

Mikrobiologické zpracování zahuštěného sulfitového výluhu

Ing. KAREL ŠESTAUBER, Jihočeské papírny, n. p., Větrní u Českého Krumlova

Klíčová slova: *sulfitový výluh, fermentace, Escherichia coli, Enterobacter agglomerans, Erwinia amylovora, Erwinia carotovora, mikroorganismus, lignosulfonanový výluh, plastifikační přísada, beton, malta*

Jihočeské papírny, n. p., Větrní u Českého Krumlova vyábí v provozu Dehtochema závodu České Budějovice pro stavební organizace plastifikační přísadu Ligoplás. Přísada je používána pro ztěkucení betonových směsí a malt s cementovým pojivem. Výroba přísady byla zahájena v roce 1982 v souvislosti se záměrem rozšířit zpracování sulfitových výluhů, vznikajících při výrobě kalciumhydrogensulfitové buničiny. Chemické zpracování sulfitových výluhů bylo zahájeno v provozu Dehtochema v roce 1975 výrobou polproduktů koželužských třísliv.

Vznik uvedených výluhů doprovází výrobu kalciumhydrogensulfitové buničiny. Jedná se o sulfonovaný lignin dřevní hmoty, který vzniká v průběhu várky buničiny reakcí ligninu dřevní hmoty a varnou kyselinu u, hydrogensulfidatnem vápenatým. Současně se i částečně uvolňují sacharidické podíly z hemicelulóz a celulózy. Do varného roztoku přechází vedle lignosulfonanu arabinóza, xylóza, mannóza, galaktóza a glukóza. Obsah sacharidů v sušině výluhu tvoří asi 25 % hm.

Regenerace chemikálií z tohoto kalciumhydrogensulfitového výluhu je ekonomicky nevýhodná, na rozdíl od nutné regenerace chemikálií při sodném nebo hořečnatém způsobu várky buničiny. Proto se kalciumhydrogensulfitové výluhy v závodě Rudého práva Větrní pouze zahušťují a prodávají různým odběratelům. Zahušťováním se získá ročně přibližně 120 000 tun sulfitového výluhu sušiny 50 % hm. Sávající odběratelé mohou zpracovat přibližně 90 000 tun, zbytek se pálí v kotelně závodu.

Uvedených 30 000 tun zahuštěných sulfitových výluhů tvoří materiální základ pro další nárůst výroby lignosulfonanových preparátů. Záměr využít tuto surovinu ze

ZRP Větrní ve stavebnictví lze datovat do konce sedmdesátých let. V té době byl navázán kontakt s pracovištěm Gottwald v Výzkumného ústavu pozemních sázeb, Praha. Ve spolupráci s tímto ústavem vznikla plastifikační přísada Ligoplast pro betonové směsi a malty s cementovým pojivem.

Zahuštěný kalciumhydrogensulfitový výluh se v provozu Dehtochema České Budějovice odvádí uhlíčením sodným za současné úpravy sušiny na 400 až 440 kg.m⁻³ a hodnoty pH na 7 až 8. Takto upravený sulfitový výluh se podrobuje mikrobiologickému zpracování při optimální teplotě 30–40 °C. Jako nejvýhodnější mikrobiální flóra se osvědčily *Escherichia coli* a *Enterobacter agglomerans* z čeledi *Enterobacter*. Z čeledi *Erwinia* se osvědčily *Erwinia amylovora* a *Erwinia carotovora*. Při výrobě plastifikační přísady Ligoplast se používá směsné kultury uvedených mikroorganismů.

Použité mikroorganismy snižují nejprve obsah hexóz, zejména nejvíce zastoupené mannózy, v pokračujícím procesu jsou napadány i pentózy. Při udržování vhodných životních podmínek pro mikrobiální flóru lze dosáhnout až úplného odbourání sacharidické složky. Při výrobě Ligoplastu se považuje za dostatečný pokles ze 100 až 120 kg.m⁻³ celkových redukujících látek ve výchozí odvápněné surovině asi na 40 kg.m⁻³ celkových redukujících látek lignosulfonanového meziproduktu Ligoplastu. Mikrobiologický způsob zpracování je veden tak, aby ze sacharidů přednostně vznikl oxid uhlíčitý a voda.

