

# Stand der Technik und Potential von Biohydrometallurgie für Recycling

Axel Schippers und Sabrina Hedrich

1.	Einleitung.....	351
2.	Biohydrometallurgie für Ressourceneffizienz und Metall-Recycling ..	353
3.	Biolaugung zum Metallrecycling aus Bergbauhalden, Sedimenten und Böden.....	354
4.	Biolaugung zum Metallrecycling aus Industrierückständen.....	355
5.	Biohydrometallurgie zur Metallrückgewinnung aus der Lösung .....	356
6.	Schlussfolgerungen .....	357
7.	Literatur.....	358

Biohydrometallurgie als Teilgebiet der Hydrometallurgie nutzt die Eigenschaften spezialisierter Mikroorganismen, Metalle aus Feststoffen zu laugen und Metalle aus Lösungen zu fällen, an Biomasse zu binden oder biogene Minerale (Nanopartikel) zu bilden. Die Biolaugung wird weltweit im Bergbau zur Gewinnung der Metalle Kupfer, Gold, Kobalt, Nickel, Zink und Uran eingesetzt (Biomining). Auch die Aufbereitung von Prozesswässern ist industrielle Realität. Zahlreiche Laborstudien haben auch Einsatzmöglichkeit zum Recycling von Metallen aus industriellen Rückständen und Abfällen aufgezeigt. Dieser Beitrag fasst den Stand der Technik und das Potential von Biohydrometallurgie für Recycling zusammen.

## 1. Einleitung

Biohydrometallurgie ist ein Teilgebiet der Hydrometallurgie, bei dem biologische Eigenschaften von Mikroorganismen für technische Prozesse eingesetzt werden. Insofern ist die Biohydrometallurgie auch ein Teilgebiet der Geobioteknologie, die sich überwiegend mit dem Einsatz mikrobieller Verfahren in Bergbau und Umweltschutz befasst [12, 24, 48]. In der Biohydrometallurgie werden die Themen Biomining, Biolaugung, Biooxidation, Biosorption, Bioakkumulation, Biomineralisation, Bioelektrochemie, Bioremediation und Metallrecycling behandelt. In den letzten Jahren wurden einige englischsprachige Fachbücher und Übersichtartikel zur Biohydrometallurgie publiziert [z.B. 1, 7, 8, 12, 13, 24, 44, 48, 52].

Biomining beschreibt die industrielle Anwendung der Biohydrometallurgie bei der Erzaufbereitung im Bergbau. Dabei kommt sowohl die Biolaugung (Bioleaching) als auch die Biooxidation zum Einsatz. Bei der Biolaugung werden mittels azidophiler Eisen(II)- und Schwefel-oxidierender Bakterien Metallsulfide über Oxidationsreaktionen in saurer Lösung aufgelöst, wobei die Wertmetalle in Lösung gehen und z.B. über Solventextraktion gewonnen werden. Haufen- bzw. Haldenbiolaugung zur Kupfergewinnung aus sulfidischen Armerzen ist die bedeutendste Anwendung und 2010 wurden mindestens 8 % der weltweiten Kupferproduktion biologisch gewonnen [48]. Die Biolaugung in großen Rühr tanks wird zur Gewinnung von Kupfer, Nickel und Kobalt eingesetzt [37, 41]. Die Biooxidation von refraktären Golderzen wird ebenfalls in großen Rühr tanks weltweit eingesetzt. Im Gegensatz zur Biolaugung geht bei der Biooxidation das Wertmetall Gold nicht in Lösung, sondern wird durch die oxidierenden azidophilen Bakterien aus den sulfidischen Erzen freigesetzt und anschließend in der Lösung mittels Cyanid komplexiert. Biomining ist eine umweltfreundliche und wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Aufbereitungsverfahren für Armerze und komplexe Erze. Für Biomining sprechen der geringere Energieverbrauch sowie die Vermeidung von klima- und umweltgefährdendem Schwefel- und Kohlendioxid. Zahlreiche Patente existieren vor allem zur Biolaugung von Sulfiderzen, Lateriten und Armerzen, zur Kultivierung der Bakterien und Beimpfung der technischen Anlagen sowie zur biotechnischen Behandlung von Abfällen und Abwasser. Dabei werden die meisten Patente von BHP Billiton, dem General Research Institute for Nonferrous Metals (GRINM) in Peking (China), der Central South University in Changsha (China) und Nippon Steel (Japan) gehalten [18].

