



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 085 A1**

4(51) C 12 N 1/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 12 N / 321 901 8	(22)	15.11.88	(44)	21.03.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB PCK Schwedt, Direktion F/E, Schwedt (O.), 1330, DD

(72) Keller, Peter, Dipl.-Ing.; Miersch, Friederike; Langner, Jürgen, Dipl.-Chem.; Lippold, Felix, Dipl.-Ing.; Walter, Ulrich, Dipl.-Phys.; Spottke, Lothar, Dipl.-Ing.; Winkler, Monike; Krösche, Sabine, Dipl.-Chem.; Gräf, Rainer; Blechschmidt, Rainer; Loeßer, Stefanie, Dipl.-Ing.; Bauch, Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Aufbereitung und Rückführung von Prozeßwasser der mikrobiologischen Eiweißgewinnung

(55) Aufbereitung, Rückführung, Prozeßwasser, pH-Beeinflussung, Schwerkrafttrennung, Filtration, thermische Behandlung, innige Kontaktierung, Zwischenlagerung, Destillation, Temperatur, Druck

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung und Rückführung von Prozeßwasser, das nach der extraktiven Reinigung von mikrobiologisch erzeugten Produkten anfällt, insbesondere bei der Futterhefeherstellung auf der Basis von Kohlenwasserstoffen. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, daß Prozeßwasser so zu behandeln, daß es frei von Schadstoffen und unerwünschten Inhaltsstoffen ist und direkt in den Fermentationsprozeß zurückgeführt werden kann, ohne daß dadurch der Fermentationsprozeß in irgendeiner Weise negativ beeinträchtigt wird, daß die Produktausbeute an Biomasse erhöht und die Abwasserlast verringert wird. Erfindungsgemäß wird Prozeßwasser im Verhältnis 1:2,5 mit einer apolaren Phase innig kontaktiert, die dabei entstehende wäßrige Phase 4–8 Stunden zwischengelagert, danach einer Destillation bei 373–375 K und atmosphärischem Druck unterzogen und anschließend kontinuierlich in den Fermentationsprozeß in einer Menge von 1 m³/h zurückgeführt.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Aufbereitung und Rückführung von Prozeßwasser, das bei der Reinigung von mikrobiologisch auf der Basis von Kohlenwasserstoffen erzeugten Futterhefen anfällt, mittels pH-Beeinflussung, natürlicher Schwerkrafttrennung, gegebenenfalls Filtration und thermischer Behandlung, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Lösungsmittel, Amine und organische Säuren enthaltende Prozeßwasser im Verhältnis 1:2,5 mit einer Aminosäuren enthaltenden apolaren Phase der extraktiven Reinigung innig kontaktiert, die dabei entstehende wäßrige Phase 4–8 Stunden zwischengelagert, danach einer Destillation bei 373–375 K und atmosphärischem Druck unterzogen und anschließend kontinuierlich in den Fermentationsprozeß in einer Menge von 1 m³/h zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die wäßrige Phase bei einem Feststoffgehalt von 2 Masseanteilen in % vor der Destillation unterzogen wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung und Rückführung von Prozeßwasser, das nach der extraktiven Reinigung von mikrobiologisch erzeugten Produkten anfällt. Sie kann insbesondere bei der Futterhefeherstellung auf der Basis von Kohlenwasserstoffen angewendet werden, und gehört in das Gebiet der technischen Mikrobiologie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Bewertung von Verfahren der stoffumwandelnden Industrie gewinnt aus ökonomischen und umweltschutztechnischen Gründen die Frage nach abproduktarmen Technologien und damit der Herstellung von geschlossenen Stoffkreisläufen zunehmend an Bedeutung. Bei der Rückführung von Prozeßwässern in biotechnologischen Verfahren, wie z. B. der mikrobiellen Erzeugung von Futtermittel, gestaltet sich dieser Prozeß sehr kompliziert. Bei einem Wiedereinsatz derartiger Wässer in die Fermentationsstufe besteht in hohem Maße die Möglichkeit, daß diese Medien auf Grund ihrer Inhaltsstoffe und Eigenschaften als Einflußgröße in positivem oder negativem Sinn auf den Fermentationsprozeß wirken können. Prozeßgrößen wie Produktivität, Umsatz, Produktqualität oder spezifische Verbrauchskennziffern können durch die Wirkung dieser Stoffströme verändert werden.

