeinflusst. Die Partikel treten bevorzugt am Bodensatz des Hydrolysats auf. Eine doppelte Filtration des Hydrolysats vor der Fällung (Kapitel 4.2.1) gewährleistete im Laufe der Versuche eine Abtrennung der feinen Partikel.

Bei der Erhöhung der Temperatur wirken zwei Effekte parallel auf die Fällung: die Reaktionskinetik wird beeinflusst (d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Umlagerung der Salze in Lösung wird erhöht) und es werden ggf. bestimmte Ionen-Gleichgewichte verschoben. Um einen Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Fällungsprodukte zu beurteilen, muss neben den bisher untersuchten Parametern die Rührzeit betrachtet werden. Hier könnte es mit vorschreitender Zeit zu Umlagerungen unter bestimmten Salzstrukturen kommen, sodass entweder die Menge an Präzipitat insgesamt verändert wird und/oder die Diffraktogramme andere Kristallstrukturen oder ggf. amorphe Phasen aufzeigen.

Zusätzlich erhöhen sich mit steigender Temperatur die Löslichkeiten der Salze, sodass es entsprechend zu einer geringeren Ausfällung kommt. Dieser Effekt scheint sich bei den hier realisierten Untersuchungen nicht signifikant auf die P-Rückgewinnung auszuwirken, da höhere Temperaturen bei pH 8 einen positiven Einfluss auf die gefällte P-Menge zeigen.

Eine Veränderung der Kristallstruktur mit variierender Temperatur bei der Fällung wird auch in anderen Untersuchungen bestätigt. Die Fällungsreaktion zwischen Magnesiumchlorid- und

Hydrogenphosphat-Modelllösung bei ca. 50 °C und pH 10 zeigte hauptsächlich die Strukturen Bobierit bzw. Hottedahlit und Trimagnesiumphosphat Pentahydrat [149], die jedoch im vorliegenden Prozess nicht auftreten. Daher dürften auch hier die weiteren in der Lösung vorliegenden Ionen die Fällungsreaktion signifikant beeinflussen.

#### 4.3.4 Einfluss der Rührzeit

In diesem Kapitel wird die Rührzeit der Fällung betrachtet, um zu untersuchen, ob potentiell stofftransport- oder reaktionsgeschwindigkeitslimitierte Umlagerungen ablaufen.

**Ergebnisse.** Abb. 4-9 zeigt die Ausbeute an Phosphat-P nach der Fällung als Säulendiagramm für drei pH-Werte über 30, 120 und 210 min Rührzeit bei 35 °C. An der sekundären y-Achse sind als Datenpunkte die jeweils zugehörigen Anteile an Organik im Präzipitat dargestellt. Die Fällungsausbeute ist demnach hauptsächlich vom eingestellten pH-Wert abhängig. Zwischen den untersuchten Rührzeiten ist, unter Berücksichtigung der jeweiligen Fehlerbalken, kein wesentlicher Unterschied bzw. eindeutiger Trend der Fällungsausbeute erkennbar. Der Anteil an Organik im Präzipitat ist über alle Versuche konstant und liegt nahe Null.

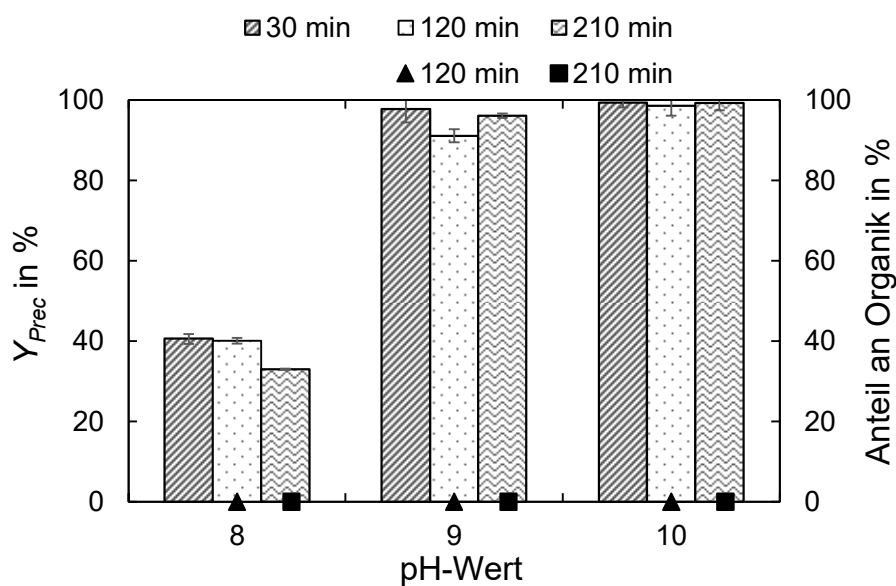


Abb. 4-9: Säulen: Ausbeute nach Fällung  $Y_{Prec}$  bei pH-Werten von 8 bis 10 und einer Rührzeit von 30 bis 210 min (35 °C, stöchiometrisches Verhältnis Mg:P von 1,9:1); Fehlerbalken aus Triplikatmessungen; Datenpunkte: Anteil an Organik im Präzipitat bei den entsprechenden Bedingungen.

Die Kristallstrukturen bei den Versuchen mit einer Rührzeit von 30 und 120 min zeigen Unterschiede bezüglich der Peak-Intensitäten; die Position der Ausschläge ist jedoch weitgehend gleichbleibend, sodass dieselben kristallinen Strukturen vorliegen dürften. Es kann wieder eine Überlagerung von Kalium-Magnesium-Phosphat, ggf. Struvit und NaCl identifiziert werden; dabei sind die Peaks des NaCl nach der längeren Rührzeit deutlich präsenter.

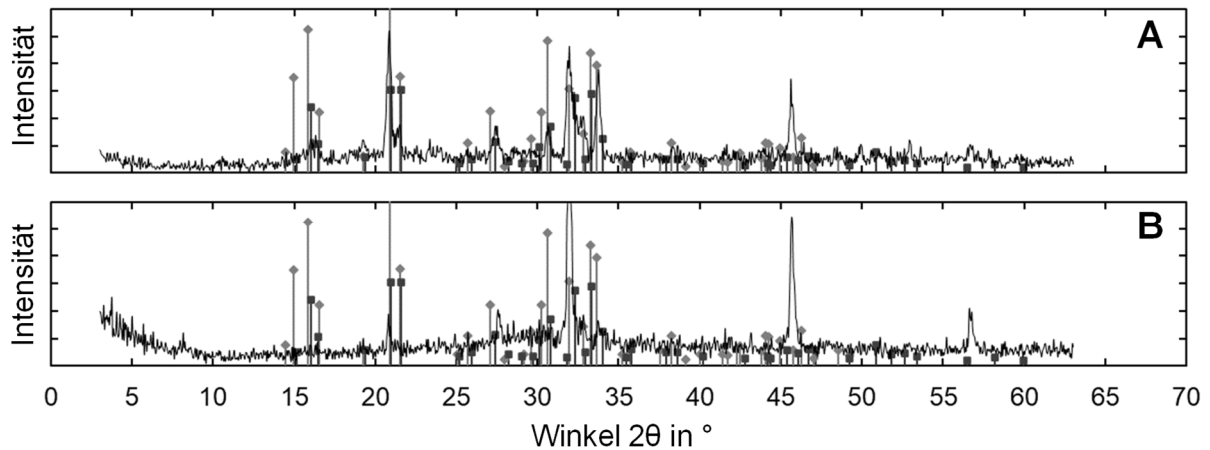


Abb. 4-10: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate bei Rührung für (A) 30 min und (B) 120 min (35 °C, stöchiometrisches Verhältnis Mg:P von 1,4:1, pH 9); Rauten: Referenz für Struvit, Quadrate: Referenz für Kalium-Magnesium-Phosphat.

**Diskussion.** Die Unterschiede in den Diffraktogrammen lassen darauf schließen, dass während des Rührens zwar eine Verschiebung des Ionengleichgewichts stattfindet, jedoch keine völlig neuen Bindungen geschlossen werden. Da die entsprechenden Peaks, die NaCl zuzuordnen sind, in ihrer Intensität über die Zeit ansteigen (d. h. einen groben Hinweis auf eine steigende Quantität der Kristallstruktur geben), dürfte deutlich mehr NaCl aus den Ionen der Salzsäure und den zugegebenen Salzen gebildet werden als bei kürzerer Rührzeit. Gleichzeitig könnte eine Umlagerung der Phosphat-Salze zu amorphen Strukturen stattgefunden haben, da einige Peaks der Phosphat-Salze in ihrer Intensität abnehmen. Da insgesamt die Fällungsausbeute nicht wesentlich sinkt und durch die Röntgendiffraktometrie keine quantitative Analyse möglich war, kann jedoch nicht beziffert werden, ob bzw. welcher Anteil umgelagert wurde. Andere Ionen aus der Lösung scheinen über die Fällungszeit hinweg auf die Ausbildung alternativer kristalliner Phasen keinen bedeutenden Einfluss zu haben.

Die Abhängigkeit einiger Fällungsreaktionen von der Rührzeit dürfte hauptsächlich auf die Stofftransportlimitierung der Nukleation als zweitem Kristallisationsschritt zurückzuführen sein. Eine starke Übersättigung der Lösung sowie eine turbulente Durchmischung fördern die Nukleation, um die Reaktionszeit zu verringern [151]. Im genutzten Aufbau wird mittels eines magnetischen Rührstabs mit einer Länge von etwa dem halben Gefäßdurchmesser bei einer Umdrehungszahl von ca.  $500 \text{ min}^{-1}$  eine ständige Durchmischung des gesamten Inhaltes gewährleistet. Auch die deutlich überstöchiometrische Menge an Mg-Ionen trägt dazu bei, dass ausreichend Bindungspartner in Lösung vorliegen. Somit erklärt sich, warum bereits bei sehr kurzer Rührzeit die gewünschten Phosphatbindungen ausgebildet werden können; die niedrigste untersuchte Rührzeit führt somit zur maximalen Phosphat-Ausfällung aus dem Hydrolysat.

Auch die Literatur zur P-Rückgewinnung aus Abwasser spricht dem pH-Wert und dem Ionen-Verhältnis in Lösung einen größeren Einfluss auf die Salzbildung zu als Fällungstemperatur oder Rührzeit [150].

#### 4.3.5 Einfluss des stöchiometrischen Ionen-Verhältnisses

Die zugegebene Menge an Mg-Salz kann einen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der Phosphat-Salze und damit auf die Ausbeute der P-Fällung haben und wird daher im Folgenden systematisch untersucht. Die bisher betrachteten Strukturen (Kalium-Magnesium-Phosphat und Struvit) beinhalten Mg und Phosphat in einem mindestens äquimolaren Verhältnis. Somit muss entsprechend auch Mg mindestens in äquimolarem Verhältnis zudosiert werden, um theoretisch eine vollständige P-Fällung als Magnesiumphosphat zu ermöglichen.

**Ergebnisse.** Mit einem zunehmenden stöchiometrischen Verhältnis zwischen Mg und Phosphat ist eine steigende Phosphat-Ausbeute im Präzipitat zu erkennen (Abb. 4-11). Die Ausbeute erhöht sich dabei allerdings nicht proportional zur Erhöhung des stöchiometrischen Verhältnisses (Mg:P). Bei einem pH-Wert von 8 führt insbesondere die zweite Steigerung (1,9 auf 2,7:1) zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeute; bei einem pH-Wert von 9 tritt dieser Sprung bereits in der ersten Stufe (1,4 auf 1,9:1) auf. Beide Stufen führen zu einer knapp 20 %igen Steigerung der Fällungsausbeute. Der Sprung des stöchiometrischen Verhältnisses von 1,4 auf 1,9:1 entspricht dabei einer deutlich geringeren zusätzlichen Mg-Dosierung von ca. 250 mg L<sup>-1</sup> als die zweite Stufe (1,9 auf 2,7:1 ≈ 400 mg L<sup>-1</sup> zusätzliche Mg-Menge). Dies bedeutet, dass der Effekt einer gesteigerten Ausbeute mit zunehmender Überstöchiometrie geringer wird. Da bei einem pH-Wert von 10 und bereits beim niedrigsten eingesetzten stöchiometrischen Verhältnis (Mg:P) beinahe schon der komplette P aus dem Hydrolysat ausgefällt wurde, ist hier kein weiterer Einfluss der Mg-Menge zu verzeichnen.

Der Glühverlust ist über alle Versuche relativ gleichbleibend nahe Null mit einem leichten Ausreißer beim höchsten stöchiometrischen Verhältnis und einem pH-Wert von 8.

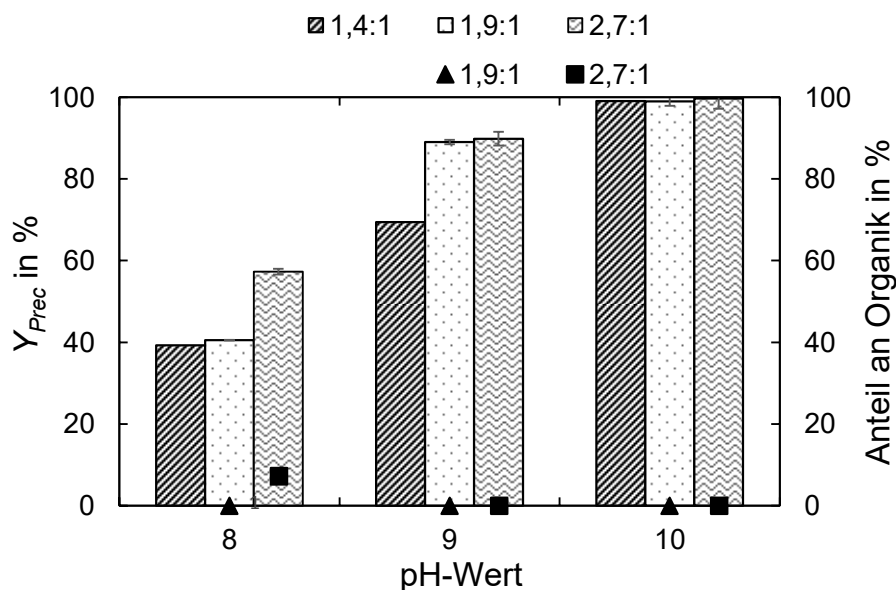


Abb. 4-11: Säulen: Ausbeute nach Fällung  $Y_{prec}$  unter  $MgCl_2$ -Zugabe bei pH-Werten von 8 bis 10 (Raumtemperatur, 120 min Rührzeit); Fehlerbalken aus Triplikatmessungen; Datenpunkte: Anteil an Organik im Präzipitat bei den entsprechenden Bedingungen.

Die Röntgendiffraktogramme des Präzipitats bei einem stöchiometrischen Verhältnis Mg:P von 1,4:1 und 2,4:1 (Abb. 4-12 A und B) sind identisch und zeigen Kalium-Magnesium-Phosphat, ggf. Struvit und NaCl als kristalline Strukturen. Bei der höchsten Zugabe an  $MgCl_2$  (Abb. 4-12 C) ist auch hier nur noch NaCl als Produkt nachweisbar. Da kein signifikantes Rauschen erkennbar ist, ist keine Überlagerung der Phosphat-Peaks zu erwarten. Die Intensität der NaCl-Peaks bei höchster Mg-Zugabe ist insgesamt deutlich höher als bei den beiden Vergleichsdiagrammen, da eine höhere absolute Menge an Chlorid-Ionen vorliegt, die an Na binden.

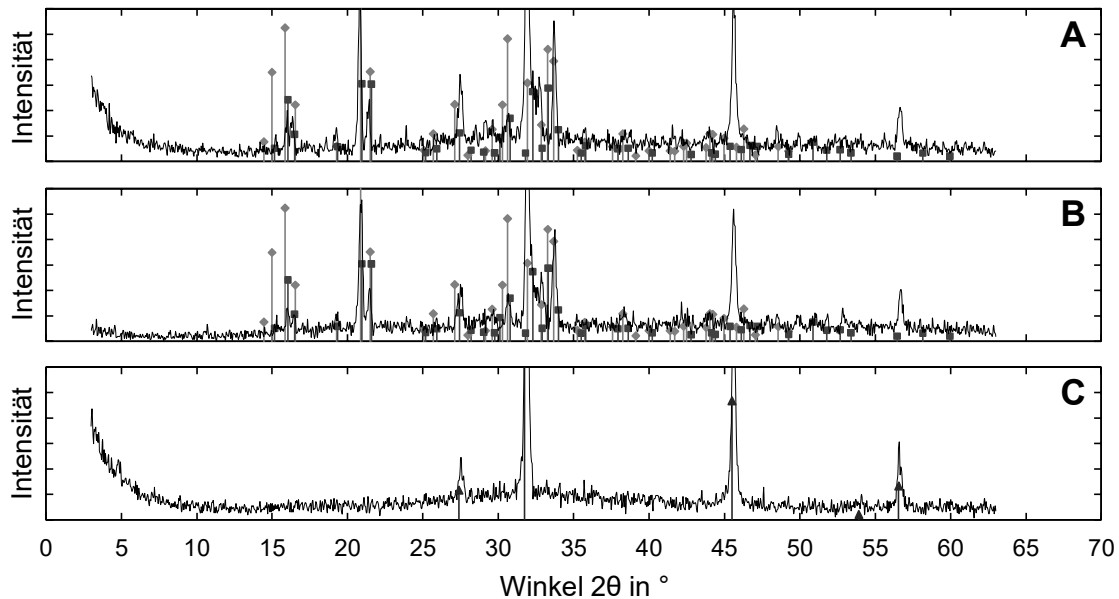


Abb. 4-12: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate bei  $MgCl_2$ -Zugabe bis zu Mg:P von (A) 1,4:1, (B) 2,4:1 und (C) 3,4:1 (Raumtemperatur, pH 10); Rauten: Referenz für Struvit, Quadrate: Referenz für Kalium-Magnesium-Phosphat; Dreiecke: Referenz für NaCl.

**Diskussion.** Eine Erhöhung der zugegebenen Menge an Mg-Ionen steigert den Anteil des ausgefällten P dadurch, dass einerseits die vorliegende Menge an Bindungspartnern für P und andererseits auch die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zwischen Mg und P zur Bildung eines Salzkompleses zunehmen. Eine höhere Übersättigung an Mg führt damit zu einer erhöhten Ausfällung des korrelierenden Phosphat-Salzes [127].

Das Ausbleiben einer kristallinen Phase innerhalb der Fällung, wie es hier der Fall ist, kann sich u. a. auf Störionen zurückführen lassen, die eine Salzbildung und anschließende Ausfällung verhindern. Bei einer Fällung von Magnesiumphosphat können derartige Störionen beispielsweise Ca oder Carbonat sein [150]. Chloride hemmen die Salzbildung nicht [46]; daher wurde Magnesiumchlorid als Fällungssalz gewählt. Somit lässt sich die amorphe Struktur nicht direkt durch die steigende Übersättigung erklären. Da allerdings bereits bei einem niedrigeren stöchiometrischen Mg:P-Verhältnis hohe Ausbeuten erreicht werden, ist eine erhöhte Dosierung an  $MgCl_2$  im Rahmen der hier getätigten Untersuchungen nicht notwendig.

#### 4.3.6 Analyse des gefällten Hydrolysats

Als Rückstand aus der Fällung verbleibt neben dem Präzipitat das gefällte Hydrolysat, das noch mit Wertkomponenten angereichert sein könnte. Um die weitere Nutzung oder ggf. eine Entsorgung bewerten zu können, erfolgt hier ebenfalls eine Analyse der zuvor bereits aufgeführten Komponenten im Vergleich zum Hydrolysat vor der Phosphat-Fällung.

**Ergebnisse.** Die Ergebnisse sind in Tab. 4-6 zusammengefasst und zeigen die folgenden wesentlichen Erkenntnisse.

- Gemeinsam mit P als dem Zielprodukt der Fällung wurde ein Großteil des enthaltenen Mg und Ca aus dem Hydrolysat entfernt. Der K-Gehalt sinkt ebenfalls.
- Na ist im Hydrolysat nach der Fällung deutlich angereichert.
- Der Gesamt-Stickstoff-Gehalt im gefällten Hydrolysat ist leicht reduziert.
- Sowohl die verbleibenden Zucker als auch das Abbauprodukt Furfural sind im gefällten Hydrolysat nicht mehr detektierbar.
- Phenolische Komponenten sind nach der Fällung leicht angereichert.

Tab. 4-6: Nährstoffangaben des Hydrolysats nach Ausfällung von Magnesiumphosphat (Extraktionsbedingungen:  $T$  = Raumtemperatur,  $t > 180$  min,  $c_{HCl} = 0,66$  mol L<sup>-1</sup>, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,05 g L<sup>-1</sup>; Hydrolysebedingungen:  $t = 15$  min,  $T = 180$  °C; Fällungsbedingungen: pH 10,  $t = 60$  min,  $T$  = Raumtemperatur, stöchiometrisches Salzverhältnis = Mg:P 1,4:1).

| Parameter   | Hydrolysat             | Gefälltes Hydrolysat    |
|---|------------------------|-------------------------|
|   | in mg L <sup>-1</sup>  |                         |
| P   | 600 ± 27 <sup>b</sup>  | < 10 <sup>b</sup>       |
| Mg  | 208 ± 2,4 <sup>a</sup> | < 60 <sup>a</sup>       |
| Ca  | 50 ± 0,2 <sup>a</sup>  | < 10 <sup>a</sup>       |
| Na  | < 10 <sup>b</sup>      | >> 10 000 <sup>b</sup>  |
| K   | 890 ± 14 <sup>a</sup>  | 693 ± 7,7 <sup>a</sup>  |
| Gesamt N  | 367 ± 0,4 <sup>a</sup> | 300 ± 13,8 <sup>a</sup> |
| Monomere Zucker<br>(als Glucose-Äquivalent)             | 750 <sup>c</sup>       | -                       |
| Furfural  | 330 <sup>c</sup>       | -                       |
| Phenolische Komponenten<br>(als Gallussäure-Äquivalent) | 350 <sup>c</sup>       | 363 <sup>c</sup>        |

*a: aus einer Doppelbestimmung, b: aus einer Mehrfachbestimmung, c: als Einzelbestimmung*

**Diskussion.** Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des Hydrolysats vor und nach der Fällung können wie folgt erklärt und für eine potentielle weitere Wertschöpfung genutzt werden.

- Sowohl P als auch Mg, Ca und K dürften sich im Präzipitat wiederfinden, da diese in Form des ausgefällten Feststoffs gebunden werden. Die messbare Reduktion des Gesamt-N-Gehalts würde potentiell auch eine Einbindung in die Kristallstruktur des Präzipitats erwarten lassen.

- Na ist aufgrund der Zugabe von Natronlauge deutlich angereichert.
- Die organischen Bestandteile (insbesondere Zucker) werden entweder mit dem gebildeten Präzipitat (Kapitel 4.3.7) oder dem abfiltrierten Feststoffrückstand aus der Hydrolyse vor der Zugabe der Fällsalze entfernt.
- Die Gruppe der phenolischen Komponenten würde sich im Hydrolysat nach der Fällung für eine Wertschöpfung eignen. Phenolische Komponenten umfassen ein weites Spektrum an unterschiedlichsten organischen Verbindungen, die demnach auch vielfältig Anwendung finden. Insbesondere in der Lebensmittelindustrie besteht eine hohe Nachfrage, da einige phenolische Strukturen als natürliche geschmacksgebende Stoffe auftreten und so auch synthetisch als Aromastoffe eingesetzt werden können. Zusätzlich weisen einige Phenole eine antioxidative Wirkung auf. Weitere Anwendungsgebiete liegen in der Kosmetik und Pharmazie (z. B. durch die unterstützende Beigabe bei Demenz oder Diabetes). Auch in der Verpackungsindustrie könnten Phenole als Kunststoffe mit teilweise antimikrobieller Wirkung interessant sein [103, 152].

#### **4.3.7 Analyse des Phosphat-Präzipitats**

Das Hauptprodukt des dargestellten Prozesses ist das Phosphat-Präzipitat nach Fällung. Aus den Untersuchungen des Glühverlusts und der Kristallstrukturen über die unterschiedlichen Fällungen geht bereits hervor, dass das Präzipitat ein Stoffgemisch aus unterschiedlichen, hauptsächlich anorganischen Komponenten darstellt. Um die Zusammensetzung und potentielle Anwendbarkeit des Präzipitats zu bewerten, wird eine Nährstoffanalytik durchgeführt.

