

## I. Rheologické vlastnosti různých druhů výluhů

Ing. JAN PÁČA, CSc., VŠCHT, katedra kvasné chemie a technologie, Praha

Ing. PETR KUJAN, Ing. VÍT MATĚJŮ, Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha

### Úvod

Rheologické vlastnosti kultivačního média bezprostředně ovlivňují charakter promíchávání, přenos hmoty a sdílení tepla. Proto významně ovlivňují nejen průběh mikrobiální reakce, ale též odezvu čidel použitých k řízení a regulaci procesu [1, 2]. Přestože jsou sulfity jakožto surovina k výrobě biomasy již velmi dlouho známy a využívány i v průmyslové praxi, jsou jejich základní bioinženýrské parametry dosud velmi málo prověřeny. Veškeré dosavadní procesy zavedené v praxi jsou založeny prozatím především na empirických poznatcích. Jelikož se v současné době připravuje výroba biomasy na bázi sulfitových výluhů ve velkokapacitních jednotkách, je nutno získat dostatek základních bioinženýrských parametrů nezbytných pro převod procesu do velkého měřítka. Protože kultivační médium připravené na bázi sulfitových výluhů je z hlediska rozpuštěné sušiny užitelných látek ovlivňováno požadavky technologie výroby buničiny, je cílem této části práce zjistit rheologické vlastnosti různých druhů sulfitových výluhů při teplotách odpovídajících rozsahu teplot při kultivaci kvasinek v závislosti na koncentraci rozpuštěné sušiny. Kromě toho byly otestovány rozdíly ve viskozitě z několika různých způsobů vaření celulózy.

### Materiály a metody

Měření rheologických vlastností bylo provedeno v natriumbisulfitových výluzích (pokusná várka) z VÚPC Bratislava, v natrium-bisulfitových výluzích z dvoustupňového varního procesu s odvařováním asi na 52 % nebělené celulózy od firmy MoDo Cell (Domsjö, Švédsko), v kalcium-bisulfitových výluzích s odvařováním asi na 50 % výtěžnost celulózy z JIP n. p. Větrní, v kalcium-bisulfitových výluzích s odvařováním asi na 48 % výtěžnost celulózy z n. p. Vratimovské papírny a v magnesium-bisulfitových výluzích (pokusná várka) z VÚPC Bratislava.

Žádané koncentrace rozpuštěné sušiny v použitých výluzích se získaly zahuštěním jednotlivých vzorků s počáteční koncentrací sušiny v rozsahu 14 až 26 % na vakuové odparce. Měření byla prováděna při teplotách 30 a 35 °C.

Protože nebylo známo, zda zahuštěné sulfity mají newtonský nebo neneutonský charakter toku, prováděla se měření na rotačním viskozimetru Rheomat-

-30 (Contraves, Švýcarsko). Z předběžně odhadnutého rozsahu viskozit se použilo k měření systému válec—válec (MS-O) s objemem vzorku 100 ml.

Výsledkem měření bylo zjištění funkční závislosti

$$\tau = f(D) \quad (1)$$

Pro newtonské kapaliny lze rovnici (1) přepsat do tvaru

$$\tau = \mu \cdot D, \quad (2)$$

kde koeficient úměrnosti  $\mu$  v Newtonově vizkozním zákonu je dynamická viskozita. Je to látková konstanta, která je mírou konzistence kapaliny, jejího odporu vůči toku [3]. Není-li závislost popsána rovnicí (1) lineární, vykazuje kapalina neneutonské chování. V tomto případě je nutno použít matematického modelu rotačních toků [4].

Při vyhodnocení se použilo lineární regrese metodou nejmenších čtverců odchylek. Výsledné hodnoty jsou průměrem šesti stanovení.

Stanovení rozpuštěné sušiny ve výluzích se provádělo gravimetricky. Odebrané vzorky se sušily 1 h při 70 °C a 2,5 h při 105 °C.

