

# Abschlussbericht

## **Bio2value Gewinnung wertvoller Metalle aus Müllverbrennungsschlacken mit Hilfe von Mikroorganismen**

von

E. Marie Mühe, Caroline Schmidt, Dominik Wimmer, Andreas Kappler  
Universität Tübingen  
Geomikrobiologie, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften

Thomas Helle, Marvin Gruber  
Novis GmbH, Tübingen

Förderkennzeichen: L75 14006 und L75 14007  
Laufzeit: 01.08.2014 - 30.06.2015

Die Arbeiten dieses Projekts wurden mit Mitteln  
des Landes Baden-Württemberg durchgeführt.

September 2015



**Baden-Württemberg**

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

## Inhalt

1.	Hintergrund und Motivation, beteiligte Partner.....	5
2.	Aufgabenstellung .....	5
3.	Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde .....	6
4.	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen .....	7
5.	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	7
6.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
7.	Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers..	8
8.	Abschlussbericht .....	10
8.1.	Ganzheitliche Konzeptentwicklung der Nutzung von MHKW als Ressource für wirtschaftlich-wertvolle Metalle und ökologischer Baustoff .....	10
8.2.	Charakterisierung der MHKW Schlacke .....	11
8.3.	Ermittlung grundlegender chemischer Laugungsparameter der MHKW Schlacke	14
8.4.	Mikrobielle Laugung der Schlacke mit Reinkulturen von bekannten Mikroorganismen .....	16
8.5.	Mikrobielle Laugung der Schlacke mit neu aus der Umwelt gewonnen, an die Schlacke angepassten Bakterienkonsortien .....	21
8.6.	Herausforderungen und Schwierigkeiten der laborbasierten biogeochemischen Laugung .....	24
8.7.	Physikalische Parameterbestimmung der höchsten Schlackenlaugungseffizienz als Basis zum Bau einer industrienahen Miniaturlaugungsanlage bei Novis GmbH....	25
8.8.	Bestimmung des wirtschaftlichen Potentials zur Laugung der in der Schlacke vorhandenen Metalle.....	26
8.9.	Bau einer industrienahen Miniaturlaugungsanlage.....	27
8.10.	Zusammenfassung des entwickelten Laugungsverfahrens und Ausblick .....	28
9.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse.....	28
10.	Zusammenfassung und Forschungsberichtblatt .....	29
10.1.	Kurzbeschreibung der Ergebnisse.....	29
10.2.	Fortschritte für Wissenschaft und Technik .....	29
10.3.	Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen	29
10.4.	Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen und Branchen .....	30
11.	Literaturverzeichnis .....	31

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Sozioökonomisches Kreislaufmodell, welches als zentralen Kern die Metallgewinnung aus Müllverbrennungsschlacke beinhaltet. Die Projektpartner sind rot hervorgehoben. Die hauptsächliche Forschungs- bzw. Entwicklungsarbeit wird durch den Projektpartner Universität Tübingen geleistet. Die Novis GmbH überträgt die Forschungsarbeit auf industrielle Ebene..... 10
- Abbildung 2: Röntgenstrukturanalyse der MHKW Schlacke mit Referenzen für Quarz (schwarz) und Kalzit (rot). ..... 12
- Abbildung 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der MHKW Schlacke. (A) Korngrößenübersicht, (B-D) Großaufnahmen einzelner Partikel, (E-F) Beispielhafte Elementverteilung zweier Partikel ermittelt durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie..... 13
- Abbildung 4: Einfluss des pH-Werts analytisch-reiner Laborsäure auf die Laugungseffizienz von Chrom aus MHKW Schlacke über die Zeit. (A) Gemessene pH Werte über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom bei verschiedenen pH-Werten über die Zeit... 14
- Abbildung 5: Einfluss der Schlackepartikelgröße (grobe MHKW grau, gemahlene MHKW rot) auf die Laugung von Chrom aus MHKW Schlacke über die Zeit durch Verwendung von analytischer Laugungssäure bei finalem pH von 2,5 und 3,5. (A) Gemessene pH Werte über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit bei Ansätzen mit finalen pH-Werten von 2,5 und 3,5. .... 15
- Abbildung 6: Vergleich von analytisch-reiner Laborsäure und industrieller Abfallsäure zur Laugung von Chrom aus MHKW Schlacke über die Zeit. (A) Gemessene pH Werte über die Zeit. (B) Freigesetztes Chrom bei pH Werten 1 und 3.5 über die Zeit. .... 15
- Abbildung 7: Vergleich der Temperatur auf die Laugungseffizienz von Chrom aus der MHKW Schlacke mit industrieller Säure. (A) Gemessene pH Werte nach Tag 1, (B) Freigesetztes Chrom bei pH Werten 2 und 3 nach Tag 1. .... 16
- Abbildung 8: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke während dem Wachstum von *At. ferrooxidans* in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,5-4) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne *At. ferrooxidans*. Es wurden Ansätze mit und ohne verschiedene Zusätze gemacht. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit (wichtig: die Balken zeigen jeweils die Gesamtmenge an freigesetztem Chrom, d.h. der Balken für Tag 7 gibt nicht die im Vergleich zu Tag 4 zusätzlich gelaugte Chrom Menge an sondern die zum Zeitpunkt Tag 7 gesamte Menge an freigesetztem Chrom).. 18
- Abbildung 9: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke durch die Aktivität von *At. ferrooxidans* bei hoher Zelldichte in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,5-3,8) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne *At. ferrooxidans*. Es wurden Ansätze mit und ohne verschiedene Zusätze gemacht. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit (wichtig: die Balken geben jeweils die Gesamtmenge an freigesetztem Chrom an, d.h. der Balken für Tag 4 gibt nicht die im Vergleich zu Tag 1 zusätzlich gelaugte Menge an Chrom an sondern die zum Zeitpunkt Tag 4 gesamte Menge an freigesetztem Chrom)..... 19
- Abbildung 10: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke durch die Aktivität von *Acidiphilium sp. SJH* bei hoher Zelldichte in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,4-3,7) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne *Acidiphilium sp. SJH*. Es wurden Ansätze mit und ohne verschiedene Zusätze

	gemacht. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit (wichtig: die Balken geben jeweils die Gesamtmenge an freigesetztem Chrom an, d.h. der Balken für Tag 3 gibt nicht die im Vergleich zu Tag 1 zusätzlich gelaugte Menge an Chrom an sondern die zum Zeitpunkt Tag 3 gesamte Menge an freigesetztem Chrom).....	20
Abbildung 11:	Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke während dem Wachstum von MicroVeda® (MV) mikrobielles Konsortium in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,3-4,3) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne MicroVeda®. Es wurden Ansätze mit und ohne Molasse durchgeführt. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit. ....	21
Abbildung 12:	Fotos von bakteriellen Umweltkonsortien gewonnen aus den Flusssedimenten des Rio Tinto, Spanien, die auf 10% MHKW Schlacke angezogen worden sind. Angegeben sind die verschiedenen Zusätze, um bestimmte funktionale Mikroorganismen zu stimulieren. Sterile Kontrollen wurden parallel zu Ansätzen bei 60 und 28°C angezogen. ....	22
Abbildung 13:	DNA-Fluoreszenzfärbung (mit SYTO® 9 Farbstoff) der mikrobiellen Umweltkonsortien, die mit Sedimenten des Rio Tinto Flusses, Spanien, auf der MHKW-Schlacke angezogen worden sind. Spalte (A) Mikrobieller Ansatz, Schlacke mit Umweltbakterienkonsortien aus dem Rio Tinto, Spalte (B) Negative Kontrolle, nur Schlacke.....	23
Abbildung 14:	Aufschlammung der Schlacke durch den niedrigen pH der Extraktionssäure (A) führt zu Problemen beim Ernten der Laugungsflüssigkeit (B).....	24
Abbildung 15:	Gelieren der Extraktionssäure durch Silikatpolymerisierung bei pH Werten unter 2. ....	25
Abbildung 16:	Vergleich verschiedener physikalischer Aufschlussverfahren zur Laugung von Chrom aus MHKW mit industrieller Säure (pH 4). (A) Gemessene pH Werte nach Tag 1 und 2, (B) Freigesetztes Chrom bei pH nach Tag 1 und 3. ....	25
Abbildung 17:	Verschiedene verfahrenstechnische Ansätze, Metalle aus der Schlacke zu laugen. Pfeile zeigen die physikalischen Extraktionsbewegungen an. ....	25
Abbildung 18:	Erste Miniaturlaugungsanlage, welche bis zu 2 kg Schlacke mit bis zu 5 Litern Laugungsflüssigkeit laugt. ....	27

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Allgemeine geochemische Parameter der MHKW Schlacke. ....	11
Tabelle 2:	Häufigsten Werkstoffmetalle, Edelmetalle und Seltene Erden in MHKW Schlacke. ....	12
Tabelle 3:	Marktwerte von Metallen in der Schlacke. ....	27

## **1. Hintergrund und Motivation, beteiligte Partner**

Rohstoffverwertung, Ressourceneffizienz und Gewinnung ökonomisch wertvoller Metalle sowie Seltener Erden sind gerade von enorm wirtschaftlichem und politischem Interesse, insbesondere aufgrund der massiv gestiegenen Weltmarktpreise für diese Rohstoffe<sup>1, 2</sup>. Allerdings landen Tonnen wirtschaftlich wertvoller Metalle in Müllverbrennungsanlagen, da sie Bestandteil von Abfallprodukten sind (z.B. Verpackungsmaterial, Haushaltsrestmüll, metallische Verankerungsmaterialien in Bauholz, Elektroschrott). Nach Verbrennung dieser Abfälle reichern sich die vorhandenen Metalle in hohen Konzentrationen in Müllverbrennungsschlacken an<sup>3-5</sup>. Standardmäßig lassen sich bereits bis zu 80% der Metallfraktion in Müllverbrennungsschlacken mittels mechanischer Verfahrenstechnik wirtschaftlich zurückgewinnen. Dennoch bleiben noch sehr hohe Mengen an Metallen in der feinkörnigeren Restschlacke zurück. Zum Beispiel verbleiben laut Müllverbrennungsanlage Mannheim (MVV Energie) noch bis zu 20.000 Tonnen Metall nach der Metallabscheidung in ihren jährlichen 170.000 Tonnen Schlacke des Müllheizkraftwerks (MHKW). Diese metallreichen Restschlacken landen häufig auf Mülldeponien, was einem direkten Verlust an Metallen gleichzusetzen ist.

In den Schlacken der Müllheizkraftwerke stecken also noch große Potenziale an verwertbarem Eisen und Nichteisenmetallen sowie Seltenen Erden. Daher sollten diese Müllverbrennungsschlacken als wertvolle Ressource für wirtschaftlich wichtige Metalle anstatt als Abfallprodukt betrachtet werden. Bisher gibt es aber noch kein industrielles Verfahren zur Rückgewinnung der Metalle aus der feinkörnigeren Restschlacke, da herkömmliche mechanische Methoden nicht geeignet sind, die sehr heterogen und fein verteilten Metalle wirtschaftlich aus der Restschlacke zu gewinnen. Allerdings bietet der Einsatz von Bakterien, das sogenannte Bioleaching oder Biolaugung<sup>6</sup>, eine aussichtsreiche Möglichkeit, Metalle wirkungs- und kosteneffizient aus Müllverbrennungsschlacken frei zu setzen. Bioleaching wird bereits erfolgreich im Bergbau angewendet, zum Beispiel zur kommerziellen Kupfergewinnung aus Erzen in Chile (Lomas Bayas) und Australien (Kennecott Bingham Canyon). Auch in der Elektroschrottindustrie befasst man sich seit neuestem mit der mikrobiellen Gewinnung von Metallen aus Elektroschrott. Allerdings wird Bioleaching weder für die Elektroschrottindustrie noch für Müllverbrennungsschlacken bisher kommerziell durchgeführt.

Im hier beantragten Projekt sollten Verfahrensweisen ausgearbeitet und demonstriert werden, die die wirtschaftliche Gewinnung von Metallen und Seltenen Erden aus Müllheizkraftwerksschlacken durch Bioleaching aufzeigen.

Folgende Partner waren an dem Gesamtvorhaben beteiligt:

- MHKW Mannheim, Offenbach und Ludwigshafen: drei Industriepartner mit 370.000 Tonnen Schlacke jährlich
- Universität Tübingen, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Arbeitsgruppe Geomikrobiologie: Knowhow über die mikrobielle Aufarbeitung von Erzen und Schlacken
- Novis GmbH: Spezialist für das Upscaling von Anlagen in die industrielle Praxis.

## **2. Aufgabenstellung**

Das Ziel war es, festzustellen, ob eine biochemische Strategie der Metallgewinnung aus MHKW ökonomisch und ökologisch möglich ist. Dies beinhaltet, festzustellen, ob genügend Mengen an wirtschaftlich-wertvollen Metallen in der MHKW Schlacke sind, und ob man diese mittels chemischen und biologischen Aufschlussmethoden freisetzen kann. Hierzu sollen klassische Laborbakterien, die bisher standardmäßig für Laugungsunternehmen genutzt werden, untersucht werden. Ebenfalls sollen neuartige Umweltbakterienkonsortien gewonnen werden, deren Laugung der Schlacke unter optimalen Bedingungen stattfindet. Des Weiteren

soll eine hochskalierte Miniaturlaugungsanlage entworfen werden, die sich an die logistischen Bedingungen der Mannheimer Müllverbrennungsanlage anpasst.

### 3. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

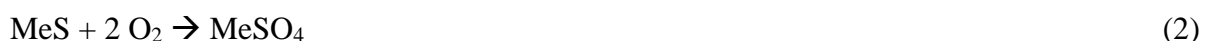
Herkömmliche Methoden der Metallgewinnung aus Feststoffen sind Flotation, Röst- und Schmelzverhüttung. Die physikochemischen Methoden sind allerdings stark kosten- und energieintensiv und können zu großen Umweltschäden führen. Des Weiteren ist der Wirkungsgrad der Metallgewinnung aus Feststoffen mit einem geringen und stark heterogenen Metallgehalt dieser Strategien sehr niedrig<sup>7</sup>. Mikroorganismen dagegen können kleinste Mineralpartikel angreifen und die darin befindlichen Metalle von wirtschaftlichem Wert freisetzen<sup>7,8</sup>. Dieser Prozess wird heutzutage allgemein als mikrobielle Feststofflaugung oder auch Biolaugung bezeichnet. Eine Untergruppe der Biolaugung ist das Biomining, welches mittels Bakterien und Extraktionsflüssigkeiten Metalle aus metallarmen Mineralen und -mineralen gewinnt<sup>7,8</sup>. Biomining lässt sich bis ins Antike Rom oder sogar noch früher zu Zeiten, in denen Mikroorganismen noch nicht bekannt waren, zurückverfolgen<sup>7</sup>. Als bekanntestes Beispiel des Biomining gilt der spanische Fluss Rio Tinto, aus dem die Römer Kupfer gewannen. Dieser stark saure, metallhaltige rote Fluss, ist so giftig, dass das Wasser weder trinkbar ist, noch Fische darin leben können.

