



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 225 443 A1

4(51) C 12 P 3/00
C 07 F 3/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 12 P / 261 097 5	(22)	21.03.84	(44)	31.07.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD
(72)	Glombitza, Franz, Dr. rer. nat.; Gwenner, Christiane, Dr. rer. nat.; Iske, Uwe, Dr. rer. nat.; Richter, Hans-Peter, Dr. rer. nat.; Schmidt, Jörg, Dipl.-Ing.; Düresch, Rolf, Dr. rer. nat.; Meyer, Dietrich, Prof. Dr. sc. nat.; Klein Ingrid, DD

(54) Verfahren zur mikrobiellen Quecksilberentfernung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur mikrobiellen Quecksilberentfernung aus quecksilber- und quecksilbersalzhaltigen Medien. Ziel der Erfindung ist die Entfernung von Quecksilberverunreinigungen aus Abwässern der chemischen und pharmazeutischen Industrie bei niedrigen Kosten und hohem Wirkungsgrad. Es liegt die Aufgabe zugrunde, Quecksilber bzw. Quecksilbersalze durch Mikroorganismen während des Wachstumsprozesses in möglichst großen Mengen als nichtflüchtige Verbindungen in der Zellsubstanz zu speichern. Erfindungsgemäß geschieht das durch die Selektion und Kultivierung quecksilberresistenter Mikroorganismenpopulationen, wie z. B. HgB II ZIMET 10985.

/D.L.CLARK, J. BACT. 132 (1977) 186; JEFFRIES PROGR. IND. MICROB. 16 (1982) 21 - 75/

Die Nachteile einer solchen Verfahrensweise bestehen in erster Linie in dem Verlust des Quecksilbers, weil in den meisten Fällen die flüchtigen Verbindungen nicht aufgefangen werden können.

So werden in dem Verfahren von SUZUKI 15 mg Quecksilber aus 2.5 l in 5 bis 7 h von 1 Gramm Mikroorganismen entfernt. Dabei werden 70 % des Quecksilbers in ca. 4 bis 6 Stunden verflüchtigt. Außerdem werden die Verbindungen nicht in ungiftige Substanzen überführt.

Bei den Mikroorganismen, die Quecksilber oder dessen Verbindungen akkumulieren können sind die bekannten Beträge sehr klein. Deshalb werden genetisch veränderte Zellen verwendet (CHAKRABARTY U.S. Patent 39 23 59 7/2. 12. 75), die im ruhenden Zustand mit einer quecksilbersalzhaltigen Lösung in Verbindung gebracht werden.

Trotzdem sind die aufgenommenen Beträge sehr klein. So werden in dem genannten Patent von einem mit OTC-behandelten Pseudomonasstamm von 20 mg einer Quecksilber-II-Chloridlösung in einem Liter 40 % - das sind 8 mg aufgenommen, wobei eine Zellkonzentration von 10^9 Zellen/ml angegeben wird. Die im Vergleich dazu aufgeführte OTC-freie Variante nimmt in gleicher Zeit aus gleicher Lösung 17 % auf.

Als besonders erschwerenden Umstand für die Verwendung solcher Stämme muß die Forderung nach einer weitgehend sterilen Arbeitsweise angesehen werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es Quecksilberverunreinigungen aus industriellen Abwässern bei niedrigen Kosten und hohem Wirkungsgrad zu entfernen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verfahrens-
weise zu entwickeln bei der Quecksilber bzw. Quecksilber-
salze durch Mikroorganismen während des Wachstumsprozesses
5 in möglichst großen Mengen als nichtflüchtige Verbindungen
in der Zellsubstanz gespeichert werden können.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Selektion
und Kultivierung quecksilberresistenter Mikroorganismenpopu-
lationen, wie beispielsweise Bakterien vom Stamm

10	HgB II	ZIMET	10985
	HgB III	ZIMET	10966
	HgB IV	ZIMET	10967
	HgB V	ZIMET	10968

die in Gegenwart von Quecksilbersalzen gezüchtet wurden.

15 Das Quecksilber wird in den Zellen der Mikroorganismen
gespeichert und kann nach Abtrennen der Biomasse durch deren
thermische Zersetzung gewonnen werden.

