

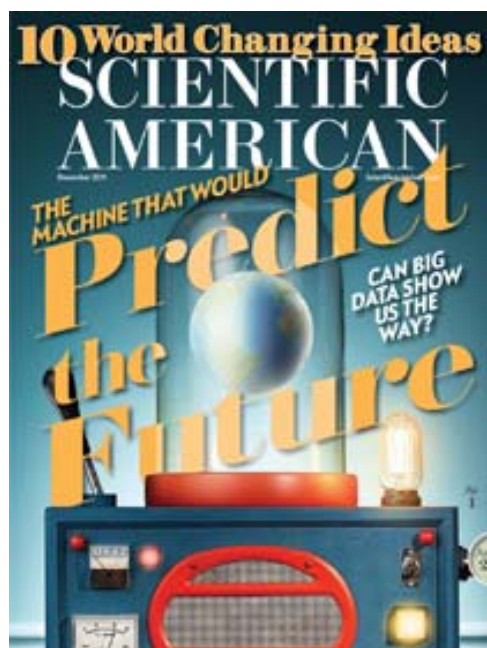
# Mikrobiologische Behandlung von festen Abfällen zur Rückgewinnung von Metallen

---

PD Dr. Helmut Brandl  
Universität Zürich

**BGR**

15.12.2011



**SCIENTIFIC  
AMERICAN™**

**World  
Changing  
Ideas**  
10 new technologies that will make a difference

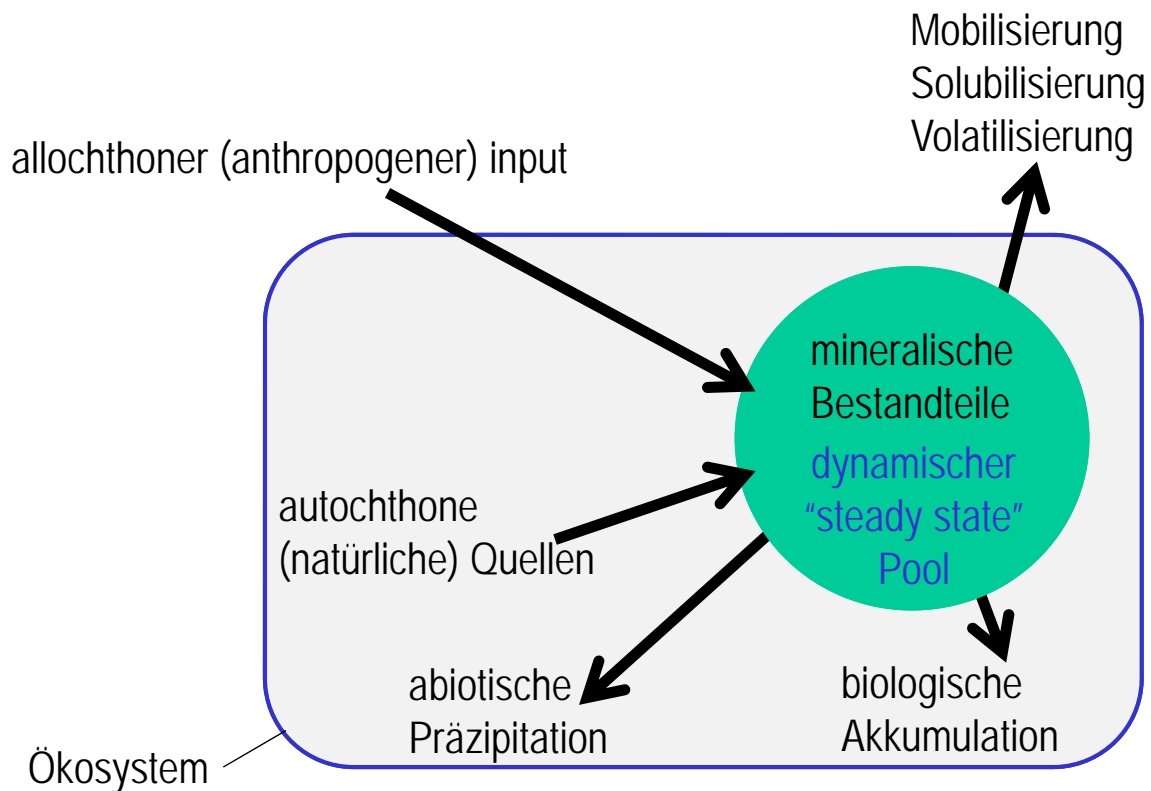
Dezember 2011

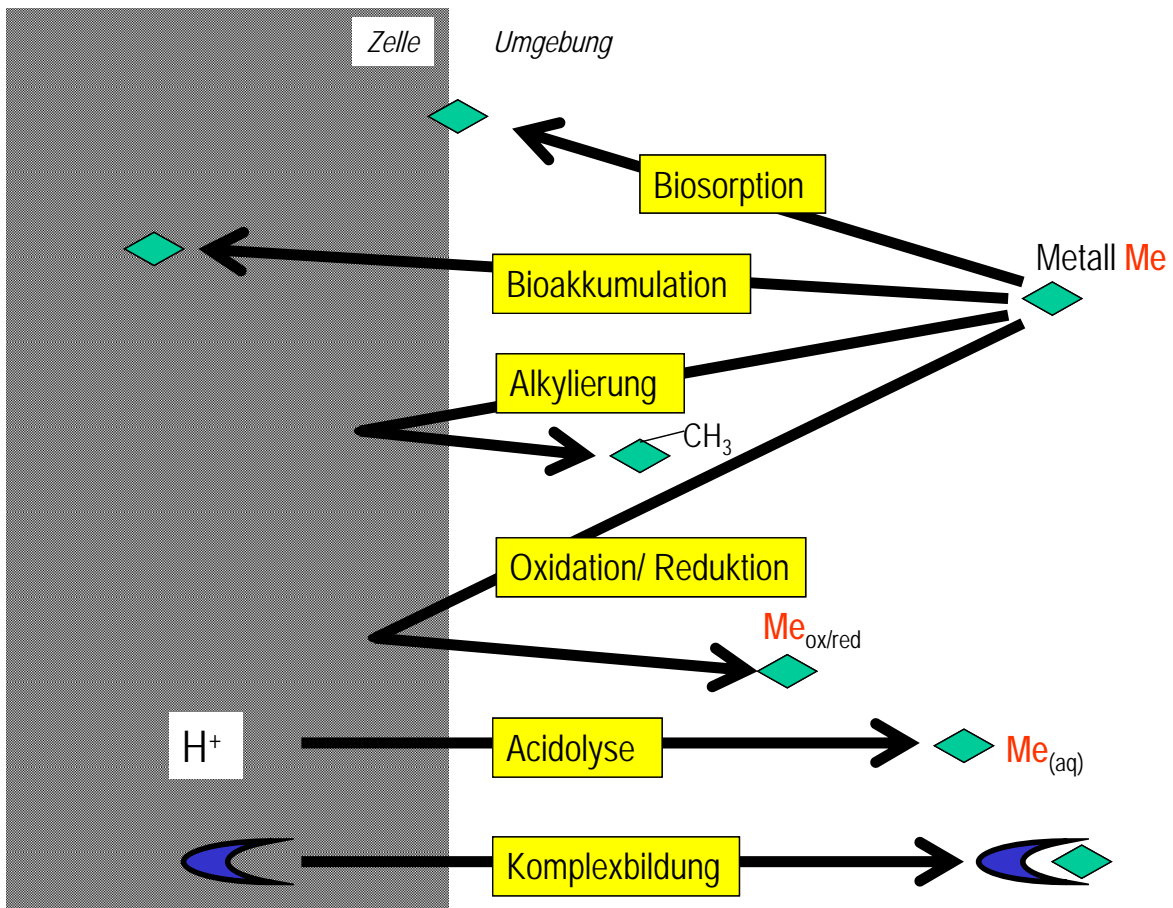
## Biomining verwandelt selbst Schrotthaufen und Abwässer in Rohstoffquellen

Sonntagszeitung (12. Juni 2011)



## Metalle in der Umwelt





## Biosorption

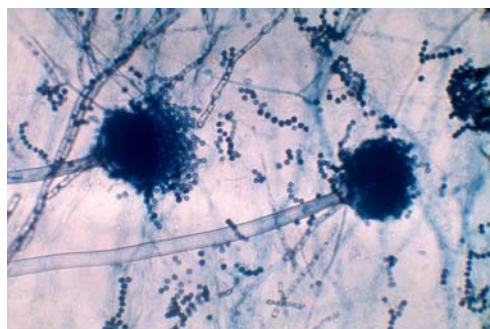
Fähigkeit von toter und inaktiver Biomasse, Schwermetalle aus sehr verdünnten Lösungen zu binden („Ionentauscher“).

