

Bioleaching von Schwermetallen aus Aschen und Schlacken mit gleichzeitiger Rückgewinnung von Phosphat

Wolfgang Dott, Maxime Dossin, Birgit Lewandowski und Petra Schacht

1.	Bioleaching von Schwermetallen	556
2.	Biologische Phosphatanreicherung	556
3.	Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphatrückgewinnung.....	559
4.	Zusammenfassung	563
5.	Quellen	564

Die Deponierung schwermetallbelasteter Feststoffe, insbesondere Verbrennungsaschen, wird im zunehmenden Maße problematisch, da ein Einsatz der Aschen in der Landwirtschaft oder Bauindustrie oft nicht möglich ist. Das aus der Erzlaugung bekannte Bioleaching soll als alternatives Sanierungskonzept zur Schwermetallabreicherung und -festlegung in der Asche eingesetzt werden. Die Bioleachingbakterien der *Acidithiobacillus* Spezies oxidieren Metallsulfide, wodurch Metallionen in Lösung gebracht werden. Gleichzeitig produzieren die Bakterien Schwefelsäure, die säurelösliche Schwermetalle in Lösung bringt. Ursprünglich für Aschen aus der Klärschlammverbrennung konzipiert, kann dieses Behandlungsverfahren auf andere kontaminierte Feststoffe übertragen werden. Dabei liegt der Fokus auf den Möglichkeiten der Schwermetallabreicherung sowie der Festlegung der Schwermetalle, um einen Eintrag in das Grundwasser zu verhindern. Neben der Schwermetallfestlegung kann in diesem kombinierten *P-bac* Verfahren, das patentrechtlich geschützt ist, die Rückgewinnung von Phosphor erreicht werden.

Phosphat gehört zu den nicht substituierbaren Stoffen, dessen Vorrat weltweit begrenzt ist. Es ist in marin-sedimentären Lagerstätten (etwa 90 % der Vorräte) und in magmatischen Gesteinen (etwa 10 %) zu finden [1]. Die marin-sedimentären Vorkommen liegen z.B. in Nordafrika (Tunesien und Marokko), im Vorderen Orient und im südlichen Teil der USA. Die magmatischen Lagerstätten befinden sich vor allem in Russland und Brasilien.

Neben der Lebensmittelindustrie ist die Landwirtschaft ein Hauptabnehmer von Phosphat in Form von phosphathaltigen Düngemitteln. In diesem Rahmen wird Phosphat verbraucht und ist nicht ohne weiteres durch andere Stoffe zu ersetzen. Zudem steigt mit der wachsenden Weltbevölkerung der Phosphatbedarf für die Ernährung. Ein verantwortungsbewusster Umgang mit dem begrenzten Rohstoff ist deshalb angezeigt und der Rückgewinnung aus Klärschlammasche kommt zunehmende Bedeutung zu.

1. Bioleaching von Schwermetallen

Das Bioleaching hat sich in den vergangenen 20 Jahren vom unkontrollierten Kupferleaching aus aufgeschütteten Halden zu einem biotechnologisch fundierten Biomining-Zweig entwickelt [2]. Mit einer Beteiligung von bis zu 25 % ist Bioleaching ein starker wirtschaftlicher Faktor für die Kupfergewinnung in Chile, Canada und den USA geworden. Die technische Anwendung des Prozesses ist die Überführung von unlöslichen Kupfer-, Zink- und Uranerzen in wasserlösliche Metallsulfate, die nach Drainage durch Einengen und Fällung dem Prozess wieder entzogen werden. Die Weiterentwicklung des kommerziellen Bioleachingverfahrens hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht.

