

4. Bioleaching von Schwermetallen und selektive Bio-rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm- asche

Wolfgang Dott, Petra Schacht, Aachen
Maxime Dossin, Großhelfendorf

1 Einleitung

Die Deponierung schwermetallbelasteter Feststoffe, insbesondere Verbrennungsaschen, wird in zunehmendem 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 Schwermetall-abreicherung und –festlegung in der Asche eingesetzt werden. Die Bioleaching-bakterien der *Acidithiobacillus* Spezies oxidieren Metallsulfide, wodurch Metallionen in Lösung gebracht werden. Gleichzeitig produzieren die Bakterien Schwefelsäure, die säurelösliche Schwermetalle in Lösung bringt. Es werden kontaminierte Feststoffe mit dem Bioleaching Verfahren behandelt. Dabei liegt der Fokus auf den Möglichkeiten der Schwermetallabreicherung sowie der Festlegung der Schwermetalle in der Asche, um einen Eintrag in das Grundwasser zu verhindern.

Phosphat gehört zu den nicht substituierbaren Stoffen, dessen Vorrat weltweit begrenzt ist. Es ist in marin-sedimentären Lagerstätten (ca. 90% der Vorräte) und in magmatischen Gesteinen (ca. 10%) zu finden (Wellmer, 1999). 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.

2 Bioleaching

Das Bioleaching hat sich in den vergangenen 20 Jahren vom unkontrollierten Kupferleaching aus aufgeschütteten Halden zu einem biotechnologisch fundierten Bio-mining-Zweig entwickelt (Olson, 2003). Mit einer Beteiligung von bis zu 25% ist Bioleaching ein starker wirtschaftlicher Faktor für die Kupfergewinnung in Chile, Kanada und den USA geworden. Die technische Anwendung des Prozesses ist die Überführung von unlöslichen Kupfer-, Zink- und Uranerzen in wasserlösliche Metall-

sulfate, 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 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 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 (Silverman, 1959). 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.