**Ergebnisse.** Die Ergebnisse sind in Tab. 4-7 dargestellt und können wie folgt zusammengefasst werden.

- Der Gehalt an P als Zielkomponente im Präzipitat beträgt etwa 11 Gew.-%, der Mg- und Na-Gehalt jeweils etwa 10 Gew.-%. Ca und K sind in einer Menge von 0,1 bzw. 3 Gew.-% enthalten. Das molare Verhältnis der einzelnen Kationen zu P entspricht damit 0,05:1 für Ca, 1,2:1 für Mg, 1,2:1 für Na und 0,2:1 für K.
- Die Elemente Mn, Co und Si können nur in geringer Menge im Präzipitat nachgewiesen werden.
- Der Anteil organischer Komponenten im Präzipitat kann nach einer doppelten Filtration des Hydrolyсата auf unter 1 % reduziert werden.

Tab. 4-7: Nährstoffangaben zum Präzipitat (Extraktionsbedingungen:  $T$  = Raumtemperatur,  $t > 180$  min,  $c_{HCl} = 0,66$  mol L<sup>-1</sup>, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,05 g L<sup>-1</sup>; Hydrolysebedingungen:  $t = 15$  min,  $T = 180$  °C; Fällungsbedingungen: pH 10,  $t = 60$  min,  $T$  = Raumtemperatur, stöchiometrisches Salzverhältnis = Mg:P 1,4:1).

| Parameter   | Wert in g 100 g <sup>-1</sup> |
|---|-------------------------------|
| P   | 11,3 ± 1,5 <sup>b</sup>       |
| Ca  | 0,7 ± 0,01 <sup>b</sup>       |
| Mg  | 10,9 ± 0,08 <sup>b</sup>      |
| Na  | 10,0 ± 0,17 <sup>b</sup>      |
| K   | 3,1 ± 0,02 <sup>b</sup>       |
| Mn  | 0,05 ± 0,001 <sup>a</sup>     |
| Co  | < 0,013 <sup>a</sup>          |
| Si  | < 0,05 <sup>a</sup>           |
| Monomere Zucker<br>(als Glucose-Äquivalent)             | 0,1 <sup>c</sup>              |
| Furfural  | -                             |
| Proteine  | 0,2 <sup>c</sup>              |
| Phenolische Komponenten<br>(als Gallussäure-Äquivalent) | 0,6 <sup>c</sup>              |

*a: aus einer Doppelbestimmung, b: aus einer Mehrfachbestimmung, c: als Einzelbestimmung*

**Diskussion.** Aus den dargestellten Analysen lassen sich die nachfolgend diskutierten Schlüsse ziehen.

- Aufgrund der aufgezeigten stöchiometrischen Verhältnisse der Kationen können maximal 20 % des Präzipitats in Form von Kalium-Magnesium-Phosphat vorliegen, welches innerhalb der XRD-Messung als kristalline Struktur identifiziert wurde. Da ein Überschuss an Mg- und Na-Ionen quantifiziert wurde, dürften andere Magnesiumphosphate, ggf. unter Einbindung von Na gebildet werden; diese können entweder kristallin, aber nicht eindeutig identifizierbar, oder aber amorph vorliegen.
- Die Salzstrukturen, in die laut der Röntgendiffraktogramme die Elemente Mangan, Cobalt und Silicium in die Salzstruktur eingebettet sein könnten, wurden nach der Elementaranalyse ausgeschlossen.
- Messungen des Glühverlusts deuten auf einen nur sehr geringen Anteil an organischen Komponenten hin; damit dürften sich die im Hydrolysat nachgewiesenen monomeren Zucker im vor der Fällung abfiltrierten Feststoff anreichern.
- Dass Furfural weder im gefällten Hydrolysat noch im Präzipitat mehr nachweisbar ist, dürfte an einer Disproportionierung unter Anwesenheit von Natronlauge liegen. Diese resultiert üblicherweise in der Bildung des entsprechenden Furfurylalkohols und der Furancarbonsäure [153].

Ein Phosphat-Präzipitat aus Roggenkleie könnte sowohl in der Lebens- und Futtermittelindustrie als auch als Düngemittel eingesetzt werden. Der Einsatz von Zusatzstoffen in der Lebens- und Futtermittelindustrie ist jedoch weitgehend gesetzlich reguliert, um Gesundheitsrisiken möglichst auszuschließen. Daher ist es entsprechend aufwendig, ein neues Produkt auf diesem Markt zu etablieren. Deshalb ist eine Nutzung des hier dargestellten Präzipitats im Lebens- und

Futtermittelbereich nur sehr langfristig und nach weiteren umfangreichen Untersuchungen denkbar [154].

Eine Ausbringung als Düngemittel auf landwirtschaftliche Nutzflächen hingegen sollte möglich sein. Dazu wäre eine weitere Untersuchung hinsichtlich der gesamtheitlichen Düngewirkung (z. B. P-Löslichkeit und -Verfügbarkeit) nötig, um die richtigen Mengen der Aufbringung bestimmen und somit einen effizienten Beitrag zum P-Management leisten zu können. Um mit dem dargestellten Phosphat-Präzipitat einen merkbaren Einfluss auf eine nachhaltige Düngemittelwirtschaft zu erreichen, wären hohe Mengen an Präzipitat erforderlich; dies würde eine deutliche Hochskalierung des hier untersuchten Prozesses erfordern.

## 5 Prozessentwicklung und -bewertung

Anschließend an die experimentellen Untersuchungen, die eine signifikante Reduktion des P-Gehalts in der Roggenkleie sowie eine erfolgreiche Herstellung von Magnesiumphosphat aus dem extrahierten P zeigen konnten, werden die Laborergebnisse im Rahmen einer potentiellen großtechnischen Umsetzung bewertet. Das zugrunde liegende Konzept sieht vor, den hier entwickelten Prozess bei Mischfutterwerken, d. h. noch vor der Auslieferung des Futtermittels an die Landwirte, umzusetzen, um eine großtechnische Lösung anzustreben. Der Prozess wird so bewertet, dass er prinzipiell für alle in Deutschland anfallenden Kleien umsetzbar wäre. Systemisch wird das aus der Kleie rückgewonnene Phosphat-Salz als Hauptprodukt und die an P abgereicherte Kleie als Nebenprodukt betrachtet. Die Auslegung und die quantitative Bewertung des großtechnischen Prozesses aus technischer und ökonomischer Sicht erfolgen dabei zunächst direkt für das im Labor entwickelte Vorgehen (Kapitel 2 bis 4); aufbauend auf den Ergebnissen werden dann potentielle Prozessvariationen abgeleitet und diskutiert, die technisch und/oder wirtschaftlich sinnvoll wären.

Die potentielle großtechnische Prozessdurchführung basiert auf den experimentellen Untersuchungen und wird zunächst gemeinsam mit den gültigen Rahmenbedingungen geschildert. Darauf aufbauend erfolgt die Prozessauslegung über eine Quantifizierung der auftretenden Massenströme und die anschließende Apparatespezifizierung. Aus der Anlagenauslegung resultiert letztlich der Energiebedarf der Anlage im Betrieb.

Die anschließende technische Analyse soll eine Aussage darüber ermöglichen, inwiefern eine Umsetzung des Prozesses im Großmaßstab darstellbar ist und welche potentiellen Herausforderungen zu erwarten sind. Werden alle Aufwendungen zur Umsetzung des entwickelten Prozesses von der Planung über den Bau bis hin zum Betrieb einer derartigen Anlage aufsummiert, können die spezifischen Produktgestehungskosten ermittelt werden; diese geben die Kosten an, die unter den getätigten Annahmen für die Produktion des Phosphat-Salzes anfallen.

### 5.1 Prozesskonzept und Rahmenbedingungen

Im ersten Schritt der Prozessentwicklung werden die Daten aus den Laboruntersuchungen auf einen technischen Maßstab skaliert. Hierzu wird im Folgenden zunächst das Prozesskonzept aus den Laborergebnissen abgeleitet; anschließend werden die nötigen Rahmenbedingungen für die großtechnische Umsetzung festgelegt.

**Prozesskonzept.** Die Darstellung der einzelnen Prozessschritte (Extraktion, Hydrolyse, Fällung) folgt den im Labor durchgeführten Untersuchungen. Kritische Größen, wie z. B. die Verweilzeit und das Fest-Flüssig-Verhältnis der Edukte, werden bei der Hochskalierung aus dem Labormaßstab konstant gehalten. Die Rührerdrehzahl wird so angepasst, dass anhand der Leistungscharakteristika der Rührer eine ausreichend turbulente Strömung vorliegen sollte. Im Folgenden werden für jeden Schritt die entsprechenden Prozessbedingungen beschrieben und ab-

schließlich in einem Blockschema zusammengefasst (Abb. 5-1). Technisch schließt die Beschreibung des Prozesses in dem konzeptionellen Verfahrensfließbild in Abb. 5-2. Die Benennung aller im Prozess inkludierter Apparate erfolgt mit Kürzeln nach den Gruppen Fördereinheit (F), Behälter (B), Trenneinheit (T), Trockner (D, engl. „dryer“) und Wärmeübertrager (W). Die Massenströme im Fließbild sind mit einem „M“ gekennzeichnet.

#### *Phytat-Extraktion.*

Der erste Prozessschritt ist eine Fest-Flüssig-Extraktion, die im Labormaßstab im Überkopfschüttler realisiert wurde. Großtechnisch werden Fest-Flüssig-Extraktionen beispielsweise zur Pflanzenölgewinnung in Form einer Gegenstromextraktion durchgeführt; dies führt durch den Kontakt des bereits vorextrahierten Substrats mit unbeladenem Extraktionsmittel zu einer besonders guten Extraktion des in geringer Konzentration verbleibenden Wertstoffs [55]. Eine turbulente Durchmischung im Großmaßstab als vergleichbare Alternative zum Über-Kopfschüttler kann durch Nutzung eines Rührkessels erreicht werden.

- Art des Reaktors: Da sich Phytinsäure in den Laboruntersuchungen relativ leicht und schnell aus der Roggenkleie lösen lässt, wird hier eine Extraktion in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (B1) mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 30 % des Behälterdurchmessers vorgesehen. Die Rührerdrehzahl wird auf  $150 \text{ min}^{-1}$  festgelegt [143].
- Prozessbedingungen: Die Extraktion findet bei Raumtemperatur statt. Es wird mit  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$  Salzsäure ein Fest-Flüssig-Verhältnis von  $50 \text{ g L}^{-1}$  eingestellt und eine mittlere Verweilzeit von 40 min festgelegt.
- Reaktormaterial: Als Behältermaterial soll Edelstahl zum Einsatz kommen; aufgrund der Korrosivität der Salzsäure muss hier auf eine spezielle Legierung zurückgegriffen werden. Bei Raumtemperatur und der relativ niedrigen Konzentration der Salzsäure eignet sich dafür beispielsweise der Edelstahl 1.4539, der bei diesen Bedingungen gegen Flächen- und Lochfraßkorrosion beständig ist [155]. Die Materialvorgabe gilt auch für Rührer und weitere Einbauten im Rührkessel.
- Downstream Processing: Anschließend an die Extraktion ist eine Fest-Flüssig-Trennung nötig, die hier beispielsweise mittels einer kontinuierlich betriebenen Dekanterzentrifuge umgesetzt werden könnte (T1). Dabei kann bis zu einer Trockenmasse von ca. 38 % abgetrennt werden. Danach erfolgt die Waschung der extrahierten Kleie bei Raumtemperatur und mit der fünffachen Menge an Frischwasser (im Vergleich zum Extraktionsvolumen). Die Waschung wird ebenfalls in einem Rührkessel (B2) für eine Verweilzeit von 30 min mit anschließender Fest-Flüssig-Trennung (T2) durchgeführt. Der Aufbau und die Auslegung des Rührkessels und des Trennapparats erfolgen analog zur Extraktion. Das angesäuerte Waschwasser wird als Abfallstrom behandelt. Die Trocknung der Kleie erfolgt nach Waschung in einem Bandtrockner bei  $90 \text{ °C}$  (D1) bis zu ca. 10 % Wassergehalt; so sollen die verbleibenden Nährstoffe erhalten bleiben.

### *Phytat-Hydrolyse.*

Die Hydrolyse des Extrakts fand im Labor in einem Mikrowellenaufschlussgerät statt. Eine größere technische Skalierung ist aufgrund der niedrigen Eindringtiefe der Mikrowellen herausfordernd und daher üblicherweise auf einen Maßstab von etwa 1 L pro Reaktionsgefäß beschränkt [156].

- Art des Reaktors: Da eine Phytat-Spaltung im Labor auch mittels einer thermischen Behandlung durch Wärmeleitung und -konvektion erreicht werden konnte, wird hier ein kontinuierlich betriebener Druckbehälter mit einem eingebauten Propellerrührer (B3) mit einer Größe von ebenfalls 30 % des Behälterdurchmessers und einer Drehzahl von  $150 \text{ min}^{-1}$  angenommen. Da in Mischfutterwerken nicht unbedingt Heißdampf nachgefragt wird, wird eine elektrische Beheizung mittels eines umlaufenden Heizmantels für den Reaktor vorgesehen.
- Prozessbedingungen: In Anlehnung an die kinetischen Untersuchungen aus Kapitel 3.3.4 wird eine Betriebstemperatur von  $165 \text{ °C}$  und eine Haltezeit von 30 min gewählt, um eine Ausbeute von mindestens 95 % zu erreichen. Bei diesen Prozessbedingungen stellt sich ein Dampfdruck von etwa 6,2 bar ein [157]; d. h. ein druckdichtes System ist erforderlich.
- Reaktormaterial: Da die Phytat-Hydrolyse in sehr korrosiver Umgebung abläuft, muss auch hier eine spezielle Legierung für den Behälter, den Rührer und alle Reaktorausbeuten verwendet werden. Hastelloy B-3 (Nickel-Molybdän-Legierung 2.4600) ist gegen Salzsäure bei erhöhten Temperaturen bis über die Siedetemperatur hinaus beständig [158]; daher wird Hastelloy B-3 verwendet, um einer potentiellen Korrosion vorzubeugen. Zusätzlich wird eine umlaufende Isolierung aus Mineralwolle in einer Standardstärke von 10 mm vorgesehen.
- Downstream Processing: Nach der Hydrolyse erfolgt eine Abkühlung des Hydrolysats auf ca.  $40 \text{ °C}$ . Für einen minimalen Energiebedarf im Gesamtprozess wird in einem ersten Wärmeübertrager (W1) das heiße Hydrolysat mit dem Extrakt bei Raumtemperatur in Kontakt gebracht. Dabei wird die Temperatur bis auf eine Grädigkeit von  $10 \text{ °C}$  angeglichen. So wird das Extrakt bereits vorgewärmt und nur der verbleibende Temperatursprung muss mittels elektrischer Energie aufgebracht werden. Gleichzeitig wird das heiße Hydrolysat bereits vorgekühlt, sodass ein reduzierter Verbrauch an Kühlwasser im zweiten Wärmeübertrager (W2) anfällt (zur Auslegung der Wärmeübertragerfläche und des Kühlwasserbedarfs siehe Kapitel 5.2.2). Ein bestehender Kühlkreislauf wird in Mischfuttermittelwerken vorausgesetzt und daher nicht in die Auslegung und Bewertung einbezogen. Potentiell entstehendes Präzipitat, das die Fällung im Weiteren stören würde, wird abgetrennt (T3) und als Abfallstrom behandelt.

### *Phosphat-Fällung.*

Für Kristallisationsfällungen werden oft speziell designte Reaktoren verwendet, da die Reaktor-geometrie die Keimbildungsrate mitbestimmen kann [159]. Hier wird, ebenfalls in Anlehnung

an die Durchführung im Labor, jedoch vereinfachend angenommen, dass die Fällungskomponenten sowie die eingestellten Prozessparameter die ausschlaggebenden Faktoren zur Magnesiumphosphat-Bildung sind.

- Art des Reaktors: Für die Fällung von Magnesiumphosphat aus dem Hydrolysat wird analog zu den vorhergehenden Prozessschritten ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor mit einem Propellerrührer mit einer Drehzahl von  $250 \text{ min}^{-1}$  vorgesehen (B4).
- Prozessbedingungen: Die Fällung findet mit dem aus dem vorherigen Prozessschritt auf  $40 \text{ °C}$  heruntergekühlten Hydrolysat (ohne weitere Temperatursteuerung) statt. Die Verweilzeit wird aufbauend auf die Laboruntersuchungen auf 30 min festgelegt. Das Mg:P-Verhältnis soll durch eine kontinuierliche Mg-Dosierung auf 1,4:1 gehalten werden und der pH-Wert wird auf 10 eingestellt.
- Reaktormaterial: Der Rührkessel zur Phosphat-Fällung (B4) muss sowohl dem sauren Hydrolysat, das lokal einströmt, als auch den alkalischen Bedingungen bei der Fällung standhalten. Hierfür eignet sich bei der relativ niedrigen Temperatur von  $40 \text{ °C}$  der Edelstahl 1.4539 [155]. Auch Rührer und etwaige Anschlussstellen werden aus diesem Material gefertigt.
- Downstream Processing: Als abschließender Schritt nach der Fällung erfolgt die Abtrennung des Präzipitats aus der Suspension (T4); dies könnte beispielsweise mittels einer Siebbandpresse umgesetzt werden, die eine Vakuum-Filtration direkt mit einem anschließenden Abpressen des Präzipitats zur Reduktion des Flüssigkeitsgehalts vereint [143]. Das Präzipitat wird anschließend im Bandtrockner ebenfalls auf 10 Gew.-% Restfeuchte getrocknet (D2). Eine Temperatur von unter  $50 \text{ °C}$  ist hier unbedingt einzuhalten, da sich Phosphat-Salze (z. B. Struvit) sonst potentiell zu anderen Kristallformen oder amorphen Strukturen umlagern können [160]; hier wird eine mittlere Trocknungstemperatur von  $45 \text{ °C}$  gewählt. Das gefällte Hydrolysat als Reststrom wird innerhalb des hier betrachteten Prozesses als Abfallstrom behandelt.

Fördereinheiten werden in dem genannten Prozess für die weitere Auslegung und Bewertung mit vier baugleichen Pumpen zur Förderung der größten Massenströme im Prozess angenähert. In Abb. 5-1 sind die Prozessbedingungen dargestellt, die in einer entsprechenden prozesstechnischen Umsetzung praktikabel und sinnvoll erscheinen. Ein detaillierteres Fließbild ist Abb. 5-2 zu entnehmen.

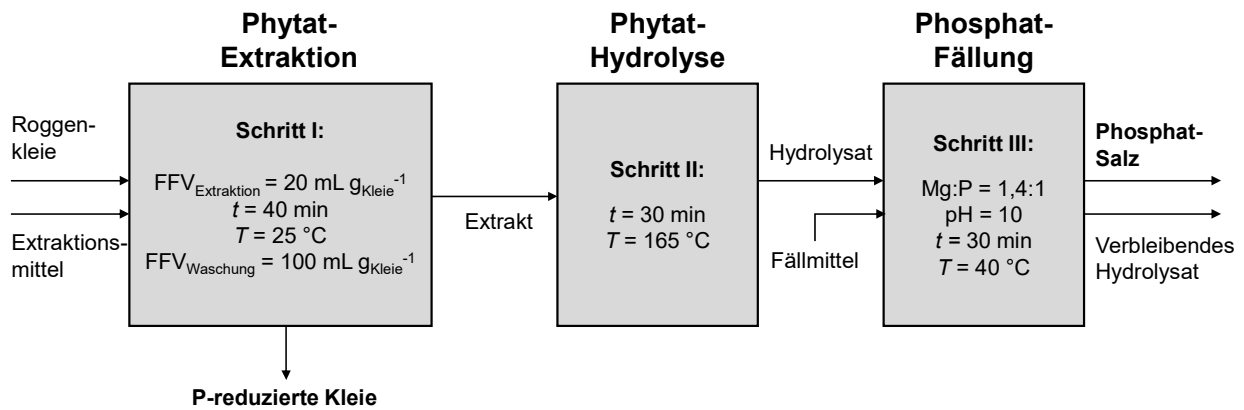


Abb. 5-1: Blockschema des Prozesses und Prozessparameter.

**Prozessmaßstab.** Der Maßstab des dargestellten Prozesses ergibt sich aus der Annahme, dass zukünftig potentiell die gesamte in Deutschland anfallende Futterkleie (1,5 Mio. t) verarbeitet wird und hierfür alle Mischfutterwerke in Deutschland (283 Stück) zur Verfügung stehen [161]; d. h. der hier experimentell nur für Roggenkleie entwickelte Prozess wird auch auf andere Getreidesorten übertragen. Der Prozess wird somit auf einen Substratstrom von  $5\,300 \text{ t a}^{-1}$  Kleie ( $660 \text{ kg h}^{-1}$ ) und einen kontinuierlichen Betrieb mit  $8\,000 \text{ h a}^{-1}$  (in Volllast) ausgelegt.

**Stoffdaten.** Die Dichte der Kleie wird mit  $300 \text{ kg m}^{-3}$  als Durchschnittswert für das anfallende Substrat angenommen [162]; diese wird mit einem Wassergehalt von ca. 11 % eingesetzt. Die Stoffdaten der Flüssigmedien, insbesondere des Extrakts und des Hydrolysats, werden mit den Stoffdaten von Wasser angenähert; daher werden die Dichte des Extrakts und Hydrolysats für alle Prozessschritte (und daher zunächst unabhängig von der Zusammensetzung und der Temperatur) mit  $997 \text{ kg m}^{-3}$  berücksichtigt und die kinematische Viskosität mit  $1,004 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Zudem wird eine Wärmekapazität von  $4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angenommen [163]. Die kinematische Viskosität der Suspension aus Kleie und Salzsäure im Extraktionsschritt wird mit  $100,4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  angenähert. Die Verdampfungsenthalpie von Wasser liegt bei  $2\,300 \text{ kJ kg}^{-1}$  [157]; die Umgebungsluft zur Trocknung soll im Mittel eine Temperatur von  $9,3 \text{ °C}$  und eine relative Feuchte von 79 % aufweisen [164].

**Wirkungsgrade.** Der Wirkungsgrad für die Förderung der Medien wird mit 90 % unterstellt, die Wirkungsgrade des Heizmantels und des Aufheizens der Luft zur Trocknung betragen 99 % und die Rührer sollen mit einem Wirkungsgrad von 92 % arbeiten. Für die Trennapparate wird ein elektrischer Wirkungsgrad von 70 % berücksichtigt [165]. In allen Prozessstufen wird von einem Gleichgewichtszustand im kontinuierlichen Betrieb ausgegangen.

