

Möglichkeiten und Grenzen von Bioleaching- und Bioakkumulationsverfahren für die Rückgewinnung von Metallen und Phosphor

Wolfgang Dott und Sabrina Michael

1.	Mikrobielle Verfahren zur Rohstoffgewinnung	234
2.	Bioleaching.....	234
2.1.	Redoxbedingte Mobilisierung und Fixierung von Mineralien	236
2.2.	Bioleaching (Biomining) von Schwermetallen	237
2.3.	Abreicherung von Metallen aus festen Abfallstoffen.....	239
3.	Bioakkumulationsverfahren	240
3.1.	Phytoremediation schwermetallbelasteter Böden	241
3.2.	Bioakkumulationsverfahren von Phosphor (Kläranlagen)	242
4.	Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphatrückgewinnung.....	242
4.1.	Grundlagen und Verfahren	243
4.2.	Bilanzierung der (Poly-)Phosphatherstellung durch Bioakkumulation	245
5.	Fazit.....	246
6.	Literatur.....	246

Durch das weltweite Wachstum der Bevölkerung und dem damit verbundenen steigenden Bedarf an nicht-nachwachsenden Rohstoffen bekommen Themen wie Rohstoffeffizienz oder umweltfreundliche Gewinnung und Verarbeitung von einheimischen Rohstoffen oder Recyclingprodukten eine neue Bedeutung [3]. Dabei sollen Nachhaltigkeit und die Entwicklung von geschlossenen Stoffkreisläufen wichtige Ressourcen schonen und alternative Nutzungskonzepte unterstützen. Neben den traditionellen mechanischen oder chemischen Abbau- bzw. Recyclingverfahren der Rohstoffgewinnung steigt in den letzten zwanzig Jahren vor allem der Anteil mikrobieller Alternativmethoden wie Bioleaching- und Bioakkumulationsverfahren. Anwendungsgebiete erstrecken sich hierfür von Biomining über die Abwasserreinigung bis hin zur Bodensanierung, wobei die Effizienz bezüglich Wirtschaftlichkeit und Massenbilanz deutliche Schwankungen aufweist.

1. Mikrobielle Verfahren zur Rohstoffgewinnung

Die Entwicklung der Rohstoffpreise ist nach Höchstständen in der ersten Jahreshälfte 2011 deutlich zurückgegangen, wo hingegen die Nachfrage stetig wächst [14]. Insbesondere Metalle wie Kupfer, Gold, Kobalt, Nickel, Zink und Uran werden derzeit über Biomining gewonnen, wobei ein bedeutender Teil der Produktion bereits heute aus Haufen- oder Haldenbiolaugung stammt [3]. Phosphor gehört ebenfalls zu den nicht-nachwachsenden Rohstoffen, deren nutzbare Lagerstätten in den nächsten 100 Jahren zur Neige gehen. Phosphorvorkommen sind in marin-sedimentären Lagerstätten (etwa neunzig Prozent der Vorräte) und in magmatischen Gesteinen (etwa zehn Prozent) zu finden [24], welche z.B. in Nordafrika (Tunesien und Marokko), im Vorderen Orient und im südlichen Teil der USA liegen. Magmatische Lagerstätten befinden sich vor allem in Russland und Brasilien. Als wesentlicher Bestandteil der menschlichen Ernährung sowie von zahlreichen biologischen Prozessen bildet die Verfügbarkeit von Phosphor bzw. Phosphaten auch für das Pflanzenwachstum einen limitierenden Faktor, so dass in der Landwirtschaft große Mengen an phosphathaltigem Dünger ausgebracht werden [11]. Dabei werden achtzig Prozent des derzeit gewonnenen Phosphors als Düngemittel eingesetzt, wo sie in Form von Phosphaten durch Erosion von Ackerflächen an tonhaltigen Böden binden und über Auswaschungen in Flüsse oder Seen gelangen. Um die Eutrophierung von Gewässern zu vermeiden, werden sie in Kläranlagen aus dem Abwasser entfernt und im Schlamm festgelegt [28].

Durch eine steigende Regulierung (Klärschlammverordnung, AbfklärV) mit gleichzeitiger verminderter landwirtschaftlicher Nutzung nimmt der Anteil von Klärschlammverbrennungen als Entsorgungsmethode zu, wodurch gesundheitlich relevante Verbindungen (z.B. Schwermetalle) in der Klärschlammmasche akkumulieren. Die Deponierung solcher belasteten Reststoffe wird somit problematisch, da die Verwendung dieser Aschen in der Landwirtschaft oder Bauindustrie oft nicht möglich ist. Um Wertstoffverluste bei der Deponierung zu vermeiden, gewinnen daher umweltfreundliche Konzepte zur Rückgewinnung immer mehr an Bedeutung [14].

2. Bioleaching

Der Prozess des Bioleaching hat sich in den letzten Jahren vom unkontrollierten Kupfer-Leaching aus aufgeschütteten Halden zu einem rentablen Biomining-Zweig entwickelt. Mit einem Anteil von 42 Prozent ist die Biolaugung am Gesamtlaugungsaufkommen z.B. in Chile, einem der Hauptkupferproduzenten, zu einem starken wirtschaftlichen Faktor geworden. Da die traditionelle Laugung von oxydischen Erzen mit verdünnter Schwefelsäure aufgrund abnehmender Ressourcen dieses Erztyps immer stärker durch die Biolaugung von sulfidischen Erzen ersetzt wird. Dabei variiert das Verhältnis des Kupferanteils von oxydischen zu sulfidischen Erzen im Verhältnis von 1:4 für peruanische und 1:3 für chilenische Lagerstätten [26].

Begrifflich muss dabei zwischen dem industriellen Prozess der Biolaugung (Bioleaching), welche die Umwandlung von unlöslichen Wertmetallen in ihre lösliche Form mittels Mikroorganismen repräsentiert und der Biooxidation, bei der aus refraktären Erzen in großtechnischen Tank-Biooxidationsanlagen vor allem Gold zur Weiterverarbeitung aufgeschlossen wird, differenziert werden [3].

Die Vorteile des Bioleaching 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 CO_2 (wenig Energieaufwand, Mikroorganismen fixieren CO_2).

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 [22]. Bei den verwendeten Bakterien handelt es sich um Acidithiobacillus und Leptospirillum Arten, sogenannte eisenoxidierende Mikroorganismen, eine Gruppe gramnegativer, aerober, chemolithotropher, acidophiler Bakterien. Deren Leaching-Fähigkeit auf der Freisetzung von säureunlöslichen Metallen durch Ein-Elektronen-Oxidation (Thiosulfatmechanismus) und der Freisetzung von säurelöslichen Metallen über Protonenangriff (Polysulfidmechanismus) beruht. Beide Mechanismen führen zur Freisetzung von (Schwer-)Metallen aus der verwendeten Matrix.

