(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 218 T2** 2004.07.01

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 246 778 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 218.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/PT00/00012**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 978 137.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/040118**
(86) PCT-Anmeldetag: **04.12.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **07.06.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.10.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **10.09.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.07.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C02F 1/44**
C02F 3/00, C02F 3/10, B01D 61/24

(30) Unionspriorität:
10238599 06.12.1999 PT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
IBET - Instituto de Biologia Experimental e Tecnologica, Oeiras, PT

(74) Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(72) Erfinder:
GOULAO CRESPO, P., Joao, P-1300 Lisboa, PT; MIRANDA REIS, C., Maria d'Ascensao, P-1700 Lisboa, PT

(54) Bezeichnung: **BEHANDLUNG VON WÄSSRIGEN MEDIEN, DIE ELEKTRISCH GELADENE VERBINDUNGEN ENTHALTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit Methoden zur Behandlung von wässrigen Medien, die elektrisch geladene Verbindungen enthalten, die sich in weniger umweltschädliche Nebenprodukte biologisch zersetzen sollen.

[0002] Die vorliegende Erfindung findet hauptsächlich in der Behandlung von Wasser und Abwasser Anwendung, das mit elektrisch geladenen Schadstoffen belastet ist, die aus dem wässrigen Medium extrahiert und vor ihrer Verteilung oder Einleitung biologisch in weniger schädliche Nebenprodukte verwandelt werden.

[0003] In vielen Regionen der Welt werden Wasservorräte und Abwässer mit Ionen, d.h. Anionen wie beispielsweise Nitrat, Nitrit, Perchlorat, Sulphat und Bromat sowie Kationen wie beispielsweise Ammonium, Chrom und Quecksilber, belastet.

[0004] Die meisten elektrisch geladenen Schadstoffe stellen ein potentielles Risiko für die öffentliche Gesundheit und die Umwelt dar. Umweltrichtlinien schreiben die Behandlung dieser wässrigen Ströme vor, um die Schadstoffkonzentration unter einen Höchstwert zu reduzieren, bevor sie in die Umwelt eingeleitet werden oder in der Wasserversorgung Verwendung finden. Die Normen und Vorschriften sind besonders restriktiv im Trinkwasserbereich, wo die Hauptsorge der öffentlichen Gesundheit gilt.

[0005] Für die Entfernung ionischer Verbindungen aus Wasserströmen wurden verschiedene Behandlungsverfahren von unterschiedlichem Wirkungsgrad, unterschiedlichen Kosten und unterschiedlicher Durchführbarkeit beschrieben. Die gebräuchlichsten beschriebenen Technologien sind Innenaustausch, Membrantrennung und biologische Verfahren (Kapoor, A. und Viraraghavan, T.J., Environ. Eng. 123, 371-380, 1997). Das Ionenaustauschverfahren (unter Verwendung von Ionenaustauschharzen bzw. der Donnan-Dialyse) ist eine attraktive Alternative; die Hauptsorge bezüglich ihrer Anwendung gilt jedoch der Entsorgung der benutzten regenerierten Salzlösung, welche die extrahierten konzentrierten Innenschadstoffe enthält, wozu eine zusätzliche Nachbehandlung zum vollständigen Abbau des Schadstoffs erforderlich ist. Bei den Membranverfahren konzentrierten sich die Hauptversuche auf die Verwendung der Umkehrosmose und Elektrodialyse. Abgesehen von ihren hohen Kapital- und Betriebskosten erwiesen sich beide Methoden jedoch als sehr empfindlich gegenüber der Anwesenheit selbst kleiner Mengen an Kolloidpartikeln und organischen Ionen, die starkes Membranfouling verursachen können (Fell C.J.D., Membrane Separation Technology. Principles and applications, herausgegeben von Noble R.D. und Stern S.A., Elsevier Science, Amsterdam, 1995, Strathmann H., Membrane Separations Technology. Principles and Applications, herausgegeben von Noble R.D. und Stern S.A., Elsevier Science, Amsterdam, 1995). Die biologischen Verfahren basieren auf der Fähigkeit von Mikroorganismen, Schadstoffe in Endprodukte zu verwandeln, die weniger schädlich für die Umwelt bzw. die öffentliche Gesundheit sind. In biologischen Verfahren wird der Schadstoff zu weniger umweltschädlichen Nebenprodukten abgebaut, während bei der Anwendung physikalischer/chemischer Vertahren die Schadstoffe nicht beseitigt werden, sondern sich einfach in Abwasserströmen konzentrieren, die eine Nachbehandlung erfordern.