Die Vorteile des Bioleachings gegenüber konventioneller Metallgewinnung sind:

- ökonomisches Laugen gering konzentrierter oder unreiner Erze,
- Laugung verläuft bei niedrigen Temperaturen und atmosphärischem Druck,
- Zugabe von teuren Chemikalien entfällt durch die biogene Produktion von Schwefelsäure,
- einfache Handhabung,
- keine Emission von CO₂ (wenig Energieaufwand, Mikroorganismen fixieren CO₂)

Die theoretische Grundlage des Bioleachings ist die Verwertung anorganischer Elektronendonatoren, in der Hauptsache reduzierte Schwefelverbindungen bis hin zu elementarem Schwefel, die durch schwefeloxidierende Bakterien zur Energiegewinnung herangezogen werden [3]. Bei den Bakterien handelt es sich um Acidithiobacillus-Arten, eine Gruppe gramnegativer, aerober, chemolithotropher Bakterien, die fähig sind unter Produktion von Schwefelsäure reduzierte Metallsulfide zu oxidieren und Metalle in Lösung zu bringen. Durch die biogen produzierte Schwefelsäure geht auch Phosphor in Lösung und liegt als Phosphatanion vor. Das Leaching-Potential von Acidithiobacillus beruht auf zwei Reaktionen: Der Thiosulfat Mechanismus und der Polysulfid Mechanismus [4]. Beide Reaktionen führen zu einer Freisetzung der in der Asche befindlichen Schwermetalle.

In Tabelle 1 sind die Metallgehalte verschiedener schwermetallbelasteter Feststoffe (Aschen aus Verbrennungen) vor und nach dem Leachingprozess abgebildet. Art und Höhe der Kontamination sind vergleichbar. Die Überschreitung der zulässigen Grenzwerte ist hervorgehoben. Eine gute Freisetzung von Schwermetallen ist erreicht.

2. Biologische Phosphatanreicherung

In Kläranlagen findet die Phosphatentfernung vor allem durch chemische Fällung mit Eisen- und Aluminiumsalzen statt. Dies führt zu einer Aufsalzung des gereinigten Wassers und eine Metallbelastung des anfallenden Schlammes. Um diese Effekte zu verringern, wird im zunehmenden Maße eine biologische Phosphatelimination

Tabelle 1: Metallgehalt vor (links) und nach (rechts) Bioleaching in mg/kg

Metall- gehalte Asche	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS
As	17,4	14,5	25,2	10,0	36,4	19,6	4,4	8,2	8,5	11,7	3,8	3,0	0,3	4,4
Cd	–	–	0,1	13,7	93,5	–	0,3	–	–	–	1,6	3,2	–	0,3
Cr	4.723	288	119	35	47	92	281	2.858	219	66	19	47	55	136
Cu	121	135	120	95	305	291	37	102	44	39	23	122	36	29
Pb	4,5	201,6	1,3	29,3	431,0	171,7	2,4	5,2	100,1	1,3	19,0	431,0	43,8	2,2
Ti	0,05	0,15	0,01	1,30	17,90	0,12	–	–	0,04	0,01	0,70	17,59	0,03	–
V	935,4	717,6	31,2	29,1	25,1	35,3	–	910,3	21,0	–	–	–	25,3	–
Zn	198	5.647	38	876	13.434	1.420	180	209	784	13	153	270	146	–

Fett: Überschreitung der Grenzwerte LAGA ZO/Z1.1 EOS: Elektrofenschlacke; WS: Walzschlamm; RA: Rostofenasche, ZA: Zyklon-Filterasche, EA: Elektrofilterasche, AS: Ausgefauter Schlamm; BS: kontaminierter Boden

Quelle: Dott, W.: Metalllaugung von Verbrennungsaschen. 2010

verwendet, denn im Gegensatz zur chemischen Eliminierung wird hier Phosphat ohne Zugabe von Fällmitteln aus dem Abwasser entfernt. Dies ist über eine Festlegung in der Biomasse möglich, die in Flockenform einen sedimentierbaren Schlamm bildet. Wesentlicher Mechanismus der biologischen Phosphatentfernung ist die Fähigkeit bestimmter Bakterien, Phosphat in Form von Polyphosphaten zu speichern.

Die biologische Phosphatelimination wird in der Abwasserbehandlung seit dem Jahr 2000 angewendet und ist als EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal) bekannt [5].