Ganz entscheidend für die wirkungsstarke Biolaugung eines Feststoffes ist, zu wissen welche elementare und mineralogische Zusammensetzung der Feststoff hat und in welchen Vergesellschaftungen die Metalle miteinander vorkommen<sup>9,10</sup>. Die Menge an redox-aktiven Mineralanteilen (Schwefel, Eisen, Mangan, organischer Kohlenstoff) bestimmt das Ausmaß der für die Biolaugung benötigten mikrobiellen Aktivität, während der pH-Wert und somit die Pufferkapazität des Ausgangsstoffes die Menge und Stärke der Laugungsflüssigkeit steuert<sup>11</sup>. Daher bestimmen die geochemischen Eigenschaften des zu laugenden Feststoffes, welche Flüssigkeitsmatrix zur optimalen Laugung geeignet ist und welche Mikroorganismen und Kombinationen dieser möglichst effizient und breitflächig Metalle aus dem Feststoff freisetzen. Daher muss jeder Feststoff vor der Metalllaugung genauestens geochemisch beschrieben werden, um das Potential der Biolaugung zu bestimmen und eine passende Biolaugungsstrategie (z. B. Art der Bakterien, Zugabe von Laugungshilfsstoffen) zu entwickeln. Oft werden saure Milieus zur Biolaugung genutzt, da so die freigesetzten Metalle in Lösung bleiben. Aufgereinigte Metalle können aus der metallhaltigen Laugungsflüssigkeit mittels Ausfällung, Zementierung, Elektrowinning oder anderen passenden Methoden gewonnen werden<sup>12</sup>.

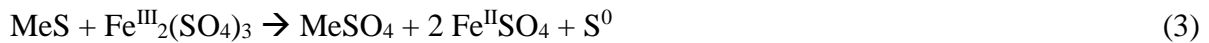
Verschieden Mikroorganismen wie Bakterien, Archaeen, Pilze und Algen können Biolaugung betreiben<sup>13,14</sup>. Dabei macht man sich die Redox-Aktivität der Organismen sowie deren Ausscheidung von anorganischen Säuren und komplexierenden, organischen Verbindungen (organische Säuren, Siderophoren, Chelatoren) zu Nutze<sup>11,15</sup>. Man unterscheidet allgemein zwischen der direkten und indirekten mikrobiellen Laugung. Bei der direkten Biolaugung greifen die Mikroorganismen direkt das Mineral an und es kommt zu einem physikalischen Kontakt zwischen Mikroorganismus und Mineraloberfläche<sup>16,17</sup>. Die Pyritlaugung ist eine direkte Laugung, bei der Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert und Sulfid(-2) zu Sulfat(+6) oxidiert wird (Gleichung 1)<sup>14,18</sup>.



Die allgemeine Gleichung für die direkte mikrobielle Laugung von Metallsulfiden (MeS) unter oxidischen Bedingungen ist in Gleichung 2 angegeben<sup>19-21</sup>.



Die indirekte Biolaugung dagegen ist eigentlich ein von der Zelle nicht beabsichtigter, abiotischer Prozess, bei der vom Mikroorganismus ausgeschiedene Stoffe, genannt Lixivianten, das Mineral auflösen und Metalle freisetzen<sup>22</sup>. Viele Mikroorganismen produzieren zum Beispiel Schwefelsäure, in der  $\text{Fe}^{2+}$  gelöst ist<sup>14</sup>. Dieses  $\text{Fe}^{2+}$  wird durch acidophile eisenoxidierende Mikroorganismen zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert, welches wiederum als Lixiviant fungiert, indem es  $\text{MeS}$  chemisch oxidiert (Gleichung 3)<sup>14, 22</sup>:



Der entstehende Schwefel kann ebenfalls mikrobiell zu Schwefelsäure oxidiert werden, wobei der pH der Extraktionslösung niedrig bleibt, was wiederum die Laugung unterstützt.

Die am häufigsten zur Biolaugung genutzten Bakterien sind *Acidithiobacillus ferrooxidans*<sup>23, 24</sup>, *Acidithiobacillus thiooxidans*<sup>25</sup> und *Leptospirillum ferrooxidans*<sup>26</sup>. Diese drei Bakterienarten sind acidophil (säureliebend), autotroph (nutzen  $\text{CO}_2$  als Kohlenstoffquelle für Wachstum), und oxidieren Eisen(II) und/oder reduzierte Schwefelverbindungen in oxischen Milieus<sup>27</sup>. *At. ferrooxidans* reduziert Eisen(III) und oxidiert elementaren Schwefel nur unter sauerstofffreien Bedingungen. *At. ferrooxidans* kann bei Temperaturen von 15 bis 42°C wachsen und bevorzugt einen pH Wert von 1 bis 4.5<sup>27</sup>. Auch heterotroph wachsende Mikroorganismen können Biolaugung betreiben<sup>28</sup>, besonders wenn sie unter sauerstoffreichen, Silikat- und Karbonathaltigen Materialien kultiviert werden<sup>6</sup>. Als interessanter Stamm gilt hier *Acidiphilium* sp. SJH, da er unter sauerstoffreichen, sauren Bedingungen trotzdem Eisen(III) reduzieren kann<sup>29, 30</sup> und somit Eisen(III)-Minerale auslöst und gebundene Metalle freisetzen kann. Da heterotroph-wachsende Mikroorganismen für ihren Energie- und Wachstum organischen Kohlenstoff benötigen, geschieht die Biolaugung nur als Nebenreaktion<sup>31</sup>.

Heutzutage wird hauptsächlich biologische Haufen-, Halden- oder Beckenlaugung kommerziell betrieben<sup>8, 10</sup>. Beispiele für erfolgreiches Biomining sind Escondida, Chile, wo Kupfer aus Sulfiderze mit niedrigem Kupfergehalt mittels Haufenlaugung gelaugt wird<sup>10</sup>, die Fairview Gold Mine, Barberton in Südafrika, in der Gold in Becken gelaugt wird<sup>32</sup>. Bisher werden weder Elektroschrottschlacken noch Hausmüllverbrennungsschlacken kommerziell biologisch gelaugt.

#### **4. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen**

Nicht zutreffend nach unserem Wissen; bisherige anderweitige Biolaugungsversuche befassen sich nicht mit Müllverbrennungsschlacken, sondern mit definierten Erzen, Minengesteinen und Elektroschrott.

#### **5. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Im August 2014 wurde die MHKW Schlacke aus Mannheim geliefert, die von uns daraufhin im Labor geochemisch untersucht wurde. Die ersten Laugungsversuche wurden mit einer analytischen Laborsäure ab September 2014 im sogenannten Schüttelansatz durchgeführt. In Gesprächen mit der MVV stellte sich heraus, dass diese große Mengen eines metallhaltigen Säuregemischs als Abfallprodukt ihrer Rauchgaswäsche produziert. Nutzung dieses industriellen Säuregemisches als Laugungsflüssigkeit würde ebenfalls in das entwickelte übergreifende Umwelt und gesellschaftliche Konzept der Nutzung von Heizkraftwerksschlacke als Metall- und Baustoffressource passen. Daraufhin wurden alle bisherigen Laugungsexperimente ab November 2014 mit dieser industriellen Säure wiederholt.

Die mikrobiologischen Laugungsversuche bauen auf die chemischen Studien auf. Laborbekannte Mikroorganismen, die zur Biolaugung herangezogen werden sollten, wurden im August 2014 bestellt und an die hiesigen Laborverhältnisse angepasst. Seither werden diese Bakterienstämme kontinuierlich in Flüssigkultur gehalten. Anfänglich wurden Wachstumszeiten und Substratpräferenzen der verschiedenen Stämme bestimmt, woraufhin dann die Laugungsversuche mit der MHKW Schlacke unter optimalen Bedingungen ab Januar 2015 untersucht werden konnten. Zur Gewinnung neuartiger an Schlacke-angepasster Umweltbakterienkonsortien wurden im August 2014 Sedimentproben des hochgradig metallhaltigen, sauren Rio Tinto Flusses, Spanien, über eine wissenschaftliche Kooperation beschafft. Nach initialer geochemischer Charakterisierung des Sediments, wurden seit Ende Oktober 2014 aus dem Rio Tinto Sediment Umweltbakterienkonsortien mit verschiedenen metabolischen Fähigkeiten auf der MHKW Schlacke kultiviert. Da diese Schlacke sehr heterogen und die mikrobielle Zusammensetzung stark auf kleinste Änderungen der Schlacke reagierte, wurden mehr Transfers als geplant benötigt, um stabile mikrobielle Konsortien aus dem Sediment des Rio Tinto zu erhalten. Seit Mitte Mai 2015 können wir die verschiedenen mikrobiellen Konsortien stabil und kontinuierlich kultivieren und wir konnten positives Wachstum und Aktivität in Ansätzen mit bis zu 30% Schlacke verzeichnen. Aufgrund der langen Adaptionszeit der Umweltkonsortien in Kultur konnten bisher noch keine Laugungsversuche mit diesen Konsortien auf der MHKW-Schlacke durchgeführt werden. Dies soll in einem sich jetzt anschließenden Folgeprojekt geschehen. Nachdem die ersten chemischen Laugungsversuche abgeschlossen waren, konnten im Dezember 2014 die ersten Prognosen über das technische und wirtschaftliche Potential der MHKW Schlackelaugung erstellt werden. Diese führte zu genaueren Überlegungen, welchen verfahrenstechnischen Parametern eine industrielle Großanlage mit 500 Tonnen Schlacke pro Tag standhalten muss. Die gezielte Planung einer industrienahen Miniaturlaugungsanlage bei Novis begann ab Dezember 2014 unter Berücksichtigung von Schlacke-Säure-Mischungstechniken, Materialrobustheit und logistischen Punkten wie Schlacketransport vor Ort, Pumpsysteme, etc. Die Miniaturlaugungsanlage wurde im März 2015 erbaut und mit deren Hilfe untersuchen wir derzeit die Optimierung des Flüssigkeitstransport und gleichmäßiger Bewässerung. Des Weiteren führten der niedrige Laugungs-pH von unter 4 und der Silikatgehalt von 36% zu einer starken Polymerisierung des Silikats und somit zum Gelieren der Laugungsflüssigkeit gefolgt von Verstopfung des Pumpsystems. Aufgrund dieser Problematik konnten noch keine Versuche mit Bakterien in der Miniaturlaugungsanlage durchgeführt werden. Dies soll jetzt ebenfalls in einem sich jetzt anschließenden Folgeprojekt geschehen.

## **6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Für die Quantifizierung der Metalle in der metallhaltigen Laugungsflüssigkeit wurde mit Prof. Dr. Britta Planer-Friedrich (Umweltgeochemie, Universität Bayreuth) und Prof. Dr. Kurt Konhauser (University of Alberta, Kanada) zusammengearbeitet.

## **7. Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers**

Ressourceneffizienz ist wichtig. Bisher werden noch keine Hausmüllverbrennungsschlacken als Ressource für Metalle genutzt. Grundlegender Ansatz war die Gewinnung speziell von Seltenen Erden aus der Schlacke von Müllheizkraftwerken. Darüber hinaus wurde auch die Auslösung von weiteren Metallen aus der Schlacke im Detail untersucht.

Zahlreiche Metalle wie Kupfer, Chrom und Aluminium konnten in den bisherigen Experimenten effizient gelaugt werden. Aluminium, Kupfer, Chrom, Zink und Blei gehören zu den aus-



sichtsreichsten Metallen für eine wirtschaftliche Wiedergewinnung. Aus Sicht des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden Württemberg sollte dies ein wertvoller Beitrag für ein ressourcenarmes Land wie Baden-Württemberg sein und entspricht daher vollumfänglich den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Seltenen Erden müssen differenziert betrachtet werden. Unsere Ergebnisse haben eindeutig gezeigt, dass die Seltenen Erden mit den ausgearbeiteten Verfahren teilweise wieder gewonnen werden können. Aufgrund der zeitlichen Limitationen des hier vorgestellten Projekts, konnte in den Experimenten nicht weiter im Detail auf die Seltenen Erden eingegangen werden. Ob sich die Aufarbeitung für die Seltenen Erden lohnt, hängt ganz stark von den Konzentrationen der Seltenen Erden in der Schlacke und den jeweiligen Weltmarktpreisen für Seltene Erden ab. Festgestellt und berechnet wurden Werte zwischen 0,1 g pro Tonne (für Thulium ca 1,20 Euro Wert je Tonne Schlacke) bis zu 30 g pro Tonne (Neodym ca 1,40 Euro Wert je Tonne Schlacke). Diese Werte lohnen derzeit nicht besonders für eine industrielle Nutzung. Eine nur geringe Erhöhung der Weltmarktpreise würde wiederum die Gewinnung der Seltenen Erden lohnenswert machen, zumal die geplante Entwicklung der Techniken im Rahmen dieses Projekts ja für die zukünftige Sicherung dieser Ressourcen angedacht ist. Eine detailliertere Diskussion zu dieser Problematik ist im Abschnitt 8.6 zu finden.

## 8. Abschlussbericht

### 8.1. Ganzheitliche Konzeptentwicklung der Nutzung von MHKW als Ressource für wirtschaftlich-wertvolle Metalle und ökologischer Baustoff

Das Grundkonzept der Gewinnung wertvoller Metalle aus Müllverbrennungsschlacke findet sich in einem sozioökonomischen Kreislauf wieder, welcher in Abbildung 1 dargestellt ist. Die Gesellschaft kann einerseits initial als Müllproduzent und andererseits als Nutzer des finalen Produktes – der gewonnenen und recycelten Rohstoffe – betrachtet werden. Zu den gewonnenen Rohstoffen zählen wir wertvolle Metalle, welche durch den Einsatz in Technologieprodukten der Gesellschaft erneut zur Verfügung gestellt werden. Recycelte Rohstoffe stellen in diesem Fall metallfreie und umweltverträgliche Schlackereste dar, die u.a. für den Bau von Straßen oder anderen infrastrukturellen Elementen einen gesellschaftlichen Gewinn liefern. Der Kreislauf beginnend und endend bei der Gesellschaft durchläuft die eigentliche Müllverbrennung – gesichert durch den Projektpartner MVV Mannheim, der Entwicklung der Metallgewinnungsprozesse – gesichert durch den Projektpartner Univ. Tübingen, und der Hochskalierung der entwickelten Methoden – gesichert durch den Projektpartner NOVIS GmbH. Unser Projekt überschreitet somit die Grenzen eigentlicher Forschungsleistung, mit dem Ziel eine verfahrenstechnisch verwertbare Methode zu entwickeln und der Gesellschaft Ressourcen- und kosteneffizient, sowie mit höchsten Maße der Umweltverträglichkeit, zur Verfügung zu stellen.