Biomining (Biolaugung/Biooxidation) wird bislang als industrielles Verfahren lediglich in der Aufbereitung sulfidischer Erze eingesetzt. Hier dient die mikrobiell katalysierte Oxidation des Sulfidschwefels zum Energiegewinn und Wachstum autotropher Mikroorganismen und es bedarf keiner zusätzlichen organischen Kohlenstoffquelle. Bei silikatischen, karbonatischen und oxydischen Erzen besteht die Notwendigkeit reduzierte organische Kohlenstoffverbindungen (z.B. Glycerin) für organoheterotrophe Bakterien oder Pilze oder reduzierte Schwefelverbindungen (z.B. Elementarschwefel) für lithoautotrophe Bakterien als Energiequelle im Biolaugungsprozess zuzugeben, was zusätzliche Kosten und eine aufwendigere Prozesskontrolle erfordert. Bislang ist es nicht gelungen solche Prozesse aus den zahlreichen Laborstudien zu einem industriellen Aufbereitungsprozess zu entwickeln.

Die mikrobiellen Reaktionsmechanismen der Biolaugung sind ausführlich in zahlreichen Publikationen und speziell in einem Fachbuch beschrieben [48]. Zwei wesentliche Stoffwechselformen der Mikroorganismen tragen zur Biolaugung bei, die azidophilen lithoautotrophen Archaeen und Bakterien (z.B. *Acidithiobacillus ferrooxidans*) und die organoheterotrophen Bakterien und Pilze. Die azidophilen lithoautotrophen Archaeen und Bakterien kommen beim industriellen Biomining zum Einsatz, da sie aufgrund ihrer Fähigkeit reduzierte Eisen- und Schwefelverbindungen mit Luftsauerstoff (aerob) zu oxidieren und dabei Schwefelsäure zu bilden, Metallsulfide auflösen und dabei Metalle in Lösung bringen können. Einige dieser Organismen können auch reduzierte Schwefelverbindungen ohne Luftsauerstoff (anaerob) oxidieren indem sie Fe(III) in

Eisen(hydr)oxiden (z.B. Goethit) zu Eisen(II)ionen reduzieren und dabei die Eisenverbindungen auflösen, wobei darin gebundene Wertmetalle mit in Lösung gehen. Diese reduzierende Biolaugung hat zur Entwicklung eines neuartigen Labor-Prozesses zur Nickel- und Kobaltgewinnung aus Lateriterzen geführt (Ferredox-Prozess, [14, 22]). Chemisch betrachtet basiert die Biolaugung der azidophilen lithoautotrophen Archaeen und Bakterien somit zum einen auf der Säurebildung (Acidolyse der Minerale), zum anderen auf Redoxreaktionen (Redoxolyse).

Der Laugungsmechanismus der organoheterotrophen Bakterien und Pilze (*heterotrophe Laugung*) beruht auf der Acidolyse mittels der Freisetzung organischer Säuren aus den Zellen (Oxalsäure, Zitronensäure, Gluconsäure, Fettsäuren), der Komplexierung von Metallen mittels der Freisetzung von Chelatbildnern (z.B. Citrat, Siderophore) und auch auf der chemischen Reduktion von oxidierten Eisenverbindungen. Im Gegensatz zu den azidophilen, lithoautotrophen Archaeen und Bakterien, die eine Laugung bei  $\text{pH} < 3$  durchführen liegen die pH-Werte bei den Heterotrophen im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Bereich. Da die meisten Wertmetalle als Kationen nur bei niedrigen pH-Werten in Lösung vorliegen, kommt der Chelatbildung bei den heterotrophen Bakterien und Pilzen eine große Bedeutung zu. Dabei werden allerdings für eine wirtschaftliche Aufbereitung der meisten Erze zu geringe Lösungskonzentrationen erreicht [9, 27, 32, 48].

Relativ wenig erforscht ist bislang der Einsatz der Bioelektrochemie zur Biolaugung [49]. Durch Kombination mit Elektrochemie konnte z.B. bei der Biolaugung primärer Kupfersulfide, wie Chalkopyrit, das Kupferausbringen deutlich gesteigert werden [2].

Während bei der Biolaugung Metalle in Lösung gehen, dienen die biotechnischen Methoden Biosorption, Bioakkumulation, Biomineralisation, und auch Bioelektrochemie zur Metallrückgewinnung aus der Lösung. Biosorption beschreibt die Sorption von Metallen an Biomasse (biologische Zelloberflächen) oder Biomoleküle. Biosorption wurde für viele Metalle (z.B. Pt, Cu, Pd, Au), Actinide (z.B. U, Th), Lanthanoide (z.B. Ce, Eu, Yb) und deren verschiedenen Radioisotopen untersucht [20, 35, 42, 50]. Nehmen lebende Zellen Metalle auch ins Zellinnere auf spricht man von Bioakkumulation. Kommt es dabei zur Neubildung von Mineralen (z.B. Nanopartikel) ist von Biomineralisation die Rede. Die in Laugungslösungen enthaltenen Metalle können mittels verschiedener biologischer Prozesse gewonnen werden, so z.B. Eisen durch biologische Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) und anschließender Fällung als Eisenoxyhydroxid und Übergangsmetalle wie Kupfer und Zink als Metallsulfide nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff über biologische Sulfatreduktion.

