



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 831 A1

4(51) B 01 D 17/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 271 682 2

(22) 27.12.84

(44) 12.02.86

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig/Grimma, Außenstelle Böhlen, 7202 Böhlen, PSF 12, DD
(72) Walter, Ulrich, Dipl.-Phys.; Spottke, Lothar, Dipl.-Ing.; Winkler, Frank, Dipl.-Ing.; Goldstein, Wolfgang, Dipl.-Kristallograph; Lippold, Felix, Dipl.-Ing.; Zander, Jürgen, Dipl.-Ing.; Damke, Burkhard, Dipl.-Ing.; Krösche, Sabine, Dipl.-Chem.; Langner, Jürgen, Dipl.-Chem.; Keller, Peter, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Spaltung von Emulsionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung tensidstabilisierter Kohlenwasserstoff-Wasseremulsionen, wie sie z. B. bei mikrobiologischen Prozessen entstehen können. Ziel der Erfindung ist die Spaltung tensidstabilisierter Kohlenwasserstoff-Wasser-Emulsionen zur Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe und Erzeugung einer nahezu kohlenwasserstofffreien wäßrigen Phase, die direkt ohne zusätzliche Vorbehandlung einer biologischen Abwasserreinigung unterzogen werden kann. Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem in geeigneter Weise unter Verwendung des gefundenen emulsionsbrechenden Mittels die tensidstabilisierte Emulsion zu brechen ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, daß trennende Kohlenwasserstoff-Wasseremulsion aus Aufarbeitungsprozessen mikrobiologisch erzeugter Produkte mit einer Lösung eines nichtionogenen Tensides versetzt, innigkontaktiert und einem Phasentrenngefäß zugeführt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Spaltung tensidstabilisierter Kohlenwasserstoff-Wasser-Emulsionen, insbesondere benzin- und DK-kohlenwasserstoffverunreinigter Wässer, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zu trennende Kohlenwasserstoff-Wasser-Emulsion mit einer wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung eines nichtionogenen Tensides des Typs Glykoether bei Temperaturen von 313–363 K in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß die Tensidkonzentration in der entstehenden wäßrigen Phase mindestens 150 mg/l beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Phasenspaltung bei natürlicher Schwerkraft nach 60 Sekunden Beruhigungszeit eintritt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Phasenspaltung mittels erhöhter Schwerkraft sofort durchgeführt werden kann.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß beschriebene Tensidlösung ein in mikrobiologischen Prozessen anfallendes Prozeßwasser sein kann.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung tensidstabilisierter Kohlenwasserstoff-Wasseremulsionen, wie sie z. B. bei mikrobiologischen Prozessen entstehen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Tensidstabilisierte Kohlenwasserstoff-Wasseremulsionen können unter den unterschiedlichsten Bedingungen in Prozeßstufen der technischen Mikrobiologie, z. B. beim Mischen, Eindüsen, Strippen bzw. allgemeinen Kontaktierungsvorgängen auftreten. Der Siedebereich, der in diesen Emulsionen enthaltenen Kohlenwasserstoffe als Hauptbestandteil der dispersen Phase, reicht von 55–360°C, hauptsächlich von 55–260°C. Ein großer Teil dieser unerwünscht entstehenden Emulsionen ist durch eine besonders hohe Stabilität charakterisiert. Die Ursache hierfür sind komplexwirkende Emulgatorsysteme organischer und biologischer Herkunft.

Es sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt, die Überführung der dispersen Phase einer Emulsion in den kontinuierlichen Zustand und damit eine Phasentrennung herbeizuführen.

Bestimmte Emulsionen können allein durch den Kontakt mit den beiden in kontinuierlichem Zustand befindlichen Phasen, zweckmäßigerweise in einem Abscheider, zur Koaleszenz angeregt werden.

Dieses in der DE-OS 2556347 beschriebene Verfahren setzt aber gewisse Instabilitätskriterien voraus, die aber bei den hier beschriebenen Emulsionen nicht vorliegen.

Auch bekannte Formen des Eintrages mechanischer Energie zum Zweck der Emulsionsspaltung führen bei den oben beschriebenen Emulsionen nur in geringem Maße zum Erfolg. Es ist weiterhin bekannt, daß bei zahlreichen Emulsionen ein Kontakt mit Einbauten verschiedendster Form, Größe und Werkstoffe zur Koaleszenz führt, wobei für wäßrige disperse Phasen bevorzugt metallische, für ölige disperse Phasen vorzugsweise Plastwerkstoffe (PTFE, PP) mit eingesetzt werden. Diese Verfahren mit dem relativ geringen Aufwand, führen aber bei den genannten Emulsionen nicht oder nur im geringen Umfange zum Erfolg.