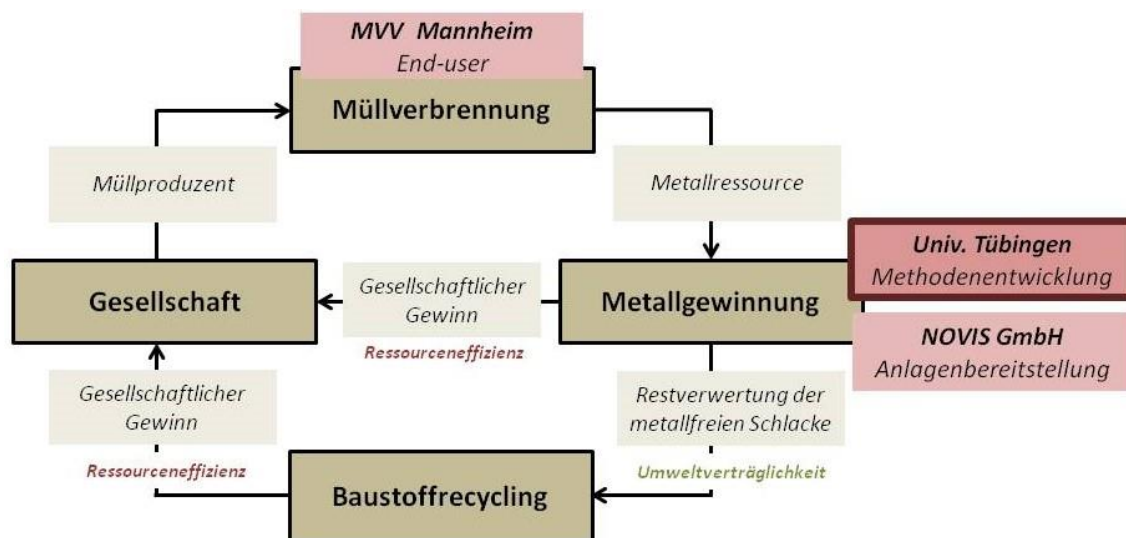


Abbildung 1: Sozioökonomisches Kreislaufmodell, welches als zentralen Kern die Metallgewinnung aus Müllverbrennungsschlacke beinhaltet. Die Projektpartner sind rot hervorgehoben. Die hauptsächliche Forschungs- bzw. Entwicklungsarbeit wird durch den Projektpartner Universität Tübingen geleistet. Die Novis GmbH überträgt die Forschungsarbeit auf industrielle Ebene.

## 8.2. Charakterisierung der MHKW Schlacke

In Tabelle 1 sind die geochemischen Grundparameter der MHKW Schlacke aufgelistet. Der stark alkalische pH der MHKW Schlacke von über 12 entspricht dem normalen pH Wert von Verbrennungsschlacken und ist auf Schwefelverbindungen (über 3% Schwefel in MHKW Schlacke) und Ca-haltigen Mineralen (bei MHKW über 18%) zurückzuführen<sup>33</sup>. Der Silikatgehalt der MHKW Schlacke ist mit über 35% leicht erhöht, da Verbrennungsschlacken typischerweise Silikatgehalte von 25-30% aufweisen. Ansonsten ist die MHKW Schlacke durch einen hohen Calcium- und Natriumgehalt und einen niedrigen Anteil an Kalium und Magnesium gekennzeichnet. Wie zu erwarten ist der Anteil an organischem Kohlenstoff und Stickstoff aufgrund des Verbrennungsprozesses des Hausmülls gering und würde somit heterotrophes Wachstum von Mikroorganismen nur leicht unterstützen. Die geochemische Charakterisierung konnte als Grundlage genutzt werden, um verschiedene mögliche Strategien der chemischen und biologischen Laugung abzuwägen.

*Tabelle 1: Allgemeine geochemische Parameter der MHKW Schlacke.*

Parameter ↓		
Wassergehalt <sup>a</sup>	47,8 ± 0,9	%
pH <sup>a,b</sup>	12,78±0,01	
Gesamtgehalt organischer Kohlenstoff <sup>a</sup>	0,83 ± 0,03	%
Gesamtgehalt anorganischer Kohlenstoff <sup>a</sup>	n.n.	
Gesamtgehalt Stickstoff <sup>a</sup>	0,03 ± 0,00	%
SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	35,7	%
P <sup>c</sup>	1,0	%
S <sup>c</sup>	3,0	%
Cl <sup>c</sup>	0,9	%
Na <sup>c</sup>	10,8	%
K <sup>c</sup>	1,3	%
Mg <sup>c</sup>	0,6	%
Ca <sup>c</sup>	18,1	%

n.n. = nicht nachweisbar  
<sup>a</sup>Doppelbestimmung  
<sup>b</sup>in 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 24 h  
<sup>c</sup>bestimmt durch Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Anteile an gängigen Werkstoffmetallen, Edelmetallen und Seltenen Erden wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse der getrockneten Schlacke oder mittels Königswasseraufschluss gefolgt von ICP-MS Analyse (induzierte Plasma gekoppelte massenspektroskopische Analyse) ermittelt (Tabelle 2). Werkstoffmetalle wie Eisen, Aluminium, Titan, Zink, Kupfer und Mangan kommen zu mehreren Prozent in der MHKW Schlacke vor, während Metalle wie Vanadium, Chrom, Nickel und Kobalt jeweils weniger als 1% der Schlacke ausmachen. Aber auch Seltene Erden wie Neodym, Cer und Lanthan, sowie Edelmetalle wie Silber befinden sich in wirtschaftlich-relevanten Größenordnungen in der Schlacke. Beim Vergleich der Ausbeuten von Metallen, die parallel mit Röntgenfluoreszenzanalyse und Königswasseraufschluss quantifiziert wurden, ist zu beachten, dass die Königswasseraufschlussdaten nur etwa 2/3 der Ausbeute der Röntgenfluoreszenzanalyse ergaben (Daten nicht gezeigt). Daher liegen die tatsächlichen Gesamtgehalte der Metalle, die nur mit Königswasseraufschluss ermittelt worden sind, wahrscheinlich über denen in Tabelle 2 angegebenen Werten.

Tabelle 2: Häufigsten Werkstoffmetalle, Edelmetalle und Seltene Erden in MHKW Schlacke.

Klassische Werkstoffmetalle ↓			Edelmetalle und Seltene Erden ↓		
Al <sup>a</sup>	33343,5	mg kg <sup>-1</sup>	Ag <sup>b</sup>	11,6±2,9	mg kg <sup>-1</sup>
Ti <sup>a</sup>	15470,0	mg kg <sup>-1</sup>	Sc <sup>b</sup>	1,7±0,1	mg kg <sup>-1</sup>
V <sup>a</sup>	747,5	mg kg <sup>-1</sup>	Y <sup>b</sup>	7,7±0,5	mg kg <sup>-1</sup>
Cr <sup>a</sup>	324,3	mg kg <sup>-1</sup>	La <sup>b</sup>	13,7±1,0	mg kg <sup>-1</sup>
Mn <sup>a</sup>	1000,0	mg kg <sup>-1</sup>	Ce <sup>b</sup>	19,4±1,5	mg kg <sup>-1</sup>
Fe <sup>a</sup>	41546,2	mg kg <sup>-1</sup>	Nd <sup>b</sup>	30,9±6,7	mg kg <sup>-1</sup>
Co <sup>b</sup>	31,5±2,7	mg kg <sup>-1</sup>	Pr <sup>b</sup>	2,7±0,3	mg kg <sup>-1</sup>
Ni <sup>a</sup>	89,6	mg kg <sup>-1</sup>	Sm <sup>b</sup>	1,3±0,1	mg kg <sup>-1</sup>
Cu <sup>a</sup>	1280,1	mg kg <sup>-1</sup>	Gd <sup>b</sup>	5,1±2,7	mg kg <sup>-1</sup>
Zn <sup>a</sup>	4098,3	mg kg <sup>-1</sup>	Th <sup>b</sup>	4,9±0,4	mg kg <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>Röntgenfluoreszenzanalyse  
<sup>b</sup>Königswasseraufschluss von Triplikaten

Nach der elementaren Analyse war das Ziel, die Mineralogie der MHKW Schlacke zu untersuchen. Röntgenstrukturanalyse der MHKW Schlacke ergab, dass die Schlacke aus einer Matrix aus Quarz und Kalzit besteht (Abbildung 2). Röntgenstruktursignale weiterer Mineralphasen konnten aufgrund der starken Intensität des Quarzes und Kalzits nicht detektiert werden.

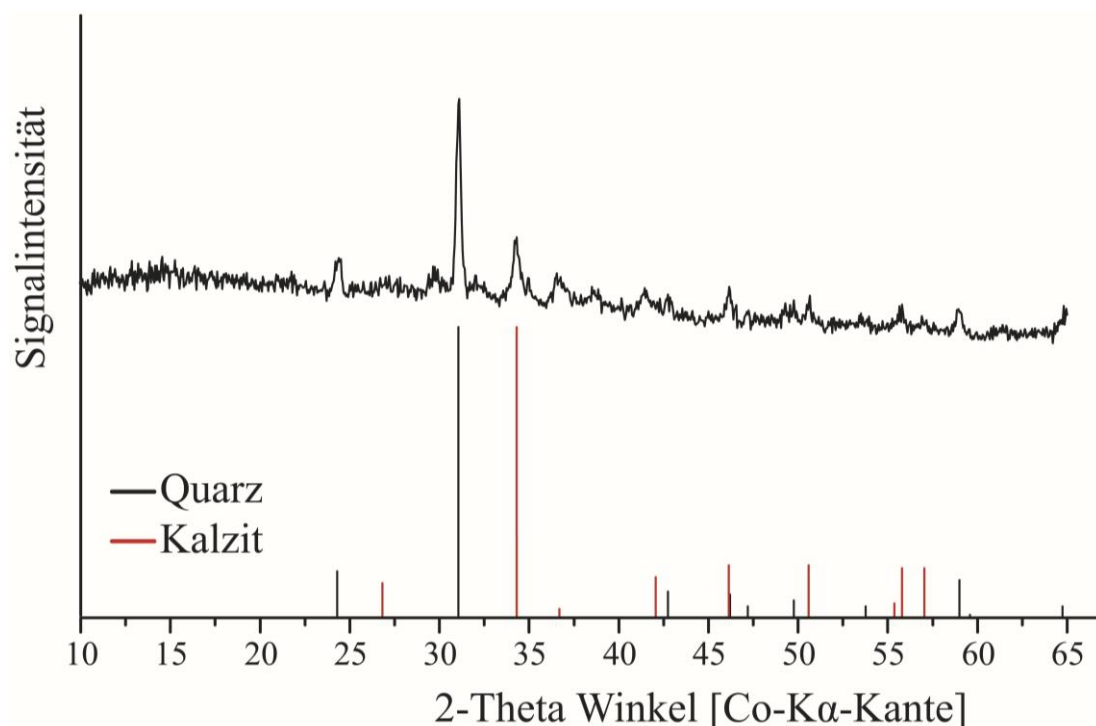


Abbildung 2: Röntgenstrukturanalyse der MHKW Schlacke mit Referenzen für Quarz (schwarz) und Kalzit (rot).

Mit Unterstützung von Maximilian Halama.

Um weiteren Einblick in die mineralogische Zusammensetzung der MHWK Schlacke zu bekommen, wurde diese optisch mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung 3). Es konnten keine klaren Formen, die auf definierte Mineralphasen hinweisen, identifiziert werden (Abbildung 3A-D). Allerdings konnten Einzelelemente, die in einem bestimmten Punkt eines Schlackepartikels vorkommen mit anderen an diesem Punkt vorhandenen Elementen mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie korreliert werden. Mit dieser Me-

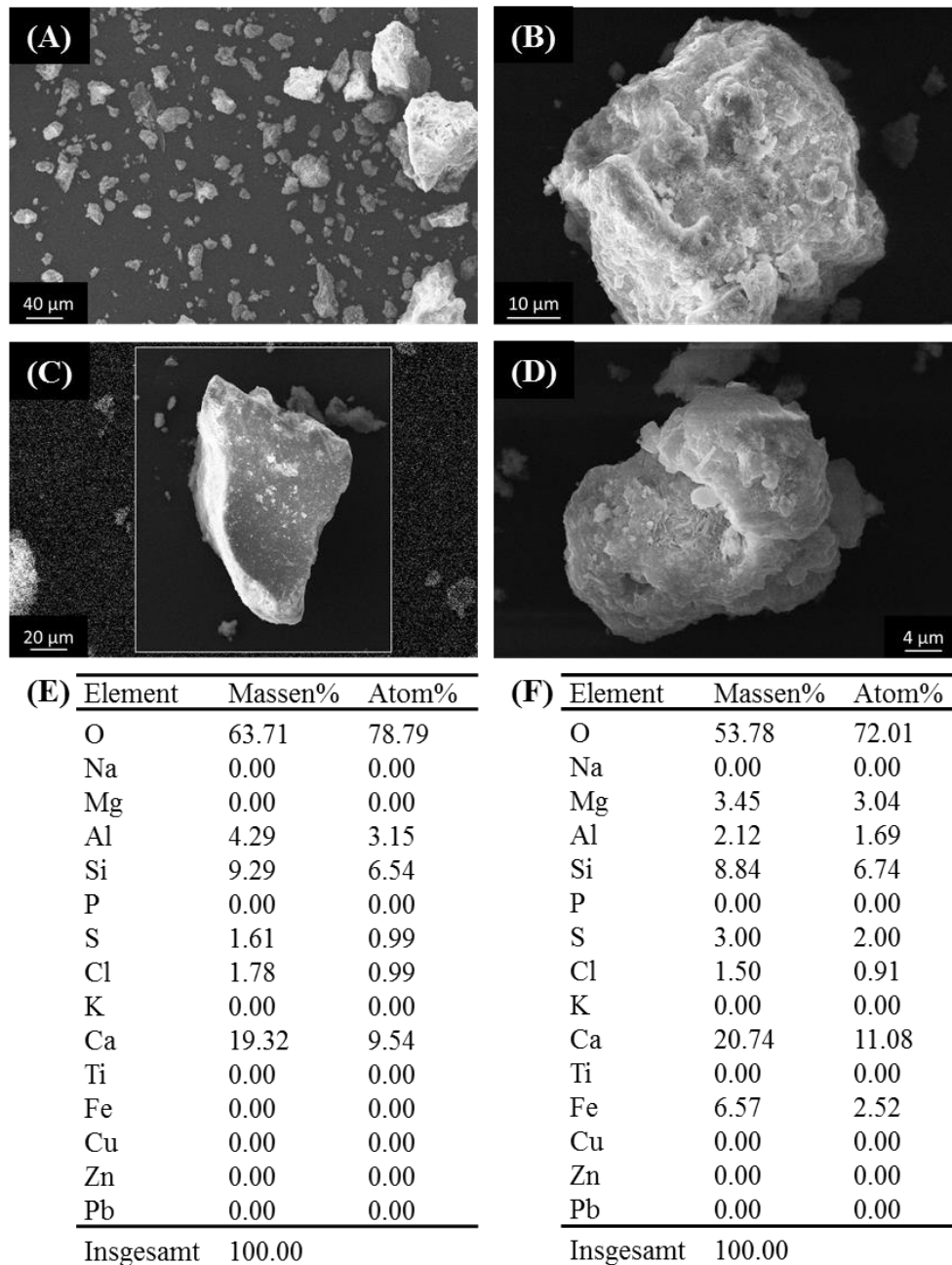


Abbildung 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der MHWK Schlacke. (A) Korngrößenübersicht, (B-D) Großaufnahmen einzelner Partikel, (E-F) Beispielhafte Elementverteilung zweier Partikel ermittelt durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie.

