



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199594

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C-008-1/40

oprava

COLF 11/14

(22) Přihlášeno 21 07 75
(21) (PV 5134-75)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 07 74
(742703) Norsko
(40) Zveřejněno 31 10 79
(45) Vydáno 15 07 83

(72)

Autor vynálezu

NETILI PER OSCAR, ASKER (Norsko)

(73)

Majitel patentu

A/S APOTHEKERNES LABORATORIUM FOR SPECIALPRAEPARATER,
OSLO (Norsko)

(54) Způsob odstraňování a regenerace aniontových organických srážecích prostředků

1

Vynález se týká odstraňování a regenerace aniontových organických srážecích prostředků, jako jsou ligninsulfonany, sulfátové alkoholy a aromatické sulfonáty z vysráženého vodného kalu, obsahujícího proteiny za současného zahušťování kalu.

Je dobře známo, že mnoho látek se může použít jako srážecí prostředky v průmyslovém měřítku pro odstraňování proteinů z odpadních toků, jako je průmyslová voda. Základní skupinou srážecích prostředků, které se používají, jsou zejména ligninsulfonové kyseliny a jejich deriváty. Mnoho zařízení založených na použití ligninsulfonových kyselin bylo postaveno v mnoha zemích a tato zařízení se používají k čištění průmyslových odpadů při regeneraci podstatného množství proteinů, viz US patent č. 3 390 999.

Jiné organické látky, které byly použity jako srážecí prostředky, jsou organické sulfonáty, jako jsou aryl, nebo arylalkylsulfonové kyseliny, jak je popsáno v kanadském patentu č. 882 398 a organické sírany, jako jsou estery kyseliny sírové a monovalentních a polyvalentních alkoholů, jako jsou laurylsulfát, glyceryltrisulfát a sulfátované hexavalentní uhlohydráty, o nichž je zmínka v norském patentu č. 117 339 a kanadském patentu č. 887 899.

Většina z těchto organických sulfonových

2

kyselin a síranů má velmi dobrý čistící účinek, ale jejich použití pro čištění vody v průmyslovém měřítku vadí relativně vysoké ceny za chemikálie.

Je dále známo, že proteiny sražené pomocí uvedených prostředků mohou být použity jako krmivo. Bylo by ovšem výhodné, kdyby bylo možné snížit obsah uvedených srážecích prostředků. Snížení množství srážecích prostředků ve sraženině by bylo možné současně zvýšit obsah proteinů, a tak obchodní hodnotu materiálů jako krmiva.

U známých způsobů pro srážení proteinů, zejména z průmyslových odpadů, se sraženina odděluje od vodné fáze určitou mechanickou metodou, například flotací, která poskytuje kal obsahující mezi 5 až 15 % pevných látek.

Tento kal musí být často dále koncentrován před finální úpravou. Zkoncentrování může být provedeno filtrací nebo odstředěním po předběžné úpravě, například zahřátím a/nebo přidáním vápníku dosud známým způsobem, například jak je popsáno v norské přihlášce vynálezu č. 903/72. Zjistilo se, že to je poměrně účinný způsob koncentrace, ale větší část srážecích chemikálií zůstává v kalové fázi, zatímco nepřiměřeně velké množství proteinů prochází do vodné fáze.

Nevýhody známých způsobů odstraňuje nebo alespoň značně zmenšuje způsob odstraňování a regenerace aniontových organických srážecích prostředků, jako jsou ligninsulfonáty, sulfátované alkoholy a aromatické sulfonáty z vysráženého vodného kalu obsahujícího proteiny, přičemž kal se současně zahušťuje, jehož podstata spočívá v tom, že se ke kalu přidá alespoň jedna sloučenina kovu alkalické zeminy v množství dostatečném k vázání proteinů, jestliže je pak pH ještě stále pod hodnotou 6,5, přidá se zásada, a to hydroxid kovu alkalické zeminy nebo hydroxid alkalického kovu k úpravě pH na hodnotu vyšší než 6,5, načež se kal za přívodu páry při míchání zahřívá alespoň na 60 °C a přitom oddělená vodná fáze obsahující srážecí prostředek se odstraní a je znovu použitelná k vysrážení proteinů.

Jestliže hydroxid kovu alkalické zeminy, například $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se použije samotný před zahřátím proteinového kalu, menší část srážecího prostředku se rozpustí a v důsledku toho se regeneruje méně srážecího prostředku, pravděpodobně proto, že vápenaté soli uvedeného srážecího prostředku jsou méně rozpustné. Jednou výhodou samotného vápníku ovšem je, že koagulovaný materiál má tužší konzistenci a lépe se odděluje, to je například se lehčeji filtruje.

