



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259615
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/52

(22) Přihlášeno 30 12 86
(21) (PV 10243-86.I)

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)
Autor vynálezu

FABIÁN JOSEF ing. CSc., ŠPAČEK BOHUMIL ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob čištění a likvidace roztoků obsahujících melasu nebo odpadní prokvašenou záparu

1

Způsob čištění a likvidace roztoků obsahujících melasu nebo odpadní droždářskou, případně lihovarskou prokvašenou záparu pomocí amonných iontů ve formě hydroxidu, fosforečnanu nebo uhličitanu jako účinného čířidla a současně nejsnáze a přednostně asimilovatelného N-zdroje pro kvasničnou buňku. Tímto způsobem je možné eliminovat vznik nežádoucích a rafinací neodstranitelných thiolalkoholů v lihovém kvašení při metabolismu sirných aminokyselin kvasinkami v tom případě, že se provede z hlediska likvidace a úspor vody výhodná recyklace upravených odpadních zápar v dalším kvasném procesu výroby lihu.

2

Vynález se týká způsobu čištění roztoků melasy nebo odpadních droždářských nebo lihovarských prokvašených zápar čiřením za použití amonných iontů ve formě hydroxidu, fosforečnanu nebo uhličitanu jako účinného čířidla při pH roztoku vyšším než 7,0. Tímto postupem se současně dodává do média, chudého na snadno asimilovatelný dusík, kvasinkami přednostně asimilovatelný N-zdroj.

Podle AO 251 017 se výše uvedené roztoky čistí od kontaminujících mikroorganismů, inhibitorů kvašení a organicko-minerálního komplexu, způsobujícího inkrustace technologického zařízení, chemickým čiřením za studena pomocí kyseliny šťavelové, hydroxidů alkalických kovů nebo zemin, oxidu uhličitého, uhličitanu, kyseliny fosforečné nebo kvartérních amonných sloučenin, načež se vyčiřené roztoky, zbavené kalů, recyklují v novém kvasném procesu nebo se zahustí. Recyklace upravených odpadních zápar, zejména droždářských, v novém lihovarském kvasném cyklu je velmi výhodná nejen pro možnost částečné náhrady čisté technologické vody, ale také tím, že se zachytí a využije převážná část organického znečištění v zahuštěných lihovarských výpalcích. Určitou nevýhodou recyklace odpadních prokvašených zápar v novém cyklu lihového kvašení je však možnost výskytu stopových množství thioalkoholů, produkovaných kvasinkami při metabolismu aminokyselin obsahujících síru. Protože senzorycky nežádoucí příměsi thioalkoholů se při běžné rafinaci lihu neodstraní, je třeba úpravou podmínek pro kvašení zabránit jejich vzniku.

Uvedenou nevýhodu recyklace odpadních zápar odstraňuje způsob čištění a likvidace roztoků obsahujících melasu nebo odpadní prokvašenou záparu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že k čiření odpadních zápar se použijí jako účinná čířidla amonné ionty ve formě hydroxidu amonného, čpavkové vody, fosforečnanu nebo uhličitanu amonného, přičemž srážení probíhá při pH vyšším než 7,0 a po odstranění organicko-minerálních kalů a poklesu pH vyčiřené roztoky na hodnotu optimální pro kvašení (4,0 až 5,0) zůstatek disociovaných amonných solí je kvasinkami asimilován jako přednostně využitelný zdroj dusíku, který, jak je známo, také stimuluje alkoholické kvašení.

Vyšší technický účinek způsobu podle vynálezu spočívá jednak v koagulačním a čířícím efektu amonných iontů [odstraňuje 10 až 20 % hm. obsahu org. látek, vyjádřených hodnotou chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) a odstranění nejméně 70 % hm. obsahu CaO], jednak v současné eliminaci štěpení aminokyselin obsahujících síru, díky značnému přebytku volných amonných iontů, které krví potřebu kvasinkami snadno asimilovatelného dusíku.

Jednou z výhod způsobu podle vynálezu

je použití hydrogenfosforečnanu diamonného pro čiření a současně pro stimulaci následného kvasného procesu ionty amoniaku a také fosfátu.

V dalším je způsob podle vynálezu objasněn v příkladech provedení, aniž se těmito jakkoliv omezuje.

