

Bioinženýrská charakteristika sulfitových výluhů

III. Účinek odpěňovacích látek aplikovatelných při výrobě biomasy

663.14.031.236 66.046.74 66.066.8

Ing. JAN PÁCA, CSC., VŠCHT, katedra kvasné chemie a bioinženýrství, Praha
Ing. PETR KUJAN, Ing. VÍT MATĚJŮ, Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha

Úvod

Vlivem složení sulfitových výluhů dochází při aerobní kultivaci mikroorganismů na těchto substrátech k velmi intenzivní tvorbě pěny. Intenzivní pění je nežádoucí, neboť snižuje využití aktivního prostoru fermentoru. Již řadu let se studuje problematika tvorby pěny a jejího potlačení či alespoň dosažení tzv. stabilní, tj. nerostoucí pěny. Přestože jsou již známy faktory ovlivňující stabilitu pěny [1], je třeba při použití nedefinovaných médií, mezi něž patří i sulfitové výluhy, i dnes experimentálně případ od případu nalézt optimální druh odpěňovacího oleje [2]. Proto cílem této studie bylo otestovat několik vybraných odpěňovacích olejů, a to nejen z hlediska odpěňovací účinnosti, ale i s ohledem na ovlivnění součinitele přenosu kyslíku, který je důležitým faktorem při aerobních procesech. Vliv přidavku odpěňovacího oleje na hodnotu koeficientu přenosu kyslíku by měl být jedním z prvořadých kritérií pro posouzení volby odpěňovadla zvláště v současné době, kdy je nutno pečlivě zvažovat energetickou náročnost procesu.

Materiály a metody

Pokusy se prováděly v natrium-bisulfitových výluzích z dvoustupňového varního procesu s odvařováním asi na 52 % nebělené celulosy od firmy MoDo Cell (Domsjö, Švédsko) a v kalcium-bisulfitových výluzích s odvařováním asi na 50 % výtěžnost celulosy z JIP, n. p., Větrní.

Natrium-bisulfitové výluhy se neutralizovaly uhličitěm sodným a kalcium-bisulfitové výluhy amoniakovou vodou na pH 4,5. Původní hodnota pH u natrium-bisulfitových výluhů byla pH 2,3 a u kalcium-bisulfitových výluhů pH 1,6.

Oba druhy výluhů byly obohaceny živinami a syntetickým ethanolem v množství popsaném v předchozím článku [3].

Tvorba pěny i koeficientu přenosu kyslíku (K_La) se měřila ve fermentoru [3] při aeraci 1 VVM, teplotě 32,5 °C a frekvenci otáčení míchadla 600 min⁻¹.

Změny koncentrace rozpuštěného kyslíku se měřily analyzátozem Oxymetr s Pt-Ag/AgCl elektrodou krytou polypropylenovou membránou o tloušťce 12 μm. Měřené hodnoty se registrovaly zapisovačem typu OH-814/s (Radelkis, Maďarsko) a paralelně univerzálním měřičem s výstupní záznamovou jednotkou (Vývojové dílny ČSAV, Praha) se děrovaly do pásky v dálnopisném kódu CCIT 2.

Kyslíková elektroda se kalibrovala za stejných hydrodynamických podmínek v destilované vodě. Podobně se snímala i rychlost odezvy elektrody na skokovou změnu, a to vždy před i po vlastním měření.

Pro určení koeficientu K_La se použila statická metoda s korekcí na rychlost odezvy elektrody [4]. Vlastní postup řešení byl modifikován. Výpočty byly provedeny na počítači Tesla 200.

Množství vytvořené pěny se měřilo volumetricky, jak ukazuje schéma zapojení v předchozím článku [3].

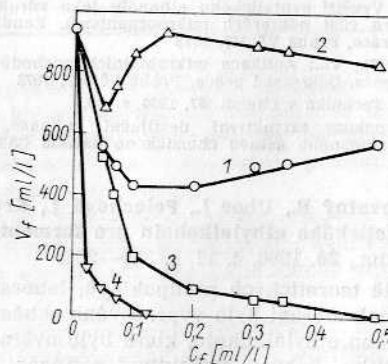
Použité odpěňovací oleje: Struktol J 633 (Schill-Seilacher, Hamburg, NSR), Slovanik T6 10 (Chemické závody

Nováky, n. p.), MO 1 (Severočeské tukové závody, n. p., Ústí n. L.) a Kontramín 210 (Jugoslávie).