[0006] Die Vorteile der Benutzung biologischer Vertahren sind in hohem Maße anerkannt. Die meisten herkömmlichen Verfahren verwenden Bioreaktoren, in denen ein direkter Kontakt zwischen den Mikroorganismen, den Nährstoffen und dem Wasserstrom, der den abzubauenden Schadstoff enthält, gefördert wird. Infolgedessen wird der behandelte Wasserstrom notwendigerweise mit Mikrobenzellen, Stoffwechselnebenprodukten und während des Prozesses nicht verbrauchten (organischen und anorganischen) Restnährstoffen belastet, was eine sekundäre Verschmutzung des behandelten Wassers bewirkt. Während die mikrobische Belastung des behandelten Wassers durch die Verwendung von Membranbioreaktoren mit Mikround Ultrafiltrationsmembranen vermieden werden kann, werden kleine, lösliche sekundäre Schadstoffe von porösen Membranen nicht zurückgehalten und wird somit die sekundäre Verschmutzung nicht verhindert. Der Ausschluss von Stoffwechselprodukten aus dem behandelten Wasser ist entscheidend, weil dadurch das Potential zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten verringert wird. In jüngster Zeit wurde ein Hybridverfahren zur Entfernung von Nitrat aus dem Trinkwasser entwickelt. Dieses Verfahren kombiniert in zwei getrennten Stufen den Innenaustausch mit der biologische Behandlung der in der ersten Stufe erzeugten konzentrierten Salzlösung. Während des Betriebs war jedoch Fouling sowohl durch chemische Verbindungen als auch durch Mikroben zu beobachten, die zu einem Effizienzverlust der Ionenaustauschsäule und einer Verringerung der mikrobiologischen Qualität des behandelten Wassers führte. Zur Lösung des Problems der sekundären Belastung und Verschmutzung durch Mikroben wurden Systeme mit Membrankontaktoren vorgeschlagen. Bei diesen Systemen trennen mikroporöse Membranen (McCleaf, P.R., Schroeder, E.D., J. AWWA, 5, 77-86, 1995) bzw. Kompositen aus Membran und in Agar immobilisierten Zellen (Lemoine, D., Jouenne, T., Junten, GA., Appl. Microbial Biotechnol. 36, 257-264, 1991) die Kultur von dem zu behandelnden Wasserstrom. Ergebnisse aus Laborversuchen haben gezeigt, daß mikroporöse Kontaktoren nicht ausreichten, um die Verschmutrung des behandelten Wassers durch unvollständig abgebaute Substrate und Mikroorganismen zu verhindern. Livingston (EP 0 604 514 B1) berichtete über die Verwendung von hydrophoben Membranen zur Extraktion organischer Verbindungen aus einem wässrigem Ausgangsmedium in ein biologisches Medium, wo der Schadstoff in unschädliche Nebenprodukte abge-

baut wird. In diesem System wird die Verschmutrung des behandelten Wassers durch Mikroben vermieden. Dieses Verfahren ist jedoch nur wirksam zur Behandlung von Wasserströmen, die mit hydrophoben organischen Verbindungen kontaminiert sind und kann nicht zur Beseitigung und zum Abbau elektrisch geladener Schadstoffe eingesetzt werden.

[0007] Aus Kenntnis der Nachteile, die mit den herkömmlichen Methoden zur Behandlung von mit elektrisch geladenen Verbindungen belastetem Wasser und Abwasser verbunden sind, ist die vorliegende Erfindung entstanden.

[0008] Die Erfindung bietet Methoden zur Reduzierung der Konzentration zumindest eines in einem wässrigen Ausgangsmedium vorhandenen, elektrisch geladenen Schadstoffes gemäß Anspruch 1 und 16, worin ein Strom des besagten Ausgangsmediums mit einer Fläche einer selektiv permeablen, elektrisch geladenen Membran kontaktiert, deren Durchlässigkeit für die besagte mindestens eine elektrisch geladene Verbindung deren Durchlässigkeit für elektrisch nicht geladene Verbindungen übersteigt, während gleichzeitig mit der gegenüberliegenden Fläche der besagten Membran ein wässriges Reaktionsmedium kontaktiert, das biologisch aktive, mit Nährstoffen und Salzen versorgte Mikroorganismen enthält, die mit der besagten mindestens einen elektrisch geladenen Verbindung reagieren können, nachdem sie die Membran permeiert hat.

[0009] Das wässrige Ausgangsmedium besteht vorzugsweise aus mit mindestens einer elektrisch geladenen Verbindung belastetem Wasser oder Abwasser. Es können mehrere elektrisch negativ oder positiv geladene Verbindungen vorhanden sein, und diese Methode kann zur Reduzierung der Konzentration von mehr als einer vorhandenen elektrisch geladenen Verbindung angewendet werden.

[0010] Vorzugsweise bestehen die Verbindungen) aus anorganischen Ionen und diese Verbindungen) können Anionen wie beispielsweise Nitrat, Nitrit, Perchlorat, Sulphat, Zyanid und Bromat sowie Kationen wie beispielsweise Ammonium, Chrom oder Quecksilber sein. Organische Ionen können jedoch mit der vorliegenden Methode ebenfalls behandelt werden.

[0011] Das wässrige Ausgangsmedium kann auch eine oder mehrere organische Verbindungen sowie Kolloidmaterial und Schwebstoffe enthalten.

[0012] Die Durchlässigkeitseigenschaften der selektiven Membran beruhen auf ihren Ionenaustauscheigenschaften. Eine Membran mit positiv geladenen Gruppen, allgemein als kationische Membran bezeichnet, kann Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen (positiv geladene Ionen) austauschen und transportieren und gleichzeitig eine hohe Resistenz für den Transport von Ionen desselben Vorzeichens (positiv geladener Ionen) und ungeladener Verbindungen aufweisen. Eine anionische Membran funktioniert in umgekehrter Weise. Sie ermöglicht den Transport positiv geladener Ionen und hemmt die Permeation negativ geladener Ionnen und ungeladener Verbindungen.

[0013] Die Membran kann aus unterschiedlichen Materialien sein. Die Membran kann aus polymeren oder anorganischen Materialien oder aus beiden Materialien bestehen. Die Membran muß Ionenaustauscheigenschaften aufweisen. Sie muß außerdem eine nicht poröse Membran dichter Phase sein. Nicht poröse Membranen sind solche, die unter Beobachtung mittels elektronischer Rastermikroskopie keine sichtbaren Poren aufweisen.

[0014] Die Membran kann flach oder rohrenförmig sein. Die Membran kann flach sein, wenn unter anderem Plattenmodule, Spiral-Wickel-Module und Rotationsmodule benutzt werden. Die Membran kann röhrenförmig sein, beispielsweise bei der Verwendung u.a. von Hohlfasermodulen, Kapillarfasermodulen und Tubularmodulen.