Mit Unterstützung von Nikolas Hagemann.

thode konnten somit Vergesellschaftungen verschiedener Metalle innerhalb einzelner MHKW Schlackepartikel aufgezeigt werden. Beispiele zweier solcher Datensätze sind in Abbildung 3E und F gezeigt. Aluminium kam sehr häufig in Verbindung mit Calcium und Silizium in der MHKW Schlacke vor, während Eisen oft in diverseren Vermischungen mit Aluminium, Calcium und Silizium, Natrium und/oder Magnesium, aber vor allem auch Schwefel vorkam.

### 8.3. Ermittlung grundlegender chemischer Laugungsparameter der MHKW Schlacke

Vor dem Beginn der mikrobiologischen Laugungsversuche, wurden die grundlegenden Parameter für die chemische Laugung ermittelt. Hierfür wurden 20 g Schlacke mit 50 mL Extraktionsflüssigkeit durch horizontales Schütteln gelaugt. Zur Quantifizierung der gelaugten Metalle wurden ganze Ansätze geerntet und die metallhaltige Extraktionsflüssigkeit filtriert. Die Laugungseffizienz einzelner Metalle konnte durch Berechnung des Anteils vom Gesamtmetallgehalt bestimmt werden. Der hier vorliegende Bericht wird alle Daten verschiedener Laugungsexperimente beispielhaft am Metall Chrom erläutern, da die Wiedergabe aller einzelnen Daten für über 20 Metalle pro Versuch den Rahmen sprengen würde. Die gezeigten Daten sind Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung von zwei oder drei parallelen Ansätzen.

Als chemische Parameter wurden der pH Wert der Extraktionsflüssigkeit, die Säurezusammensetzung der Extraktionsflüssigkeit, die Partikelgröße der MHKW Schlacke, die Laugungszeit, Temperatur auf die Metalllaugungseffizienz aus der MHKW Schlacke untersucht.

Um zu bestimmen, wie sich der pH Wert der Extraktionsflüssigkeit auf die Laugung auswirkt, wurden Extraktionsflüssigkeiten verschiedener Verhältnisse von Wasser zu analytisch-reiner Schwefelsäure hergestellt. Um die MHKW Schlacke bei pH 12 zu laugen, wurde reines Wasser, mit einem Anfangs-pH von 5.5 genutzt. Alle Extraktionsflüssigkeiten, die auf einen niedrigeren pH abzielten, hatten einen initialen pH-Wert von unter 1. Der pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit stellte sich schon nach einem Tag fast auf die finalen pH-Werte von 3, 4, 7 und 12 ein (Abbildung 4A). Wie anhand von Abbildung 4B gesehen werden kann, führte ein niedriger pH Wert der Extraktionsflüssigkeiten zu einer höheren Laugungseffizienz von Chrom. Ebenfalls ist zu sehen, dass die Laugungseffizienz für Chrom mit der Zeit abnimmt, was auf das Ausfallen neuer Mineralphasen und die dabei auftretende Co-Präzipitation des Chroms zurückzuführen ist. Quasi ähnliche Trends wurden für die anderen Hauptmetalle und Seltenen Erden beobachtet. Da der pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit offensichtlich stark die Laugungseffizienz der Metalle beeinflusst, wurden für alle weiteren Laugungsexperimente routinemäßig die pH-Werte der Extraktionsflüssigkeit zum Vergleich bestimmt.

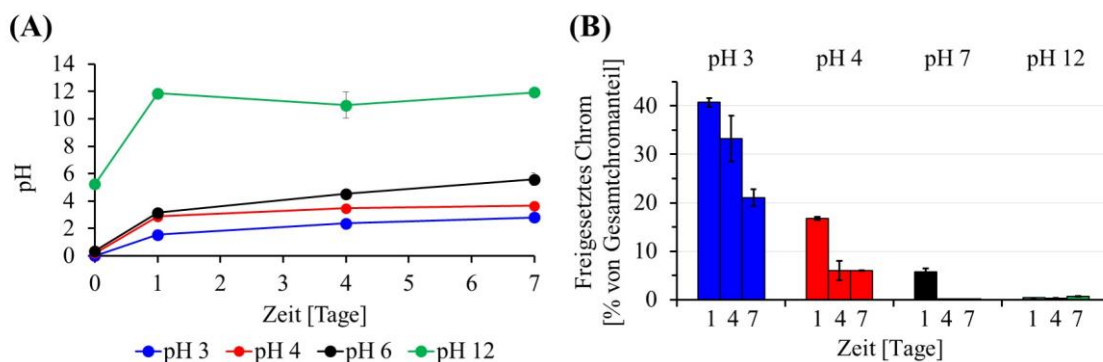


Abbildung 4: Einfluss des pH-Werts analytisch-reiner Laborsäure auf die Laugungseffizienz von Chrom aus MHKW Schlacke über die Zeit. (A) Gemessene pH Werte über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom bei verschiedenen pH-Werten über die Zeit.

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die Partikelgröße der MHKW Schlacke auf die Laugungseffizienz auswirkt (Abbildung 5). Hierfür wurde die Schlacke entweder nicht behandelt (Bezeichnung grob) oder mit einer Planetenmühle zu einem feinen Puder gemahlen (Bezeichnung gemahlen). Es wurden Extraktionsflüssigkeiten mit einem finalen pH von 2,5 und 3,5 untersucht, der ebenfalls nach 7 Tagen in Ansätzen beider Schlackepartikelgrößen erreicht wurden. Da eine starke Säure zugegeben wurde, die Tage braucht, um sich mit der Schlacke zu equilibrieren, wird der finale pH von 2,5 oder 3,5 in diesen Experimenten erst nach 7 Tagen erreicht. Die Laugungseffizienz von Chrom ist deutlich niedriger, wenn das Schlackematerial gemahlen ist. Dies kann daran liegen, dass eine gute Durchmischung der Schlacke mit der Ex-

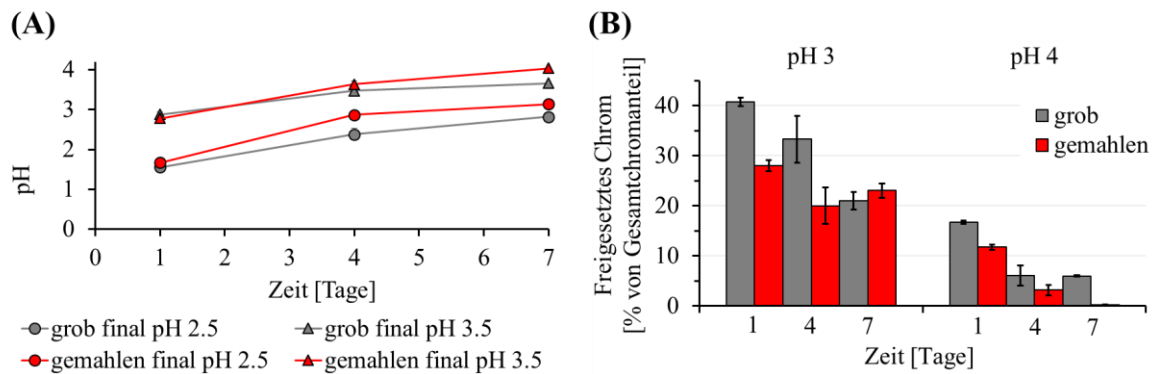


Abbildung 5: Einfluss der Schlackepartikelgröße (grobe MHKW grau, gemahlene MHKW rot) auf die Laugung von Chrom aus MHKW Schlacke über die Zeit durch Verwendung von analytischer Laugungssäure bei finalen pH von 2,5 und 3,5. (A) Gemessene pH Werte über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit bei Ansätzen mit finalen pH-Werten von 2,5 und 3,5.

traktionsflüssigkeit durch die stärkere Aufschlämmung der feinkörnigeren Schlacke nicht mehr gewährleistet ist. Ebenfalls führt die höhere Oberfläche der Schlacke zu einer stärkeren Sorption an Metallen, was wiederum den Metallgehalt in Lösung reduziert. Zusätzlich wird durch die Feinkörnigkeit der Schlacke mehr Silikat in Lösung gebracht, welches zu einer gel-artigen Silikatpolymerisierung führt, welche die Laugung von Metallen aus der Schlacke reduziert. Nachdem diese ersten Experimente gezeigt hatten, dass die weiteren Laugungsversuche im sauren Milieu stattfinden würden, teilte uns die Müllverbrennungsanlage in Mannheim mit, dass sie metallhaltige schwefelige und salzsäurehaltige Säureabfälle in der Rauchgaswäsche produzieren, die für die industrielle Laugung später genutzt werden können. Daraufhin wurde

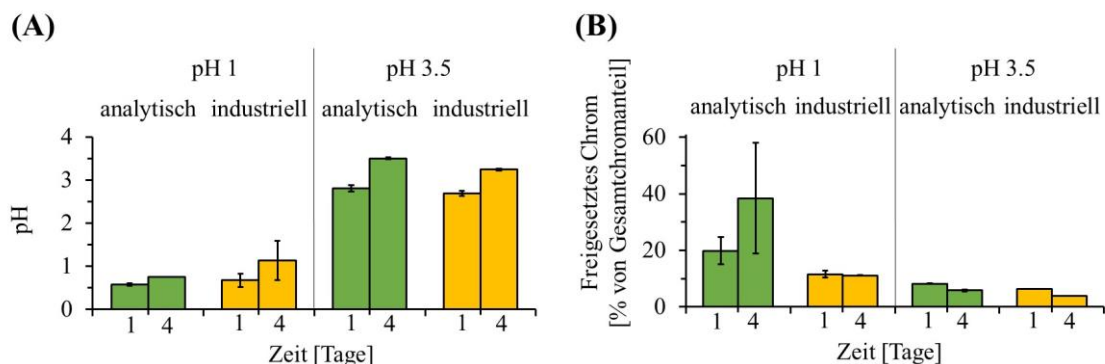


Abbildung 6: Vergleich von analytisch-reiner Laborsäure und industrieller Abfallsäure zur Laugung von Chrom aus MHKW Schlacke über die Zeit. (A) Gemessene pH Werte über die Zeit. (B) Freigesetztes Chrom bei pH Werten 1 und 3,5 über die Zeit.



untersucht, wie laugungseffizient die industrielle Säure im Vergleich zu analytisch-reinen Laborsäure ist (Abbildung 6). Diese Versuche wurden auf finale pH-Werte der beiden Säuren von 1 und 3.5 normiert. Wie man sehen kann, laugt die analytisch-reine Laborsäure bei einem pH von 1 die Schlacke deutlich besser als die industrielle Säure. Bei einem pH von 3.5, welcher ebenfalls realistischer für die industrielle Laugung ist, laugen die beiden Säuren etwa gleich viel.

Ebenfalls wurde untersucht, wie sich die Temperatur auf die Laugungseffizienz von Metallen aus der MHKW Schlacke auswirkt (Abbildung 7). Hierfür wurden Ansätze mit finalen pH Werten von 2 und 3 bei 28°C, 45°C und 60°C inkubiert. Wie man sehen kann, hat eine höhere Temperatur überraschenderweise keinen Einfluss auf die Laugungseffizienz. Der große Fehlerbalken beim pH 2 Ansatz mit 60°C zeigt die Heterogenität der Schlacke, da ein Ansatz eine gleiche Chromausbeute wie bei 45 und 28°C zeigt, während in dem anderen Ansatz deutlich mehr Chrom gelaugt wurde.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit der rein chemischen Laugung schon relativ hohe Laugungseffizienzen (Beispiel Chrom: bis zu 40% des Gesamtchromgehalts) erzielt werden konnten. Die anderen Hauptmetalle und Selten

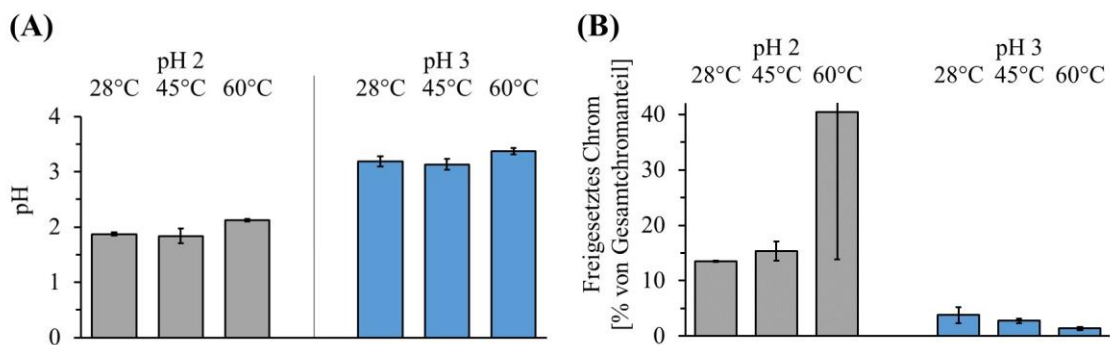


Abbildung 7: Vergleich der Temperatur auf die Laugungseffizienz von Chrom aus der MHKW Schlacke mit industrieller Säure. (A) Gemessene pH Werte nach Tag 1, (B) Freigesetztes Chrom bei pH Werten 2 und 3 nach Tag 1.

en Erden wiesen die gleichen Trends wie Chrom im Laugungsverhalten basierend auf pH, Korngröße, Temperatur und Säure auf. Basierend auf diesen ersten Experimenten wurde beschlossen, dass für die mikrobiologischen Laugungsexperimente die MHKW Schlacke nicht gemahlen wird und wir uns auf einen pH-Wert von 3 bis 4 mit industrieller Säure bei Laugungstemperaturen von 28°C konzentrieren.

#### 8.4. Mikrobielle Laugung der Schlacke mit Reinkulturen von bekannten Mikroorganismen

Reinkulturen von zwei aus der Literatur bekannten und im Bioleaching von Metallen aus Erzen häufig eingesetzten Mikroorganismen, *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Acidiphilium* sp. SJH, wurden auf ihre Laugungsfähigkeit von Metallen aus der MHKW Schlacke untersucht. Nachdem beiden Stämme bei Kollaborationspartnern bestellt worden waren, wurden diese beiden Stämme routinemäßig im geomikrobiologischen Labor kultiviert. Wachstumsoptima, wie Nährmedienzusammensetzung und Zugaben von Elektronen- und/oder Kohlenstoffquellen, sowie die optimale Probennahme und Messung von Wachstums- und Aktivitätsparametern dieser beiden Stämme wurden bestimmt (Daten hier nicht gezeigt), bevor die Laugung der MHKW Schlacke getestet werden konnte.