## 2. Biohydrometallurgie für Ressourceneffizienz und Metall-Recycling

Ein wichtiger Baustein der Ressourceneffizienz ist das Recycling von Abfällen und Reststoffen. Neben dem Schutz der Umwelt dient Recycling auch der Sicherung der heimischen Rohstoffversorgung. Massenmetalle wie beispielsweise Kupfer, Aluminium, Blei oder Stahl werden in Deutschland bereits seit vielen Jahrzehnten zu hohen Anteilen recycelt. Edel- und Buntmetalle wie Gold, Silber und Kupfer können weitgehend ohne

Qualitätsverlust recycelt werden. In den Industrienationen gibt es noch zahlreiche bislang ungenutzte Recyclingpotenziale. So liegt der Recyclinganteil bei Hochtechnologiemetallen, wie den Seltenen Erden, Germanium, Gallium oder Indium, global in der Regel immer noch bei weniger als 1 %. Daten zum Recycling von Hochtechnologiemetallen sind meist nur grobe Schätzungen und gesicherte Daten liegen kaum vor. Das Recycling dieser Metalle ist bislang auch nicht ohne weiteres möglich. Es bestehen z.T. technische, ökologische oder ökonomische Grenzen der Rückgewinnung. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf [16].

Neben den etablierten Aufbereitungsverfahren kann Biohydrometallurgie einen wichtigen Beitrag zum Metall-Recycling liefern, insbesondere für wirtschaftskritische Metalle. Im Labor wurden bereits biohydrometallurgische Verfahren zur Biolaugung aus Abfällen und Rückständen wie Bergbauhalden, Aschen der Abfall- und Kohleverbrennung, Schlacken, Galvanikschlämme, Elektronikschrott etc. getestet. Zudem wird die Extraktion von Metallen aus Bergbauwässern und industriellen Prozess- und Abwässern mittels geobiotechnischer Verfahren (Bioremediation/Biosorption/Biopräzipitation/ Biomineralisation) bereits angewendet [24, 26, 54].

### 3. Biolaugung zum Metallrecycling aus Bergbauhalden, Sedimenten und Böden

Beim Metallerzbergbau fallen Rückstände in Form von Abraumhalden und Erzaufbereitungsrückständen (Tailings) an. Da es sich bei den Rückständen in der Regel um komplexe, polymetallische Stoffgemische handelt, sind etablierte Aufbereitungsverfahren oftmals kompliziert und unwirtschaftlich, so dass hier die wenig kapitalintensive Biohydrometallurgie eine sinnvolle Alternative darstellen kann.

Aufbereitungsrückstände (Berghalden/Bergteiche/Tailings) aus früherer Bergbautätigkeit enthalten oftmals noch beträchtliche Restgehalte an Metallen die teilweise höher sind als in Erzen und/oder wirtschaftsstrategische Metalle, die zum Zeitpunkt der Gewinnung noch nicht von Interesse waren. Eine biohydrometallurgische Wiederaufbereitung von Tailings mittels Biomining kommt ohne weitere Zerkleinerung aus. Eine Biolaugung in Rühr tanks oder in Halden, in denen die feinkörnigen Tailings oberflächlich als verdickter Schlamm auf Gesteinsbrocken aufgebracht werden, sind mögliche Prozessoptionen. Labor- und Pilotversuche ermöglichten die Gewinnung von Gold mittels Biooxidation und die Gewinnung von Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber und Uran mittels Biolaugung [17, 33, 38, 48]. Eine industrielle Gewinnung von Kobalt aus Rückständen der Flotation von Kupfererzen konnte mittels Biolaugung in Rühr tanks demonstriert werden [37].

Die Eliminierung von Schwermetallen aus Sedimenten und Böden kann über Phytoremediation [48] oder mikrobielle Biolaugung [4, 48] erfolgen. Die Schwermetallentfernung (Cadmium, Zink) aus einem Gewässersediment durch Biolaugung unter Zugabe von Schwefel mittels biogener Schwefelsäurebildung wurde im Praxismaßstab demonstriert [21].