Všechny dále uvedené výsledky jsou průměrnými hodnotami ze čtyř měření.

Výsledky a diskuse

Na obr. 1 a 2 jsou uvedeny závislosti intenzity tvorby pěny v natrium- a kalcium-bisulfitových výluzích při koncentraci rozpuštěné sušiny asi 10 %, se kterou se počítá pro praktickou aplikaci na přidavku jednotlivých testovaných odpěňovacích olejů. Bez přidavku odpěňovadla natrium-bisulfitové výluhy s přidavkem solí a ethanolu při pH 4,5 pěníly poněkud více než výluhy vyrobené na bázi kalcia. U natrium-bisulfitového výluhu malé přidavky všech použitých odpěňovadel vedly k potlačení pěnivosti. Další přidavky odpěňovadel Slovanik T 610 a Struktol J 633 však nejen nebyly účinné z hlediska odpěnění, ale naopak vedly k opětovnému zvýšení pěnivosti. Je tedy zřejmé, že pro natrium-bisulfitový výluh nemá Slovanik T 610 žádný význam. Olej Struktol J 633 síce v rozsahu koncentrace 0,1 až 0,2 ml/l snížil tvorbu pěny o 50 %, avšak z hlediska absolutních hodnot odpovídal objem pěny vztažený na pracovní objem fermentoru asi 25 %, což je ještě příliš mnoho. Podstatně lepších výsledků se dosáhlo při aplikaci odpěňovacích olejů MO 1 a Kontramín 210. Účinek oleje MO 1 na potlačení tvorby pěny byl nejvýraznější při přidavku do 0,1 ml/l (objem pěny byl asi 12 % pracovního objemu fermentoru). Další přidavky potlačovaly pění již méně výrazně. Úplného odpěnění se dosáhlo při přidavku 0,5 ml/l. Nejlepší odpěňovací účinnost byla zjištěna u oleje Kontramín 210, jímž se úplného odpěnění dosáhlo již při koncentraci 0,125 ml/l.

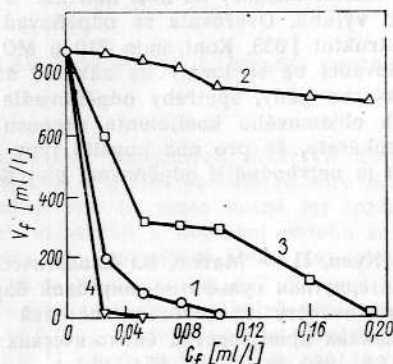


Obr. 1. Intenzita pění natrium-bisulfitových výluhů o koncentraci 10,87 % RS v závislosti na přidavku odpěňovacích olejů

1 — Struktol J 633, 2 — Slovanik T 610, 3 — MO 1, 4 — Kontramín 210.

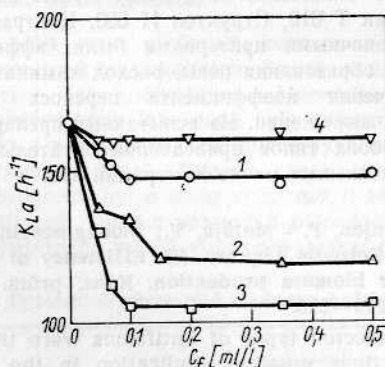
Důkazem nezbytnosti individuálního otestování různých odpěňovadel jsou odlišné průběhy odpěňovací účinnosti těchto olejů u kalcium-bisulfitového výluhu (obr. 2). Olej Slovanik T 610 se ani v tomto médiu neosvědčil. Ve srovnání s natrium-bisulfitovým výluhem bylo pod-

statně vyšší účinnosti dosaženo u odpěňovadel Kontramin 210 a Struktol J 633 již ve velmi nízkých koncentracích. Naopak u oleje MO 1 se vyšší odpěňovací účinnost projevila až při koncentracích nad 0,1 ml/l. Stejně jako u natrium-bisulfitového vyluhu i zde se jako nejvýhodnější odpěňovací prostředek projevila olej Kontramin 210.