Při použití soli kovu alkalické zeminy v dostatečném množství pro vytvoření proteinátu kovu alkalické zeminy a alkalického hydroxidu, postačující pro neutralizaci, srážecí prostředek se rozpustí jako alkalická sůl, která je vysoce rozpustná, a tak je možné regenerovat srážecí prostředek téměř kvantitativně.

Na přiložených výkresech jsou graficky zpracovány výsledky z následujících příkladů provedení.

V obr. 1 jsou zachyceny výsledky z příkladů I a II. Na ose souřadné jsou uvedeny

ml centrifugátu a na pořadnici CHSK v dekantátu v mg O_2/l ,

v obr. 2 jsou také zachyceny výsledky z příkladů 1 a 2. Na souřadné ose je uveden obsah přidaného lignosulfonátu v mg/l a na ose pořadné CHSK v dekantátu v mg O_2/l ,

v obr. 3 jsou zachyceny výsledky z příkladu III. Na osách jsou vyneseny veličiny jako v obr. 2,

v obr. 4 jsou zachyceny výsledky z příkladu III. Na ose souřadné jsou uvedeny hodnoty pH během koagulace. Na ose pořadné CHSK v dekantátu v mg O_2/l a

v obr. 5 jsou zachyceny výsledky z příkladu V. Veličiny na osách jako v obr. 1.

Předmět vynálezu je dále podrobněji vysvětlen na základě příkladů provedení.

Příklad I

Kal použitý pro zkoušku byl lignoproteinový kal oddělený srážením proteinů v jatečních odpadech s 14,5 % pevných látek.

Kal měl pH 4,1 a vápník byl přidán pro zvýšení pH na 8,0. Kal se pak zahřál na teplotu 95 °C, při níž kal zkoaguloval. Po vhodné přestávce a reakční době, se provedlo odstředění a centrifugát se pak použil jako srážecí činidlo pro proteinový roztok, pro který bylo známo optimální dávkování čisté lignosulfonové kyseliny. Určité množství centrifugátu bylo přidáno k proteinovému roztoku spolu s proměnnými množstvími lignosulfonové kyseliny. Proteinová látka v roztoku byla sražena a organická látka byla proměněna ve výsledném dekantátu stanovením CHSK.

Jateční kaly téže kvality, jaká byla použita pro srážení lignoproteinového kalu při zkoušení, byly použity jako proteinový roztok pro regenerační zkoušku.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

TABULKA pro příklad I

Dávkování pro 500 ml proteinového roztoku lignosulfonát kyselina sírová centrifugát			CHSK v dekantátu mg O_2/l	% CHSK redukce	Křivka
mg/l	mg/l	ml			
0	0	0	4690	0	
0	600	0	3886	17,14	
0	600	5	1259	73,15	
50	600	5	1178	74,89	
100	600	5	1189	74,64	1
150	600	5	1239	73,59	
200	600	5	1276	72,79	
250	600	5	1300	72,29	
0	600	0	3886	17,14	
0	700	5	1259	73,15	2
0	700	10	1341	71,41	
0	700	15	1706	63,64	
250	600	0	1036	77,91	
300	600	0	1016	78,34	
350	600	0	1022	78,20	3
400	600	0	1075	77,07	

Tabulka a křivky jasně ukazují, že centrifugát obsahuje značné množství regenerovaného srážecího prostředku. Srážení proteinového roztoku samotným centrifugátem dává nejlepší výsledky, když se přidá 5 ml centrifugátu k 500 ml proteinového roztoku. V tomto případě CHSK redukce je 73,5 % oproti 17,14 %, když se přidá jen kyselina sírová.

Křivka 2 ukazuje, že optimální množství centrifugátu pro srážení proteinového roztoku by mělo být asi 8 ml na 500 ml, čímž se získá CHSK hodnota v dekantátu asi 1,190 mg O₂/l, což odpovídá CHSK redukci asi 74,6 %.

V porovnání s tímto, s extrapolovanou částí křivky 3, by mělo být možné nastavit množství regenerovaného srážecího prostředku odpovídající dávkování asi 175 mg/l nebo asi 87 mg/500 ml. To znamená, že koncentrace srážecího prostředku v centrifugátu by měla být přibližně 87/8 mg/l nebo přibližně 10 g/l.

Křivka 1 ukazuje, že optimální dávka lignosulfonátu při přidání 5 ml centrifugátu na 500 ml je asi 70 mg/l.

Když se přidá více lignosulfonátu, srážení proteinového roztoku bude méně efektivní vlivem předávkování. Tento předávkovací účinek je jasně viditelný na křivce 3, která ukazuje 300 mg/l jako optimální dávku lignosulfonátu. Protože CHSK redukce se nezvýší přidáním více než asi 70 mg/l lignosulfonátu při přidávku k 5 ml centrifugátu (viz křivka 1), může se spočítat, že regenerovaný srážecí prostředek v centrifugátu odpovídá dávce asi

$300 - 70 = 230 \text{ mg/l}$
nebo přibližně 115 mg/na 500 ml.