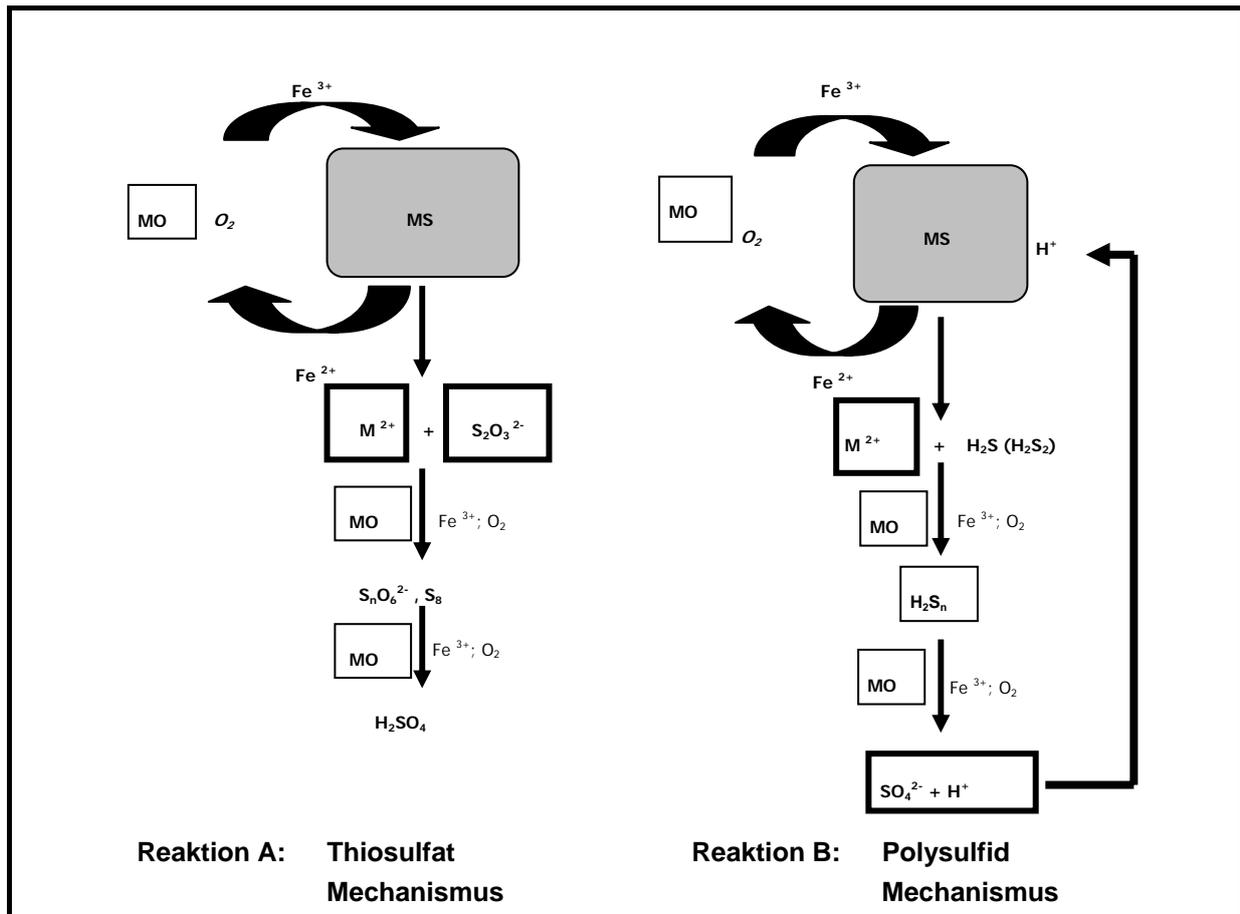


Abb. 1: Reaktion A: Oxidation der Metallsulfide (MS) durch Mikroorganismen (MO), Freisetzung der Schwermetalle und Thiosulfat, Oxidation von Thiosulfat zu Schwefelsäure. Reaktion B: Protonenangriff durch Schwefelsäure auf die Metallsulfide, Freisetzung der Schwermetalle, Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure (Hollender et al., 2002).

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.

Tabelle 1: Metallgehalt vor (links) und nach (rechts) Bioleaching in mg/kg (Dott, 2010)

Metall- gehalt Asche	Vor Bioleaching							Nach Bioleaching						
	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS
As	17,35	14,45	25,21	10,00	36,4	19,64	4,42	8,23	8,49	11,67	3,80	2,96	0,32	4,36
Cd	-	-	0,13	13,70	93,5	-	0,33	-	-	-	1,61	3,19	-	0,27
Cr	4.723	288,3	119,1	35,30	47,20	92,1	281,2	2858	219,9	65,95	18,86	47,18	55,38	135,6
Cu	120,9	135,4	120,0	95,10	304,8	291,2	37,18	101,8	43,84	38,75	23,34	122,1	36,20	29,22
Pb	4,49	201,6	1,30	29,31	431,0	171,7	2,38	5,19	100,1	1,33	18,97	431,0	43,83	2,24
Tl	0,05	0,15	0,01	1,30	17,9	0,12	-	-	0,04	0,01	0,70	17,6	0,03	-
V	935,5	717,6	31,24	29,10	25,10	35,26	-	910,3	21,04	-	-	-	25,32	-
Zn	198,6	5647	38,14	876,6	13434	1420	180,0	209,3	784,4	12,91	153,4	269,7	145,6	-

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

3 Kombination von Bioleaching und biologisch induzierter Phosphat-rückgewinnung

Kann mit Hilfe des Bioleachingprozesses neben Schwermetallen auch Phosphat aus der Asche gelöst werden? Dabei macht man sich die Phosphataufnahmefähigkeit vieler Mikroorganismen zu Nutze. Sie können Phosphat als Polyphosphat in den Zellen einlagern. Dies wird durch den Wechsel zwischen aeroben (Phosphataufnahme) und anaeroben (Phosphatrücklösung) Phasen erreicht.