### Výsledky a diskuse

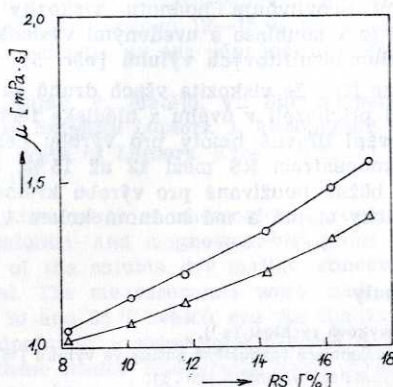
V ČSSR pracují droždárny zpracovávající sulfitový výluh převážně kalcium-bisulfitový. Jelikož se však uvažuje i o eventuálním kyselém, respektive polokyselém sulfitovém vaření dřevné hmoty, prováděném na bázi sodíku nebo hořčíku, je v této práci provedeno porovnání rheologických charakteristik natrium-, kalcium- a magnesium-bisulfitových výluhů.

Měření rheologických vlastností použitých druhů výluhů s různou koncentrací rozpuštěné sušiny, provedené při dvou mezních teplotách uvažovaných pro kultivaci kvasinek, ukázalo, že všechny druhy výluhů, bez zřetele na koncentraci rozpuštěné sušiny (ve sledovaném rozsahu) vykazovaly newtonský charakter toku. Z toho důvodu nejsou jednotlivé rheogramy uváděny.

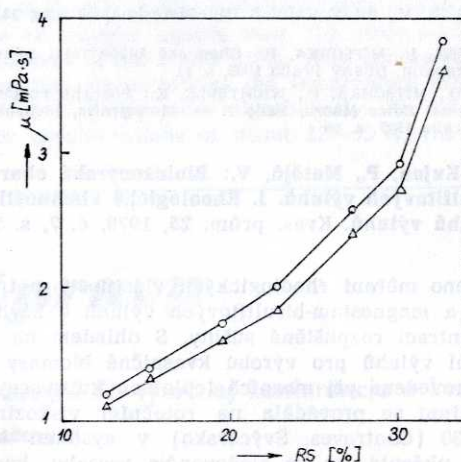
Obrázek 1 ukazuje závislost dynamické viskozity na koncentraci rozpuštěné sušiny v natrium-bisulfitovém výluhu z VÚPC Bratislava. Rheogramy byly získány v rozsahu smykové rychlosti 81,5 až 1760,0 s<sup>-1</sup>. Změny  $\mu$  se sledovaly u vzorků s koncentrací rozpuštěné sušiny v rozsahu 8,11 až 17,32 %. Výsledky ukazují, že při obou použitých teplotách byl vzrůst viskozity v důsledku vzrůstu RS asi až do 14 % prakticky lineární. Při vyšších hodnotách RS vzrůstala viskozita zvláště při



nižší teplotě poněkud rychleji. Zajímavé je zjištění, že při vyšších koncentracích rozpuštěné sušiny byla hodnota viskozity více závislá na teplotě.



Obr. 1. Vliv koncentrace rozpuštěné sušiny na viskozitu natrium-bisulfidového výluhu z VÚPC Bratislava. o ...  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta$  ...  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .



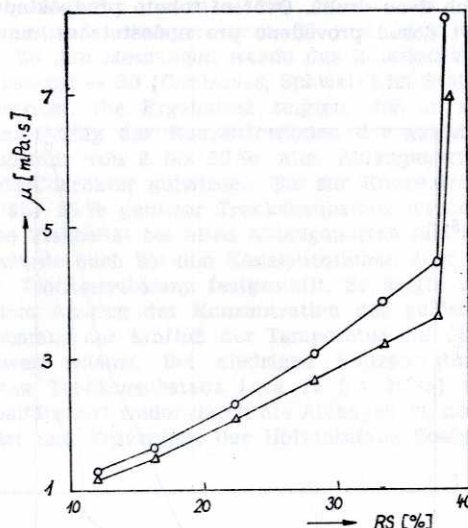
Obr. 2. Vliv koncentrace rozpuštěné sušiny na viskozitu natrium-bisulfidového výluhu od firmy MoDo Cell Švédsko. o ...  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta$  ...  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