TABULKA pro příklad II

Dávkování pro 500 ml proteinového roztoku			CHSK v dekantátu mg O ₂ /l	% CHSK redukce	Křivka
lignosulfonát mg/l	kyselina sírová mg/l	centrifugát ml			
0	0	0	4690	0	
0	600	0	3886	17,14	
0	700	5	1126	75,99	
50	700	5	1084	76,88	
100	700	5	1117	76,18	
150	700	5	1148	75,52	4
200	700	5	1173	74,98	
250	700	5	1210	74,20	
0	700	5	1126	75,99	
0	700	10	1146	75,56	5
0	700	15	1312	72,02	

To je dále znázorněno při porovnání výsledků ze srážení proteinů při zkouškách samotným centrifugátem.

Křivka 5 (příklad II) leží jasně pod křivkou 2 (příklad I), což ukazuje, že specifická CHSK redukce je lepší u centrifugátu z příkladu II. Dále křivka 5 stoupá méně než křivka 2, když množství centrifugátu překročí optimální dávku, což znamená, že poměr látek bez srážecích vlastností pro pro-

Za tohoto předpokladu přidáný centrifugát obsahuje 115/5 mg/ml nebo přibližně 20 g/l.

Příklad II

Určité množství chloridu vápenatého se přidalo k témuž kalu, jak je uvedeno v příkladu I, načež následovalo nastavení pH na 8 pomocí hydroxidu sodného. Kal se pak zahřál na 95 °C, kdy nastala koagulace, a po vhodné přestávce a reakční době při této teplotě byl vzorek podroben odstředění.

Centrifugát se analyzoval a použil se jako zdroj lignosulfonátu přidáním určitého množství k proteinovému roztoku a načež se přidají rozdílná množství lignosulfonové kyseliny. Neočekávaně se ukázalo, že lepšího srážení proteinů se dosáhlo použitím tohoto centrifugátu jako srážecího prostředku, takže výsledná vodná fáze byla jasná a čistá. Vodná fáze vzorky byla analyzována na CHSK pro zjištění regenerace srážecího prostředku na proteiny.

Výsledky zkoušky jsou uvedeny v následující tabulce.

Výsledky z příkladu II mohou být nejlépe porovnány s výsledky z příkladu I při porovnání křivky 4 (příklad II) s křivkou 1 (příklad I) a křivky 5 (příklad II) s křivkou 2 (příklad I).

Ve vztahu ke křivce 1 křivka 4 ukazuje, že v příkladu II se získá lepší CHSK redukce než v příkladu I a že optimální dávkování je poněkud nižší než v příkladu I. To znamená, že centrifugát vytvořený při koagulaci CaCl₂ a NaOH obsahuje více srážecího prostředku než v příkladu I.

teiny je menší v centrifugátu z příkladu II než v centrifugátu z příkladu I.

Příklad III

Různá množství vápníku byla přidána ke třem vzorkům téhož kalu, který byl použit v příkladech I a II pro získání příslušných pH hodnot 7,8 a 9 před koagulací při 95 °C. Odstředění bylo provedeno jako v příkladu

I a centrifugáty byly zkoušeny jak je popsáno v příkladech I a II.

Výsledky zkoušky jsou uvedeny v následující tabulce.

TABULKA pro příklad III

pH při koagulaci	Dávkování pro 500 ml roztoku kyseliny	proteínového centrifugát ml	CHSK v dekantátu mg O ₂ /l	% CHSK redukce	Křivka č.
	lignosulfonát mg/l	sírová mg/l			
7	0	700	5	1372	70,74
8	0	700	5	1259	73,16
9	0	700	5	1168	75,09
7	50	700	5	1265	73,02
8	50	700	5	1178	74,88
9	50	700	5	1143	75,62
7	100	700	5	1225	73,88
8	100	700	5	1189	74,64
9	100	700	5	1202	74,37

Porovnání výsledků stejným způsobem jako v příkladech I a II dává stanovení závislosti na významu pH pro koagulaci sráženého proteinového materiálu.

Křivka 6, která znázorňuje proteinovou srážecí zkoušku se samotným centrifugátem, ukazuje zřetelné zlepšení ve srážecím účinku pro centrifugát z koagulace při růstu pH. Křivky 7 a 8 s příslušnými 50 a 100 mg/l dodatečného dávkování ligninsulfonátu ukazují, že dodatečné dávkování 50 mg/l k 5 ml centrifugátu zvýší CHSK redukci v porovnání se samotným centrifugátem, ale že je velmi malý vzrůst pro centrifugát z koagulace při pH 9. Na druhé straně, u přídavného dávkování 100 mg/l je CHSK redukce získaná u centrifugátu z koagulace při pH 9, horší. Křivka 9 to zobrazuje, přičemž jasně ukazuje, že optimální dodatečné ligninsulfonátové dávkování v přídavku k 5 ml centrifugátu je asi 50 mg/l.