[0015] Das Reaktionsmedium ist vorzugsweise Wasser, das biologisch aktive Mikroorganismen enthält, welche die besagte(n) ionische(n) Verbindungen) in einer einzigen oder mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionen in umweltunschädliche Produkte verwandeln können bzw. deren Permeation durch die Membran in den behandelten Wasserstrom stark gehemmt wird. Nährstoffverbindungen sind wesentlich für die Aufrechterhaltung von Wachstum und Aktivität der Mikroorganismen, die für die Durchführung der Reaktionen) zur Umwandlung der(des) ionischen Schadstoffes) verantwortlich sind. Die Nährstoffverbindungen können sowohl anorganische als auch aus organische Verbindungen sein. Die Nährstoffe können dem besagten wässrigen Reaktionsmedium zugeführt werden und im Laufe des Prozessen ergänzt werden. Das wässrige Reaktionsmedium kann kontinuierlich oder in einem Fed Batch- bzw. Batch-Modus beliefert werden.

[0016] Die Mikrobenkultur, die für die Umwandlung der(des) ionischen Schadstoffes) in dem wässrigen Medium verantwortlich ist, kann eine Einzelkultur oder gemischte Kultur von Mikroorganismen sein. Eine Einzelkultur umfaßt lediglich eine Spezies aktiver Mikroorganismen. Eine gemischte Kultur umfaßt mehr als eine Spezies aktiver Mikroorganismen. Eine wirksame gemischte Kultur kann erzielt werden, indem eine unspezifische gemischte Kultur vorher einem Medium zugesetzt wird, das den(die) umzuwandelnden ionischen Schadstoffe) enthält. Die in dieser Erfindung zu benutzende Mikrobenkultur kann auch aus einer reinen oder gemischten Kultur genetisch veränderter Mikroorganismen bestehen.

[0017] Vorzugsweise soll das wässrige Ausgangsmedium kontinuierlich geliefert und ergänzt werden, damit es mit einer Fläche der selektiv permeablen Membran kontaktiert, während gleichzeitig das wässrige Reaktionsmedium mit der gegenüberliegenden Fläche der Membran kontaktiert. Mit diesem Vertahren permeieren der(die) in dem wässrigen Ausgangsmedium vorhandenen ionischen Schadstoff(e), deren Ladung das umgekehrte Vorzeichen der selektiven Membran hat, durch die Membran in das wässrige

Reaktionsmedium. Die Antriebskraft für den Transport der (des) elektrisch geladenen Schadstoffes) durch die Membran, wird von der biologischen Umwandlung dieser Verbindungen durch die Mikrobenkultur innerhalb des Reaktionsmediums geliefert. Ausgewählte Anionen wie u.a. Chloride und Bicarbonate können dem wässrigen Reaktionsmedium zugesetzt werden, um den Transport der negativ geladenen Schadstoffe aus dem besagten wässrigen Ausgangsmedium durch die Membran in das Reaktionsmedium zu intensivieren. In gleicher Weise können Kationen wie u.a. Natrium und Kalium dem wässrigen Reaktionsmedium zugesetzt werden, um den Transport der positiv geladenen Schadstoffe zu intensivierten. Die Batch- oder Fed Batch-Zufuhr des besagten wässrigen Ausgangsmediums ist im Rahmen dieser Erfindung ebenfalls möglich.

[0018] In den Ausführungsbeispielen der Efindung kann das wässrige Reaktionsmedium in einem oder mehreren separaten Bioreaktoren mit geregelten Umgebungsbedingungen sein, die von der Membran gespeist werden. Darüberhinaus kann (können) bei Benutzung eines oder mehrerer Bioreaktoren dieser (diese) kontrollierten Schwankungen wie etwa Schwankungen der Nährstoffkonzentration, Schwankung der Gelöstsauerstoffkonzentration, Schwankung des Redoxpotentials, pH-Wert-Schwankungen und Temperaturschwankungen ausgesetzt sein. Die Zusammensetzung des wässrigen Reaktionsmediums und die in dem (den) Bioreaktoren) zu kontrollierenden Umgebungsbedingungen werden entsprechend der(den) beteiligten Mikrobenkultur(en) bestimmt.

[0019] Um die Efindung leichter verständlich und durchführbar zu machen, werden in den beigefügten Skizzen Ausführungsbeispiele derselben beschrieben, die jedoch lediglich Beispiele und nicht erschöpfend sind.:

[0020] **Abb.** 1 zeigt das allgemeine Prinzip des Transports und biologischen Abbaus negativ geladener Verbindungen.

[0021] **Abb.** 2 zeigt das allgemeine Prinzip des Transports und biologischen Abbaus positiv geladener Verbindungen.

[0022] **Abb.** 3 zeigt ein Schema der vorliegenden Efindung mit einem Membranmodul und einem entfernt angeschlossenen Bioreaktor, der mit flüssigen Recyclingmitteln versorgt wird.

[0023] **Abb.** 4 ist ein Schaubild, in dem der Nitrattransport durch die Membran, der Chloridtransport durch die Membran in entgegensetzten Richtung zu der des Nitrats und die Undurchlässigkeit der Membran für Äthanol in Abhängigkeit der Zeit dargestellt wird.

[0024] **Abb.** 5 ist ein Schaubild, in dem die Zulaufnitratkonzentration in dem wässrigen Ausgangsmedium und die Restnitratkonzentration in dem behandelten wässrigen Ausgangsmedium in Abhängigkeit der Zeit dargestellt ist.

