

корреляции для всех исследованных образцов бумаг превышал 0,9, а для моделей-эталонов был равен 1,0.

На основании анализа полученных данных были сделаны следующие выводы.

1. Принятая эталонная структура адекватно отражает усредненную форму оптической неоднородности.

2. Подтверждена правомерность выбора медианы функции яркости в качестве порога на этапе сегментации изображения при выделении на нем флокул и пор.

3. Флокулы занимают около 50 % общей площади поверхности листа.

4. Выявленная закономерность позволяет ввести интегральный показатель оптической неоднородности [2], чувствительный к изменению как контрастности объекта, так и среднего линейного размера флокул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Бойков С.П. и др. Бумага. Неоднородность просвета. Номенклатура показателей: Отраслевой стандарт. - Л.: ЛТА, 1987. - 43 с. [2]. Коряковская Н.В. Контроль неоднородности просвета бумажного полотна с помощью системы технического зрения: Дис. ... канд. техн. наук.- СПб, 1995.- 150 с. [3]. Коряковская Н.В., Леонтьев В. Н. Выбор оценок неравномерности бумажного полотна на просвет // Машины и аппараты ЦБП: Межвуз. сб. науч. тр. – СПб: СПб ГТУРП. - 1995. - С.91-94.

Поступила 26 февраля 1997 г.

УДК 630*863.5

Е.В. НОВОЖИЛОВ

Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета, лауреат премии им. М.В. Ломоносова Архангельской областной комсомольской организации. Имеет свыше 100 научных трудов в области технологии целлюлозы и переработки сульфитных щелоков.



ОЦЕНКА БИОРЕСУРСА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ

Рассмотрены варианты оценки предельного выхода дрожжей из сульфитных щелоков различных типов варок.

The alternatives of maximum output of yeast are analyzed produced from sulfite liquors of different cooking types.

В решении задачи рационального и комплексного использования компонентов сульфитных щелоков важное место принадлежит биохимической переработке. Биохимические цеха имеются на большинстве сульфитно-целлюлозных заводов России. Выпуск продукции – этанола и кормовых дрожжей – в течение многих лет сохраняется практически на одном уровне [2].

Состав органической части различных сульфитных щелоков зависит от породы древесины, способа варки и выхода волокнистого полуфабриката [5, 8]. Органические вещества, входящие в состав щелоков, можно разделить на следующие группы:

углеводы (12 ... 42 %), в том числе моносахариды (сахара) и олигосахариды сульфитного и бисульфитного щелоков, щелока двухступенчатой варки, а также гемицеллюлозы нейтрально-сульфитного щелока;

органические кислоты (11 ... 38 %), в том числе летучие органические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая), нелетучие оксикислоты (альдоновые, уроновые и углеводсульфоновые);

лигносульфонаты (30 ... 66 %);

экстрактивные вещества, фурфурол, цимол, метанол, различные альдегиды и другие соединения (1 ... 3 %).

Две первые группы органических веществ, за исключением гемицеллюлоз, представлены низкомолекулярными соединениями и относятся к биологически легкоокисляемым компонентам в отличие от лигносульфонатов, которые окисляются с большим трудом и в течение длительного периода времени. Вещества, входящие в четвертую группу, присутствуют в щелоках в небольшом количестве, но могут оказать существенное влияние на их последующую переработку.

Условимся под биоресурсом сульфитных щелоков понимать суммарное содержание в них органических веществ, используемых микроорганизмами типа дрожжеподобных грибов в качестве источника углеродного питания. Определение биоресурса сульфитных щелоков важно как с точки зрения рационального использования содержащихся в них ценных компонентов, так и с точки зрения снижения сброса загрязнений при производстве волокнистых полуфабрикатов сульфитными способами.

Действующая технология была предназначена для биохимической переработки щелока кислой сульфитной варки. В кислой среде идет глубокий гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов, углеводы щелока представлены практически полностью сахарами, которые легко ассимилируются дрожжами. Одновременно дрожжи достаточно активно усваивают уксусную кислоту, доля которой в составе летучих органических кислот сульфитных щелоков составляет примерно 90 % [7, 8].

Для других компонентов из группы легкоокисляемых веществ (олигосахаридов, гемицеллюлоз, оксикислот) требуется предварительная подготовка. Предлагались различные методы (инверсия, озонирование), использование которых доказало возможность такой трансформации этих соединений, что они становились доступными для усвоения микроорганизмами в процессе биохимической переработки сульфитного щелока.

Биоресурс определяется составом сульфитного щелока. В качестве исходных данных для его расчета могут служить сумма сахаров и уксусной кислоты; сумма углеводов и летучих органических кислот; сумма углеводов и органических кислот (летучих, уроновых, альдоновых).

