



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248857

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

A 23 K 1/10

/22/ Přihlášeno 24 06 85
/21/ PV 4633-85

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

PECHA FRANTIŠEK ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ, TKÁČ JOSEF ing. CSc.,
OTROKOVICE, KOMÁREK ANTONÍN, MAŇAS MIROSLAV ing. CSc., GOTTWALDOV,
POHOŘALÝ JIŘÍ, OTROKOVICE

(54) Způsob zpracování klišovkových materiálů na bílkovinné krmivo
a na tuk

Řešení se týká problematiky, výroby tuku
a bílkovinného krmiva z klišovkových mate-
riálů.

Účelem řešení je usnadnit mechanické
opracování klišovkových materiálů lisováním
a dosažení hodnot 65 až 90 % u koeficientu
stravitelnosti dusíkatých látek v krmivu.

Uvedeného účelu se dosahuje tím, že po
začínání klišovkových materiálů 0,1 až 1 %
množstvím formaldehydu, vztaženým na hmot.
klišovky, a po okyselení na hodnotu pH 0,5
až 3, se klišovkové materiály zahřívají na
teplotu rovnající se alespoň jejich teplotě
smrštění v takto upraveném stavu, popř. na
teplotu vyšší, avšak v rozmezí od 42 do
70 °C.

Vynález se týká způsobu zpracování klišovkových materiálů na bílkovinné krmivo a na tuk, přiněmž se na klišovkové materiály působí v zásaditém nebo v kyselém prostředí formaldehydem a současně nebo následně se okyselují, načež se v prostředí vzniklém jejich okyselením zahřívají za mechanického míchání s následným lisováním a sušením bílkovinných výlisků, jakož i oddělením tuku z lázně uvolněné tímto působením.

Snahy o průmyslové využívání klišovkových materiálů, které jsou sice odpadním produktem při výrobě usní, avšak na druhé straně jsou stále ještě cennou surovinou s vysokým podílem živočišného tuku, ale především jako zdroj bílkovinné hmoty, jsou dálnějšího data.

Tak například je pro získání tuku z klišovkových materiálů v odborné literatuře popisována řada postupů založených na vyvaření tuku, doprovázeného úplnou denaturací a hydrolýzou bílkovinné složky klišovek.

Účelem těchto postupů je většinou získání samotného tuku, neboť případné zužitkování bílkovinné složky, která odpadá ve formě zředěných roztoků, je pro vysokou energetickou náročnost ekonomiky málo zajímavé. Některé návrhy sledují využití klišovky ke krmným účelům pouhým okyselením pro odstranění sirníku.

Krmné pasty vzniklé následným pomletím mají však řadu nevýhod, především v nízké biologické stabilitě a ve značném obsahu vody.

U postupů využívajících působení enzymů při zpracování klišovek vážne průmyslová realizace, postupy spočívající v rozemletí klišovek na jemnou drť, neutralizaci a eliminaci sirníku okyselením ve speciálním reaktoru s následujícím krátkodobým řízeným ohřevem a v separaci bílkovinné složky ve šnekové dekantační odstředivce a v získání tuku dalším odstřeďováním kapalně fáze na vertikálním separátoru, nebo v získávání bílkovinné moučky a tuku lisováním klišovek na speciálním šnekovém lisu s přesně temperovaným pláštěm, kde dochází k oddělení vodné fáze obsahující část tuku od bílkovinné složky, která přitom podléhá denaturaci účinkem teploty, jsou značně komplikované technologicky a náročně nejen energeticky, nýbrž i na komplikovaná strojní zařízení.

Poměrně neúčinnější jsou postupy, využívající hlubší chemické úpravy klišovkových materiálů před mechanickým lisováním, např. začínáním klišovek kamencem hlinito-draselným v kyselém prostředí za přídavku chloridu sodného s následnou neutralizací uhličitanelem sodným, podle nichž se klišovky začínují na teplotu smrštění v rozmezí 43 až 70 °C, potom okyselují na hodnotu pH 1,7 až 3 a následně zahřívají na teplotu, která leží pod hodnotou teploty smrštění vápněného kolagenu a nad teplotou tání kůžičkového tuku s následným lisováním.

Takto lze sice získat převážný podíl tuku a bílkovinnou složku, doporučenou pro využití především jako krmivo nebo jako surovina pro výrobu kolagenní vlákniny, avšak zejména při začínání 0,1 až 2% dávkou formaldehydu při ohřevu na teplotu 37 °C dochází k takovému zvýšení houževnatosti materiálu, že delší provoz lisu znamená jeho přetížení a nese riziko havárie.

Teplota 37 °C se jeví jako příliš nízká z hlediska získávání tuku, který po vypuštění klišovkového materiálu do lisu rychle tuhne ve všech dopravních cestách zařízení.

