

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

89143

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

MKP C07c 99/02

Zgłoszono: 28.05.73 (P. 162901)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 99/02

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

Twórca wynalazku: Ryszard Jagiełło, Edward Grzywa, Andrzej Brambor,  
Włodzimierz Podstawa, Kazimierz Wojniłowicz, Stanisław Sabina,  
Bogdan Boruch

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”,  
Kędzierzyn (Polska)

## Sposób wytwarzania hydrolizatu białkowego

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania hydrolizatu białkowego stanowiącego główny składnik gaśniczych środków pianotwórczych.

Do gaszenia pożarów stosuje się zwykle mieszaniny, zawierające jako podstawę najrozmaitsze substancje pianotwórcze, takie jak hydrolizaty białkowe, roztwory mydła, ługi posulfitowe i inne.

Spośród stosowanych dotychczas środków gaśniczych najbardziej rozpowszechnionymi ze względu na skuteczność są środki pianotwórcze oparte na bazie hydrolizatu białkowego.

Według dotychczas znanych sposobów hydrolizat białkowy otrzymuje się przez alkaliczną hydrolizę białka, głównie keratyny zawartej w mączce rogowej, za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku wapniowego i w obecności siarczku sodu. Podobne rozwiązanie znane jest z opisu patentowego PRL nr 39857. W wyniku procesu hydrolizy uzyskuje się mieszaninę zawierającą hydrolizat białkowy, wolny wodorotlenek wapniowy oraz nierozpuszczalną pozostałość. Dalszy przerób otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej polega na oddzieleniu części nierozpuszczalnych na drodze filtracji, wytrąceniu wolnych jonów wapniowych i oddzieleniu powstałego osadu soli wapniowych od roztworu, zateżeniu roztworu hydrolizatu oraz doprowadzeniu roztworu do odpowiedniego pH przez dodatek kwasów organicznych. Do otrzymanego hydrolizatu białkowego, dla nadania mu własności zwilżających, wprowadza się sole sodowe kwasów alkilobenzenosulfonowych a następnie sole uodparniające pianę na działanie wysokich temperatur, środki obniżające temperaturę zestalania, dodatki konserwujące i inne.

Istotnym problemem w procesie wytwarzania hydrolizatu białkowego jest sposób hydrolizy i dalszy przerób otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej aż do uzyskania wodnego roztworu hydrolizatu białkowego o gęstości w granicach 1,17–1,20 g/cm<sup>3</sup>. Parametry procesu hydrolizy, skład reagentów, sposób neutralizacji i rozdziału układu ciecz – ciało stałe rzutują w istotny sposób na wydajność procesu, koszty produkcji i jakość produktu, to jest na lepkość i zdolności pianotwórcze produktu końcowego.

Według dotychczasowych sposobów w procesie alkalicznej hydrolizy mączki rogowej przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku wapnia uzyskuje się roztwór hydrolizatu białkowego o gęstości nie przekraczającej 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Dalszy przerób mieszaniny poreakcyjnej przebiega zgodnie ze sposobem podanym w opisie patentowym PRL nr 45789. Hydrolizat odsąca się od nierozpuszczonego białka i traktuje węglanem sodowym

w celu przemiany białczanu wapniowego w białczan sodowy z jednoczesnym wytrąceniem nadmiaru wodorotlenku wapnia w postaci węglanu wapniowego. Po odsączeniu węglanu wapniowego roztwór białczanu sodowego zobojętnia się kwasem mrówkowym do wartości  $\text{pH} = 7,0-7,5$ , po czym roztwór zatęża się.

Inny sposób przerobu hydrolizatu białkowego otrzymanego w procesie hydrolizy polega na tym, że mieszaninę hydrolizatu białkowego nasycy się dwutlenkiem węgla, przy czym następuje zobojętnienie zasadowego środowiska hydrolizatu i wytrącenie tworzącego się przy tym węglanu wapniowego. Wytrącający się przy tym węglan wapniowy wraz z zawieszoną nieprzereagowanego białka oddziela się od roztworu na drodze filtracji. Otrzymuje się przy tym roztwór hydrolizatu o ciężarze właściwym około  $1,06 \text{ g/cm}^3$ , a następnie zatęża się go do ciężaru właściwego w granicach  $1,15-1,17 \text{ g/cm}^3$ .

