

## Mineralische Rohstoffgewinnung

# Angewandte Elektrochemie in der Biohydrometallurgie

CHRISTOPH TANNE, AXEL SCHIPPERS

BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (BGR), HANNOVER

**Biohydrometallurgy recovers metals based on bioprocess engineering. This includes bioleaching, whereby metals are extracted by microbially catalyzed dissolution of ores in a strong acidic environment. These are favorable conditions for applied electroanalysis and electrochemical engineering. Applicable for process control and improvement are either controlled or spontaneous electrochemistry. These are performed by electrolysis techniques and the establishment of galvanic interactions.**

DOI: 10.1007/s12268-020-1436-9

© Die Autoren 2020

■ Biohydrometallurgie nutzt Bioverfahrenstechnik zur Metallgewinnung. Bei der dazugehörigen Biolaugung werden Metalle wie Kupfer, Gold, Uran, Nickel, Zink und Kobalt aus Roh- oder Reststoffen herausgelöst. In der industriellen Biolaugung in Form von Halden- oder Tanklaugung, dem Biomining, werden sulfidische Erzminerale prozessiert. Zunehmend interessant werden auch oxydische Erze, Bergbaurückstände und anthropogene Lagerstätten (z. B. Elektroschrott) [1].

Der Schlüssel zur erfolgreichen Biolaugung von sulfidischen Erzen sind spezialisierte Gemeinschaften säureliebender Mikroorganismen (oftmals die Gattungen *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*) und deren eisen- und schwefeloxidierende Aktivität [1]. Die oxidative Auflösung der Erze ist eine Form der elektrochemischen Korrosion. Um diese zu fördern, müssen materialschützende Passivierungseffekte verhindert werden, da der Elektronentransfer primär vermittelt stattfindet. Das Redoxpaar  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ist der dominierende Elektronenmediator im biohydrometallurgischen System. Es bestimmt maßgeblich das Lösungsredoxpotenzial der Lösung. Je höher Konzentration und Verhältnis sind, umso oxidierender ist die Lösung. Wird das Sulfidmineral durch  $\text{Fe}^{3+}$  chemisch oxidiert, werden der Metall- und Schwefelanteil dadurch in Lösung gebracht. Das Oxidationsmittel ( $\text{Fe}^{3+}$ ) wird dabei „verbraucht“ und zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert. Zu den Reaktionsprodukten gehören neben dem

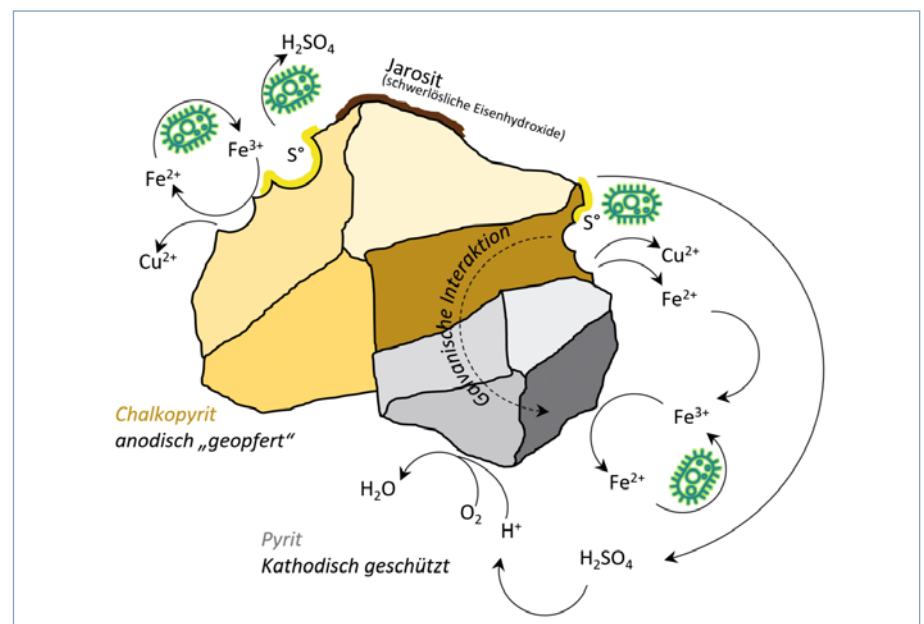
Hauptprodukt Sulfat je nach Mineral weiterhin Polythionate, elementarer Schwefel bzw. Polysulfidverbindungen. Letztere können das Erz an der Phasengrenze passivieren, sodass es stofflich und elektrisch isoliert wird. Folglich wird die Laugung gehemmt. Die spezialisierten Mikroorganismen oxidie-

ren passivierenden Schwefel zu Schwefelsäure. Zusätzlich nutzen sie das entstandene  $\text{Fe}^{2+}$  als Energiequelle und „regenerieren“ so durch Oxidation das  $\text{Fe}^{3+}$ -Reservoir der Lösung. Auf diesem Weg erhöhen sie das Lösungsredoxpotenzial und senken den pH-Wert [1, 2].