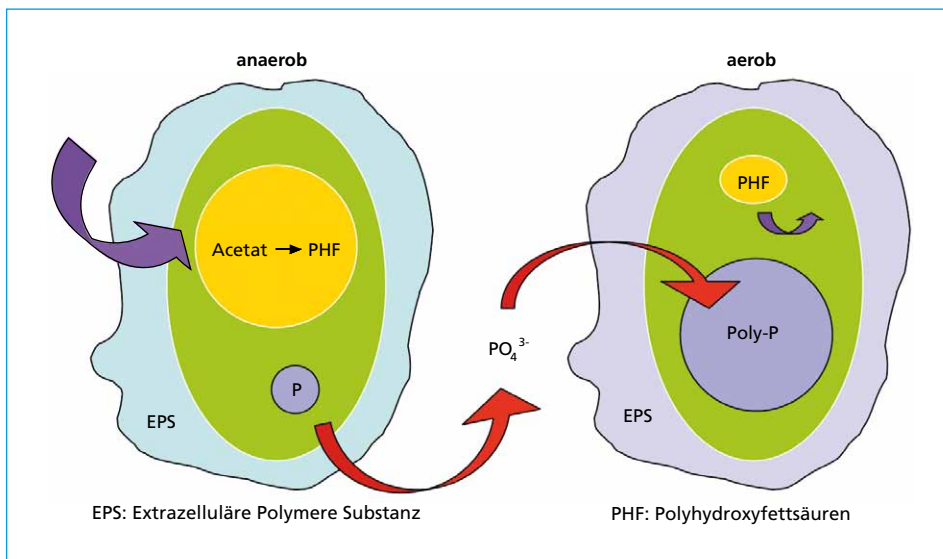


Bild 1: Mechanismus der Kohlenstoff- und Polyphosphatspeicherung in der EBPR unter aeroben und anaeroben Bedingungen

In der anaeroben Phase verwenden die Mikroorganismen Acetat als C-Quelle, das zu AcetylCoA umgesetzt wird. Das dabei verbrauchte ATP wird durch den Transfer einer Phosphorgruppe, von den gespeicherten Polyphosphaten, als ADP wieder zur Verfügung gestellt. Bei der Hydrolyse der Polyphosphate wird anorganisches Phosphat aus der Zelle in die Umgebungslösung freigesetzt. Das gebildete AcetylCoA wird zu Polyhydroxyfettsäuren kondensiert und gespeichert. Beim Wechsel zu aeroben Bedingungen wird der Fettsäurespeicher zur Energiegewinnung genutzt und Phosphat aus der Umgebungslösung als Polyphosphat im Zellinneren gespeichert. Dabei nehmen die Bakterien mehr Phosphat auf als sie verbrauchen, man spricht von *Luxury Uptake* [6, 7, 8].