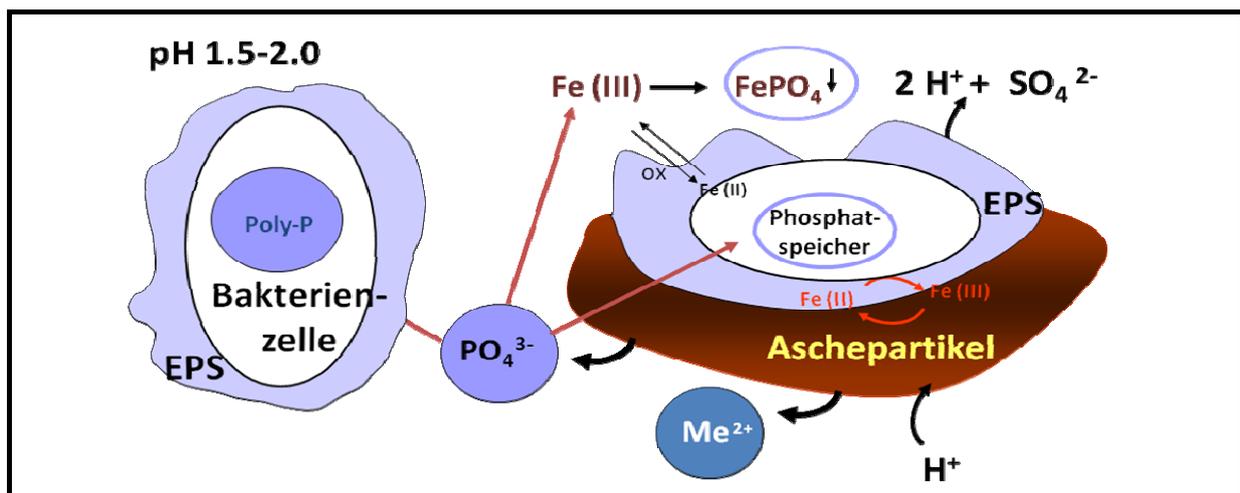


Abb. 2: Mechanismus der mikrobiellen Phosphatspeicherung (links) und Lösung von Schwermetallen (rechts). EPS: Extrazelluläre Polymere Substanz (Dott, 2010)

Unter anaeroben Bedingungen ist der Atmungsstoffwechsel bei den obligat aeroben, polyphosphatspeichernden Bakterien (z.B. *Acinetobacter*) nicht funktionsfähig, so dass ein Teil des eingelagerten Polyphosphats als Energiequelle in Form von ATP dient. Phosphat wird freigesetzt. Jedoch sind nicht alle Polyphosphate beweglich und somit rücklösbar. Mit Hilfe der so gebildeten Energiespeicher kann leicht abbaubares Substrat (z.B. Acetat) aufgenommen werden und in Form von organischen Reservestoffen (z.B. Polyhydroxybuttersäure (PHB) oder Glykogen) gespeichert werden. Diese Reservestoffe stehen den Mikroorganismen in der aeroben Phase für das Wachstum zur Verfügung.

Die dabei im Atmungsstoffwechsel frei werdende 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 Verfahrensweisen mit wechselnden „Milieus“ (aerob/anaerob) sind die Bakterien in der Lage, ihren Phosphathaushalt optimal anzupassen (Czitrich, 2005).

Ziel ist es, mit Hilfe verschiedener Bakterien in einem Prozess Schwermetalle und Phosphor aus der Asche zu lösen und Phosphat in der Biomasse festzulegen.

