

Kvasenie cukrov v sulfitových odpadných výluhoch

(Prednesené na doškoloavacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici roku 1950.)

J. HAVRÁNEK

Sulfitové výluhy obsahujú redukujúce cukry, hexózy a pentózy, v množstve 15 až 50 g v jednom litri, pričom zpravidla výluhy z mätko odvarených celulóz majú vyšší obsah cukrov než výluhy z celulózy tvrdých. Z celkového obsahu cukrov je vo výluhu z ihličnatého dreva cca 17% pentóz a cca 83% hexóz. Vo výluhoch z listnáčov je pomer obrátený, j. cca 73% pentóz a cca 27% hexóz. Tieto cukry možno zužitkovať rôznymi kvasnými pochodmi za použitia rozličných mikroorganizmov.

Prvou podmienkou akéhokoľvek kvasenia výluhov je odstránenie voľnej kyseliny siričitej a zneutralizovanie ostatných kyselín, ako aj pridanie živín, najčastejšie minerálnych solí.

Najčastejšie používaný spôsob neutralizácie sa prevádza v drevených kadiach o obsahu 100 až 300 m³. Horúci výluh, prípadne aj s vypieracou vodou, najprv sa pri teplotách okolo 70—100° C silne prevzduchuje, čím sa vypudí podstatná časť voľného SO₂. Potom sa zneutralizuje vápenným mliekom, prípadne saturačným kalom z cukrovarov, kaustifikačným kalom alebo mletým vápencom. Neutralizácia prevádza sa podľa povahy kvasného pochodu, ktorý po nej nasleduje na pH 4,5 až pH 6,5. Po neutralizácii sa vzniklé kaly odsedimentujú a číra vrstva sa siahne na ďalšie spracovanie.

Zdekonalený spôsob je neutralizácia nepretržitá, kde neutralizačný prostriedok a pridáva v malej miešacej nádrži a sedimentácia prebieha vo veľkom usadzováku pomocou odstredivej sily prúdiacej kvapaliny.

Pri inom spôsobe sa výluh slabo prealkalizuje vápenným mliekom a nadbytočná alkalita sa potom odstráni, podobne ako pri saturácii v cukrovaroch, za použitia dymových plynov.

Najnovší spôsob je vyvarovanie výluhov v kolónach z kyselino-vzderného materiálu ostrou parou. Pritom sa uvoľní nielen všetok voľný, ale aj labilne viazaný SO₂. SO₂ takto získaný sa používa znova na prípravu varnej kyseliny a jeho hodnota uhradí náklad na potrebnú paru, pričom teplo, získané z odpadných plynov, je ziskom pre závod.

Za účelom zvýšenia skvasiteľnosti sa výluhy neutralizujú na vyššiu alkalitu, ako je pre kvasenie potrebné a po určitom čase sa prevedie spätné okyslenie kyselinou sírovou. Týmto sa odštiepi SO₂, ktorý je labilne viazaný na glukózu a tvorí s ňou bisulfit. Bisulfit glukózy je neskvasiteľný a pôsobí brzdiacim účinkom na kvasenie.

Najrozšírenejším spôsobom kvasného zužitkovania sulfitových výluhov je kvasenie etanolové, výroba tzv. „sulfitového liehu“.

Kvasenie je najčastejšie nepretržité, pričom sa pracuje v niekoľkých za sebou zapojených drevených kadiach o obsahu až 300 m³.

Pri systéme Boinot-de Melle sa vykvasené výluhy centrifugujú a odseparované kvasničné mlieko sa vracia do prvej kade, kde sa mieša s prichádzajúcim čerstvým výluhom. Prednosťou tohto systému má byť vyšší výťažok alkoholu, keďže vracaním kvasníc nie je spotrebovaný cukor na obnovu kvasničných buniek. V praxi však urobili iný poznatok. Liehovary, ktoré vykazujú najvyššie výťažky, nemajú zavedený de Mellov systém kvasenia, ale systém komorový, pri ktorom sú jednotlivé kade rozdelené priehradkami na komory, zvyčajne 3, a tieto sú spojené prepadmi, takže výluh samočinne cirkuluje z povrchu jednej na dno nasledujúcej komory. Rýchlosť cirkulácie je daná množstvom pritekajúceho výluhu. Uprostred každej komory je okrem toho šachta, vyplnená médiom s veľkou povrchovou plochou, napr. stružlinami, na ktorých sa „fixujú“ kvasnice. Zvýšená koncentrácia kvasníc v šachte má za následok prudšie kvasenie a tým vzniká okrem cirkulácie z komory do komory ešte cirkulácia v každej jednotlivjej komore. Časť novovyrastených buniek sa strhuje prúdom cirkulácie a „flotuje“ v zápore. Kým výluh precirkuluje celú bateriu, ktorá je složená najčastejšie zo 4 kadi, kvasenie sa ukončí. V poslednej kadi sa veľká časť flotujúcich kvasníc usadí. Smer cirkulácie sa po istom čase obráti, takže posledná kaďa sa stane prvou a naopak. Týmto spôsobom prebieha kvasný proces po mnoho rokov bez toho, že by bolo potrebné dodávať nové kvasnice.