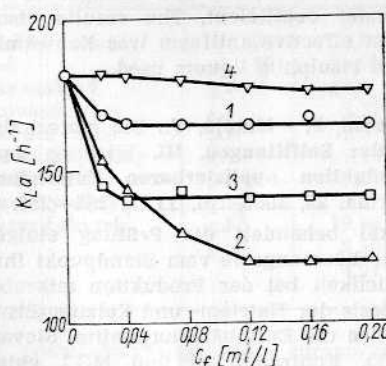
Obr. 2. Intenzita pění kalcium-bisulfitových vyluhů o koncentraci 9,96 % RS v závislosti na přidavku odpěňovacích olejů

1 — Struktol J 633, 2 — Slovanik T 610, 3 — MO 1, 4 — Kontramin 210.



Obr. 3. Vliv přidavku odpěňovacích olejů na změny rychlosti přenosu kyslíku v natrium-bisulfitových vyluzích o koncentraci 10,87 % RS

1 — Struktol J 633, 2 — Slovanik T 610, 3 — MO 1, 4 — Kontramin 210.

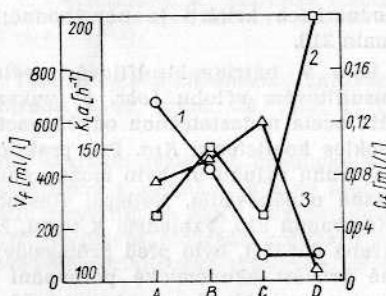


Obr. 4. Vliv přidavku odpěňovacích olejů na změny rychlosti přenosu kyslíku v kalcium-bisulfitových vyluzích o koncentraci 9,96 % RS

1 — Struktol J 633, 2 — Slovanik T 610, 3 — MO 1, 4 — Kontramin 210.

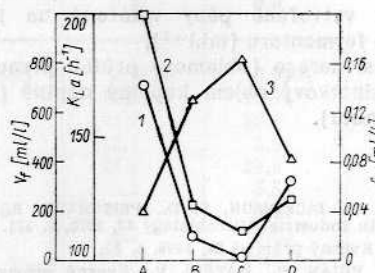
Na obr. 3 a 4 jsou uvedeny změny v hodnotách koeficientu přenosu kyslíku v závislosti na množství přidávaných odpěňovacích olejů v natrium- a kalcium-bisulfito-

vých vyluzích. Bez přidavku odpěňovacího oleje byla za stejných podmínek míchání a aerace zjištěna vyšší hodnota koeficientu K_{La} v kalcium-bisulfitových vyluzích. Pokles koeficientu K_{La} s růstem koncentrace odpěňovadel v obou typech vyluhů vykazoval typický průběh [2, 5, 6]. V natrium-bisulfitových vyluzích se vzhledem k poklesu koeficientu K_{La} projevila jako nejvýhodnější odpěňovací olej Kontramin 210. Jeho přidavek vedl pouze ke 4% poklesu K_{La} . Výrazný pokles K_{La} způsobily přidavky olejů Slovanik T 610 (o 28 %) a MO 1 (o 37 %). V kalcium-bisulfitových vyluzích se také jako nejvýhodnější odpěňovací olej projevila Kontramin 210. Při přidavku do 0,03 ml/l, který již zcela potlačil tvorbu pěny (obr. 2), nebyl pokles hodnoty K_{La} vůbec zjištěn. Porovnáním absolutních hodnot K_{La} v obou druzích vyluhů vyplývá, že v kalcium-bisulfitovém vyluhu byly hodnoty koeficientu K_{La} vyšší i v přítomnosti odpěňovacích olejů s výjimkou oleje Slovanik T 610. Jako nevhodné z hlediska výrazného poklesu koeficientu K_{La} se ukázaly oleje MO 1 (o 23 %) a Slovanik T 610 (o 34 %). Příčinou poklesu koeficientu K_{La} po přidavku odpěňovadla je zřejmě změna středního průměru bublin [7—10], vytvoření olejového filmu na mezifázovém rozhraní [11, 12], změna hydrodynamických podmínek ve vrstvách na fázovém rozhraní ovlivňující koalescenci bublin [6] a další faktory.