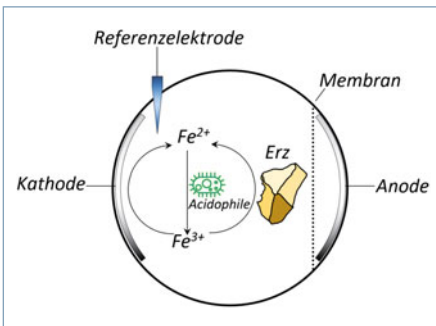
Derartige Systeme sind hervorragend dazu geeignet, um elektrochemisch beobachtet und beeinflusst zu werden. Nachfolgend wird daher auf die prozessierende und analytische Elektrochemie in der Biohydrometallurgie eingegangen.

### Vorteile der galvanischen Korrosion

Zur elektrochemischen Korrosion gehört die galvanische Korrosion. Sie kann beim elektrischen und elektrolytischen Kontakt verschiedener elektrischer Leiter auftreten. Dabei bildet sich lokal eine galvanische Zelle aus. Es korrodiert dann ein Reaktionspartner schneller als es in Abwesenheit des zweiten



▲ **Abb. 1:** Vereinfachtes Grundprinzip der oxidativen Biolaugung von Chalkopyrit und der galvanischen Interaktion mit Pyrit (modifiziert nach [2]). Chalkopyrit wird durch mikrobiell regenerierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen oxidiert und aufgelöst, wodurch das enthaltene Kupfer gewonnen wird. Im Gegensatz zu schwerlöslichen Eisenpräzipitaten (häufig Jarosite) kann passivierender Schwefel ebenfalls durch die spezialisierten Mikroorganismen abgebaut werden. Bei galvanischer Interaktion mit edlerem Pyrit nimmt Chalkopyrit die Rolle der „Opferanode“ ein und wird noch schneller aufgelöst.



▲ **Abb. 2:** Vereinfachtes Schema eines Elektrobioreaktors zum Einsatz für die Metall-Bielaugung. Sehr hohe  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen werden im Elektrobioreaktor durch die kathodische Arbeitselektrode verringert, um der Mineralpassivierung durch schwerlösliche Eisenpräzipitate vorzubeugen. In solchen Systemen ist die Gegenelektrode zwar elektrisch verbunden, aber stofflich vom Laugungsprozess durch eine ionenselektive Membran separiert.

geschehen würde. Dies gilt auch für Metallsulfide. Sie bilden in Abhängigkeit vom umgebenen Elektrolyten ein bestimmtes Ruhepotenzial aus. Diese Informationen lässt eine näherungsweise Vorhersage über das galvanische Interaktionsverhalten von Mineralmischungen zu. Dabei wird das Mineral mit dem höheren Ruhepotenzial kathodisch geschützt, während das anodische Mineral bevorzugt oxidiert und aufgelöst wird (Prinzip der Opferanode). Ladungen müssen dabei über Ionen und Elektronen ausgetauscht werden können. Dieser Effekt wird bei der Kombination von anodischem Chalkopyrit und kathodischem Pyrit genutzt (**Abb. 1**), um die Auflösung des schwierig zu laugenden Kupferminerals Chalkopyrit zu fördern. Säureliebende Laugungsbakterien nehmen hier eine wichtige Rolle ein. Sie fördern die galvanische Korrosion durch Aufrechterhaltung und Erhöhung des Lösungsredoxpotenzials. Zudem bauen sie elektrisch isolierenden Schwefel von der Mineraloberfläche ab. Anstatt Pyrit ist es auch möglich, Graphit kathodisch zu verwenden [3]. Galvanische Korrosion kann gezielt zur beschleunigten Halden- und der folgend beschriebenen Tanklaugung eingesetzt werden.