Zobojętnienie hydrolizatu białkowego przy pomocy samego dwutlenku węgla jest nieopłacalne pod względem ekonomicznym. Z tych powodów stosuje się często kombinacje obu wymienionych metod, tzn. rozkład białczanów wapnia i wiązanie jonów wapniowych prowadzi się przy pomocy węglanu sodowego i dwutlenku węgla a następnie zakwasza się roztwór hydrolizatu po oddzieleniu osadów niskocząsteczkowymi kwasami organicznymi. Taki sposób przerobu hydrolizatu białkowego niweluje w znacznym stopniu ewentualne korzyści wynikające ze stosowania każdej z wymienionych metod.

Omawiane sposoby wytwarzania hydrolizatu białkowego przez hydrolizę wodorotlenku wapnia i metody jego przerobu do roztworu o gęstości w granicach  $1,17-1,20 \text{ g/cm}^3$  mają wiele zasadniczych i wspólnych mankamentów, do których należą stosunkowo długi czas procesu hydrolizy, wysokie wskaźniki zużycia podstawowych surowców, to jest mączki rogowej i siarczku sodowego w przeliczeniu na produkt końcowy, kłopotliwe i pracochłonne operacje oddzielania części nierozpuszczalnych po hydrolizie oraz węglanu wapniowego od roztworu hydrolizatu na drodze filtracji, duże koszty operacji zatężenia wynikające z konieczności stosowania rozcieńczonych roztworów o gęstości  $1,06-1,07 \text{ g/cm}^3$ , warunkujących możliwość prowadzenia procesu filtracji.

Istota wynalazku polega na tym, że proces hydrolizy mączki rogowej prowadzi się przy intensywnym mieszanii pod ciśnieniem powyżej 4 atm i w takim okresie czasu, aby iloczyn czasu i ciśnienia wyrażonych odpowiednio w godzinach i atmosferach nadciśnienia zawierał się w granicach 9–14 atm x godz. i w obecności 0,001–0,0015 kg siarczku sodowego oraz 0,2–0,4 kg tlenku wapnia na 1 kg mączki rogowej. Proces prowadzi się w środowisku wodnym ewentualnie z dodatkiem rozcieńczonego wodnego roztworu hydrolizatu białkowego z poprzednich szarż produkcyjnych, wprowadzonego w takiej ilości, aby roztwór po zakończeniu hydrolizy posiadał gęstość  $1,1-1,13 \text{ g/cm}^3$ . Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury  $90-105^\circ\text{C}$  wprowadza się do niej węglan sodowy i po dokładnym wymieszaniu poddaje się sedymentacji, po czym oddzielony osad zadaje się gorącą wodą i otrzymaną mieszaninę poddaje się ponownie sedymentacji lub filtracji. Otrzymany hydrolizat białkowy o gęstości od  $1,1-1,13 \text{ g/cm}^3$  poddaje się procesowi zatężenia do gęstości  $1,18-1,2 \text{ g/cm}^3$ .

W celu uzyskania odpowiedniego pH produktu końcowego do roztworu hydrolizatu białkowego dodaje się kwasów organicznych.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że otrzymana w procesie hydrolizy mieszanina hydrolizatu pomimo znacznie większej gęstości posiada zdolność sedymentacji i daje się również łatwo filtrować. Ze względu na większą gęstość roztworu poddawanego procesowi zatężenia ulegają zmniejszeniu koszty tej operacji. Prowadzenie procesu hydrolizy sposobem według wynalazku umożliwia ponadto zwiększenie uzysku hydrolizatu białkowego z mączki rogowej o 10–18%, w stosunku do znanych sposobów, przy niskim zużyciu siarczku sodu.