Vlastní technologie výroby spočívá v převedení 100 m³ kalciumhydrogensulfitového výluhu odvápněného uhlíčením sodným do nádrže vybavené ohřevem a provzduš-

něním. Použitý výluh obsahuje 100 až 120 kg.m⁻³ monosacharidů, protože nebyl v předchozím stupni zpracován fermentativně na ethylalkohol nebo krmné droždí. Hodnota pH se může event. přidávkem hydroxidu sodného nebo uhlíkatu sodného upravit na 7,5 až 8,5. Do nádrže se přidá 60 kg dusíkatých a fosforečných živin. Po promíchání obsahu nádrže se přidá 20 kg kvasničného autolyzátu. Obsah nádrže se promíchává tlakovým vzduchem. Teplota v nádrži se upraví na 30 až 35 °C. Do nádrže se převede směsná kultura bakterií. Během asi tří dnů se silně pomnoží mikroorganismy spotřebovávající ve výluhu obsažené sacharidy za produkce převážně oxidu uhličitého a vody. Teplota v nádrži se udržuje na 30 až 40 °C. Po dosažení hladiny redukujících látek 40 kg.m⁻³ se poloprodukt konzervuje přidávkem formaldehydu při současném vyhřátí nad 60 °C. Nakonec je lignosulfonanový poloprodukt zpracován na plastifikační přísadu Ligoplast přidávkem derivátu imidazolinu.

Přesný obsah sacharidických složek lze v průběhu výroby sledovat například metodou plynové chromatografie. Pro stanovení sacharidů byl adaptován analytický postup, zahrnující redukci sacharidů na triumboryhydridem s následnou acetylací a separací acetylderivátů monosacharidů extrakcí chloroformem.

V kalciumhydrogensulfitovém výluhu z jehličnatého dřeva je přítomna arabinóza, xylóza, mannóza, galaktóza a glukóza. Uvedené sacharidy poskytují redukci arabitol, xylitol, mannitol, galaktitol a glucitol. Nehrozí tedy splynutí píků sacharidů po jejich redukci na odpovídající alkoholy. Acetylované alkoholické cukry se oddělí od doprovodných látek sulfitového výluhu extrakcí. Potom jsou teprve nastříkány do chromatografu. Pro kvantitativní vyhodnocení chromatogramů nutno připravit sacharidový standard.

Pro přípravu standardu se převede do odměrné baňky 100 cm³ po 50 mg L-arabinózy, D-xylózy, D-mannózy, D-galaktózy a D-glukózy. Obsah baňky se doplní na 100 cm³ destilovanou vodou. Z tohoto zásobního roztoku se odpipetuje 10 cm³ do kulaté zábrusové baňky objemu 500 cm³, přidá se 10 cm³ destilované vody a 80 mg borohydridu sodného. Monosacharidy se redukují na alkoholické cukry za občasného promíchávání po dobu 2 hodin při pokojové teplotě.

Přebytek borohydridu se rozloží koncentrovanou kyselinou octovou, přidávanou po kapkách, dokud se vylučují bublinky plynu. Roztok se odpaří při 80 °C na rotačním vakuovém odpařovači. K odparu se přidá 10 cm³ methylalkoholu, odpaří se dosucha a zpracování s methanolem se opakuje. Alkoholické cukry se suší 10 až 15 minut při 105 °C.