## 4. Biolaugung zum Metallrecycling aus Industrierückständen

Metallhaltige Industrierückstände liegen in der Regel nicht in Form von Metallsulfiden vor, so dass für das Metallrecycling eine Biolaugung wie im Bergbau angewandt (Biomining) nicht direkt übertragbar ist. Die Metalle liegen oftmals als Oxide und Hydroxide, Phosphate, Karbonate und Silikate gebunden vor, so dass zum einen Acidolyse und Chelatbildung, zum anderen eine reduktive Biolaugung in Frage kommen. Bei der Acidolyse wurde in zahlreichen Studien vor allem die biogene Schwefelsäurebildung mittels Oxidation von elementarem Schwefel durch *Acidithiobacillus* eingesetzt. Auch organische Säuren-bildende, heterotrophe Bakterien und Pilze kommen oftmals zum Einsatz. Zudem spielen Cyanid- oder Metallorganokomplexe-bildende Mikroorganismen eine Rolle [6, 32, 48]. Eine biohydrometallurgische Metallgewinnung aus Aschen, Schlacken, Schlämmen, Stäuben, verbrauchten Katalysatoren und Elektronikschrott wurde in zahlreichen Laborstudien gezeigt und ist in Übersichtsartikeln zusammengefasst [27, 32, 48]. Vorreiter zu diesem Thema in Europa waren die TU Braunschweig und die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), die bereits in den 1970er Jahren hierzu Forschungsarbeiten durchführten [5, 15].

Beispiele für eine effiziente Biolaugung mit Schwefel-Zugabe in Bioreaktoren mit Organismen der Schwefel-oxidierenden Gattung *Acidithiobacillus* (*At.*) im Labor ergaben das folgende maximale Metallausbringen für verschiedene industrielle Abfälle bzw. Rückstände [27, 32, 48]: Galvanikschlämme mit *At. thiooxidans*, Cr 100 %, Cu 95 %, Zn 85 % [5]; Pressfiltrerrückstände der Titanoxidherstellung mit *At. thiooxidans*, Cu 98 %, Cr 20-96 %, V 63-100 %, Zn 98 % [5]; Klärschlämme mit gemäßigt und stark azidophilen Schwefeloxidierern wie *Acidithiobacillus*, Cu 42-100 %, Ni 15-57 %, Zn 48-100 %, Cr 9-100 %, Cd 17-78 %, Pb 9-47 %, Mn 77-99 % [3, 19, 43]; Alt-Ni-Cd-Batterien mit Schwefel oxidierenden Mikroorganismen, Cd 100 %, Ni 76 % [53]; Kupferschlacke mit *At. thiooxidans*, *At. ferrooxidans* und *Leptospirillum ferriphilum*, Cu 83 % [30]; Braunkohle-Kraftwerksasche mit einer Mischkultur aus azidophilen Schwefeloxidierern, Cr, Mg, Mn, Zn jeweils 60-70 % [31] und Elektronikschrott mit Eisen(II)- und Schwefel-oxidierendem *Sulfobacillus*, Zn 74 %, Al 68 %, Cu 85 %, Ni 78 % [28]. Nicht in allen Fällen zeigte eine biologische Laugung durch Bildung von Schwefelsäure aus Elementarschwefel ein höheres Metallausbringen als die rein chemische Laugung mit Schwefelsäure. Einfache Kostenkalkulationen zeigten jedoch, dass die Biolaugung aufgrund der geringeren Kosten für Schwefel als für Schwefelsäure günstiger ist als die chemische Laugung [5].

Bei hochpreisigen Metallen wie Platingruppenelementen und Gold ist zudem das Recycling von z.B. Elektronikschrott sowohl mittels *Acidithiobacillus* als auch mittels Cyanid- oder Metallorganokomplexe-bildender, heterotropher Pilze und Bakterien wie dem Cyanidbildner *Chromobacterium violaceum* oder dem Sulfatreduzierer *Desulfovibrio desulfuricans* im Labor dargestellt [6, 11, 32, 40, 48].

Um zu entscheiden, ob diese vielversprechenden Ergebnisse das Potential für eine Prozessentwicklung haben sind mehr Bioreaktor-Studien und ein *Upscaling* erforderlich, sowie Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen, an denen es in der wissenschaftlichen Fachliteratur mangelt.

## 5. Biohydrometallurgie zur Metallrückgewinnung aus der Lösung

In der Hydrometallurgie sowie bei der Biolaugung fallen polymetallische, saure Prozesswässer an, in denen Wertmetalle wie Kupfer, Nickel, Cobalt etc. angereichert sind. Neben chemisch-physikalischen Verfahren zur Abtrennung der Wertmetalle aus den Lösungen kommen auch biohydrometallurgische Verfahren in Betracht. Hierzu zählen Biosorption, Bioakkumulation, Biopräzipitation, Biomineralisation und auch Bioelektrochemie.

Biosorption wurde für zahlreiche Metalle getestet, es gibt zu dem Thema zahlreiche Publikationen und Patente von Laborstudien, wenige Studien im Pilotmaßstab und keine industriellen Anwendungen wie in Übersichtsartikeln beschrieben ist [20, 35, 42, 50, 51].