[0025] In den Skizzen zeigt **Abb.** 1 den Transport eines negativ geladenen Schadstoffs **1** von dem wässrigen Ausgangsmedium **2** in das wässrige Reaktionsmedium **3** durch eine Membran **4** mit positiv geladenen Gruppen (kationische Membran), gefolgt von der von einer Mikrobenkultur bewirkten Umwandlung des negativ geladenen Schadstoffs in ein Stoffwechselnebenprodukt **5**. Die Membran ist im wesentlichen undurchlässig für die gebildeten Stoffwechselnebenprodukte. Die dem frischen wässrigen Reaktionsmedium **6** zugeführten Nährstoffe wie Kohlenstoff- und Stickstoffquellen sollen vorzugsweise nicht von dem Reaktionsmedium durch die Membran in das wässrige Ausgangsmedium permeieren. Zusätzlich können dem wässrigen Reaktionsmedium ein oder mehrere ausgewählte Anionen **7** zugesetzt werden, um den Transport der (des) Zielschadstoffes) zu intensivieren. Diesels) Anionen) wird (werden) in entgegengesetzter Richtung wie der (die) Schadstoffe) durch die Membran transportiert. Die Konzentration dieses(r) Anions (Anionen) am Ablauf des Stroms des behandelten Ausgangsmediums **8** muß den gesetzlichen Normen entsprechen.

[0026] **Abb.** 2 zeigt den Transport eines positiv geladenen Schadstoffs **1** von dem wässrigen Ausgangsmedium **2** in das wässrige Reaktionsmedium **3** durch eine Membran **4** mit negativ geladenen Gruppen (anionische Membran), gefolgt von der von einer Mikrobenkultur bewirkten Umwandlung des negativ geladenen Schadstoffs in ein Stoffwechselnebenprodukt **5**. Die Membran ist im wesentlichen undurchlässig für die gebildeten Stoffwechselnebenprodukte. Die dem frischen wässrigen Reaktionsmedium **6** zugeführten Nährstoffe wie Kohlenstoff- und Stickstoffquellen sollen vorzugsweise nicht von dem Reaktionsmedium durch die Membran in das wässrige Ausgangsmedium permeieren. Zusätzlich können dem wässrigen Reaktionsmedium ein oder mehrere ausgewählte Kationen **7** zugesetzt werden, um den Transport der (des) Zielschadstoffes) zu intensivieren. Diesels) Kationen) wird (werden) in entgegengesetzter Richtung wie der (die) Schadstoffe) durch die Membran transportiert. Die Konzentration dieses(r) Kations (Kationen) am Ablauf des Stroms des behandelten Ausgangsmediums **8** muß den gesetzlichen Normen entsprechen.

[0027] Das in **Abb.** 3 dargestellte System ist insbesondere für die kontinuierliche Behandlung von Wasser oder Abwasser bestimmt, das elektrisch geladene Schadstoffe enthält. Die Anordnung in **Abb.** 3 zeigt ein Membranmodul **1**, das aus zwei unabhängigen, durch eine Ionenaustauschmembran **2** physikalisch getrennten Kompartimenten besteht. Das den (die) Schadstoffe) enthaltende wässrige Ausgangsmedium **5** wird mit einer Pumpe **11** kontinuierlich durch Kompartiment **3** gepumpt, wo das besagte wässrige Ausgangsmedium mit einer Seite der Membran kontaktiert. Der (die) elektrisch geladene(n) Schadstoffe) wird (werden) von dem wässrigen Ausgangsmedium über die Membran in das Reaktionsmedium transportiert, wo er (sie) von der aktiven Mi-

krobenkultur umgewandelt wird (werden), und der Strom des behandelten Ausgangsmediums **6** verläßt das Membranmodul. Das in **Abb.** 3 dargestellte System umfaßt außerdem einen Bioreaktorbehälter **7**, der mit Sensoren für die Messung von Parametern wie z.B. pH-Wert, Gelöstsauerstoffkonzentration, Redoxpotential und Temperatur, und entsprechenden Stellantrieben wie pH-Wert-Steuergerät, Gelöstsauerstoffsteuergerät, Redoxpotentialsteuergerät und Temperatursteuergerät ausgestattet sein. Das in **Abb.** 3 dargestellte System umfaßt einen pH-Sensor **8** und ein entsprechendes Steuergerät **9**. Der Bioreaktorbehälter kann von einem mechanischen Rühren **10** gerührt werden. Das die aktive Mikrobenkultur enthaltende wässrige Reaktionsmedium wird mittels einer Pumpe **12** von dem Bioreaktorbehälter in Kompartiment **4** des Membranmoduls zurückgeführt, wo besagtes Reaktionsmedium mit der Membranseite kontaktiert, die der Membranseite gegenüberliegt, die mit dem wässrigen Ausgangsmedium in Kontakt ist. Der Bioreaktorbehälter kann einen Gaseinlass **13** und eine entsprechende Einblasvorrichtung sowie einen Gasauslass **14** haben. Das Nährstoffe und Salze enthaltende frische wässrige Reaktionsmedium **15** kann über die Pumpe **16** kontinuierlich dem Bioreaktorbehälter zugeführt und über Ventil **17** abgelassen werden.