Jestliže se tento výsledek vyhodnotí stejným způsobem jako v příkladu I, lze předpokládat, že množství regenerovaného srážecího prostředku v centrifugátu z koagulace při pH 9 odpovídá dávkování

$$300 - 50 = 250 \text{ mg/},$$

nebo že koncentrace srážecího činidla v přidaném centrifugátu je 125/5 mg/l nebo 25 g/l, což je o 25 % více, než koncentrace v odpovídajícím centrifugátu z koagulace při pH 8 (příklad I).

Příklad IV

4 vzorky, každý po 100 g téhož lignoproteinového kalu jako v příkladech I, II a III, byly koagulovány při 95 °C po přidání CaCl₂ a NaOH k dvěma vzorkům a Ca(OH)₂ samotného k dvěma vzorkům, čímž se pH nastavilo na 9.

Dehydratace vzorků byla provedena dvěma různými způsoby tak, že jeden vzorek upravený CaCl₂ a NaOH a jeden vzorek upravený samotným Ca(OH)₂ byly podrobeny odstředění jako v předcházejících případech, zatímco zbývající dva vzorky s různou úpravou byly zfiltrány filtrem ze skleněných vláken Whatmanu GF/C a promyty dvakrát 500 ml vody. Množství centrifugátu a filtrátu byla proměřena a koncentrace srážecího prostředku byly určeny proteinovou srážecí zkouškou, jako v předešlých případech.

Výsledky

Úprava	Způsob dehydratace	Množství vodné fáze ml	Výtěžek srážecího prostředku koncentrace mg/ml	regenerováno mg	Výtěžek %
CaCl ₂ + NaOH	odstředění	58	35	2030	66,6
CaCl ₂ + NaOH	filtrace	121	20	2420	79,5
Ca(OH) ₂	odstředění	72	25	1800	59,1
Ca(OH) ₂	filtrace	150	15	2250	73,9

Dále byly zkoušeny filtrační rychlosti a objemový výtěžek při použití chladné (15 °C) a teplé (65 °C) vody pro omývání koagulovaného materiálu. Další zkoušky byly prováděny přidáním chladné vody (15 °C) po koagulaci a mícháním pro ochlazení materiálu před oddělováním. Tyto přídavné zkoušky ukázaly, jak se očekávalo, že filt-

rační rychlost a objemový výtěžek jsou největší, když se použije teplá voda pro promytí koagulovaného materiálu, ale při přidání chladné vody a míchání před oddělením se dosáhne větší filtrační rychlosti a objemového výtěžku pro vodnou fázi. Chlazení materiálu na asi 50 °C před oddělováním se tudíž stává výhodným.

Objemové výtěžky pro odstředování a filtraci ukazují, že oddělitelnost je nejlepší pro kal upravený Ca(OH)_2 samotným, zatímco výtěžek srážecího prostředku ukazuje, že úprava CaCl_2 a NaOH před koagulací dává nejlepší regeneraci srážecího činidla z proteinového materiálu.

Podle spotřeby ligninsulfonátu pro vytváření kalu a podle zbytkové analýzy ligninsulfonátu ve zpracovaných odpadech lignoproteinový kal obsahující 14,5 % pevných látek, obsahuje v pevných látkách 21 % ligninsulfonátu, který je ekvivalentní

$$14,5 \cdot 0,21 = 3,045 \text{ mg}$$

ligninsulfonátu ve 100 g kalu. Jak ukazuje tabulka, pro koagulovaný kal upravený $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$ nebo Ca(OH)_2 samotný, výtěžek regenerovaného srážecího činidla se promýváním může zvýšit z příslušných 66,6 procenta na 79,5 % a z 59,1 % na 73,9 % při promývání vodou.

Příklad V

K vyzkoušení možnosti odstraňování jiných srážecích prostředků ze sráženého proteinového materiálu byly vytvořeny různé druhy proteinového kalu srážením odpadů obsahujících proteiny za použití následujících srážecích prostředků:

Srážecí prostředek	Dávkování centrifugátu pro 500 ml ml	CHSK v dekantátu mg O_2/l	% CHSK redukce	Křivka
laurylsulfát	5	1426	68,9	10
	10	1172	74,5	
	15	1542	66,4	
glyceryltrisulfát	5	2380	48,1	11
	10	1438	68,7	
	15	1567	65,8	
dodesylbenzen sulfonová kyselina	5	2135	53,5	12
	10	1529	66,7	
	15	1813	34,0	
síran hlinitý	5	3220	29,8	13
	10	3072	33,0	
	15	3030	34,0	

Porovnání s výsledky z příkladu I, křivka 2, je zřejmé, že srážecí prostředek se odstraňuje ze sráženého proteinového materiálu stejným způsobem. Pro organické sulfonáty a sírany, je stupeň regenerace porovnatelný, zatímco je podstatně nižší pro síran hlinitý.

laurylsulfát,
glyceryltrisulfát,
dodesylbenzensulfonová kyselina a
síran hlinitý.