Vielversprechender als Biosorption ist die mikrobiell beeinflusste chemische Fällung von Metallen (Biopräzipitation), die auf dem geringen Löslichkeitsprodukt von Metallverbindungen beruht. Zu nennen ist hier zum einen die Abtrennung von Eisen aus sauren Bergbauwässern (acid mine drainage) mittels mikrobieller Eisen(II)oxidation zu Eisen(III)hydroxiden. Ein geobiotecnisches Verfahren zur selektiven Eisenabtrennung in Form des Minerals Schwertmannit kam im Pilotmaßstab im Braunkohlenbergbau zum Einsatz [29, 45]. Zum anderen lassen sich Wertmetalle wie Kupfer, Nickel, Zink und Kobalt mittels chemischer Fällung durch Schwefelwasserstoff als Metallsulfide abtrennen, wobei sich durch Variation des pH-Wertes der polymetallischen Lösungen beim Fällungsprozess reine Metallfraktionen gewinnen lassen. Der Schwefelwasserstoff lässt sich auch mittels mikrobieller Schwefel- oder Sulfatreduktion mit Schwefel- bzw. Sulfat-reduzierenden Bakterien (SRB) herstellen. Auf dieser Basis wurden von der niederländischen Firma Paques biotechnische Prozesse entwickelt und kommerzialisiert. Paques unterscheidet dabei den Thioteq-Prozess, wobei  $H_2S$  aus Schwefel gebildet und Wässer mit geringen Metallkonzentrationen prozessiert werden und den Sulfateq-Prozess zur simultanen Abtrennung von Sulfat und Metallen aus angereicherten Lösungen. Angewandt im industriellen Maßstab wurde dieser Prozess bereits 1992 bei der Firma Nyrstar (früher: Budelco BV, Niederlande) zur Reinigung von Wässern einer Zinkhütte. Im Jahr 1995 wurde eine Anlage zur selektiven Gewinnung von Kupfer aus Laugungslösungen bei Kennecott Utah Copper eingesetzt. Im Jahr 2014 wurde in einer Goldmine in der Dominikanischen Republik eine Kupfergewinnungsanlage in Betrieb genommen, in der mittels biogenem Schwefelwasserstoff bis zu 12.000 t Kupfer pro Jahr gewonnen werden können [47]. Ein dem THIOTEQ-Verfahren ähnelnder Prozess (BioSulphide) wird auch von der kanadischen Firma BioteQ angewandt. Vorteile des Einsatzes der biogenen Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel oder Sulfat vor Ort gegenüber dem direkten chemischen Einsatz von Schwefelwasserstoff sind nach Paques die kosteneffektive Sulfidquelle (geringere Kosten pro Tonne produziertes Metallsulfid), ein sicheres Verfahren unter Umgebungsbedingungen und die vor-Ort-Sulfidproduktion, welche den Transport und die Lagerung von gefährlichem Sulfid vermeidet. Sulfat-reduzierende Bakterien wurden z.B. auch im Labor erfolgreich zur Abtrennung von Seltenen Erdelementen aus Sickerwässern einer Phosphorgipshalde eingesetzt [34].

In den letzten Jahren wurde die biogene Schwefelwasserstoffbildung auch bei niedrigen pH-Werten in mehreren Laborstudien durch die Kultivierung von azidophilen und säuretoleranten Sulfat-reduzierenden Bakterien möglich. Diese Bakterien weisen eine hohe Toleranz gegenüber Säure und Metallen auf, so dass in Bioreaktoren mit pH-Werten zwischen 1,7 und 5 komplexe Bergbau- und Prozesswässer aufbereitet werden können und z.B. eine selektive Gewinnung von Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt erfolgen kann [23, 24, 25].

Eine weitere Möglichkeit der biologischen Gewinnung reiner Metall- bzw. Mineralfraktionen aus Lösungen ist die Biomineralisation zur Bildung von Metall-Nanopartikeln durch Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Hefen, Algen) [10]. Die Nanopartikel können dabei sowohl in den Zellen (intrazellulär) als auch an den Zelloberflächen (extrazellulär) gebildet werden. Bisher wurden im Labormaßstab erfolgreiche Versuche zur Synthese von Gold-, Silber-, Platin-, Palladium-, Selen-, Tellur-, Silicium-, Zirkonium- und Titan-Nanopartikeln durchgeführt [10]. Ein Beispiel ist die Bildung von Nanopartikeln aus Platin oder Palladium im Bakterium *Shewanella algae* zum Recycling von Autokatalysatoren [46].