Mikroorganismen können auf zwei verschiedenen metabolischen Wegen Metalle aus Feststoffen laugen. Entweder nutzt man Bakterien mit einer niedrigen Zellzahl am Anfang der Laugung und lässt sie sich auf dem metallhaltigen Festsubstrat vermehren und wachsen, so dass 10- bis 100-fach höhere Zellzahlen am Ende der Laugung erreicht werden (genannt Zellwachstumsexperimente). Oder man verwendet eine bereits gewachsene Kultur mit  $10^8$ - $10^{10}$  Zellzahlen pro mL Extraktionsflüssigkeit. Diese Bakterien sind dann sehr aktiv und wandeln das metallhaltige Festsubstrat ohne Wachstum um (genannt Zellsuspensionsexperimente).

Für *At. ferrooxidans* wurde zuerst untersucht, ob Wachstum auf 30% w/v MHKW Schlacke zur Laugung von Metallen aus der Schlacke führt (Abbildung 8). Hierfür wurde ebenfalls Ansätze mit zusätzlichen Wachstumsstimulantien wie gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  und/oder elementarem Schwefel ( $\text{S}^0$ ) untersucht und mit sterilen, bakterienfreien Ansätzen verglichen. Das Ausmaß der Metalllaugung wurde nach 4 und 7 Tagen quantifiziert, da nach dieser Zeit *At. ferrooxidans* bereits komplett gewachsen war. Wie man sehen kann, war der pH-Wert der 4 verschiedenen sterilen und *At. ferrooxidans*-haltigen Ansätze mit 3.4 bis 3.8 auch über die Zeit hinweg recht vergleichbar. Allerdings konnte keine verbesserte Chromlaugung durch das Wachstum von *At. ferrooxidans* unter den gewählten Ansatzbedingungen im Vergleich zu sterilen Kontrollen nachgewiesen werden. Wie schon bei den chemischen Laugungsversuchen, ließ die Laugungseffizienz über die Zeit auch mit *At. ferrooxidans* aufgrund von erneuter Metallausfällung nach, d.h. das Chrom wird zuerst gelaugt und fällt dann wieder aus. Teilweise wurde sogar weniger Chrom aus der Schlacke gelaugt, wenn *At. ferrooxidans* anwesend war. Für die anderen Hauptmetalle und Seltenen Erden wurden ähnliche Trends beobachtet.

Aufgrund der nicht-erfolgreichen Laugung von Metallen aus MHKW Schlacke während dem Wachstum von *At. ferrooxidans*, wurde untersucht, ob aktive Zellsuspensionen von *At. ferrooxidans* zu einer besseren Metalllaugung der MHKW führen (Abbildung 9). Das Experiment wurde daher mit den gleichen Laugungsparametern wie das Wachstumsexperiment durchgeführt, nur das *At. ferrooxidans* mit Zellzahlen um die  $10^8$  Zellen pro mL verwendet worden sind und somit auch die Probenahme nach 1 und 4 Tagen stattfand. Der pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit an den Probezeitpunkten war über alle Ansätze und Zeiten hinweg recht gleich und lag zwischen 3.5 und 3.7. Anhand der Laugungsdaten sieht man, dass die Zugabe von  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{S}^0$  keinen Einfluss auf die Mobilität von Chrom hatte. Die Zugabe von Zellsuspensionen von *At. ferrooxidans* hatten generell auch keinen Einfluss auf die Laugfähigkeit der anderen Metalle und Seltenen Erden. Die Zugabe von  $\text{Fe}^{2+}$  in Kombination mit  $\text{S}^0$  führte zu einer abiotischen Immobilisierung von Metallen (in Abbildung 9B, hellgrüne Balken). Hier führte die Zugabe von *At. ferrooxidans* zur Schlacke mit  $\text{Fe}^{2+}$  in Kombination mit  $\text{S}^0$  allerdings zu einer erneuten Mobilisierung von Metallen (Abbildung 9B, dunkelgrüne Balken), welches die Menge an gelösten Metallen auf einen vergleichbaren Wert in den anderen Ansätzen setzte. Generell ist zu sehen dass in Ansätzen ohne Zugabe und mit Zugabe von entweder  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{S}^0$  nach 4 Tagen weniger gelaugt wurde als nach 1 Tag, was wie in den chemischen Laugungsexperimenten aufgrund von erneuter Metallfällung geschieht. Eventuell müssen noch höhere Zellzahlen als bisher genutzt, verwendet werden, um die Biolaugung von Metallen zu erhöhen.

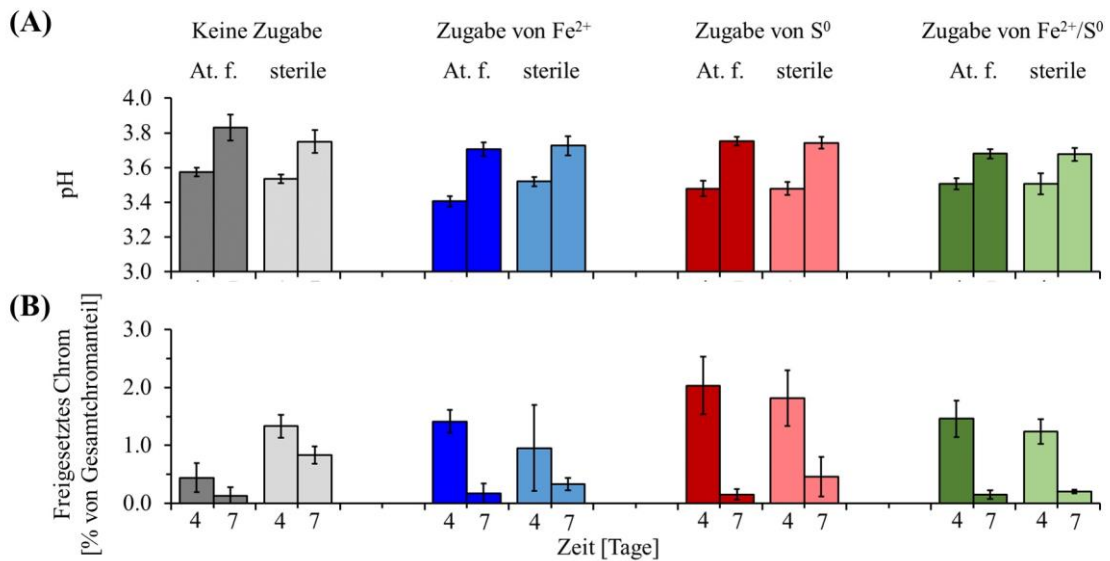


Abbildung 8: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke während dem Wachstum von *At. ferrooxidans* in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,5-4) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne *At. ferrooxidans*. Es wurden Ansätze mit und ohne verschiedene Zusätze gemacht. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit (wichtig: die Balken zeigen jeweils die Gesamtmenge an freigesetztem Chrom, d.h. der Balken für Tag 7 gibt nicht die im Vergleich zu Tag 4 zusätzlich gelaugte Chrom Menge an sondern die zum Zeitpunkt Tag 7 gesamte Menge an freigesetztem Chrom).

Für *A. sp. SJH* wurden nur Zellsuspensionsexperimente mit ungefähr  $10^9$  Zellen pro mL durchgeführt. *SJH* wurde dafür entweder ohne Zusatz, mit Glukose als Kohlenstoffquelle oder Glukose und  $\text{Fe}^{3+}$  als Wachstumsstimulator in den Experimenten verwendet. Die Probenahmen wurden nach 1 und 3 Tagen durchgeführt. Nach einem Tag erreichten die pH Werte in allen Ansätzen ähnliche Werte im Bereich von 3.4 bis 3.5. Nach einer Laugungszeit von drei Tagen stiegen die pH Werte in allen Ansätzen leicht, auf Werte zwischen 3.4 und 3.7, an (Abbildung 10A). Die Menge an freigesetztem Chrom verhielt sich dabei umgekehrt zu den pH Werten (Abbildung 10B), sprich weniger Chromfreisetzung nach 3 Tagen als nach 1 Tag aufgrund von erneuter Metallausfällung. Mit Ausnahme vom Ansatz in der Kontrolle mit Glukose als Zusatz, in der beide Tage zu gleich starker Chromlaugung führte. Ähnlich war das Laugungsverhalten für Aluminium, Kupfer und Zirkonium. Gegensätzlich verhielten sich Strontium, Eisen und Mangan – dort waren die Konzentrationen nach drei Tagen höher (Daten hier nicht gezeigt). Ein verbessertes Laugungsverhalten nach 3 Tage, ist auf die Zugabe von Glucose zurückzuführen. Bei den restlichen analysierten Metallen und Seltenen Erden war kein klarer Trend erkennbar. Weder die Zugabe von Glucose alleine oder Glucose und  $\text{Fe}^{3+}$  konnten die Laugungseffizienz verbessern. Die Zugabe der Zellsuspension von *A. sp. SJH* hatte ebenfalls keinen Einfluss auf die Mobilisierung der Metalle.

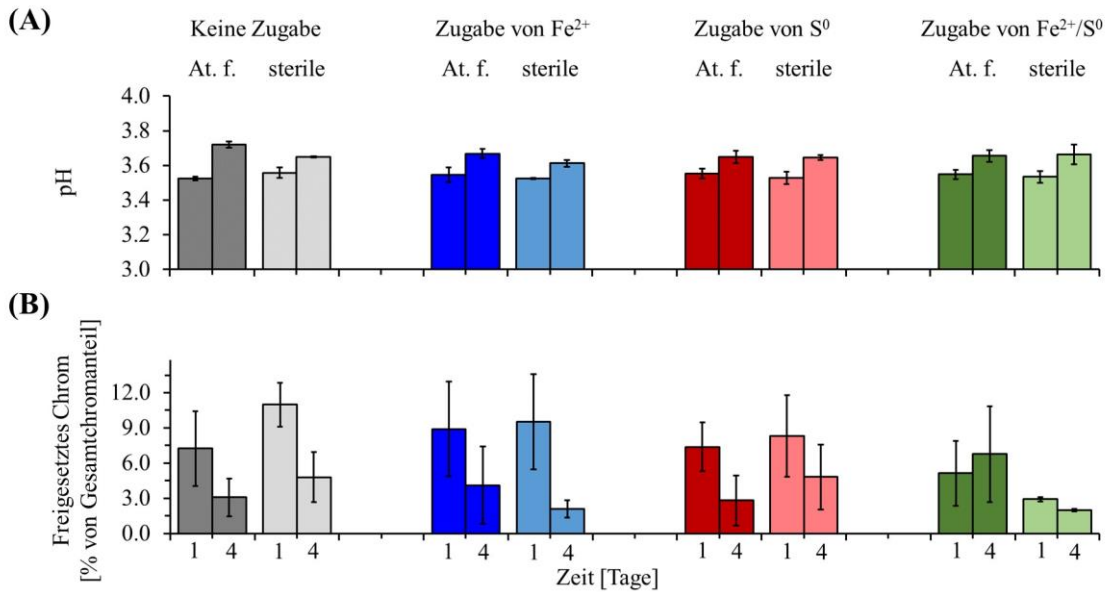


Abbildung 9: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke durch die Aktivität von *At. ferrooxidans* bei hoher Zelldichte in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,5-3,8) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne *At. ferrooxidans*. Es wurden Ansätze mit und ohne verschiedene Zusätze gemacht. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit (wichtig: die Balken geben jeweils die Gesamtmenge an freigesetztem Chrom an, d.h. der Balken für Tag 4 gibt nicht die im Vergleich zu Tag 1 zusätzlich gelaugte Menge an Chrom an sondern die zum Zeitpunkt Tag 4 gesamte Menge an freigesetztem Chrom).

Ebenfalls wurde untersucht, wie sich ein kommerziell erhältliches Gemisch aus verschiedenen Mikroorganismen auf die Laugung von Metallen aus MHKW auswirkt. Das Gemisch, genannt MikroVeda<sup>®</sup>, wirbt damit effektive Mikroorganismen zu nutzen, die man ebenfalls im Umwelt- und Gewässerschutz nutzen kann (<http://www.mikroveda.eu/>). Wir haben Wachstumsexperimente mit MikroVeda<sup>®</sup> mit und ohne Zugabe von Molasse als Kohlenstoffquelle als Metallauflösungsweg von MHKW Schlacke untersucht (Abbildung 11). Der pH-Wert unterschied sich stark, je nachdem ob Molasse zugegeben worden war oder nicht, aber pendelte sich zwischen 3.3 und 4.3 ein. Nach vier Tagen Laugung mit MikroVeda<sup>®</sup>, mit und ohne Molasse, wird deutlich mehr Chrom gelaugt als im sterilen Ansatz. Allerdings war dieser Effekt nach sieben Tagen nicht mehr nachweisbar. Ebenfalls konnte eine mikrobiell stärkere Freisetzung von Metallen nur für wenige Metalle beobachtet werden. Bei den meisten Metallen war kein Unterschied zwischen MikroVeda<sup>®</sup> und sterilem Ansatz festzustellen.

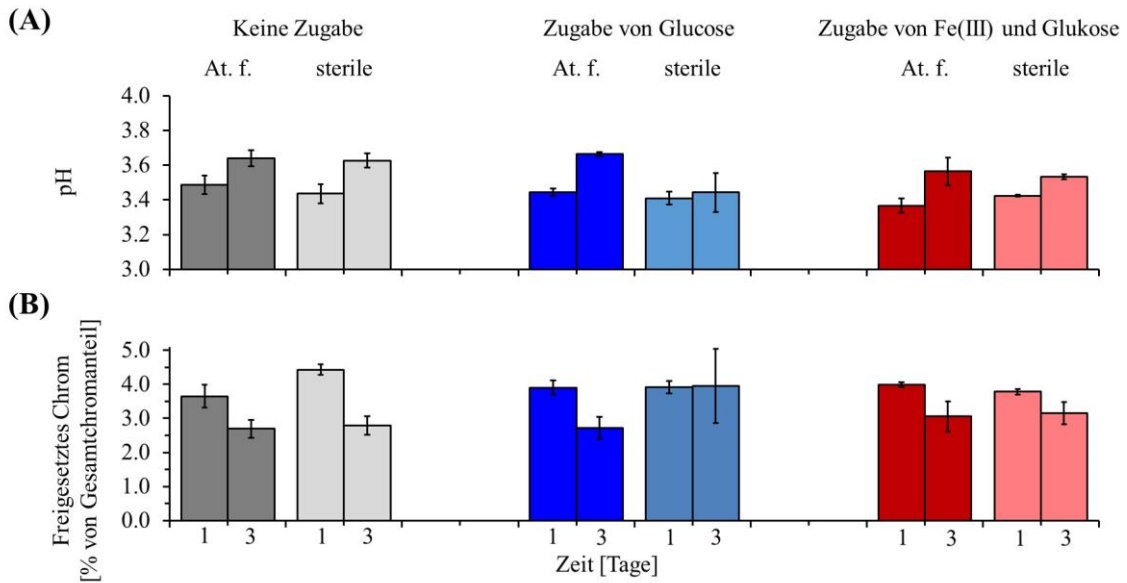


Abbildung 10: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke durch die Aktivität von *Acidiphilium* sp. SJH bei hoher Zelldichte in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,4-3,7) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne *Acidiphilium* sp. SJH. Es wurden Ansätze mit und ohne verschiedene Zusätze gemacht. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit (wichtig: die Balken geben jeweils die Gesamtmenge an freigesetztem Chrom an, d.h. der Balken für Tag 3 gibt nicht die im Vergleich zu Tag 1 zusätzlich gelaugte Menge an Chrom an sondern die zum Zeitpunkt Tag 3 gesamte Menge an freigesetztem Chrom).