Obr. 5. Porovnání účinnosti jednotlivých odpěňovacích olejů v natrium-bisulfitových vyluzích o koncentraci 10,87 %

RS na základě množství vytvořené pěny (1), spotřeby odpěňovadla (2) a hodnoty koeficientu K_{La} (3). (A) Slovanik T 610, (B) Struktol J 633, (C) Kontramin 210, (D) MO 1



Obr. 6. Porovnání účinnosti jednotlivých odpěňovacích olejů v kalcium-bisulfitových vyluzích o koncentraci 9,96 %

RS na základě množství vytvořené pěny (1), spotřeby odpěňovadla (2) a hodnoty koeficientu K_{La} (3). (A) Slovanik T 610, (B) Struktol J 633, (C) Kontramin 210, (D) MO 1

Optimální druh odpěňovadla se vyhledával na základě velikosti spotřeby, dosaženého odpěňovacího účinku a ovlivnění koeficientu K_{La} . Na obr. 6 a 7 jsou uvedeny hodnoty K_{La} , množství vytvořené pěny a spotřeby odpěňovadla při nejvýhodnějších podmínkách plynoucích

z provedených experimentů pro jednotlivá použitá oděňovadla v natrium- a kalcium-bisulfitových výluhách. Hodnocení těchto výsledků je třeba provádět na základě biologických a ekonomických ukazatelů. Příliš velké pění způsobuje nebezpečí přepěňování fermentoru a snižuje využití pracovního objemu fermentoru. Při mikrobiálních výrobách, kde se vyžaduje udržení úplné nebo částečné sterility, může intenzivní pění vést ke kontaminaci média. Z ekonomického hlediska je žádoucí vzhledem k provozním nákladům dosáhnout co nejvyšší hodnoty koeficientu K_{La} a co nejmenší spotřeby oděňovadla při současném dosažení stability tvorby pěny. Z hlediska využití objemu fermentoru, zvláště ve velkokapacitních výrobních nevyžadujících sterilitu procesu, mezi něž patří i produkce mikrobiální biomasy ze sulfitových výluhů, lze za únosnou horní mez pění považovat asi 10 % objemu fermentoru. Jednotlivá oděňovadla se posuzovala na základě uvedených ukazatelů.

V natrium-bisulfitovém výluhu se ukázalo (obr. 5), že Slovnik T 610 je zcela nevhodný z hlediska nízkého oděňovacího účinku. Poněkud lepší výsledky byly získány s olejem Struktol J 633. Ani tento olej však pro praktickou aplikaci nevyhovuje z hlediska nízké oděňovací účinnosti. Dostatečná oděňovací schopnost se ukázala u Kontraminu 210 a oleje MO 1. Použití oleje MO 1 však není vhodné pro značný pokles koeficientu K_{La} a velkou spotřebu tohoto oděňovadla. Z obr. 5 je zcela zřejmé, že podle hodnotících kritérií je nejvýhodnější použití oleje Kontramin 210.

Podobně jako v natrium-bisulfitovém výluhu také v kalcium-bisulfitovém výluhu (obr. 6) vykazoval olej Slovnik T 610 zcela nedostatečnou oděňovací účinnost a výrazný pokles koeficientu K_{La} . Pro praktickou aplikaci v tomto druhu výluhu by bylo možno použít ostatní tři testovaná oděňovadla. Nejlepší vlastnosti vykazoval opět Kontramin 210. Vzhledem k tomu, že Kontramin 210 je třeba dovážet, bylo před průmyslovým použitím nezbytné provést ekonomické porovnání s olejem MO 1, a to nejen na základě cen obou oděňovačů, ale i spotřeby energie nutné na dodávku kyslíku buňkám a rozdílu ve využití reakčního objemu fermentoru.

Použité symboly

- C_f koncentrace oděňovacího oleje ve fermentoru (ml.l^{-1}),
 K_{La} objemový koeficient přenosu kyslíku (h^{-1}),
 RS koncentrace rozpuštěné sušiny ve výluhu (% hm),
 V_f objem vytvořené pěny vztažený na jednotkový objem fermentoru (ml.l^{-1}),
 VVM velikost aerace (objemový průtok plynu vztažený na jednotkový objem kapalné náplně fermentoru za minutu).