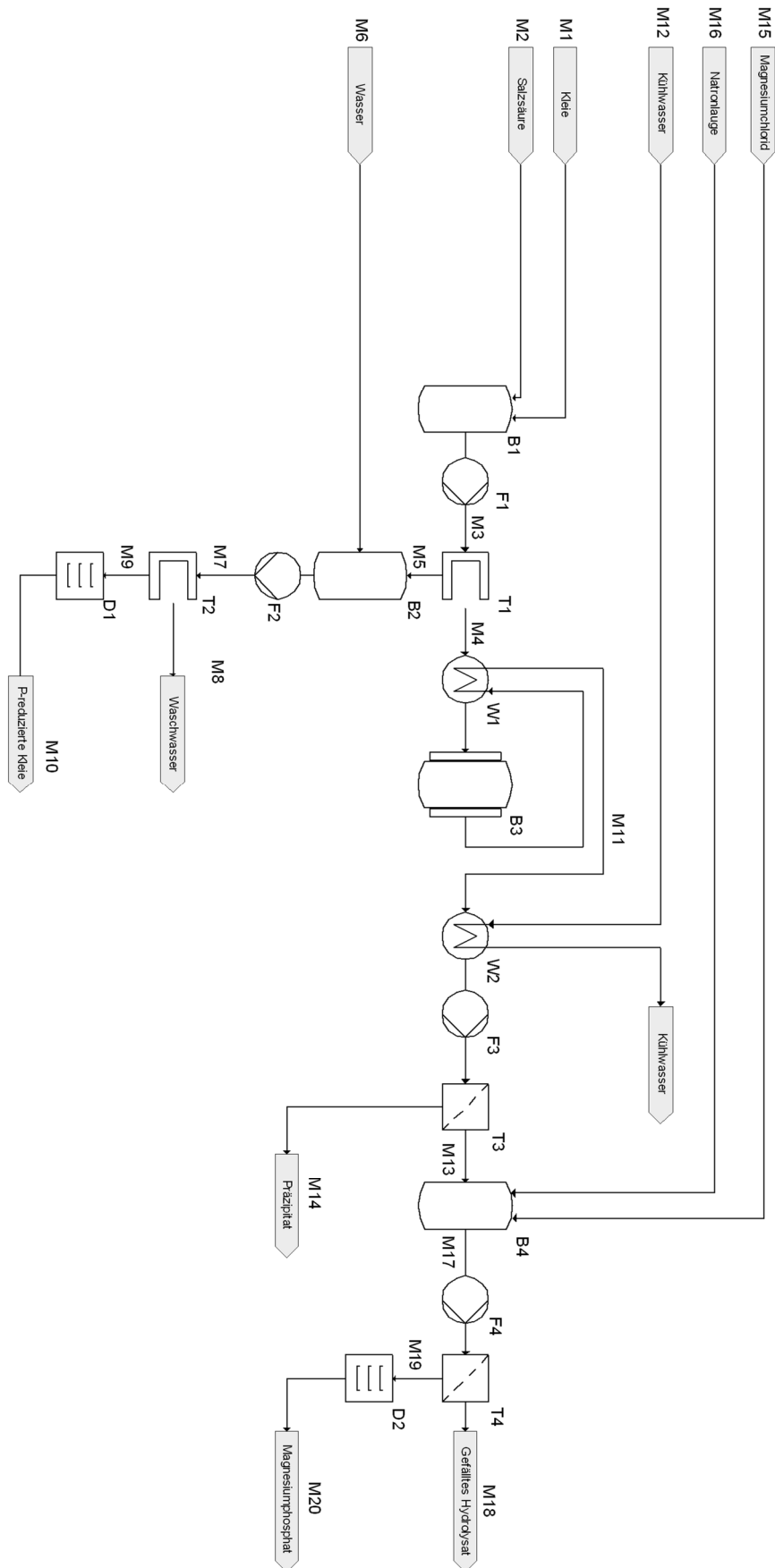


Abb. 5-2: Konzeptionelles Verfahrensfliessbild des Prozesses zur Nutzbarmachung von P aus Kleie.

## 5.2 Prozessauslegung

Basierend auf den dargestellten Rahmenbedingungen erfolgt als erster Schritt der Prozessbewertung eine grobe Auslegung der einzelnen Verfahrensschritte. Hierfür werden Massen- und Energieströme bestimmt sowie die zu verwendenden Apparate dimensioniert.

### 5.2.1 Quantifizierung der Massenströme

Anlehnend an die zu verarbeitende Menge an Kleie werden alle Massenströme als Input- und Output-Ströme der einzelnen Anlagenkomponenten bestimmt. Über den Gesamtprozess werden sowohl die Hauptströme aus Substrat, Zwischen- und Endprodukten bedacht als auch Hilfsströme mitberücksichtigt.

Die Massenströme im großtechnischen Maßstab werden aus den praktischen Untersuchungen im Labor direkt hochskaliert. Hierfür werden die in Kapitel 5.1 genannten Bedingungen zum Maßstab des Prozesses sowie den Prozessparametern, insbesondere den einzustellenden Fest-Flüssig-Verhältnissen, berücksichtigt.

- Bezogen auf das Substrat wird die 20-fache Masse als Extraktionsmittel und die 5-fache Menge des Extraktionsmittels als Frischwasser zur Waschung eingesetzt.
- Die Aufnahmekapazität von Kleie für das Extraktionsmittel und Wasser werden als identisch angenommen, sodass die Menge des kontaminierten Waschwassers der des Frischwassers entspricht.
- Alle mechanischen Trennschritte (Trennung der Kleie vom Extraktionsmittel, Trennung der Kleie vom Waschwasser, Trennung des Präzipitats aus dem Hydrolysat) werden bis zu einem Restwassergehalt von 62 Gew.-% durchgeführt und im kontinuierlichen Betrieb als verlustfrei angenommen.
- Die Zielprodukte (P-reduzierte Kleie und Phosphat-Präzipitat) werden auf ca. 10 Gew.-% Restfeuchte getrocknet, um Lagerstabilität zu gewährleisten.
- Auch die Hydrolyse wird als verlustfrei angenommen, sodass die Masse an Hydrolysat der eingesetzten Extraktmasse entspricht; eine Präzipitation organischer Reststoffe wird mit 8 Gew.-% des Hydrolysats berücksichtigt.
- Die benötigte Menge an Kühlwasser ergibt sich aus der Auslegung des Wärmeübertragers in Kapitel 5.2.2.
- Für die Fällung wird ein mittlerer Phosphat-P-Gehalt des geklärten Hydrolysats von  $600 \text{ mg L}^{-1}$  angenommen.
- Die zu dosierende Menge an  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NaOH}$  sowie die Produktmasse ergeben sich direkt aus den im Labor bestimmten Verhältnissen.

Alle Zahlenwerte der auftretenden Massenströme sind in Tab. 5-1 gelistet. Die Kürzel in der Tabelle beziehen sich dabei auf die Benennung im Verfahrensfliessbild (Abb. 5-2).

Tab. 5-1: Überblick über die im Prozess auftretenden Massenströme.

| Prozessstrom |  | Massenstrom<br>in kg h <sup>-1</sup> | Prozessstrom |                                | Massenstrom<br>in kg h <sup>-1</sup> |
|--------------|--|--------------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| M1           | Kleie                                    | 660                                  | M11          | Hydrolysat                     | 12 820                               |
| M2           | Salzsäure<br>(0,66 mol L <sup>-1</sup> ) | 13 200                               | M12          | Kühlwasser                     | 64 103                               |
| M3           | Extraktionsgemisch                       | 13 860                               | M13          | Geklärtes Hydrolysat           | 11 795                               |
| M4           | Extrakt                                  | 12 820                               | M14          | Organischer Rest               | 1 026                                |
| M5           | Extrahierte Kleie                        | 1 040                                | M15          | MgCl <sub>2</sub> (Hexahydrat) | 46                                   |
| M6           | Frischwasser                             | 66 000                               | M16          | Natronlauge (32 %)             | 814                                  |
| M7           | Waschgemisch                             | 67 040                               | M17          | Fällungsgemisch                | 12 655                               |
| M8           | Waschwasser                              | 66 000                               | M18          | Gefälltes Hydrolysat           | 12 478                               |
| M9           | Extrahierte und gewa-<br>schene Kleie    | 1 040                                | M19          | Phosphat-Präzipitat            | 177                                  |
| M10          | P-reduzierte Kleie                       | 416                                  | M20          | Magnesiumphosphat              | 71                                   |

### 5.2.2 Apparateauslegung

Die im Prozesskonzept vorgesehenen Apparate werden in diesem Kapitel überschlägig dimensioniert, um einerseits die anfallenden Energieströme und den benötigten Massenstrom an Kühlwasser und andererseits im Folgenden Investitions- und Materialkosten bestimmen zu können. Hierfür werden insbesondere die Kapazitäten der Behälter (B1-B4) und die Fläche der Wärmeübertrager (W1, W2) berechnet.

**Behälterdimensionen (B1, B2, B3, B4).** Das Behältervolumen  $V_B$  berechnet sich nach Gleichung 5-1 aus dem durchströmenden Volumenstrom  $\dot{V}$  und der Verweilzeit  $\tau$ .

$$V_B = \tau \dot{V} \quad 5-1$$

Die benötigte minimale Wandstärke  $s$  berechnet sich nach Gleichung 5-2.  $p$  ist dabei der Arbeitsdruck,  $d$  ist der Reaktordurchmesser.  $\sigma$  gibt die maximal zulässige Spannung im Werkstoff bei Betriebstemperatur an.  $E$  steht für einen Abschwächungsfaktor durch Schweißnähte [159]. Zusätzlich gelten für die Wandstärke Mindestgrenzen in Abhängigkeit des Reaktordurchmessers, die aufgrund des Eigengewichts des Reaktors eingehalten werden müssen [159].

$$s = \frac{p d}{2 \sigma E - p} \quad 5-2$$

Bei der Auslegung der Behälter werden zusätzlich zum nötigen Arbeitsvolumen 30 % Kopfvolumen aufgeschlagen; das Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis der zylindrischen Körper soll 1,5:1 betragen. Die benötigte minimale Wanddicke wird unter Addition eines Korrosionsaufschlags von 2 mm bestimmt und der Arbeitsdruck einschließlich eines Sicherheitsaufschlages von 20 % berücksichtigt. Die maximal zulässige Spannung wird als Annäherung mit einem Drittel der

Zugfestigkeit angenommen; diese beträgt für den Edelstahl  $1.4539 \text{ 210 N mm}^{-2}$  [166] und für Hastelloy-B3  $240 \text{ N mm}^{-2}$  [158]. Der Korrekturfaktor für die Abschwächung durch Schweißnähte wird mit 0,75 für alle Behälter angenommen.

Die entsprechend für die Prozessbewertung bestimmten Dimensionen der Behälter sind in Tab. 5-2 dargestellt.

Tab. 5-2: Behälterdimensionen im großtechnischen Prozess.

| Behälter | $V_B$ in $\text{m}^3$ | $d$ in m | $h$ in m | $s$ in mm |
|----------|-----------------------|----------|----------|-----------|
| B1       | 13,4                  | 2,3      | 3,4      | 9         |
| B2       | 47                    | 3,4      | 5,1      | 12        |
| B3       | 8,5                   | 1,9      | 2,9      | 7         |
| B4       | 8,3                   | 1,9      | 2,9      | 7         |

**Wärmeübertrager (W1, W2).** Im Prozess werden Platten-Wärmeübertrager vorgesehen, deren Fläche  $A$  sich nach Gleichung 5-3 berechnet.  $\dot{Q}$  bezeichnet den übergehenden Wärmestrom,  $k$  die Wärmeübergangszahl und  $\Delta T_m$  die mittlere Temperaturdifferenz zwischen den Fluiden (in: Eingangstemperatur, out: Austrittstemperatur, Hyd: Hydrolysatemperatur, Ex: Extrakttemperatur). Die Temperaturdifferenz berechnet sich logarithmisch nach Gleichung 5-4. Bei einem gleichmäßigen Wärmeübergang zwischen zwei Fluiden gleichen Massenstroms und gleicher Wärmekapazität, wie es beim Extrakt und dem Hydrolysat der Fall ist, wird das arithmetische Mittel der Ein- und Austrittstemperatur verwendet. Der übergehende Wärmestrom ergibt sich insbesondere aus der Masse und der Temperaturdifferenz der entsprechenden Ströme.

$$A = \frac{\dot{Q}}{k \Delta T_m} \quad 5-3$$

$$\Delta T_m = \frac{(T_{Hyd,in} - T_{Ex,out}) - (T_{Hyd,out} - T_{Ex,in})}{\ln \frac{T_{Hyd,in} - T_{Ex,out}}{T_{Hyd,out} - T_{Ex,in}}} \quad 5-4$$

Die Grädigkeit der Wärmeübertrager wird mit  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  berücksichtigt. Die Wärmeübergangszahl  $k$  wird mit  $1\,000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  als Referenz für die Wärmeübertragung zwischen zwei wasserähnlichen Fluiden an einer ebenen Fläche angenommen. Biologisches Fouling bei der Wärmeübertragung wird unter den stark sauren Bedingungen nicht erwartet, sodass kein Fouling-Faktor mit einbezogen wird. Die Bildung organischer Rückstände während der Hydrolyse hemmt den Wärmeübergang jedoch, sodass die Wärmeübertragerfläche mit einem Sicherheitsfaktor von 20 % beaufschlagt wird [143, 159]. Die Spezifikationen der im Prozess auftretenden Wärmeübertrager sind in Tab. 5-3 aufgelistet.

Tab. 5-3: Spezifikationen der Wärmeübertrager im großtechnischen Prozess.

| Wärmeübertrager | $T_{kalt,out}$<br>in °C | $T_{warm,out}$<br>in °C | $\dot{m}_{kalt}$ in<br>kg h <sup>-1</sup> | $\dot{m}_{warm}$ in<br>kg h <sup>-1</sup> | A in<br>m <sup>2</sup> |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|---|---|------------------------|
| W1              | 87,5                    | 97,5                    | 12 820                                    | 12 820                                    | 12,4                   |
| W2              | 30                      | 40                      | 57 960                                    | 12 820                                    | 24                     |

Ausgehend von den genannten Auslegungsparametern erscheint eine Ausführung aller benötigten Apparate technisch möglich. Damit sollte das gesamte Prozesskonzept sowohl funktional als auch praktisch umsetzbar sein.

Eine Herausforderung innerhalb des Prozesses dürften die korrosiven Bedingungen während der Hydrolyse darstellen, die die geschilderte spezielle Materialauswahl nötig machen. Mit einer theoretischen Flächenkorrosionsrate der Speziallegierung Hastelloy B-3 von 0,1 bis 0,5 mm a<sup>-1</sup> [158] könnten in der Praxis erhebliche Schäden auftreten, sodass im Vorhinein bestenfalls praktische Versuche bei Prozessbedingungen erfolgen sollten; dies ist für den Behälter und alle Bauteile und Apparate relevant, die mit dem warmen Hydrolysat in Kontakt kommen. Als Alternativen zu Hastelloy B-3 kämen ggf. mit Kunststoff beschichtete Reaktoren und Apparate in Frage.

### 5.2.3 Quantifizierung der Energieströme

Die Energieströme im Prozess ergeben sich insbesondere durch den Energiebedarf des Aufheizens und Trocknens der Zwischen- bzw. Endprodukte. Auch das Rühren, die Bewegung in den Trenn- und Trocknungsapparaten sowie der Transport der Stoffe durch den Prozess benötigen Energie.

**Behälterheizung (B3).** Die Energie, die dem kontinuierlich betriebenen Autoklavs B3 zugeführt werden muss, entspricht der Summe aus dem Aufheizen des Zuflusses und den Wärmeverlusten über die Reaktorwand. Die dem Zufluss zuzuführende Energie ergibt sich aus der zu überwindenden Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , der Wärmekapazität des Extrakts  $c_p$  und dem Massenstrom des Zuflusses  $\dot{m}$  nach Gleichung 5-5. Die Wärmeverluste  $\dot{Q}_V$  des Systems setzen sich aus dem Wärmeübergang des Fluids auf die Reaktorwand, dem Wärmetransport über die Reaktorwand, dem anschließenden Übergang auf das Isolationsmaterial und letztlich der Wärmeleitung über die Isolation bis zur Umgebung zusammen. Da sich in dem Autoklav während des kontinuierlichen Betriebs ein Gleichgewichtszustand einstellt und der umgebende Heizmantel mittels Mineralwolle gedämmt wird, wird die Wärmeleitung über das Dämmmaterial als überwiegender Effekt des Wärmeverlusts an die Umgebung angenommen. Somit bestimmen sich die Wärmeverluste vereinfacht durch die Wärmeleitung über die Isolationsschicht nach Gleichung 5-6 [143].  $\lambda$  ist dabei die Wärmeleitfähigkeit des Materials, über welches Wärmeverluste auftreten (hier 0,035 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) für Mineralwolle [167]),  $d$  die Stärke des Körpers, über den die Wärme übertragen wird (d. h. die Dicke der Isolationsschicht), und  $A$  die entsprechende Fläche.  $\Delta T$  ist die Differenz zwischen Reaktions- und Umgebungstemperatur.

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p \Delta T \quad 5-5$$

$$\dot{Q}_V = \frac{\lambda}{d} A \Delta T \quad 5-6$$

**Trockner (D1, D2).** Die benötigte Energie zum Trocknen wird über die Verdampfungsenthalpie von Wasser angenähert; diese wird für beide Trocknungstemperaturen als identisch angenommen [157]. Zur Trocknung wird erwärmte Außenluft bis zu einer Beladung von 90 % relativer Feuchte genutzt. Die Wasseraufnahmekapazität von Luft lässt sich mit Hilfe des Mollier-Diagramms bestimmen, dem entsprechend der Temperatur und relativen Feuchte der absolute Wassergehalt in der Luft entnommen werden kann. Die Differenz der Wassergehalte bei unterschiedlichen Bedingungen ergibt die maximale Wasseraufnahmekapazität ( $\Delta w_W$ ). Wird nun die gesamt aus der Kleie aufzunehmende Wassermenge  $\dot{m}_W$  auf diesen Wert bezogen, kann nach Gleichung 5-7 der benötigte Massenstrom an aufgewärmter Luft  $\dot{m}_L$  berechnet werden. Der entsprechende Energiebedarf entspricht der Verdampfungsenthalpie der insgesamt zu entfernenden Wassermenge  $\dot{m}_W$ .

$$\dot{m}_L = \frac{\dot{m}_W}{\Delta w_W} \quad 5-7$$

Für die Trocknung D1 bei 90 °C wird damit eine an Wasser aufzunehmende Menge von etwa 190 g kg<sub>Luft</sub><sup>-1</sup> angenommen und für die Trocknung D2 49 g kg<sub>Luft</sub><sup>-1</sup> [168]. Der elektrische Energiebedarf der Trocknungsgeräte orientiert sich an der installierten Antriebsleistung derartiger Geräte. Es werden ca. 95 kW für einen Durchsatz von bis zu 1 500 kg h<sup>-1</sup> und bis zu 65 % Restfeuchte angenommen [169]. Die Skalierung der Angaben auf den hier benötigten Maßstab erfolgte anhand der zu verdampfenden Wassermenge.

**Rührerleistung (in B1, B2, B3, B4).** Die Leistung der eingesetzten Rührer  $P_R$  bestimmt sich aus deren Durchmesser  $d$  und Drehzahl  $n$  sowie der Dichte des zu rührenden Mediums  $\rho$  nach Gleichung 5-8.

$$P_R = d^5 \cdot n^3 \cdot \rho \cdot Ne \quad 5-8$$

Außerdem fließt in diese Beziehung auch die Leistungskennzahl  $Ne$  ein, die das Widerstandsmoment der Rührer widerspiegelt.  $Ne$  wird empirisch bestimmt und lässt sich (in Abhängigkeit der gültigen Reynoldszahl  $Re$ ) für verschiedene Rührertypen aus entsprechenden Diagrammen zu Leistungscharakteristika von Rührern ablesen.  $Re$  ist wiederum von Durchmesser  $d$  und Drehzahl  $n$  des Rührers sowie von der kinematischen Viskosität des Mediums  $\nu$  abhängig (Gleichung 5-9).

$$Re = \frac{n \cdot d^2}{\nu} \quad 5-9$$

Die Leistungskennzahl nimmt für alle Prozessschritte den minimalen Wert von 0,37 an [143]. Die Rührer werden gemäß den Annahmen in Kapitel 5.1 zu 30 % des Behälterdurchmessers, also zu 0,7 m (B1), 1 m (B2) bzw. 0,6 m (B3 und B4), ausgelegt.

**Pumpenleistung (F).** Als Fördereinheiten in der Anlage werden vereinfachend 4 Zentrifugalpumpen zur Förderung der Suspension aus Kleie und Extraktionsmittel bzw. Kleie und Waschwasser, des Extrakts sowie des Hydrolysats berücksichtigt. Die Pumpenleistung  $P_F$  ist neben dem zu fördernden Volumenstrom  $\dot{V}$  auch von der zu überwindenden Höhendifferenz  $H$  bzw. dem aufzubringenden Druckunterschied  $p$ , der Dichte des Mediums  $\rho$ , der Erdbeschleunigung  $g$  und dem Gesamtwirkungsgrad der Pumpe  $\eta$  nach Gleichung 5-10 bzw. 5-11 abhängig [143].

$$P_F = \frac{\dot{V} \cdot H \cdot \rho \cdot g}{\eta} \quad 5-10$$

$$P_F = \frac{\dot{V} \cdot p}{\eta} \quad 5-11$$

Es wird angenommen, dass über die Reaktorhöhe sowie 1 m zusätzlich als Aufschlag für Deckel und Peripherie gefördert wird. Das Extrakt, das in die Hydrolyse geleitet wird, muss zusätzlich auf einen Druck von 6,2 bar verdichtet werden.

**Trennapparate (T1, T2, T3, T4).** Der elektrische Energiebedarf der Trenngeräte wird ebenfalls an der installierten Antriebsleistung vergleichbarer Geräte angelehnt (ca. 29 kW für einen Durchsatz von bis zu  $16 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  und ca. 60 % Restfeuchte) [165]. Dieser Wert wird entsprechend der Masse des Eingangsstroms zur Trennung skaliert.

Die Werte für die Einzelenergiebedarfe sind in Tab. 5-4 für die verschiedenen Prozessschritte zusammengefasst. Aus den Einzelenergiebedarfen ergibt sich für den dargestellten Prozess ein Gesamtenergiebedarf von etwa  $14\,500 \text{ MWh a}^{-1}$ .

Tab. 5-4: Überblick über den im Prozess entstehenden Energiebedarf pro Jahr Betrieb.

| Prozessschritt | Energieart | Energiebedarf in MWh a <sup>-1</sup> | Prozessschritt | Energieart | Energiebedarf in MWh a <sup>-1</sup> |            |       |
|----------------|------------|--------------------------------------|----------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|
| F1             | Fördern    | elektrisch                           | 2              | B3         | Rühren                               | elektrisch | 4     |
| B1             | Rühren     | elektrisch                           | 7              | B3         | Heizen                               | elektrisch | 9 013 |
| T1             | Trennen    | elektrisch                           | 230            | F4         | Fördern                              | elektrisch | 1     |
| F2             | Fördern    | elektrisch                           | 11             | T3         | Trennen                              | elektrisch | 230   |
| B2             | Rühren     | elektrisch                           | 57             | B4         | Rühren                               | elektrisch | 16    |
| T2             | Trennen    | elektrisch                           | 230            | T4         | Trennen                              | elektrisch | 230   |
| D1             | Trocknen   | thermisch                            | 3 188          | D2         | Trocknen                             | thermisch  | 543   |
|                |            | elektrisch                           | 753            |            |                                      | elektrisch | 0,1   |
| F3             | Fördern    | elektrisch                           | 21             |            |                                      |            |       |

### 5.3 Technische Analyse

Basierend auf der Prozessauslegung soll in diesem Kapitel eine Massen- und Energiebilanz aufgestellt werden, um daran zu bewerten inwiefern eine großtechnische Umsetzung realistisch und effizient durchführbar ist.

#### 5.3.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz über den Gesamtprozess soll speziell die Gesamtausbeute des Prozesses darstellen und die Effizienz der eingesetzten Substrate bewerten.

**Ergebnisse.** Die Quantifizierung aller Massenströme in Kapitel 5.2.1 zeigt bereits den signifikanten Einsatz an Hilfsströmen, die zur Rückgewinnung von Phosphat aus Kleie nötig sind. Abb. 5-3 stellt die Verteilung der Massenströme – außer dem Kühlwasser – im Prozess dar. Die Breite der Pfeile ist dabei proportional zu dem jeweiligen Massenstrom.

Im bilanziellen Vergleich fällt der hohe Bedarf an Frischwasser zum Waschen der extrahierten Kleie auf, d. h. Wasser macht mit Abstand den größten Massenstrom im gesamten Prozess aus. Das Kühlwasser-Aufkommen liegt nur etwa 10 % unter dem Bedarf an Frischwasser; aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es aus der Gesamtdarstellung der Massenströme ausgenommen. Auch kommt das Kühlwasser nicht mit den Substanzen im Prozess in Kontakt und wird somit nicht verbraucht, sondern kann zirkuliert werden. Salzsäure wird ebenfalls in hoher Menge eingesetzt und von der Extraktion bis zur Fällung durch den gesamten Prozess transportiert. Im Vergleich dazu wird nur ein Bruchteil der Masse an Substrat eingesetzt und an Produkt gewonnen. Insgesamt werden bei einem Einsatz von über 80 t h<sup>-1</sup> Substraten nur etwa 500 kg h<sup>-1</sup> an Produkten erzielt; es ergibt sich damit ein Anteil von über 95 % Nebenströmen im Prozess.