Nach dem Stand der Technik sehen bekannte Lösungen, wie sie z. B. im DD-WP 241 086 AI und DD-WP 160 231 dargestellt sind vor, Prozeßwässer aus den Stufen der mechanischen Aufkonzentrierung der Hefesuspension, wie sie beispielsweise bei der Erzeugung von SCP-Produkten anfallen, teilweise oder vollständig in den Fermentationsprozeß zurückzuführen. Ebenso ist im DD-WP 1 18 120 ein Verfahren beschrieben, bei dem die nach der Fermentation abgetrennte eingedickte Biomasse mit Alkohol, genannt sind Ethanol und Methanol, zur Wasserentfernung gewaschen wird, und dieses alkoholbeladene Wasser dem Fermentor zugeführt wird.

Bei diesem Verfahren ist allerdings zu bemerken, daß es sich hierbei um keine extraktive Reinigung der Biomasse von Kohlenwasserstoffen handelt und der in der Fermentation eingesetzte Alkohol, nach einer Verdünnung auf 10–20 Ma.-%, als einzige Kohlenstoffquelle für den Fermentationsprozeß dient.

Bei bestimmten Verfahren der mikrobiologischen Erzeugung von Futtermittel macht es sich aber erforderlich, das im Fermentor erzeugte Produkt extraktiv zu reinigen. So sind nach dem DD-WP 149 080 und DD-WP 149 081 Verfahren bekannt, bei denen die in bekannter Weise hergestellte Biomasse extraktiv mit einem Kohlenwasserstoff-Alkohol-Wasser-Gemisch gereinigt wird, danach durch Wasserzugabe eine wäßrige Phase mit Ethanol bzw. Methanol, Natriumsalzen und lipophilen Anteilen entsteht, die einem zweiten Fermentor zur Produktion von SCP zugeführt wird. Voraussetzung ist jedoch, daß der eingesetzte Mikroorganismenstamm den Alkohol als Substrat benötigt und dementsprechend für die Erzeugung von Biomasse verarbeitet.

Bei Anwendung eines Verfahrens, bei dem es sich erforderlich macht, die erzeugte Biomasse extraktiv zu reinigen, ist es aus ökonomischen Gründen danach notwendig das verunreinigte Lösungsmittel selektiv zurückzugewinnen. Bekannte Lösungen, wie sie z. B. im DD-WP 142 658 dargestellt sind, gehen davon aus, daß eine derartige Subereitung in einer Destillations- bzw. Verdampferanlage erfolgt.

Neben dem regenerierten Lösungsmittel fallen dabei im weiteren ein stofflich hochwertiger Biolipidextrakt und eine wäßrige Phase an.

Die Erzeugung dieser wäßrigen Phase kann sowohl direkt bei der Regenerierung des Lösungsmittels als auch indirekt durch Behandlung von tensidstabilisierten Kohlenwasserstoff-Wasser-Emulsionen, wie sie z. B. im DD-WP 232 831 AI dargestellt sind, erfolgen.

Diese wäßrigen Phasen enthalten neben Spuren von Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol und Hexan eine Vielzahl von biologischen Inhaltsstoffen, die durch die vorgeschalteten biologischen Prozeßstufen bedingt sind.

Bei diesen Inhaltsstoffen handelt es sich im wesentlichen um oberflächenaktive Substanzen und Feststoff, der oftmals in Form von Hefebuchstücken in den aufzubereitenden Phasen enthalten ist, aber auch um organische Verbindungen, wie beispielsweise Amine oder organische Säuren, welche bei der Kontaktierung des biologischen Materials mit dem Lösungsmittel und dem sich anschließenden Stoffaustausch gebildet werden.