Bioelektrochemie ist in den letzten Jahren verstärkt zur Metallgewinnung aus Lösungen im Labor eingesetzt worden. Das Prinzip ist folgendes: In einem bioelektrischen System (Elektrobioreaktor) wird von an einer Anode anhaftenden Mikroorganismen (elektroaktiver Biofilm) organische Substanz oxidiert, die dabei freiwerdenden Elektronen dienen an der Kathode zur elektrochemischen Reduktion von Metallkationen zu reinen Metallen in elementarer Form (z.B. gezeigt für die Abtrennung von Cu, Pb, Cd und Zn aus verdünnten Lösungen). Die Separierung zu reinen Metallen erfolgte aufgrund einer abgestuften Einstellung des elektrochemischen Potentials [36]. Weitere Metalle die auf diese Weise gewonnen wurden umfassen Kobalt, Chrom, Quecksilber, Silber und Selen [26, 36, 39]. Diese Methode ließe sich zur Metallgewinnung aus Metall-reichen Bergbauwässern (acid mine drainage) und industriellen Prozesswässern möglicherweise einsetzen.

## 6. Schlussfolgerungen

Biohydrometallurgie als Teilgebiet der Hydrometallurgie wird in der Metallsulfidzerlegung industriell eingesetzt (Biomining). Die dabei agierenden azidophilen Laugungsbakterien haben auch das Potential zumeist über biogene Schwefelsäureproduktion Metalle aus industriellen Abfällen und Reststoffen zu laugen. Zudem gibt es heterotrophe Bakterien und Pilze, die Metall-organische Komplexe bilden können, was vor allem für Edelmetallrecycling interessant erscheint. Die gezielte Abtrennung von Metallen aus polymetallischen Bergbau- und Prozesswässern über biologisch induzierte Fällungsreaktionen (Eisenhydroxide und Metallsulfide) ist bereits in der industriellen Anwendung. Der Einsatz azidophiler Bakterien in Kombination mit Bioelektrochemie ist vielversprechend für die Entwicklung neuer geobiotechnischer Verfahren zum Metallrecycling.

## 7. Literatur

- [1] Abhilash, Pandey, B. D.; Natarajan, K. A.: *Microbiology for Minerals, Metals, Materials, and the Environment*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2015
- [2] Ahmadi, A.; Schaffie, M.; Petersen, J.; Schippers, A.; Ranjbar, M.: Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopyrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density. *Hydrometallurgy* 106, 2011, p. 84-92
- [3] Blais, J. F.; Meunier, N.; Mercier, G.; Drogui, P.; Tyagi, J. F.: Pilot plant study of simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching. *Journal of Environmental Engineering* 130, 2004, p. 516-525
- [4] Bosecker, K.: Microbial leaching in environmental clean-up programmes. *Hydrometallurgy* 59, 2001, p. 245-248
- [5] Bosecker, K.: Microbial recycling of mineral waste products. *Acta Biotechnol.* 7, 1987, p. 487-497
- [6] Brandl, H.; Lehmann, S.; Faramarzi, M. A.; Martinelli, D.: Biomobilization of silver, gold, and platinum from solid waste materials by HCN-forming microorganisms *Hydrometallurgy* 94, 2008, p. 14-17
- [7] Brierley, C. L.: Biological processing of sulfidic ores and concentrates – integrating innovations. In: Lakshmanan, V.I., Roy, R., Ramachandran, V. (Eds.): *Innovative Process Development in Metallurgical Industry*. Springer International Publishing, Switzerland, 2016, p. 109-135
- [8] Brierley, C.L.; Brierley, J.A.: Progress in bioleaching: part B: Applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97, 2013, p. 7543-7552
- [9] Brombacher, C.; Bachofen, R.; Brandl, H.: Biohydrometallurgical processing of solids: a patent review. *Applied Microbiology and Biotechnology* 18, 1997, p. 577-587
- [10] Castro, L.; Blázquez, M. L.; Muñoz, J. A.; González, F. G.; Ballester, A.: Mechanism and applications of metal nanoparticles prepared by bio-mediated process, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering* 3, 2014, p. 1-18
- [11] Creamer, N. J.; Baxter-Plant, V. S.; Henderson, M.; Macaskie, L. E.: Palladium and gold recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *D. desulfuricans*. *Biotechnology Letters* 28, 2006, p. 1475-1484
- [12] DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): *Geobiotechnologie – Stand und Perspektiven*. 2013, <http://dechema.de/geobiotechnologie2013.html?highlight=geobiotechnologie>
- [13] Donati, E. R.; Sand, W. (Eds.): *Microbial Processing of Metal Sulfides*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007
- [14] du Plessis, C.A.; Slabbert, W.; Hallberg K. B.; Johnson, D. B.: Ferredox: a biohydrometallurgical processing concept for limonitic nickel laterites *Hydrometallurgy* 109, 2011, p. 221-229
- [15] Ebner, H. G.: Metal extraction from industrial waste with thiobacilli. In: Schwartz, W., (Ed.): *Conference Bacterial Leaching 1977*. Weinheim: Verlag Chemie, p. 217-222
- [16] Elsner, H.; Kuhn, K.; Schmitz, M.: Heimische mineralische Rohstoffe – unverzichtbar für Deutschland! Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.), 2017. [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min\\_rohstoffe/Downloads/studie\\_mineralische\\_rohstoffe\\_2017.html](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/studie_mineralische_rohstoffe_2017.html)
- [17] Falagán, C.; Grail, B. M.; Johnson, D. B.: New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering* 106, 2017, p. 71-78
- [18] Faria, L. R.; Cartaxo, R. J. Á.; Leão, V. A.; Speziali, M. G.: Creating a critical snapshot of the bioleaching sector by using patent databank analysis. *Hydrometallurgy* 175, 2018, p. 155-163
- [19] Filali-Meknassi, Y.; Tyagi, R. D.; Narasiah, K. S.: Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration. *Process Biochemistry* 36, 2000, p. 263-273