### 8.5. Mikrobielle Laugung der Schlacke mit neu aus der Umwelt gewonnen, an die Schlacke angepassten Bakterienkonsortien

Um neue mikrobielle Laugungswege zu finden, wurden Umweltbakterienkonsortien aus Sedimentproben des stark metallhaltigen und sauren Flusses Rio Tinto in Spanien angezogen. Das Ziel war es, Umweltbakterienkonsortien im Labor routinemäßig so kultivieren, dass sie perfekt an die hohen Metallkonzentrationen angepasst sind und unter stark sauren Bedingungen wachsen und aktiv sind. Dafür wurde MHKW Schlacke mit dreimal so viel Säure (w/v) und sechsmal so viel mineralischer Nährlösung (w/v) auf einen pH von 3 bis 4 eingestellt (siehe Abbildung 12). Dann wurde gleichviel Rio Tinto Sediment wie Schlacke zur equilibrierten Schlacke gegeben. Die Umweltbakterienmischungen des Rio Tinto Sediments wuchsen über die nächsten Wochen hinweg auf der Schlacke an. Sobald das Wachstum der Umweltbakterienkonsortien optisch und mikroskopisch bestätigt war, wurden die gewachsenen Umweltbakterienkonsortien auf frisch equilibrierter Schlacke mit frischem Nährmedium umgesetzt und erneut angewachsen. Diese wurde so oft wiederholt (in etwa 10 Mal), bis das Anwachsen der Umweltbakterienkonsortien zeitlich stabil war.

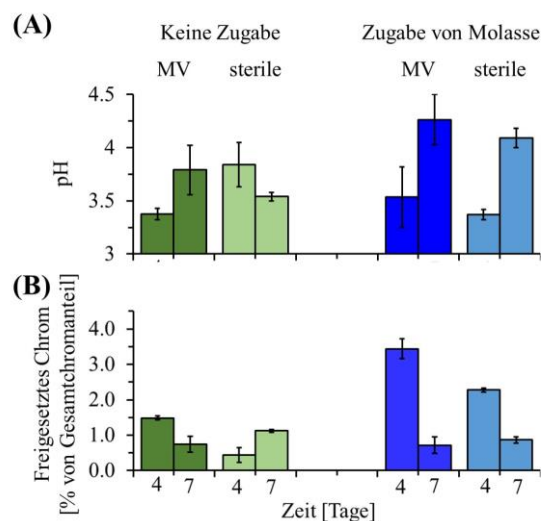


Abbildung 11: Biolaugung von Chrom aus MHKW Schlacke während dem Wachstum von MicroVeda® (MV) mikrobielles Konsortium in einer Flüssigmatrix aus industrieller Säure und Nährmedium (pH 3,3-4,3) im Vergleich zu sterilen Ansätzen ohne MicroVeda®. Es wurden Ansätze mit und ohne Molasse durchgeführt. (A) Gemessene pH Werte der Ansätze über die Zeit, (B) Freigesetztes Chrom über die Zeit.

Das Wachstum verschiedener Umweltbakterienkonsortien mit unterschiedlichen metabolischen Eigenschaften wurde durch die Zugabe verschiedener Zusätze zum Ansatz stimuliert (Abbildung 12). Zum Beispiel wurden elementarer Schwefel ( $S^0$ ) oder Thiosulfat ( $S_2O_3^{2-}$ ) zugegeben, um das Anwachsen von Schwefeloxidierenden oder -reduzierenden Bakterien zu stimulieren. Eisenoxidierende oder -reduzierende Bakterien wurden durch die Zugabe von gelöstem  $Fe^{2+}$  oder Feststoff-Fe(III) stimuliert. Alle Ansätze wurden bei  $60^\circ C$  oder bei  $28^\circ C$  durchgeführt, um Umweltbakterienkonsortien mit thermophilen und mesophilen Temperaturoptima zu erhalten. Für visuelle und mikroskopische Vergleiche der Ansätze wurden jeweils sterile Kontrollen ohne Rio Tinto Sedimentzugabe angesetzt.

Pro Ansatz:

+2.5 g MHKW Schlacke  
 +7.5 mL industrielle Säure  
 +15 mL Nährlösung für Bakterien  
 Für einen Tag equilibrieren

+2.5 mL Rio Tinto Sediment oder vorige Anreicherung

Finaler pH 3.5

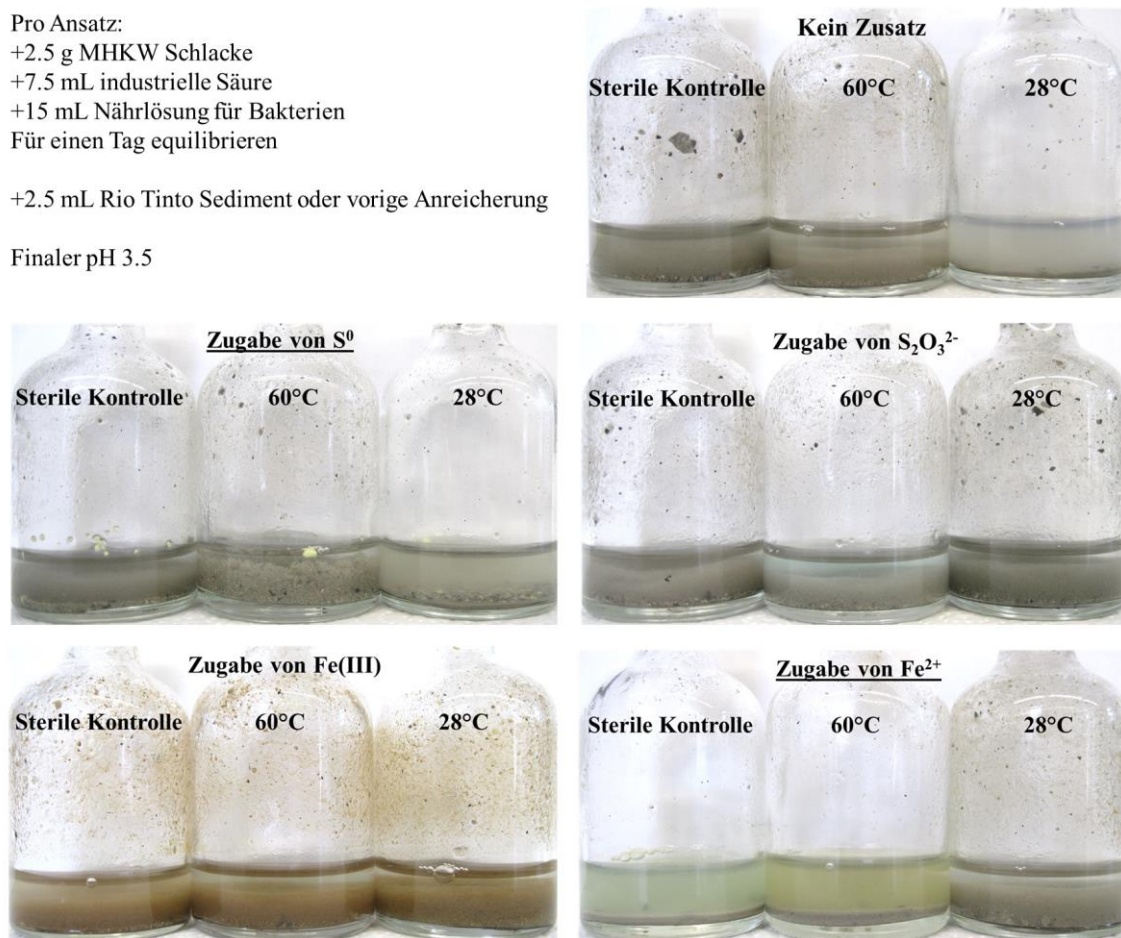


Abbildung 12: Fotos von bakteriellen Umweltkonsortien gewonnen aus den Flusssedimenten des Rio Tinto, Spanien, die auf 10% MHKW Schlacke angezogen worden sind. Angegeben sind die verschiedenen Zusätze, um bestimmte funktionale Mikroorganismen zu stimulieren. Sterile Kontrollen wurden parallel zu Ansätzen bei  $60^\circ C$  und  $28^\circ C$  angezogen.



Wachstum und Aktivität der verschiedenen Umweltbakterienkonsortien kann man unter anderem optisch entweder an einer Trübung der Flüssigkeit, an einer anderen Farbe der Flüssigkeit oder an einer stärkeren Schluffigkeit der Schlacke erkennen. Zum Bestätigen des Wachstums der Umweltanreicherungen wurden allerdings immer die sterilen- mit den Sedimentansätzen mikroskopisch verglichen. In Abbildung 13 ist dafür ein Beispiel gegeben. In Spalte A ist der Rio Tinto Sediment Ansatz gezeigt, der mit dem sterilen Ansatz in Spalte B verglichen wird. Durchlichtbilder zeigen in beiden Ansätzen das Schlackematerial. Der Syto<sup>®</sup> 9 Farbstoff ist spezifisch für intakte DNA und färbt diese in Bakterien grün an. Wie man sehen kann befindet sich viel intakte DNA, d.h. Mikroorganismen, im Ansatz mit Rio Tinto Sediment, während der sterile Ansatz keine grüne Fluoreszenz zeigt. Bei der Überlagerung von Durchlicht und Syto<sup>®</sup> 9 Bilder sieht man, dass die fluoreszierende DNA mit den Schlackepartikeln überlagert, was dafür spricht, dass die angereicherten Umweltbakterienkonsortien eng mit den Schlackepartikeln assoziiert sind was erfolgsversprechend für den späteren Einsatz in den Laugungsexperimenten scheint. Um festzustellen, welche Bakterien in den Umweltbakterienkonsortien vorhanden sind, müssen diese in zukünftigen Experimenten mit modernen Methoden sequenziert werden. Falls hierfür Bedarf besteht, wurden bereits jetzt bei jedem Transfer der Ansätze Proben für molekularbiologische Untersuchungen eingefroren.

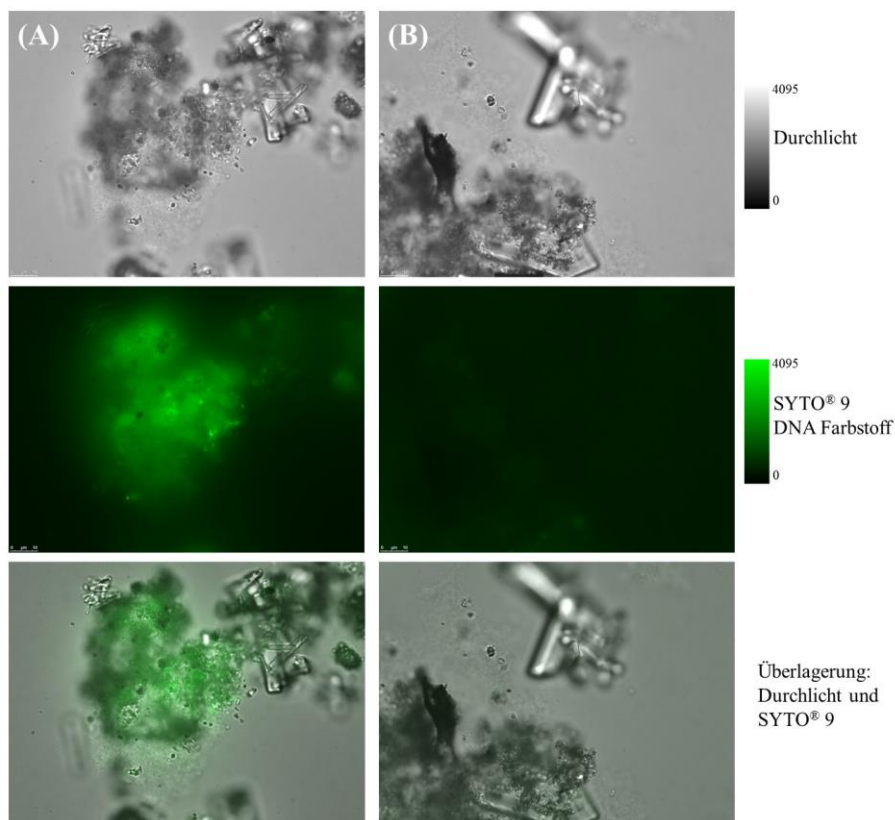


Abbildung 13: DNA-Fluoreszenzfärbung (mit SYTO<sup>®</sup> 9 Farbstoff) der mikrobiellen Umweltkonsortien, die mit Sedimenten des Rio Tinto Flusses, Spanien, auf der MHKW-Schlacke angezogen worden sind. Spalte (A) Mikrobieller Ansatz, Schlacke mit Umweltbakterienkonsortien aus dem Rio Tinto, Spalte (B) Negative Kontrolle, nur Schlacke.

## 8.6. Herausforderungen und Schwierigkeiten der laborbasierten biogeochemischen Laugung

1. Wie bereits in Abschnitt 5 erwähnt, kommt es durch die Laugung der MHKW Schlacke durch Säure mit einem niedrigen pH-Wert zur Aufschlammung der Schlacke (dargestellt in Abbildung 14A), sprich die MHKW Schlacke wird feinkörniger. Dies hat zur Folge, dass eine Trennung der metallangereicherten Extraktionsflüssigkeit und des verbleibenden Schlackematerials nicht mehr leicht möglich ist. Somit kam es zu einer Verzögerung bei der Gewinnung der metallangereicherten Extraktionsflüssigkeit, bis hin zur Verstopfung von den Filtern (Abbildung 14B) kommen. Dies hat Auswirkungen auf den späteren industriellen Aufbau, da Möglichkeiten des schnellen und sauberen Erntens der metallhaltigen Extraktionsflüssigkeit gefunden werden müssen.