### Tanklaugung in der Elektrobiotechnologie

Bei der Tankbiolaugung werden zerkleinerte Erzkonzentrate in saurer Lösung in Bioreaktoren gerührt und die mikrobielle Oxidation der Metallsulfide mittels Belüftung beschleunigt [4]. Um in den Prozess elektrochemisch

eingzugreifen, wurden Elektrobioreaktoren entwickelt. Sie sind die Kombination aus einem Bioreaktor und einer Elektrolysezelle (**Abb. 2**). Die Forschung um den Einsatz solcher Reaktoren für die Bioelektrosynthese wurde in den letzten Jahrzehnten intensiviert [5]. Für die Biolaugung ist das Ziel hingegen eine höhere oder schnellere Metallgewinnung. Dazu werden mittels Elektrobioreaktoren drei Hauptansätze elektrochemischer Interaktion verfolgt [2, 6]:

1. direkte Wechselwirkung mit dem Erzmineral zur Umwandlung der Mineraloberfläche in einen leichter auflösbaren Zustand,
2. direkte Wechselwirkung mit redoxaktiven Spezies der Lösung zur Steuerung des Lösungsredoxpotenzials,
3. direkte oder indirekte (vermittelte) Wechselwirkung mit den Mikroorganismen zur Förderung mikrobiologischer Oxidations-tätigkeit sowie zur Biomassegewinnung (Elektrokultivierung).

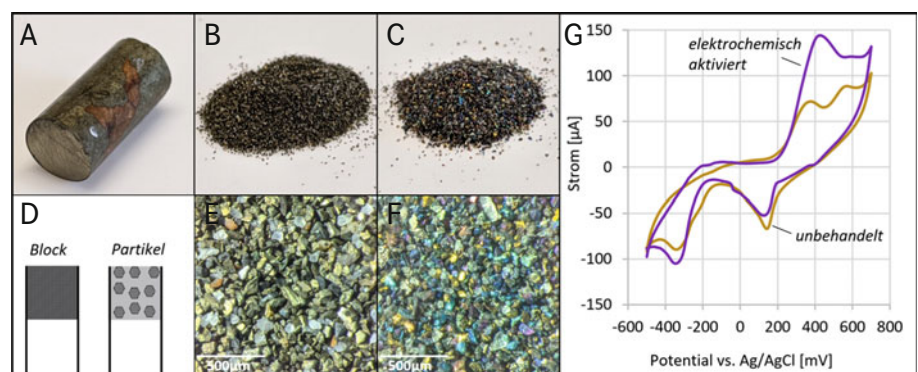
Während einer elektrochemischen Biolaugung laufen diese Prozesse vermutlich gleichzeitig ab. Aufgrund der harschen Bedingungen basieren die Elektroden meist auf Platin. Die größten Herausforderungen sind dabei die Integration möglichst großer Elektrodenflächen sowie die Steuerung der komplexen elektrochemischen Zusammenhänge. In einem Netzwerk aus Redoxreaktionen sind nämlich mehrere Redoxpartner verbunden.

Aufgrund dieser elektrochemischen Zusammenhänge werden in biohydrometallurgischen Elektrobioreaktoren fast ausschließlich reduzierende Arbeitselektroden

(Kathoden) verwendet, obwohl die Oxidation des Minerals das Ziel ist. Hintergrund ist die Reduzierung des Lösungsredoxpotenzials, das durch  $\text{Fe}^{2+}$ -oxidierende Mikroorganismen stark erhöht werden kann. Eine anodische Arbeitselektrode entzieht hingegen den Mikroorganismen die Energiequelle und generiert antimikrobiell wirkende Oxidationsmittel, wie naszierenden Sauerstoff oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7]. Daher ist die anodische Gegenelektrode meist durch eine ionenpermeable Membran vom Biolaugungsprozess separiert. Dadurch kann das Biomassewachstum gefördert und das Lösungsredoxpotenzial reduziert werden. Hohe  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenkonzentrationen erhöhen das Lösungsredoxpotenzial und steigern die Bildung passivierender, schwerlöslicher Eisenpräzipitate (wie Jarosit). Es wird angenommen, dass die Auflösung von Chalkopyrit bei einem Lösungsredoxpotenzial von 400 bis 450 mV (Pt vs. Ag/AgCl) am effektivsten verläuft [8]. Um dieses konstant zu halten eignen sich Rückkopplungssysteme. Dabei befindet sich die für den Regelkreis notwendige Redoxelektrode idealerweise außerhalb des elektrischen Felds [9].