Da einige dieser Verbindungen, insbesondere Amine und die Palette organischer Säuren bekanntermaßen störend auf den Fermentationsprozeß wirken, ist es nicht möglich, diese Prozeßwässer dort wieder einzusetzen. Nach bekannten Verfahren werden sie also nach der destillativen Aufarbeitung, in der das Lösungsmittel rückgewonnen wird, aus dem Prozeß ausgeschleust und einer Anlage zur Abwasserreinigung zugeführt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die nach der extraktiven Reinigung von Biomasse entstehende lösungsmittelhaltige wäßrige Phase so zu behandeln, daß diese frei von Schadstoffen und unerwünschten Inhaltsstoffen ist und direkt in den Fermentationsprozeß zurückgeführt werden kann, ohne daß dadurch der Fermentationsprozeß in irgendeiner Weise negativ beeinträchtigt wird, daß die Produktausbeute an Biomasse erhöht und die Abwasserbelastung verringert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Prozeßwasser, wie es nach der extraktiven Reinigung von mikrobiell erzeugten Produkten anfällt, enthält neben Lösungsmittelanteilen unter anderem Amine und organische Säuren, welche sich im Falle der Rückführung zum Fermentationsprozeß negativ auf das Wachstum und die Eigenschaften der zu züchtenden Kultur auswirken. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem das anfallende Prozeßwasser derartig behandelt wird, daß es ohne einen schädigenden Einfluß zu bewirken direkt in den Fermentationsprozeß zurück geführt werden kann. Bei durchgeführten Untersuchungen wurde gefunden, daß durch Anhebung des pH-Wertes von kleiner 5 auf einen Bereich von 5,5–8 infolge des Zusatzes von mineralischen Basen, wie z. B. Kaliumhydroxid oder Ammoniakwasser oder durch die Wirkung der amphoter reagierenden Aminosäuren als wesentlicher Bestandteil der Futterhefe selbst und die nachfolgende thermische Behandlung des Prozeßwassers diese genannten Verbindungen beseitigt werden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die zu behandelnde wäßrige Phase mit der bei der extraktiven Reinigung des biologischen Materials anfallenden apolaren Phase, welche auch Anteile an mikrobiologischem Produkt, und somit Aminosäuren enthält, im Verhältnis 1:2,5 innig kontaktiert und in einem konventionellen Phasentrennbehälter durch natürliche Schwerkraft voneinander getrennt werden. Der Feststoff als biologische Substanz geht dabei zum überwiegenden Teil in die wäßrige Phase über. Die wäßrige Phase wird anschließend 4–8 Stunden zwischengelagert. In Abhängigkeit vom Biomassegehalt der apolaren Phase hat sich nunmehr der pH-Wert der wäßrigen Phase auf ein Niveau von 5,5–8 eingestellt. Bei einem Feststoffgehalt 2 Massenanteile in % erfolgt eine Filtration. Durch atmosphärische Destillation in Glockenboden- und/oder Perforationskontaktbodenkolonnen werden anschließend die enthaltenen Lösungsmittelkomponenten, wie beispielsweise Ethanol und Hexan, aber auch die noch enthaltenen basischen Stickstoffverbindungen nahezu vollständig entfernt. Das dabei als Sumpfprodukt anfallende Prozeßwasser, welches jetzt frei von produktionsschädigenden Bestandteilen ist, kann jetzt auf direktem Wege dem Fermentationsprozeß in einer Menge von 1 m³/h zugeführt werden. Beim Einsatz dieses Prozeßwassers zeigte es sich, daß bei ansonsten gleichen Fermentationsbedingungen und einem Anteil von 1 % dieses Prozeßwassers am Gesamtwassereinsatz der spezifische Sauerstoffverbrauch von 2,8–3,0 kg O₂ pro kg Biomasse auf 2,4–2,6 kg O₂ gesenkt werden konnte. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch die Aufnahme des in der apolaren Phase enthaltenen Feststoffs in die wäßrige Phase der bei der Regenerierung des apolaren Lösungsmittels gewonnene Biolipidextrakt über einen geringeren Anteil an Feststoff und damit über höhere Gebrauchseigenschaften verfügt.