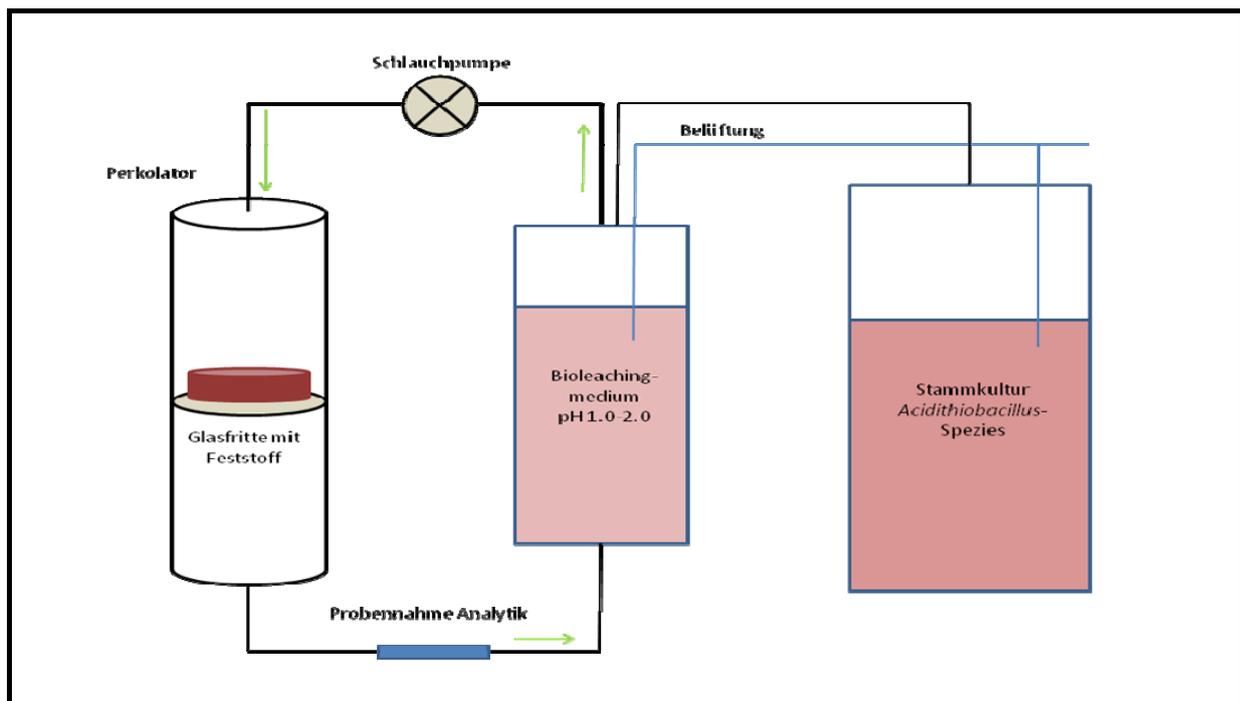


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Bioleachingreaktors im Labormaßstab, Perkolator mit permeabler Glasfritte und Asche

Der im Labormaßstab entwickelte Bioleachingreaktor nutzt das Prinzip der Perkolation des Feststoffs (Abb. 3). Die Halde wird durch einen Lysimeteransatz ersetzt. Im Lysimeter liegt die Asche auf einer Glasfritte. Die Asche wird kontinuierlich mit der Bakterienlösung berieselt und wieder im Kulturgefäß aufgefangen. Die Bakterienlösung befindet sich im Kultivierungsgefäß und wird mit einer Pumpe in das Lysimeter gepumpt (25 ml/min). Am Ablauf des Lysimeters

werden Proben zur Analyse der Laugungslösung sowie zur Bestimmung des Phosphatgehalts genommen. Durch die kontinuierliche Berieselung der Asche mit Bakterienlösung haben die Bakterien die Möglichkeit auf der Asche einen Biofilm zu bilden und Metalle und Phosphor in Lösung zu bringen.

Die gelösten Metalle verbleiben während der Phosphatfixierung weiterhin in Lösung (Abb. 4), 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 der Klärschlammasche durch Bioleachingbakterien sowie einer Refixierung des gelösten Phosphats in einem metallarmen Feststoff durch Bio-P-Bakterien. Dieser Feststoff lässt sich leicht durch Filtration abtrennen.