[0028] **Abb.** 4 zeigt beispielhaft die Arbeitsweise des Transports einer ausgewählten Ionenaustauschmembran des Kationentyps bei der biologischen Denitrifizierung von Wasser mit dem oben beschriebenen System. **Abb.** 4 zeigt, daß die Nitratkonzentration in einem wässrigen Ausgangsmedium in Abhängigkeit der Zeit abnimmt und gleichzeitig in der Empfängerlösung, die das wässrige Reaktionsmedium ohne aktive Mikrobenkultur ist, zunimmt, während das zur Intensivierung des Nitrattransports als Gegenion benutzte Chloridanion in entgegengesetzte Richtung wie das Nitrat transportiert wird. Äthanol, das typischerweise von Mikroorganismen, die Nitrat in molekularen (gasförmigen) Stickstoff verwandeln können, als Kohlenstoff- und Energiequelle benutzt wird, kann während des Betriebs nicht durch die Membran permeieren, wie aus seiner konstanten Konzentration in dem wässrigen Reaktionsmedium wie auch in dem wässrigen Ausgangsmedium zu schließen ist.

[0029] **Abb.** 5 zeigt die Arbeitsweise des oben beschriebenen Systems bei der biologischen Denitrifizierung von Wasser unter Verwendung einer Ionenaustauschmembran des Kationentyps. Bei kontinuierlichem Betrieb wurde die Nitratkonzentration in dem wässrigen Ausgangsmedium durch eine aktive denitrifizierende Mikrobenkultur von einem Durchschnittswert von 150 mg Nitrat je Liter auf einen Durchschnittswert von 25 mg Nitrat je Liter reduziert. Der zulässige Höchstwert für die Nitratkonzentration in Trinkwasser liegt bei 50 mg Nitrat je Liter.

[0030] Die Hauptvorteile der Verwendung der vorliegenden Erfindung in der biologischen Behandlung von wässrigen Medien, die eines oder mehrere elektrisch geladene Verbindungen enthalten, sind folgende: Die biologische Umwandlung gewährleistet einen wirksamen Abbau des Schadstoffs und nicht nur seine Akkumulation in einem konzentrierten Strom, wie dies bei physikalischen Verfahren der Fall ist. Durch die Ionenaustauschmembran erfolgt eine physikalische Trennung des belasteten Wasserstroms von dem Reaktionsmedium, wodurch gewährleistet ist, daß das behandelte Wasser niemals in direkten Kontakt mit der Mikrobenkultur gelangt. Durch die Ionenaustauscheigenschaften der Membran kann eine sekundäre Verschmutrung des behandelten Wassers durch Stoffwechselnebenprodukte und Restnährstoffe aus dem Reaktionsmedium vermieden werden. Der Transport des Schadstoffs aus dem wässrigen Ausgangsmedium in das Reaktionsmedium wird durch die Reduzierung seiner Konzentration durch biologische Umwandlung gefördert.

Patentansprüche

1. Eine Methode zur Reduzierung der Konzentration von mindestens einer elektrisch geladenen Verbindung in einem wässrigen Ausgangsmedium, die folgende Schritte umfasst:
Kontinuierliche Zuführung eines Stroms von besagtem wässrigen Ausgangsmedium und Kontaktierung mit einer Oberfläche einer selektiv permeablen, nicht porösen, elektrisch geladenen Membran, die Ionenaustauscheigenschaften besitzt und deren Durchlässigkeit für besagte mindestens eine elektrisch geladene Verbindung ihre Durchlässigkeit für elektrisch nicht geladene Verbindungen übersteigt;
gleichzeitige Kontaktierung der gegenüberliegenden Oberfläche besagter Membran mit einem wässrigen Reaktionsmedium, welches innerhalb eines Bioreaktorbehälters bereitgestellt wird oder aus diesem weitergeleitet wird, wobei das wässrige Reaktionsmedium biologisch aktive, mit Nährstoffen und Salzen versorgte Mikroorganismen enthält und mit besagter mindestens einer elektrisch geladenen Verbindung reagiert, nachdem diese durch die Membran permeiert ist, und worin besagte Membran im Wesentlichen undurchlässig ist für elektrisch nicht geladene Verbindungen und für Verbindungen, deren elektrische Ladung dasselbe Vorreichen hat wie die Membran.

2. Eine gemäß Anspruch 1 geltend gemachte Methode, worin das wässrige Ausgangsmedium aus Wasser oder Abwasser besteht, welches mindestens eine elektrisch geladene Verbindung enthält, die entweder ein Anion oder ein Kation sein kann.

3. Eine gemäß Anspruch 1 geltend gemachte Methode, worin die im wässrigen Ausgangsmedium enthaltenen Anionen Nitrat, Nitrit, Perchlorat, Sulfat, Zyanid oder Bromat und die im wässrigen Ausgangsmedium enthaltenen Kationen Ammonium, Chrom oder Quecksilber sind.

4. Eine gemäß einem jeglichen der vorstehenden Ansprüche geltend gemachte Methode, worin die biologisch aktive Kultur von Mikroorganismen in einem wässrigen Reaktionsmedium mit einer Oberfläche von besagter Membran in Kontakt ist, während das wässrige Ausgangsmedium, welches mindestens eine elektrisch geladene Verbindung enthält, in Kontakt mit der gegenüberliegenden Seite besagter Membran ist, womit sichergestellt wird, dass besagtes wässriges Reaktionsmedium und das wässrige Ausgangsmedium nie in direktem physikalischem Kontakt stehen.

5. Eine gemäß einem jeglichen der vorstehenden Ansprüche geltend gemachte Methode, worin das wässrige Ausgangsmedium eine) oder mehrere Salze, Säuren oder Basen enthält.

6. Eine gemäß einem jeglichen der vorstehenden Ansprüche geltend gemachte Methode, worin ausgewählte Ionen zum wässrigen Reaktionsmedium zugegeben werden, um den Transport der elektrisch geladenen Verbindungen von besagtem wässrigen Ausgangsmedium durch die Membran zum Reaktionsmedium zu intensivieren.