Literatura

- [1] HALL, M. J., DICKINSON, S. D., PRITCHARD, R., EVANS, J.: Progress in Industrial Microbiology 12, 1973, s. 171.
- [2] PÁCA, J.: Kvasný průmysl 24, 1978, s. 82.
- [3] PÁCA, J., KUJAN, P., MATĚJŮ, V.: Kvasný průmysl, 26, 1980, s.
- [4] FUCHS, R., RYU, D. D. Y., HUMPHREY, A. E.: Ind Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 10, 1971, s. 190.
- [5] YAGI, H., YOSHIDA, F.: J. Ferment. Technol. 52, 1974, s. 905.
- [6] SMITH, J. M.: Referát přednesený na 6. mezinárodním kongresu CHISA, Praha 1978.
- [7] YOSHIDA, F., YAGI, H.: Ann. Meeting of Ferment. Technol. Japan Abstract 1972, s. 88.
- [8] HOBBS, S. Y., PRATT, C. F.: AICHE J. 20, 1974, s. 178.
- [9] ANDERSON, J. L., QUINN, J. A.: Chem. Eng. Sci. 25, 1970, s. 373.
- [10] BULL, D. N., KEMPE, L. L.: Biotechnol. Bioeng. 13, 1971, s. 529.
- [11] COPPUS, J. H. C.: PhD Thesis, Eindhoven University of Technology 1977.
- [12] KONNO, A.: J. Chem. Eng. Japan 10, 1977, s. 528.

Páca J., Kujan P., Matějů V.: Bioinženýrská charakteristika sulfitových výluhů. III. Účinek oděňovacích látek aplikovatelných při výrobě biomasy. Kvas. prům., 26, 1980, č. 11, s. 254—256.

Práce se zabývá otestováním několika vybraných druhů oděňovacích olejů z hlediska možnosti aplikace při výrobě mikrobiální biomasy na bázi natrium- a kalcium-bisulfitových výluhů. Ověřovala se oděňovadla Slovnik T 610, Struktol J 633, Kontramin 210 a MO 1. Vlastnosti oděňovadel se sledovaly na základě schopnosti potlačovat tvorbu pěny, spotřeby oděňovadla a změn v hodnotách objemového koeficientu přenosu kyslíku. Výsledky prokázaly, že pro oba použité typy bisulfitových výluhů je nejvhodnější oděňovací olej Kontramin 210.

Паца, Я. — Куян, П. — Матею, В.: Биологическо-технические характеристики сульфитно-спиртовой барды. 3-ья часть. Эффективность противоспенивателей применяемых в процессах производства биологических веществ. Квас. прум. 26, 1980, № 11, стр. 254—256.

Авторы сравнивали несколько сортов антипенных средств, оценивая их по эффективности, показанной при их применении в ходе процесса производства микробиологических веществ на базе питательной среды, содержащей натриевую и кальциевую бисульфитную барду. Эксперимент охватывал следующие противоспениватели: Словолик Т 610, Структол И 633, Контрамин 210 и МО 1. Оценочными критериями были: эффективность подавления образования пены, расход химиката и изменение значения коэффициента переноса кислорода в объемном выражении. Из испытанных препаратов лучшим для обоих типов приведенной питательной среды является антипенное масло Контрамин 210.

Páca, J. - Kujan, P. - Matějů, V.: Bioengineering Characteristics of Sulphite Liquors. III. Efficiency of antifoams suitable for biomass production. Kvas. prům. 26, 1980, No. 11, pp. 254—256.

Several selected types of antifoams were tested with respect to their possible application in the microbial biomass production from natrium- and calcium-bisulphite liquors. Experiments were carried out with the following antifoams: Slovnik T 610, Struktol J 633, Kontramin 210 and MO 1. The effect of antifoams was appreciated from a comparison of their ability to suppress foam formation, antifoam consumption and changes in volumetric oxygen transfer coefficient. The results demonstrated that the most effective antifoam was Kontramin 210 for both types of bisulphite liquors used.

Páca, J. - Kujan, P. - Matějů, V.: Die biotechnische Charakteristik der Sulfitlaugen. III. Wirkung der bei der Biomasseproduktion applizierbaren Entschäumungsmittel. Kvas. prům. 26, 1980, No. 11, S. 254—256.

Der Artikel behandelt die Prüfung einiger ausgewählten Entschäumungsmittel vom Standpunkt ihrer Applikationsmöglichkeit bei der Produktion mikrobieller Biomasse auf Basis der Natrium- und Kalzium-Bisulfitablaugen. Es wurden die Entschäumungsmittel Slovnik T 610, Struktol J 633, Kontramin 210 und MO 1 getestet. Die Eigenschaften der Entschäumungsmittel wurden mit Hinsicht auf die Fähigkeit der Hemmung der Schaumbildung, auf den Verbrauch des Entschäumungsmittels und auf die Veränderungen in den Werten des Volumenkoeffizienten der Sauerstoffübertragung verfolgt. Die Ergebnisse zeigten, daß für beide Typen der Bisulfitablaugen das geeignetste Entschäumungsmittel Kontramin 210 ist.