- Bakterien (z.B. *Bacillus subtilis*)

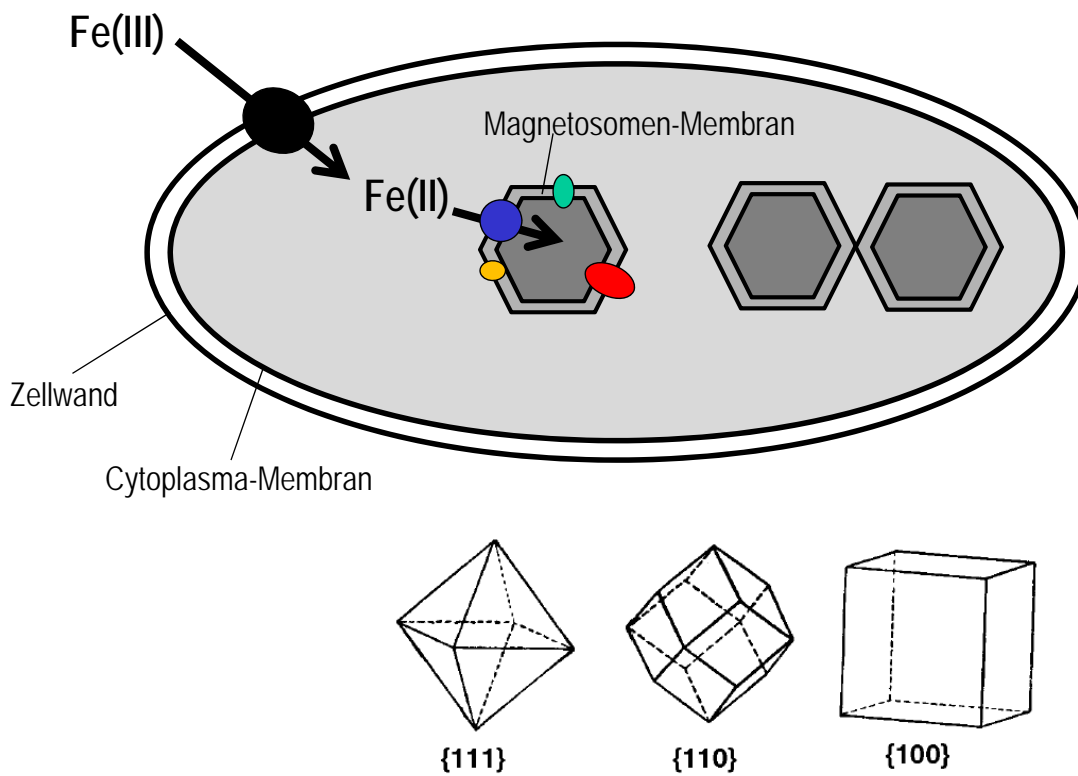


- Pilze (z.B. *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*)

- Algen (z.B. *Sargassum*)

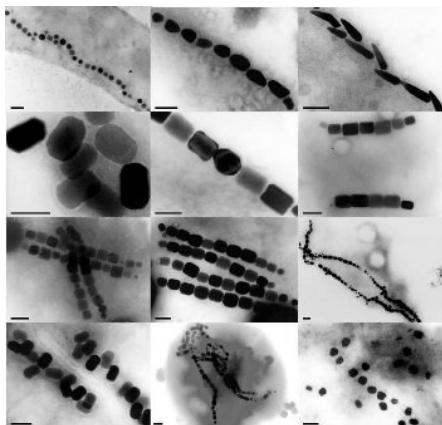


# Intrazelluläre Metallakkumulation: Magnetit

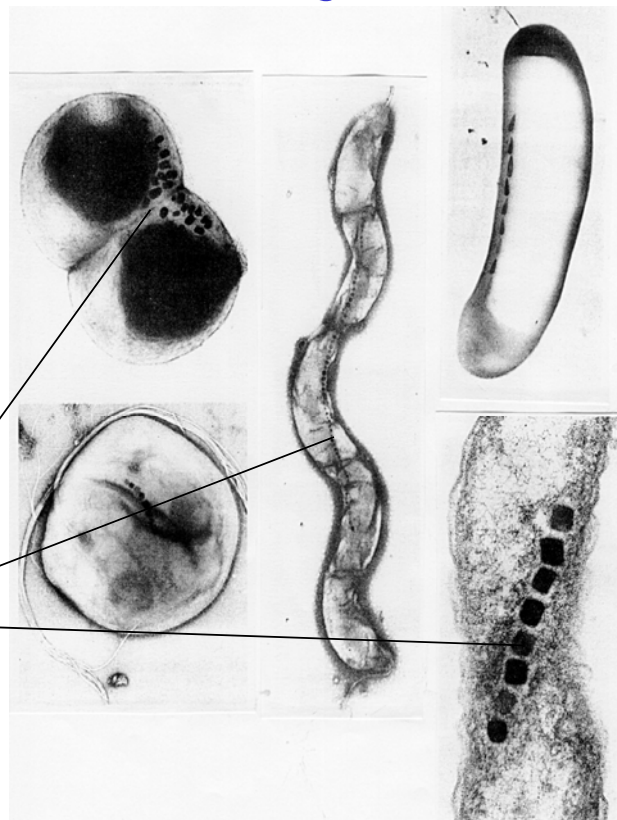


# Intrazelluläre Metallakkumulation: Magnetit

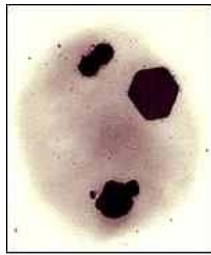
Magnetotaktische Bakterien  
(*Aquaspirillum*)



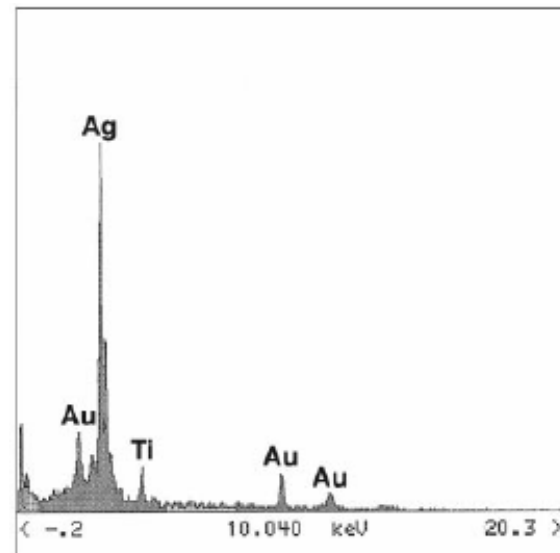
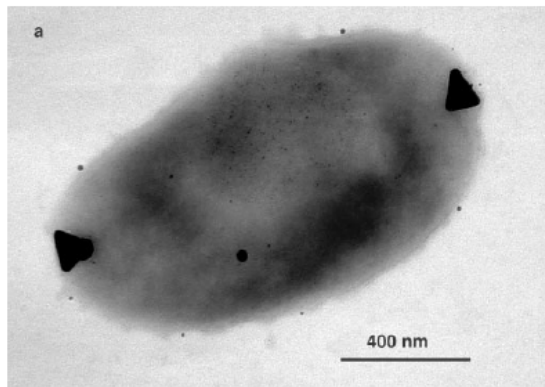
Magnetosomen  
Magnetit  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$



# Intrazelluläre Metallakkumulation: Silber



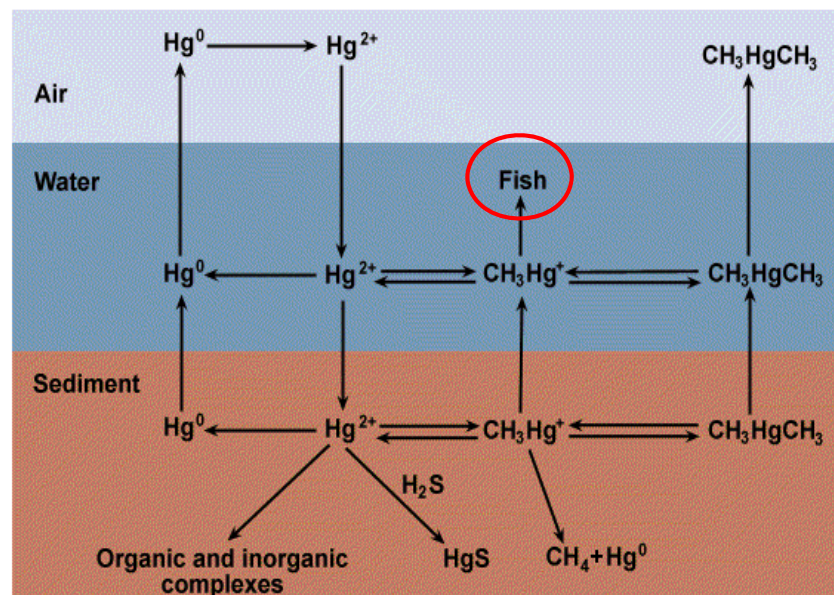
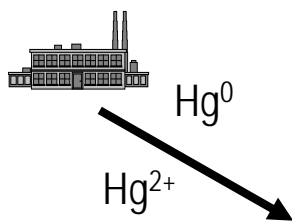
*Pseudomonas stutzeri*



Quelle: <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/533416.stm>; Klaus et al. PNAS 1999