Získané alkoholické cukry se acetylují po dobu 1 hodiny v termostatu při 60 °C směsí 7,5 cm³ acetanhydridu a 0,5 cm³ koncentrované kyseliny sírové. Reakční směs se po ochlazení vlije do 70 cm³ směsi vody s ledem. V dělicí nálevce se extrahují acetáty alkoholických cukrů chloroformem přidávaným po 25, 15 a 10 cm³. Extrakt se odpaří na rotačním vakuovém odpařovači téměř dosucha a po přidávku 1 cm³ destilované vody dosucha. Odparek se rozpustí v 8 cm³ chloroformu. Získaný roztok se použije pro chromatografické stanovení. Nastříkuje se 1 mikrolitr standardu.

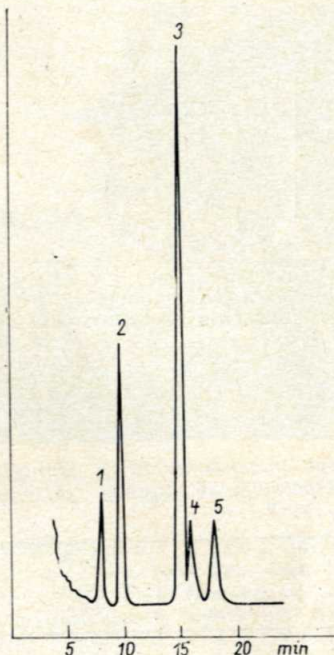
Úprava zahuštěných sulfitových výluhů o sušíně 50 % hm. spočívá v převedení 5 cm³ zahuštěného výluhu do 100 cm³ odměrné baňky, přidávku přibližně 70 cm³ destilované vody, úpravy pH obsahu baňky na neutrální oblasti a doplnění obsahu baňky na 100 cm³ destilovanou vodou. Z tohoto zásobního roztoku se převede 10 cm³ do kulaté zábrusové baňky obsahu 500 cm³ a zpracuje dále dříve popsaným způsobem, použitým při přípravě standardu. Nastříkují se 2 až 3 mikrolitry chloroformového roztoku.

Úprava vzorků z výrobků ze sulfitových výluhů koncentrace 30 % hm. se provede obdobným způsobem. Pro přípravu zásobního roztoku se však použije 10 cm³ vzorku, tedy dvojnásobně množství než u redukce zahuštěného sulfitového výluhu. Nastříkují se 2 až 3 mikrolitry chloroformového roztoku.

Chromatografické stanovení lze provést na plynovém chromatografu Chrom 4. V našem případě byla použita skleněná kolona vnitřního průměru 3 mm a délky 2500 mm, plněná 5 % hm. XE 60 na Chromatonu zrnění

0,125–0,160 mm. Teplota nástřiku byla 260 °C, chromatografováno bylo při izotermickém režimu při teplotě 190 °C. Tlak nosného plynu dusíku před kolonou byl 90 kPa. Citlivost zesilovače chromatografu byla 1:20, píky byly detekovány plamenionizačním detektorem. Písuv zapisovače byl 0,05 mm/s, rozsah 2 mV. Nástřik chloroformového roztoku acetylovaných alkoholických cukrů byl vclen v rozmezí 1 až 3 mikrolitry, jak bylo již dříve uvedeno.

Koncentrace sacharidů byly vyhodnocovány z ploch píků. Pro zpřesnění kvantitativní analýzy je možno pracovat s vnitřním standardem, například meso-inositolem.



Obr. 1. Chromatogram dělení monosacharidů zahuštěného kalciumhydrogensulfitového výluhu po zpracování na acetylderiváty příslušných alkoholických cukrů.

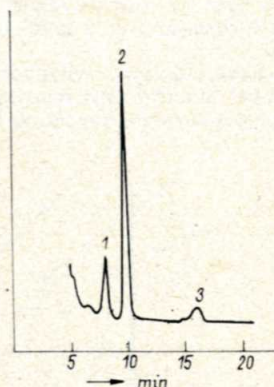
1 — L-arabinóza, 2 — D-xylóza, 3 — D-mannóza, 4 — D-galaktóza, 5 — D-glukóza. Kolona 2500 × 3 mm s 5 % XE 60 na Chromatonu 0,125–0,160 mm. Tlak dusíku před kolonou 90 kPa, teplota 190 °C.