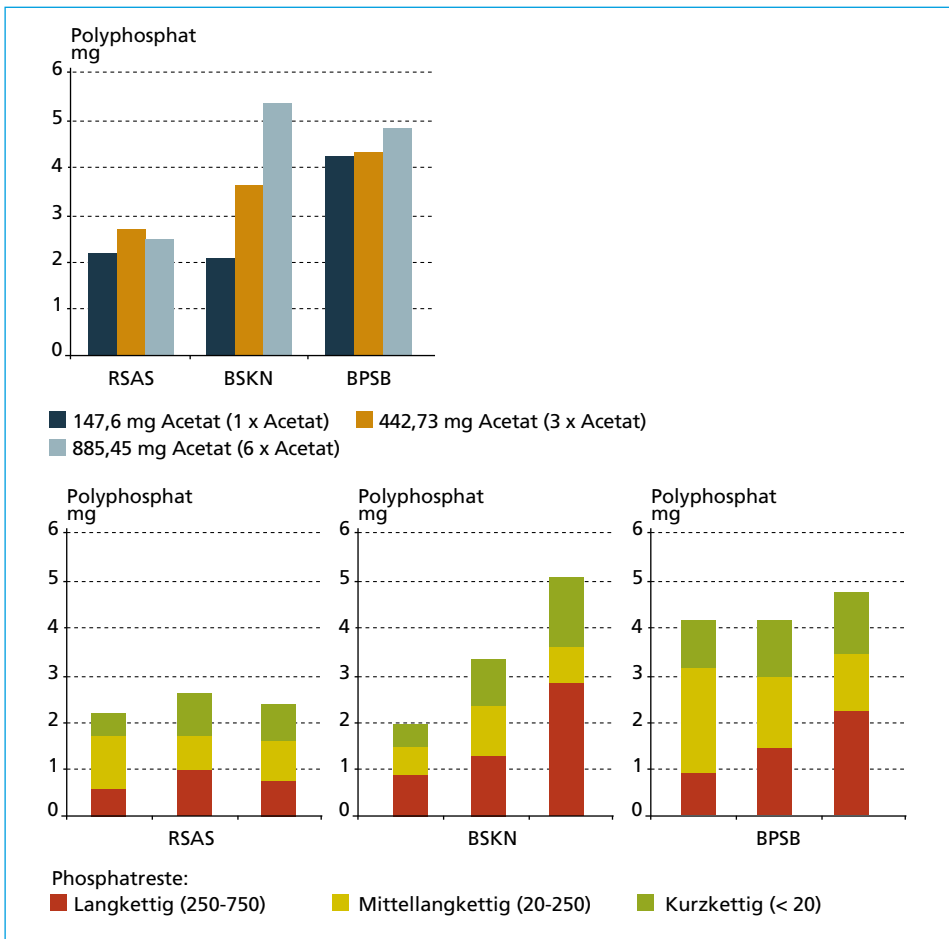


Bild 2: Zusammensetzung der Polyphosphate nach unterschiedlicher Kettenlänge (kurzkettig: Kettenlänge < 20 Phosphatreste, mittellangkettig: Kettenlänge 20 – 250 Phosphatreste, langkettig: Kettenlänge 250 – 750 Phosphatreste) bei den Spezialkulturen RSAS, BSKN und BPSB bei einmaliger, dreimaliger und sechsmaliger Acetatzugabe

Quelle: Schacht, P.: Mikrobiologische Gewinnung von langkettigen Polyphosphaten. 2011

Die Identität der phosphatspeichernden Mikroorganismen sowie der zugrunde liegende Mechanismus, die Umstände und der Grund des *Luxury Uptakes* werden immer wieder neu diskutiert.

Vergleicht man die Polyphosphatausbeute und deren Zusammensetzung bezüglich der Kettenlängen bei drei verschiedenen Spezialkulturen unter gleichen Bedingungen, ergeben sich folgende Unterschiede, in Bild 2 dargestellt.

3. Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphatrückgewinnung

Die biotechnologische Prozesskombination hat zur Voraussetzung, dass Phosphor in Form von Polyphosphaten von Bakterien gespeichert und in der Biomasse festgelegt wird.

Hierbei kann die Rücklösung des Phosphors aus der Asche, sowie die Abtrennung des gelösten Phosphors von der metallischen Lösung in einem Schritt durchgeführt werden (Bild 3).

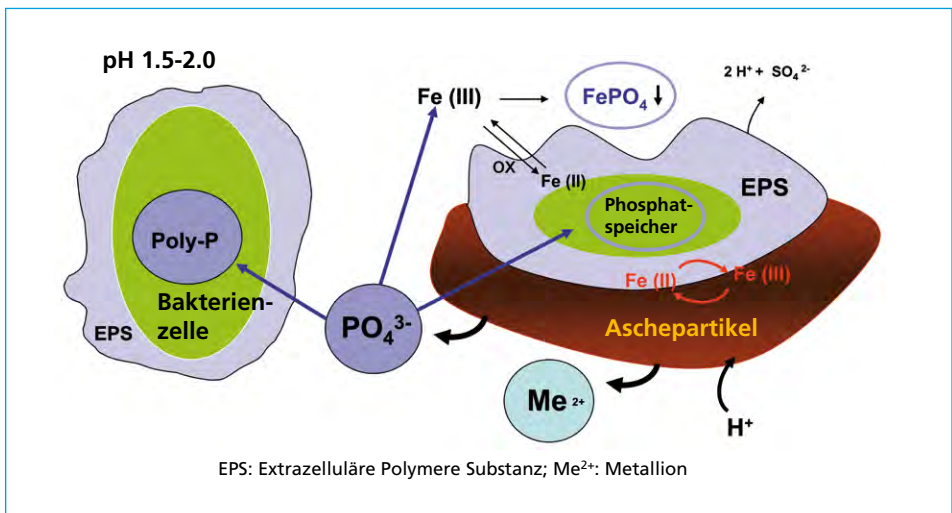


Bild 3: Mechanismus der mikrobiellen Phosphatspeicherung (links) und Lösung von Schwermetallen (rechts)