## Alkylierung (Metallverflüchtigung, Volatilisierung)

### Fallbeispiel Quecksilber

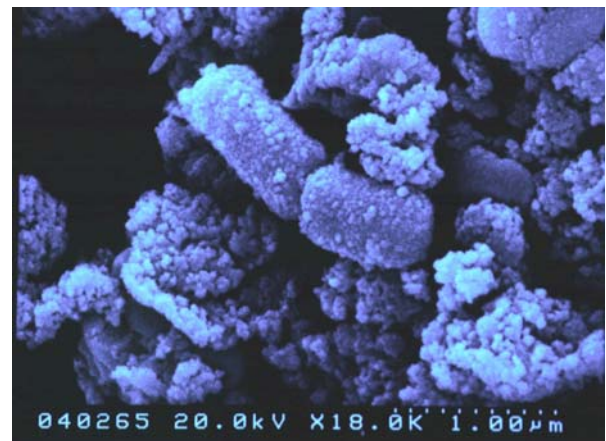
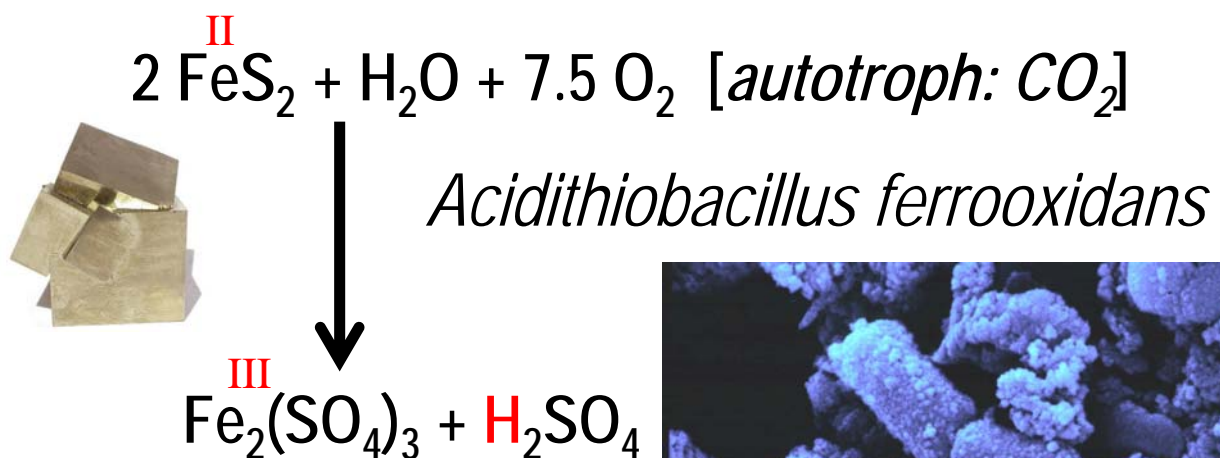


Quelle: Brock, Microbiology, 1999

# Prinzipien der Mineral-Auflösung durch Mikroben

- ❖ Reduktions- und Oxidationsprozesse („**Redoxolyse**“)
- ❖ Säuren („**Acidolyse**“)
- ❖ Komplex-Bildung durch Stoffwechselprodukte („**Komplexolyse**“)

## Mineral-Auflösung: Protonen-induzierte Metall-Solubilisierung & Metall-Oxidation



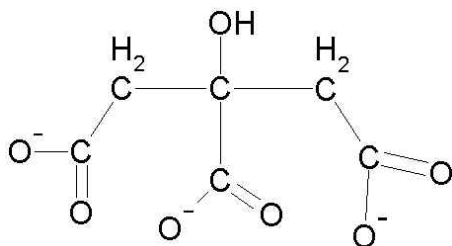
# Mineral-Auflösung: Liganden-induzierte Metall-Solubilisierung

heterotrophe Mikroorganismen:  
organische Substrate (z.B. Zucker)

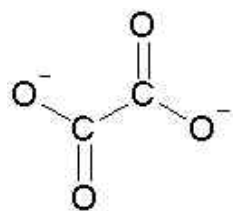


*Pseudomonas putida*  
*Aspergillus niger*

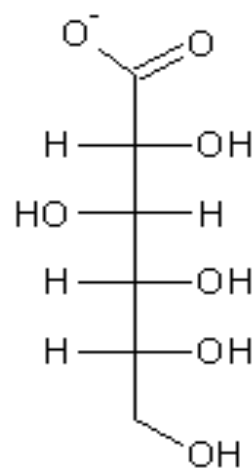
Zitronensäure, Gluconsäure, Oxalsäure,  
Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, ...



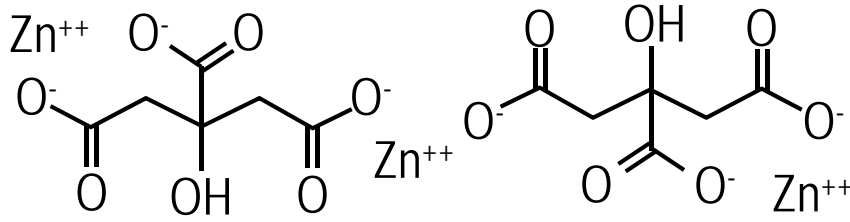
Zitronensäure



Oxalsäure



Gluconsäure



**Suggested Use:** 1 capsule daily as a dietary supplement.

Keep out of the reach of children. Tamper resistant package. Do not use if outer seal is missing.

This product contains no gluten, milk, eggs, wheat, soybeans, peanuts, tree nuts, fish or shellfish.

\* These statements have not been evaluated by the Food and Drug Administration. This product is not intended to diagnose, treat, cure, or prevent any disease.

Consumer Information Services:  
Toll Free: 1.866.268.3216

**Dr. Wong's Essentials®**

**Zinc Citrate**  
A Dietary Supplement

**60 Capsules**

**Supplement Facts**  
Serving Size: 1 Capsule

Amount Per Serving	% Daily Value
Zinc (as Zinc Citrate) 100 mg	667%

Percent Daily Values are based on a 2000 calorie diet.

**Other Ingredients:** Gelatin, Rice Flour, Magnesium Stearate.

Manufactured in the USA for:  
WAM Essentials, Inc.  
902-A W. Hubbard Street  
Mineral Wells, TX 76067

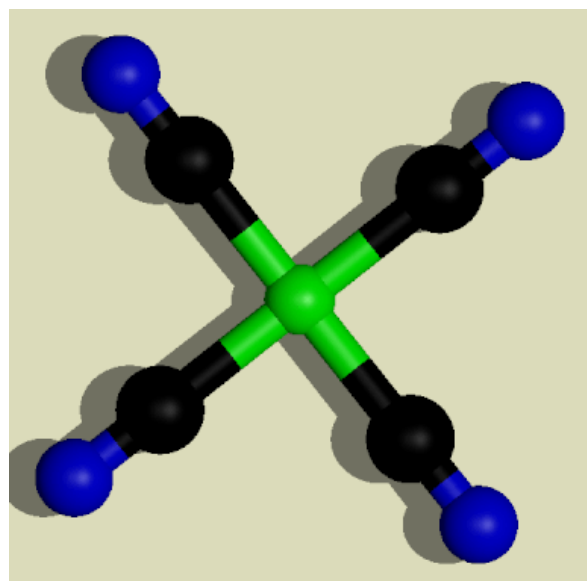
## Mineral-Auflösung: Komplexierung, z.B. mit Cyanid

- viele Metalle können mit Cyanid Komplexe bilden

Tetracyanonickelat

TCN

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$





# Prinzipien der Mineral-Auflösung durch Mikroben

Stoffwechsel-Produkte	Bakterien	Beispiel	Pilze	Beispiel
$H_2SO_4$	✓	<i>A. thiooxidans</i> [Sulfid, Schwefel]	-	
$HNO_3$	(✓)	<i>Nitrobacter</i> [Nitrit]	-	
HCN	✓	<i>P. fluorescens</i> [Glycin]	✓	<i>T. viride</i> [Glycin ?]
org. Säuren	✓	<i>P. putida</i> [z.B. Glucose]	✓	<i>A. niger</i> [z.B. Glucose]

protonen-induzierte Mobilisierung

liganden-induzierte Mobilisierung  
Komplexierung

## Fallbeispiele

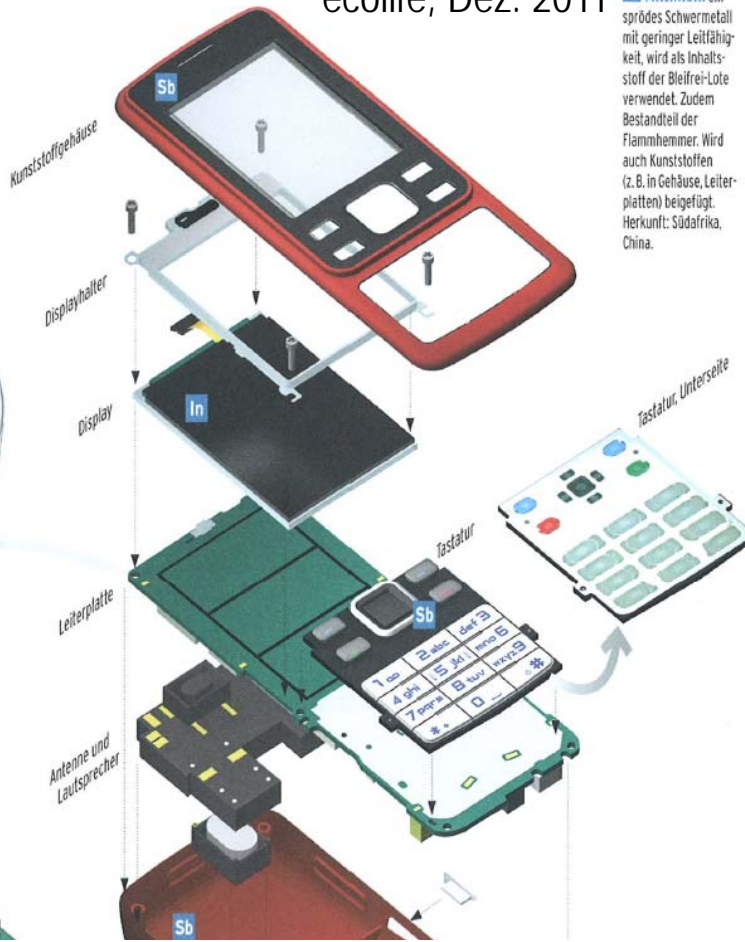
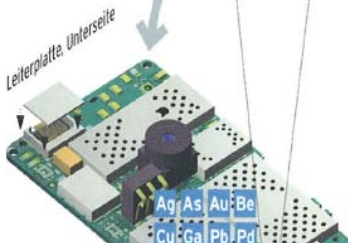
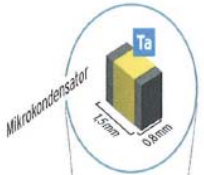
- Biologischer Kupferbergbau („biomining“, „bioleaching“)
- Flugasche aus der Müllverbrennung
- Elektronikschrott aus dem Computer-Recycling
- Metall-haltiges Erdreich
- Katalysatoren aus dem Automobil-Recycling
- Schleifstaub aus Maschinenindustrie
- Metallhaltige Schlämme aus der Galvanikindustrie



Ein Handy besteht zu 56 Prozent aus Kunststoffen, zu 25 Prozent aus Metallen, zu 16 Prozent aus Glas und



**Ta Tantal:** wird aus dem seltenen Coltan (Columbit-Tantalit) gewonnen und für Bauteile verwendet, die elektrische Ladung speichern (Kondensatoren). Tantal ermöglicht die Verkleinerung der Geräte, garantiert eine lange Lebensdauer und hohe Widerstandskraft gegen Temperaturschwankungen. Die globalen Vorkommen reichen noch 25 Jahre. Herkunft: u. a. Kongo.