### Herausforderungen elektrochemischer Analytik von biologisch gelaugten Erzen

Prozessbedingt ist die Potenziometrie für das Monitoring von Lösungsredoxpotenzial und pH-Wert während der Biolaugung essenziell. Doch die Elektroanalytik kann zusätzliche Informationen zur Redoxaktivität der Erze liefern. Diese sind meist komplexe Mineralgemische, deren variierende Heterogenität



▲ **Abb. 3:** Metallsulfide, wie hier Chalkopyrit, analysiert man elektrochemisch als kompakten Block (A) oder in granulierter Prozessform (B), welches im Elektrobioreaktor elektrochemisch aktivierbar ist (C). Blöcke sind für die Elektroanalytik direkt elektrisch kontaktierbar. Granulat wird hingegen in pastöse Elektroden integriert (D). Unbehandeltes Chalkopyrit (E) zeigt im zyklischen Voltammogramm (G) kleinere Oxidationspeakströme [6]. Höhere Oxidationspeakströme implizieren eine leichtere Laugbarkeit des Minerals (G). Das bedeutet, dass Chalkopyrit teilweise in Kupferminerale – wie Chalkosin – elektrochemisch umgewandelt wurde.

das elektrochemische Verhalten stark beeinflussen kann. Neben der Mineralart sind Kristallinität, Halbleitereigenschaften und Passivierungszustand weitere wichtige Parameter. Weiterhin können sich nicht-leitende Silikatanteile, Risse, Variation der Mineralphasen und Verunreinigungen auf die Redoxantwort eines Metallsulfidserzes auswirken. Die untersuchte Probe kann in Form eines kompakten Blocks elektrisch kontaktiert sein. Oder es kann in seiner Prozessform (als feines Pulver) in pastöse Elektroden integriert werden (z. B. Kohlenstoffpastenelektroden) (**Abb. 3**). Die sensitive Elektrodenfläche wird so teils oder vollständig durch das zu analysierende Erzmineral gebildet. Die Potenziometrie zur Bestimmung des Ruhepotenzials kompakter Mineralstücke ist hierbei seit den 1960er-Jahren eine Standardanwendung. Doch zunehmend werden auch komplexere Analysemethoden wie zyklische Voltammetrie und Impedanzspektroskopie eingesetzt.

### Zusammenfassung

Biohydrometallurgie bedient sich biologischer Katalysereaktionen, um wertvolle

Metalle in umweltfreundlichen, geobiotechnischen Verfahren aus Feststoffen zu gewinnen. Das Einsatzgebiet liegt überwiegend bei der Aufbereitung von Armerzen, bei welchen sich Pyrometallurgie ökonomisch nicht rentiert. ■

### Literatur

- [1] Hedrich S, Schippers A (2017) Metallgewinnung mittels Geobiotechnologie. *Chem Ing Tech* 89:29–39
- [2] Tanne CK, Schippers A (2019) Electrochemical applications in metal bioleaching. In: Harnisch F, Holtmann D (Hrsg). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology: Bioelectrosynthesis*. Springer International Publishing, Basel, 327–359
- [3] Mehrabani JV, Shafaei SZ, Noaparast M, Mousavi SM (2017) Bioleaching of different pyrites and sphalerite in the presence of graphite. *Geomicrobiol J* 2:97–108
- [4] Hedrich S, Joulain C, Graupner T et al. (2018) Enhanced chalcocyanite dissolution in stirred tank reactors by temperature increase during bioleaching. *Hydrometallurgy* 179:125–131
- [5] Harnisch F, Holtmann D (2019) *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology: Bioelectrosynthesis*. Springer International Publishing, Basel
- [6] Tanne CK, Schippers A (2019) Electrochemical investigation of chalcocyanite (bio)leaching residues. *Hydrometallurgy* 187:8–17
- [7] Natarajan KA (1992) Effect of applied potentials on the activity and growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol Bioeng* 9:907–913
- [8] Ahmadi A, Schaffie M, Manafi Z, Ranjbar M (2010) Electrochemical bioleaching of high grade chalcocyanite flotation concentrates in a stirred bioreactor. *Hydrometallurgy* 1:99–105
- [9] Lotfalian M, Ranjbar M, Fazaelpoor MH et al. (2015) The effect of redox control on the continuous bioleaching of chalcocyanite concentrate. *Miner Eng* 81:52–57

**Funding** Open Access funding provided by Projekt DEAL.

**Open Access** Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen. Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.



Christoph Tanne (li) und Axel Schippers

### Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Axel Schippers  
Bundesanstalt für Geowissenschaften und  
Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2  
D-30655 Hannover  
[axel.schippers@bgr.de](mailto:axel.schippers@bgr.de)