Quelle: Dott, W.: Metalllaugung von Verbrennungaschen. 2010

Als Bakterienkultur dient eine weiterentwickelte Stammkultur aus AEDS (Acidithiobacillus Enriched Digated Sludge). Die Bakterienpopulation setzt sich aus mehreren Bakterienarten/-Gattungen zusammen (Bild 4). Die Identifizierung der Mikroorganismen in der AEDS-Lösung, sowie der Nachweis ihrer Aktivität konnte mittels verschiedener Methoden erbracht werden. Beispielsweise wurden FTIR-Spektroskopie und 16S-rRNA-Gen-Sequenz-Analyse eingesetzt.

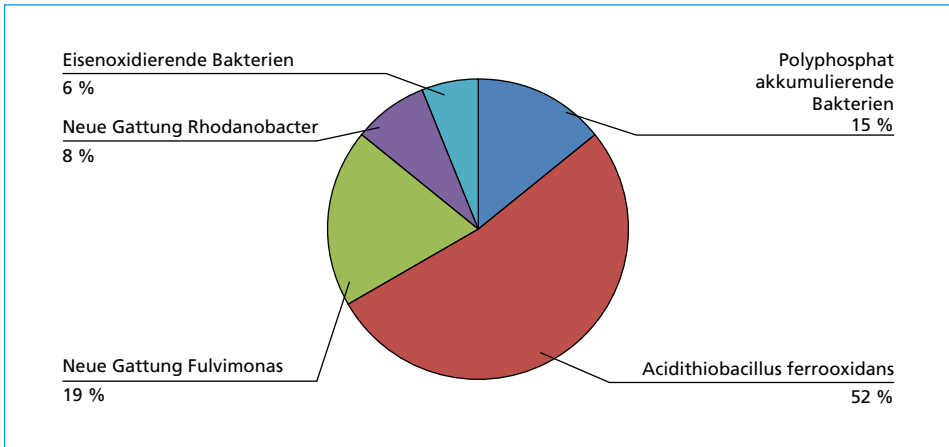


Bild 4: Neue syntrophe Bakterienpopulation für die saure Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche

Grundlage der sauren Phosphorrückgewinnung sind drei Prozesse:

- Freisetzung von Phosphor aus Klärschlammmasche durch Bioleaching mit *Acidithiobacillus ferrooxidans*,
- Phosphorakkumulation durch Polyphosphat-speichernde Mikroorganismen der Klasse *Actinobacteria*,
- mikrobiell induzierte Fe(III)-Phosphatfällung durch *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Das während der sauren Phosphorrückgewinnung entstehende Sediment ist ein phosphatreicher Feststoff, der aus Fe(III)-Phosphat und Polyphosphaten besteht.

Die Experimente wurden sowohl im Labor-Maßstab als auch im (halb-)technischen Maßstab in einem Bioleaching Reaktor, durchgeführt.

Der *Laborreaktor* wurde in Anlehnung an das Prinzip des Haldenleachings bei der Erzlaugung entwickelt. Dabei wird die Bakteriensuspension mit einer Berieselungsanlage auf die Halde gebracht und löst die Metalle. Die Bioleachinglösung wird gesammelt. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt, bis die Metallkonzentration in der Lauge für die Aufbereitung lohnend ist.

Der Bioleachingreaktor nutzt das Prinzip der Perkolation des Feststoffs (Bild 5). Die Halde wird durch einen Lysimeteransatz ersetzt. Im Lysimeter liegt die Asche auf einer Glasfritte. Der Feststoff wird kontinuierlich mit der Bakterienlösung berieselt und wieder im Kulturgefäß aufgefangen. Die Bakterienlösung befindet sich im Kultivierungsgefäß und wird mit einer Pumpe in den Lysimeter gepumpt (25 ml/min). Am Ablauf des Lysimeters werden Proben zur Analyse der Laugungslösung sowie zur Bestimmung des Phosphatgehalts genommen.