Pri liehovom kvasení sulfitových výluhov sa používajú najčastejšie kvasničné kultúry *Saccharomyces cerevisiae*. Najobvyklejšia je berlínska kultúra R XII, ďalej kultúra, vypestovaná v sulfitovom liehovare v Pirne nad Labou v Nemecku, a u nás zavedená kultúra, ktorú vybral a rozmnožil Dr. V. Stuchlík. Pri používaní poslednej kultúry sa v prevádzke dosahuje hranica teoretických výťažkov. Americký sulfitový liehovar v Belinghame používa kvasinky typu *Citromyces*, ktoré údajne skvasujú aj galaktózu.

Na prízivovanie kvasiniek používa sa najčastejšie síran amónny ako zdroj dusíka a superfosfát ako zdroj fosforu.

Výťažky alkoholu pohybujú sa od 6 do 12 litrov absolútneho alkoholu z 1 m³ výluhu, pričom asi 65% z celkového obsahu redukujúcich cukrov je skvasiteľných.

Destilácia je dvojestupňová a prevádzka na nej je nepretržitá. Získaný lieh má stupňovitosť okolo 96% a obsahuje aj 1—3% metanolu. Okrem výroby surového liehu prevádza sa niekedy aj dehydrácia liehu pre motorické použitie.

Ďalším zhadnotením cukrov zo sulfitového výluhu kvasným procesom je výroba kŕmnych bielkovín. Na ňu sa dajú použiť nielen výluhy z ihličnatého dreva, ktoré sa dajú spracovať na alkohol, ale aj výluhy z listnáčov, ktoré pre vysoký obsah pentóz sa na alkohol skvasiť nedajú. Taktiež výpalky zo sulfitového liehovaru sú vhodnou surovinou na výrobu bielkovín.

Najčastejšie používaný mikroorganizmus je *Torulopsis utilis*. Výrobný proces je v princípe podobný výrobe pekárskeho droždia z mela-

sy, okrem úpravy výluhu, ktorá je rovnaká ako pri výrobe liehu. Ťažkosť pri vetraní výluhu pôsobí silné penenie, ale sa dá zvládnuť buď prídavkom odpenovacieho oleja, alebo zavedením špeciálneho miešania. Použitím aklimatizovaných kultúr *Torulopsis utilis* získava sa zo 100 kg cukru až 43 kg a. s. bielkovinného krmiva s obsahom bielkovín od 55—60%. Vyrobené krmivo je s hľadiska krmnej hodnoty vysoko cenné: obsahuje vitamín B₁, B₂, kyselinu nikotínovú, vitagen Glutathion. Škrobová hodnota je 75 v 100 kg u oviec a 61,5 v 100 kg u bravov. Dusík, potrebný na asimiláciu, pridáva sa najčastejšie vo forme síranu amónneho, fosfor a draslík vo forme fosforečnanov.

Druhým s úspechom používaným mikroorganizmom je *Oospora lactis* (*Oidium*). Výroba s týmto organizmom je jednoduchšia a menej nákladná než pri torule. *Oidium*, respektíve jeho mycelium, pestuje sa submerzne za výdatného vetrania. Na živiny je menej náročný ako torula, lebo potrebuje rovnako dusík, ale o tretinu menej fosforu a vôbec nijaký draslík. Separovanie neprevádza sa ako pri torule na drahých odstredivkách, ale jednoducho na sitovom vákuovom filtri.

Vyrobené krmivo obsahuje menej bielkovín než torula, ale prítomnosť invertného cukru a aminokyselín, obsahujúcich síru, stavia ho medzi vysokohodnotné bielkovinné krmivá.

Iným mikroorganizmom na výrobu bielkovín je *Monilia murmanica*, ktorú s veľkým úspechom používajú vo SSSR.

V patentových spisoch sa uvádza veľa iných mikroorganizmov na výrobu krmnej bielkoviny, ale okrem spomenutých nenašli uplatnenie.

Aj výroba pekárskoho droždia zo sulfitových výluhov je vyriešeným problémom, a zaviedli ju v priemyselnom meradle napríklad vo Fínsku. Vyrobené droždie je výbornej akosti, má len kratšiu trvanlivosť.