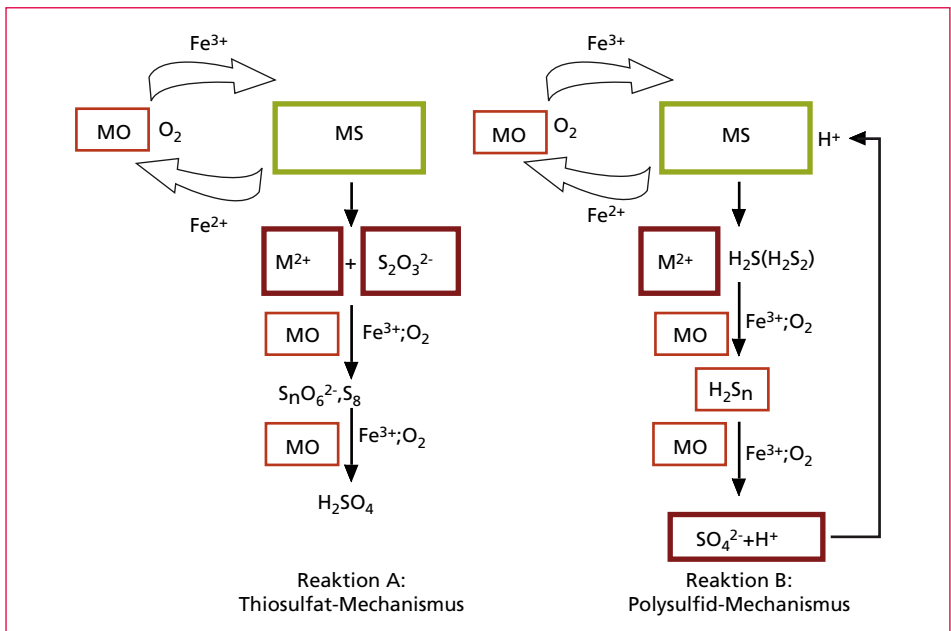


Bild 1: Reaktion A: Oxidation der Metallsulfide (MS) durch Mikroorganismen (MO), Freisetzung der Schwermetalle und von Thiosulfat, Oxidation von Thiosulfat zu Schwefelsäure
 Reaktion B: Protonenangriff durch Schwefelsäure auf die Metallsulfide, Freisetzung der Schwermetalle, Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure

Quelle: Hollender, J.; Dreyer, U.; Kronberger, L.; Kämpfer, P.; Dott, W.: Selective enrichment and characterization of a phosphorus-removing bacterial consortium from activated sludge. Applied Microbiology and Biotechnology, 58, 2002, 106-111

2.1. Redoxbedingte Mobilisierung und Fixierung von Mineralien

Die einfachste Form des Bioleachings findet sich im Aquifer bei der Grundwasserpassage. Durch Veränderung der Redoxverhältnisse ändern sich Konzentrationen der gelösten An- und Kationen im Wasser (Bild 2). Unter aeroben Bedingungen werden durch mikrobielle Prozesse zunächst die gelösten, organischen Verbindungen zu CO_2 mineralisiert, was eine Abnahme des pH-Wertes und eine verstärkte Lösung von Kationen (Aufhärtung des Wassers) mit sich bringt.

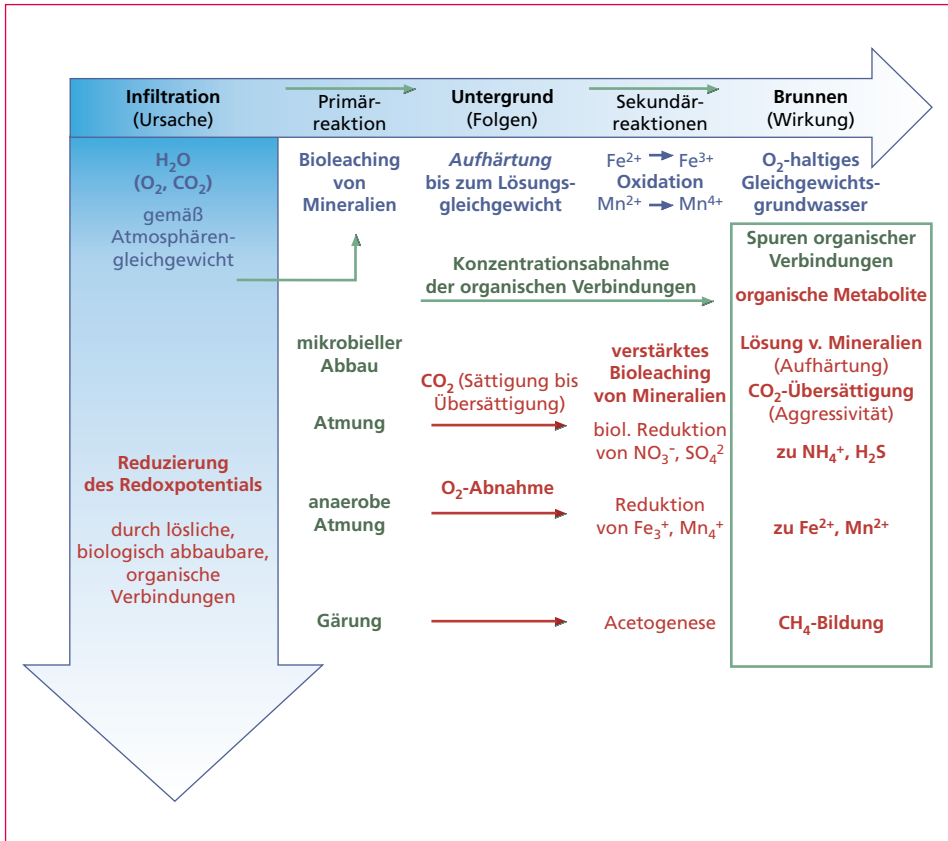


Bild 2: Mobilisierung von Mineralien durch Redoxprozesse und Einstellung chemischer Zustände im Aquifer

Als Oxide bleiben Metalle solange am Gestein gebunden bis sich die Redoxverhältnisse durch Atmung und anaerobe Atmung vermindern und beispielsweise Eisen und Mangan als Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen in Lösung gehen. Durch die anaerobe Atmung werden die redoxabhängigen Stickstoff- und Schwefelverbindungen in die reduzierte Form (NH_4^+ und H_2S) überführt.