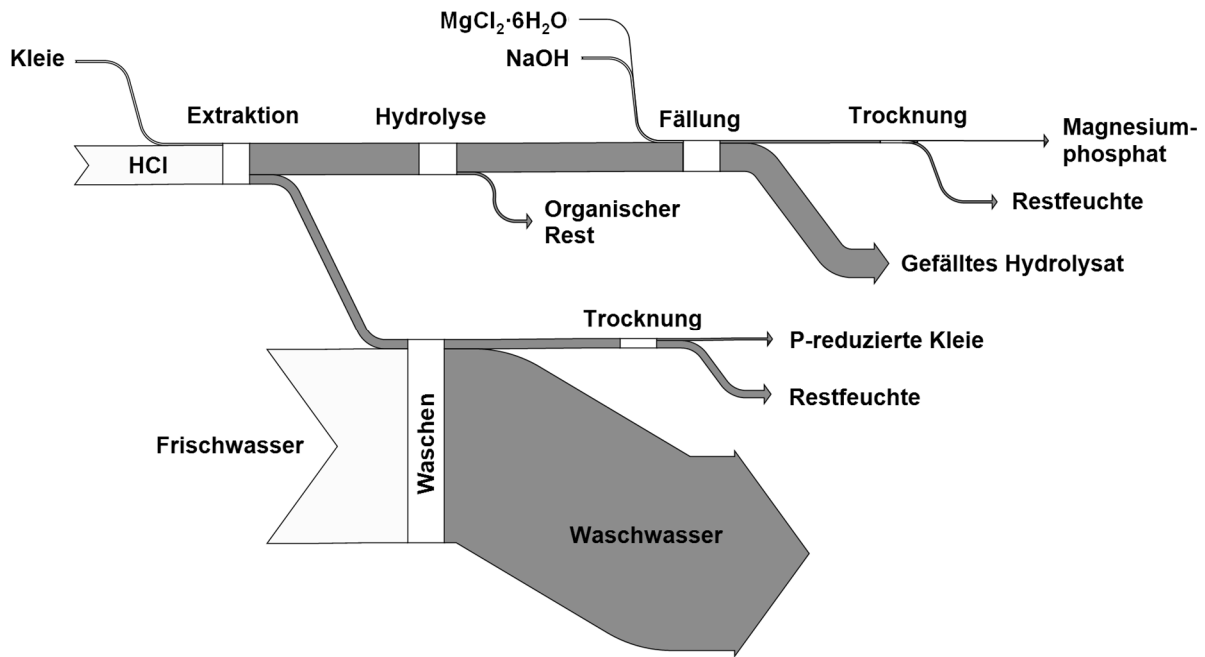


Abb. 5-3: Massenströme im dargestellten Prozess.

Analog dazu wird die Verteilung der P-Menge (als der Komponente von hauptsächlichem Interesse) über den Gesamtprozess in Abb. 5-4 gezeigt; hierbei ergibt sich ein anderes Bild. Da die größten Massenströme im Prozess nur Trägersubstanzen ohne eigenen P-Gehalt sind, treten insbesondere die Salzsäure und das Wasser aus dem Waschschrift nicht mehr signifikant in Erscheinung. Der Großteil des P-Gehalts des Substrats endet in den Produkten und nur ein kleiner Anteil fällt mit dem gefällten Hydrolysat als Abfallstrom an. Im Präzipitat als dem Hauptprodukt sind ca. 83 % des gesamten P aus der Kleie zu finden; die Wiederfindung an P in beiden Produkten beträgt, unter Berücksichtigung der technischen Verluste, ca. 98 %;

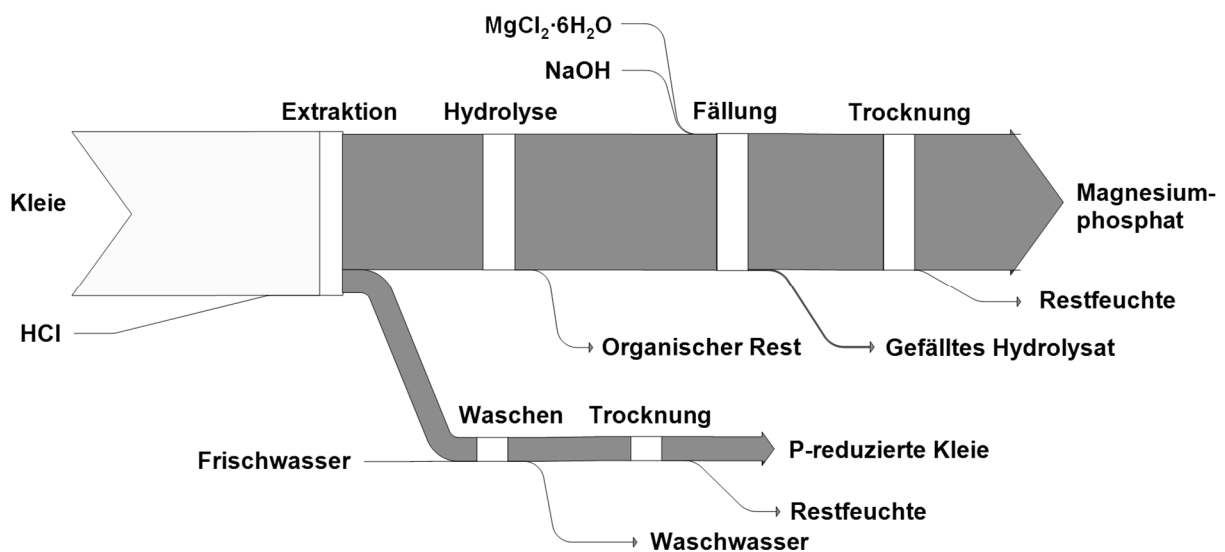


Abb. 5-4: Phosphorströme im dargestellten Prozess.

**Diskussion.** Um Prozesse Ressourcen-schonend durchzuführen, werden Hilfsströme, wenn möglich, recycelt. Meist erfolgt in einem entsprechenden Downstream Processing eine Aufreinigung und die anschließende Weiternutzung der recycelbaren Stoffe über eine gewisse Anzahl von Lebenszyklen hinweg [170]. Auch im dargestellten Prozess sollte, über die Laborerkenntnisse hinaus, insbesondere für das Waschwasser eine Rückführung betrachtet werden. Das angesäuerte Waschwasser könnte nach einer Neutralisierung oder adsorptiven Entfernung der Chlorid-Ionen und ggf. weiterer Komponenten erneut als Waschwasser eingesetzt und so im Kreis geführt werden. Alternativ könnte das Waschwasser als Substrat für die Extraktion dienen. Da Salzsäure für die Extraktion in verdünnter Form genutzt wird, ließe sich ein Gemisch aus hoch konzentrierter HCl und dem Waschwasser als Extraktionsmittel in der gewünschten Zielkonzentration darstellen. Bei exaktem Einsatz der vorgesehenen Massenströme hat das Waschwasser eine HCl-Konzentration von  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ . Zu einer 32 %igen HCl müssten daher  $13\,160 \text{ kg h}^{-1}$  des Waschwassers zugefügt werden, um das Extraktionsmittel in einer Konzentration von  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$  herzustellen. Damit könnte das Waschwasser zu 20 Gew.-% recycelt werden. Voraussetzung für diese Art der Recyclierung ist, dass weder die Kapazität hinsichtlich des Herauslösen der Phytinsäure erreicht ist noch andere gelöste Stoffe die Extraktion hemmen.

Der – im Vergleich zu den anderen Prozessströmen – hohe Massenstrom an Kühlwasser, der zur Wärmeabfuhr aus dem Hydrolysat notwendig ist, kann technische Herausforderungen bergen. Eine niedrigere Kühlwassertemperatur könnte den benötigten Massenstrom senken, ist jedoch, ohne externe Kühlung, durch die Wassertemperatur im Umlauf limitiert.

Um insgesamt den Wasserverbrauch im Prozess zu reduzieren, würde sich z. B. ein Bandwäscher anbieten, der die verbleibende Säure im Kreuzstromprinzip abtrennt. So können üblicherweise höhere Extraktionsausbeuten, in diesem Fall von Salzsäure in Wasser, erreicht werden und weniger Frischwassereinsatz könnte zu demselben Wascherfolg führen [171].

Das Extraktionsmittel selbst als zweitgrößter Strom wird innerhalb der Hydrolyse und Fällung verändert, sodass keine direkte Rückführung möglich ist; allerdings könnten sich für das Hydrolysat weitere Nutzungsmöglichkeiten aus der Nährstoffanalyse ergeben. Diese Optionen müssten labortechnisch untersucht werden, um sie in einem iterativ folgenden Schritt der Prozessbewertung einbeziehen zu können.

### 5.3.2 Energiebilanz

Aus der Summe aller Energiebedarfe der einzelnen Anlagenkomponenten ergibt sich der Gesamtenergiebedarf der Anlage, der hier analog zur Massenbilanz diskutiert wird. Im Fokus stehen die Relationen unter den Positionen und grundsätzliche Energie-Einsparpotentiale im Prozess.

**Ergebnisse.** Abb. 5-5 zeigt die Verteilung des Gesamtenergiebedarfs ( $14\,500 \text{ MWh a}^{-1}$ ) auf die einzelnen Positionen im Prozess; links ist die Aufteilung auf die unterschiedlichen Operationen

(Rühren, Heizen, Trennen und Trocknen) und rechts eine detaillierte Betrachtung der Energiebedarfe der einzelnen Prozessschritte dargestellt. Demnach wird der Großteil der Energie mit 62 % für das Heizen aufgewendet, direkt gefolgt von den Trocknungsschritten mit 31 % des Energiebedarfs. Ein kleinerer Anteil von 6 % des Gesamtenergiebedarfs entfällt auf die Trennschritte. Das Rühren und die Förderung durch den Prozess machen einen vernachlässigbar kleinen Anteil in der Gesamtenergiebilanz aus. Innerhalb der beiden Trocknungsschritte dominiert die Trocknung der extrahierten Kleie, da hier ein deutlich größerer Volumenstrom anfällt. Bilanzuell betrachtet teilt sich der Gesamtenergiebedarf mit ca. 31 % auf die Extraktion, 64 % auf die Hydrolyse und 5 % auf die Fällung auf. Der thermische Anteil des Energiebedarfs, also insbesondere der Energiebedarf des Trocknens, beträgt etwa 25 %, der Anteil an elektrischer Energie 75 %; dies bedeutet einen Energieaufwand von  $19 \text{ MWh}_{\text{el}} \text{ kg}_{\text{Produkt}}^{-1}$  bzw.  $6,5 \text{ MWh}_{\text{th}} \text{ kg}_{\text{Produkt}}^{-1}$ .

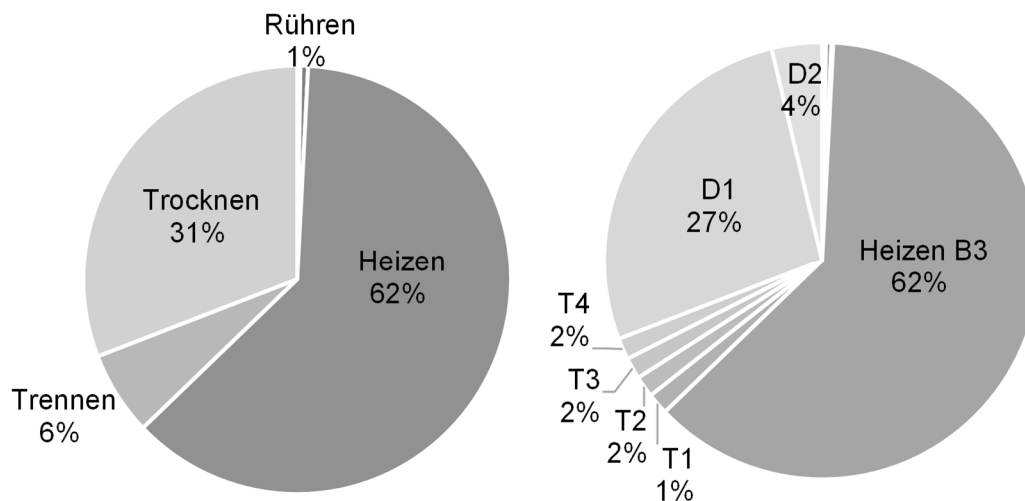


Abb. 5-5: Verteilung des Gesamtenergiebedarfs von  $14\,500 \text{ MWh a}^{-1}$  im Prozess nach Prozessvorgängen (links) bzw. nach Prozessschritten (rechts) (1: Extraktion, 2: Waschung, 3: Hydrolyse, 4: Fällung; F: Fördern, R: Rühren, T: Trennen, D: Trocknen).

**Diskussion.** Innerhalb des dargestellten Prozesses ist eine Wärmeintegration zwischen dem warmen Hydrolysat und dem zu erwärmenden Extrakt vorgesehen. Da die verbleibenden Prozessschritte je auf demselben Temperaturniveau ablaufen, ist keine weitere Verschaltung von Prozessströmen zur Wärmeübertragung möglich. Allerdings wäre grundsätzlich eine Energieintegration mit der industriellen Umgebung, im Rahmen dieser Betrachtung also mit anderen Prozessen innerhalb eines Mischfutterwerks, denkbar. In einem Mischfutterwerk laufen insbesondere Transport- und Mischvorgänge ab; dazu kommt die Vermahlung einzelner Futterkomponenten sowie üblicherweise die Pelletierung des resultierenden Mischfutters. Der größte Energiebedarf fällt dabei für den letzten Schritt, die Pelletierung, an. Diese findet bei ca.  $80 \text{ °C}$  statt, sodass eine aktive Kühlung erfolgt [172]. Die Abwärme aus diesem Prozessschritt und ggf. auch aus der Vermahlung könnte innerhalb des Prozesses zur P-Rückgewinnung aus Kleie beispielsweise für die Trocknungsschritte genutzt werden.

Die größte Einsparung an Energie ergäbe sich laut der Verteilung des Energiebedarfs (Abb. 5-5) durch eine Reduktion der Heizenergie im Behälter B2, d. h. eine niedrigere Hydrolysetemperatur; dies dürfte bei einer entsprechend längeren Verweilzeit unter gleichbleibender Ausbeute realisierbar sein (Abb. 3-8). Eine weitere Reduktion des Gesamtenergiebedarfs kann durch Einsparungen beim Trocknen erreicht werden. So würde sich z. B. die direkte Verfütterung der feuchten P-reduzierten Kleie und die Ausbringung des feuchten Präzipitats zur Düngung anbieten. Da diese Überlegungen über die aktuellen praktischen Untersuchungen hinaus gehen und insbesondere zur Kosteneinsparung interessant wären, werden diese innerhalb der Sensitivitätsanalyse der ökonomischen Betrachtung in Kapitel 5.4.2.2 näher erörtert.

Eine Einordnung des Gesamtenergiebedarfs in die Energieversorgung in einer landwirtschaftlichen Umgebung zeigt, dass die Abwärme einer üblichen Biogasanlage (mit einer mittleren thermischen Leistung von 0,5 MW) [173] ausreichend wäre, um den Bedarf an thermischer Energie im Prozess zu decken; eine PV-Freiflächenanlage mit einer üblichen installierten Leistung ( $0,17 \text{ MW ha}^{-1}$ ) müsste etwa 8 ha an PV-Modulen umfassen, um den nötigen Strom bereitzustellen [174, 175].

## 5.4 Ökonomische Analyse

Zusätzlich zur Bewertung der technischen Machbarkeit ist eine ökonomische Betrachtung für eine potentielle industrielle Umsetzung des Prozesses unbedingt nötig, um die entstehenden Kosten abschätzen zu können. Werden alle anfallenden Kosten über einen bestimmten Betrachtungszeitraum aufsummiert, ergeben sich die spezifischen Produktgestehungskosten. Darauf aufbauend können einzelne ökonomische und/oder technische Parameter variiert werden, um einerseits die Robustheit der Ergebnisse zu prüfen und andererseits potentiell rentablere Prozesskonfigurationen zu erkennen.

Im Weiteren erfolgt zunächst eine Erläuterung, welche Kostenpositionen in die grobe Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Prozesses einfließen und wie die entsprechenden Zahlenwerte ermittelt werden. Anschließend erfolgt eine Sensitivitätsanalyse nach den Hauptkostenpositionen im Prozess sowie nach einigen technischen Faktoren, die einen Einfluss auf die Produktgestehungskosten haben könnten.

### 5.4.1 Zusammenstellung der Prozesskosten

Basierend auf den technischen Rahmenbedingungen werden Kostenannahmen für die Bestimmung der Produktionskosten des Phosphat-Präzipitats getroffen. Die Kostenbetrachtung erfolgt anlehnend an die VDI Richtlinien 2067/6025 mittels der Annuitätenmethode, in der die kapital-, verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten berücksichtigt werden. Wie sich diese grundsätzlich und im gezeigten Prozess zusammensetzen und anschließend daran spezifische Produktgestehungskosten ermittelt werden, wird im Folgenden näher erläutert.

### 5.4.1.1 Kapitalgebundene Kosten

Zu den kapitalgebundenen Kosten zählen alle Ausgaben, die vor dem eigentlichen Betrieb der Anlage anfallen. Diese umfassen alle Investitionen für die Planung und Installation der Anlage. Da bisher keine direkten Vergleichsprozesse für den zu bewertenden Prozess bestehen, aus denen Anlagenkosten abgeleitet werden könnten, wird eine Zuschlagskalkulation durchgeführt, die auf den ermittelten Kosten für die einzelnen Anlagenkomponenten basiert [159]. Innerhalb der kapitalgebundenen Kosten wird zwischen den direkten und indirekten Investitionen unterschieden.

- Direkte Investitionen ( $I_{dir}$ ) sind die Kosten für die Hauptkomponenten  $I_{HK}$ , also die Anlagenteile selbst sowie die Kosten für deren Installation. Die Installationskosten werden über Zuschlagsfaktoren  $f_{dir}$  berücksichtigt, die sich jeweils auf die Investitionen der entsprechenden Einzelkomponente beziehen.
- Indirekte Investitionen ( $I_{indir}$ ) umfassen u. a. Kosten für die Planung und den Bau der Gesamtanlage und zugehörige Versicherungen sowie die Kosten für Unvorhergesehenes. Die indirekten Investitionen werden durch Zuschlagsfaktoren bezogen auf die direkten Investitionen berücksichtigt ( $f_{indir}$ ).

Die gesamten kapitalgebundenen Kosten  $K_K$  ergeben sich aus der Summe aller genannten Positionen nach Gleichung 5-12 [159].

$$K_K = \underbrace{I_{HK} + \sum f_{dir} I_{HK}}_{I_{dir}} + \underbrace{\sum f_{indir} I_{dir}}_{I_{indir}} \quad 5-12$$

Zur Ermittlung der Einzelkosten werden zwei unterschiedliche Methoden genutzt. Kosten für die Rührkessel, Wärmeübertrager und Pumpen werden überschlägig aus der Literatur abgeleitet; die Apparatkosten  $K_A$  setzen sich dabei aus einem fixen Anteil  $a$  und einem größenveränderlichen Anteil  $b$  zusammen.  $S^n$  stellt die Apparategröße in der entsprechenden Einheit mit einem tabellierten Kostenfaktor als Exponent dar (Gleichung 5-13) [159].

$$K_A = a + b \cdot S^n \quad 5-13$$

Die Kosten werden anschließend mit einem Umrechnungsfaktor auf das vorgesehene Material bezogen; der Umrechnungsfaktor für Edelstahl 1.4539 beträgt 2,5 [176]; für Hastelloy B-3 wird der Faktor 16 berücksichtigt [177]. Für die Umrechnung von US-Dollar in Euro wird ein mittlerer Wechselkurs von 0,93 € US-\$<sup>-1</sup> angenommen [178].

Trennapparate und Trockner werden anlehnend an bestehende Anlagen in einem vergleichbaren Maßstab bepreist. Für den Trennapparat im ersten Prozessschritt nach der Waschung der Kleie werden Investitionskosten von 150 000 € angenommen [165]. Für den Trennschritt nach der Extraktion werden die Investitionskosten aufgrund einer korrosionssicheren Ausführung

um 20 % und für den Trennschritt nach der Hydrolyse um 35 % erhöht. Für einen Bandtrockner zur Trocknung der Kleie werden Kosten von ca. 1 660 000 € veranschlagt [169]; die Kosten für das Gerät zur Trocknung des Phosphat-Salzes werden entsprechend des geringeren feuchten Massenstroms und der geringeren abzudampfenden Wassermenge herunter skaliert. Tab. 5-5 fasst die veranschlagten Kosten für die Hauptkomponenten im Prozess sowie die zugehörigen Zuschlagsfaktoren für die Installation zusammen.

Die weiteren Zuschlagsfaktoren für die direkten und indirekten Investitionen innerhalb der kapitalgebundenen Kosten sind in Tab. 5-6 aufgelistet. Dabei werden bautechnische und größere infrastrukturelle Maßnahmen außerhalb der Anlage nicht berücksichtigt; es wird vielmehr von der Integration der Anlage in eine bestehende industrielle Umgebung ausgegangen.

Tab. 5-5: Kosten für die Hauptkomponenten des Prozesses mit Zuschlagsfaktoren Z für deren Installation (nach [159]).

|    | <b>Typ</b>         | <b>Kosten in €</b> | <b>Vorgehen</b>                    | <b>Quelle</b> | <b>Z</b> |
|----|--------------------|--------------------|------------------------------------|---------------|----------|
| B1 | Rührkessel         | 213 000            | Überschlagsrechnung                | [159]         | 3        |
| T1 | Dekanterzentrifuge | 192 000            | Abschätzung nach Herstellerangaben | [165]         | 2,5      |
| B2 | Rührkessel         | 714 000            | Überschlagsrechnung                | [159]         | 3        |
| T2 | Dekanterzentrifuge | 160 000            | Abschätzung nach Herstellerangaben | [165]         | 2,5      |
| D1 | Bandtrockner       | 1 400 000          | Abschätzung nach Herstellerangaben | [169]         | 2,5      |
| W1 | Wärmeübertrager    | 8 200              | Überschlagsrechnung                | [159]         | 3,5      |
| B3 | Autoklav           | 1 026 000          | Überschlagsrechnung                | [159]         | 3        |
| W2 | Wärmeübertrager    | 13 300             | Überschlagsrechnung                | [159]         | 3,5      |
| T3 | Drucktrommelfilter | 216 000            | Abschätzung nach Herstellerangaben | [165]         | 2,5      |
| B4 | Rührkessel         | 182 000            | Überschlagsrechnung                | [159]         | 3        |
| T4 | Siebbandpresse     | 192 000            | Abschätzung nach Herstellerangaben | [165]         | 2,5      |
| D2 | Bandtrockner       | 238 000            | Abschätzung nach Herstellerangaben | [169]         | 2,5      |
| F  | Fördereinheit      | 88 000             | Überschlagsrechnung                | [159]         | 4        |

Tab. 5-6: Zuschlagsfaktoren Z für die Bestimmung der kapitalgebundenen Kosten nach [179].

| <b>Posten</b>           | <b>Zweck</b>   | <b>Z</b>       |
|-------------------------|----------------|----------------|
| Direkte Investitionen   | Rohrleitsystem | 0,045 $I_{HK}$ |
|                         | Engineering    | 0,2 $I_{dir}$  |
| Indirekte Investitionen | Versicherung   | 0,1 $I_{dir}$  |
|                         | Konstruktion   | 0,1 $I_{dir}$  |
|                         | „Puffer“       | 0,1 $I_{dir}$  |

$I_{HK}$  = Investition der Hauptkomponenten,  $I_{dir}$  = direkte Investitionen

Für die Apparate der Anlage ergeben sich aus den Einzelinvestitionen nach Tab. 5-5 Kosten von ca. 3,6 Mio. €. Die größte Einzelinvestition ist dabei der Bandtrockner zur Trocknung der extrahierten Kleie (D1) mit ca. 40 % der Gesamtinvestitionen. Der Rührkessel zur Hydrolyse aus Hastelloy B-3 (B3+R3) macht etwa 13 % der Gesamtkosten und damit den zweitgrößten Posten aus (Abb. 5-6).