Na obr. 2 jsou uvedeny hodnoty viskozity zjištěné v natriumbisulfidovém výluhu získaném od firmy MoDo Cell, Domsjö ve Švédsku. Měření byla prováděna v rozsahu koncentrace rozpuštěné sušiny od 11,57 do 32,85 %, v rozsahu smykové rychlosti 32,6 až 1760,0  $\text{s}^{-1}$ . Lineární vzrůst viskozity v závislosti na RS byl zjištěn asi do 24 % RS. Při  $\text{RS} > 30$  % došlo k výraznějšímu vzrůstu viskozity. Na rozdíl od natrium-bisulfidového výluhu z VÚPC Bratislava (obr. 1) nebyl u tohoto výluhu zjištěn teplotní efekt s růstem RS.

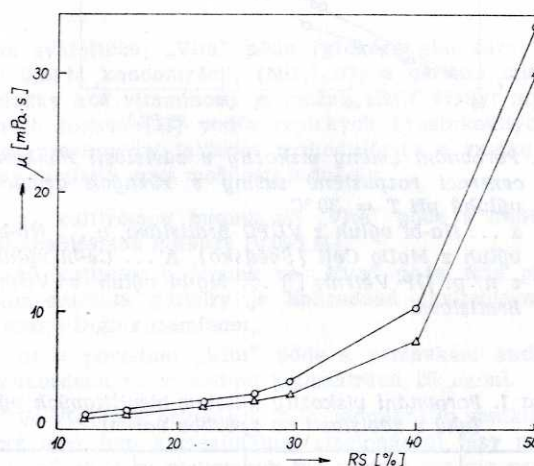
Průběhy změny viskozity v závislosti na RS u kalcium-bisulfidového výluhu z n. p. JIP Větrní pro obě mezní teploty kultivace jsou uvedeny na obr. 3. Měření byla prováděna v rozsahu RS do 11,90 do 38,65 % při smykových rychlostech 24 až 1760  $\text{s}^{-1}$ . Vzrůst viskozity s růstem koncentrace RS je lineární při teplotě 35 °C až do RS asi 38 %. Při teplotě 30 °C není závislost lineární, nýbrž viskozita nad koncentrací 16 % RS vzrůstá rychleji. Lze proto říci, že u tohoto druhu výluhu se opět projevuje teplotní efekt s růstem koncentrace rozpuštěné sušiny. Pozoruhodné je zjištění, že při překročení 37 % RS došlo při vzrůstu RS o 1 až 2 % ke zdvojnásobení hodnoty viskozity. Vysvětlení tohoto chování

nelze provést na základě provedených měření a bude nutná podrobná doplňující studie.

Výsledky měření získané u magnesium-bisulfidového výluhu z VÚPC Bratislava jsou uvedeny v obr. 4. Zvolený rozsah koncentrace RS u tohoto výluhu byl od 12,23 do 50,02 %. Rheogramy se získaly v rozsahu smykových rychlostí 5,18 až 1760,0  $\text{s}^{-1}$ . Závislost viskozity na RS vykazovala lineární charakter pro obě teploty až do 27 % RS. Při vyšších hodnotách RS vzrůstala rychleji viskozita při nižší teplotě. Podobně jako u kalcium-bisulfidového výluhu i zde došlo při změně RS ze 40 na 50 % k trojnásobnému vzrůstu viskozity.