- [20] Fomina, M.; Gadd, G.: Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology* 160, 2014, p. 3-14
- [21] Görsch, K.; Hoffmann, P.; Schlenker, U.; Aurich, A.; Zehnsdorf A.: Schwermetallentfernung aus Gewässersediment durch Bioleaching im Praxismaßstab. *Chemie Ingenieur Technik* 87, 2015, S. 1527-1534
- [22] Hallberg, K. B.; Grail, B. M.; du Plessis, C.; Johnson, D. B.: Reductive dissolution of ferric iron minerals: A new approach for bioprocessing nickel laterites. *Minerals Engineering* 24, 2011, p. 620-624
- [23] Hedrich, S.; Kermer, R.; Aubel, T.; Martin, M.; Schippers, A.; Johnson, D. B.; Janneck, E.: Selective chemical and biological metal recovery from Cu-rich bioleaching solutions. *Solid State Phenomena* 262, 2017, p. 107-112
- [24] Hedrich, S.; Schippers, A.: Metallgewinnung mittels Geobiotechnologie. *Chemie Ingenieur Technik* 89, 2017, S. 29-39
- [25] Hedrich, S.; Johnson, D. B.: Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors. *Environmental Science and Technology* 48, 2014, p. 12206-12212
- [26] Hennebel, T.; Boon, N.; Maes, S.; Lenz, M.: Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives. *New Biotechnology* 32, 2015, p. 121-127
- [27] Hoque, M. E.; Philip, O. J.: Biotechnological recovery of heavy metals from secondary sources – An overview. *Materials Science and Engineering C* 31, 2011, p. 57-66
- [28] Ilyas, S.; Lee, J.-C.; Chi, R.-A.: Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. *Hydrometallurgy* 131-132 (2013) p. 138-143
- [29] Janneck, E.; Arnold, I.; Koch, T.; Meyer, J.; Burghard, D.; Ehinger, S.: Microbial synthesis of schwertmannite from lignite mine water and its utilization for removal of arsenic from mine waters and for production of iron pigments. In: Wolkersdorfer, C.; Freund, A. (Eds.): *Proceedings IMWA 2010 "Mine water and innovative thinking"*, Sydney, Canada, 2010, p. 131-134
- [30] Kaksonen, A. H.; Särkijärvi, S.; Peuraniemi, E.; Junnikkala, J.; Puhakka, J. A.; Tuovinen, O. H.: Metal biorecovery in acid solutions from a copper smelter slag. *Hydrometallurgy* 168, 2017, p. 135-140
- [31] Kermer, R.; Hedrich, S.; Bellenberg, S.; Brett, B.; Schrader, D.; Schönherr, P.; Köpcke, M.; Siewert, K.; Günther, N.; Gehrke, T.; Sand, W.; Räuchle, K.; Bertau, M.; Heide, G.; Palitzsch, W.; Weitkämper, L.; Wotruba, H.; Ludwig, H.-M.; Partusch, R.; Schippers, A.; Reichel, S.; Glombitza, F.; Janneck, E.: Lignite ash: waste material or potential resource – investigation of metal recovery and exploitation options. *Hydrometallurgy* 168, 2017, p. 141-152
- [32] Lee, J. C.; Pandey, B. D.: Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review. *Waste Management* 32, 2011, p. 3-18
- [33] Marrero, J.; Coto, O.; Goldmann, S.; Schippers, A.: Recovery of nickel and cobalt from laterite tailings by reductive dissolution under aerobic conditions using *Acidithiobacillus* species. *Environmental Science and Technology* 49, 2015, p. 6674-6682
- [34] Mäkinen, J.; Bomberg, M.; Salo, M.; Arnold, M.; Koukkari, P.: Rare earth elements recovery and sulphate removal from phosphogypsum waste waters with sulphate reducing bacteria. *Solid State Phenomena* 262, 2017, p. 573-576
- [35] Michalak, I.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A.: State of the art for the biosorption process – a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 170, 2013, p. 1389-1416
- [36] Modin, O.; Wang, X.; Wu, X.; Rauch, S.; Karlfeldt Fedje, K.: Bioelectrochemical recovery of Cu, Pb, Cd, and Zn from dilute solutions. *Journal of Hazardous Materials* 235 - 236, 2012, p. 291-297