Byly použity tytéž jateční odpady s CHSK 4590 mg O_2/l , jako pro přípravu lignoproteinového kalu ve čtyřech předcházejících případech. Paralelní zkoušky byly provedeny s odpady z rozkladných pro jateční odpad (výroba kostní moučky a technických tuků) a s krví zředěnou vodou ze zabíjení vepřů.

Oddělený kal byl přiveden na pH 9 přidáním Ca(OH)_2 , koagulován při 95 °C a bylo provedeno odstředění. Centrifugáty z různých druhů kalu byly podrobeny stejným srážecím zkouškám jako v předchozích případech, přičemž se použije 5, 10 a 15 ml jako srážecího prostředku pro tytéž jateční odpady, jak je popsáno v předcházejících případech. Kyselina sírová byla přidána k získání pH = 3 pro všechna srážení s výjimkou srážení centrifugátu z kalu získaného síranem hlinitým, pro který bylo nastaveno pH 6. Dekantáty z proteinových srážecích zkoušek byly charakterizovány při stanovení CHSK, což sloužilo pro výpočet regenerovaného množství srážecího činidla.

Nicméně je zřejmé, že způsob, jak se nárokují, je obecně aplikovatelný pro odstraňování srážecích činidel ze sráženého proteinového materiálu v takové formě, že může být znovu použit.

PREDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování a regenerace aniontových organických srážecích prostředků, jako jsou ligninsulfonáty, sulfátované alkoholy a aromatické sulfonáty z vysráženého vodného kalu obsahujícího proteiny, přičemž kal se současně zahušťuje, vyznačený tím, že se ke kalu přidá alespoň jedna sloučenina kovu alkalické zeminy v množství dostatečném k vázání proteinů, jestliže je pak pH ještě stále pod hodnotou 6,5, přidá se zásada, a to hydroxid kovu alkalické zeminy nebo hydroxid alkalického kovu k úpravě pH na hodnotu vyšší než 6,5, načež se kal za přívodu páry při míchání zahřívá alespoň na 60 °C a přitom oddělená vodná fáze obsahující srážecí prostředek se odstraní a je znovu použitelná k vysrážení proteinů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že oddělená vodná fáze se odstraní vytěsněním vodou na filtru nebo odstředěním v uzpůsobené odstředivce.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že se jako sloučeniny kovu alkalické

zeminy použije soli kovu alkalické zeminy, zejména chloridu vápenatého, a jako zásady se použije hydroxidu alkalického kovu, zejména hydroxidu sodného.

4. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že se jako sloučeniny kovu alkalické zeminy a jako zásady použije hydroxidu kovu alkalické zeminy, zejména hydroxidu vápenatého.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se zásadou upraví pH na hodnotu v rozmezí 7,5 až 9.