**Sb Antimon:** ein sprödes Schwermetall mit geringer Leitfähigkeit, wird als Inhaltsstoff der Bleifrei-Lote verwendet. Zudem Bestandteil der Flammmhemmer. Wird auch Kunststoffen (z. B. in Gehäuse, Leiterplatten) beigefügt. Herkunft: Südafrika, China.

**In Indium:** Das weiche Schwermetall wird bei der Verhüttung von Zink gewonnen und kommt bei LCD-Displays zur Anwendung. Die Vorkommen reichen laut For

**Pb Blei:** wird für Abschirmungen, etwa bei der Beschichtung der Leiterplatten, eingesetzt. Aufgrund von EU-Vorschriften ist die Verwendung von Blei in elektronischen Geräten inzwischen stark eingeschränkt. Vorkommen: USA, Australien, Russland.

**Pd Palladium:** weist gute elektrische Eigenschaften auf, lässt sich gut umformen und zu dünnen Folien walzen. Korrosions- und oxidationsbeständig, oft mit anderen Metallen legiert. Herkunft: Kanada, Südafrika, Russland.

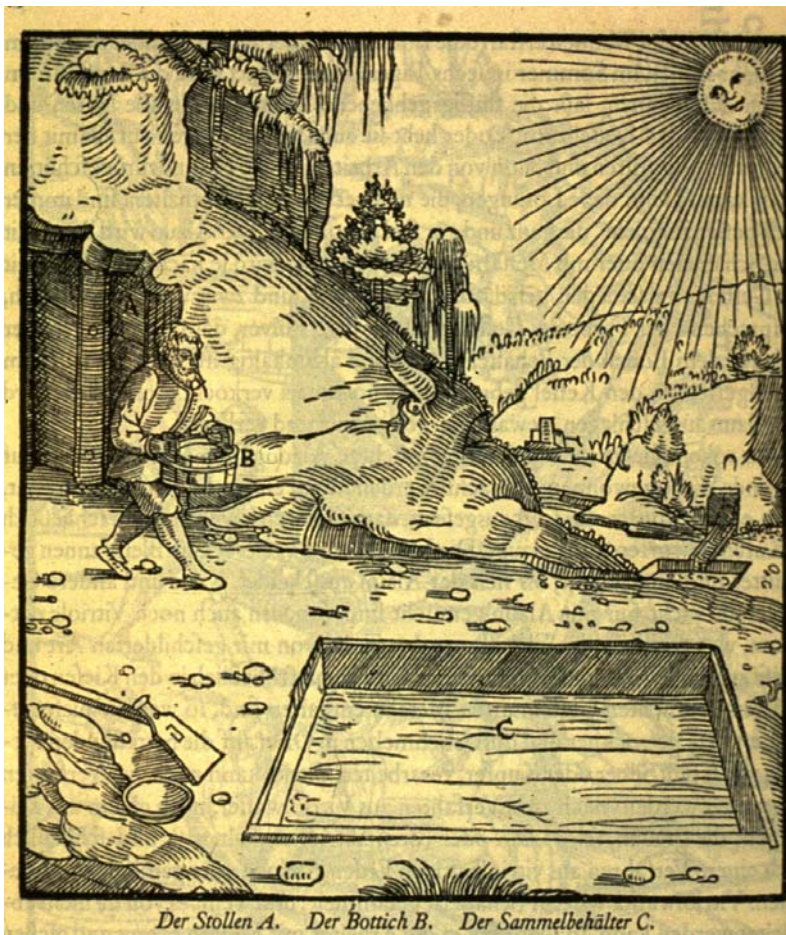
## Metallgehalte verschiedener fester Abfälle und Reststoffe (in g/kg)

Material	Quelle	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
Asche	Müllverbrennung	70	0.5	nb	0.6	1	0.1	8	8	33
Schlacke	Müllverbrennung	46	tr	nb	0.4	1.5	0.1	0.7	0.3	2.5
Schlamm	Galvanik-Industrie	nb	nb	nb	26	43	105	nb	nb	166
Schleifstaub	Maschinenindustrie	181	0	33	31	5	3	0.4	0.5	0.3
Staub	Computer-Recycling	240	0.3	0.2	0.7	80	15	20	20	25
Erz	Bergbau	300	0.1	0.6	300	2	3	4	10	3

# Geschichtliches

- ❖ Gaius Plinius Secundus d. Ä.  
(röm. Schriftsteller, 23 - 79 n. Chr.)

*... [atramentum] fit et pluribus modis:  
genere rae eo in scrobes cavato,  
quorum e lateribus destillantes hiberno  
gelu sturias stalagmian vocant. ...*



Holzschnitt aus  
*de re metallica*

[Georgius Agricola, 1556]

Der Stollen A. Der Bottich B. Der Sammelbehälter C.

# Geschichtliches

❖ Rudolfs & Hellbrunner (1922)

Soil Science 14:135-147

Soil Science 14:459-464

From these studies it seems evident that iron pyrites can be attacked by microorganisms and changed into the sulfate form. [...]

A possible biological method can be worked out for economical utilization of low-grade zinc sulfide ores.

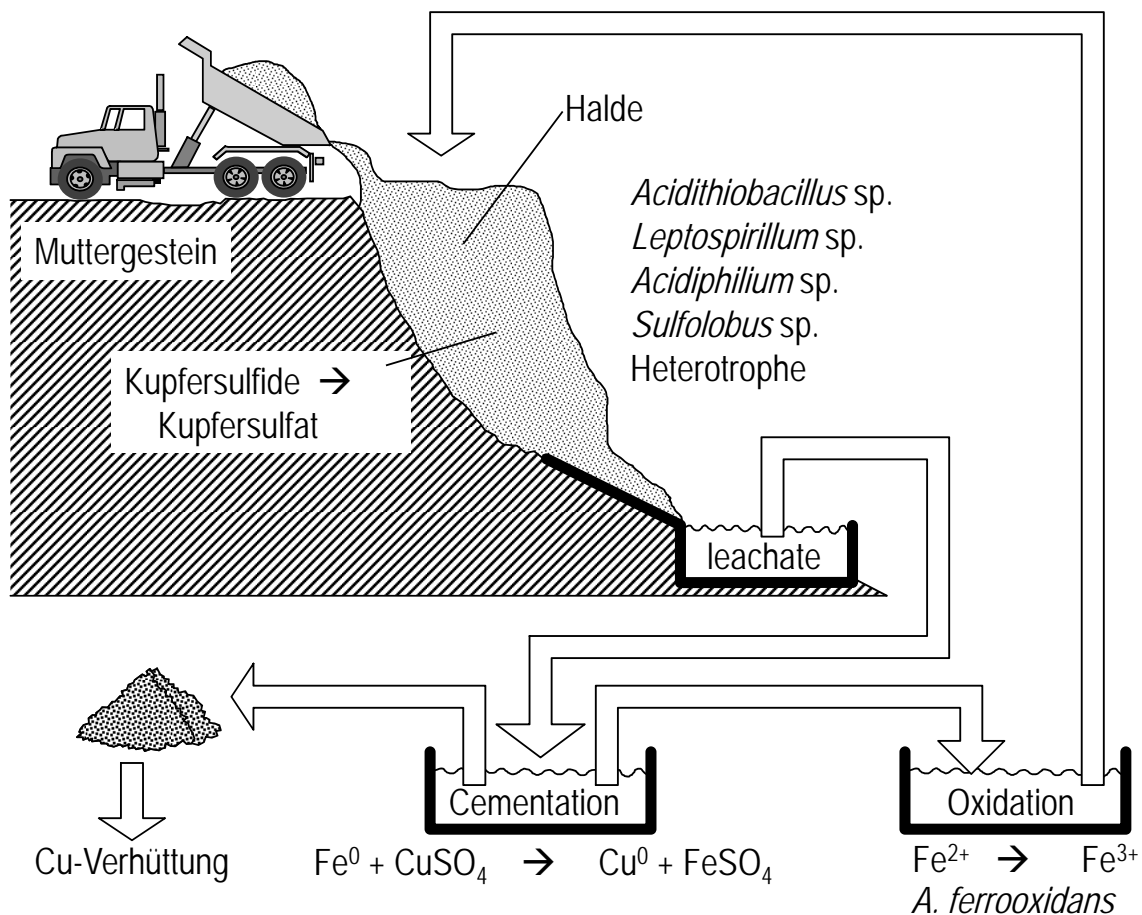




Photo: R. Bachofen, UZH



Quelle: Scientific American (1982)