Diese quecksilberresistenten Mikroorganismen werden unter
Belüftung in einem kohlenstoff- und nährstoffhaltigen Medium
20 kultiviert, das überraschend hohe Quecksilberionenkonzentra-
tionen von 200 bis 250 mg/l im Zufluß enthalten konnte. Der
pH-Wert liegt zwischen 3 und 8, vorzugsweise 6.5, die Tempe-
ratur beträgt 30°C und die Verweilzeit zwischen 5 und 10
Stunden.

25 Die in der Zellsubstanz gespeicherte Quecksilbermenge kann
einige Prozente, bezogen auf Biomasse betragen und ist ab-
hängig von den Kultivierungsbedingungen.

Weiterhin kann die Züchtung der Mikroorganismen durch die
hohe Resistenz und die Quecksilberakkumulation in einem
30 Schritt erfolgen und erlaubt dadurch die Zufuhr von relativ
hohen Quecksilberkonzentrationen in einer Zelleinheit.

Ausführungsbeispiel

Im folgenden soll die erfindungsgemäße Verfahrensweise dargestellt und näher erläutert werden.

Ein quecksilbersalzhaltiges Abwasser wird kontinuierlich
5 in einem Reaktor eingetragen. In diesem befindet sich eine
Nährlösung mit allen für einen Wachstumsprozeß notwendigen
Nährsalzen wie K, N, P, Mg und die Spurenelemente Fe, Cu,
Mn, Zn sowie eine Kohlenstoffquelle und eine Bakterienpo-
pulation bestehend aus der selektierten quecksilberre-
10 sistenten Bakterienpopulation.

Die für die Sauerstoffversorgung notwendige Luft wird durch
ein geeignetes Belüftungssystem (Turbinensystem, Blasenbe-
lüftung oder mit Hilfe einer Zirkulationseinrichtung) in
die wäßrige Phase eingetragen.

15 Nährlösung und Kohlenstoffquelle werden ebenfalls kontinu-
ierlich in den Reaktor zugeführt, sobald der Wachstumsprozeß
in Gegenwart der Quecksilbersalze beginnt.

Die Verweilzeit im Reaktor wird so gewählt, daß sie zwischen
10 und 5 h liegt, der pH-Wert sollte zwischen 3 und 8 vor-
zugsweise bei 6.5 liegen und wird deshalb bei diesem Wert
20 über eine Regelung konstant gehalten.

Die Temperatur wird bei 30°C konstant gehalten.

Die Verweilzeit wird nach der Quecksilberkonzentration im
fermentierten Abwasser so eingestellt, daß die Konzentration
25 ein Minimum wird.

Die zugeführte Quecksilberionenkonzentration kann, bezogen
auf die Gesamtmenge zugeführter Flüssigkeitsströme bis zu
250 mg/l betragen und liegt vorzugsweise bei 50 bis 100 mg/l.

Die aktuelle Biomassekonzentration wurde durch eine Be-
30 grenzung der Kohlenstoffquelle auf 8 bis 10 g/l eingestellt.
Die den Fermentor verlassende wäßrige Phase besitzt bei die-
ser Verfahrensweise eine Quecksilberkonzentration von
< 1 mg/l.

In den abgetrennten Zellen können ca. 2 bis 4 % Quecksilber nachgewiesen werden.

Die Rückgewinnung des Quecksilbers erfolgt durch Abtrennen der Biomasse und thermische Behandlungsweise, bei der
5 die Biomasse auf ca. 400 bis 500°C erhitzt und das Quecksilberdestillat entfernt wird.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur mikrobiellen Quecksilberentfernung aus Industrieabwässern und quecksilber- bzw. quecksilber-salzhaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, daß
5 quecksilberresistente Mikroorganismen vom Stamm HgB II ZIMET 10985, HgB III ZIMET 10966, HgB IV ZIMET 10967, HgB V ZIMET 10968 eingesetzt werden, wobei das Quecksilber in den Zellen der Mikroorganismen gespeichert und nach Abtrennen der Biomasse durch
10 deren thermische Zersetzung zurückgewonnen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die selektierte quecksilberresistente Bakterienpopulation in einem belüfteten kohlenstoff- und nährsalzhaltigen Medium, dessen Quecksilberkonzentration bis
15 zu 250 mg/l im Zufluß, vorzugsweise 50 bis 100 mg/l beträgt, bei einem pH-Wert zwischen 3 und 8, vorzugsweise 6,5, einer Temperatur von 30 °C und einer Verweilzeit zwischen 5 und 10 Stunden kultiviert wird.