Obr. 2. Chromatogram dělení monosacharidů vzorku z výrobky přísady Ligoplast mikrobiologickým odbouráváním, po zpracování na acetylderiváty příslušných alkoholických cukrů.

1 — L-arabinóza, 2 — D-xylóza, 3 — D-mannóza, 4 — D-galaktóza, 5 — D-glukóza. Kolona 2500 × 3 mm s 5 % XE 60 na Chromatonu 0,125–0,160 mm. Tlak dusíku před kolonou 90 kPa, teplota 190 °C.

Chromatogramy dělení monosacharidů ve vzorku výchozího produktu, vzorku z průběhu mikrobiologického zpracování a z Ligoplastu jsou uvedeny na obrázcích 1 až 3. Obsah jednotlivých monosacharidů v uvedených vzorcích je kvantifikován v tabulce 1.



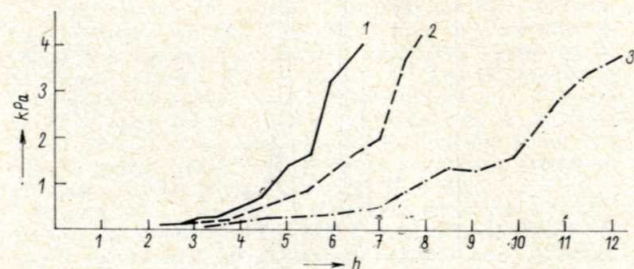
Obr. 3. Chromatogram dělení monosacharidů přísady Ligoplast, po zpracování na acetylderiváty příslušných alkoholických cukrů.

1 — L-arabinóza, 2 — D-xyulóza, 3 — D-mannóza, 4 — D-galaktóza, 5 — D-glukóza. Kolona 2500 X 3 mm s 5% XE 60 na Chromatonu 0,125–0,160 mm. Tlak dusíku před kolonou 90 kPa, teplota 190 °C.

Tabulka 1 Obsah monosacharidů v jednotlivých fázích mikrobiologické výroby přísady Ligoplast v kg · m⁻³

Sacharid	Vzorek		
	Zahuštěný výluh	Mikrobiologické odbourávání	Ligoplast
Arabinóza	4,7	3,3	1,2
Xylóza	18,5	13,0	7,4
Manóza	69,7	23,8	
Galaktóza	11,6	6,3	
Glukóza	14,2	1,2	

Tento technologický způsob mikrobiologického zpracování sulfitových výluhů při vyšších koncentracích [1, 2], pro výrobu odvápněných plastifikačních přísad neobvyklý, vznikl na základě požadavků stavebních organizací na nízký obsah monosacharidů v plastifikační přísadě Ligoplast. Obsah sacharidů není při nízkém dávkování přísady k cementu podstatný, je však významný při náhodném předávkování, kdy může být nepříznivě ovlivněno tuhnutí cementu i betonu. Při běžném dávkování plastifikační přísady vyrobené tímto technologickým postupem se dosáhne nižší retardace tuhnutí betonové směsi, jak je znázorněno na obrázku 4.



Obr. 4. Průběh tuhnutí betonové směsi obsahující v m³ 300 kg cementu PC 400 Hranice, 820 kg písku frakce 0–4 mm, 365 kg drtě 4–8 mm, 635 kg drtě 8–16 mm. Voda, popř. voda s přísadami dávkována pro dosažení zpracovatelnosti 60 ± 10 mm sednutí kužele.

1 — voda 200 kg v m³ směsi, 2 — voda 181 kg a 1,5 kg Ligoplastu v m³ směsi, 3 — voda 188 kg a 1,5 kg mikrobiologicky nezpracovaného odvápněného sulfitového výluhu v m³ směsi.

Mikrobiologický způsob umožňuje získání levné a přitom poměrně kvalitní plastifikační přísady, umožňující šetřit stavebním organizacím přibližně 10 % hm. cementu v připravovaných betonových směsích, při zachování hodnot pevnosti vytvrzených betonů.