2.2. Bioleaching (Biomining) von Schwermetallen

Industriell kommt Biomining bisher nur bei der Aufbereitung sulfidischer Erze und von Uranerz zum Einsatz, bei dem drei Prozesse unterschieden werden (Bild 3):

- Haufen- und Haldenlaugung (heap oder dump bioleaching) von sekundären, meistens niedriggradigen Sulfiderzen, welche Minerale wie Chalkosin (Cu_2S) und Covellin (CuS) enthalten,
- Rührwerkslaugung (stirred-tank bioleaching) von Kupferkonzentraten,
- In-situ-(oder in-place-) Biolaugung z.B. von Uran [14].

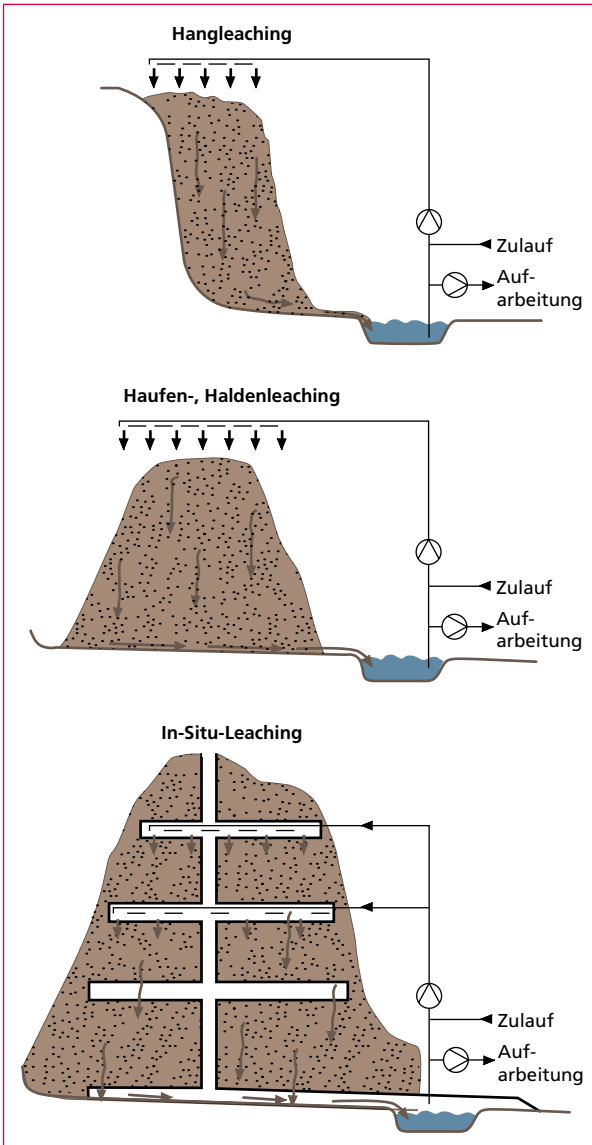


Bild 3:

Industriell angewendete Verfahren zum Bioleaching (Biomining) von Schwermetallen

Der größte Teil der Weltproduktion von Kupfer (50 bis 60 Prozent) und Molybdän (95 Prozent) stammen dabei aus Porphyry-Lagerstätten, die an Subduktionszonen und vulkanischen Inseln, wie den Anden, Rocky Mountains oder den Philippinen und Papua New Guinea assoziiert sind. Haupterzminerale sind Kupfer-Eisen-Sulfide wie Chalkopyrit (CuFeS_2), Bornit (Cu_5FeS_4) oder Enargit (Cu_3AsS_4), wobei Molybdän als Molybdänit (MoS_2) neben Gold eines der wichtigsten Kopplungsprodukte darstellt. In oberflächennahen Bereichen treten vor allem einfache Kupfer- bzw. Metallsulfide mit einem relativ geringen Metallgehalt – z.B. 0,2 bis 1,5 Gew.-% Cu – auf, die aufgrund des enormen Volumens der Lagerstätten trotzdem rentable Ausbeuten generieren. Nachteil dieser Lagerstätten sind die riesigen Mengen an Abraum, welche zu Versäuerung der Grubenwasser (acid mine drainage) und somit zu Umweltschäden führen können. [3]

Sedimentgebundene polymetallische Lagerstätten enthalten neben Kupfer auch eine Reihe weiterer Rohstoffe wie Silber, Kobalt, Blei und Zink, die vor allem als Sulfide in Gebieten wie dem Kupfergürtel in Sambia und der Demokratischen Republik Kongo als auch im mitteleuropäischen Permbecken in Polen und Deutschland zu finden sind. [21]

Der Prozess der Biooxidation, d.h. die mikrobielle Oxidation der begleitenden Matrix (Mineralien) zur Extraktion des Wertstoffes (Gold) findet in einer Reihe von Tankreaktoren statt, in denen für optimale Prozessbedingungen Einflussgrößen wie Temperatur, pH-Wert, O_2 - und CO_2 -Versorgung überwacht werden. Anhand der Verfahrensparameter unterscheiden sich Umsatzrate und Verweildauer im Bioreaktor. Der Anteil des so gewonnenen Goldes an der Gesamtproduktion beträgt nur etwa 3,5 Prozent der globalen Goldförderung. Für den Bereich der Biooxidation werden drei Verfahren unterschieden [3]:

- die Haufenlaugung für niedriggradige, refraktäre Golderze,
- die Rührwerklaugung von refraktärem Golderz mit einem hohen Goldgehalt,
- der Überzug von inertem Bergematerial mit sulfidischem Goldkonzentrat und dessen anschließende Laugung in belüfteten Tanks oder Erzhalden.

Unterschiede der verschiedenen Verfahren liegen vor allem in der Reaktionsrate bzw. in Leistungs- und technisch-betriebswirtschaftlichen Parametern.

Die biotechnologische Extraktion silikatischer, karbonatischer oder oxidierter Erze existiert zur Zeit nur im Labor bzw. Pilotmaßstab, obwohl Anwendungspotentiale bei der Gewinnung von Aluminium und Lithium aus Spodumen, Kobalt und Nickel aus Lateriten, oder Kobalt, Nickel, Kupfer und Mangan aus polymetallischen Tiefseeknollen bestehen. Eine Biolaugung dieser Erze über heterotrophe Bakterien und Pilze ist mit großen Schwierigkeiten und Schwankungen in der Prozessführung hinsichtlich Nährstoffzufuhr und Fremdbesiedlung verbunden. Eine Alternative besteht daher in der anaeroben Biolaugung (Ferredox process) mit *Acidithiobacillus ferrooxidans*, bei dem unter Ausschluss von Sauerstoff der zugesetzte Schwefel oxidiert, Fe^{3+} reduziert und dabei z.B. Laterite in Lösung gehen. Darüber hinaus werden autotrophe und/oder heterotrophe Mikroorganismen auch bei der Aufbereitung von industriellen