Příklad 1

Do 3 l odpadní droždářské zápary o pH 5,8 bylo za míchání přidáno 5,4 ml čpavkové vody s obsahem NH_3 25 % hm. Po ustálení hodnoty pH na 8,2 následoval přidavek 9,0 g pevného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Asi po 10 minutách rozpouštění pokleslo pH na hodnotu 6,9 a bylo proto znovu upraveno pomocí 3,6 ml čpavkové vody na konečnou hodnotu pH 7,6. Po 60 minutách sedimentace kalu byl v čirém roztoku analyzován obsah vápníku (49 ppm) metodou AAS (vzduch — C_2H_2 , λ 422,1 mm; $I = 5$ mA; štěrba 0,5 mm; ionizační tlumiš 0,1 % [m/V] KCl).

Původní obsah Ca v neupravené zápaře činil 182 ppm. Vyčiřená zápara byla dále použita k provedení recyklace při laboratorní zkoušce lihového kvašení se zachováním poměru náhrady ředicí vody podle kalkulace předlohy kvasné kádě (12 000 l upravené zápary = 50 % ředicí vody v předloze na začátku kvašení).

Po 20 hodinách kvašení při 30 °C činil úbytek hmotnosti v důsledku vývinu CO_2 91 procent hodnoty nalezené u kontroly (H_2O) a pyknometricky stanovený obsah etanolu činil 7,86 obj. % oproti 7,74 obj. %, zjištěným u kontrolních vzorků. Stupeň prokvašení odpovídá v obou případech stacionárním podmínkám laboratorního kvašení bez přítoku melasy.

Příklad 2

Ve 3 l odpadní droždářské zápary bylo provedeno čiření s precipitací organicko-minerálního komplexu pomocí přídávku 26,4 ml 20 % roztoku Na_2CO_3 , přičemž došlo k vzestupu hodnoty pH z 5,8 na 8,0 a tvorbě jemných kalových vloček, udržovaných ve vznosu mírným mícháním. Po přidání 9,0 g pevného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ byla směs dále míchána po dobu asi 15 minut. V tomto časovém rozmezí klesla hodnota pH na 7,1 a byla proto upravena dalším přídávkem 20,6 ml po 20 % roztoku uhličitanu na konečnou hodnotu pH 7,6. Po zastavení chodu míchadla nastala rychlá sedimentace vysrážených kalů.

Podobně jako uvedeno v příkladu 1 byl stanoven v čirém roztoku zbytkový obsah Ca (55,11 ppm). Koncentrace Ca v původní zápaře činila 248 ppm. Čiřením upravená zápara byla pak použita v laboratorním kvasném testu možnosti recyklace s náhradou ředicí vody stejně jako v příkladu 1.

Stupeň prokvašení dosahoval hodnoty (88,0 %) kontrolních vzorků bez upravené zápary a pyknometrický obsah etanolu po lihovém kvašení se pohyboval v rozmezí hodnot 80,5 až 104,4 % obsahu etanolu u kontrolních vzorků, kde byl nastaven objem předlohy jen vodou.

Za účelem určení senzorických hodnot rafinovaného etanolu po kvasných zkouškách, provedených s použitím upravené (viz příklad 1 a 2) a neupravené odpadní droždářské zápary v lihovém kvašení, byl z větších vzorků s prokvašenou melasou oddělen etanol jednoduchou destilací a u destilátů

provedena frakční rafinace etanolu s použitím laboratorní náplňové kolony s obsahem asi 38 teoretických pater.

Z hlavy kolony bylo jímáno asi 20 × 10 ml frakcí od každého vzorku při nastaveném deflegmačním poměru 5 až 7:1 postupně podle zvyšující se teploty varu.

Vzorky středních frakcí rafinovaného etanolu kvasných pokusů s neupravenou odpadní záparou vykazovaly nepříjemný zápach, ostatní pokusné vzorky a vzorky kontrolní se senzoricky podstatně navzájem nelišily.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění a likvidace roztoků, obsahujících melasu nebo odpadní prokvašenou záparu vyznačený tím, že se provede čiření při pH vyšším než 7,0 přídavkem amonných iontů ve formě 0,02 až 0,5 % hm. amonných

sloučenin, zvláště hydroxidu amonného, čpavkové vody, fosforečnanu nebo uhlíčitanu amonného a vzniklý sediment se z vyčiřeného roztoku oddělí.