Ausführungsbeispiel

In Drehscheibenextraktoren wird Trockenfutterhefe, die auf der Basis einer Erdöldestillatfraktion des Siedebereiches 513–633 K gezüchtet, nach Abdekantation der Kulturflüssigkeit und Abtrennung der nichtutilisierten Kohlenwasserstoffe in einer mehrstufigen Separation und nachfolgender Sprühtrocknung erhalten worden ist, mit einem Extraktionsmittelgemisch, bestehend aus den Komponenten Hexan, Ethanol und Wasser bei einer Temperatur von 308–313 K extrahiert. Die extraktbeladene apolare Phase 1, die nach der Filtration noch 1 g Feststoff/kg enthält, wird, wie auch die in der gesamten Extraktion anfallende wäßrige Phase 2 in einen konventionellen Phasentrennbehälter 3 gefördert. Die beiden Stoffströme werden im Verhältnis von 10 m³ (apolare Phase) zu 4 m³ (wäßrige Phase) zusammengeführt. Nachdem beide Phasen innig kontaktiert wurden, scheidet sich auf Grund des Dichteunterschiedes eine obere (leichte) Phase 4 ab, die nahezu das gesamte apolare Lösungsmittel, sowie 3–4 g Wasser/kg und 0,1 g Feststoff/kg enthält. Diese leichte Phase wird nun ohne weitere Behandlung direkt einer mehrstufigen Lösungsmittelregenerierung zur Rückgewinnung des Hexans zugeführt. Die wäßrige Phase, die sich in der Mittelkammer nach unten absetzt, verfügt über einen pH-Wert von 4–4,5, 1–1,2 g basische Stickstoffverbindungen/kg, 3 g Hexan/kg sowie den gesamten in den Phasentrennbehälter eingetragenen Feststoff. Die wäßrige Phase verbleibt nunmehr über etwa 4 Stunden im Phasentrennbehälter. Danach fließt sie als Strom 5 in eine Filterstation 6. Der gesamte Feststoff 7 wird hier abgetrennt und in das System zurückgeführt. Die abgetrennte und jetzt feststofffreie wäßrige Phase 8, die einen pH-Wert von 5,5–7 aufweist und noch 0,2–0,3 g/kg basische Stickstoffverbindungen enthält, wird einer Glockenbodenkolonne zugeführt. Diese Glockenbodenkolonne ist zusätzlich mit einem Fallfilmverdampfer mit Zwangsumlauf sowie direkter und indirekter Wärmezufuhr ausgerüstet. Unter atmosphärischem Druck wird die wäßrige Phase hier auf einen Temperaturbereich von 373–375 K erhitzt.

Dabei werden die enthaltenen Lösungsmittelkomponenten sowie die basischen Stickstoffverbindungen nahezu vollständig aus dem Prozeßwasser entfernt.

Das am Sumpf anfallende Prozeßwasser 1 verfügt nunmehr über folgende Zusammensetzung:

Lösungsmittel	1 g/kg
Kohlenhydrate	250–300 mg/l
Fettsäuren C ₁₂ –C ₁₈	1 g/kg
Proteine	1 000–1 500
Tensidgehalt	2 000–2 500 mg/l
basische Stickstoffverbindungen	nicht nachweisbar
Feststoff (best. als HTS)	2–4 g/kg

Die Abwasserbelastung bestimmt als chemischer Sauerstoffverbrauch (CSV), beträgt 30–35 g O₂ pro Liter.

Ein Kubikmeter pro Stunde dieses Prozeßwassers wird nun kontinuierlich und direkt in den laufenden Fermentationsprozeß, bei gleichzeitiger Reduzierung des Trinkwassereinsatzes von 20 auf 19 m³/h eingesetzt, und der Prozeß wird ohne Änderung weiterer Parameter betrieben.

Nachfolgend sind vergleichsweise der Ausstoß und der spezifische Sauerstoffverbrauch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, den Kennwerten ohne Rückführung des Prozeßwassers und der Rückführung des Prozeßwassers ohne die erfindungsgemäße Behandlung gegenübergestellt.