Rückständen (Metallrecycling) wie Flugasche der Abfallverbrennung, Schlacken, Galvanikschlämme, Elektronikschrott oder der Sanierung von metallhaltigen Bergbauwässern (Bioremediation/Biosorption) verwendet. [21]

2.3. Abreicherung von Metallen aus festen Abfallstoffen

Die Deponieverordnung [4] als auch die Verordnung über Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen (30. BImSchV) [1] stellen in Deutschland die Rahmenbedingungen für die Zulassung umweltverträglicher mechanisch-biologischer Restabfallbehandlungsanlagen (MBA). Die klassischen MBA-Verfahren trennen zunächst Metalle und heizwertreiche Bestandteile zur energetischen Verwertung ab. Zurück bleibt eine sogenannte Deponiefraktion, die nach einer biologischen Behandlung (Kompostierung, Vergärung) mit einer sehr geringen biologischen Restaktivität auf Deponien abgelagert wird. Die Laugung schwermetallbelasteter Abfallstoffe mit dem Ziel, die Metalle als Wertstoffe zurückzugewinnen wird großtechnisch nur in der Metallverarbeitenden Industrie rein chemisch durch Extraktion bzw. Lösung angewendet. Für schwermetallbelastete Schlacken und Aschen, insbesondere aus der Klärschlamm-Monoverbrennung, stellt das Bioleaching zur Phosphorrückgewinnung eine sinnvolle Alternative dar [19]. In Tabelle 1 sind die Metallgehalte verschiedener Abfallstoffe, ausgefaultem Klärschlamm und Bodenmaterial vor und nach dem Bioleaching-Prozess abgebildet. Die Häufigkeit der Grenzwert-Überschreitungen reduzierten sich schon nach einmaliger Laugung (von 26 auf 9).

Tabelle 1: Metallgehalt vor und nach Bioleaching

Metallgehalt Asche	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS
	vor dem Bioleaching mg/kg							nach dem Bioleaching mg/kg						
Arsen	17	14	25	10	36	12	4,4	8	8	12	3,8	3,0	0,3	4,4
Cadmium	–	–	0,1	14	94	–	0,3	–	–	–	1,6	3,2	–	0,3
Chrom	4.723	288	119	35	47	92	281	2.858	220	66	19	47	55	136
Kupfer	120	135	120	95	305	291	37,2	102	44	39	23	122	36	29
Blei	4,5	201	1,3	29	431	171	2,4	5,2	100	1,3	19	431	44	2,2
Thallium	0,05	0,15	0,01	1,3	18	0,1	–	–	0,04	0,01	0,7	18	0,03	–
Vanadium	935	718	31	29	25	35	–	910	21	–	–	–	25	–
Zink	199	5.647	38	877	13.434	1.420	180	209	784	13	153	270	146	–

EOS: Elektroofenschlacke; WS: Walzschlamm; RA: Rostofenasche; ZA: Zyklonfilterasche; EA: Elektrofilterasche; AS: Ausgefaulter Schlamm; BS: Boden Sittard

Quellen: Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm-asche. In: IndustrieTage – Wassertechnik – Management, Aufbereitung und Ressourceneffizienz – Tagungsband zur Tagung vom 13.-14. November 2013 in Fulda, 11, 2013, S. 210, DWA, ISBN 978-3-944328-29-4

Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Simultaneous leaching of heavy metals and bioaccumulation of phosphorus from sludge combustion – A new way of resource reclaiming, Istanbul International Solid Waste. Water and Wastewater Congress 2013, Mai (2013), ISBN 978-605-6326-912, S. 97

Bei der Betrachtung der Bioleaching-Raten aus den unterschiedlichen Feststoffen wird sowohl der Einfluss der Abfallstoffe als auch die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Schwermetalle erkennbar.

Feststoffe	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS
Metalle	Leachingraten %						
Arsen	53	38	53	62	91	98	1
Cadmium	–	–	100	88	96	–	–
Chrom	40	15	40	47	–	40	5
Kupfer	16	63	67	75	59	87	54
Blei	–	27	–	35	–	74	0,8
Thallium	100	70	–	45	2	70	–
Vanadium	4	96	–	–	–	28	–
Zink	–	85	66	63	98	89	100

Tabelle 2:

Leachingraten der Schwermetalle aus den unterschiedlichen Feststoffen

EOS: Elektroofenschlacke; WS: Walzschlamm; RA: Rostofenasche, ZA: Zyklonfilterasche; EA: Elektrofilterasche; AS: Ausgefaulter Schlamm; BS: Boden Sittard

Quellen: Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche. In: IndustrieTage – Wassertechnik – Management, Aufbereitung und Ressourceneffizienz – Tagungsband zur Tagung vom 13.-14. November 2013 in Fulda, 11, 2013, S. 210, DWA, ISBN 978-3-944328-29-4

Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Simultaneous leaching of heavy metals and bioaccumulation of phosphorus from sludge combustion – A new way of resource reclaiming, Istanbul International Solid Waste, Water and Wastewater Congress 2013, Mai (2013), ISBN 978-605-6326-912, S. 97

Bei Phosphorgips, einem Rückstand aus der Apatit-Aufbereitung, konnte neben den Schwermetallen trotz des relativ geringen P-Anteils (0,6 % P_2O_5) nahezu 70 Prozent des enthaltenen Phosphats mobilisiert werden (Tabelle 3).

Element	vor Bioleaching	nach Bioleaching	Abnahme
	mg/kg	mg/kg	%
Aluminium	215,8	72,5	66
Barium	546,3	398,6	27
Blei	2,1	1,3	38
Calcium	302.434	227.302	25
Kobalt	1,8	0,7	61
Kupfer	8,2	5,7	30
Molybdän	0,6	0,4	38
Phosphor	2.645,9	831	69
Rubidium	0,5	0,3	39
Strontium	17.062	14.355	16

Tabelle 3:

Mikrobiologische Laugung von P-Gips mit *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Einsatzmenge: 500 g P-Gips

3. Bioakkumulationsverfahren

Im Gegensatz zum Bioleaching, bei dem unlösliche Substanzen zu wasserlöslichen Verbindungen umgewandelt werden, beschreibt der Prozess der Bioakkumulation die Anreicherung einer Verbindung im Organismus durch die Aufnahme (Inkorporation)

oder Adsorption an der Oberfläche aus der umgebenden Matrix. Dabei wird der Begriff Bioakkumulation sowohl für den Vorgang als auch für die Definition des eingetretenen Gleichgewichtszustandes verwendet. Der Vorgang ist jedoch nicht nur auf biotechnologische Anwendungen zur Rohstoff-Rückgewinnung oder Schadstoffsanierung begrenzt, sondern tritt auch vereinfacht bei essentiellen biochemischen Substanzen – z.B. Vitaminen – oder chemischen Elementen auf.