Multipliziert mit den entsprechenden Faktoren für die Installation der Komponenten ergeben sich Gesamtkosten für die Hauptkomponenten von rund 13 Mio. €. Die indirekten Investitionen werden entsprechend Gleichung 5-12 aufgeschlagen; daraus resultieren insgesamt kapitalgebundene Kosten in Höhe von etwa 20,7 Mio. €.

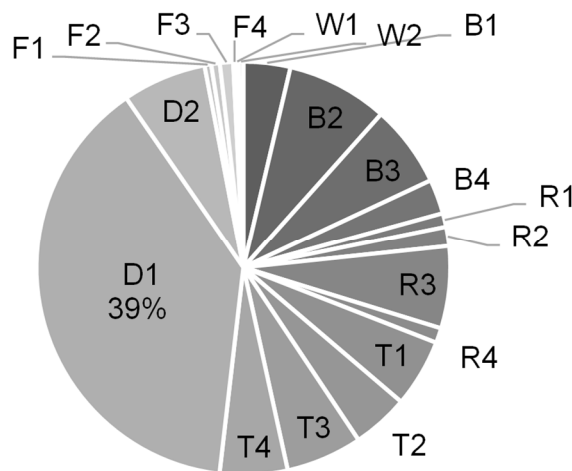


Abb. 5-6: Zusammensetzung der Investitionen für die Hauptkomponenten (F: Fördereinheit, B: Behälter, R: Rührer, T: Trenneinheit, D: Trockner) der Prozessschritte (1: Extraktion, 2: Waschung, 3: Hydrolyse, 4: Fällung).

#### 5.4.1.2 Verbrauchsgebundene Kosten

Die verbrauchsgebundenen Kosten ergeben sich aus den Rohstoffen und Hilfsströmen, die während des Betriebs der Anlage anfallen und somit innerhalb der Massen- und Energiebilanz quantifiziert wurden.

Für alle Rohstoff- und Hilfsströme wird von derzeit marktüblichen Preisen in großen Abnahmemengen ausgegangen. Kosten für eine spezifische Abfallentsorgung werden nicht berücksichtigt, da eine Neutralisation des sauren Waschwassers und des alkalischen gefällten Hydrolysats eine Entsorgung über kommunale Klärwerke ermöglichen dürfte; die Kosten für die Abwasserentsorgung sind bereits beim Bezug von Frischwasser inkludiert. Außerdem wird angenommen, dass die organischen Reststoffe, die während der Hydrolyse präzipitieren, aus unschädlichen organischen Stoffen bestehen und damit eine Entsorgung ist über das etablierte Abfallsystem möglich ist.

Alle verwendeten Werte für die anfallenden Verbrauchskosten sind in Tab. 5-7 zusammengefasst.

Tab. 5-7: Kostenannahmen für Substrat-, Hilfs- und Produktströme nach Gruppen sortiert.

| Posten     | Material                    | Kürzel | Wert | Einheit             | Quelle |
|------------|-----------------------------|--------|------|---------------------|--------|
| Substrat   | Kleie                       | M1     | 110  | € t <sup>-1</sup>   | [180]  |
| Produkt    | P-reduzierte Kleie          | M8     | 110  | € t <sup>-1</sup>   | [181]  |
| Hilfsstoff | Salzsäure (0,66 M)          | M2     | 48   | € t <sup>-1</sup>   | [182]  |
|            | Wasser                      | M5     | 4    | € m <sup>-3</sup>   | [183]  |
|            | Natronlauge (32 %)          | M13    | 800  | € t <sup>-1</sup>   | [182]  |
|            | Magnesiumchlorid Hexahydrat | M14    | 710  | € t <sup>-1</sup>   | [182]  |
| Hilfsstrom | Strom                       | -      | 0,27 | € kWh <sup>-1</sup> | [184]  |
|            | Abwärme                     | -      | 0,03 | € kWh <sup>-1</sup> | [185]  |
|            | Kühlwasser                  | M10    | 0,4  | € m <sup>-3</sup>   | [179]  |

Die verbrauchsgebundenen Kosten summieren sich insgesamt zu Ausgaben von 16,5 Mio. € a<sup>-1</sup> auf. Die Erlöse der P-reduzierten Kleie im Futtermittelsektor liegen ausgehend von den genannten Annahmen etwa bei 370 000 € a<sup>-1</sup>. Abb. 5-7 zeigt, dass der überwiegende Anteil der verbrauchsgebundenen Kosten mit je etwa einem Drittel auf die Ausgaben für Salzsäure im Extraktionsschritt und für Natronlauge im Fällungsschritt entfällt. Die Kosten für den Bezug von Strom machen 18 % und für Frischwasser etwa 13 % aus. Die Kosten für die Kleie als Substrat sowie das Fällungssalz, die Abwärme und Kühlwasser spielen eine untergeordnete Rolle.

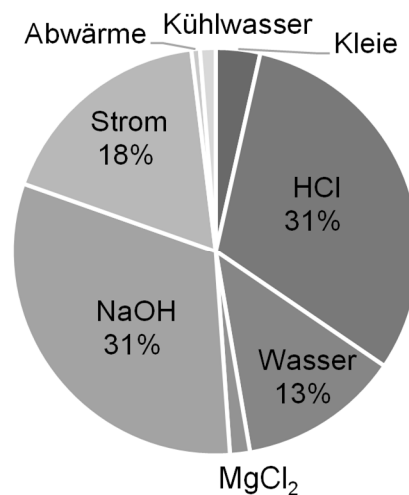


Abb. 5-7: Zusammensetzung der verbrauchsgebundenen Kosten.

### 5.4.1.3 Betriebsgebundene Kosten

Alle neben den kapital- und verbrauchsgebundenen Kosten anfallenden Ausgaben werden zu den betriebsgebundenen Kosten zusammengefasst. Dies inkludiert u. a. Personalkosten für Betrieb und Wartung und laufende Versicherungen. Die anfallenden betriebsgebundenen Kosten

für den zu bewertenden Prozess werden anhand von Vergleichsprozessen abgeschätzt. Es wird anhand der Zahl und Art der Prozessschritte von einer geringen Komplexität der Anlagenführung ausgegangen und ein Betrieb rund um die Uhr angenommen.

Für die Anlage im kontinuierlichen Betrieb wird daher ein 4-Schicht-System mit je 3 Vollzeit-Angestellten pro Schicht berücksichtigt [159]. Das Durchschnittsgehalt wird zu 54 000 € a<sup>-1</sup> abgeschätzt. Zusätzliche Personalkosten u. a. für Verwaltung, Boni und Ähnliches werden mit 40 % der Kosten für das Betriebspersonal aufgeschlagen. Die Kosten für Wartungsarbeiten werden mit 3 % und die Ausgaben für Versicherungen mit 0,7 % der kapitalgebundenen Kosten einbezogen [179].

Im Rahmen der betriebsgebundenen Kosten fallen damit Ausgaben von 648 000 € a<sup>-1</sup> für die Gehälter der Mitarbeitenden an der Anlage direkt an. Der Personalkostenaufschlag ergibt sich zu 259 000 € a<sup>-1</sup>, die Zusatzkosten für Wartung und laufende Versicherungen zu 770 000 € a<sup>-1</sup>. Damit betragen die gesamten betriebsgebundenen Kosten ca. 1,7 Mio. € a<sup>-1</sup>. Dies macht im Vergleich etwa 10 % der durch die Verbrauchsmaterialien jährlich anfallenden Kosten aus.

#### 5.4.2 Ermittlung der Produktgestehungskosten

Die spezifischen Produktgestehungskosten geben den Betrag an, der aus der Summe der geschilderten Kostenpositionen an Ausgaben für die Produktion des Zielprodukts über einen bestimmten Betrachtungszeitraum anfällt.

Die spezifischen Produktgestehungskosten  $GK_p$  setzen sich aus der Summe der Einzelannuitäten der kapital-, verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten ( $A_K, A_V, A_B$ ) abzüglich des Erlöses aller Nebenprodukte ( $E_{NP}$ ) bezogen auf die jährlich hergestellte Masse des Zielprodukts  $\dot{m}_p$  zusammen (Gleichung 5-14).

$$GK_p = \frac{(A_K + A_V + A_B) - E_{NP}}{\dot{m}_p} \quad 5-14$$

Die Annuität gibt jeweils den jährlichen Anteil einer über den Betrachtungszeitraum  $t_B$  getätigten Zahlung an. Da vereinfachend eine reale Betrachtung ohne die Berücksichtigung einer Preisänderung oder Inflation über den Betrachtungszeitraum stattfindet, entsprechen die jährlichen verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten aus den Kapiteln 5.4.1.2 und 5.4.1.3 sowie die jährlichen Erlöse durch Nebenprodukte direkt ihren Annuitäten. Die Annuität der kapitalgebundenen Kosten bestimmt sich nach Gleichung 5-15 als Produkt aus den zu Beginn getätigten Investitionen und dem Annuitätenfaktor  $a$ ; dieser bestimmt sich wiederum nach Gleichung 5-16 aus dem Zinsfaktor  $q$  und der Betrachtungszeit  $t_B$  und dient dazu, den gesamten Kapitalbetrag unter Berücksichtigung der Verzinsung in konstante Zahlungen über den Betrachtungszeitraum aufzuteilen. Es wird zum Ende des Betrachtungszeitraums kein Restwert der Anlage angenommen, da die Betrachtungslaufzeit der vollständigen Lebenszeit der Anlage entsprechen soll [179]. Die Zinsrate wird zu 5 % festgelegt.

$$A_K = K_K a \quad 5-15$$

$$a = \frac{q^{t_B} (q - 1)}{q^{t_B} - 1} \quad 5-16$$

### 5.4.2.1 Prozessspezifische Produktgestehungskosten

Für die Berechnung der prozessspezifischen Produktgestehungskosten wird das Bezugsjahr 2024 zugrunde gelegt; mit einem Zinssatz von 5 % ergibt sich der Annuitätenfaktor zu einem Wert von 0,08.

**Ergebnisse.** Tab. 5-8 fasst sowohl die in den vorherigen Kapiteln bestimmten Kosten als auch die daraus berechneten Annuitäten und die spezifischen Produktgestehungskosten als Zielwert zusammen. Die Produktgestehungskosten für Magnesiumphosphat aus dem Prozess betragen 34,4 € kg<sup>-1</sup>. Wird die Summe der Annuitäten auf die einzelnen Prozessschritte aufgeteilt, ist erkennbar, dass die Extraktion inklusive Waschung und Trocknung der extrahierten Kleie mit etwa 53 % den größten Anteil ausmacht; die thermische Behandlung des sauren Extrakts nur etwa 16 % und die Fällung im letzten Prozessschritt 31 %.

Tab. 5-8: Kosten im dargestellten Prozess.

| Posten                     | Wert in Mio. € bzw.<br>Mio. € a <sup>-1</sup> | Posten                  | Wert in Mio. € a <sup>-1</sup> |
|----------------------------|---|-------------------------|--------------------------------|
| Kapitalgebundene Kosten    | 20,7  | Annuität A <sub>K</sub> | 1,7                            |
| Verbrauchsgebundene Kosten | 16,5  | Annuität A <sub>V</sub> | 16,5                           |
| Betriebsgebundene Kosten   | 1,7   | Annuität A <sub>B</sub> | 1,7                            |
| Erlöse aus Nebenprodukten  | 0,37  |                         |                                |
| Posten                     | Wert in € kg <sup>-1</sup>                    |                         |                                |
| Produktgestehungskosten    | 34,4  |                         |                                |

**Diskussion.** Im Vergleich zu aktuellen Marktpreisen für unterschiedliche Phosphat-Produkte, die beispielhaft in Tab. 5-9 gelistet sind, befindet sich der Prozess mit einem Faktor von 5 bis 65, je nach Anwendung und Preisspanne, weit entfernt von einer wirtschaftlichen Produktion eines wettbewerbsfähigen Produkts.

Tab. 5-9: Marktpreise von kommerziell verfügbaren Phosphat-Salzen.

| Name                           | Marktpreis in € kg <sup>-1</sup> |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Triplesuperphosphat            | 0,5                              |
| Diammonphosphat                | 0,6                              |
| PK-Dünger                      | 0,5                              |
| Monocalciumphosphat            | 0,8                              |
| Natrium-/Kaliumphosphat (E450) | 7-10                             |
| Natriumtripolyphosphat (E451)  | 3-6                              |

Marktpreise für Phosphat-haltige Produkte sind stark vom Preis des Rohphosphats abhängig. Bei der Betrachtung des Trends zum weltweiten Phosphat-Preis innerhalb der letzten Jahre ist ein starker Anstieg seit etwa 2022 erkennbar und wiederum ein steiler Abfall zum Jahr 2024 (Abb. 5-8) [186]. Eine belastbare Abschätzung zukünftiger Phosphat-Preise ist schwierig; sowohl eine weitere Preissenkung auf das relativ konstante Niveau der Phosphat-Preise in den vorhergehenden Jahren (2014 bis 2019) als auch eine erneute Preissteigerung ist denkbar. Die Erschließung neuer Funde an Phosphatgestein (wie etwa im Jahr 2023 in Norwegen) könnten dabei langfristig potentiell für einen sinkenden Trend sorgen [187].

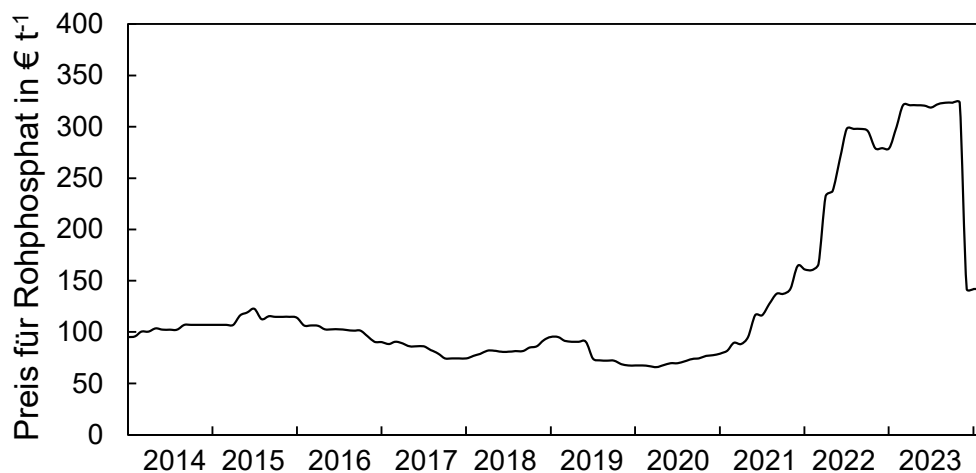


Abb. 5-8: Entwicklung des Preises für Phosphatgestein aus Marokko (min. 70 Gew.-% Phosphat); Daten aus [186].

#### 5.4.2.2 Sensitivitätsanalyse

Ausgehend von der theoretischen Kostenbetrachtung wird in diesem Kapitel näher untersucht, wie belastbar die ermittelten Produktgestehungskosten sind und inwiefern sich zukünftige Prozessmodifikationen auf die Produktgestehungskosten auswirken könnten. Hierfür wird zunächst eine Sensitivitätsanalyse bezüglich der Unsicherheiten in den insgesamt größten auftretenden Kosten bzw. der zugrunde gelegten Datenbasis berücksichtigt; d. h. speziell die Gesamtinvestitionskosten sowie die Kosten für NaOH, HCl und die Stromkosten werden jeweils innerhalb von  $\pm 50\%$  variiert und der Einfluss auf die Produktgestehungskosten betrachtet.

Aufbauend auf der Sensitivitätsanalyse wird anhand einiger potentieller Prozessmodifikationen gezeigt, inwieweit die theoretischen Parametervariationen auch technisch umgesetzt werden könnten und daher in der Praxis relevant sind. Dabei werden insbesondere die größten Anteile der kapital- und verbrauchsgebundenen Kosten betrachtet, die auf die Investition für den Bandrockner (D1) sowie die Kosten für NaOH und den Energiebedarf entfallen. Entsprechend werden drei unterschiedliche Fälle betrachtet, die technisch sinnvoll erscheinen und potentiell Einfluss auf die anfallenden Kosten haben; diese müssten im Labor jedoch auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden.

**Fall I:** Prozessvariation ohne Trocknung der Endprodukte.

Eine Prozessdurchführung ohne die Trocknungsschritte senkt sowohl die Investitionskosten als auch den Energiebedarf. Unter der Annahme, dass aus den Trenneinheiten ein Wassergehalt von 62 % verbleibt und sowohl die P-reduzierte Kleie als auch das Magnesiumphosphat in diesem Zustand der lokalen landwirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden kann, entfallen die Investitionen für die Trocknungsanlagen (- 1,6 Mio. €) sowie deren Installationskosten (- 4 Mio. €) und der Energiebedarf für die Trocknung (- 4 500 MWh a<sup>-1</sup>). Als Nebenprodukt aus einem Prozess ohne Trocknung entsteht ein höherer Produktmassenstrom an Futtermittel, dessen Wert aufgrund des – im Vergleich zum getrockneten Futtermittel – (massenbezogen) geringeren Nährstoffgehalts jedoch abnehmen würde. Die Erlöse für das Nassfutter werden daher in Bezug auf die Trockenmasse konstant gehalten.

**Fall II:** Prozessvariation mit elektrochemischer Fällung.

Eine elektrochemische Fällung unter Zugabe von Mg-Gegenionen wäre hinsichtlich des Produkts vergleichbar mit der klassischen Fällung. Die Ausfällung findet an einer Elektrode statt, an der Wasser zu OH<sup>-</sup> reduziert und so lokal ein alkalisches Medium erzeugt wird [188, 189], d. h. es wird keine Natronlauge zur Anhebung des pH-Werts benötigt. So wird ein großer Posten innerhalb der verbrauchsgebundenen Kosten vermieden.

Unter der Annahme, dass im stark sauren Bereich eine komplette Fällung des P-Anteils unter Zugabe von Magnesiumchlorid im stöchiometrischen Verhältnis von 1,4:1 (Mg:P) aus dem Hydrolysat möglich ist, müssten statt der Kosten für die Natronlauge der zusätzliche Strombedarf und die veränderten Investitionskosten berücksichtigt werden. Anlehnend an bestehende Untersuchungen zur elektrochemischen Struvit-Fällung aus Abwasser wird von einem Energiebedarf in Höhe von 0,7 bis 0,8 kWh m<sup>-3</sup> Abwasser ausgegangen [190]. Da die Investitionskosten schwer vorhersehbar sind, sollen diese innerhalb der hier getätigten überschlägigen Betrachtung vereinfachend denen einer klassischen Fällung entsprechen.

**Fall III:** Prozessvariation unter Senkung der Hydrolysetemperatur.

Eine Senkung der Hydrolysetemperatur senkt den Bedarf an elektrischer Energie für den Betrieb des Heizmantels und hat somit Einfluss auf die größte Position innerhalb des Gesamtenergiebedarfs; jedoch werden noch eine Reihe weiterer Veränderungen induziert, die in Abb. 5-9 skizziert sind.

Die direkte Folge einer niedrigeren Hydrolysetemperatur ist ein sinkender Energiebedarf für das Beheizen des Autoklavs ( $EB_H$ ). Gleichzeitig sinkt der Dampfdruck der Lösung ( $p$ ) und damit die benötigte Energie zur Kompression des Extrakts ( $P_F$ ). Außerdem sinkt die auf den Autoklav wirkende Last, die eine geringere Wandstärke ( $s$ ) ermöglichen könnte. Bei niedrigerer Temperatur wird für dieselbe Ausbeute eine längere Verweilzeit ( $\tau$ ) im Reaktor benötigt; d. h. das benötigte Behältervolumen ( $V_B$ ) erhöht sich deutlich,

was sich potentiell ebenfalls auf die Wandstärke auswirkt. Die größeren Behälterdimensionen haben auch eine proportionale Vergrößerung des Rührers ( $d_R$ ) und eine höhere Rührerleistung zur Folge, sodass sowohl die Investitionskosten als auch der Bedarf der zum Rühren benötigten Energie ( $EB_R$ ) ansteigen. Die Korrosivität der Salzsäure sinkt mit der Temperatur, sodass die Materialauswahl neu überdacht werden kann.

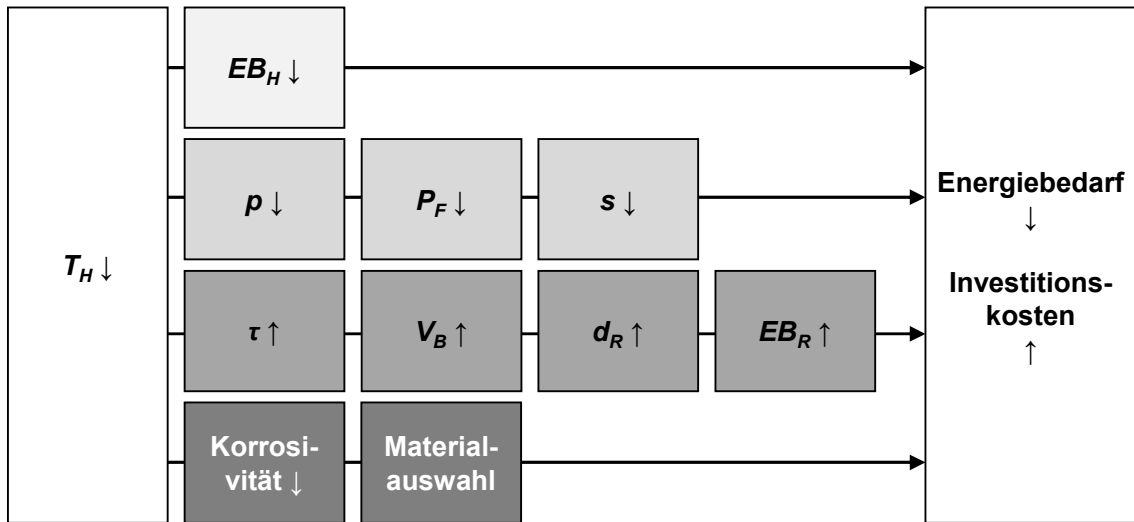


Abb. 5-9: Einflüsse einer sinkenden Hydrolysetemperatur  $T_H$  auf den Energiebedarf und die Investitionskosten des Gesamtprozesses ( $EB_H$  Heizenergiebedarf;  $p$  Druck;  $P_F$  Förderleistung;  $s$  Wandstärke des Autoklavs;  $\tau$  Verweilzeit;  $V_B$  Behältervolumen;  $d_R$  Rührerdurchmesser;  $EB_R$  Energiebedarf für Rühren; ↑ steigend; ↓ sinkend).

**Ergebnisse.** Der Einfluss der Gesamtinvestitionskosten sowie der größten Anteile der verbrauchsgebundenen Kosten (NaOH, HCl, Stromkosten) innerhalb eines Bereichs von  $\pm 50\%$  auf die Produktgestehungskosten ist in Abb. 5-10 gezeigt. Auf der primären y-Achse (links) ist die absolute Änderung der Produktgestehungskosten in Abhängigkeit des variierten Kostenfaktors angetragen; auf der sekundären y-Achse (rechts) ist die entsprechend prozentuale Änderung der Produktgestehungskosten angetragen. Den größten Einfluss haben jeweils die kontinuierlich anfallenden Kosten für NaOH und HCl mit einer Variation der Produktgestehungskosten von bis zu  $4,6 \text{ € kg}^{-1}$  Produkt (d. h.  $13\%$ ) innerhalb der untersuchten Spanne. Eine Kostenvariation der beiden Chemikalien wirkt sich damit mit einer Änderung der Produktgestehungskosten von  $0,09 \text{ € kg}^{-1}$  pro Prozent Variation aus. Die Strombezugskosten haben einen etwas geringeren Einfluss von  $0,05 \text{ € kg}^{-1}$  pro Prozent Kostenänderung. Die Investitionskosten wirken sich im betrachteten Bereich lediglich mit etwas weniger als  $\pm 1\%$  Schwankung der Produktgestehungskosten aus.