Obr. 3. Vliv koncentrace rozpuštěné sušiny na viskozitu kalcium-bisulfidového výluhu z n. p. JIP Větrní. o ...  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta$  ...  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

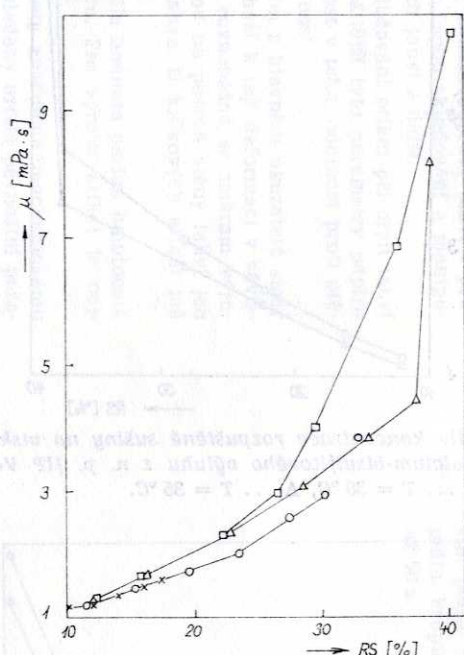


Obr. 4. Vliv koncentrace rozpuštěné sušiny na viskozitu magnesium-bisulfidového výluhu z VÚPC Bratislava. o ...  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta$  ...  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

Vzhledem k odlišným rozsahům koncentrace RS a tím i různým hodnotám viskozity u jednotlivých druhů výluhů nebylo možno v obr. 1 až 4 použít stejného měřítka. Pro lepší zhodnocení získaných výsledků je na obr. 5 provedeno vzájemné porovnání. Hodnoty viskozity v závislosti na RS byly u obou druhů natrium-bisulfidových výluhů stejné. Z toho vyplývá, že zřejmě při nízkých koncentracích RS u stejného druhu výluhu není viskozita ovlivněna typem a původem dřevní hmoty. Při koncentraci kolem 12 % RS byla hodnota viskozity u všech použitých druhů prakticky identická. Při koncentraci  $\text{RS} > 15$  % se však již ukázal vliv druhu výluhu



na hodnotu viskozity. U natrium-bisulfitových výluhů byly zjištěny nižší hodnoty viskozity než u ostatních dvou druhů. Viskozita u kalcium- a magnesium-bisulfitového výluhu vzrůstala v závislosti na RS lineárně a byla identická až asi do 23 % RS. Při vyšších hodnotách RS vzrůstala viskozita podstatně rychleji u magnesium-bisulfitového výluhu. Při RS > 38 % jsou hodnoty viskozity u kalcium- a magnesium-bisulfitového výluhu opět kvantitativně značně podobné. Z charakteru vzrůstu viskozity u natrium-bisulfitového výluhu lze předpokládat, že při RS > 38 % budou i u tohoto druhu výluhu hodnoty viskozity přibližně shodné s hodnotami získanými u ostatních dvou druhů. Ověření tohoto předpokladu nemohlo být dosud provedeno pro nedostatečné množství vzorku.



Obr. 5. Porovnání změny viskozity v závislosti na koncentraci rozpuštěné sušiny v různých druzích výluhů při  $T = 30^\circ\text{C}$ .

x ... Na-bi výluh z VÚPC Bratislava, o ... Na-bi výluh z MoDo Cell (Švédsko),  $\Delta$  ... Ca-bi výluh z n. p. JIP Větrní,  $\square$  ... Mg-bi výluh z VÚPC Bratislava.