Eine Reihe von Dispersionen bzw. Emulsionen kann durch Ultra- bzw. Membranfiltration in ihre Bestandteile zerlegt werden. Der hierzu notwendige technische Aufwand übersteigt aber häufig den erzielbaren Nutzeffekt. Die Emulsionstrennung durch Elektroaleszenz stellt aus den zuvor genannten Gründen, insbesondere unter den Bedingungen des explosionsgefährdeten Betriebes, ebenfalls keine akzeptable Lösung dar.

Die Trennung von Emulsionen durch Zuführung von Wärme und damit Erhöhung der kinematischen Energie der Dispersionströpfchen ist in der Regel recht wirkungsvoll, hat aber bei Anwendung auf die erfindungsgemäß beschriebenen Emulsionen nicht den gewünschten Effekt. Ein intensiverer Wärmeeintrag mit dem Ziel der Verdampfung einer der beiden Phasen bzw. einzelner Komponentengruppen führt prinzipiell zu einer Spaltung, muß aber aus energetischen Gründen, insbesondere bei geringen Anteilen der zu gewinnenden Phase, als zu aufwendig beurteilt werden. Einen breiten Raum nehmen die Verfahren zur Emulsionsspaltung durch Zusatz demulgierend wirkender Substanzen ein. Das sind z. B. Elektrolytlösungen, die durch ihre elektrische Ladung die Stabilität der Grenzschicht empfindlich stören.

Darüber hinaus wirken Säuren oder Alkalien oft zerstörend auf den Emulgator und somit emulsionsspaltend. Des weiteren sind dies Substanzen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften (Tenside), die den Emulgatorfilm aus der Grenzfläche verdrängen, selbst aber nicht emulsionsstabilisierend wirken. Die Mehrzahl der hierzu bekannten Verfahren geht vom Einsatz prozeßfremder, häufig in großen Mengen zuzusetzender Demulgatoren aus (DE-OS 2231302). In den meisten Fällen ist daher eine nachgeschaltete Aufbereitung der Phase, in welcher sich der Demulgator anreichert, unumgänglich.

Ein Teil dieser Verfahren auf Basis grenzflächenaktiver Zusätze wird bei erhöhten Temperaturen (320–375°K) betrieben, um die Wirksamkeit des Demulgators zu verbessern. In speziellen Fällen wird das System bei erhöhten Temperaturen unter Bildung einer einzigen Phase demulgiert, aus der dann bei Abkühlung die ölfreie wäßrige Phase in kontinuierlicher Form entmischt (DE-AS 2637553) wird. Auch hierfür ist ein hoher energetischer und stoffwirtschaftlicher Aufwand notwendig.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die bekannten Verfahren zur Spaltung von Emulsionen für die Trennung der tensidstabilisierten Kohlenwasserstoff-Wasseremulsionen entweder durch deren Wirkungsmechanismus oder auf Grund des anlagentechnischen, energetischen oder stoffwirtschaftlich notwendigen Aufwandes nicht geeignet sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Spaltung tensidstabilisierter Kohlenwasserstoff-Wasser-Emulsionen zur Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe und Erzeugung einer nahezu kohlenwasserstofffreien wäßrigen Phase, die direkt ohne zusätzliche Vorbehandlung einer biologischen Abwasserreinigung unterzogen werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Tenside, zu denen auch Polyglykolether gehört, werden auf Grund ihrer oberflächenaktiven Wirkung als Emulgatoren zur Mischung nicht mischbarer Flüssigkeiten oder als Netz- und Dispergierhilfsmittel eingesetzt, u. a. aber auch zur Dichteregulierung von Suspensionen für mikrobiologische Stoffwechselprozesse. Mehrstofflösungen aus Bearbeitungsprozessen mikrobiologischer Produkte liegen daher häufig als tensidstabilisierte Emulsionen vor, deren Trennung geboten, aber sehr aufwendig und nicht zufriedenstellend ist. Bei langwierigen und aufwendigen Untersuchungen und Versuchen wurde überraschend gefunden, daß bei Zugabe nichtionogener Tenside des Typs Polyglykolether eine Phasentrennung eintritt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem in geeigneter Weise unter Verwendung des gefundenen emulsionsbrechenden Mittels die tensidstabilisierte Emulsion zu brechen ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß trennende Kohlenwasserstoff-Wasseremulsion aus Aufarbeitungsprozessen mikrobiologisch erzeugter Produkte mit einer Lösung eines nichtionogenen Tensids des Typs Polyglykolether aus Ethylenoxid-Propylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 1500–2500 kg/kmol versetzt, innigkontaktiert und einem Phasentrenngefäß zugeführt wird. Als besonders wirksam für die emulsionsspaltende Wirkung des Tensids hat sich eine Temperatur im Bereich 310–360 K erwiesen. Für die Spaltung von 1 m³ einer stabilen Emulsion mit einem Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen im Bereich von 10–35 Ma.-% werden mindestens 150 g Tensid benötigt. Dabei enthält die sich abscheidende ölige Phase nur Spuren an Wasser und kann dem Prozeß wieder zugeführt werden. Die entfallende wäßrige Phase enthält nur noch 0,1–0,3 Ma.-% Kohlenwasserstoffe sowie annähernd das gesamte Tensid. Die Kontaktierung der Emulsion mit der Tensidlösung kann in herkömmlichen Mischapparaten, vorzugsweise in statischen Mischern, wie z. B. Mischrohr, Mischdüse im erfindungsgemäß beschriebenen Temperaturbereich vorgenommen werden. Die Abtrennung der entstehenden Phasen erfolgt im natürlichen Schwerfeld bei Beruhigungszeiten von ca. 60 Sekunden. Daher können für die Phasentrennung herkömmliche Schwerkraftabscheider verwendet werden.