7. Eine gemäß Anspruch 6 geltend gemachte Methode, worin ausgewählte Ionen Chlorid, Bicarbonat, Natrium oder Kalium sind.

8. Eine gemäß einem jeglichen der vorstehenden Ansprüche geltend gemachte Methode, bei der ein oder mehrere Bioreaktorbehälter eingesetzt werden, welche unabhängig voneinander kontrollierbare wässrige Reaktionsumgebungen haben.

9. Eine gemäß Anspruch 8 geltend gemachte Methode, worin die kontrollierbaren Parameter der wässrigen Reaktionsumgebungen) Nährstoffkonzentration, Gelöstsauerstoffkonzentration, Redoxpotential, pH-Wert und Temperatur sind.

10. Eine gemäß einem jeglichen der vorstehenden Ansprüche geltend gemachte Methode, worin die Membran elektrisch geladen ist mit anionischen oder kationischen Gruppen.

11. Eine gemäß Anspruch 8 geltend gemachte Methode, worin die Membran polymer oder anorganisch ist oder aus sowohl polymeren als auch anorganischen Materialien besteht.

12. Eine gemäß Ansprüchen 10 bis 11 geltend gemachte Methode, worin die Membran selektiv durchlässig ist für monovalente Ionen oder multivalente Ionen.

13. Eine gemäß einem jeglichen der vorstehenden Ansprüche geltend gemachte Methode, worin die besagte Membran eine tubulare oder flache Geometrie hat.

14. Eine gemäß Anspruch 13 geltend gemachte Methode, worin die Membran mit tubularer Geometrie in einem Hohlfasermodul, in einem Kapillarfasermodul oder in einem Tubularmembranmodul bereitgestellt wird und die Membran mit flacher Geometrie in einem Plattenmodul, einem Spinal-Wickel-Modul oder einem Rotationsmodul bereitgestellt wird.

15. Eine gemäß Ansprüchen 13 bis 14 geltend gemachte Methode, worin das (die) Membranmodul(e) in einem oder mehreren Bioreaktorgefäß(en) eingetaucht oder ausserhalb des (der) Bioreaktorbehälter(s) angeordnet ist (sind).