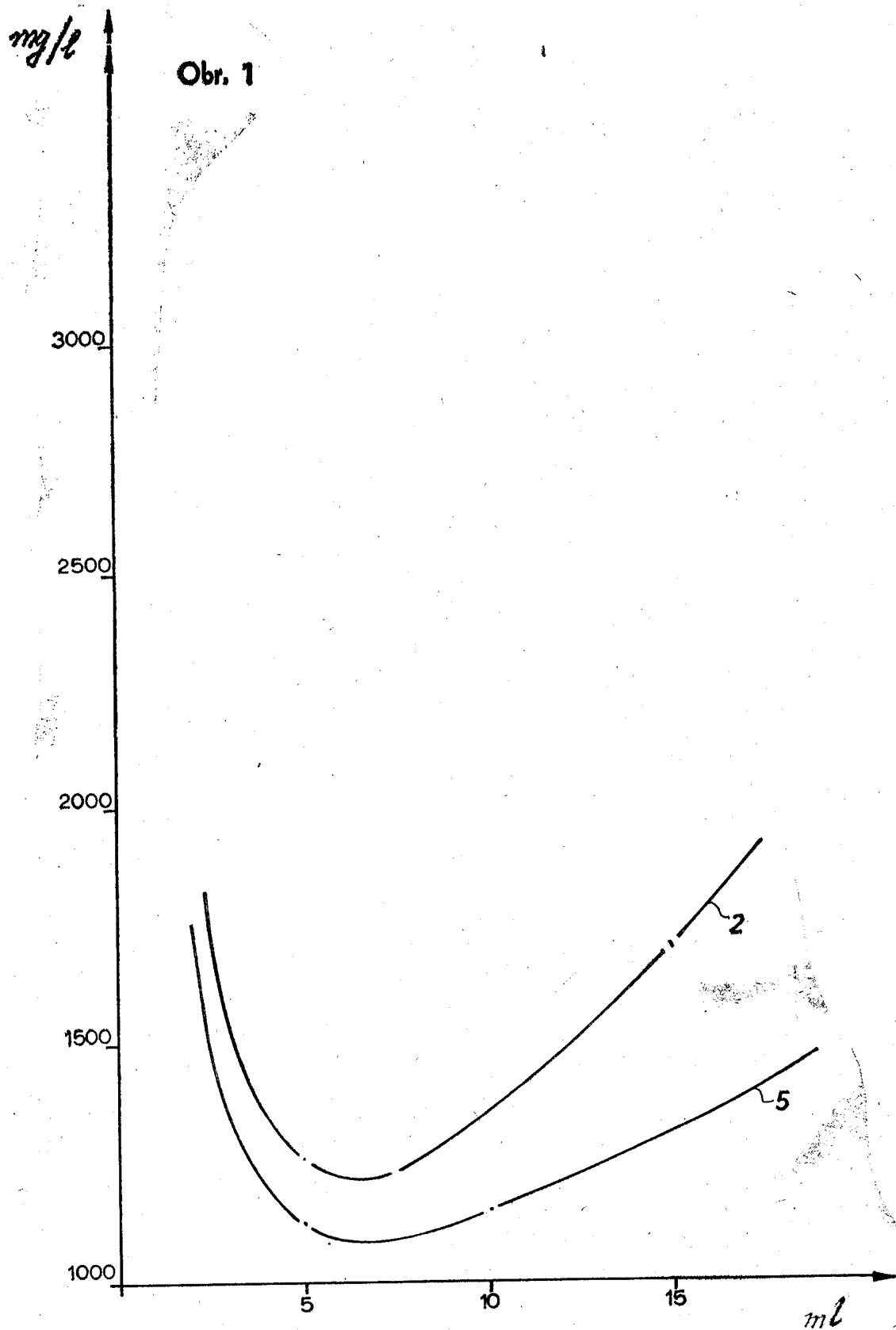
6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že oddělená vodní fáze obsahující srážecí prostředek se vytěsní teplou vodou při promývání koagulovaného kalu.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se kal zahřívá přehřátou vodní párou alespoň po dobu 2 minut.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že oddělená vodná fáze obsahující srážecí prostředek, se vytěsní s vodou odstředěním, zejména za chlazení.