Photo: R. Bachofen, UZH



Photo: R. Bachofen, UZH

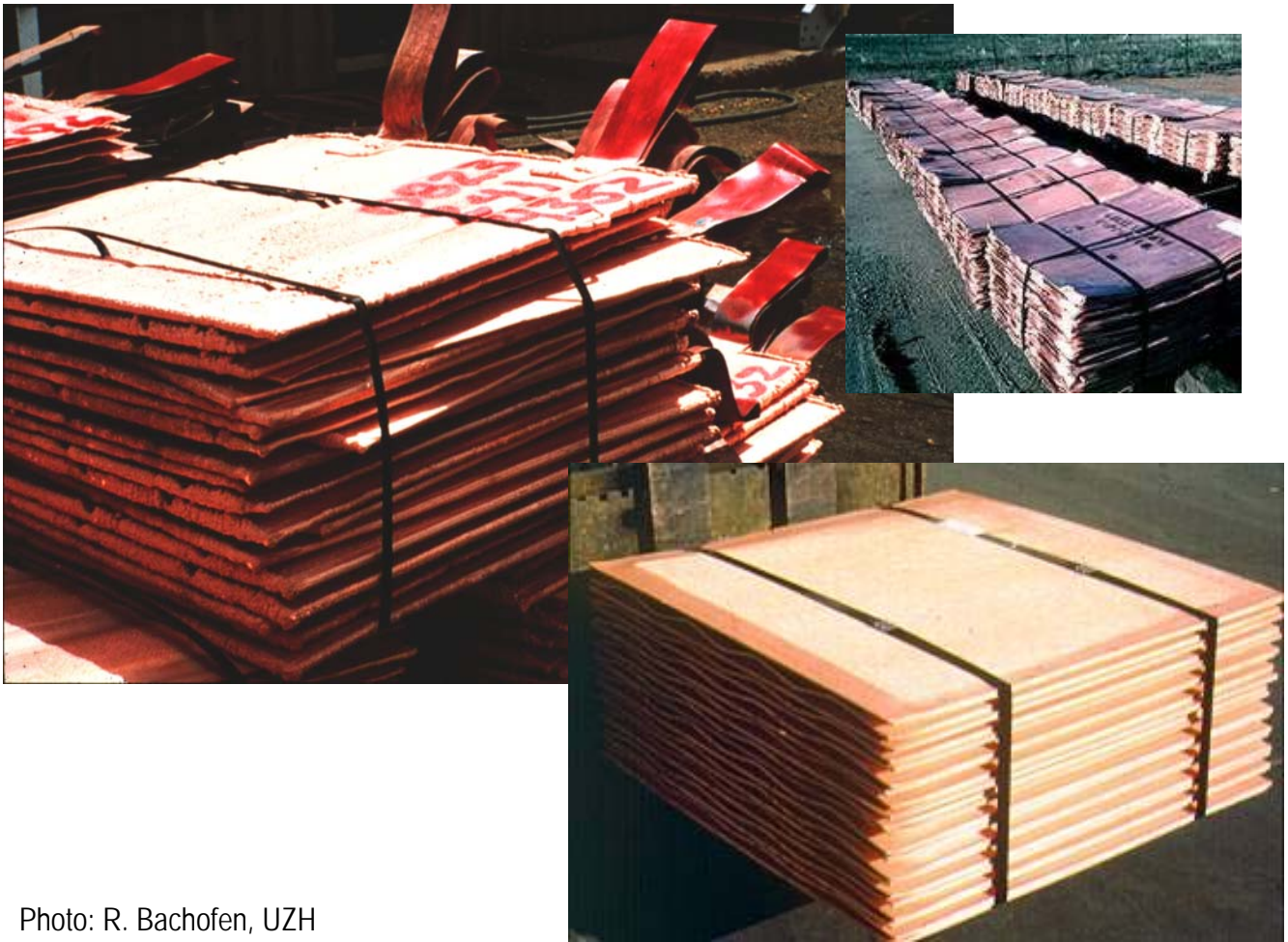


Photo: R. Bachofen, UZH

## Welt-Jahresproduktion von Metallen: Biologische Produktion und Mehrwert



Metall	Produktion (tausend t)	Jahr	biol. Produktion (%)	Wert (Mrd €)
Cobalt	60	2009	3	0.3
Gold	2.5	2009	10 - 20	13.3
Kupfer	18400	2009	15 - 30	24.8
Nickel	1400	2009	3	0.4
Uran	60	2007	10 - 15	0.1
Zink	11400	2009	2 <sup>a</sup>	0.3

<sup>a</sup>Annahme 2%



## Vorteile des Bioleachings

- ❖ Säureproduktion *in situ*
- ❖ mikrobielle Selektivität (?)
- ❖ Effizienz-Steigerung
- ❖ Bildung von oberflächenaktiven Substanzen
- ❖ „low energy“ & „low tech“ Niveau
- ❖ geringer Schadstoffausstoß

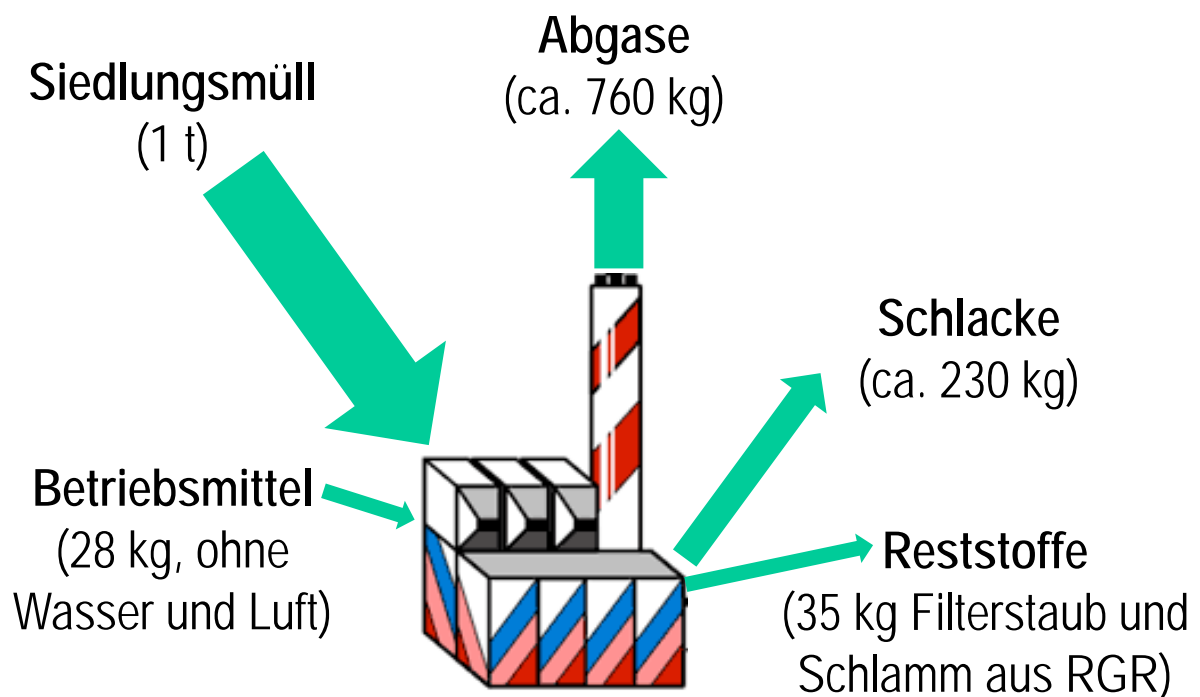
## Nachteile des Bioleachings

- ❖ lange Reaktionszeiten
- ❖ klimatische Einschränkungen
- ❖ beschränkte Metall-Toleranz der Organismen
- ❖ saure Aerosole
- ❖ Wasserverbrauch

## Fallbeispiele

- Biologischer Kupferbergbau („biomining“, „bioleaching“)
- **Flugasche aus der Müllverbrennung**
- Elektronikschrott aus dem Computer-Recycling
- Metall-haltiges Erdreich
- Katalysatoren aus dem Automobil-Recycling
- Schleifstaub aus Maschinenindustrie
- Metallhaltige Schlämme aus der Galvanikindustrie

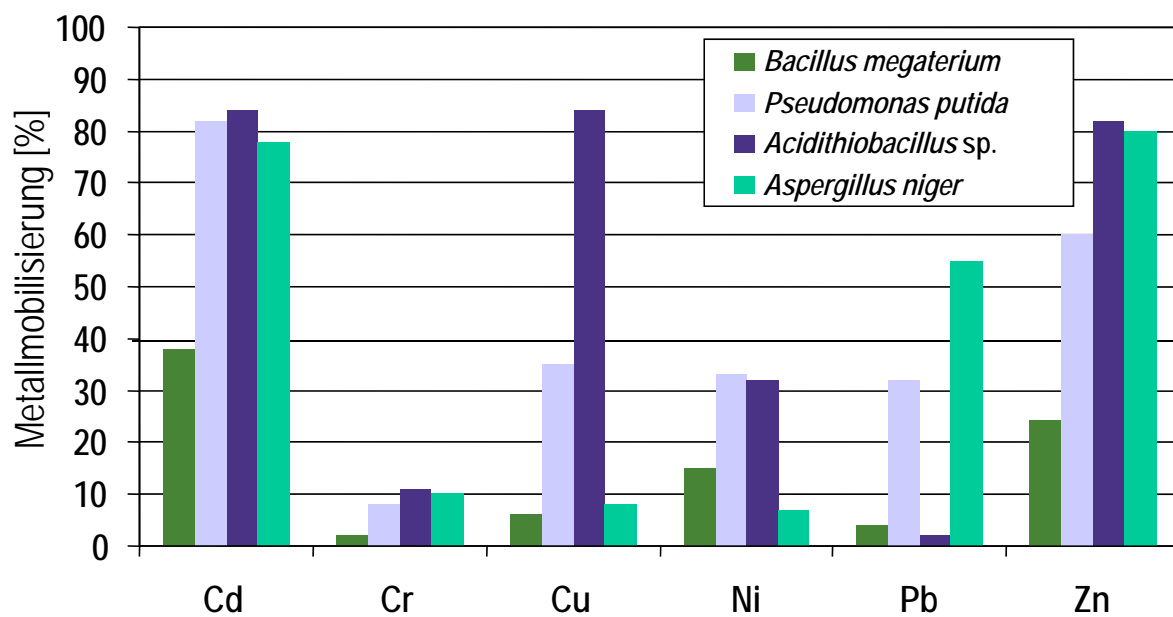
## Flugasche aus der KEZO Hinwil (ZH)