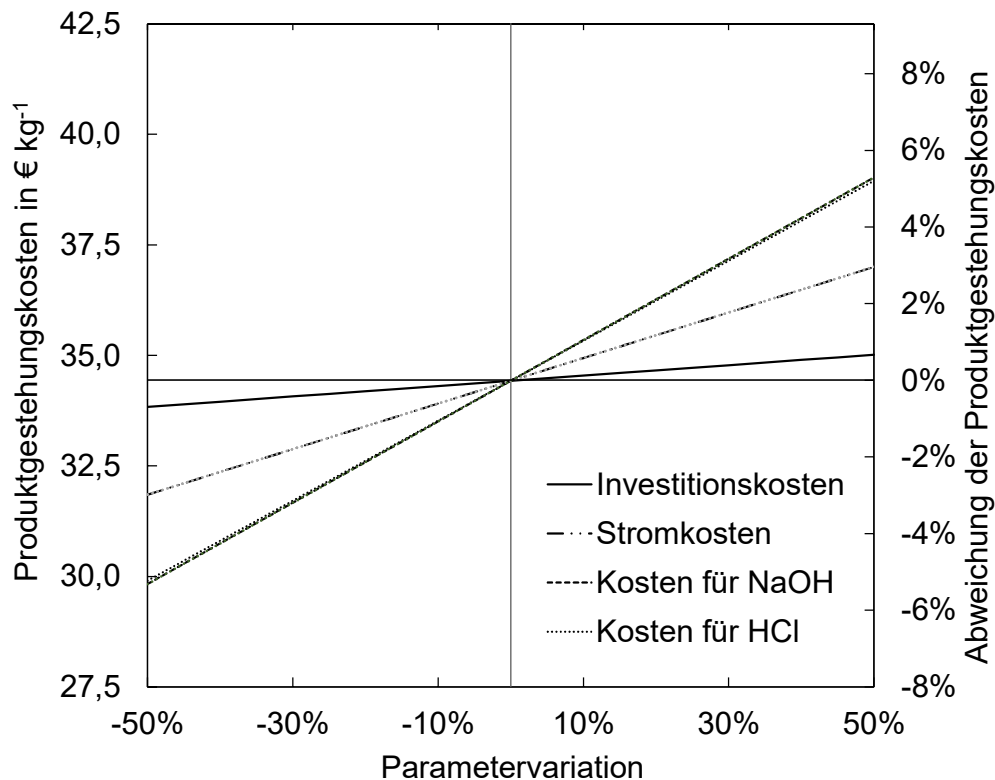


Abb. 5-10: Sensitivitätsanalyse der Produktgestehungskosten.

Die potentiellen Prozessmodifikationen bewegen sich z. T. in einem breiteren Bereich der Parametervariation bzw. wirken sich auf mehrere Kostenpositionen aus, sodass eine kombinierte Betrachtung der Kostenänderung erforderlich ist.

Fall I: Prozessvariation ohne Trocknung der Endprodukte.

Ein Verzicht auf die beiden Trocknungsschritte würde den Gesamtenergiebedarf um ca. 30 % und die Investitionskosten um etwa 45 % senken. Dies wirkt sich auch zusätzlich senkend auf die jeweiligen Zuschläge innerhalb der kapital- und betriebsgebundenen Kosten aus. Insgesamt ergeben sich für einen Prozess ohne Trocknungsschritte Produktgestehungskosten für Magnesiumphosphat in Höhe von 32 € kg<sup>-1</sup> (bezogen auf die Trockenmasse des Magnesiumphosphats); dies entspricht einer Senkung der Produktgestehungskosten um etwa 10 % gegenüber dem Prozess unter Einbezug der Trocknungsschritte.

Fall II: Prozessvariation mit elektrochemischer Fällung.

Eine elektrochemische Fällung würde die verbrauchsgebundenen Kosten um den Anteil für den Bezug von NaOH, d. h. 31 %, senken und gleichzeitig den Energiebedarf erhöhen. Wird der Energiebedarf bekannter Vorversuche auf die Phosphat-Rückgewinnung aus dem Hydrolysat übertragen, also sowohl auf das anfallende Volumen sowie auf die vorgelegte P-Konzentration hochgerechnet, ergibt sich ein zusätzlicher Energiebedarf von 71 MWh a<sup>-1</sup> für die elektrochemische Fällung [190]. Dies macht nur eine geringe Steigerung des Gesamtenergiebedarfs von weniger als 1 % aus, die sich monetär kaum

bemerkbar macht. Die Produktgestehungskosten würden sich bei ansonsten gleichbleibenden Investitionen, dem zusätzlichem Strombedarf und einem vollständigen Ersatz der Natronlauge auf ca. 25 € kg<sup>-1</sup> und damit um knapp 30 % reduzieren.

Fall III: Prozessvariation unter Senkung der Hydrolysetemperatur.

Ein weiterer Aspekt, der energetisch vorteilhaft für den Prozess sein könnte, ist die Senkung der Hydrolysetemperatur; hier wird eine Reduktion um 20 °C auf 145 °C betrachtet, sodass eine Einsparung von ca. 1 000 MWh a<sup>-1</sup> Heizenergie möglich ist. Entsprechend der weiteren Folgen einer Änderung der Hydrolysetemperatur (Abb. 5-9) führt der hier betrachtete Fall nicht zu einer Reduktion der Wandstärke des Reaktors, sondern vielmehr zu einer Erhöhung auf eine Wandstärke von 9 mm, da diese aus statischer Sicht nötig ist, um den größeren Reaktor mit einem Durchmesser von 3 m zu stabilisieren. Auch muss weiterhin die Speziallegierung Hastelloy B-3 für den Reaktor verwendet werden, da andere, potentiell günstigere Legierungen erst genutzt werden sollten, wenn die salzsaure Lösung bei Raumtemperatur vorliegt. Durch den größeren Reaktor und den entsprechend größer dimensionierten Rührer erhöhen sich die Gesamtinvestitionskosten um ca. 0,4 Mio. €. Infolgedessen steigen auch die Installationskosten sowie die über weitere Zuschlagsfaktoren berücksichtigten Positionen. Die Energiebedarfe für das Rühren und das Fördern der Stoffströme ändern sich gegenläufig, machen im Vergleich zur Heizenergie jedoch einen vernachlässigbar geringen Anteil aus und fallen so kaum ins Gewicht. Die verbrauchsgebundenen Kosten reduzieren sich durch den geringeren Energiebedarf und den geringeren Bedarf an Kühlwasser um etwa 0,3 Mio. € a<sup>-1</sup> (d. h. um ca. 2 %). Unter Berücksichtigung aller genannten Faktoren liegen die Produktgestehungskosten bei einer Hydrolysetemperatur von 145 °C daher bei 34 € a<sup>-1</sup> und damit bei etwa demselben Wert wie die ursprünglich berechneten Kosten bei 165 °C.

**Diskussion.** Den größten Einfluss auf die Produktgestehungskosten haben die Kosten für die Chemikalien; diese variieren aufgrund der aktuellen Marktlage und sind stark von dem globalen Angebot und der entsprechenden Nachfrage abhängig. Auch Strombezugskosten sind sehr volatil und können daher, je nach aktueller Lage, einen wesentlichen Einfluss auf die Produktgestehungskosten haben; jedoch sind Vorhersagen schwierig zu treffen. Die Gesamtinvestitionen stellen eine Kostenposition dar, bei der in einem derart frühen Entwicklungsstadium eines Prozesses eine hohe Unsicherheit in der Datenbasis zu erwarten ist. Da der Einfluss der Investitionen auf die resultierenden Produktgestehungskosten jedoch gering ist, können die Produktgestehungskosten hinsichtlich der Unsicherheiten in der Anlagenauslegung als relativ belastbar angesehen werden.

Im direkten Vergleich einiger Prozessmodifikationen zeigt sich, dass eine Senkung der Hydrolysetemperatur aufgrund gegensätzlicher Effekte einen kaum merkbaren Einfluss auf die Produktgestehungskosten hat; eine Nutzung der feuchten Endprodukte ergibt eine Reduzierung der Produktgestehungskosten um 10 % und die Anwendung einer elektrochemischen Fällung eine Reduktion um 30 %.

Die Methode der elektrochemischen Fällung wurde insbesondere für die Struvit- und Calciumphosphat-Fällung untersucht und bereits auf unterschiedliche Abfallströme angewendet. Dabei zeigten sich auch im sauren Milieu hohe Rückgewinnungsraten, die hauptsächlich von der angelegten Stromstärke beeinflusst wurden [188, 189]. Potentiell könnte die elektrochemische Fällung daher auch auf das Hydrolysat angewendet werden.

Kleien können in der Praxis mit bis zu 60 % Wassergehalt, in speziellen Anwendungen sogar noch mehr, verfüttert werden [191], sodass eine rein mechanische Abtrennung der Restfeuchte im Prozess für eine anschließende Verfütterung ausreichen könnte. Ein entscheidender Nachteil dabei ist allerdings die mangelnde Lagerstabilität feuchter Kleie; d. h. unter diesen Bedingungen kommen lediglich lokale landwirtschaftliche Betriebe zur Abnahme der P-reduzierten Kleie in Frage, da nur so eine direkte Verfütterung ohne lange Transportzeiten sichergestellt werden kann. Gleiches gilt – je nach Art und Menge der im Präzipitat verbleibenden Organik – auch für Magnesiumphosphat als Zielprodukt; eine Ausbringung als Düngemittel im flüssigen Zustand ist dabei denkbar und könnte für die Anwendbarkeit sogar vorteilhaft sein.

Beide Maßnahmen (eine elektrochemische Fällung und eine Nutzung der feuchten Endprodukte) ließen sich innerhalb einer Prozessvariation auch kombiniert anwenden, um so in der bisherigen Betrachtung minimale Produktgestehungskosten von  $22,7 \text{ € kg}^{-1}$  zu erreichen. Die Betrachtung zeigt dabei, dass eine schrittweise Weiterentwicklung des dargestellten Prozesses das Potential hat, weitere deutliche Kostenersparnisse zu realisieren.

## 6 Schlussbetrachtung

Aufgrund der zunehmenden P-Problematik, die eine Erschöpfung mineralischer Ressourcen und ein stark erhöhtes Eutrophierungsrisiko in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten zur Folge hat, gewinnt eine effiziente Nutzung aller verfügbaren P-Quellen immer mehr an Bedeutung. In der Landwirtschaft liegt dabei der größte Bedarf an P, der als Düngemittel zur Steigerung der Ernteerträge oder als Futtermittelzusatz für die Nutztierhaltung eingesetzt wird. Damit spielen P-Ressourcen eine entscheidende Rolle bei der Sicherstellung der Lebensmittelversorgung für eine stetig wachsende Weltbevölkerung.

Allerdings liegt ein erheblicher Teil des in Pflanzen vorhandenen P in organisch gebundener Form vor, der von Monogastriern (z. B. Schweinen und Geflügel in der Tierhaltung oder auch vom Menschen) nicht direkt verstoffwechselt werden kann, sondern zuerst aufgeschlossen werden muss. Hierfür fehlen im Organismus die entsprechenden Enzyme; d. h. nur freigesetztes, anorganisches Phosphat kann von Monogastriern resorbiert werden. Damit geht ein großer Teil des P in pflanzlichen Futtermitteln als Nährstoff verloren und wird ungenutzt wieder ausgeschieden. Hohe P-Ausscheidungen führen in der Folge einer Ausbringung als Wirtschaftsdünger zu einer P-Akkumulation im Boden und der anschließenden Ausschwemmung in Gewässer, sodass sich das Eutrophierungsrisiko erhöht. Der Bedarf an P in Futtermitteln hingegen wird durch mineralische Futtermitteladditive gedeckt.

Um den organischen P aus Futtermitteln nutzbar zu machen, wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein Konzept entwickelt, wie aus Roggenkleie (als Beispielsubstrat) Phytat-P in verfügbarer Form rückgewonnen werden kann; gleichzeitig wird ein an P insgesamt angereichertes Futtermittel dargestellt. Dies ermöglicht einerseits eine effiziente Nutzung des P-Gehalts in der Kleie und andererseits eine frühzeitige Vorbeugung des Eutrophierungsproblems. Im Folgenden werden die grundlegenden Erkenntnisse aus der Prozessentwicklung und der anschließenden Bewertung hinsichtlich technischer und ökonomischer Aspekte zusammengefasst.

### 6.1 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass aus der Roggenkleie durch eine saure Extraktion eine weiterhin als Futtermittel nutzbare P-reduzierte Kleie dargestellt werden kann. Aus dem flüssigen Extrakt wurde durch eine thermische Behandlung ortho-Phosphat freigesetzt, welches anschließend in einer Fällung als Magnesiumphosphat gewonnen wurde. Zur Herstellung der beiden angestrebten Zielprodukte wurde ein dreistufiger Prozess entwickelt, der anschließend hinsichtlich einer technischen Umsetzung in den großtechnischen Maßstab und der damit verbundenen Kosten bewertet wurde.

**Phytat-Extraktion aus der Roggenkleie.** Im ersten Schritt des Prozesses wurden unterschiedliche Einflussparameter der Extraktion untersucht; Zielgröße war die maximale Ausbeute an Phytat in Lösung. Es konnte gezeigt werden, dass sich Salzsäure mit einer Ausbeute von über 95 % bereits bei Raumtemperatur zur Extraktion von Phytat aus Roggenkleie eignet.

Dies zeigte sich insbesondere ab einer Konzentration von  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ . Niedrigere Konzentrationen zwischen 0 und  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  erreichten nur bis zu etwa 10 % der extrahierten Phytat-Menge. Das Fest-Flüssig-Verhältnis hat ebenfalls signifikanten Einfluss auf die Phytat-Ausbeute im Extrakt. So konnte festgestellt werden, dass ab einem Fest-Flüssig-Verhältnis von unter  $66 \text{ g L}^{-1}$  die maximale Menge an Phytat aus der Kleie gelöst wurde. Bereits nach nur 20 min konnte ein Maximum der Phytat-Konzentration in Lösung bestimmt werden; die Schwankungen sind aufgrund biologischer Unsicherheiten jedoch recht hoch. Ab 40 min Extraktionszeit wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von über 96 % nachgewiesen.

Die verbleibende Kleie weist einen deutlich geringeren Aschegehalt durch die Solubilisierung des Phytats und gebundener Salze auf, beinhaltet jedoch weiterhin einen Großteil der Proteine, Fette, Faseranteile und des Stärkegehalts. Somit kann die Kleie nach einem entsprechenden Waschschrift mit der ca. 5-fachen Menge an Wasser weiterhin wertbringend als P-reduzierte Kleie verfüttert werden. Zusätzlich verbleibt aus dem ersten Prozessschritt das Extrakt mit einem mittleren P-Gehalt von  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , von dem ca. 90 % als Phytat gebunden sind.

**Phytat-Hydrolyse durch thermische Behandlung.** Das flüssige Extrakt wurde in einer zweiten Prozessstufe in einem Mikrowellensystem thermisch behandelt, um enthaltenes Phytat aufzuspalten und so ortho-Phosphat freizusetzen. Im Fokus der Untersuchungen standen der Einfluss von Reaktionstemperatur und Haltezeit auf der Zieltemperatur sowie der pH-Wert auf die Ausbeute an ortho-Phosphat im Hydrolysat.

Bei den beiden Parametern Temperatur und Haltezeit führte eine Steigerung zu einer verstärkten Hydrolyse, sodass die harschesten untersuchten Bedingungen von  $200 \text{ °C}$  und 15 min Haltezeit (bei einem pH-Wert von ca. 0,2) zur höchsten Ausbeute von 98,5 % Abspaltung der ortho-Phosphatgruppen führten. Der Zusammenhang des Anteils an ortho-Phosphat im Hydrolysat mit der Temperatur zwischen  $120$  und  $200 \text{ °C}$  folgt einem sigmoidalen Verlauf. Während bei  $120 \text{ °C}$  noch ein sehr geringer Hydrolysegrad vorliegt, erfolgt ab ca.  $140 \text{ °C}$  eine starke Steigerung der Hydrolyse, die ab etwa  $180 \text{ °C}$  hin zum Vollumsatz wieder abflacht.

Bei direkter Nutzung des Extrakts aus dem ersten Prozessschritt (in  $0,66 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ) liegt während der thermischen Behandlung ein pH-Wert von ca. 0,2 vor. Eine sukzessive Erhöhung dieses pH-Werts vor der Hydrolyse bis hin zu einem pH-Wert von 12 zeigt eine deutliche Abnahme der Hydrolyseausbeute ab pH-Werten von über 1,5. Insbesondere im Alkalischen konnte je nach Hydrolysetemperatur nur weniger als die Hälfte bis maximal 80 % des gebundenen Phosphats freigesetzt werden.

Aufbauend auf die im begrenzten Parameterraum durchgeführte experimentelle Untersuchung wurde eine kinetische Modellierung der ortho-Phosphat-Freisetzung aus dem sauren Roggenkleie-Extrakt vorgenommen. Es wurde dabei vereinfachend nur die Gesamtreaktion von Phytat zu ortho-Phosphat ohne weitere Seitenreaktionen oder Intermediate betrachtet. Die Modellierung ergab eine Reaktionsordnung von 0,68 und eine Aktivierungsenergie von  $112,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Modellabweichung von den Experimenten beträgt im Mittel unter 7 %; die Reproduzierbarkeit für die Hydrolyse wurde zu über 95 % bestimmt. Somit kann für das untersuchte System die Gültigkeit der kinetischen Parameter verifiziert werden. Damit sind auch über den abgebildeten Parameterraum hinaus Voraussagen des Umsatzes möglich.

Das Hydrolysat nach der thermischen Behandlung weist einen im Gegensatz zum Extrakt um etwa Faktor 10 erhöhten Gehalt an ortho-Phosphat auf; auch zeigt sich eine Anreicherung an phenolischen Komponenten.

**Phosphat-Fällung aus dem Hydrolysat.** Eine Rückgewinnung des im Hydrolysat angereicherten Phosphats wurde mittels einer Fällung durch Zugabe von  $MgCl_2$  und durch die Anhebung des pH-Werts mittels NaOH realisiert. Eine stete Rührung sorgte für gute Durchmischung im System. Ziel war es, einen möglichst großen Anteil an P im Präzipitat in Form von kristallinen Strukturen wiederzufinden. Zusätzlich wurde die Reinheit des Präzipitats anhand des Glühverlusts, d. h. der Menge an verbleibender Organik im Präzipitat, bewertet.

Allein die Anhebung des pH-Werts ohne Salzzugabe im Hydrolysat zeigte bereits eine Reduktion von bis zu 60 % des P-Gehalts unter Bildung von Magnesiumphosphaten. Die aus dem Substrat extrahierten Mengen an Gegenionen genügen daher bereits, um einen Großteil des P kristallin auszufällen. Eine zusätzliche Dosierung von  $MgCl_2$  steigerte die Ausbeute an rückgewonnenem P auf bis zu über 99 %.

Eine besonders große Rolle für die Fällungsausbeute spielt dabei der eingestellte pH-Wert, der die Löslichkeit des Endprodukts beeinflusst; ein pH-Wert von 10 stellte sich dabei bei einer Variation zwischen pH-Werten von 8 bis 12 als Optimum heraus. Auch ein überstöchiometrisches Verhältnis von Mg zu Phosphat wirkt sich positiv auf die P-Fällung aus; so konnte bei einem Mg:P-Verhältnis von 2,7:1 die verbleibende Menge an Phosphat-P im Hydrolysat bei pH 10 auf ein Minimum von unter 0,5 % gesenkt werden. Definierte kristalline Strukturen, die Kalium-Magnesium-Phosphat als Hauptprodukt zugeordnet werden können, bilden sich bevorzugt im moderaten Bereich von leicht überstöchiometrischer Mg-Dosierung und bei pH-Werten von unter 12. Eine Erhöhung der Fällungstemperatur kann im Bereich unvollständiger Fällung (d. h. bei niedrigen pH-Werten bzw. wenig überstöchiometrischem Mg:P-Verhältnis) zu bis zu 40 % höherer Ausbeute führen; allerdings sind ab 50 °C Fällungstemperatur keine kristallinen P-Verbindungen mehr nachweisbar. Die Dauer der Rührzeit wurde zwischen 10 min und mehreren Stunden variiert, zeigte jedoch keinen Einfluss auf die Ausbeute oder die resultierenden kristallinen Strukturen, sodass im System keine Reaktionsgeschwindigkeitslimitierung vorliegen dürfte.

Der Anteil organischer Komponenten im Präzipitat nach einer Filtration des Hydrolysats ist sehr gering; der P-Gehalt beträgt ca. 11 Gew.-%. Ausgehend von dem dargestellten Produkt (Kalium-Magnesium-Phosphat) wäre eine Nutzung in der Düngemittelindustrie oder eine technische Anwendung denkbar.

**Prozessbewertung.** Für eine effiziente Nutzung des aus der Kleie gewonnenen Phosphats muss der Prozess in einen industriellen Maßstab skalierbar sein. Daher folgte auf die Entwicklung der einzelnen Prozessschritte in der Laborumgebung die Skalierung mit einer technischen und wirtschaftlichen Bewertung des potentiellen großtechnischen Prozesses.

*Technische Bewertung.*

Basierend auf den Ergebnissen aus dem Labor wurde ein kontinuierlicher Prozess im Maßstab von  $660 \text{ kg h}^{-1}$  prozessierter Kleie ausgelegt. Sowohl die Extraktion, die Waschung der extrahierten Kleie als auch die Fällung wurden in einem kontinuierlichen Rührkessel simuliert; für

die Hydrolyse wurde ein mit einem Heizmantel ausgestatteter Druckautoklav aus korrosionsbeständigem Hastelloy B-3 berücksichtigt. Die Fest-Flüssig-Trennungen nach den jeweiligen Prozessschritten wurden als pauschale Trenneinheit und die Trockner als Bandtrockner in kontinuierlicher Fahrweise angenommen. Fördereinheiten wurden pauschal als Zentrifugalkreiselpumpen berücksichtigt.

Die Massenbilanz zeigt, dass P mit einer Wiederfindung von 98 % in den Endprodukten landet und somit nur niedrige Verluste an P zu erwarten sind. Allerdings wird bei kleinen Massenströmen an eingesetztem Substrat eine enorme Menge an Trägerflüssigkeit durch den Prozess geschleust, die die Investitionskosten der Apparate und Fördereinheiten deutlich erhöht. Der Energiebedarf des Gesamtprozesses wurde zu  $14\,500\text{ MWh a}^{-1}$  bestimmt; der größte Anteil dabei entfällt auf das Heizen (62 %) und die Trocknungsschritte (31 %). Eine Wärmeintegration ist nur zur Vorwärmung des Extrakts möglich und wurde berücksichtigt. Es lassen sich aus technischer Sicht alle Prozessschritte für die auftretenden Massenströme darstellen und können daher entsprechend ihrer Kosten bilanziert werden.

#### *Ökonomische Bewertung.*

Die ökonomische Betrachtung des Prozesses erfolgte über eine unterstellte technische Lebensdauer von 20 Jahren. Kosten für Investitionen wurden dabei folgend auf eine grobe Appara-teauslegung nach Überschlagsrechnungen ermittelt. Für Hilfsstoffe und -ströme wurden aktuelle Marktpreise angenommen.

Der Hauptteil der Investitionen geht von dem Bandtrockner für die extrahierte Kleie (39 %) und dem Hydrolyse-Behälter aus der speziellen korrosionsbeständigen Legierung aus (13 %). Die größten verbrauchsgebundenen Kosten fallen für den Bezug von NaOH, HCl (je ca. 30 %) und Strom (18 %) an. Die Produktgestehungskosten ergeben sich zu  $34,4\text{ € kg}^{-1}$ ; sie liegen damit mit einem Faktor von ca. 50 deutlich über allen landwirtschaftlichen oder lebensmitteltechnischen Vergleichsprodukten auf dem Markt. Den größten Einfluss auf die Produktgestehungskosten haben die Verbrauchsmittel; um 50 % reduzierte Kosten (oder Mengen) für NaOH oder HCl könnten die Produktgestehungskosten je um ca.  $4,6\text{ € kg}^{-1}$  senken.