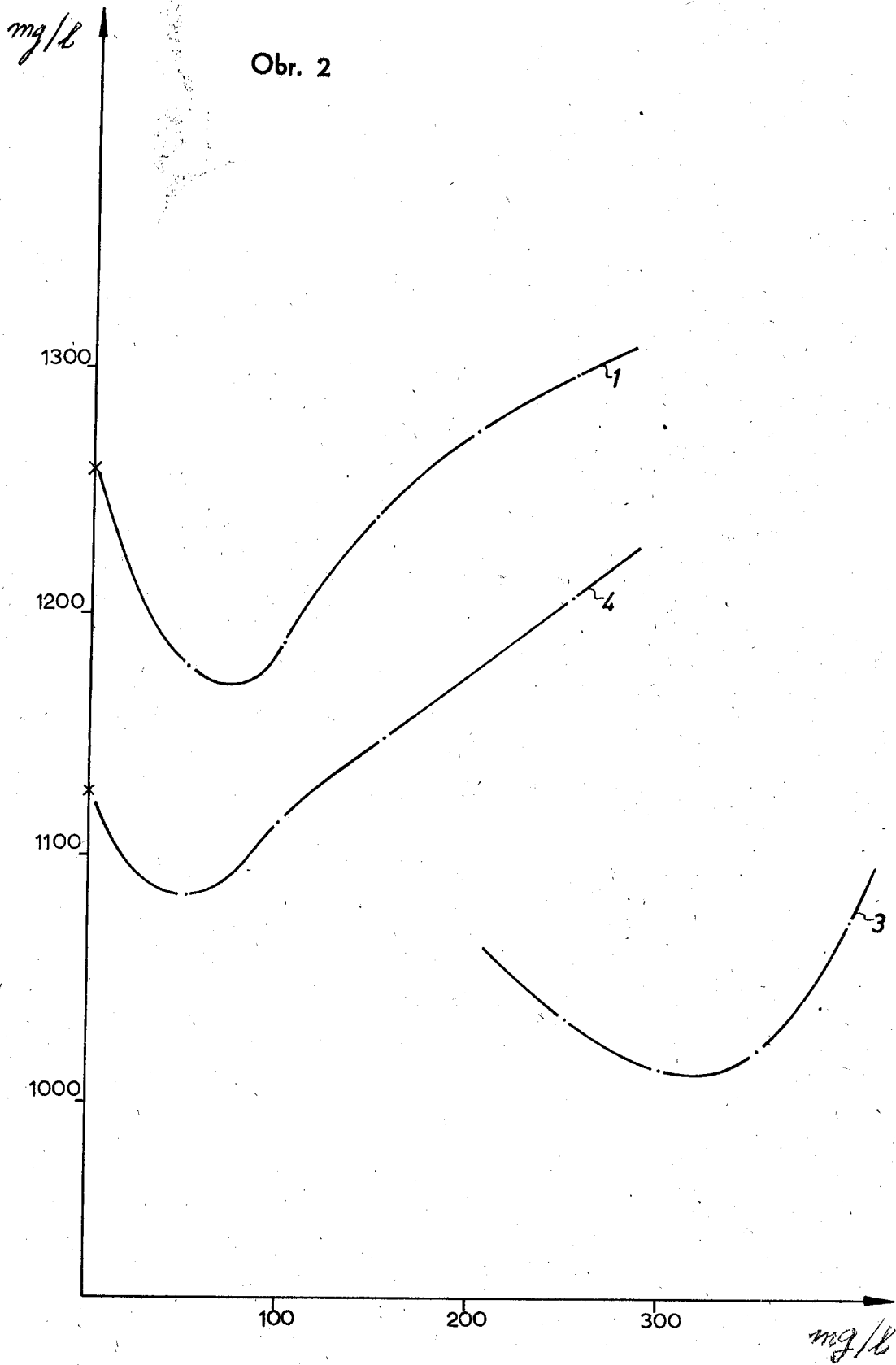
5 listů výkresů

199594

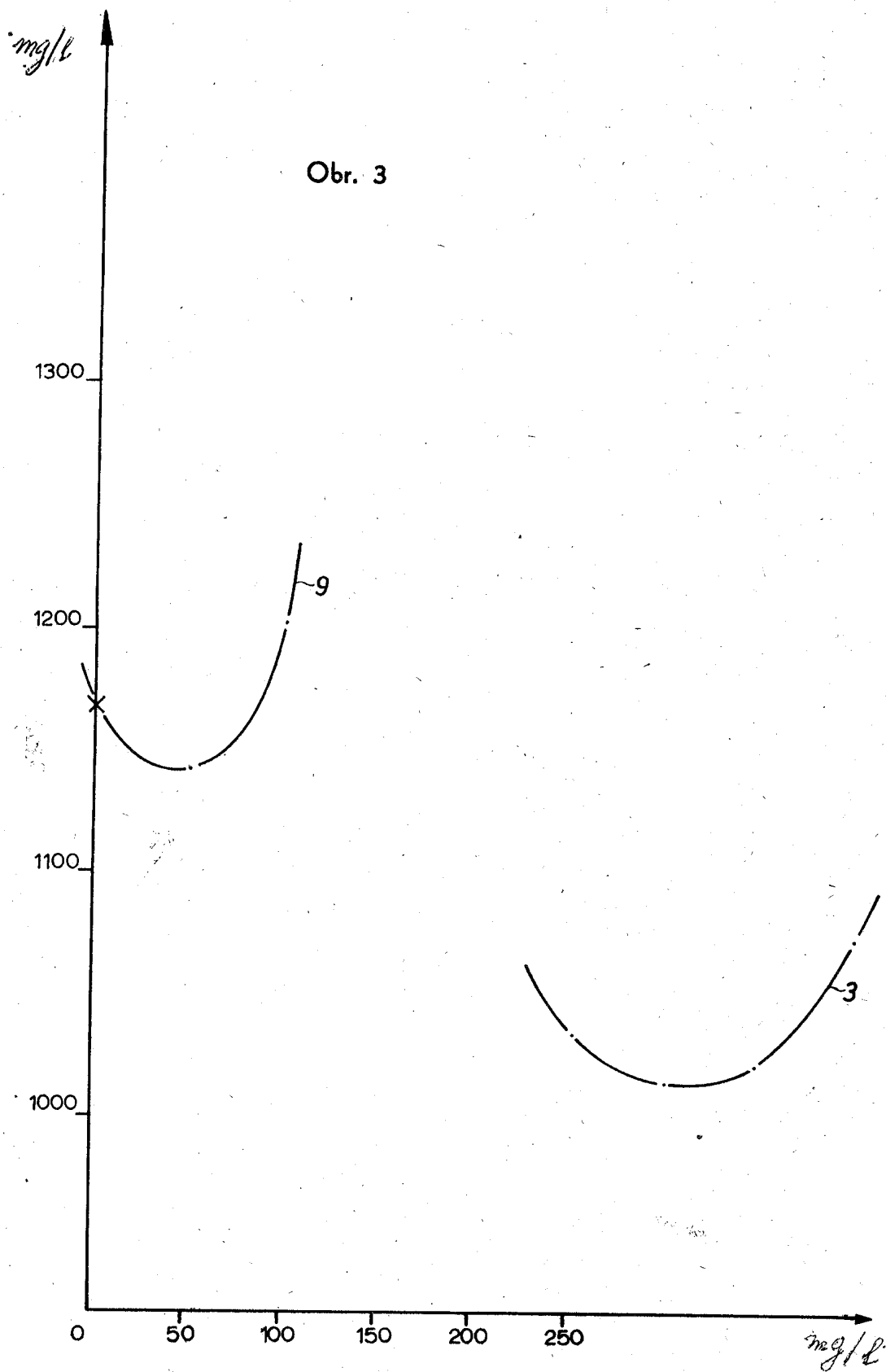