## Biologische Behandlung von Flugasche

20 g/ L; 5d, 30°C, 150 rpm



# Biologische Behandlung von Flugasche

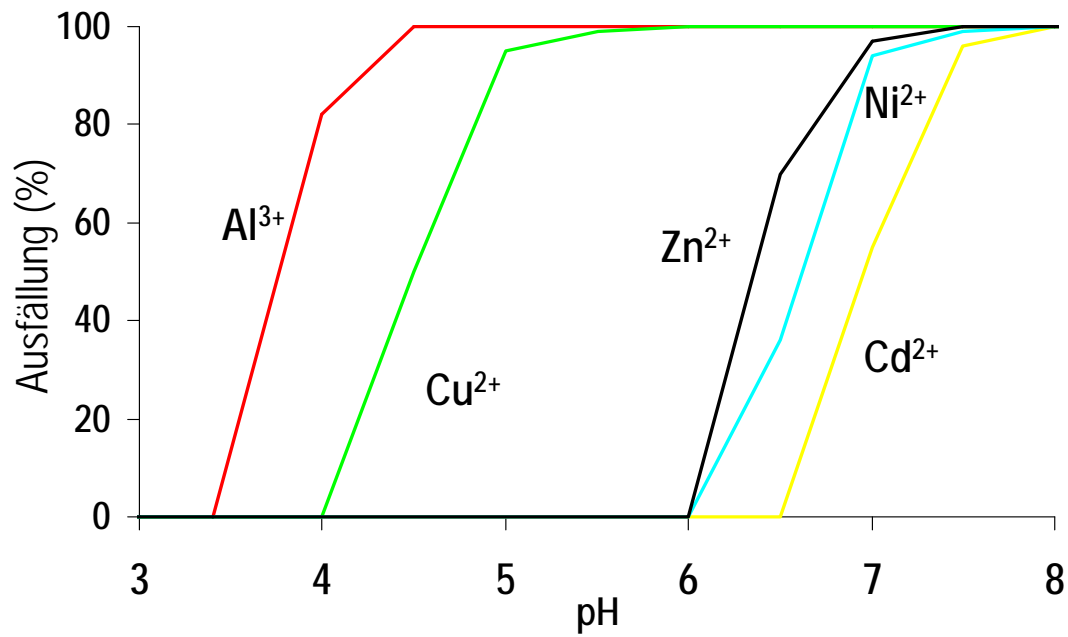
40g Asche /l, Mischkultur *A. ferrooxidans* / *A. thiooxidans*, 8d, 22°C, n=3

Bedingungen	Mobilisierung (in %)					
	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
beimpftes Nährmedium	61±2	100±1	16±1	100±4	95±5	81±2
nachträglich sterilfiltriert	29±1	96±1	1±1	80±2	78±2	80±4
nachträglich hitzesterilisiert	27±1	96±1	0	62±3	83±4	78±2
steriles (nicht beimpftes) Medium (pH 2)	0	61±1	0	0	64±1	48±2
chem. Laugung (verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 2)	0	56±5	0	0	56±5	37±1

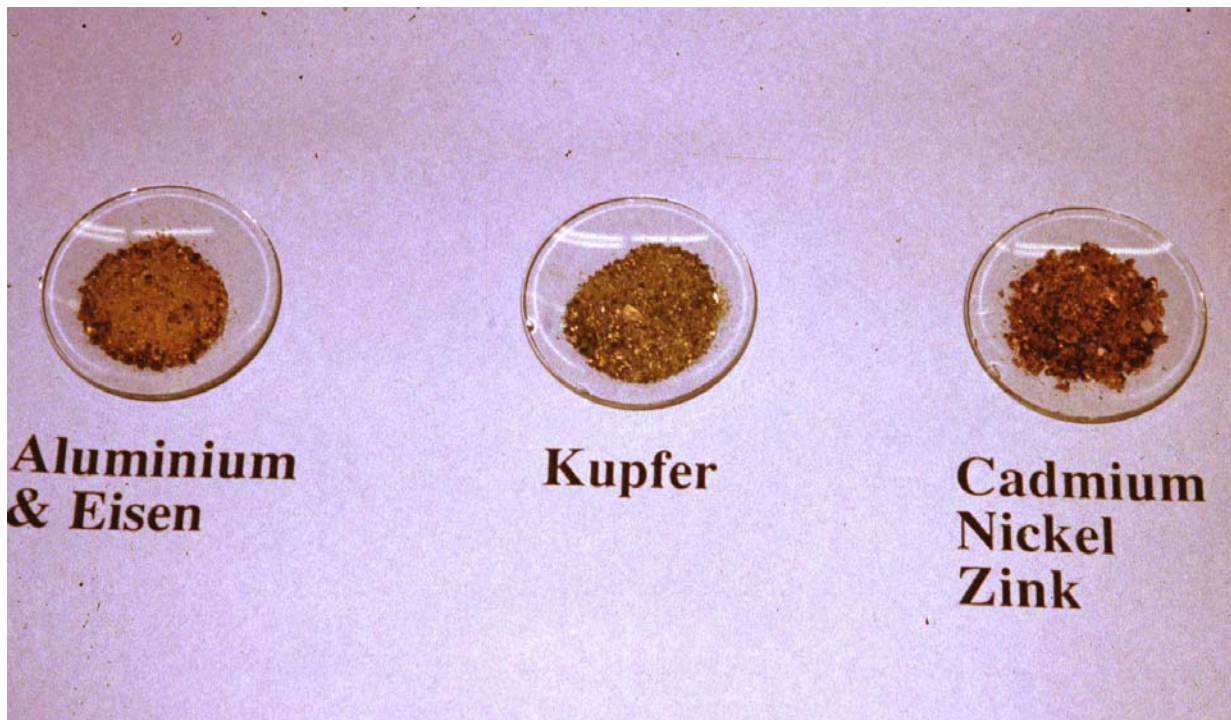
## Metall-Rückgewinnung aus Lösungen

- ❖ Ausfällung (z.B. Erhöhung des pH; Kalk-Zugabe)
- ❖ Zementation ( $\text{Fe}^0 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{FeSO}_4$ )
- ❖ Ionenaustauscher
- ❖ Elektrolyse
- ❖ Sorption