Eine Reduktion der größten genannten Kostenpositionen könnte technisch durch den Verzicht auf die Trocknungsschritte, eine niedrigere Hydrolysetemperatur oder eine alternative P-Rückgewinnung im letzten Prozessschritt umgesetzt werden. Wenn statt der klassischen Fällung eine elektrochemische Fällung durchgeführt wird, entfällt der Bedarf an Natronlauge, der Strombedarf dagegen wird leicht erhöht; insgesamt können die Produktgestehungskosten so um ca. 30 % gesenkt werden. Auch ein Verzicht auf die beiden Trocknungsschritte resultiert in einer signifikanten Senkung der Produktgestehungskosten um 10 %. Ohne eine Trocknung müsste sowohl die Kleie nass verfüttert werden als auch das Magnesiumphosphat in flüssigem Zustand ausgebracht werden; beides wäre praktisch denkbar. Die zwei Prozessvariationen könnten kombiniert angewendet werden, um Produktgestehungskosten von  $22,7\text{ € kg}^{-1}$  zu erzielen. Eine Reduktion der Hydrolysetemperatur sorgt durch die erhöhte Verweilzeit dagegen zu etwa gleichbleibenden Produktgestehungskosten.

## 6.2 Einordnung in ein nachhaltiges P-Management

Ausgehend von dem unmittelbaren Ziel der dargestellten Arbeit, der Wertschöpfung des P-Gehalts in der Roggenkleie, lässt sich dieses in den Kontext eines Sektor-übergreifenden nachhaltigen P-Managements einordnen und entsprechende Maßnahmen ableiten. Wie eingangs in der P-Bilanz gezeigt, bedingt insbesondere der landwirtschaftliche Bereich einen großen Teil der P-Verluste im System, sodass der entwickelte Prozess einen wesentlichen Hebel zur Erhaltung wertvoller P-Ressourcen im Kreislauf bietet.

In Deutschland steht in Form von Futtermitteln ein P-Aufkommen von etwa 170 bis 300 kt<sub>P</sub> a<sup>-1</sup> zur Verfügung. Ein Großteil davon (ca. 50 bis 75 %) wird mit der Gülle ausgeschieden und verbleibt ungenutzt [192]. Ausgehend von der P-Ausbeute über den entwickelten Gesamtprozess lässt sich hochskalieren, dass für Roggenkleie als Substrat in Deutschland 600 t P als Phosphat-Salz zurückgewonnen werden könnten. Zusätzlich zur Einsparung mineralischer Ressourcen könnten P-Ausschwemmungen in die Umwelt damit deutlich gesenkt und so ein entscheidender Beitrag zur Steigerung der Wasserqualität in Deutschland geleistet werden.

Wird der Prozess nun auf alle als Futtermittel anfallenden Getreidekleien erweitert, kann die Gesamtmenge an rückgewonnenem P noch deutlich gesteigert werden. Es ergäbe sich bei einer zusätzlichen Nutzung von 75 % des P aus allen als Futtermittel genutzten Getreidekleien (und unter gleichbleibenden Annahmen) ein Potential von über 11 000 t a<sup>-1</sup> rückgewinnbarem P; dies entspricht ca. 9 % der aktuellen Einfuhren an P in Deutschland [45].

Neben Getreide-basierten Futtermitteln finden auch andere P-reiche Rohstoffe (z. B. Raps- oder Sojaschrot) Anwendung [161], sodass eine Rückgewinnung von P aus allen Futtermitteln beinahe die gesamte Menge der deutschen Importe an mineralischem P decken könnte. Damit bietet die Idee des Prozesses durchaus die Möglichkeit noch deutlich breiter angewendet und ggf. auf andere Sektoren ausgeweitet zu werden.

Zusätzlich zur Nutzung von P aus Futtermitteln gibt es weitere Möglichkeiten den P-Kreislauf zu schließen. Die nächstgrößeren P-Senken in Deutschland stellen Verluste durch Schlachtabfälle und die Akkumulation in Klärschlamm dar. Für beide Ströme gibt es Forschungsansätze und auch großtechnisch umgesetzte Vorhaben zur gezielten P-Rückgewinnung. Aufgrund hygienischer Limitierungen ist rückgewonnenes P aus beiden Quellen hauptsächlich für technische Zwecke oder die Düngung zugelassen und nicht als Nutztierfutter [6, 193]. Da der Düngemittelbereich den größten Markt für P in Deutschland darstellt, könnten die aus hygienisch bedenklichen Quellen zurückgewonnenen P-Mengen vollständig zur Düngung verwendet werden. Die anschließende Rückgewinnung des ungenutzten P aus den Pflanzenmaterialien (z. B. durch den hier gezeigten Prozess) kann dann wieder in die Futter- und Lebensmittelindustrie geführt werden. Damit könnte P, nach heutigem Kenntnisstand, aus praktisch allen anfallenden Verlustströmen rückgewonnen und die Bedarfe an P im Düngemittel-, Futtermittel- und Lebensmittelmarkt in Deutschland vollständig durch rückgewonnenen P gedeckt werden.

## 7 Literatur

- [1] G. M. Filippelli, "Balancing the Global Distribution of Phosphorus With a View Toward Sustainability and Equity," *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 32, no. 6, 2018, doi: 10.1029/2018GB005923.
- [2] N. Widderich, N. Mayer, A. J. Ruff, B. Reckels, F. Lohkamp, C. Visscher, U. Schwaneberg, M. Kaltschmitt, A. Liese, and P. Bubenheim, "Conditioning of Feed Material Prior to Feeding: Approaches for a Sustainable Phosphorus Utilization," *Sustainability*, vol. 14, no. 7, 2022, doi: 10.3390/su14073998.
- [3] H.-P. Weikard and D. Seyhan, "Distribution of phosphorus resources between rich and poor countries: The effect of recycling," *Ecological Economics*, vol. 68, no. 6, 2009, doi: 10.1016/j.ecolecon.2008.11.006.
- [4] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries: Phosphate Rock*. [Online]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-phosphate.pdf> (zuletzt geprüft: 03.03.2021).
- [5] J. N. A. Lott, J. Kolasa, G. D. Batten, and L. C. Campbell, "The critical role of phosphorus in world production of cereal grains and legume seeds," *Food Sec.*, vol. 3, no. 4, 2011, doi: 10.1007/s12571-011-0144-1.
- [6] N. Mayer and M. Kaltschmitt, "Closing the phosphorus cycle: Current P balance and future prospects in Germany," *Journal of Cleaner Production*, vol. 347, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131272.
- [7] D. L. King, B. Jasthi, and J. Pettit, "Composition of Grains and Grain Products," in *Cereal Grains*, C. Wrigley, I. Batey, and D. Miskelly, Eds., 2nd ed.: Elsevier, 2017, pp. 727–750.
- [8] T. Steiner, R. Mosenthin, B. Zimmermann, R. Greiner, and S. Roth, "Distribution of phytase activity, total phosphorus and phytate phosphorus in legume seeds, cereals and cereal by-products as influenced by harvest year and cultivar," *Animal Feed Science and Technology*, vol. 133, 3-4, 2007, doi: 10.1016/j.anifeedsci.2006.04.007.
- [9] S. Kratz, J. Schick, R. Shwiekh, and E. Schnug, "Estimation of the potential of renewable P rich raw materials in Germany for substitution of P fertilizers (originally written in German: Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland zur Substitution rohphosphathaltiger Düngemittel)," (in de), *Journal für Kulturpflanzen*, vol. 66, no. 8, 2014, doi: 10.5073/JFK.2014.08.01.
- [10] W. A. Wurtsbaugh, H. W. Paerl, and W. K. Dodds, "Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum," *WIREs Water*, vol. 6, no. 5, 2019, doi: 10.1002/wat2.1373.
- [11] K. C. Ruttenberg, "The Global Phosphorus Cycle," in *Treatise on Geochemistry*, H. D. Holland and K. K. Turekian, Eds., 2014.
- [12] D. Glindemann, M. Edwards, and O. Schrems, "Phosphine and methylphosphine production by simulated lightning—a study for the volatile phosphorus cycle and cloud formation in the earth atmosphere," *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 39, 2004, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.09.002.

- [13] G. M. Filippelli, "The Global Phosphorus Cycle," *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 48, no. 1, 2002, doi: 10.2138/rmg.2002.48.10.
- [14] G. M. Filippelli, "Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: the deep time perspective," *Chemosphere*, vol. 84, no. 6, 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.019.
- [15] V. Smil, "Phosphorus in the Environment: Natural Flows and Human Interferences," *Annual Review of Environment and Resources*, no. 25, 2000, doi: 10.1146/annurev.energy.25.1.53.
- [16] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *Phosphat: Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit*. [Online].[https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Zusammenarbeit/TechnZusammenarbeit/Politikberatung\\_SV\\_MER/Downloads/phosphat.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Zusammenarbeit/TechnZusammenarbeit/Politikberatung_SV_MER/Downloads/phosphat.pdf?__blob=publicationFile&v=4) (zuletzt geprüft: 03.03.2021).
- [17] Frossard, E, Brossard, Michel, Hedley, M. J, Metherell, and A, "Reactions controlling the cycling of P in soils," in *Phosphorus in the Global Environment*, H. Tiessen, Ed., 1995.
- [18] S. Janczura, *Phosphor in Norwegen*. [Online].<https://www.vdi.de/news/detail/fund-ist-eine-gute-nachricht-fuer-die-welternahrung> (zuletzt geprüft: 17.11.2023).
- [19] R. Gilmour, *Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics*. CRC Press, 2014.
- [20] K. Christen, "Closing the phosphorus loop," *Environmental science & technology*, vol. 41, no. 7, 2007, doi: 10.1021/es072507g.
- [21] Bettina Holsten, Matthias Pfannerstill, Michael Trepel, "Phosphor in der Landschaft: Management eines begrenzt verfügbaren Nährstoffes," 2016.
- [22] K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, and S. A. Parsons, "Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 6, 2009, doi: 10.1080/10643380701640573.
- [23] D. L. Jones and E. Oburger, "Solubilization of Phosphorus by Soil Microorganisms," in *Soil Biology, Phosphorus in Action*, A. Varma, E. Bünemann, A. Oberson, and E. Frossard, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 169–198.
- [24] E. K. Bünemann, "Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus – A review," *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 89, 2015, doi: 10.1016/j.soilbio.2015.06.026.
- [25] J. K. Syers, A. E. Johnston, and D. Curtin, *Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use: Reconciling changing concepts of soil phosphorus behaviour with agronomic information*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2008.
- [26] W. Plaxton and H. Lambers, Eds., *Annual Plant Reviews Volume 48: Phosphorus Metabolism in Plants*. Wiley-Blackwell, 2015.
- [27] R. S. Meena, Ed., *Nutrient Dynamics for Sustainable Crop Production*. Springer Singapore, 2020.
- [28] D. Schachtman, R. J. Reid, and S. M. Ayling, "Phosphorus Uptake by Plants: From Soil to Cell," *Plant physiology*, vol. 2, no. 116, 1998, doi: 10.1104/pp.116.2.447.

- [29] J. Shen, L. Yuan, J. Zhang, H. Li, Z. Bai, X. Chen, W. Zhang, and F. Zhang, "Phosphorus dynamics: from soil to plant," *Plant physiology*, vol. 156, no. 3, 2011, doi: 10.1104/pp.111.175232.
- [30] H. Lambers, "Phosphorus Acquisition and Utilization in Plants," *Annual review of plant biology*, vol. 73, 2022, doi: 10.1146/annurev-arplant-102720-125738.
- [31] Y. Chen, J. Chen, Z. Luo, K. Ma, and X. Chen, "Synchronous fluorescence analysis of phytate in food," *Microchim Acta*, vol. 164, 1-2, 2009, doi: 10.1007/s00604-008-0026-1.
- [32] C. J. Vorland, E. R. Stremke, R. N. Moorthi, and K. M. Hill Gallant, "Effects of Excessive Dietary Phosphorus Intake on Bone Health," *Current osteoporosis reports*, vol. 15, no. 5, 2017, doi: 10.1007/s11914-017-0398-4.
- [33] T. Nagata, H. Lööorz, J. M. Widholm, A. L. Kriz, and B. A. Larkins, Eds., *Biotechnology in Agriculture and Forestry: Molecular Genetic Approaches to Maize Improvement*, 1st ed. s.l.: Springer-Verlag, 2009.
- [34] E. Humer and Q. Zebeli, "Phytate in feed ingredients and potentials for improving the utilization of phosphorus in ruminant nutrition," *Animal Feed Science and Technology*, vol. 209, 2015, doi: 10.1016/j.anifeedsci.2015.07.028.
- [35] J. Anawati and G. Azimi, "Recovery and separation of phosphorus as dicalcium phosphate dihydrate for fertilizer and livestock feed additive production from a low-grade phosphate ore," *RSC advances*, vol. 10, no. 63, 2020, doi: 10.1039/d0ra07210a.
- [36] E. L. T. Chung, M. H. Kamalludin, F. F. A. Jesse, M. F. H. Reduan, L. W. Ling, N. M. Mahzan, N. N. M. M. A. Henipah, T. C. Loh, and Z. Idrus, "Health performance and blood profile changes in commercial broilers supplemented with dietary monocalcium phosphate," *Comp Clin Pathol*, vol. 29, no. 2, 2020, doi: 10.1007/s00580-019-03085-9.
- [37] G. Fishwick, "Utilisation of the phosphorus and magnesium in some calcium and magnesium phosphates by growing sheep," *New Zealand Journal of Agricultural Research*, vol. 21, no. 4, 1978, doi: 10.1080/00288233.1978.10427452.
- [38] M. Buffler and W. Windisch, Eds., *Tagungsband "Phosphor - Bedarf decken, Überschuss vermeiden"*, 2017.
- [39] R. W. Scholz, A. E. Ulrich, M. Eilittä, and A. Roy, "Sustainable use of phosphorus: a finite resource," *Science of the total environment*, 461-462, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.043.
- [40] E. Koohsaryan, M. Anbia, and M. Maghsoodlu, "Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104287.
- [41] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, "A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory," *J. Chem. Educ.*, vol. 88, no. 6, 2011, doi: 10.1021/ed100182h.
- [42] P. Ziegler, *Zusatzstoffe nach ihren E-Nummern*. [Online].[https://peter-ziegler.eu/pdf/liste\\_zusatzstoffe.pdf](https://peter-ziegler.eu/pdf/liste_zusatzstoffe.pdf) (zuletzt geprüft: 30.03.2023).
- [43] E. Graf, "Applications of phytic acid," *JAOCS*, vol. 60, no. 11, 1983, doi: 10.1007/BF02901539.

- [44] L. Li, Z. Chen, J. Lu, M. Wei, Y. Huang, and P. Jiang, "Combustion Behavior and Thermal Degradation Properties of Wood Impregnated with Intumescent Biomass Flame Retardants: Phytic Acid, Hydrolyzed Collagen, and Glycerol," *ACS omega*, vol. 6, no. 5, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c05778.
- [45] Umweltbundesamt, "Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung," 2019. Accessed: Dec. 5 2023. [Online]. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/oekobilanzieller-vergleich-der-p-rueckgewinnung-aus>
- [46] A. R. Jupp, S. Beijer, G. C. Narain, W. Schipper, and J. C. Sootweg, "Phosphorus recovery and recycling - closing the loop," *Chemical Society reviews*, vol. 50, no. 1, 2021, doi: 10.1039/D0CS01150A.
- [47] *Klärschlammverordnung: AbfklärV*, 2017.
- [48] K. Wallmann, "Phosphorus imbalance in the global ocean?," *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 24, no. 4, 2010, doi: 10.1029/2009GB003643.
- [49] G. N. Baturin, "Phosphorus Cycle in the Ocean," *Lithology and Mineral Resources*, vol. 38, no. 2, 2003, doi: 10.1023/A:1023499908601.
- [50] A. Paytan and K. McLaughlin, "The oceanic phosphorus cycle," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 2, 2007, doi: 10.1021/cr0503613.
- [51] B. A. Whitton, S. L. J. Grainger, G. R. W. Hawley, "Cell-bound and extracellular phosphatase activities of cyanobacterial isolates," *Microb Ecol.*, vol. 21, no. 1, 1991, doi: 10.1007/BF02539146.
- [52] S. Sengupta and A. Pandit, "Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer," *Water research*, vol. 45, no. 11, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.03.044.
- [53] K. R. Mackey, B. van Mooy, B. J. Cade-Menun, and A. Paytan, "Phosphorus Dynamics in the Environment," in *Reference Module in Life Sciences*. Elsevier, 2019.
- [54] C. Buendía, A. Kleidon, and A. Porporato, "The role of tectonic uplift, climate, and vegetation in the long-term terrestrial phosphorous cycle," *Biogeosciences*, vol. 7, no. 6, 2010, doi: 10.5194/bg-7-2025-2010.
- [55] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Vieweg, 2016.
- [56] B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen trennverfahren: Trennung von Gas-, dampfund Flüssigkeitsgemischen*, 2nd ed. Munich, Germany: Oldenbourg Verlag, 2012.
- [57] Q.-W. Zhang, L.-G. Lin, and W.-C. Ye, "Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review," *Chinese medicine*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s13020-018-0177-x.
- [58] C. H. Geow, M. C. Tan, S. P. Yeap, and N. L. Chin, "A Review on Extraction Techniques and Its Future Applications in Industry," *European Journal of Lipid Science and Technology*, no. 123, 2021, doi: 10.1002/ejlt.202000302.

- [59] K. Blaabjerg, J. Hansen-Møller, and H. D. Poulsen, "High-performance ion chromatography method for separation and quantification of inositol phosphates in diets and digesta," *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, vol. 878, 3-4, 2010, doi: 10.1016/j.jchromb.2009.11.046.
- [60] A.-S. Sandberg and R. Ahderinne, "HPLC Method for Determination of inositol Tri-, Tetra-, Penta-, and Hexaphosphates in Foods and Intestinal Contents," *Journal of food science*, vol. 51, no. 3, 1986.
- [61] R. A. McCance and E. M. Widdowson, "Phytin in Human Nutrition," *Biochem. J.*, vol. 29, 1935, doi: 10.1042/bj0292694.
- [62] M. Latta and M. Eskin, "A simple and rapid colorimetric method for phytate determination," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 28, no. 6, 1980, doi: 10.1021/jf60232a049.
- [63] B. Fretzdorff, "Phytinsäure in Weizenkleien und Weizenkeimen. Möglichkeiten zur Entfernung der Phytinsäure," *Z Lebensm Unters Forsch*, vol. 189, no. 2, 1989, doi: 10.1007/BF01332941.
- [64] N. Saad, N. M. Esa, H. Ithnin, and N. H. Shafie, "Optimization of optimum condition for phytic acid extraction from rice bran," *African Journal of Plant Science*, vol. 5, no. 3, 2011, doi: 10.1007/s13197-011-0521-y.
- [65] Y. W. Han, "Removal of phytic acid from soybean and cottonseed meals," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 36, no. 6, 1988, doi: 10.1021/jf00084a014.
- [66] F. Hasan, A. A. Shah, and A. Hameed, "Industrial applications of microbial lipases," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 39, no. 2, 2006, doi: 10.1016/j.enzmictec.2005.10.016.
- [67] A. Sundarram, T. Pandurangappa, and K. Murthy, "α-Amylase Production and Applications: A Review," *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, vol. 2, no. 4, 2014, doi: 10.12691/jaem-2-4-10.
- [68] N. Bhardwaj, B. Kumar, K. Agrawal, and P. Verma, "Current perspective on production and applications of microbial cellulases: a review," *Bioresour. Bioprocess.*, vol. 8, no. 1, 2021, doi: 10.1186/s40643-021-00447-6.
- [69] E. L. Wheeler and R. E. Ferrel, "A Method for Phytic Acid Determination in Wheat and Wheat Fractions," *Cereal Chemistry*, vol. 48, 1971.
- [70] W. Haug and H.-J. Lantzsch, "Sensitive method for the rapid determination of phytate in cereals and cereal products," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 34, no. 12, 1983, doi: 10.1002/jsfa.2740341217.
- [71] Megazyme Ltd., "Phytic acid (phytate)/total phosphorus: Assay Procedure," 2017.
- [72] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch Für Chemiker Und Verfahreningenieure*, 2nd ed. Dordrecht: Springer, 2009.
- [73] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*, 9th ed. Berlin: Springer, 2021.
- [74] A. A. McConnell, M. A. Eastwood, and W. D. Mitchell, "Physical characteristics of vegetable foodstuffs that could influence bowel function," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 25, no. 12, 1974, doi: 10.1002/jsfa.2740251205.

- [75] Association of Official Agricultural Chemists, Ed., "AOAC Official Method 995.11: Phosphorus (Total) in Foods,"
- [76] Deutsches Institut für Normung, "Erdarbeiten – Chemische Prüfverfahren: Teil 1: Bestimmung des Glühverlusts; Deutsche Fassung EN 17685-1," 2023.
- [77] Deutsches Institut für Normung, "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat; Deutsche Fassung DIN EN ISO 6878," 2004.
- [78] VDLUFA, Ed., *Methoden der landwirtschaftlichen Forschungs-und Untersuchungsanstalt: Biochemische Untersuchung von Futtermitteln. Methodenbuch III.* (einschließlich der achten Ergänzungen). Darmstadt, 2012.
- [79] A. Zimmermann, "Process options for the recovery of a pentosan-enriched fraction from wheat-based bioethanol thin stillage," *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 10, no. 59, 2023, doi: 10.1186/s40643-023-00679-8.
- [80] Hach Lange GmbH, *LCK595 Ammonium*. [Online].<https://de.hach.com/ammonium-kuvetten-test-0-5-5-0-mg-l-nh-n-25-bestimmungen/product-downloads?id=59049798707> (zuletzt geprüft: 23.11.2023).
- [81] A. Lamp, M. Kaltschmitt, and O. Lüdtker, "Improved HPLC-method for estimation and correction of amino acid losses during hydrolysis of unknown samples," *Analytical biochemistry*, vol. 543, 2018, doi: 10.1016/j.ab.2017.12.009.
- [82] G. A. Agbor, J. A. Vinson, and P. E. Donnelly, "Folin-Ciocalteu Reagent for Polyphenolic Assay," *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics*, vol. 3, no. 8, 2014, doi: 10.19070/2326-3350-1400028.
- [83] N. R. Reddy and S. K. Sathe, Eds., *Food phytates*. Boca Raton FL: CRC Press, 2002.
- [84] J. V. Jacobsen, "The structure and composition of aleurone grains in the barley aleurone layer," 1971.
- [85] E. Li, S. Dhital, and J. Hasjim, "Effects of grain milling on starch structures and flour/starch properties," *Starch/Stärke*, vol. 66, 2014, doi: 10.1002/star.201200224.
- [86] S. E. Scheuermann, H.-J. Lantsch, and K. H. Menke, "In vitro und in vivo Untersuchungen zur Hydrolyse von Phytat: I. Löslichkeit von Phytat," *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.*, vol. 60, 1988.
- [87] C. Wenk, "Recent Advances in Animal Feed Additives such as Metabolic Modifiers, Antimicrobial Agents, Prebiotics, Enzymes and Highly Available Minerals," *Asian-Aus. J. Anim. Sci.*, vol. 13, no. 1, 2000, doi: 10.5713/ajas.2000.86.
- [88] F. X. Roth and M. Kirchgessner, "Organic acids as feed additives for young pigs: Nutritional and gastrointestinal effects," *Journal of Animal and Feed Sciences*, vol. 7, 1998, doi: 10.22358/jafs/69953/1998.
- [89] World Health Organisation, Ed., "Protein and amino acid requirements in human nutrition," 2002.
- [90] I. Dreyer and N. Uozumi, "Potassium channels in plant cells," *The FEBS journal*, vol. 278, no. 22, 2011, doi: 10.1111/j.1742-4658.2011.08371.x.