Zejména ve snaze po odstranění nedostatků u posléze popsanych výrobních postupů byl vypracován způsob upracování klišovkových materiálů na bílkovinné krmivo a na tuk, přiněmž se na klišovkové materiály působí v zásaditém nebo v kyselém prostředí formaldehydem a současně nebo následně se okyselují, načež se v prostředí vzniklém jejich okyselením zahřívají za mechanického míchání, s následným lisováním a sušením bílkovinných výlisků, jakož i oddělením tuku z lázně uvolněné tímto působením, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že po začínání klišovkových materiálů 0,1 až 1% množstvím formaldehydu vztaženým na hmotnost

klihovky a po okyselení na hodnotu pH 0,5 až 3, se klihovkové materiály zahřívají na teplotu rovnající se alespoň jejich teplotě smrštění v takto upraveném stavu, popřípadě na teplotu vyšší avšak v rozmezí od 42 do 70 °C.

Ještě účinněji se způsobem podle vynálezu postupuje tak, že se formaldehydem začíněné klihovkové materiály okyselují směsí kyseliny sírové nebo fosforečné s kyselinou mravenčí nebo/a octovou v poměru 2 % anorganických kyselin k 1 až 10 % organických kyselin, vztaženo na hmotnost klihovkových materiálů.

Technický účinek způsobu podle vynálezu se projevuje v dosažení fyzikálních vlastností klihovkových materiálů, které umožňují snadnější mechanické opracování, tj. lisování za účelem odvodnění a odtučnění s následnou desintegrací výlisků na obvyklém strojním zařízení.

Usušením výlisků se získává bílkovina, která je v částečně denaturované formě, vhodné pro krmné účely, s koeficientem stravitelnosti dusíkatých látek 65 až 90 %, na rozdíl od kolagenu v nativní či v začíněné formě, který téměř není rozkládán fermentativním systémem zažívacího traktu zvířat a není tedy vhodný ke krmení.

U způsobu podle vynálezu se klihovkové materiály, zejména loužená strojní klihovka, začínují formaldehydem v množství 0,1 až 1, hmot. procento, vztaženo na hmot. klihovky. Činění formaldehydem v alkalickém prostředí probíhá velmi rychle, přičemž rychlost reakce je silně závislá na teplotě.

Toto začínění v alkalickém prostředí je ve smyslu zvýšení teploty smrštění vratné. Působením silně kyselého prostředí nastává opět snížení teploty smrštění na hodnoty blízké původní hodnotě, přičemž toto snížení závisí mimo jiné na množství formaldehydu použitého k předchozímu činění v alkalickém prostředí, takže při dávce formaldehydu mezi 0,2 až 0,4 % existuje hranice, pod kterou se může projevit účinek kyselého prostředí snížením teploty smrštění pod hodnotu původní klihovky.

Snížování T_s účinkem kyselého prostředí nebo zejména vyšší teploty, nelze považovat za prostou vratnou reakci, tj. odčiňování, neboť fyzikálně-mechanické vlastnosti takto opracované klihovky se liší od původní i v případě, že okyselením bylo dosaženo snížení teploty smrštění na původní hodnotu, právě tyto vlastnosti jsou charakteristické pro způsob podle vynálezu a umožňují dokonalé odvodnění, jakož i odtučnění opracované klihovky mechanickým lisováním.

V kyselém prostředí zřejmě dochází ke zrušení většiny příčných vazeb vzniklých působením formaldehydu v zásaditém prostředí a nastává modifikace bílkovin jinými chemickými reakcemi, jejichž reakční produkty, spolu se stabilními vazbami vzniklými v alkalickém prostředí, způsobují popsané žádané vlastnosti.

Pro účinné odvodnění a odtučnění klihovek není tedy nezbytným začínění ve smyslu zvýšení teploty smrštění ale určitá chemická modifikace struktury, již se dosahuje opracováním způsobem podle vynálezu.

To potvrzují i experimenty s modifikací klihovek pomocí formaldehydu v kyselém prostředí, kdy se teplota smrštění zvyšuje jen o několik stupňů C, ale struktura a vlastnosti materiálu jsou velmi podobné jako u klihovek, opracovaných dvoustupňově, tedy činěných v alkalickém prostředí s následným okyselením.

Během začínování nebo po začínění, jak z popisu vyplývá, se klihovkové materiály okyselují kyselinou sírovou, fosforečnou, nebo směsí těchto kyselin na hodnotu pH 0,5 až 3. Okyselením se značně urychluje, jestliže se provádí směsí některé ze zmíněných anorganických kyselin v množství 2 % s 1 až 10 % kyseliny mravenčí nebo/a octové, přičemž procenta jsou vztažena na hmotnost klihovky.