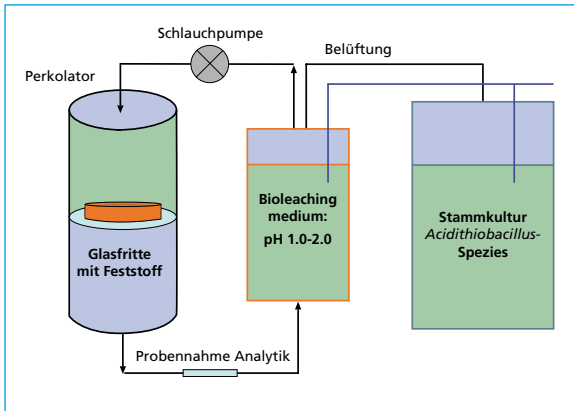


Bild 5:

Schematischer Aufbau des Bioleachingreaktors im Labormaßstab, Perkolator mit permeabler Glasfritte und Asche

Durch die kontinuierliche Berieselung des Feststoffes mit Bakterienlösung haben die Bakterien die Möglichkeit einen Biofilm zu bilden und Metalle und Phosphor in Lösung zu bringen. Die gelösten Metalle verbleiben während der Phosphatfixierung weiterhin in Lösung (Bild 6), während das Phosphat als Biomasse aus der Lösung entfernt wird. In diesem Verfahren kommt es zu einer Kombination aus der Freisetzung der Metalle und Phosphat aus dem Feststoff durch Bioleachingbakterien sowie einer Refixierung des gelösten Phosphats in einem metallarmen Feststoff durch Bio-P-Bakterien. Dieser Feststoff lässt sich leicht durch Filtration abtrennen.

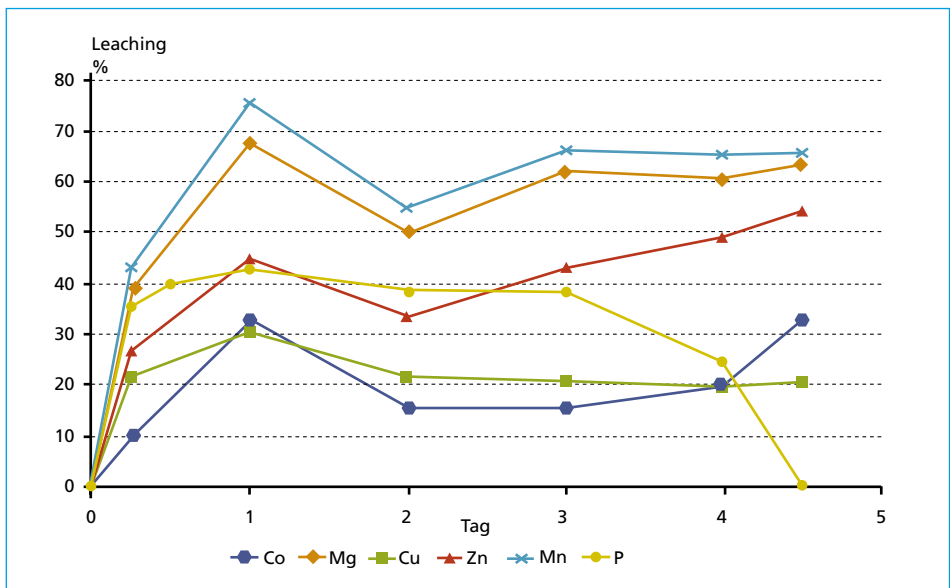


Bild 6: Verhalten der Schwermetalle während der Phosphatrückgewinnung; die gezeigten Ergebnisse stehen exemplarisch für n = 6 Versuche

Quelle: Dott, W.; Zimmermann, J.: 12TH international symposium of micorbial ecology, Cairns, Australia, August 17-22, 2008

Die Refixierung von Phosphor aus dem Leachingansatz birgt die Gefahr, dass sich die gelösten Metalle im ausgefallenen Feststoff wieder finden. Es konnte gezeigt werden, wie sich die Schwermetalle bei der Phosphatrefixierung verhalten. Zunächst werden sowohl Phosphor als auch Metalle gelöst. Wie es in Bild 6 zu sehen, ab Tag 3 sinkt die Phosphorkonzentration im Medium, die Metalle bleiben weiterhin in Lösung.

Die Kombination der Verfahren Bioleaching und biologische Phosphatrückgewinnung wurde im Labormaßstab und Technischen Maßstab (bis zu 10 kg) mit Phosphatrückgewinnungsraten von > 80 % durchgeführt.