- [37] Morin, D. H. R.; d'Hugues, P.: Bioleaching of a cobalt-containing pyrite in stirred reactors: a case study from laboratory scale to industrial application. In: Rawlings, D. E.; Johnson, D.B. (Eds.): *Biomining*, Springer, Berlin, 2007, p. 33-55
- [38] Nagy, A.-A.; Goldmann, D.; Gock, E.; Schippers, A.; Vasters, J.: Sanierung einer Bergbaualllast – Rückbau und Metallrecycling durch Biotechnologie. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): *Recycling und Rohstoffe*, Band 1. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 321-340
- [39] Nancharaiah, Y. V.; Venkata Mohan, S.; Lens, P. N. L.: Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresource Technology* 195, 2015, p. 102-114
- [40] Natarajan, G.; Tay, S. B.; Yew, W. S.; Ting, Y.-P.: Engineered strains enhance gold biorecovery from electronic scrap. *Minerals Engineering* 75, 2015, p. 32-37
- [41] Neale, J.; Seppälä, J.; Laukka, A.; van Aswegen, P.; Barnett, S.; Gericke, M.: The MONDO minerals nickel sulfide bioleach project: From test work to early plant operation. *Solid State Phenomena* 262, 2017, p. 28-32
- [42] Park, D.; Yun, Y.-S.; Park, J.-M.: The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 2010, p. 86-102
- [43] Pathak, A.; Dastidar, M. G.; Sreekrishnan, T. R.: Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: a review. *Journal of Environmental Management* 90, 2009, p. 2343-2353
- [44] Rawlings, D. E.; Johnson, D. B. (Eds.): *Biomining*. Springer, Berlin, Germany, 2007
- [45] Reichel, S.; Janneck, E.; Burghardt, D.; Peiffer, S.; Kießig, G.; Koch, T.; Arnold, I.; Laubrich, J.: Microbial production of schwertmannite: Development from microbial fundamentals to marketable products. *Solid State Phenomena* 262, 2017, p. 568-572
- [46] Saitoh, N.; Nomura, T.; Konishi, Y.: Microbial recycling of precious and rare metals sourced from post-consumer products. *Solid State Phenomena* 262, 2017, p. 563-567
- [47] Sánchez-Andrea, I.; Stams, A. J. M.; Weijma, J.; Gonzalez Contreras, P.; Dijkman, H.; Rozendal, R. A.; Johnson, D. B.: A case in support of implementing innovative bio-processes in the metal mining industry. *FEMS Microbiology Letters* 363, 2016, fnw106
- [48] Schippers, A.; Glombitza, F.; Sand, W. (Eds.): *Geobiotechnology I – Metal-related Issues*. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* p. 141, 2014
- [49] Tanne, C. K.; Schippers, A.: Electrochemical applications in metal bioleaching. In: Harnisch, F.; Holtmann, D. (Eds.): *Bioelectrosynthesis*. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2018, [https://doi.org/10.1007/10\\_2017\\_36](https://doi.org/10.1007/10_2017_36)
- [50] Tsezos, M.: Biosorption: A mechanistic approach. In: Schippers A.; Glombitza, F.; Sand, W. (Eds): *Geobiotechnology I - Metal-related Issues*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2014, p. 173-210
- [51] Tsezos, M.: Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy* 59, 2001, p. 241-243
- [52] Vera, M.; Schippers, A.; Sand, W.: Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation – part A. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97, 2013, p. 7529-7541
- [53] Zhu, N.; Zhang, L.; Li, C.; Cai, C.: Recycling of spent nickel-cadmium spent batteries. *Waste Management* 23, 2003, p. 703-708
- [54] Zhuang, W.-Q.; Fitts, J. P.; Ajo-Franklin, C. M.; Maes, S.; Alvarez-Cohen, L.; Hennebel, T.: Recovery of critical metals using biometallurgy. *Current Opinion in Biotechnology* 33, 2015, p. 327-335