Zahřívání klišovkových materiálů se potom provádí na teplotu od 45 do 70 °C, tedy nejméně na teplotu smrštění, popřípadě na teplotu vyšší, než je teplota smrštění upravených klišovkových materiálů.

Pro posouzení účinku způsobu podle vynálezu a schopnosti odvodnění a odtučnění chemicky opracované klišovky bylo použito laboratorního šnekového lisu, vybaveného dynamometrem, který umožňoval měření odporu různě opracované klišovky při odvodňování a odtučňování lisováním a jeho srovnávání s hodnotami naměřenými při lisování standardně opracovaného vzorku téže klišovky.

Standardním opracováním se rozumí postup spočívající v začínování pořezané klišovky v koželužském soudku působením 0,1 až 0,4 % technického formaldehydu o koncentraci 36 až 38 % po dobu 2 hodin za přídavku 4 % chloridu sodného, s následným působením kyseliny sírové v množství 4 % na hmotnost klišovky po dobu dalších 2 hodin.

Poté byl obsah soudku vyhřát během 30 minut na teplotu 40 až 45 °C, což je teplota nižší než teplota smrštění opracované klišovky a lisováním na laboratorním šnekovém lisu. Výsledky dosahované standardním postupem rovněž závisí značně na druhu suroviny: sušina výlisků se pohybuje v intervalu 45 až 58 % a obsah tuku v sušině v rozmezí 6 až 12 %.

Srovnávacími pokusy bylo zjištěno, že při opracování loužených klišovek formaldehydem způsobem podle vynálezu v silně kyselém prostředí za přítomnosti 3 až 4 % chloridu sodného a 3 až 4 % kyseliny sírové vzniká lisovatelná hmota, i když se teplota smrštění klišovky prakticky vůbec nezměnila, tedy nedošlo ke stabilizaci struktury pomocí příčných vazeb.

Tento účinek chemické modifikace je však patrný při dávce formaldehydu vyšší než 0,3 až 0,4 %, v závislosti na druhu suroviny. Odpor při lisování byl v průměru o 20 až 40 % nižší oproti standardně opracované klišovce. Vlastnosti okyselené bílkoviny byly srovnatelné se standardem: sušina 46 až 54 %; obsah tuku v sušině 9,8 až 13 %.

Po usušení a pomletí odlistků byla získána krmná moučka se stravitelností o 20 až 30 % vyšší než u standardu, což lze vysvětlit absencí stabilních příčných vazeb, vznikajících činěním v alkalickém prostředí při standardním opracování.

Způsobem podle vynálezu lze zpracovávat klišovkové odpadní materiály, vznikající při zpracování surových kůží na useň. Jedná se především o strojní klišovku, odpadající při strojním mizdření surové popřípadě vyloužené kůže, a o ruční klišovku, odpadající při ručním ořezávání vymizdřené koželužské suroviny.

Způsob podle vynálezu je výhodný především při zpracování odpadů z loužené suroviny, protože jejím opracováním dochází, mimo jiné k odstranění sirníku a alkality. Podle dalších známých postupů se případně přítomný sirník v klišovce likviduje během chemického opracování oxidací, například chlornanem sodným, chlorovým vápnem, peroxidem vodíku, manganistanem draselným nebo perboritanem sodným či peroxosíranem mamonným nebo draselným, v množství závislém na koncentraci sirníku, nebo vzdušným kyslíkem za katalytického působení iontů dvojmocného manganu.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se volí optimální dávky chemikálií, doby operací a teploty v závislosti na vlastnostech klišovkových odpadů, které jsou ve své podstatě různorodým a nehomogenním materiálem.

Modifikace klišovek v alkalickém prostředí se s výhodou provádí při dávkování formaldehydu v rozmezí 0,1 až 0,4 % po dobu 20 až 80 minut; takto modifikovaný materiál neobsahuje vyšší podíl příčných vazeb, které jsou stabilní v kyselém prostředí a jeho částečnou tepelnou denaturací vzniká snadno lisovatelná hmota, která po usušení poskytuje krmivo s vysokým koeficientem stravitelnosti bílkovinných látek.

Ze stejného důvodu není nutné zahřívát kličovku při opracování v alkalickém prostředí, ale až ve fázi okyselení, čímž se podpoří hydrotropní účinek kyselého prostředí. Používání nízkých dávek formaldehydu a krátké doby opracování je výhodné zejména z pohledu výskytu enormně tlustých částí kličovek, které jinak při plném pročištění v zásaditém prostředí značně zvyšují odpor při lisování.

Takto se dosahuje pouze povrchově modifikace tlustých částí kličovky, umožňující jejich mechanické lisování, kdežto vnitřní vrstvy zůstávají nezačíněny a snadněji podléhají hydrotropnímu účinku kyselin.