Als technisches Verfahren ist die Mietenlaugung denkbar (Bild 7).

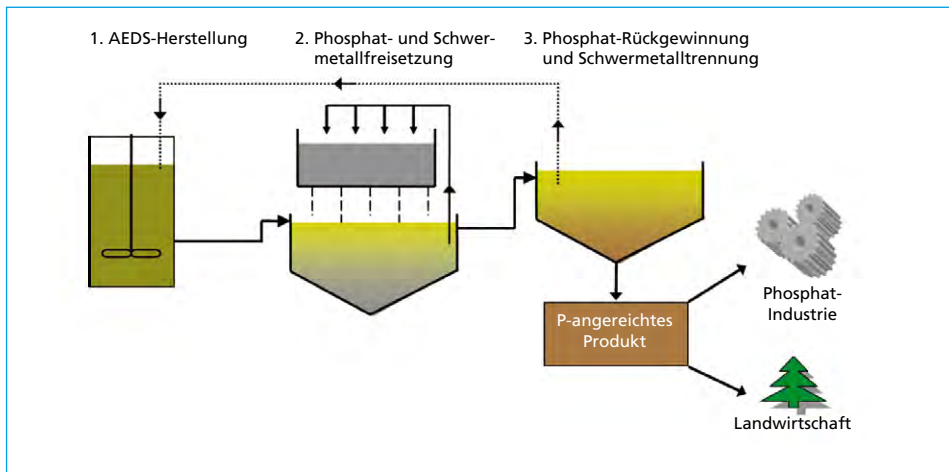
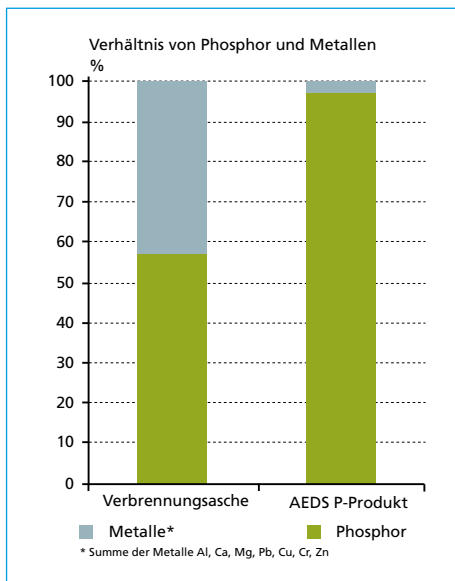


Bild 7: P-Rückgewinnungsverfahren, Mietenlaugung



In Bild 8 wird das Verhältnis von Phosphor und Metallen dargestellt, links in der Verbrennungssasche und rechts in der P-angereicherten Biomasse.

Bild 8:

Verhältnis von Phosphor und Metallen (* Summe der Metalle Al, Ca, Mg, Pb, Cu, Cr, Zn) in der Verbrennungssasche und in der P-angereicherten Biomasse

Bei der Energiegewinnung der *Acidithiobacillus*-Arten spielt das Metall Eisen eine wichtige Rolle. Durch die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} können Bakterien Energie gewinnen. Daher wird vermutet, dass Eisen, neben der Bildung von Polyphosphaten, eine wichtige Rolle bei der Phosphatrefixierung spielen könnte (Bild 9). Der Verlauf der Eisen- und Phosphorkonzentration im AEDS-Medium zeigt, dass nach einigen Tagen Phosphat in Polyphosphat umgewandelt wird. Ab dem sechsten Tag kommt es zur mikrobiell induzierten Eisen-Phosphat-Fällung.