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

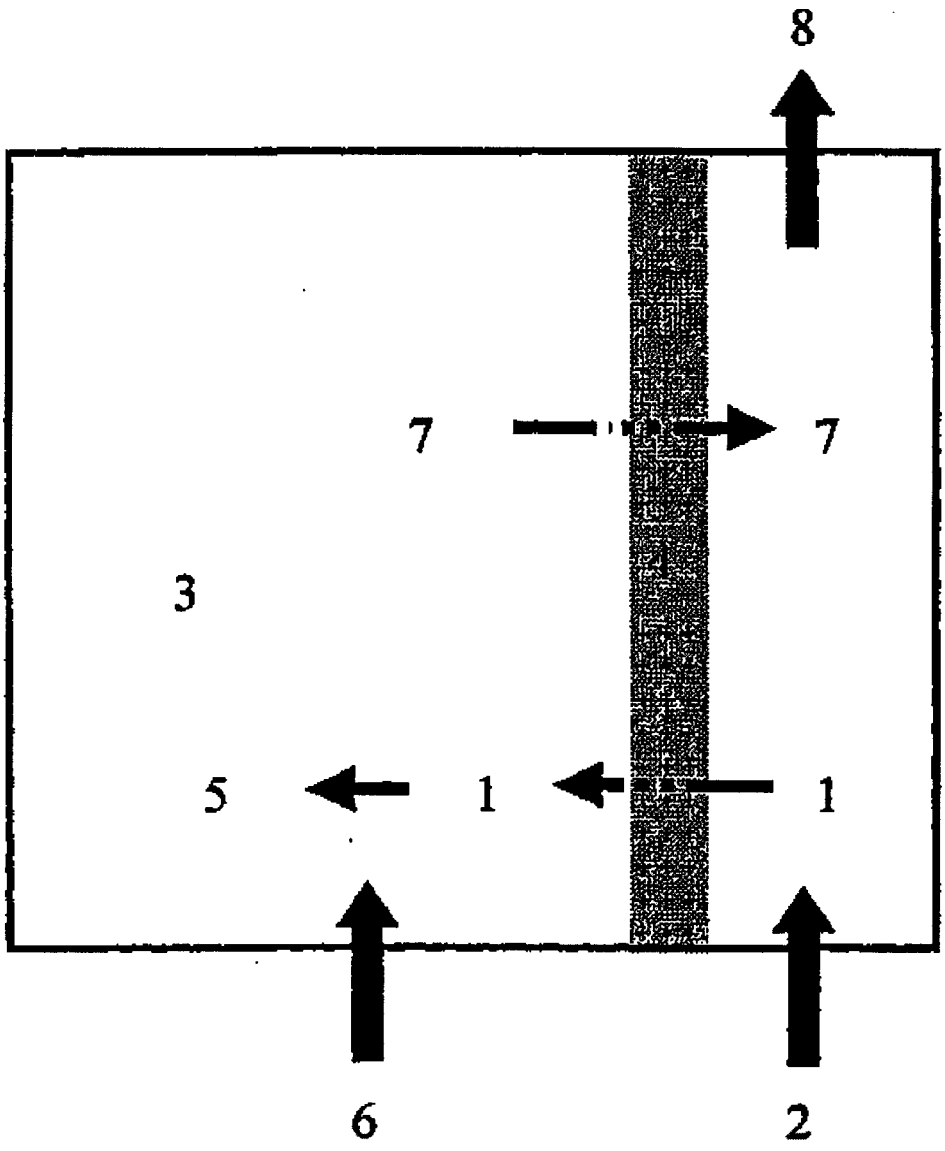


Abbildung 1

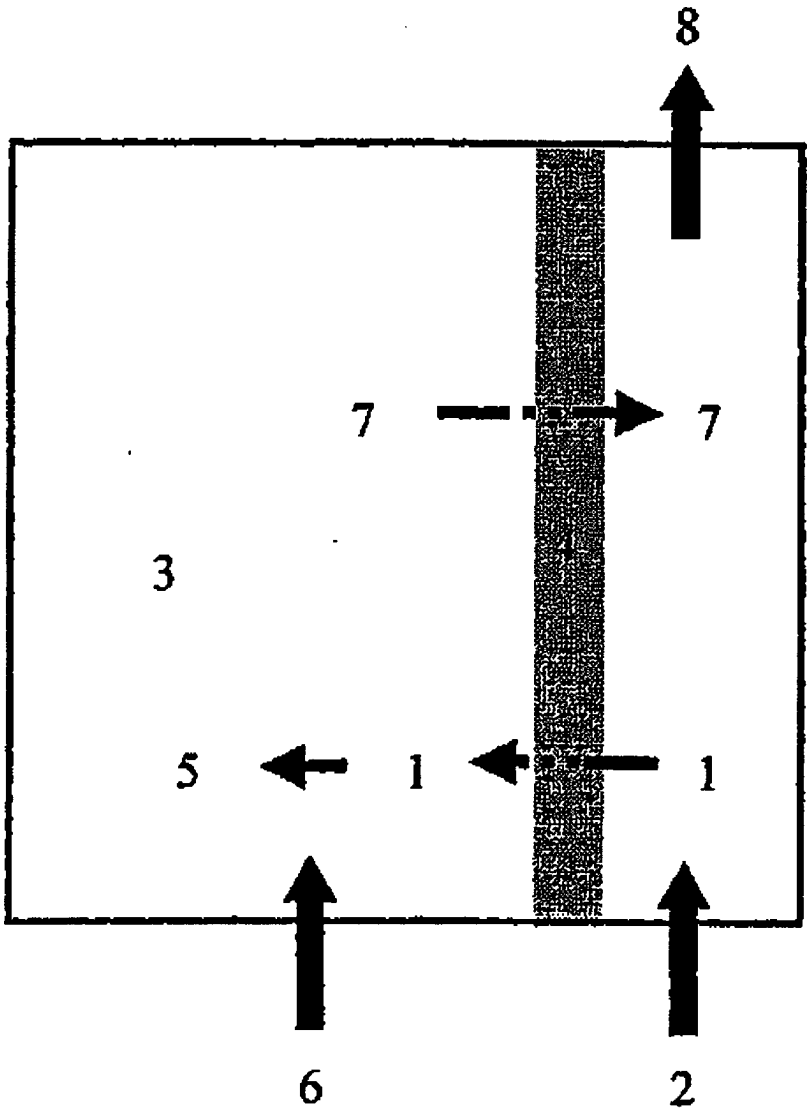


Abbildung 2

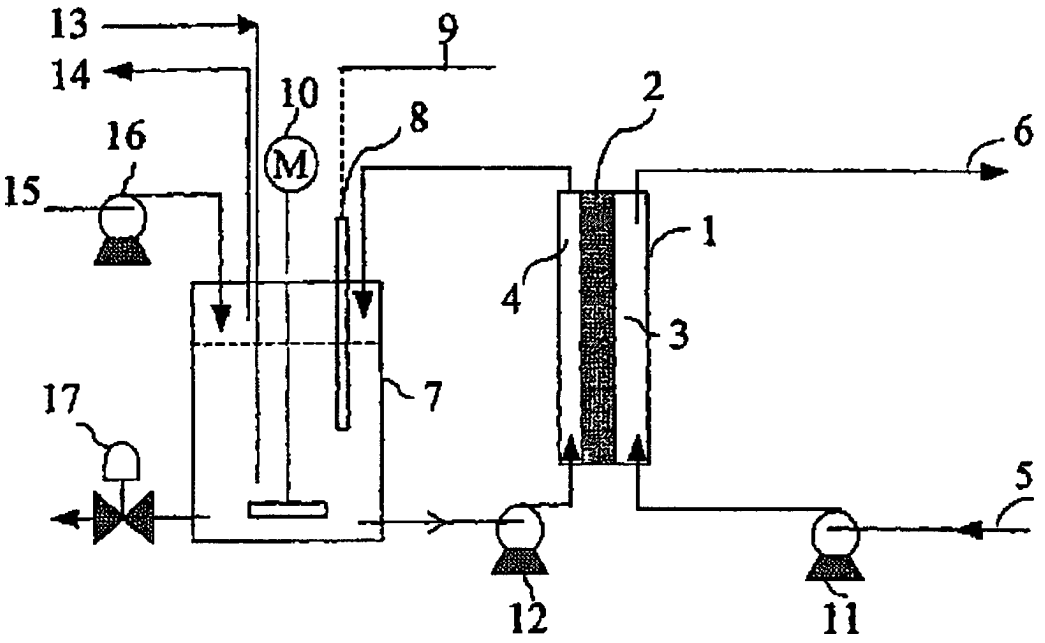


Abbildung 3

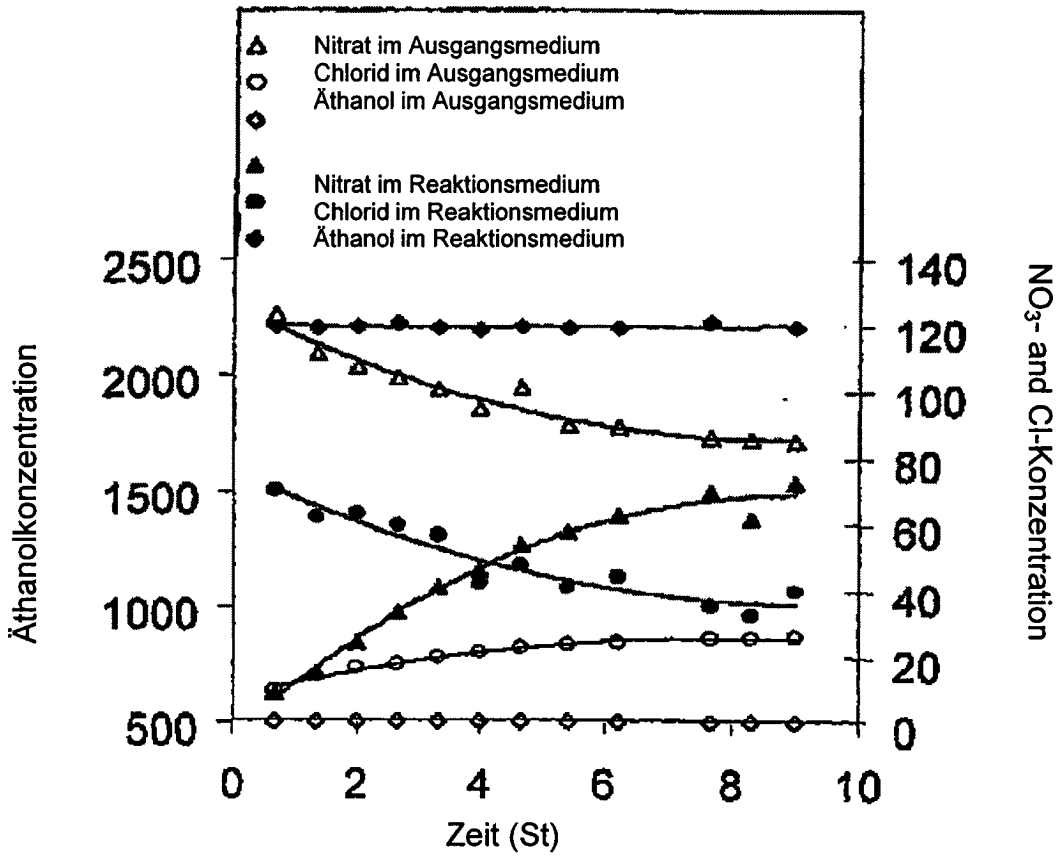

Nitrat im Ausgangsmedium
Chlorid im Ausgangsmedium
Äthanol im Ausgangsmedium
Nitrat im Reaktionsmedium
Chlorid im Reaktionsmedium