Modifikace kličovek vedená od počátku v kyselém prostředí vyžaduje poněkud vyšší dávkování formaldehydu, tj. 0,3 až 0,6 %, aby bylo dosaženo mechanických vlastností vhodných pro lisování. V průměru se při takto vedeném postupu dosahuje vyšších hodnot zbytkového tuku v bílkovinných výliscích v rozsahu 10 až 18 % v sušině.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu je však nutno mít na zřeteli, že dosažený stupeň odvodnění a odtučnění kličovek není dán pouze způsobem opracování před lisováním, ale také účinností použitého lisu.

Pro osvětlení podstaty způsobu podle vynálezu dále uvedeno několik příkladů provedení. Uvedenými postupy byla zpracována loužená strojní kličovka, odpadající při výrobě vrchových chromitých usní ž hovězin.

K objektivnímu posouzení účinků jednotlivých postupů je v každém příkladu uvedeno srovnání se standardním opracováním téže kličovky. Množství chemikálií je udáváno v procentech z hmot. zpracovávaných kličovek; v příkladech byla použita kyselina sírová o koncentraci 92 % a formaldehyd o koncentraci 36 až 38 %.

P ř í k l a d 1

Strojní kličovka o teplotě smrštění v rozmezí 52,5 až 60,5 °C byla předem pořezána na kusy 20 až 30 cm dlouhé a potom byla opracována v otáčejícím se kuželužském sudu přidavkem 3 % chloridu sodného, 0,3 % formaldehydu a 4 % kyseliny sírové po dobu 2,5 hodiny.

Po následujícím 30minutovém ohřevu na konečnou teplotu 55 °C, vznikla měkká, gumovitá, avšak dobře lisovatelná hmota, která vykazovala při lisování odpor o 37 % nižší než tatáž strojní kličovka, opracovaná standardním postupem. Sušina výlisků byla 48 % a obsah tuku v sušině 13 % /standard 52 % a 10 %/. Obsah volného formaldehydu v lázni činil 860 mg/l /standard 464 mg/l/. Koeficient stravitelnosti bílkovinných látek po sušení byl 88 %.

P ř í k l a d 2

Strojní kličovka o T_s c rozmezí 50 až 59,5 °C, předem pořezaná na kusy asi 15 cm dlouhé, byla opracována v otáčejícím se kuželužském sudu přidavkem 4 % chloridu sodného a 0,4 % formaldehydu po dobu 30 minut. Takto opravená kličovka o T_s 73 až 75 °C byla silně okyselena dvouhodinovým působením 3,7 % kyseliny sírové, přičemž její teplota smrštění poklesla na 60 °C.

Poté byla kličovka tepelně denaturována ohřevem na 65 °C během 30 minut, čímž vznikla gumovitá hmota, vykazující při lisování odpor o 42 % nižší než standardně opracovaný vzorek téže kličovky. Výlisky obsahovaly 50,5 % sušiny a 12,5 % tuku v sušině /standard 53,3 % a 9,0 %/. Obsah volného formaldehydu v lázni činil 580 mg/l /standard 516 mg/l/. Koeficient stravitelnosti bílkovinných látek činil po usušení výlisků 80 %.

Shodná klihovka jako v příkladu 2 byla opracovávána v otáčejícím se koželužském sudu přidavkem 3 % chloridu sodného a 0,2 % formaldehydu po dobu 60 minut. Poté byla okyselena přidavkem 4 % kyseliny sírové a po dvouhodinovém otáčení v sudu zahřáta během 30 minut na teplotu 55 °C, čímž vznikla měkká, částečně zdenaturovaná hmota, vykazující při lisování odpor o 30 % nižší než standard. Výlisky obsahovaly 51,7 % sušiny a 8,7 % tuku v sušině. Lázeň obsahovala volný formaldehyd v koncentraci 330 mg/l.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob zpracování klihovkových materiálů na bílkovinné krmivo a na tuk, při němž se na klihovkové materiály působí v zásaditém nebo v kyselém prostředí formaldehydem a současně nebo následně se okyselují, načež se v prostředí vzniklém jejich okyselením zahřívají za mechanického míchání, s následným lisováním a sušením bílkovinných výlisků, jakož i oddělením tuku z lázně uvolněné tímto působením, vyznačující se tím, že po začínění klihovkových materiálů 0,1 až 1 % množstvím formaldehydu, vztaženým na hmot. klihovky, a po okyselení na hodnotu pH 0,5 až 3, se klihovkové materiály zahřívají na teplotu rovnající se alespoň jejich teplotě smrštění v takto upraveném stavu, avšak v rozmezí od 42 do 70 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se klihovkové materiály okyselují směsí kyseliny sírové nebo fosforečné s kyselinou mravenčí nebo/a octovou v poměru 2 % anorganických kyselin k 1 až 10 % organických kyselin, vztaženo na hmot. klihovkových materiálů.