# Metall-Rückgewinnung aus Lösungen

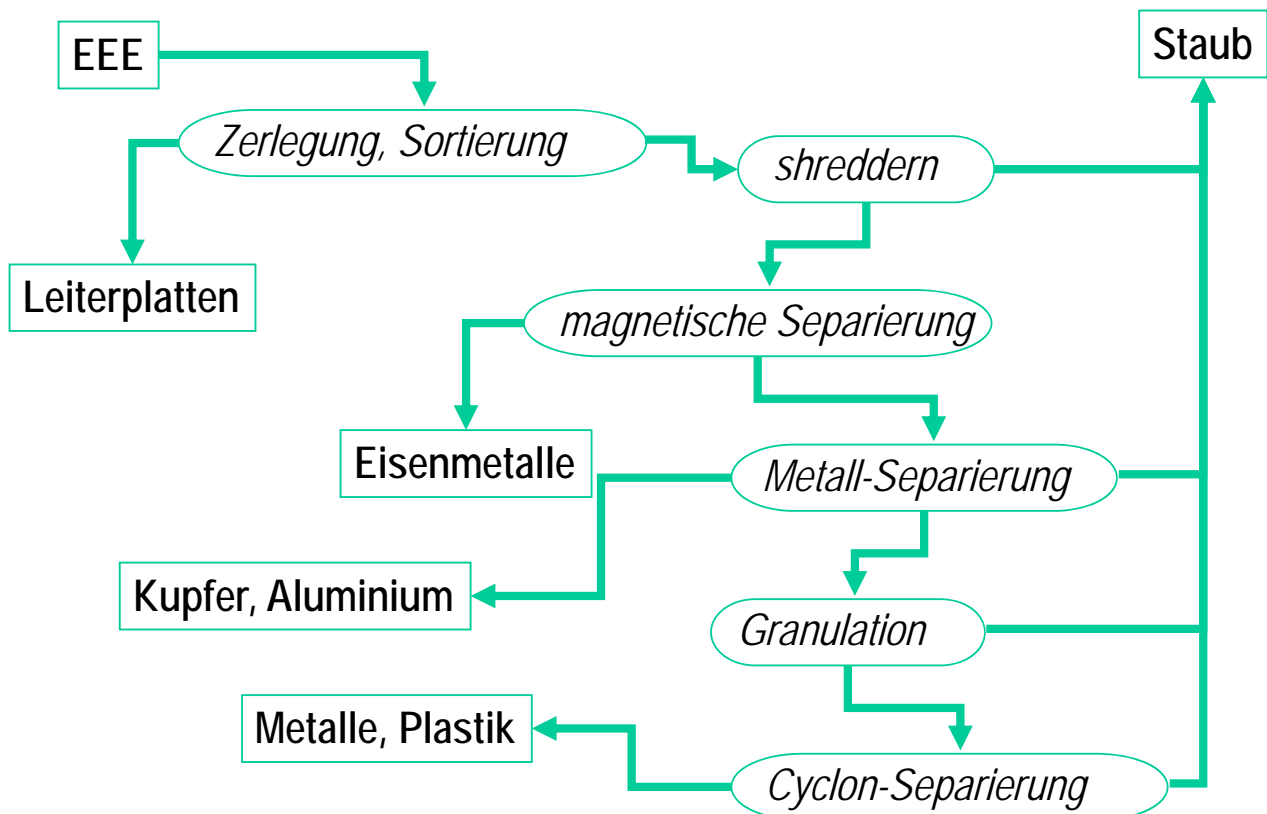


Quelle: Stumm & Morgan, 1970

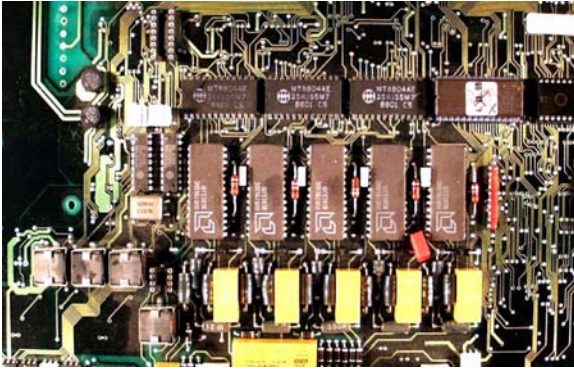




## Mechanisches Recycling von Computerschrott



Leiterplatten



geschreddertes Material

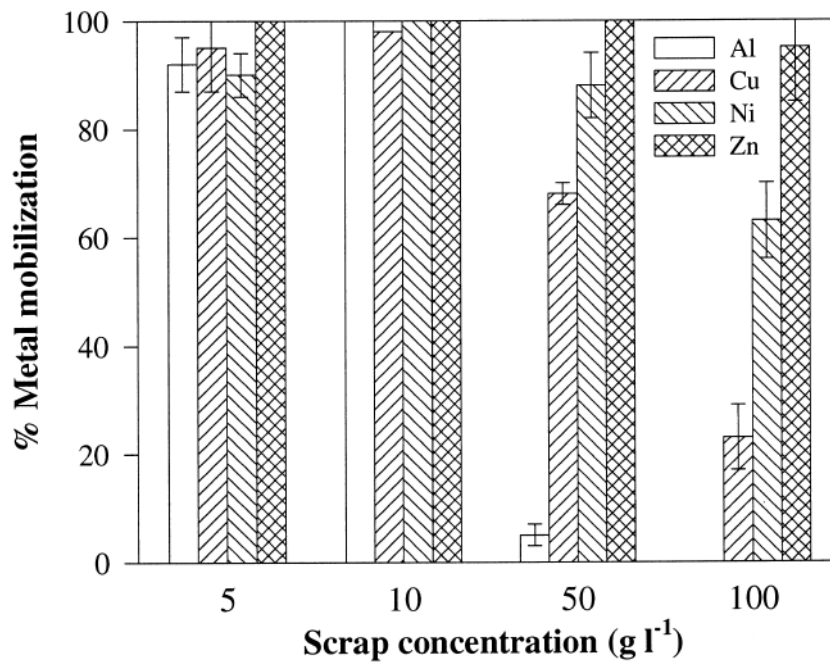


Granulat



Stäube

Brandl et al., 2001



Mobilization of Al, Cu, Ni, and Zn from different concentrations of electronic scrap (g l<sup>-1</sup>) at 30°C in a two-step process: A mixed culture of *T. ferrooxidans* and *T. thiooxidans* was previously grown for 7 days in the absence of electronic scrap. Scrap was added and the culture was grown for an additional period of 10 days. Bars represent mean values ± standard errors of duplicate experiments.

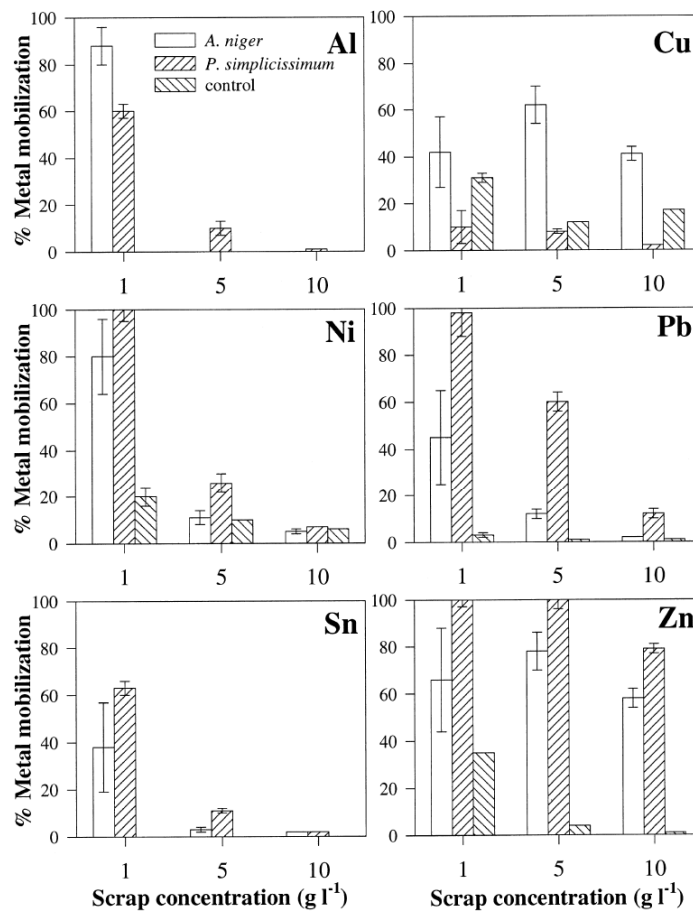
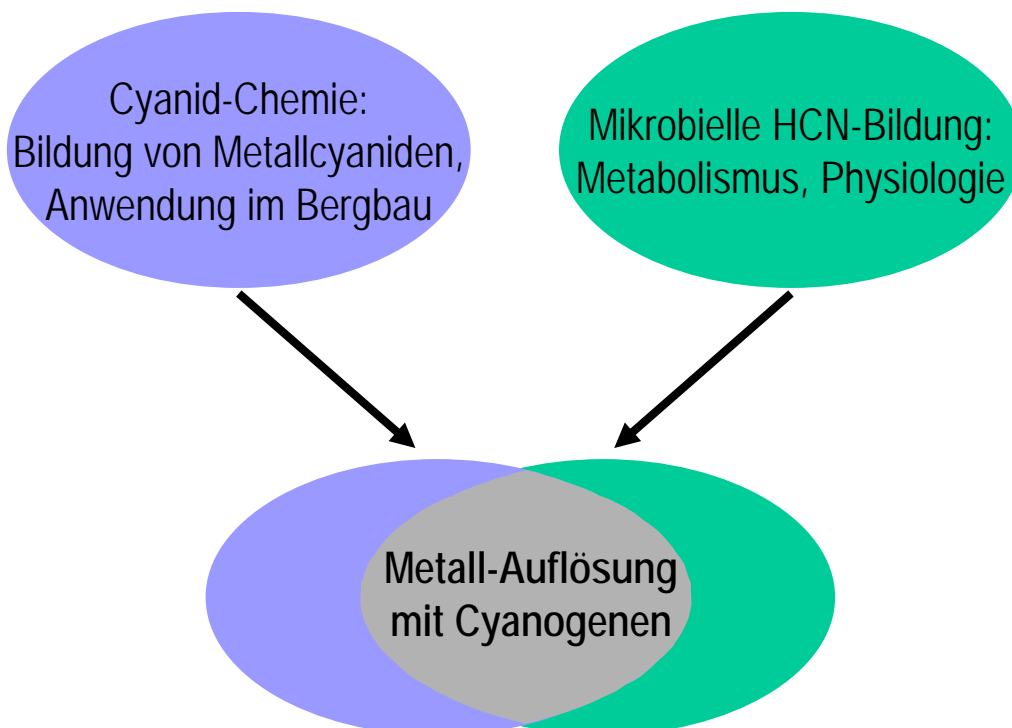


Fig. 4. Leaching of metals from electronic scrap by *A. niger* and *P. simplicissimum* after 21 days at 30°C on different concentrations of electronic scrap (g L<sup>-1</sup>). Sterile non-inoculated medium was used as control. No Al and Sn were detected in controls. Bars represent mean values ± standard errors of duplicate experiments.