Die emulsionsspaltende Wirkung des nichtionogenen Tensids des Typs Polyglykolether kann durch organische oder anorganische Zusätze, die, wie z. B. Ethanol, als Lösungsvermittler oder, wie anorganische Salzverbindungen geringer Konzentration, selbst als Demulgator wirken, gesteigert werden. Besonders geeignet zur Herstellung dieser Tensidlösungen sind deshalb Prozeßwässer aus biologischen Verfahren, die in der Regel oben genannte Substanzen enthalten.

Ausführungsbeispiel

Für den Restlösungsmittelabtrieb einer Miszella 1, die bei Reinigung mikrobiell erzeugter Biomasse anfällt, wird in der Stripkolonne 2 zur Partialdruckreduzierung Stripdampf 3 eingeblasen. Das dabei anfallende Destillat 5 ist eine stabile Emulsion, die im wesentlichen folgende Stoffe enthält:

C ₆ -Kohlenwasserstoffe	15–20 Ma.-%
DK-Kohlenwasserstoffe	6–13 Ma.-%
Siedebereich 513–633 K	
Fettsäuren C ₁₂ –C ₁₈	2–4 Ma.-%
Wasser	70 Ma.-%

Beschriebene Emulsion wird nach dem im Bild 1 dargestellten Verfahren gespalten, das nachfolgend erläutert wird. Das in Stripkolonne 2 anfallende Destillat 5 von ca. 500–1 000 kg/h wird im Kondensatorkühler 6 von ca. 375 K auf ca. 333 K abgekühlt und einer Kontaktierungseinheit zugeführt. Diese besteht vorzugsweise aus einer Mischdüse 7 und einem statischen Mischer 8, kann aber auch aus einer herkömmlichen Mischvorrichtung bestehen.

Der Mischdüse 7 wird gleichzeitig eine wäßrige Tensidlösung 10, die prozeßbedingt als Sumpfprodukt einer Ethanolkolonne 9 anfällt, bezogen in einem Mengenverhältnis von mindestens 0,5 Masseteile Tensidlösung 10 pro 1 Masseteil Destillat 5 bei einer Temperatur von 368–378 K zugeführt. Beschriebene Tensidlösung 10 weist einen Gehalt von mindestens 150 mg/l des beschriebenen Polyglykolethers auf. Nach intensiver Vermischung im statischen Mischer 8, wobei die Temperaturführung zusätzlich über eine Beheizung 15 im Temperaturbereich 323–343 K gesteuert werden kann, wird das Zweiphasengemisch 11 einem herkömmlichen Abscheider 12 zugeführt. Die Auftrennung des dem Abscheider 12 zugeführten Zweiphasengemisches 11 erfolgt im natürlichen Schwerfeld bei einer Mindestverweilzeit von 60 Sekunden.