199594

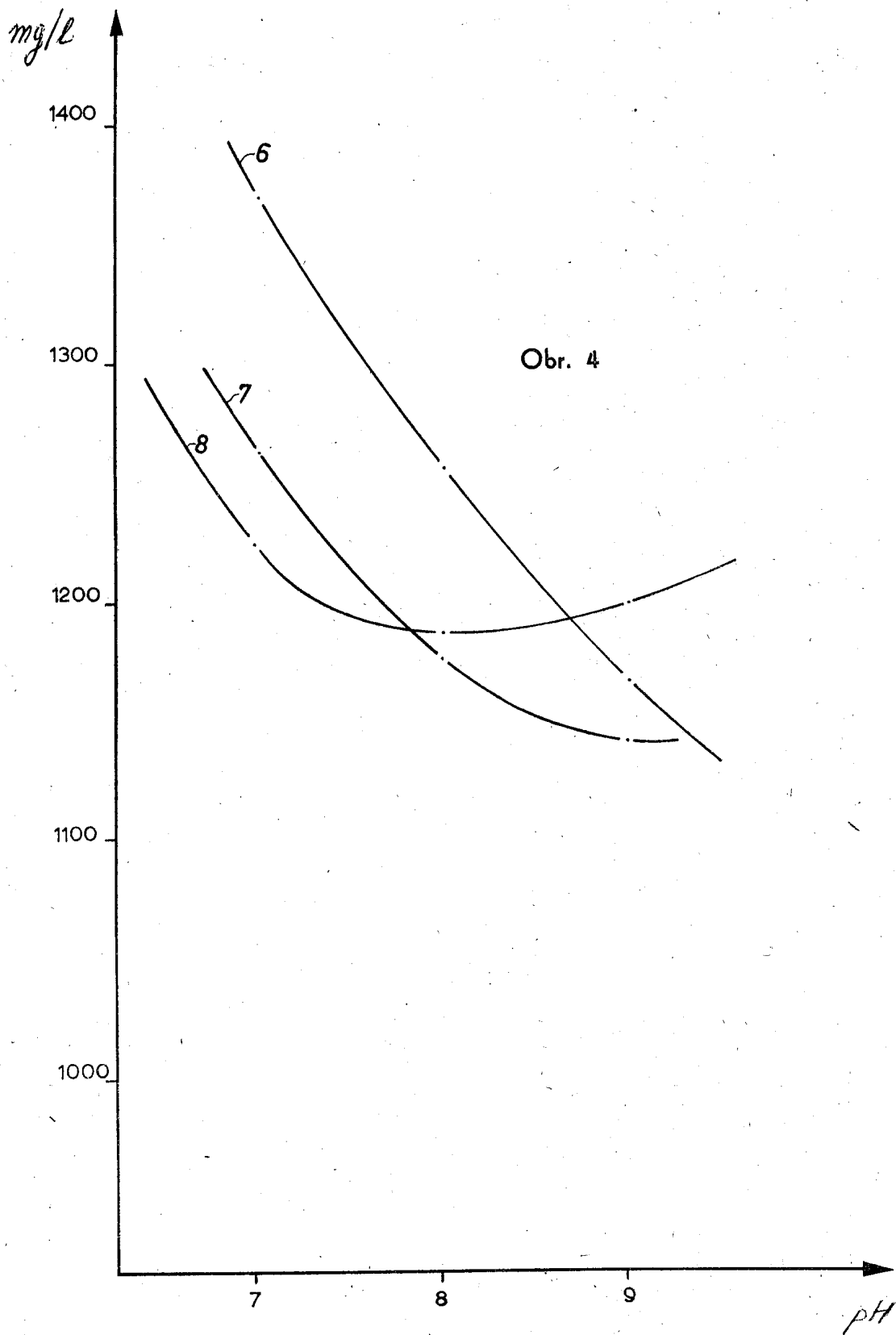
Obr. 2



199594



199594



199594