- [91] T. Moision, A. Damerau, A.-M. Lampi, R. Partanen, P. Forssell, and V. Piironen, "Effect of extrusion processing on lipid stability of rye bran," *Eur Food Res Technol*, vol. 241, no. 1, 2015, doi: 10.1007/s00217-015-2433-y.
- [92] Association of Official Agricultural Chemists, Ed., "AOAC Official Method 996.06: Fat (Total, Saturated, and Unsaturated) in Foods,"
- [93] A. Rakha, P. Åman, and R. Andersson, "Characterisation of dietary fibre components in rye products," *Food Chemistry*, vol. 119, no. 3, 2010, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.09.090.
- [94] E. Nordlund, K. Katina, A.-M. Aura, and K. Poutanen, "Changes in bran structure by bio-processing with enzymes and yeast modifies the in vitro digestibility and fermentability of bran protein and dietary fibre complex," *Journal of Cereal Science*, vol. 58, no. 1, 2013, doi: 10.1016/j.jcs.2013.05.006.
- [95] A. Zimmermann, C. Visscher, and M. Kaltschmitt, "Plant-based fructans for increased animal welfare: provision processes and remaining challenges," *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 13, no. 4, 2023, doi: 10.1007/s13399-021-01473-2.
- [96] C. J. Rebello, C. E. O'Neil, and F. L. Greenway, "Dietary fiber and satiety: the effects of oats on satiety," *Nutrition Reviews*, vol. 74, no. 2, 2016, doi: 10.1093/nutrit/nuv063.
- [97] S. V. Gomand, T. Verwimp, H. Goesart, and J. A. Delcour, "Structural and physicochemical characterisation of rye starch," *Carbohydrate research*, vol. 346, no. 17, 2011, doi: 10.1016/j.carres.2011.09.024.
- [98] L. Stevenson, F. Philipps, K. O'Sullivan, and J. Walton, "Wheat bran: its composition and benefits to health, a European perspective," *International Journal of Food Science and Nutrition*, vol. 63, no. 8, 2012, doi: 10.3109/09637486.2012.687366.
- [99] R. Németh and S. Tömösközi, "Rye: Current state and future trends in research and applications," *Acta Alimentaria*, vol. 50, no. 4, 2021, doi: 10.1556/066.2021.00162.
- [100] T. B. Osborne and I. F. Harris, "The Chemistry of the Protein Bodies of the Wheat Kernel - Part II: Preparation of the Proteins in Quantity for Hydrolysis," *American Physiological Society Journal*, vol. 17, no. 3, 1906, doi: 10.1152/ajplegacy.1906.17.3.223.
- [101] S. I. Martins, W. M. Jongen, and M. A. van Boekel, "A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 11, 2001, doi: 10.1016/S0924-2244(01)00022-X.
- [102] H. Sagunski and B. Heinzow, "Richtwerte für 2-Furaldehyd in der Innenraumluft: Mitteilung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumluft-hygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden," 4, 2011. Accessed: Jul. 11 2023.
- [103] B. R. Albuquerque, S. A. Heleno, M. B. P. P. Oliveira, L. Barros, and I. C. F. R. Ferreira, "Phenolic compounds: current industrial applications, limitations and future challenges," *Food & function*, vol. 12, no. 1, 2021, doi: 10.1039/d0fo02324h.
- [104] M. Y. Darensbourg and R. E. Dickerson, *Prinzipien der Chemie*, 2nd ed. Berlin: De Gruyter, 1988.
- [105] A. F. Holleman and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed. Berlin: De Gruyter, 2007.

- [106] W. P. F. Barber, "Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review," *Water research*, vol. 104, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.07.069.
- [107] F. Tur, E. Tur, I. Lenthalic, P. Mendoza, M. Encabo, B. Isern, F. Grases, C. Maraschiello, and J. Perelló, "Validation of an LC-MS bioanalytical method for quantification of phytate levels in rat, dog and human plasma," *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, vol. 928, 2013, doi: 10.1016/j.jchromb.2013.03.023.
- [108] R. J. Ouellette and J. D. Rawn, "Carboxylic Acid Derivatives," in *Organic Chemistry*. Elsevier, 2014, pp. 699–745.
- [109] N. Mayer, N. Widderich, M. Scherzinger, P. Bubenheim, and M. Kaltschmitt, "Comparison of Phosphorus and Phytase Activity Distribution in Wheat, Rye, Barley and Oats and Their Impact on a Potential Phytate Separation," *Food Bioprocess Technol*, vol. 16, no. 5, 2023, doi: 10.1007/s11947-022-02981-3.
- [110] R. K. Gupta, S. S. Gangoliya, and N. K. Singh, "Reduction of phytic acid and enhancement of bioavailable micronutrients in food grains," *Journal of food science and technology*, vol. 52, no. 2, 2015, doi: 10.1007/s13197-013-0978-y.
- [111] E.-L. Bergman, K. Fredlund, P. Reinikainen, and A.-S. Sandberg, "Hydrothermal Processing of Barley (cv. Blenheim): Optimisation of Phytate Degradation and Increase of Free -inositol," *Journal of Cereal Science*, vol. 29, no. 3, 1999, doi: 10.1006/jcrs.1999.0239.
- [112] E.-L. Bergman, K. Autio, and A.-S. Sandberg, "Optimal Conditions for Phytate Degradation, Estimation of Phytase Activity, and Localization of Phytate in Barley (Cv. Blenheim)," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 48, no. 10, 2000, doi: 10.1021/jf000525a.
- [113] J. G. March, F. Grases, and A. Salvador, "Hydrolysis of Phytic Acid by Microwave Treatment: Application to Phytic Acid Analysis in Pharmaceutical Preparations," *Microchemical Journal*, vol. 59, no. 3, 1998, doi: 10.1006/mchj.1998.1604.
- [114] M. Schrader, *Prinzipien und Anwendungen der Physikalischen Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [115] G. Emig and E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, 6th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.
- [116] M. A. van Boekel, "Kinetic aspects of the Maillard reaction: a critical review," *Molecular nutrition & food research*, vol. 45, no. 3, 2001, doi: 10.1002/1521-3803(20010601)45:3<150::AID-FOOD150>3.0.CO;2-9.
- [117] G. Kemmer and S. Keller, "Nonlinear least-squares data fitting in Excel spreadsheets," *Nature protocols*, vol. 5, no. 2, 2010, doi: 10.1038/nprot.2009.182.
- [118] U. Konietzny and R. Greiner, "Molecular and catalytic properties of phytate-degrading enzymes (phytases)," *Int J Food Sci Tech*, vol. 37, no. 7, 2002, doi: 10.1046/j.1365-2621.2002.00617.x.
- [119] A. L. Doolette and R. J. Smernik, "Facile decomposition of phytate in the solid-state: Kinetics and decomposition pathways," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 193, no. 3, 2018, doi: 10.1080/10426507.2017.1416614.

- [120] A. L. M. Daneluti and J. d. R. Matos, "Study of thermal behavior of phytic acid," *Braz. J. Pharm. Sci.*, vol. 49, no. 2, 2013, doi: 10.1590/S1984-82502013000200009.
- [121] J. B. Vincent, M. W. Crowder, and B. A. Averill, "Hydrolysis of phosphate monoesters: a biological problem with multiple chemical solutions," *Trends in Biochemical Sciences*, no. 17, 1992, doi: 10.1016/0968-0004(92)90246-6.
- [122] B. L. Turner, M. J. Papházy, P. M. Haygarth, and I. D. McKelvie, "Inositol phosphates in the environment," *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B*, vol. 357, no. 1420, 2002, doi: 10.1098/rstb.2001.0837.
- [123] P. W. Arnold, "Paper ionophoresis of inositol phosphates, with a note on the acid hydrolysates of phytic acid," *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 19, 1956, doi: 10.1016/0006-3002(56)90483-8.
- [124] T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *The Chemical Society of Japan*, vol. 38, no. 11, 1965, doi: 10.1246/bcsj.38.1881.
- [125] A. Díaz-Ortiz, Prieto P., and A. de La Hoz, "A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis," *Chem. Rec.*, vol. 19, 2019, doi: 10.1002/tcr.201800059.
- [126] A. Stadler and A. Härter, "Reaktoren für spezielle technisch-chemische Prozesse: Mikrowellenreaktoren," in *Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik*, W. Reschetilowski, Ed., Berlin: Springer Spektrum, 2020.
- [127] Joachim Strähle and Eberhard Schweda, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Stuttgart: S. Hirzel, 2006.
- [128] J. D. Doyle and S. A. Parsons, "Struvite formation, control and recovery," *Water research*, vol. 36, no. 16, 2002, doi: 10.1016/s0043-1354(02)00126-4.
- [129] A. Mersmann, Ed., *Crystallization Technology Handbook*: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [130] D. Frank, "Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Fällung von Kalium-Magnesium-Phosphat," Dissertation, Universität Stuttgart, 2013.
- [131] K. Labgairi, A. Borji, M. Kaddami, and A. Jourani, "Kinetic Study of Calcium Phosphate Precipitation in the System  $H_3PO_4$ - $Ca(OH)_2$ - $H_2O$  at  $30^\circ C$ ," *International Journal of Chemical Engineering*, 2020, doi: 10.1155/2020/2893298.
- [132] G. K. Morse, S. W. Brett, J. A. Guy, and J. N. Lester, "Review: Phosphorus removal and recovery technologies," *The Science of the total environment*, vol. 212, 1998, doi: 10.1016/S0048-9697(97)00332-X.
- [133] Y. Jaffer, T. A. Clark, P. Pearce, and S. A. Parsons, "Potential phosphorus recovery by struvite formation," *Water research*, vol. 36, no. 7, 2002, doi: 10.1016/s0043-1354(01)00391-8.
- [134] M. S. Rahaman, N. Ellis, and D. S. Mavinic, "Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 57, no. 5, 2008, doi: 10.2166/wst.2008.022.

- [135] R. Kumar and P. Pal, "Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review," *Environmental science and pollution research international*, vol. 22, no. 22, 2015, doi: 10.1007/s11356-015-5450-2.
- [136] Deutsche Phosphor-Plattform, *Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung auf der Kläranlage: Stuttgarter Verfahren +*. [Online].[https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewiXIYXor\\_CAAxVSX\\_ED-Hdd7C5MQFnoECBEQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.deutsche-phosphor-plattform.de%2Fdocument%2Fverfahrenskennblatt-stuttgarter-verfahren%2F&usg=AOvVaw3syBJYpLIEeT6Luk5Lgg7z&opi=89978449](https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewiXIYXor_CAAxVSX_ED-Hdd7C5MQFnoECBEQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.deutsche-phosphor-plattform.de%2Fdocument%2Fverfahrenskennblatt-stuttgarter-verfahren%2F&usg=AOvVaw3syBJYpLIEeT6Luk5Lgg7z&opi=89978449) (zuletzt geprüft: 22.08.2023).
- [137] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. van der Bruggen, W. Verstraete, K. Raebaey, and B. Meesschaert, "Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 4, 2015, doi: 10.1080/10643389.2013.866531.
- [138] P. Wilfert, P. S. Kumar, L. Korving, G.-J. Witkamp, and M. C. M. van Loosdrecht, "The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review," *Environmental science & technology*, vol. 49, no. 16, 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b00150.
- [139] J. Pinnekamp, "Stand der Phosphorelimination bei der Abwasserreinigung in NRW sowie Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung," May. 2007.
- [140] O. F. Schoumans, F. Bouraoui, C. Kabbe, O. Oenema, and K. C. van Dijk, "Phosphorus management in Europe in a changing world," *Ambio*, 44 Suppl 2, 2015, doi: 10.1007/s13280-014-0613-9.
- [141] C. Schaum, Ed., *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future: Removal and Recovery from Wastewater*. IWA Publishing, 2018.
- [142] K. Zhou, C. Remy, C. Kabbe, and M. Barjenbruch, "Comparative environmental life cycle assessment of phosphorus recovery with different generations of the AirPrex® systems," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 5, 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1881-x.
- [143] W. Hemming and W. Wagner, *Verfahrenstechnik*, 11th ed.: Vogel Buchverlag (Kamprath-Reihe), 2011.
- [144] S. Ragaee, E. M. Abdel-Aal, M. Noaman, "Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use," *Food Chemistry*, vol. 98, no. 1, 2006, doi: 10.1016/j.foodchem.2005.04.039.
- [145] R. T. Whittenberger, "Silicon Absorption by Rye and Sunflower," *American Journal of Botany*, vol. 32, no. 9, 1945, doi: 10.1002/j.1537-2197.1945.tb05156.x.
- [146] Santa Cruz Biotechnology, Inc., *Magnesium phosphate dibasic trihydrate (CAS 7782-75-4): Produktdatenblatt*. [Online].<https://www.scbt.com/p/magnesium-phosphate-dibasic-trihydrate-7782-75-4> (zuletzt geprüft: 21.11.2023).
- [147] A. W. Taylor, A. W. Frazier, E. L. Gurney, and J. P. Smith, "Solubility Products of Di- and Trimagnesium Phosphates and the Dissociation of Magnesium Phosphate Solutions," *Transactions from the Faraday Society*, vol. 59, 1963, doi: 10.1039/TF9635901585.

- [148] R. M. H. Verbeeck, P. A. M. de Bruyne, F. C. M. Driessens, and F. Verbeeck, "Solubility of magnesium hydrogen phosphate trihydrate and ion-pair formation in the system magnesium hydroxide-phosphoric acid-water at 25 °C," *Inorg. Chem.*, vol. 23, 1984, doi: 10.1021/ic00181a026.
- [149] F. Tamimi, D. Le Nihouannen, D. C. Bassett, S. Ibasco, U. Gbureck, J. Knowles, A. Wright, A. Flynn, S. V. Komarova, and J. E. Barralet, "Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions," *Acta biomaterialia*, vol. 7, no. 6, 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2011.02.007.
- [150] C. González-Morales, B. Fernández, F. J. Molina, D. Naranjo-Fernández, A. Matamoros-Veloza, and M. A. Camargo-Valero, "Influence of pH and Temperature on Struvite Purity and Recovery from Anaerobic Digestate," *Sustainability*, vol. 13, no. 19, 2021, doi: 10.3390/su131910730.
- [151] Kurt N. Ohlinger, P.E., Thomas M. Young, and Edward D. Schroeder, "Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 125, 1999, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:8(730).
- [152] O. R. Alara, N. H. Abdurahman, and C. I. Ukaegbu, "Extraction of phenolic compounds: A review," *Current Research in Food Science*, vol. 4, 2021, doi: 10.1016/j.crfs.2021.03.011.
- [153] A. R. Katritzky and J. M. Lagowski, *Chemie der Heterocyclen: Theoretische Grundlagen, Darstellungsmethoden, Reaktionen*. Springer-Verlag, 1968.
- [154] *Durchführungsbestimmungen zur Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Erstellung und Vorlage von Anträgen sowie der Bewertung und Zulassung von Futtermittelzusatzstoffen: 429/2008*, 2008. Accessed: Sep. 15 2023. [Online].<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:133:0001:0065:DE:PDF>
- [155] häuselmann metall GmbH, *Chemische Beständigkeit*. [Online].[https://haeuselmann.ch/fileadmin/Template/Haeuselmann/Dateien/dokumente/datenblaetter\\_pdf/edelstahl/chemische\\_bestaendigkeit\\_8\\_05\\_inernet.pdf](https://haeuselmann.ch/fileadmin/Template/Haeuselmann/Dateien/dokumente/datenblaetter_pdf/edelstahl/chemische_bestaendigkeit_8_05_inernet.pdf) (zuletzt geprüft: 04.09.2023).
- [156] D. Dallinger, "Mikrowellen in der Organischen Synthese," *Chemie in unserer Zeit*, vol. 47, no. 6, 2013, doi: 10.1002/ciuz.201300610.
- [157] U. Grigull, Ed., *NBS/NRC Wasserdampftafeln*. Springer, 2012.
- [158] Haynes International, *HASTELLOY® B-3® alloy*. [Online].[https://www.haynesintl.com/alloys/alloy-portfolio\\_/Corrosion-resistant-Alloys/HASTELLOY-B-3-alloy/principal-features.aspx](https://www.haynesintl.com/alloys/alloy-portfolio_/Corrosion-resistant-Alloys/HASTELLOY-B-3-alloy/principal-features.aspx) (zuletzt geprüft: 05.12.2023).
- [159] G. P. Towler and R. K. Sinnott, *Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design*. Amsterdam, Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2008.
- [160] Bart Saerens, "Thermal Decomposition of Struvite," Aquafin, 2020.
- [161] Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, "Bericht zur Markt- und Versorgungslage: Futtermittel 2020," 2020.
- [162] LRT GmbH, *Schüttgüter und ihre Gewichte*. [Online].[https://www.lrtgmbh.de/index\\_html\\_files/LRT-Schuettgewichte.pdf](https://www.lrtgmbh.de/index_html_files/LRT-Schuettgewichte.pdf) (zuletzt geprüft: 09.04.2024).

- [163] H.-J. Kretzschmar and W. Wagner, "D2.1 Thermophysikalische Stoffwerte von Wasser," in *Springer Reference Technik, VDI-Wärmeatlas*, P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, and T. Wetzel, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, pp. 201–218.
- [164] Deutscher Wetterdienst, *Vieljährige Mittelwerte: 1991-2020*. [Online].[https://www.dwd.de/DE/leistungen/klimadatendeutschland/vielj\\_mittelwerte.html](https://www.dwd.de/DE/leistungen/klimadatendeutschland/vielj_mittelwerte.html) (zuletzt geprüft: 11.09.2023).
- [165] Flottweg SE, "Dekanterzentrifuge nach Getreide-Extraktion", E-Mail, Sep. 2023.
- [166] Team Edelstahl GmbH, *Datenblatt Werkstoff 1.4539 / AISI 904L*. [Online].<https://www.teamedelstahl.de/werkstoffe/1-4539/> (zuletzt geprüft: 18.09.2023).
- [167] R. Georgiev and I. Simeonov, "Determination of minimum heat insulation thickness for an experimental methane fermentor," *Agricultural Science and Technology*, vol. 2, no. 3, 2010.
- [168] M. Dolder, *Mollier h,x-Diagramm 998.6 mbar: 0 bis 200°C, 0-100 g/kg*. [Online].[www.dolder-ing.ch](http://www.dolder-ing.ch) (zuletzt geprüft: 07.09.2023).
- [169] Theilen Maschinenbau GmbH, "Preisvorstellung Bandtrockner", E-Mail, Sep. 2023.
- [170] J. J. Klemeš, Ed., *Handbook of Process Integration (PI) : minimisation of energy and water use, waste and emissions*. Cambridge, 2013.
- [171] G. Brunner, "Counter-current separations," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, no. 3, 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.022.
- [172] F. Meyer, *Tierfutter produzieren mit weniger Strom und Wärme*.
- [173] N. Rensberg, J. Daniel-Gromke, and V. Denysenko, "Wärmenutzung von Biogasanlagen," Leipzig, Dresden, DBFZ-Report, 2019. [Online].<https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-794796>
- [174] H. Dumke, "Erneuerbare Energien für Regionen: Flächenbedarfe und Flächenkonkurrenzen," Dissertation, TU Wien, Wien, 2017.
- [175] J. van Zalk and P. Behrens, "The spatial extent of renewable and non-renewable power generation: A review and meta-analysis of power densities and their application in the U.S," *Energy Policy*, vol. 123, 2018, doi: 10.1016/j.enpol.2018.08.023.
- [176] [legierungszuschlag.info](http://legierungszuschlag.info), *Legierungszuschlag für Werkstoff 1.4539*. [Online].<https://legierungszuschlag.info/wkst/4539> (zuletzt geprüft: 09.04.2024).
- [177] Jiangsu Mittel Steel Industrial Ltd., "Hastelloy B3-Edelstahl-Legierungs-Rundeisen", E-Mail, Aug. 2023.
- [178] Statista, *Monatliche Entwicklung des Wechselkurses des Euro gegenüber dem US-Dollar von März 2020 bis März 2024*. [Online].[https://de.statista.com/statistik/daten/studie/214878/umfrage/wechselkurs-des-euro-gegenueber-dem-us-dollar-monatliche-entwicklung/#:~:text=Wechselkurs%20%2D%20Euro%20gegen%20US%2DDollar%202024%20\(Monatsdurchschnittswerte\)&text=Im%20M%C3%A4rz%20des%20Jahres%202024,%2C07%20US%2DDollar%20wert.](https://de.statista.com/statistik/daten/studie/214878/umfrage/wechselkurs-des-euro-gegenueber-dem-us-dollar-monatliche-entwicklung/#:~:text=Wechselkurs%20%2D%20Euro%20gegen%20US%2DDollar%202024%20(Monatsdurchschnittswerte)&text=Im%20M%C3%A4rz%20des%20Jahres%202024,%2C07%20US%2DDollar%20wert.) (zuletzt geprüft: 09.04.2024).

- [179] L. M. Schmidt, "Wertschöpfungssteigerung aus Lignocellulosen mittels thermisch-enzymatischer Hydrolyse im Hochdruck-Festbett: Ökonomische Bewertung am Beispiel von Getreidestroh," Dissertation, Technische Universität Hamburg, Hamburg, 2018.
- [180] agrarpreise.at, *Produktenbörse Wien, Kassamarkt: Roggenkleie*. [Online].<https://www.agrarpreise.at/produktenboerse-wien-i-kassamarkt-i-roggenkleie-i-oesterreich-i-eur-t+2500+1168775> (zuletzt geprüft: 04.10.2023).
- [181] Futtermittel 24, *Weizenkleie: 25 Kilogramm*. [Online].<https://www.futtermittel-24.de/artikel/weizenkleie-1801?number=1802> (zuletzt geprüft: 04.10.2023).
- [182] Staub & Co. - Silbermann GmbH, *Chemieshop 24*. [Online].<https://www.chemieshop24.de/> (zuletzt geprüft: 04.10.2023).
- [183] Hamburg WASSER, *Tarife und Gebühren*. [Online].<https://www.hamburgwasser.de/service/preise-und-informationen/tarife-und-gebuehren#c181> (zuletzt geprüft: 04.10.2023).
- [184] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft, *BDEW - Strompreisanalyse Juli 2023*. [Online].<https://www.bdew.de/service/daten-und-grafiken/bdew-strompreisanalyse/#:~:text=Strompreis%20in%20der%20Industrie,24%2C96%20ct%2FkWh>. (zuletzt geprüft: 04.10.2023).
- [185] C. Herbes, V. Halbherr, and L. Braun, "Preise für die Abgabe von Wärme aus Biogasanlagen an Dritte," *Agrar-Steuern*, 2018.
- [186] Bloomberg, Green Markets, and World Bank, *Durchschnittlicher Preis für Phosphat weltweit von Januar 2014 bis Juni 2024*. [Online].<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/668315/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-phosphat-weltweit-monatlich/> (zuletzt geprüft: 16.07.2024).
- [187] R. Weichert, *70 Milliarden Tonnen: Was der Rekordfund von Phosphat in Norwegen bedeutet*. [Online].<https://www.stern.de/wirtschaft/reserve-fuer-50-jahre--das-bedeutet-der-rekordfund-von-phosphat-in-norwegen-33629530.html> (zuletzt geprüft: 04.10.2023).
- [188] Y. Wang, P. Kuntke, M. Saakes, R. D. van der Weijden, C. Buisman, and Y. Lei, "Electrochemically mediated precipitation of phosphate minerals for phosphorus recovery: Progress and perspective," *Water research*, vol. 209, 2022, doi: 10.1016/j.watres.2021.117891.
- [189] Y. Lei, B. Song, R. D. van der Weijden, M. Saakes, and C. J. N. Buisman, "Electrochemical Induced Calcium Phosphate Precipitation: Importance of Local pH," *Environmental science & technology*, vol. 51, no. 19, 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b03909.
- [190] Fraunhofer IGB, *ePHOS - Elektrochemisches Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor*. [Online].<https://www.igb.fraunhofer.de/de/forschung/wertstoffrueckgewinnung-naehrstoffe-metalle-biogas/rueckgewinnung-von-phosphor.html> (zuletzt geprüft: 02.10.2023).
- [191] Rick Stock, J. M. Lewis, Terry J. Klopfenstein, and C. T. Milton, "Review of New Information on the Use of Wet and Dry Milling Feed By-Products in Feedlot Diets," *Proceedings of the American Society of Animal Science*, 1999, doi: 10.2527/JAS2000.77E-SUPPL1W.

- [192] K. R. Herrmann, A. J. Ruff, and U. Schwaneberg, "Phytase-Based Phosphorus Recovery Process for 20 Distinct Press Cakes," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, no. 9, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b07433.
- [193] B. B. Adhikari, M. Chae, and D. C. Bressler, "Utilization of Slaughterhouse Waste in Value-Added Applications: Recent Advances in the Development of Wood Adhesives," *Polymers*, vol. 10, no. 2, 2018, doi: 10.3390/polym10020176.