Die anfallende ölige Phase 13 enthält nahezu das gesamte Spektrum der vormals emulgierten Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren, die dem Prozeß, daher der Miszellaaufarbeitung, direkt zugeführt werden. Die wäßrige Phase 14 mit einem Restkohlenwasserstoffgehalt von weniger als 0,3 Ma.-% und ca. 95% des Polyglykolethers wird ohne Weiterbehandlung der Abwasseraufbereitung zugeführt und kann dort weiterhin emulsionsspaltend genutzt werden.

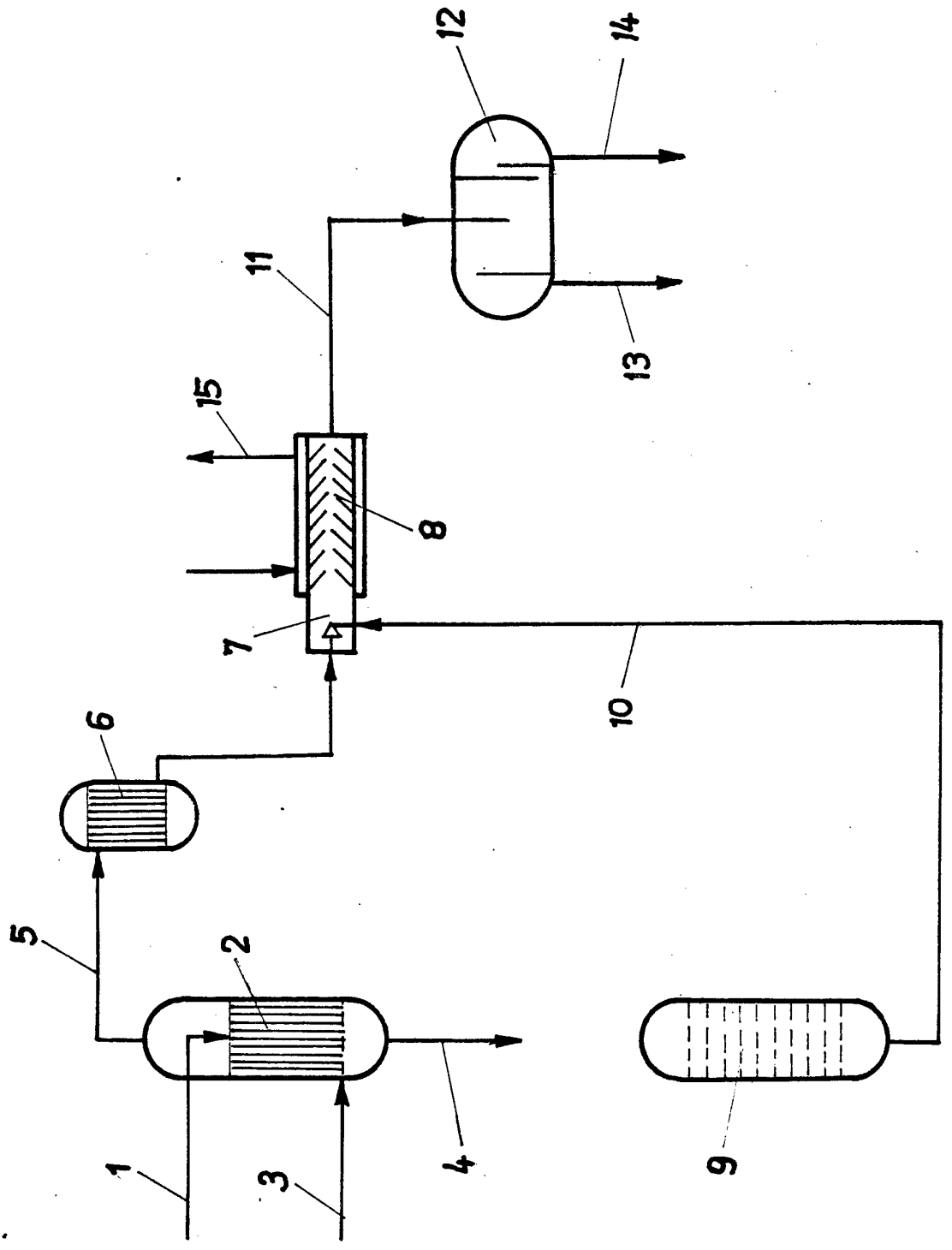


Fig. 1