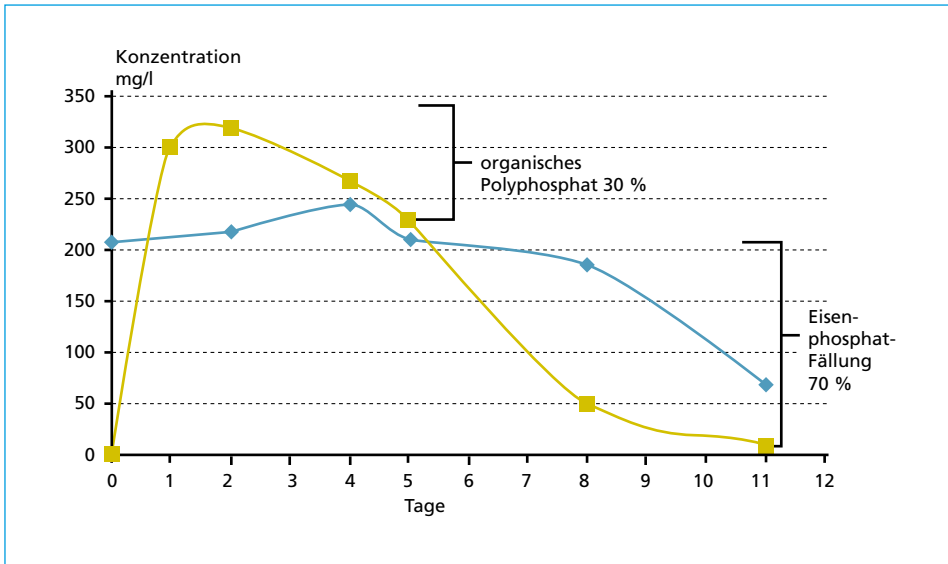


Bild 9: Verhalten von Eisen und Phosphat im Bioleachingmedium

4. Zusammenfassung

Die Abtrennung von Schwermetallen und die Rückgewinnung von Phosphor aus Schlacken und Aschen verschiedener Schmelz- und Verbrennungsprozesse wurden unter Verwendung eines biotechnologischen Prozesses der Bioleaching von Schwermetallen und Bioakkumulation des freigesetzten Phosphors untersucht. Dies geschieht mithilfe einer syntrophen Population von Bioleaching Bakterien (*Acidithiobacillus spec.*) und Polyphosphat akkumulierenden Bakterien. Gleichzeitig mit der biologischen Solubilisierung von Phosphor erfolgt die Metallfreisetzung aus dem Feststoff. Die in der Lösung befindlichen Schwermetalle können gefällt werden, der gelöste Phosphor wird in und an der Bakterienbiomasse akkumuliert und kann gemeinsam mit der Biomasse abgetrennt werden. Dieses kombinierte *P-bac* Verfahren ist mit nur geringem Material- und Energieeinsatz durchführbar. Das Verfahren ist patentrechtlich geschützt und stellt ein ökologisch und ökonomisch vielversprechendes Verfahren zur Metallabreicherung von Feststoffen und zur Rückgewinnung von Phosphor dar.

5. Quellen

- [1] Wellmer, F. W.; Becker-Platten, J. D.: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999
- [2] Olson, G. J.; Brierley J. A.; Brierley, C. L.: Biobleaching review part B. Applied Microbiology and Biotechnology 63: 249-257, 2003
- [3] Silverman, M.; Lundgren, D.: Journal of Bacteriology 77: 642-647, 1959
- [4] Hollender, J.; Dreyer, U.; Kronberger, L.; Kämpfer, P.; Dott, W.: Applied Microbiology and Biotechnology 58: 106-111, 2002
- [5] Oehmen, A.; Lemos, P. C.; Carvalho, G.; Yuan, Z.; Keller, J.; Blackall, L. L.; Reis, M. A. M.: Water Research 41: 2271-2300, 2007
- [6] Bark, K.; Dott, W.; Rüdén, H. (Hrsg.): Berlin, 1992
- [7] Hoffmeister, D.; Dott, W.; Rüdén, H. (Hrsg.): Berlin, 1993
- [8] Bark, K.; Kämpfer, P.; Sponner, A.; Dott, W.: FEMS (Federation of European Microbiological Societies) Microbiology Letters 107: 133-138, 1993

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Aschen • Schlacken • Stäube

– aus Abfallverbrennung und Metallurgie –

Karl J. Thomé-Kozmiensky.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013

ISBN 978-3-935317-99-3

ISBN 978-3-935317-99-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2013

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Ginette Teske, Ina Böhme, Petra Dittmann, Cordula Müller,
Fabian Thiel, Martin Schubert

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Foto auf dem Buchdeckel: Dipl.-Ing. Daniel Böni, KEZO Kehrrechtverwertung Zürcher
Oberland

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.