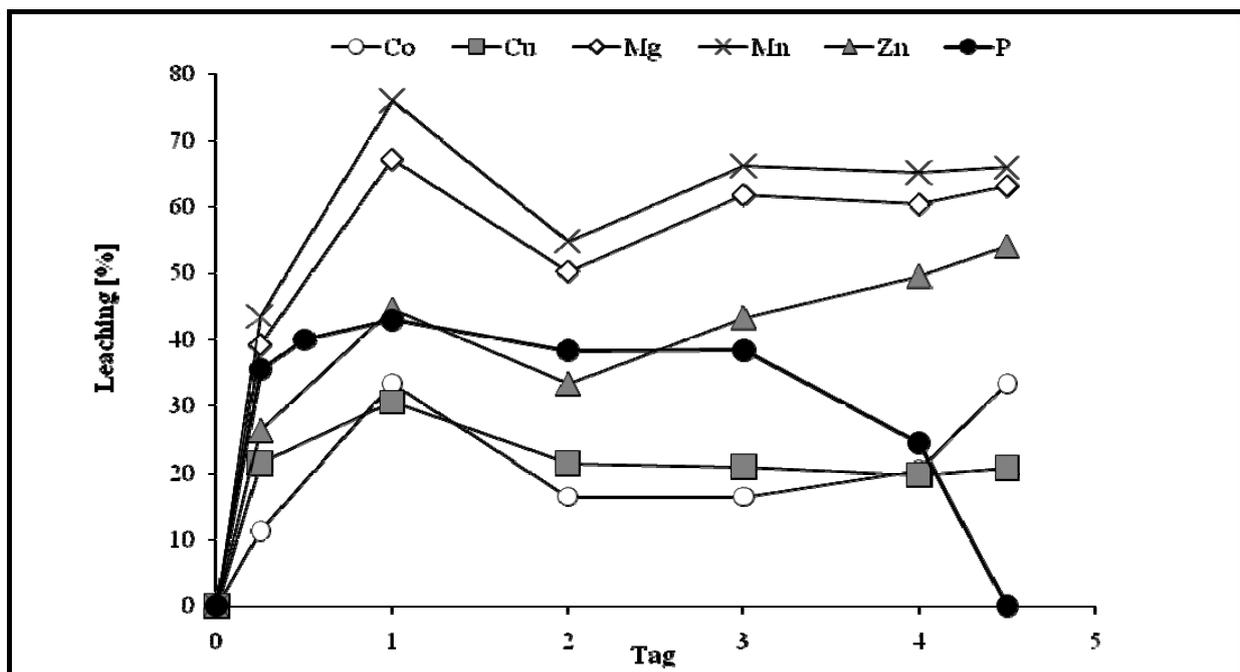


Abb. 4: Verhalten der Schwermetalle während der Phosphat-rückgewinnung. Die gezeigten Ergebnisse stehen exemplarisch für n = 6 Versuche (Dott und Zimmermann, 2008)

Die Refixierung von Phosphor aus dem Leachingansatz birgt die Gefahr, dass sich die gelösten Metalle im ausgefallenen Feststoff wieder finden. In diesem Versuch soll geklärt werden, wie sich die Schwermetalle bei der Phosphatrefixierung verhalten. Zunächst werden sowohl Phosphor als auch Metalle aus der Klärschlammasche gelöst. Ab Tag 3 sinkt die Phosphorkonzentration im Medium, die Metalle bleiben weiterhin in Lösung. Die Kombination der Verfahren Bioleaching und biologische Phosphatrückgewinnung ist im Labormaßstab möglich. Es besteht allerdings Forschungsbedarf bezüglich der mikrobiellen Zusammensetzung der Mischkultur, der Charakterisierung des Substrats und der Übertragbarkeit in den Technikmaßstab.

4 Phosphatfixierung durch Mikroorganismen

Ist die intrazelluläre Einlagerung von Phosphat in Mikroorganismen aus verschiedenen Lösungen zur Phosphatrückgewinnung geeignet?

Dies stellt eine Alternative zur chemischen Fällung z.B. in Kläranlagen dar. Hier wird Phosphat aus dem Abwasser in schwer lösliche Salze überführt. Zweck sind die Schonung der Umwelt und die Rückgewinnung von Phosphat als einem begrenzten Rohstoff. Exemplarisch wird die Phosphatfestlegung bei einer Spezialkultur gezeigt (Abb. 5). Hier wird ortho-Phosphat dem Medium fast vollständig durch Mikroorganismen aus Klärschlamm entzogen.

In den aeroben Phasen wird Phosphat festgelegt, in den anaeroben wird hingegen Phosphat freigesetzt. Voraussetzung ist das Vorhandensein eines leicht abbaubaren Substrats. Die Phosphatfestlegung findet im getesteten, definierten Medium statt und die beteiligten Mikroorganismen vermehren sich unter diesen Bedingungen.