	Ausstoß (t HTS/h)	spez. O ₂ -Verbrauch (kg/kg HTS)
Erfindungsgemäßes Verfahren	2,84	2,56
Stand der Technik	2,71	2,74
Prozeßwasser unbehandelt	2,62	2,80

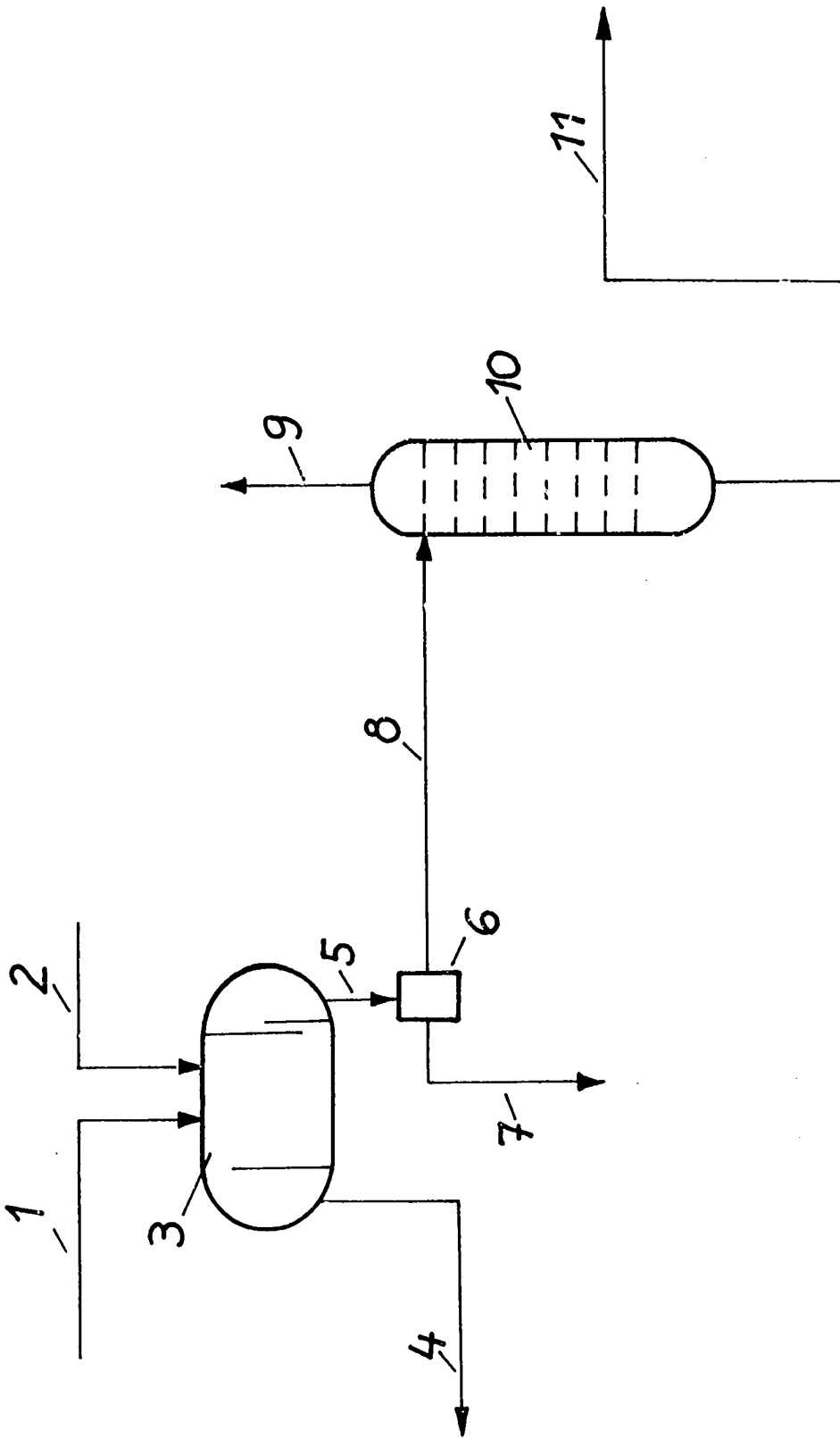


Fig. 1