Rámec laboratórnych alebo poloprevádzkových pokusov dosiaľ nepresiahly nasledujúce kvasné procesy:

Kvasenie na butanol a acetón. Najvhodnejšie na túto fermentáciu sú rôzne kmene *Clostridium acetobutylicum* alebo *Clostridium felsineum*. Kvasenie vyžaduje prídavok organického dusíka a prídanie sušeného zemiakového pápera, ktorý je nositeľom baktérií. Toto kvasenie je anaerobné. Získaná smes rozpustidiel obsahuje zvyčajne 30% acetónu, 60% butanolu a 10% etanolu.

Pri kvasení etanol-acetónovom používajú sa kultúry *Bacillus macerans*. Nevyhnutný je prídavok organického dusíka a zemiakov ako v prvom prípade. Získaná smes obsahuje po 50% etanolu a acetónu.

Pri kvasení na kyselinu maselnú používajú sa kultúry *Clostridium butyricum*.

Kvasenie cukrov vo výluhoch, obsahujúcich kyselinu mliečnu, dosiaľ sa nepodarilo s organizmami, zavedenými pri mliečnom kvasení melasy. Ako najúspešnejší sa dosiaľ ukázal v Amerike vypestovaný *Lactobacillus pentosus*. Obťažný a doteraz nie celkom uspokojivo vyriešený je spôsob izolácie kyseliny mliečnej z výluhov po skončenom kvasení.

Pri všetkých nakoniec uvedených spôsoboch kvasenia je potrebný prídavok uhličitanu vápenatého, ktorý viaže vznikajúce kyseliny.

Na glycerín sa podarilo skvasiť cukry vo výluhoch pomocou kultúry *Bacillus subtilis* za prítomnosti siričitanov.

Aj skvasovanie výluhov na kyselinu itakónovú pomocou plesne *Aspergillus terreus* sa v laboratórnom meradle previedlo.

Napokon ostáva pestovanie mikroorganizmov, ktoré vo svojom tele shromažďujú tuk. Tak pestovali na výluhu rôzne typy kultúr: *Dema-tium*, *Monilia*, *Oidium*, *Fussarium* a pod. Tento spôsob zhodnotenia cu krov, obsiahnutých v sulfitových výluhoch, sľubuje úspech, lebo sa získali mikroorganizmy, ktoré po odseparovaní z výluhu obsahujú až 20% tuku, podobného rastlinným olejom.

Celulóza pre ďalšie chemické spracovanie

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950)

GEJZA KULLA

Čo sa týka ďalšieho spracovania celulózy, prichádza do úvahy hlavne viskózová celulóza jak podľa množstva, tak i podľa počtu problémov.

Aké sú pokroky a ťažkosti jednak pri výrobe a jednak pri spracovaní viskóznej celulózy?

Rozprávať o pokroku hneď na začiatku bolo by nemiestne, keďže seabaväčšie úspechy na tomto poli zakrpately by pred ťažkosťami, ktoré sa vyskytujú so dňa na deň tak pri výrobe, ako pri spracovaní. A potom jediným meradlom sú vlastne problémy a ťažkosti. Ich postupným odstránením môžeme zmerať pokrok. V hlavných črtách dočítame sa aj z tlače a medzi odborníkmi často sa pretriasa príčina špatnej akosti textilu, vlákna, celulózy a dreva. Pre laika obyčajne postačí, keď sa jeden sektor odvolá na druhý. Súslednosť je nasledujúca.

Textilné závody obviňujú vláknačov, že vyrábajú menejhodnotný tovar a preto ani textilie nemôžu byť dobré. Vláknačovci uznávajú, že vyrábajú v niektorých prípadoch viac druhoradého tovaru a odpadu než tovaru prvej akosti. Vina však nie je na ich strane. Chyba je v tom, že sú nútení spracovávať špatnú celulózu. Celulóza zavinuje zlé filtrovateľnosť, špatné spriadanie, chlpatosť a tigrovitosť tovaru.

My celulózári snažíme sa všetko možné podniknúť, aby celulóza bola dobrá, ale bohužiaľ sme bezmocní, lebo dostávame zlé drevo, špatné vápno, voda je kalná, štátne lesy dodávajú nelúpané drevo, v drevárskom sklade nie sú zásoby, drevo ide z vagónov rovno do sekárne, drevo je nerovnomerné pre zlé klimatické pomery pri jeho vzraste. Štátne lesy sa zas ohradzuje proti obvineniam, keďže nemôžu zato, že je málo pracovných síl, nehovoriac o tom, že sú povinní čistiť také drevo, ktoré ide na ďalšie technické spracovanie, že je málo snehu a aj ten sa rýchlo roztopí, že pôda nie je všade rovnakého složenía, že nemáme obrovské