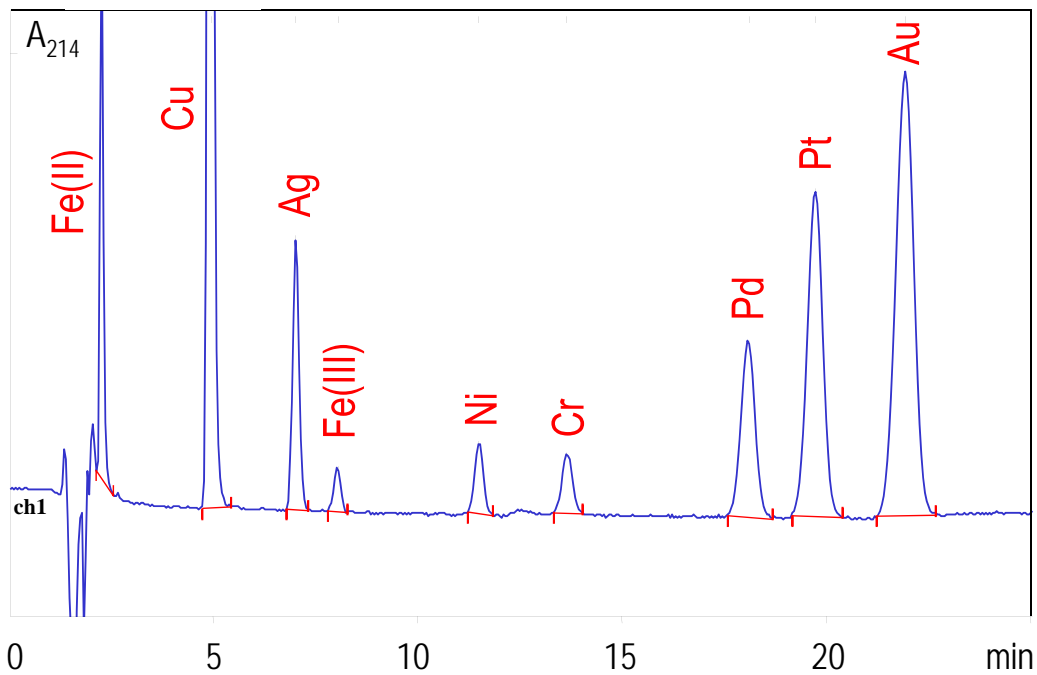


**Periodic Table of the Elements**

● (Ford-Smith, 1964)  
 ■ schwache Komplexe (Ghosh et al., 2006)  
 ■ Starke Komplexe (Ghosh et al., 2006)

GROUP IA																				VIII												
1																		2														
1	H																		He													
2	3	4															5	6	7	8	9	10										
2	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
3	11	12															13	14	15	16	17	18										
3	Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar										
PERIOD																																
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36														
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54														
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
6	55	56															72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
6	Cs	Ba															Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88															104	105	106	107	108	109	110	111	112							
7	Fr	Ra															Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
Lanthanide Series																																
57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu																																
Actinide Series																																
89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr																																

## Chromatographische Separierung von Metallcyaniden

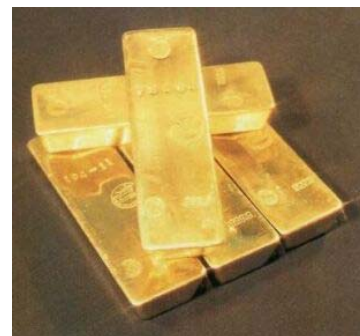
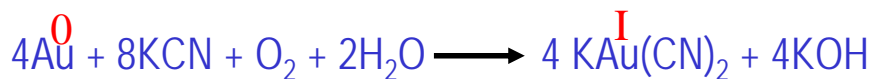


# Industrielle Anwendungen von Cyanid

- Gold Bergbau

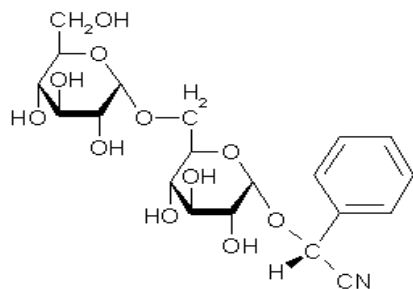
Zugabe von KCN oder NaCN ("aus der Flasche")

Elsners Gleichung:

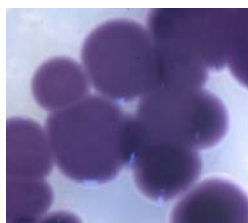


# Mechanismus der biologischen Cyanidbildung

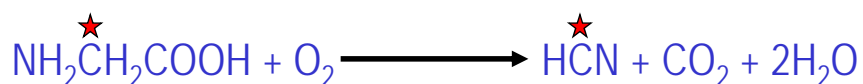
- cyanogene Glucoside (Amygdalin) ( → Pflanzen)



- Glycin, Methionine, Glutamat, Histidin  
( → Bakterien, Cyanobakterien, Algen, Pilze)

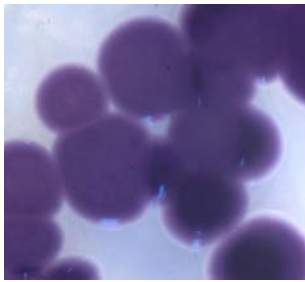


z.B. *Chromobacterium violaceum*



# Cyanogene Mikroorganismen

## Bakterien



- *Bacillus megaterium*
- *Chromobacterium violaceum*
- *Pseudomonas kilonensis*
- *Pseudomonas plecoglossicida*
- *Pseudomonas fluorescens*



## Pilze

- *Boletus satanas*
- *Pleurotus ostreatus*

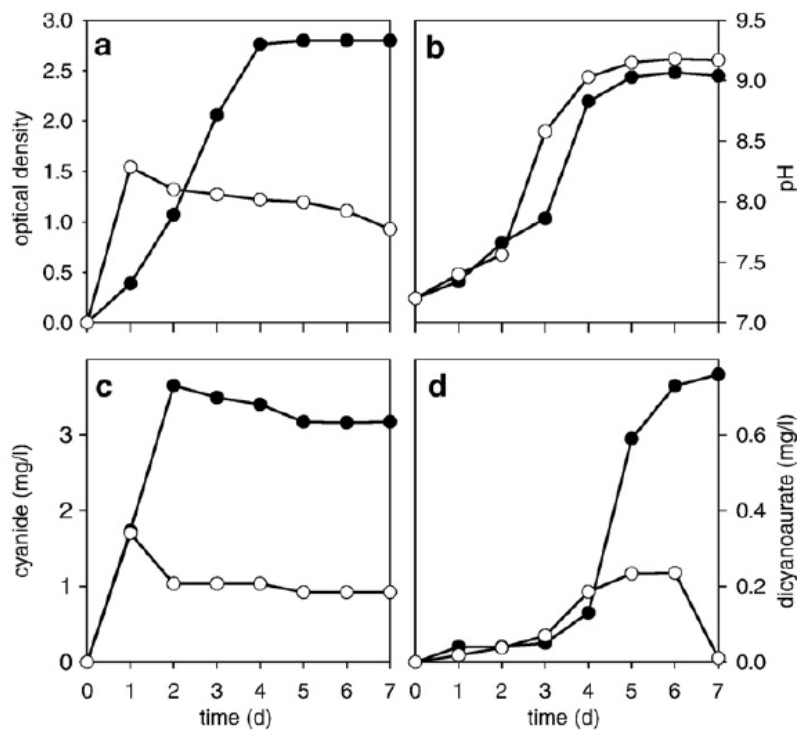
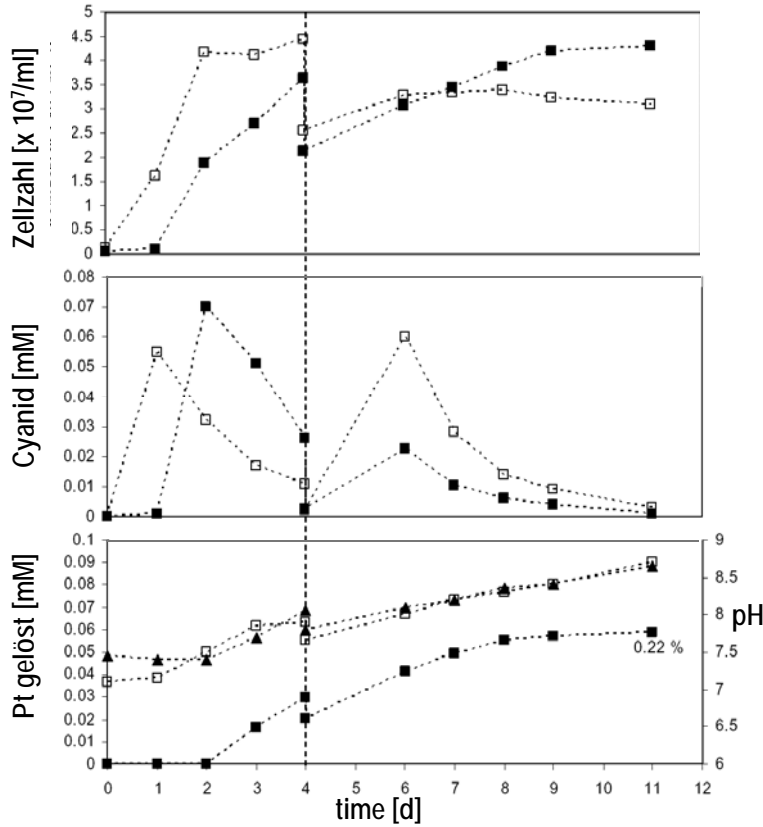


Fig. 1. Growth and formation of dicyanoaurate by *C. violaceum* (●) and *P. fluorescens* (○) when grown in the presence of gold-containing electronic scrap. (a) optical density at 660 and 450 nm for *C. violaceum* and *P. fluorescens*, respectively; (b) pH; (c) free cyanide; (d) dicyanoaurate (mg/l).

# Pt aus Autokatalysatoren



*P. plecoglossicida*