3.1. Phytoremediation schwermetallbelasteter Böden

Die Sanierung von schwermetallbelasteten Böden erfolgt üblicherweise durch einen Bodenaustausch, wobei der Aushub gereinigt oder direkt deponiert wird. Diese Art der Schadstoffreduktion eignet sich vor allem für stark belastete, räumlich begrenzte Flächen, wohingegen großflächige Kontaminationen mittels konservierenden Maßnahmen (Kalken) fixiert werden. Alternativmethoden wie die Phytoremediation, d.h. die Aufnahme und Akkumulation des Schadstoffes durch spezifische Pflanzen, werden seit den 80er und 90er Jahren an verschiedenen Standorten der BRD erforscht und angewandt [5, 24]. Dabei unterscheiden sich drei Prinzipien (Bild 4):

- Phytoextraktion
- Phytodegradation sowie
- Rhizophären-Degradation.

Für nicht-metabolisierbare Schwermetalle spielt vor allem die Phytoextraktion eine Rolle, bei der Pflanzen Schwermetalle im Gewebe anreichern. Allerdings sind bei dieser Art der Boden- bzw. Altlastensanierung meist mehrere Vegetationsperioden (10 bis 20 Jahre) nötig, um die regulierten Bodengrenzwerte zu unterschreiten. Unabhängig von der Art oder der Akkumulationsgeschwindigkeit der verwendeten Pflanzen stellt sich auch für dieses Verfahren die Frage nach der Weiterverwendung bzw. Entsorgung des belasteten Pflanzenmaterials.

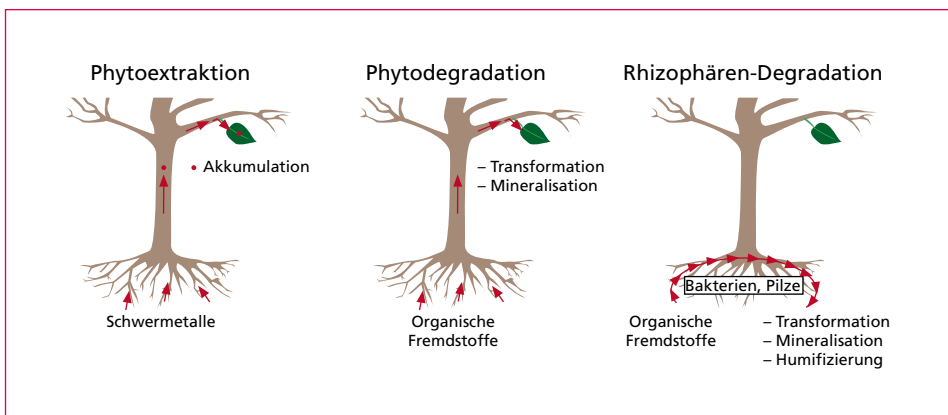


Bild 4: Prinzipien der Phytoremediation belasteter Böden

3.2. Bioakkumulationsverfahren von Phosphor (Kläranlagen) [16]

Ein Beispiel für eine technologische Anwendung der Bioakkumulation ist die biologische Phosphorelimination (kurz: Bio-P) in Kläranlagen, welche über den Aufbau von Biomasse (Überschussschlamm) den im Abwasser enthaltenen Phosphor im Schlamm inkorporieren. Im Unterschied zur chemischen P-Elimination über Fällungsmittel wie Kalkmilch, Eisenchloride oder Sulfate, welche die gelösten Phosphate durch Komplexierung an Feststoffe aus dem Stoffkreislauf entfernt, nutzt Bio-P die Festlegung von gelösten P-Verbindungen über Phosphat-akkumulierende Organismen (PAO). Die P-Elimination beruht dabei auf der aktiven Aufnahme von Phosphaten in die Mikroorganismen und der dortigen Umwandlung zu Polyphosphaten. Unter anaeroben Bedingungen verbrauchen Mikroorganismen durch die Umsetzung von Acetat (C-Quelle) zu Acetyl-CoA Energie in Form von ATP, welche durch den Abbau von gespeicherten Polyphosphaten ersetzt wird (Bild 5). Das so gebildete Intermediat (Acetyl-CoA) kondensiert zu Polyhydroxyfettsäuren (PHB), so dass beim Wechsel zu aeroben Bedingungen PHB als Energielieferant fungiert und die Aufnahme/Bildung von (Poly-)Phosphaten unterstützt. Dabei nehmen die Bakterien mehr Phosphat auf als sie verbrauchen (Luxury Uptake). Eine Übersicht der weiteren Einsatzmöglichkeiten und der Wirtschaftlichkeit solcher Phosphat-Rückgewinnungsverfahren sind in Kapitel 5 dargestellt.

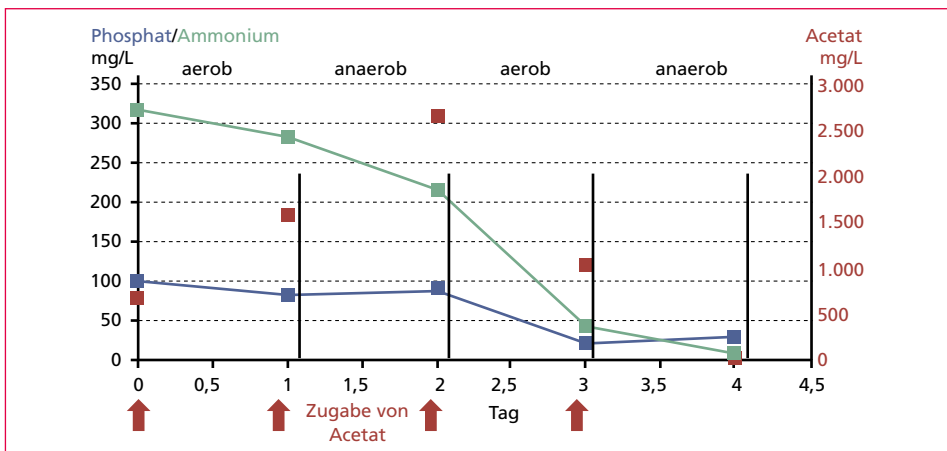


Bild 5: Phosphat- und Acetatgehalt durch Klärschlamm-biozönose mit der Gesamtzugabe von 886 mg Acetat und einer Versuchsdauer von 5 h mit Wechsel der Begasung alle 24 h; dargestellt ist die Abnahme des gelösten ortho-Phosphats sowie des Substratverbrauchs über die Zeit; Substrat (Acetat) wurde nach 0, 23, 47 und 71 h zudosiert (jeweils 147,6 mg)

Quelle: Dott, W.; Dossin, M.; Schacht, P.: Beim Bioleaching von Schwermetallen und der selektiven Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm-asche kommen Mikroben zum Einsatz. In: ReSource, 25 (3)40-44, 2012, ISSN 1868-9531

4. Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphatrückgewinnung

Die Abnahme an *sauberen* und *zugänglichen* Phosphorvorkommen (85 Prozent der Gesamtexporte werden über Afrika und den Nahen Osten abgewickelt) [10, 19], die Zunahme der Schwermetallgehalte im Apatit [20] und die Importabhängigkeit

Deutschlands erfordern neue Konzepte zur Nutzung sekundärer P-Quellen sowie die Entwicklung wirtschaftlich konkurrenzfähiger Herstellungsverfahren.