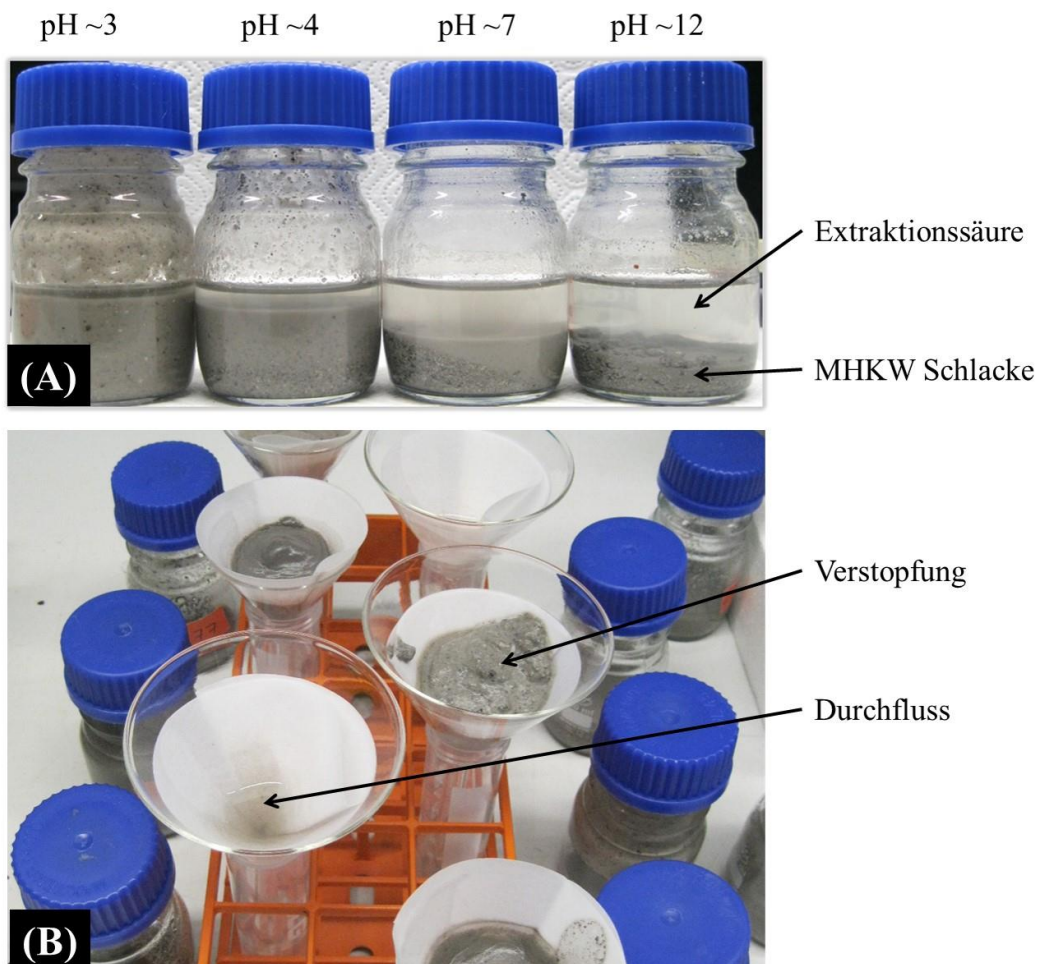


Abbildung 14: Aufschlammung der Schlacke durch den niedrigen pH der Extraktionssäure (A) führt zu Problemen beim Ernten der Laugungsflüssigkeit (B).



2. Ebenfalls problematisch ist der hohe Silikatgehalt der Schlacke. Bei sauren pH-Werten kommt es zu einer Polymerisierung des Silikats, welche im Schlackeansatz durch den hohen Metallgehalt noch unterstützt wird<sup>34</sup>. Das sich bildende Silikatgel (Abbildung 15) führt neben einer Aufschlammung der Schlacke auch zu Verstopfungen der Filter und somit zu Problemen bei der Gewinnung der metallangereicherten Extraktionsflüssigkeit. Nach Rücksprache zwischen Novis GmbH, der Abteilung Geomikrobiologie der Universität Tübingen und der MVV Energie wurde entschieden, den pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit zwischen 3 und 4 einzustellen. Zusätzlich werden zukünftig allerdings die Forschungsbestrebungen der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie der Universität Tübingen auch in Richtung Verminderung der Silikatpolymerisierung gehen. Dafür werden chemische, sowie mikrobiologische Optionen in Betracht gezogen.



Abbildung 15: Gelieren der Extraktionsflüssigkeit durch Silikatpolymerisierung bei pH Werten unter 2.

3. Das Gewinnen von Umweltbakterienkonsortien aus Sedimentproben des Rio Tinto Flusses war kein leichtes Unterfangen, da die Matrix (hochmetallhaltige Schlacke und stark saure Bedingungen) sehr komplex und durch den hohen Metallgehalt auch stark toxisch für viele Bakteriengruppen ist. Daher hat es länger als geplant gedauert, die verschiedenen Umweltbakterienkonsortien in stabile Kultur zu bekommen. Die ersten Anreicherungen benötigten fast 6 Wochen, bis sich die Wachstumszeit in den folgenden Transfers stetig auf wenige Tage reduzierte. Daher konnten bisher noch keine Laugungsversuche für die MHKW Schlacke mit den verschiedenen mikrobiellen Anreicherungen aus der Umwelt durchgeführt werden. Dies soll jetzt ebenfalls in einem sich jetzt anschließenden Folgeprojekt geschehen.

### 8.7. Physikalische Parameterbestimmung der höchsten Schlackenlaugungseffizienz als Basis zum Bau einer industrienahen Miniaturlaugungsanlage bei Novis GmbH

Die bisherigen Laugungsversuche an der Universität Tübingen wurden schüttelnd in Flaschen mit 20 g Schlacke und 50 mL Extraktionsflüssigkeit durchgeführt. Da ein solches Extraktionsverfahren für täglich produzierte 500 Tonnen Schlacke nicht durchführbar ist, hat die Arbeitsgruppe Geomikrobiologie der Universität Tübingen verschiedene physikalische Laugungsmethoden verglichen. Auch hier wurde im 20 g Schlacke / 50 mL Extraktionsflüssigkeit Maßstab

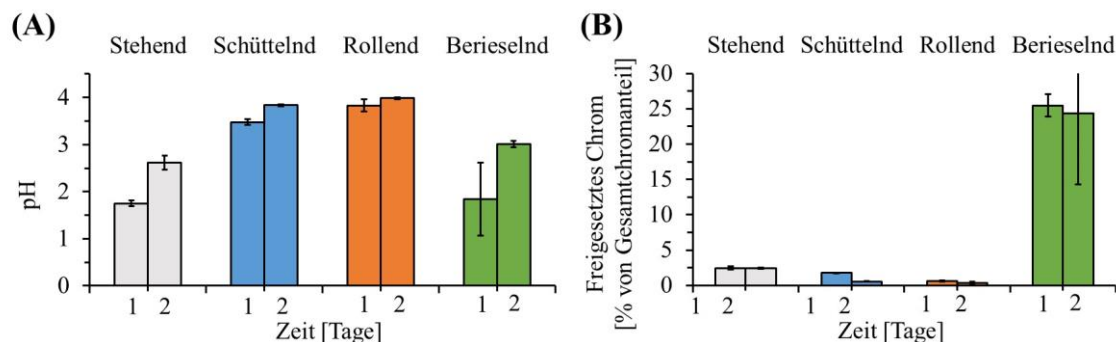


Abbildung 16: Vergleich verschiedener physikalischer Aufschlussverfahren zur Laugung von Chrom aus MHKW mit industrieller Säure (pH 4). (A) Gemessene pH Werte nach Tag 1 und 2, (B) Freigesetztes Chrom bei pH nach Tag 1 und 3.

gearbeitet. Es wurden stehende Ansätze mit horizontal schüttelnden und rollenden und mit berieselnden Ansätzen verglichen (Abbildung 16). Bei letzterem Verfahren wurden 20 g Schlacke in eine Säule gegeben und diese dann mit Extraktionsflüssigkeit von oben berieselt. Die durchgelaufene Extraktionsflüssigkeit wurde nach dem Durchlaufen der Schlacke aufgefangen und mittels einer Pumpe wieder von oben auf die Schlacke getropft. Das Verschleppen von kleinen Schlackepartikeln mit der Extraktionsflüssigkeit wurde räumlich durch den Einsatz von Glasfaserwollestopfen und einem Sandpaket verhindert.

Das Einstellen des pH-Wertes der Extraktionsflüssigkeit auf pH 3-4 fiel je nach Ansatz sehr unterschiedlich aus (Abbildung 17A). Aufgrund der fehlenden Mischung der Schlacke mit der Extraktionsflüssigkeit im stehenden Ansatz stieg der pH nach 2 Tagen Laugung nicht über pH 3. Dagegen erreichte der pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit im schüttelnden und rollenden Ansatz den Wert von 3.5 bis 4 nach nur einem Tag. Der Berieselungsansatz dagegen blieb ebenfalls unter einem pH-Wert von 3 nach zwei Tagen. Ebenfalls unterschieden sich die Laugungseffizienzen von Chrom maßgeblich in den vier Ansätzen (Abbildung 17B). Deutlich mehr Chrom konnte im Berieselungsansatz als in den anderen drei Ansätzen gelaugt werden, während es in den anderen drei Ansätzen recht ähnlich aussah. Dies liegt einerseits an dem niedrigen pH Wert in dem Berieselungs-Setup, teils aber sicher auch an dem fehlenden Ausfällen neuer Mineralphasen aufgrund des Durchflusses der Extraktionsflüssigkeit in diesem Ansatz. Da der Berieselungsansatz mit Abstand am meisten Metalle laugte und für eine praktische Umsetzung in großem Maßstab am besten geeignet erscheint, entschied sich die Novis GmbH eine industriennahe Miniaturlaugungsanlage im Berieselungssystem zu entwickeln.

### **8.8. Bestimmung des wirtschaftlichen Potentials zur Laugung der in der Schlacke vorhandenen Metalle**

Tabelle 3 gibt den aktuellen Marktwert einzelner Metalle an, die aus der Schlacke freigesetzt werden konnten. Die Werte der Metalle je Tonne Schlacke sind groß: insgesamt steckt in jeder Tonne Schlacke ein Wert von rund 340 €.

Allerdings gelten folgende Einschränkungen:

- Bei unseren Messungen haben wir häufig sehr stark variierende Werte bezogen auf die einzelnen Metalle gefunden. Das ist vermutlich der Einfluss von unterschiedlichen Chargen, die verbrannt werden.
- Die in Tabelle 3 angegebenen Preise sind Bruttopreise für Reinforme. Um auf einen realistischen Wert für die Schlacke zu kommen, sollte der Wert nach folgender Formel näherungsweise ermittelt werden:

$$\text{Bruttowert} * 0,6 - \text{Verarbeitungskosten} = \text{Abgabewert je Tonne.}$$

- Die Preise der einzelnen Metalle und Seltenen Erden sind ebenfalls sehr fluktuierend. So schwankte etwa Chrom zwischen 1.000 und 7.000 USD je Tonne in den letzten 36 Monaten.
- Nach allen Detailanalysen gehen wir davon aus, dass eine Wiedergewinnung von Metallen dann möglich ist, wenn der Wert je Metall mindestens bei 10 € je Tonne liegt.

— Im obigen Beispiel bedeutet das, dass zunächst nur Aluminium, Vanadium und Titan wirtschaftlich extrahierbar sind.

*Tabelle 3: Marktwerte von Metallen in der Schlacke.*

Metall	Menge	Menge	Wert / kg	Wert in €/to	Metal	Menge	Menge	Wert/kg	Wert in €/to
Al	33,30	g kg <sup>-1</sup>	1,70	56,61	Ag	11,60	mg kg <sup>-1</sup>	415,00	4,81
Ti	15,50	g kg <sup>-1</sup>	15,60	241,8	Sc	1,70	mg kg <sup>-1</sup>	11,50	0,02
V	747,50	mg kg <sup>-1</sup>	27,80	20,78	Y	7,70	mg kg <sup>-1</sup>	47,85	0,37
Cr	324,30	mg kg <sup>-1</sup>	6,00	1,95	La	13,70	mg kg <sup>-1</sup>	7,00	0,10
Mn	1,00	g kg <sup>-1</sup>	1,30	1,30	Ce	19,40	mg kg <sup>-1</sup>	7,40	0,14
Fe	41,50	g kg <sup>-1</sup>	0,05	2,08	Pr	30,90	mg kg <sup>-1</sup>	117,00	3,62
Co	31,50	mg kg <sup>-1</sup>	27,00	0,85	Nd	2,70	mg kg <sup>-1</sup>	74,00	0,20
Ni	89,60	mg kg <sup>-1</sup>	10,40	0,93	Sm	1,30	mg kg <sup>-1</sup>	19,57	0,03
Cu	1,30	g kg <sup>-1</sup>	4,29	5,58	Gd	5,10	mg kg <sup>-1</sup>	13,60	0,07
Zn	4,10	g kg <sup>-1</sup>	1,54	6,31	Th	4,90	mg kg <sup>-1</sup>	-	-

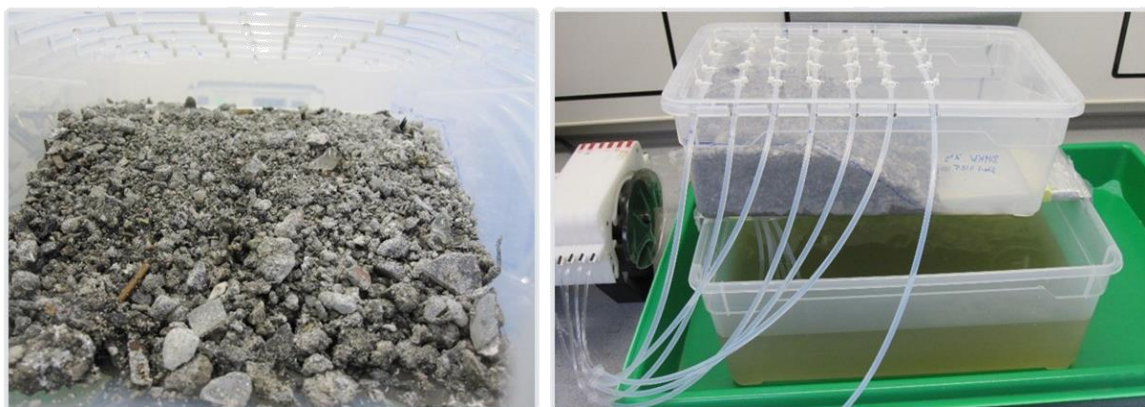
### 8.9. Bau einer industrienahe Miniaturlaugungsanlage

Unter Berücksichtigung der von der Universität Tübingen gewonnenen Daten (siehe Abschnitt 8.1 bis 8.7) wurde von der Firma Novis ein Prototyp entwickelt, der in der Lage ist das vorgeschlagene Verfahren der Halden-Laugung für die Umsetzung in der Praxis vorzubereiten.

Die Haufen-Laugung, auch heap leaching genannt, ist ein in der Bergbauindustrie verbreitetes Verfahren zur Gewinnung von Wertstoffen aus sogenannten Armerzen<sup>6</sup>. Dafür wurden zunächst entsprechende Reaktoren konstruiert, die eine kontinuierliche Berieselung der Schlackehaufen mit säurehaltiger Lösung zugelassen haben (Abbildung 18).