Lektorovala Ing. J. Pelechová, CSc.

Literatura

- [1] ŠEBŮK, T., ŠESTAUBER, K., MÁČA, K.: AO 221 232
[2] ŠESTAUBER, K., MÁČA, K., MIKOVÁ, L., ŠEBŮK, T., SVOBODA, E., ŠTAVÍK, J.: Čs. PV 8172-83

Šestauber, K.: Mikrobiologické zpracování zahuštěného sulfitového výluhu. Kvas. prům. 31, 1985, č. 9, s. 208–210.

Způsob mikrobiologického zpracování zahuštěného odvápněného sulfitového výluhu působením směsi mikroorganismů *Escherichia coli*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia amylovora* a *Erwinia carotovora*. Popsaným způsobem lze získat ze sulfitového výluhu obsahujícího v sušině 25 % hm. směsi arabinózy, xylózy, mannózy, galaktózy a glukózy lignosulfonanový produkt s nízkým obsahem monosacharidů, který je zejména vhodný pro výrobu plastifikační přísady betonů a malt s cementovým pojivem. Podrobně je popsán adaptovaný postup stanovení monosacharidů v sulfitových výluzích a z nich odvozených výrobcích metodou plynové chromatografie.

Шестаубер, К.: Микробиологическая обработка сгущенной сульфитно-спиртовой барды. Квас. прум. 31, 1985, № 9, стр. 208–210.

Описан способ микробиологической обработки сгущенной сульфитноспиртовой барды действием смеси микроорганизмов *Escherichia coli*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia amylovora* и *Erwinia carotovora*. Приведенным способом можно получить из сульфитно-спиртовой барды, содержащей в сухом веществе 25 вес. % смеси арабинозы, ксилезы, маннозы, галактозы и глюкозы лигносульфановый продукт с низким содержанием моносахаридов, который подходит особенно для производства пластификатора-добавки в бетон и вяжущие вещества с цементными связывающими веществами. Подробно описывается адаптированный метод определения моносахаридов в сульфитно-спиртовой барде и из нее выведенных изделиях при помощи газовой хроматографии.

Šestauber, K.: Microbiological Treatment of Thickened Sulphite Liquors. Kvas. prům. 31, 1985, No. 9, pp. 208–210.

A microbiological treatment of thickened sulphite liquors that were deprived of lime is described. The following microorganisms were used: *Escherichia coli*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia amylovora* and *Erwinia carotovora*. Sulphite liquors contain a mixture of arabinose, xylose, mannose, galactose and glucose in 25 % w/w of the dry matter. Using the procedure, a lignosulphonan product with a low of monosaccharides suitable especially for a production of the plastic ingredient for concretes and mortars with a cement binder can be obtained. An adapted procedure for the determination of monosaccharides in sulphite liquors using the GLC method is described in details.

Šestauber, K.: Mikrobiologische Verarbeitung konzentrierter Sulfitaugaen. Kvas. prům. 31, 1985, Nr. 9, S. 208–210.

Verfahren zur mikrobiologischen Verarbeitung konzentrierter entkalkter Sulfitaugaue durch Einwirkung des Gemisches der Mikroorganismen *Escherichia coli*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia amylovora*, und *Erwinia carotovora*. Mittels des beschriebenen Verfahrens kann aus Sulfitaugaen, die in Trockensubstanz 25 Gew. % des Gemisches von Arabinose, Xylose, Mannose, Galaktose und Glukose enthalten, ein Lignosulfonanprodukt mit niedrigem Monosaccharidgehalt gewonnen werden, das vor allem zur Herstellung des Plastifikationszusatzes des Betons und Mörtel mit Zement-Bindemittel geeignet ist. Ausführlich wird die adaptierte Methode zur Bestimmung der Monosaccharide in Sulfitaugaen und aus ihnen abgeleiteten Produkten mittels Gaschromatographie beschrieben.