Äthanol im Reaktionsmedium
Äthanolkonzentration
2500
2000
1500
1000
500
140
120
100
80
60
40
20
0
NO3- and Cl-Konzentration
0
2
4
6
8
10
Zeit (St)

Abbildung 4

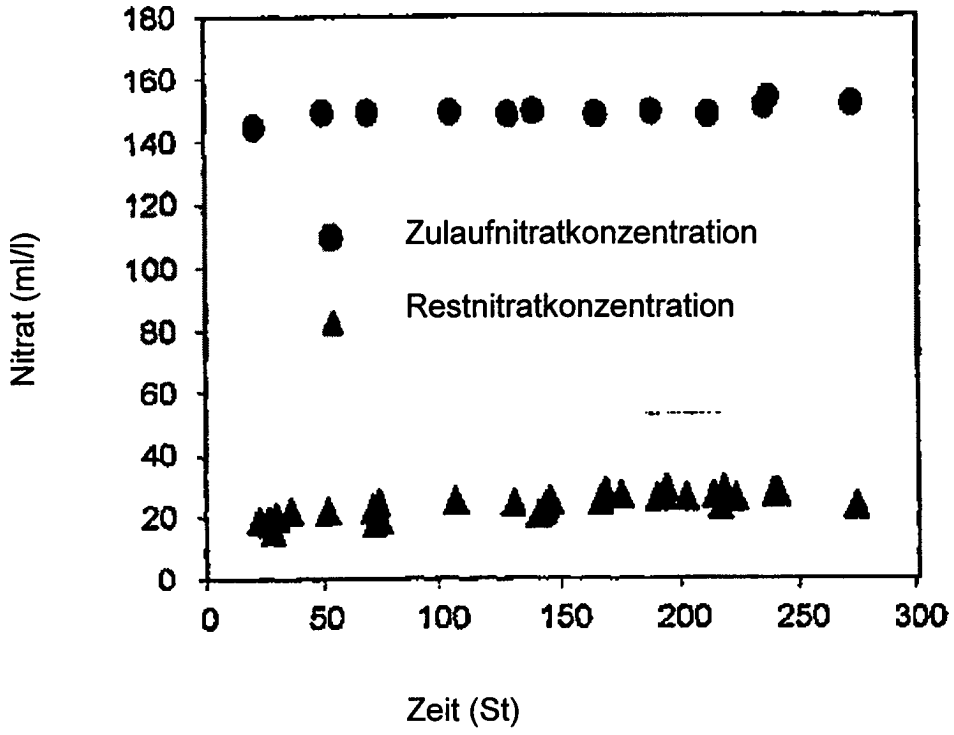

180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Nitrat (ml/l)
Zulaufnitratkonzentration
Restnitratkonzentration
0
50
100
150
200
250
300
Zeit (St)

Abbildung 5