Zunächst hatten wir das Leaching im 2 kg Maßstab aufbereitet, um die grundlegenden Verfahrensschritte herauszuarbeiten. Bedingt durch die vorgenannten Schwierigkeiten mit der Gelierung der Schlacke unter längerer Einwirkung von Säurelösung (siehe Abschnitt 8.6), wurden zunächst die Verfahren im Hinblick auf die Reduktion der Gelierung optimiert.

Nach der Optimierung dieses Schrittes wurde eine Optimierung des Prototypen vorgenommen, um später eine möglichst einfache Hochskalierung des Haufenleachings gewährleisten zu können. Insbesondere wurde ein Kolonnenverfahren erprobt (die Schlacke wird in einer hohen, zylinderförmigen Kolonne mit der Säure berieselt), sowie verschiedene Formen der aktiven



*Abbildung 18: Erste Miniaturlaugungsanlage, welche bis zu 2 kg Schlacke mit bis zu 5 Litern Laugungsflüssigkeit laugt.*

Berieselung, mit und ohne Akzeptanz von Trockenstellen. Darüber hinaus wurden auch verschiedene Formen der Anordnung der Schlackehaufen getestet (Aufhäufung, Schräghäufung; Feldhäufung) um im Hinblick auf die Leachingeffizienz und Minderung der Gelbbildung zu annehmbaren Ergebnissen zu kommen.

Bedingt durch die ganzen aufwändigen Versuche zur Reduktion der Schleimbildung, zur Anordnung des optimalen Verfahrens und zur Gewinnung von aussagekräftigen Daten sind wir im Rahmen des hier geförderten Projekten noch nicht über den 2 kg Maßstab hinaus gekommen.

Die ganzen Verfahren wurden regelmäßig mit den Experten der MVV Mannheim diskutiert. Dafür wurden regelmäßige Exkursionen sowohl zur MVV wie auch zu den aktuellen Schlackeverarbeitern vorgenommen um hier dauerhaft die Anregungen der Verbrennungsfachleute mit einfließen zu lassen.

### **8.10. Zusammenfassung des entwickelten Laugungsverfahrens und Ausblick**

Die wirtschaftliche Laugung von Verbrennungsschlacken hat nach den vorliegenden Ergebnissen ein hohes Potenzial zur Umsetzung. Rund 340 € absolute Metallwerte je Tonne Schlacke stellen einen interessanten Wert dar. Darin enthalten sind noch nicht die Werte für die ebenfalls mögliche Goldlaugung. Realistischerweise und unter Zugrundelegung aller bereits bekannter Verarbeitungsparameter kann mit einem Mehrwert von 100 € je Tonne Schlacke gerechnet werden.

Die Grundlagen des Verfahrens, insbesondere die Laugung mit Säuren, die bei der Rauchgasreinigung anfallen, sind gelegt und praktikabel. Sie müssen nun noch weiter optimiert werden, insbesondere mit Verwendung der diversen mikrobiellen Umweltkonsortien. Ebenfalls muss die Miniaturlaugungsanlage noch bis zum 50 kg Maßstab hochkaliert werden. Sobald diese Punkte erfolgreich realisiert werden konnten, kann der Aufbau einer Pilotanlage projektiert werden.

Insbesondere muss jedoch noch einiges an Forschungsarbeit in die konkrete Abfällung der einzelnen Metallfraktionen aus der Laugungsflüssigkeit investiert werden, um hier einfache und industriell praktikable Verfahren in der Praxis herauszuarbeiten.

## **9. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse**

Das Gesamtprojekt, das entwickelte sozioökonomische Konzept, das reale Potential der Metalllaugung aus der MHKW Schlacke und einzelne Ergebnisse verschiedener Experimente wurden bereits auf diversen Tagungen und Konferenzen durch Vorträge vorgestellt (zum Beispiel: Dechema-TAK Geobiotechnologie Versammlung in Aachen Ende September, Bioökonomiekongress in Stuttgart Ende Oktober, Jahresversammlung der American Geophysical Union in San Francisco Mitte Dezember; Goldschmidt Konferenz in Prag Mitte August). Des Weiteren ist geplant, das International Biohydrometallurgy Symposium (Denpasar, Indonesien) zu besuchen, bei der alle wichtigen Forschungs- und Wirtschaftspersonen im Bereich Biometalllaugung zusammenkommen werden.

Ebenfalls sind die ersten Daten zu dem Projekt bereits international veröffentlicht worden: E. Marie Mühe, Caroline Schmidt, Jing He, Thomas Helle, Andreas Kappler, in press in *Advanced Materials Research Journal: Microbially supported recovery of precious metals and rare earth elements from urban household waste incineration slag*.

## **10. Zusammenfassung und Forschungsberichtblatt**

### **10.1. Kurzbeschreibung der Ergebnisse**

In Zusammenarbeit haben die Arbeitsgruppe Geomikrobiologie der Universität Tübingen und die Tübinger Novis GmbH folgende Forschungs- und Entwicklungsergebnisse zur biologischen Laugung der Hausmüllverbrennungsschlacke (MHKW) der Mannheimer Müllverbrennungsanlage MVV Energie erzielt.

- Entwurf eines übergreifenden sozialen und politischen Konzepts zur Nutzung von Müllverbrennungsschlacken als Ressource für wirtschaftlich-wertvolle Metalle und ökologisch-verantwortungsvolle Baustoffe
- Geochemische Charakterisierung der MHKW Schlacke: pH Wert, Wassergehalt, Elementzusammensetzung, Kohlenstoffanteil, Mineralogie
- Bestimmung des wirtschaftlichen Potentials der Laugung von Metallen aus MHKW Schlacke, mit Finanzprognosen
- Bestimmung chemischer Laugungsparameter der wirksamen Metalllaugung der MHKW Schlacke (pH, Temperatur, Korngröße, Verwendung verschiedener Säuren)
- Bestimmung der biologischen Laugfähigkeit von laborbekannten Einzelbakterienstämmen (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidiphilium* sp. SJH) zur wirksamen Metalllaugung von MHKW Schlacke
- Bestimmung der biologischen Laugfähigkeit eines definierten mikrobiellen Gemisches aus 12 Bakterientypen (MicroVeda<sup>®</sup>) zur wirksamen Metalllaugung von MHKW Schlacke
- Gewinnung innovativer, laugfähiger Bakterienkonsortien aus den Flusssedimenten des hochgradig Metallhaltigen Flusses Rio Tinto in Spanien, perfekt angepasst an die geochemischen Parameter der MHKW Schlacke
- Bestimmung physikalischer Laugungsparameter der wirksamen Metalllaugung der MHKW Schlacke (Art der Mischung von Schlacke und Laugungsflüssigkeit)
- Errichtung einer Miniaturlaugungsanlage, die Metalle aus mehreren Kilogramm MHKW Schlacke industrienah laugt

Übergreifend ist zu sagen, dass die Grundlagen zur Entwicklung einer wirksamen und ökonomischen Laugung von Metallen aus MHKW Schlacke gelegt werden konnten.

### **10.2. Fortschritte für Wissenschaft und Technik**

Mit dem hier dargestellten Verfahren wurde ein völlig neues und innovatives Konzept realisiert, das mittelfristig zu einem Standard werden könnte.

Bisher gibt es zwar schon Ansätze für industrielles Heap-Leaching. Diese beziehen sich jedoch in erster Linie auf ein Monometall (etwa Kupfer) und ein Monobakterium. Multimetalleaching unter Verwendung von multibakteriellen Mischungen wurde nach unserem Wissensstand bisher noch nicht industriell angewendet. Sofern die weiteren notwendigen Forschungsarbeiten wie geplant vorangehen, ist dieses Verfahren zur Anwendung für das Schlackeleaching hervorragend geeignet. In weiteren Schritten ist eine Übertragung und Anwendung auf folgende Felder vorgesehen:

1. Heap-Leaching für Armerze auf bestehenden Erzhalde
2. Heap-Leaching für Schlacke von Kohlekraftwerken
3. Heap-Leaching von alten, nicht mehr benutzten Mülldeponien.

### **10.3. Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen**

Der Nutzen der ausgearbeiteten Ergebnisse scheint hoch zu sein. Insbesondere durch die Anwendung in Baden-Württembergischen Müllverbrennungen ist hier ein direkter erster Markt

zu sehen, der auch von der MVV angestrebt wird. Für eine praktische Verwertung der Ergebnisse müssen wir jedoch schätzungsweise noch 12 – 18 Monate weitere praktische Forschung investieren, um praxisübertragbare Ergebnisse zu erhalten. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten werden nahtlos mit finanzieller Hilfe des Bundesministeriums für Wirtschaft und Industrie weitergeführt (Zuwendung im Rahmen des Programms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM)“, Projektform „Kooperationsprojekt“; Förderkennzeichen KF2041705RH4). Sowohl von Seiten der MVV Mannheim als auch von der Seite der Novis GmbH ist auf jeden Fall eine praktische Anwendung und Umsetzung der Ergebnisse gewollt und wird mit Nachdruck verfolgt.

#### **10.4. Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen und Branchen**

Hierfür gibt es noch kein ausgearbeitetes Konzept, entsprechende Überlegungen (siehe Abschnitt 10.3) sind jedoch in Arbeit.

## 11.Literaturverzeichnis

- (1) Haxel, G.; Hedrick, J.; Orris, J., Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 087-02. In 2006.
- (2) Alonso, E.; Sherman, A. M.; Wallington, T. J.; Everson, M. P.; Field, F. R.; Roth, R.; Kirchain, R. E., Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. *Environmental science & technology* **2012**, *46*, (6), 3406-3414.
- (3) Shen, H.; Forsberg, E., An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management* **2003**, *23*, (10), 933-949.
- (4) Muehe, E. M.; Schmidt, C.; He, J.; Helle, T.; Kappler, A., Microbially supported recovery of precious metals from urban household waste incineration slag. *Advanced Materials Research* **2015**.
- (5) Brunner, P. H.; Mönch, H., The flux of metals through municipal solid waste incinerators. *Waste Management & Research* **1986**, *4*, (1), 105-119.
- (6) Schippers, A.; Glombitza, F.; Sand, W., *Geobiotechnology I: Metal-related Issues*. Springer: 2014; Vol. 141.
- (7) Rawlings, D. E., Heavy Metal Mining Using Microbes. *Annual Review of Microbiology* **2002**, *56*, (1), 65-91.
- (8) Siddiqui, M. H.; Kumar, A.; Kesari, K. K.; Arif, J. M., Biomining-a useful approach toward metal extraction. *American-Eurasian Journal of Agronomy* **2009**, *2*, (2), 84-88.
- (9) Dold, B.; Weibel, L., Biogeometallurgical pre-mining characterization of ore deposits: an approach to increase sustainability in the mining process. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20*, (11), 7777-7786.
- (10) Dold, B., Mineralogical and geochemical controls in biomining and bioremediation. In *Geomicrobiology and Biogeochemistry*, Springer: 2014; pp 119-135.
- (11) Krebs, W.; Brombacher, C.; Bosshard, P. P.; Bachofen, R.; Brandl, H., Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews* **1997**, *20*, (3-4), 605-617.
- (12) Brandl, H.; Faramarzi, M. A., Microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. *China Particology* **2006**, *4*, (02), 93-97.
- (13) Bosecker, C. G. K., Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Thiobacillus ferrooxidans* or *Thiobacillus thiooxidans*. *Geomicrobiology Journal* **1999**, *16*, (3), 233-244.
- (14) Bosecker, K., Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology reviews* **1997**, *20*, (3-4), 591-604.
- (15) Brombacher, C.; Bachofen, R.; Brandl, H., Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by *Thiobacillus* strains. *Applied and Environmental Microbiology* **1998**, *64*, (4), 1237-1241.
- (16) Bennett, J. C.; Tributsch, H., Bacterial leaching patterns on pyrite crystal surfaces. *Journal of Bacteriology* **1978**, *134*, (1), 310-317.
- (17) Rodriguez-Leiva, M.; Tributsch, H., Morphology of bacterial leaching patterns by *Thiobacillus ferrooxidans* on synthetic pyrite. *Archives of microbiology* **1988**, *149*, (5), 401-405.
- (18) Silverman, M. P., Mechanism of bacterial pyrite oxidation. *Journal of Bacteriology* **1967**, *94*, (4), 1046-1051.
- (19) Torma, A. E., Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Revue canadienne de biologie/editee par l'Universite de Montreal* **1971**, *30*, (3), 209-216.
- (20) Torma, A. E., The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. In *Advances in Biochemical Engineering, Volume 6*, Springer: 1977; pp 1-37.
- (21) Sakaguchi, H.; Torma, A. E.; Silver, M., Microbiological oxidation of synthetic chalcocite and covellite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and environmental microbiology* **1976**, *31*, (1), 7-10.
- (22) Sand, W.; Gehrke, T.; Jozsa, P.-G.; Schippers, A., (Bio) chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* **2001**, *59*, (2), 159-175.
- (23) Colmer, A. R.; Temple, K. L.; Hinkle, M. E., An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *Journal of bacteriology* **1950**, *59*, (3), 317.
- (24) Kelly, D. P.; Wood, A. P., Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **2000**, *50*, (2), 511-516.
- (25) Waksman, S. A.; Joffe, J. S., Microorganisms concerned in the oxidation of sulfur in the soil: II. *Thiobacillus Thiooxidans*, a new sulfur-oxidizing organism isolated from the soil. *Journal of Bacteriology* **1922**, *7*, (2), 239.
- (26) Markosyan, G. E., A new iron-oxidizing bacterium, *Leptospirillum ferrooxidans* gen. Et sp. Nov. *Biol. Zh. Arm.* **1972**, *25*, 26.
- (27) Ehrlich, H. L.; Newman, D. K., Geomicrobiology of iron. In *Geomicrobiology*, 5 ed.; Ehrlich, H. L.; Newman, D. K., Eds. CRC Press: 2008; p 628.

- (28) Willscher, S.; Bosecker, K., Studies on the leaching behaviour of heterotrophic microorganisms isolated from an alkaline slag dump. *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, (1), 257-264.
- (29) Bridge, T. A. M.; Johnson, D. B., Reductive dissolution of ferric iron minerals by *Acidiphilium* SJH. *Geomicrobiology Journal* **2000**, *17*, (3), 193-206.
- (30) Johnson, D. B.; McGinness, S., Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **1991**, *57*, (1), 207-211.
- (31) Groudev, S. N., Use of heterotrophic microorganisms in mineral biotechnology. *Acta Biotechnologica* **1987**, *7*, (4), 299-306.
- (32) Neale, J., Bioleaching technology in minerals processing.
- (33) Speiser, C., Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff-und Wärmebilanz. *Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik der Technischen Universität München. Doktorsavhandling* **2001**.
- (34) Gorrepati, E. A.; Wongthahan, P.; Raha, S.; Fogler, H. S., Silica precipitation in acidic solutions: mechanism, pH effect, and salt effect. *Langmuir* **2010**, *26*, (13), 10467-10474.