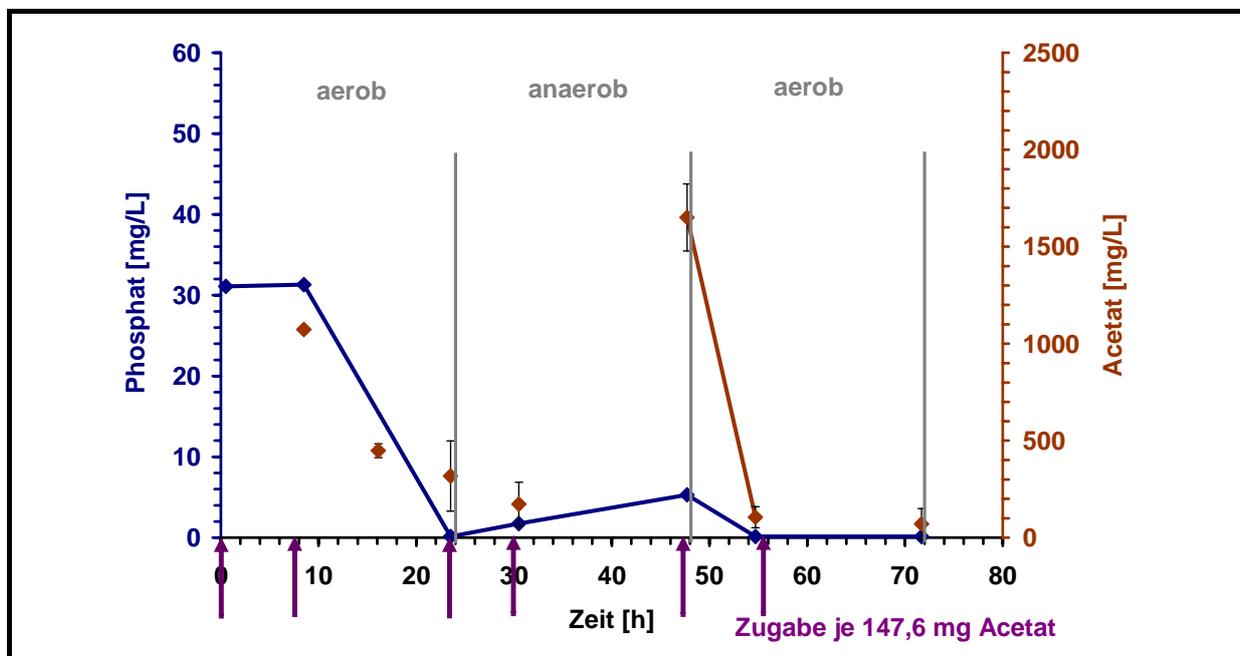


Abb. 5: Phosphat- und Acetatgehalt von Spezialkultur BSKN mit der Gesamtzugabe von 886 mg Acetat und einer Versuchsdauer von 72 h mit Wechsel der Begasung alle 24 h. Dargestellt ist die Abnahme des gelösten ortho-Phosphats sowie des Substratverbrauchs über die Zeit. Substrat (Acetat) wurde nach 0, 7,8, 23, 30,1, 47 und 55,2 h zudosiert (jeweils 147,6 mg) (Schacht, 2011)

Es ist zu prüfen, in welcher Form Phosphat in den Zellen eingelagert wurde und wie es zurück zu gewinnen ist. Auf diesem Gebiet besteht Forschungsbedarf. Über die Umsetzbarkeit des Verfahrens und dessen Wirtschaftlichkeit sind bis jetzt keine Aussagen möglich. Zukünftig kann eine biotechnologische Phosphatrückgewinnung unter ökologischem und ökonomischem Aspekt interessant sein.

Literatur

- Czitrich, O.: Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung. Wissenschaftlicher Aufsatz, Verlag für akademische Texte, GRIN Verlag 2005.
- Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L.: Bioleaching review part B- Progress in bioleaching: Applications of microbial processes by the mineral industries. Applied Microbiology and Biotechnology 63: 249-257, 2003
- Schacht, Petra: Mikrobiologische Gewinnung von langkettigen Polyphosphaten, 2011
- Silverman M. and Lundgren D.: Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*- I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. Journal of Bacteriology 77: 642-647, 1959
- Wellmer, F. W., Becker-Platten, J. D.: Mit der Erde leben, Beiträge Geologischer Dienste zur Daseinsvorsorge und nachhaltigen Entwicklung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. S. 129-13, 1999
- Hollender, J., Dreyer, U., Kronberger, L., Kämpfer, P. and Dott, W.: Selective enrichment and characterization of a phosphorus-removing bacterial consortium from activated sludge. Applied Microbiology and Biotechnology, 58, 106-111, 2002
- Dott, W.: Metalllaugung von Verbrennungsaschen, 2010
- Dott, W., Zimmermann, J.: Recovery of phosphorus from sewage sludge incineration ash by fractionated bioleaching and fate of heavy metals, 12TH international symposium of microbial ecology, ISME 12, Cairns, Australia, August 17-22, 2008

Anschrift der Verfasser:

Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Dott
Institut für Hygiene und Umweltmedizin
Pauwelsstraße 30
52074 Aachen
E-mail: wolfgang.dott@post.rwth-aachen.de

Dr. Maxime Dossin
inocre[®] Umwelttechnik GmbH
Dorfstraße 7
85653 Großhelfendorf
E-mail: M.Dossin@inocre.com

Dipl.-Ing. (FH) Petra Schacht
Institut für Hygiene und Umweltmedizin
Pauwelsstraße 30
52074 Aachen
E-mail: petra.schacht@rwth-aachen.de