Tabulka 1. Porovnání viskozity kalcium-bisulfitových výluhů v závislosti na způsobu vaření

Šarže č.	T (°C)	RS (%)	$\mu$ (mPa.s)	Způsob vaření
I/74	30	11,75	1,29	polotvrdé
	30	11,84	1,29	
	35	11,75	1,18	
	35	11,84	1,12	
II/72	30	10,99	1,25	polotvrdé
	30	13,35	1,35	
	35	10,99	1,12	
	35	13,35	1,22	
III/73	30	10,83	1,25	polotvrdé
	30	14,15	1,54	
	35	10,83	1,11	
	35	14,15	1,28	
IV/71	30	10,76	1,25	měkké
	30	13,69	1,40	
	35	10,76	1,11	
	35	13,69	1,28	

Porovnání rozdílů viskozity kalcium-bisulfitových výluhů z n. p. Vratimovské papírny v závislosti na způsobu vaření dřevné hmoty je uvedeno v tab. 1. Výsledky ukazují na skutečnost, že při nízkých hodnotách RS způsob vaření neovlivňuje hodnotu viskozity výluhů. Toto zjištění je v soulase s uvedenými výsledky získanými u natrium-bisulfitových výluhů (obr. 5).

Závěrem lze říci, že viskozita všech druhů sulfitových výluhů, které přicházejí v úvahu z hlediska technologického zpracování dřevné hmoty pro výrobu celulózy a papíru při koncentraci RS mezi 12 až 15 %, což jsou koncentrace běžně používané pro výrobu krmné biomasy, je prakticky stejná a má hodnotu kolem 1,2 až 1,4 mPa.s.

#### Použité symboly

$D$  ..... smyková rychlost ( $\text{s}^{-1}$ ),  
 $RS$  ..... koncentrace rozpuštěné sušiny ve výluhu (%),  
 $\mu$  ..... dynamická viskozita ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  
 $\tau$  ..... tečné napětí ( $\text{Pa}$ ),  
 $T$  ..... teplota vzorku při měření viskozity ( $^\circ\text{C}$ ).

#### Literatura

- [1] CHARLES, M.: Adv. Biochem. Eng. **8**, 1978, s. 1
- [2] BLANCH, H. V., BHAVARAJU, S. M.: Biotechnol. Bioeng. **18**, 1976, s. 745
- [3] ULBRECHT J., MITSCHKA, P.: Chemické inženýrství nenewtonských kapalin, NČSAV Praha 1965, s. 11
- [4] WEIN, O., MITSCHKA, P., WICHTERLE, K.: Ponorná rotační viskozimetrie, Edice Macro, Rada N — Monografie, Svazek N-1, ČSAV Praha 1977, s. 59

Páca, J., Kujan, P., Matějů, V.: Bioinženýrská charakteristika sulfitových výluhů. I. Rheologické vlastnosti různých druhů výluhů. Kvas. prům. **25**, 1979, č. 7, s. 154—161.

Provedeno měření rheologických vlastností natrium-, kalcium- a magnesium-bisulfitových výluhů v závislosti na koncentraci rozpuštěné sušiny. S ohledem na další zpracování výluhů pro výrobu kvasničné biomasy byla měření provedena při mezních teplotách kultivace 30 a 35 °C. Měření se prováděla na rotačním viskozimetru Rheomat-30 (Contraves, Švýcarsko) v systému MS-O. Výsledky ukázaly, že ve sledovaném rozsahu koncentrací rozpuštěné sušiny od 8 do 50 % vykazovaly všechny druhy výluhů newtonský charakter. Do koncentrace asi 15 % rozpuštěné sušiny byla dynamická viskozita u všech druhů výluhů téměř shodná. Totéž se projevilo při koncentracích nad 38 % rozpuštěné sušiny. Ukázalo se, že s růstem koncentrace rozpuštěné sušiny vzrůstá vliv teploty na hodnotu viskozity. Při nízkých koncentracích rozpuštěné sušiny, kolem 12 až 15 %, neovlivňuje hodnotu viskozity, ani druh výluhu, ani druh a původ dřevné hmoty.

Паца, Я. — Куян, П. — Матею, В.: Биологическо-техническая характеристика сульфитной барды. Часть 1. Реологические свойства разных видов барды. Квас. прум. **25**, 1979, № 7, стр. 154—161.