Die Aufbereitung von phosphorhaltigen Abfällen erfolgt derzeit überwiegend durch chemische Laugung unter hohem Energie- und Chemikalienaufwand [21]. Die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung hängt dabei entscheidend von der Produktivität, der erzielbaren P-Reinheit und dem Materialeinsatz ab. Über bisherige Rückgewinnungsverfahren können lediglich P-Produkte hergestellt werden, die zwei- bis zehnmal teurer als importierte Produkte sind. So kann beispielsweise in kommunalen Abwässern durch Präzipitation mit Magnesium und Ammonium Magnesiumammoniumphosphat (MAP) gewonnen werden. Dieses kann als Düngemittel – jedoch nur mit begrenzter Bioverfügbarkeit – eingesetzt werden. Dieser Langzeitdünger steht darüber hinaus im Verdacht, aufgrund seiner Schwermetallbelastung durch Akkumulation im Erdreich Langzeitschäden zu verursachen [15]. Zudem ist das MAP-Verfahren wie z.B. im Stuttgarter Verfahren aufgrund des hohen Chemikalieneinsatzes mit etwa 5.500 EUR/t P_2O_5 gegenüber erlösbarer 600 EUR/t P_2O_5 MAP unwirtschaftlich [23]. Nachwachsende Rohstoffe wie Silomais, Grassilage, Ernterückstände und Grasschnitt werden heute in Biogasanlagen zur Energiegewinnung eingesetzt, wobei Anlagen mit einer Leistung von bis zu 2 MW keine Seltenheit mehr darstellen. Die Verwertung der Gärrückstände erfolgt derzeit ausschließlich durch Ausbringen auf Ackerflächen. Neue Gesetzesvorschläge sehen jedoch ein Verbot vor, so dass ab 2016 nur noch zwischen Mai und September eine Ausbringung möglich ist. Aufgrund dessen müssen neue Strategien einer sinnvollen Verwertung gefunden werden.

4.1. Grundlagen und Verfahren

Mikrobielles Recycling von phosphorhaltigen Abfällen bietet ein enormes Potential, den Rohstoffproblemen in Bezug auf Phosphor entgegenzutreten. Bei der Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphatrückgewinnung nutzen die Mikroorganismen das gespeicherte Polyphosphat als Phosphat und als Energiespeicher (Kapitel 3.2.). Dieser Prozess wird durch den Wechsel zwischen aeroben (Phosphataufnahme) und anaeroben (Phosphatrücklösung) Phasen möglich (Bild 6).

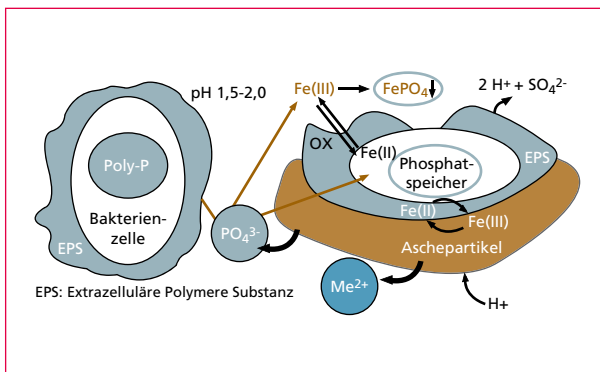


Bild 6:

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

Quelle: Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm. In: Industrie-Tage – Wassertechnik – Management, Aufbereitung und Ressourceneffizienz – Tagungsband zur Tagung vom 13.-14. November 2013 in Fulda, 11, 2013, S. 210, DWA, ISBN 978-3-944328-29-4

Die dabei im Atmungsstoffwechsel freiwerdende Energie befähigt die Organismen dazu, zur Biomassenbildung weiteres Phosphat beziehungsweise Polyphosphate aufzunehmen. Es wird eine größere Menge Phosphat aufgenommen, als in der anaeroben Phase freigesetzt wurde. Durch Verfahrenswesen mit wechselnden *Milieus* (aerob/ anaerob) sind die Bakterien in der Lage, ihren Phosphathaushalt optimal anzupassen [2]. Ein biotechnologisches Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ist im Patent der Fritzmeier Umwelttechnik beschrieben (EP 2 324 118 B1, US 9,005,956). Bild 7 zeigt den zeitlichen Ablauf der Metalllösung und die anschließende Refixierung in der Biomasse in einem Bioleaching-Reaktor (sequenced batch-Verfahren). Ab Tag 3 sinkt die Phosphorkonzentration im Medium, während die Metalle weiterhin in Lösung bleiben.

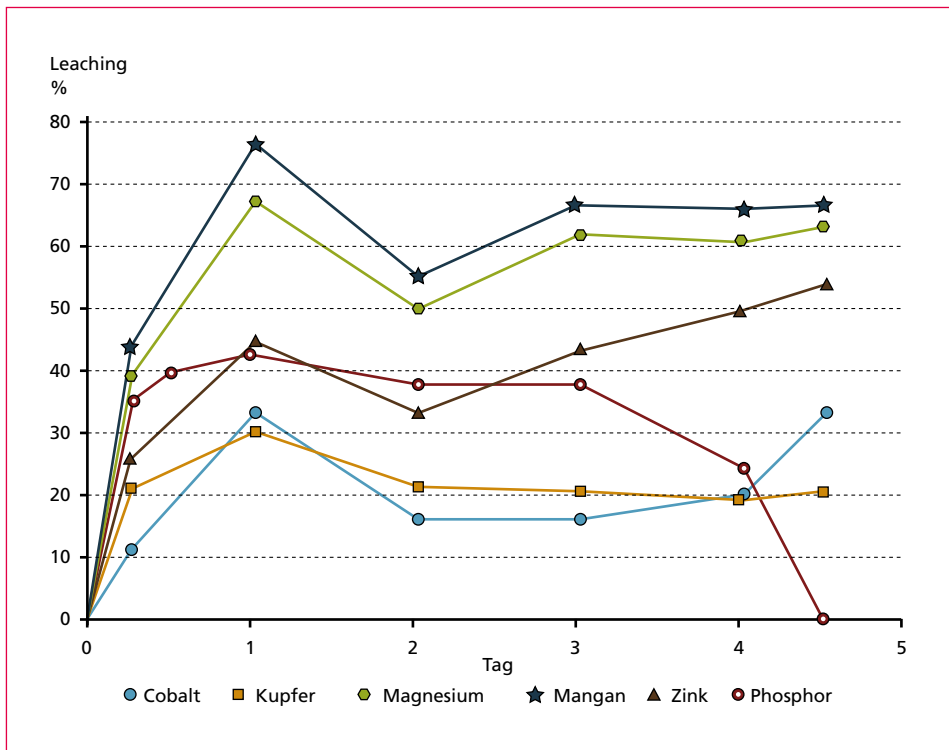


Bild 7: Verhalten der Schwermetalle während der Phosphatrückgewinnung; die gezeigten Ergebnisse stehen exemplarisch für n = 6 Versuche