**Przykład I.** Do reaktora o pojemności 10 l zaopatrzonego w płaszcz grzejny oraz miesządko wprowadza się 1,1 kg mączki rogowej, 0,4 kg  $\text{CaO}$ , 1,0 g  $\text{Na}_2\text{S}$ , 3,5 l wody. Zawartość reaktora ogrzewa się parą przy ciągłym mieszanii aż do uzyskania ciśnienia wewnątrz aparatu równego 5 atm. Proces hydrolizy prowadzi się przy tym ciśnieniu przez okres 2 godz. po czym zawartość reaktora schładza się aż do spadku ciśnienia do atmosferycznego i spadku temperatury otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej do  $90^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze wprowadza się do reaktora 21,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Zawieszinę po wymieszaniu poddaje się procesowi sedymentacji wstępnej uzyskując hydrolizat o gęstości  $1,113 \text{ g/cm}^3$ , po czym do pozostałej po zlanii roztworu klarownego zawiesziny dodaje się gorącej wody i poddaje ponownie procesowi sedymentacji uzyskując hydrolizat o gęstości  $1,056 \text{ g/cm}^3$ , który zwraca się do następnej szarży hydrolizy.

**Przykład II.** Do reaktora o pojemności 10 m<sup>3</sup> zaopatrzonego w płaszcz grzejny oraz miesządko wprowadza się 6 m<sup>3</sup> wody, 2 tony mączki rogowej, 550 kg wapna palonego, 2,5 kg  $\text{Na}_2\text{S}$ . Po zamknięciu reaktora jego zawartość ogrzewa się przy ciągłym mieszanii przez doprowadzenie pary do płaszcza aparatu. Po uzyskaniu ciśnienia wewnątrz aparatu równego 4,5 atm wyłącza się ogrzewanie i proces hydrolizy prowadzi się jeszcze przez 2 godz. przy tym ciśnieniu, które utrzymuje się samorzutnie dzięki zawartości cieplnej układu. Po 2 godzinach zawartość reaktora schładza się do temperatury  $105^\circ\text{C}$  i przy ciśnieniu 0,5 atm przy pomocy pompy

dozuje się wodny roztwór węglanu sodowego zawierającego 40 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Po dokładnym wymieszaniu i spadku ciśnienia do atmosferycznego gorącą mieszaninę poreakcyjną przetłacza się z reaktora do odstojnika. Po odstaniu roztwór klarowny o gęstości ok.  $1,118 \text{ g/cm}^3$  zatęża się. Pozostały osad rozcieńcza się gorącą wodą i poddaje się procesowi filtracji uzyskując roztwór o gęstości ok.  $1,08 \text{ g/cm}^3$ , który również przeznaczają się do zatężenia. W sumie uzyskuje się z szarży produkcyjnej około 3,3 tony roztworu hydrolizatu białkowego o gęstości około  $1,18 \text{ g/cm}^3$ .

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania hydrolizatu białkowego, stanowiącego główny składnik gaśniczych środków pianotwórczych, na drodze alkalicznej hydrolizy mączki rogowej w obecności wodorotlenku wapniowego i siarczku sodowego i kolejne potraktowanie węglanem sodowym oraz oddzielenie części stałych i zatężenie roztworu, z n a m i e n n y t y m, że proces hydrolizy mączki rogowej prowadzi się przy intensywnym mieszaniu pod ciśnieniem powyżej 4 atn i w takim okresie czasu, aby iloczyn czasu i ciśnienia wyrażonych odpowiednio w godzinach i atmosferach zawierał się w granicach 9–14 atn X godz., i w obecności 0,001–0,0015 kg siarczku sodu oraz 0,2–0,4 kg tlenku wapnia na 1 kg mączki rogowej, w środowisku wodnym ewentualnie z dodatkiem rozcieńczonego wodnego roztworu hydrolizatu białkowego z poprzednich szarż produkcyjnych wprowadzanego w takiej ilości, aby roztwór po hydrolizie posiadał gęstość  $1,1–1,13 \text{ g/cm}^3$ , po czym po ochłodzeniu do temperatury  $90–105^\circ\text{C}$  do produktu hydrolizy wprowadza się węglan sodowy i po dokładnym wymieszaniu poddaje się go procesowi sedymentacji, oddzielony osad zalewa gorącą wodą i powstałą mieszaninę poddaje ponownie sedymentacji lub filtracji.