Авторы изучали реологические свойства натриевой, кальциевой и магниевой бисульфитной барды и их зависимость от содержания растворенного сухого вещества. С учетом дальнейшего использования барды для производства дрожжевой биологической массы измерения производились при предельных температурах культивации, т. е. при 30 и 35 °C. Применялся ротационный вискозиметр РЕОМАТ-30 (изделие швейцарской фирмы Контрав) в системе МС-0. Было установлено, что в пределах концентрации растворенного сухого вещества от 8 до 50 % все виды барды имеют характер ньютоновской жидкости. Вплоть до концентрации примерно 15 % растворенного сухого вещества динамическая вязкость всех изучаемых видов барды было почти одинаковой.



Такое же положение наблюдалось при концентрации растворенного сухого вещества превышающей 38 %. С повышением концентрации растворенного сухого вещества повышается влияние температуры на вязкость барды. При низких концентрациях растворенного сухого вещества, т. е. около 12—15 % на вязкость не влияют ни вид барды, ни вид обработанной древесины.

**Páca, J., Kujan, P., Matějů, V.: Bioengineering Characteristics of Sulphite Liquors. I. Rheological Properties of Different types of Liquors.** Kvas. prům. 25, 1979, No. 7, pp. 154—161.

The measurement of rheological properties of sodium-, calcium- and magnesium-bisulphite liquors as a function of the soluble dry matter concentration was performed. The measurements were made at temperatures of 30 and 35 °C which are the limiting ones from the standpoint of a subsequent process of a yeast culture in these media. Rheograms were obtained using a viscosimeter Rheomat 30 (Contraves, Switzerland) with a system MS-O. It was found that in a range of 8 to 50 % of the soluble dry matter concentration, all types of sulphite liquors used showed-out the Newtonian behaviour. Up to the soluble dry matter concentration of about 15 %, the dynamic viscosity was almost identical in the all sulphite liquors used. The same was found at the concentrations above 38 %. With increasing soluble dry matter concentrations the temperature affected the value of viscosity more significantly. At the low dry matter concentrations of about 12—15 %, the value of

viscosity was not dependent either on a type of the sulphite liquor nor on a type of wood materials.

**Páca, J. - Kujan, P. - Matějů, V.: Biotechnische Charakteristik der Sulfitaablaugen. I. Rheologische Eigenschaften der verschiedenen Abaugenarten.** Kvas. prům. 25, 1979, No. 7, S. 154—161.

Es wurden Messungen der rheologischen Eigenschaften der Natrium- Kalzium- und Magnesium- Bisulfitaablaugen in Abhängigkeit von der Konzentration der aufgelösten Trockensubstanz durchgeführt. Mit Hinsicht auf die weitere Abaugenverarbeitung zur Hefebiomasseproduktion wurden die Messungen bei den Grenzkultivierungstemperaturen 30 und 35 °C durchgeführt. Zu den Messungen wurde das Rotationsviskosimeter Rheomat — 30 (Contraves, Schweiz) im System MS-O angewendet. Die Ergebnisse zeigten, daß in dem verfolgten Umfang der Konzentrationen der gelösten Trockensubstanz von 8 bis 50 % alle Abaugenarten einen Newton-Charakter aufwiesen. Bis zur Konzentration von ungefähr 15 % gelöster Trockensubstanz war die dynamische Viskosität bei allen Abaugenarten fast identisch. Dies wurde auch bei den Konzentrationen über 38 % gelöster Trockensubstanz festgestellt. Es zeigte sich, daß mit dem Anstieg der Konzentration der gelösten Trockensubstanz der Einfluß der Temperatur auf den Viskositätswert wächst. Bei niedrigen Konzentrationen der gelösten Trockensubstanz (cca 12 bis 15 %) wird der Viskositätswert weder durch die Abaugenart, noch durch die Art und Provenienz der Holzsubstanz Beeinflusst.