Quelle: PASCH: Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm sowie Tier- und Knochenmehl. BMBF-Kooperationsprojekt, RWTH Aachen 2006-2009

Hierbei werden Mikroorganismen eingesetzt, um zunächst Phosphor mittels biologischer Laugung aus phosphorhaltigen Substraten heraus zu lösen, um ihn anschließend entweder durch Fällung an der Zelloberfläche oder als Speicherstoff in die Zelle mit aufzunehmen [8, 9]. Die intrazelluläre Speicherung erfolgt hierbei in Form von Polyphosphaten.

4.2. Bilanzierung der (Poly-)Phosphatherstellung durch Bioakkumulation

Die Effektivität des Laugungsprozesses hängt maßgeblich von dem pH-Wert der Laugungsflüssigkeit ab. Verbleibt zu viel Phosphor im Substrat, vermindert dies die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Die Optimierung der Phosphat-Elimination wurde mit verschiedenen Mikroorganismen durchgeführt. Die P-Elimination hängt wesentlich von dem Wachstum der Mikroorganismen (Biomasse-Ertrag) ab. So speichert der Pilz *Cunninghamella elegans* mit 7,5 Prozent doppelt soviel Phosphat wie die Klärschlamm-bakterien, allerdings wird auch doppelt soviel Biomasse erzeugt und der Substratumsatz liegt um den Faktor 36 höher (Tabelle 4).

Tabelle 4: P-Elimination mit Pilzkulturen (*C. elegans*) und Klärschlamm-bakterien

Temperatur	<i>Cunninghamella elegans</i> 1908 28 bis 30 °C	Klärschlamm-bakterien 20 bis 22 °C
C-Quelle und Verbrauch/1 l	etwa 12 g Glucose (6 g Hefeextrakt, 4,8 g NH ₄ Cl)	etwa 4 g Acetat
Phosphat-Reduktion	etwa 800 mg/l in 5 Tagen	etwa 100 mg/l in 35 Tagen
Biomassenbildung (Trockengewicht)	etwa 7.000 mg/l in 5 Tagen	etwa 3.000 mg/l in 35 Tagen
C/P-Verhältnis	Glucose/P 100:40	Acetat/P 100:2
Phosphat in der Trockensubstanz	etwa 7,5 %	etwa 3,6 %
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Schnelles Anwachsen der Biomasse und einfaches Abtrennen bzw. Filtrieren • Aufnahme Phosphat im g-Bereich 	<ul style="list-style-type: none"> • preiswert bezogen auf die eingesetzten Chemikalien
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • große Mengen an Glucose und Hefeextrakt werden verbraucht 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Menge an Biomasse und das schwere Abtrennen (zentrifugieren) • mikroskopische Untersuchungen schwierig, Bakterien sind sehr klein • Aufnahme Phosphor im mg-Bereich

Während *C. elegans* flockenartig wächst und leicht abgetrennt werden kann, weist er aber auch höhere Metalladsorptions-Kapazitäten als die Klärschlamm-Bakterien auf, was in Verbindung mit der Laugung von Metallen und der Phosphatfixierung an der Biomasse von Nachteil ist. Gegenüber ortho-Phosphat haben Polyphosphate, in Abhängigkeit von der Kettenlänge einen wesentlich höheren Marktwert (> 800 EUR/T). Daher wurden mit *C. elegans*, der Phosphate überwiegend als Poly-P speichert, unter optimalen Kulturbedingungen Versuche durchgeführt. Der Polyphosphat-Gehalte bis zu zehn Prozent der Trockenbiomasse aus, wurde aber durch einen extrem hohen Substratumsatz (Wachstumsmedium) erkauft. Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt, dass die Kosten für den Substratverbrauch in keinem Verhältnis zum Erlös stehen. Ferner stellt die Gewinnung des Poly-P aus der Biomasse noch einen kritischen Prozessschritt [13, 17] dar. Alle kostengünstigen Extraktionsverfahren führen auch zu Hydrolyse der Poly-P zu ortho-Phosphat.

Tabelle 5: Herstellungskosten von Polyphosphat durch *C. elegans* auf der Basis synthetischer Nährsubstrate

Polyphosphat	pro kg	pro kg Biomasse	pro Tonne	pro Tonne Biomasse
	EUR			
Gewinn	0,80	0,07	800,00	66,67
Kosten				
C-Quelle (Glucose)	38	3,2	38.400	3.200
P-Quelle	8	0,7	8.280	690
N-Quelle	9	0,8	9.120	760
Zusätzliche Chemikalien	49	4,1	49.200	4.100
Produktion	Energie, Belüftung			
Extraktion	?			
Bilanz	-104	-8,7	-104.200	-8.683

Quelle: Dechema: Geobiotechnologie – Stand und Perspektiven. Ein Statuspapier des Temporären Arbeitskreises Geobiotechnologie in der DECHEMA e.V., DECHEMA Gesellschaft für chemische Technik und Biotechnologie e.V., 2013; www.dechema.de/Geobiotechnologie.html

5. Fazit

Die Möglichkeiten und Grenzen von Bioleaching- und Bioakkumulations-Verfahren für die Rückgewinnung von Metallen und Phosphor stellen sich wie folgt dar:

- Biomining ist ein etabliertes Verfahren zur Rohstoffgewinnung,
- Bioleaching kann zur Abreicherung von Metallen aus festen Abfallstoffen verwendet werden,
- Bioakkumulation zur Phosphatelimination in Kläranlagen ist Stand der Technik,
- Phytoremediation für schwermetallbelastete Böden ist weder ökologisch noch ökonomisch sinnvoll,
- Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphatrückgewinnung macht bei schwermetallbelasteten Feststoffen mit hohem P-Gehalt Sinn,
- Biotechnologische Poly-Phosphatherstellung ist nur bei kostenfreien Substraten (Abfälle) ökonomisch.

6. Literatur

- [1] 30. BImSchV – Verordnung über Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen. 20. Februar 2001 (BGBl. I S. 305, 317)
- [2] Czitrich, O.: Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung. Wissenschaftlicher Aufsatz, Verlag für akademische Texte, GRIN Verlag, 2005
- [3] Dechema: Geobiotechnologie – Stand und Perspektiven. Ein Statuspapier des Temporären Arbeitskreises Geobiotechnologie in der DECHEMA e.V., DECHEMA Gesellschaft für chemische Technik und Biotechnologie e.V., 2013; www.dechema.de/Geobiotechnologie.html
- [4] Deponieverordnung – DepV. 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), zuletzt geändert: Artikel 2 der Verordnung vom 4. März 2016 (BGBl. I S. 382)

- [5] Dixit, R.; Wasiullah; Malaviya, D.; Pandiyan, K.; Singh, U.B.; Sahu, A.; Shukla, R.; Singh, B.P.; Rai, J.P.; Sharma, P.K.; Lade, H.; Paul, D.: Sustainability, 7, 2189-2212, 2015
- [6] Dott, W.; Dossin, M.; Schacht, P.: Beim Bioleaching von Schwermetallen und der selektiven Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche kommen Mikroben zum Einsatz. In: ReSource, 25 (3)40-44, 2012, ISSN 1868-9531
- [7] Dott, W.; Dossin, M.; Schacht, P.: Sequenced Bioleaching and Bioaccumulation of Phosphorus from Sludge Combustion – A New Way of Resource Reclaiming. In: Thomé-Kozmiensky, K.; Pelloni, L. (Hrsg.): Waste Management, Volume 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 739-750; ISBN 978-3-935317-69-6
- [8] Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche. In: IndustrieTage – Wassertechnik – Management, Aufbereitung und Ressourceneffizienz – Tagungsband zur Tagung vom 13.-14. November 2013 in Fulda, 11, 2013, S. 210, DWA, ISBN 978-3-944328-29-4
- [9] Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Simultaneous leaching of heavy metals and bioaccumulation of phosphorus from sludge combustion – A new way of resource reclaiming, Istanbul International Solid Waste. Water and Wastewater Congress 2013, Mai (2013), ISBN 978-605-6326-912, S. 97
- [10] Elser, J.; E. Bennett: Phosphorus cycle: A broken biogeochemical cycle. Nature 478, 2011, S. 29-31
- [11] Hermann, L.; Schenk, K.: Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung – Eine Bestandesaufnahme. Schweizerische Eidgenossenschaft, Bundesamt für Umwelt (BAFU), 29/9, 2009; www.umwelt-schweiz.ch/uw-0929-d
- [12] Hollender, J.; Dreyer, U.; Kronberger, L.; Kämpfer, P.; Dott, W.: Selective enrichment and characterization of a phosphorus-removing bacterial consortium from activated sludge. Applied Microbiology and Biotechnology, 58, 2002, 106-111
- [13] Hupfer, M.; Glöss, S.; Schmieder, P.; Grossart, H.-P.: Review-Methods for Detection and Quantification of Polyphosphate and Polyphosphate Accumulating Microorganisms in Aquatic Sediments Internat. Rev. Hydrobiol. 93 1 1–30, 2008
- [14] Huy, D.; Andrulleit, H.; Babies, H.-G.; Elsner, H.; Homberg-Heumann, D.; Meßner, J.; Röhling, S.; Scauer, M.; Schmidt, S.; Schmitz, M.; Szurlies, M.; Wehenpohl B.: Deutschland – Rohstoffsituation 2014. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), 2015; ISBN 3-943566-30-7
- [15] Jiao, W.; Chen, W.; Chang, A.C.; Page, A. L.: Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphatefertilizers applications: A review. Environmental Pollution 168, 2012
- [16] Kämpfer, P.; Eisenträger, A.; Hergt, V.; Dott, W.: Untersuchungen zur bakteriellen Phosphateliminierung. 1. Mitteilung: Bakterienflora und bakterielles Phosphatspeichervermögen in Abwasserreinigungsanlagen. Wasser-Abwasser 131 (4), 1990, S. 156-164
- [17] Mukherjee, K.; Ray, C.: An improved method for extraction and quantification of polyphosphate granules from microbial cells, Protocol Exchange, 2015; doi:10.1038/protex.2015.067 Published online, 07 07. 2015
- [18] Ott, C.; Rechberger, H.: The European phosphorus balance, Resources, Conservation and Recycling 60, 2012
- [19] PASCH: Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm sowie Tier- und Knochenmehl. BMBF-Kooperationsprojekt, RWTH Aachen 2006-2009
- [20] Pinnekamp, J.: Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. Sonderdruck aus KÄ – Korrespondenz Abwasser, Abfall, 60. Jahrgang, Heft 10 und 11, 2013
- [21] Schippers, J.; Vasters, J.; Drobe, M.: Biomining – Entwicklung der Metallgewinnung mittels Mikroorganismen im Bergbau, Fakten-Analysen-Wirtschaftliche Hintergrundinformationen, Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Commodity Top News, Nr. 39, 2011

- [22] Silverman, M.; Lundgren, D.: Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*- I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. In: *Journal of Bacteriology* 77: 642-647, 1959
- [23] Simon, F.-G.; Adam, C.: Ressourcen aus Abfall. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 7, 2012, S. 84
- [24] Steinmetz, H.; Preyl, V.; Meyer, C.: Saures Leaching aus Klärschlamm – Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung. Workshop: Abwasser–Phosphor–Dünger, 28.–29. Januar 2014, Berlin, Bundesanstalt für Materialforschung, Umweltbundesamt
- [25] Stottmeister, U.: *Biologie zur Umweltentlastung*. Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: B.G. Teuber Verlag, 2003; ISBN-13: 978-3-322-80045-9
- [26] Welting, H.: The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review. In: *Hydrometallurgy* 84, 2006, S. 81-108
- [27] Wellmer, F. W.; Becker-Platten, J. D.: *Mit der Erde leben – Beiträge Geologischer Dienste zur Daseinsvorsorge und nachhaltigen Entwicklung*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, S. 129-13
- [28] Welting, H.: The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review. In: *Hydrometallurgy* 84, 2006, S. 81-108
- [29] Zimmermann, J.K.B.: *Kombination der mikrobiologischen Prozesse Bioleaching und saure Phosphorrückgewinnung sowie ihr Einsatz im Rahmen von Dekontamination und Rohstoffrückgewinnung aus schwermetallbelasteten Feststoffen*, Dissertation RWTH Aachen, 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): **Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 3**
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –
ISBN 978-3-944310-28-2 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 2016
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Sandra Peters, Ginette Teske, Janin Burbott-Seidel,
Claudia Naumann-Deppe, Anne Kuhlo, Gabi Spiegel

Druck: Universal Medien GmbH, München

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.