Вариант 1. Определение биоресурса сульфитных щелоков по сумме сахаров и уксусной кислоты.

По ассимиляции сахаров и уксусной кислоты, определяемых методами газо-жидкостной хроматографии, ведут контроль процесса биохимической переработки на австрийской фирме «Фогельбуш». Применение этого способа требует соответствующей аппаратуры.

Вариант 2. Определение биоресурса сульфитных щелоков по сумме углеводов и летучих органических кислот.

В биохимическом производстве контроль за содержанием сахаров в щелоке ведут по РВ (как по общим, так и по сахарным РВ, доля несакхарных РВ в кислом сульфитном щелоке составляет 10 ...15 % от общих [7]). Метод определения сахарных РВ из-за значительной погрешности [6] не может быть рекомендован в качестве основного. При расчете биоресурса по данному варианту целесообразно использовать общепринятый метод анализа щелока на общие РВ после предварительной инверсии олигосахаридов до моносахаридов, что позволяет определить биоресурс щелока конкретного предприятия, а также дает возможность сравнивать с данными других заводов в сопоставимых условиях.

В табл. 1 приведены результаты анализа различных сульфитных щелоков и сульфитно-спиртовой барды нескольких предприятий отрасли, в табл. 2 – щелоков после варки целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы. Эти образцы щелоков представляют все разновидности сульфитной варки, применяемые в России, с диапазоном выхода волокнистого полуфабриката 43 ... 80 % от древесного сырья. В основном это щелока промышленных варок, полученные по режимам указанных ЦБК. Часть щелоков была отобрана в ходе производственных испытаний и внедрения бисульфитного способа варки*. Анализы щелоков выполнены нами, за исключением двух образцов Камского ЦБК (сульфитного щелока и щелока двухступенчатой варки, данные для которых были взяты из работы [1]). Результаты анализа щелоков были использованы для оценки их биоресурса. Выход дрожжей на барде и щелоках по нормам технологического проектирования составляет соответственно 40 и 45 % от общих РВ.

* Варки проведены сотрудниками ЦНИИБа под руководством М.Г. Муговиной.

Таблица 1

Результаты анализа и оценка биоресурса сульфитных щелоков и барды

Целлюлозно-бумажный комбинат	Выход целлюлозы, %	Основание варочного раствора	Плотность, кг/м ³	Массовая доля сухих веществ, %	Зольность, %	Массовая доля, %			Выход, кг/т целлюлозы		
						общих РВ		летучих органических кислот	общих РВ	углеводов и летучих органических кислот	БПК ₅
						до инверсии	после инверсии				
Сульфитный щелок											
Светогорский	43	NH ₄	1025	6,82	2,90	2,01	2,15	0,37	354	427	329
Котласский	46	Na	1046	10,60	13,2	3,10	3,30	0,33	348	408	292
	46	NH ₄ - Na	1046	11,52	5,56	3,25	3,45	0,52	309	377	292
Архангельский	48	Na	1040	9,95	12,8	2,78	2,90	0,49	305	372	269
Камский	48	Na	1050	12,60	10,3	3,55	4,07	0,47	299	383	269
Таллиннский	50	NH ₄	1029	7,73	1,60	2,35	2,35	0,50	268	324	248
Щелок двухступенчатой бисульфит-сульфитной варки											
Камский	50	Na	1050	12,30	14,9	2,40	2,75	0,59	202	281	248
Сульфитно-спиртовая барда											
Котласский	46	Na	1043	13,20	17,2	0,91	1,01	0,40	111	171	213
Архангельский	48	Na	1032	8,10	15,4	1,14	1,34	0,41	107	174	196

Таблица 2

Результаты анализа и оценка биоресурса щелоков после варки целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы

Целлюлозно-бумажный комбинат	Выход целлюлозы или полуцеллюлозы, %	Основание варочного раствора	Плотность, кг/м ³	Массовая доля сухих веществ, %	Зольность, %	Массовая доля, %			Выход, кг/т целлюлозы	
						общих РВ		летучих органических кислот	общих РВ	углеводов и летучих органических кислот
						до инверсии	после инверсии			
Бисульфитный щелок после варки целлюлозы										
Камский	51	Na	1055	12,33	24,5	1,73	2,53	0,42	157	268
Красноярский	53	Mg	1056	11,79	11,2	1,52	2,04	0,47	113	187
	53	Mg	1057	12,23	9,0	1,69	2,16	0,46	118	184
Кондопожский	56	Na	1055	11,18	26,5	1,77	2,70	0,25	149	248
Выборгский	56	Na	1056	12,10	30,3	2,06	2,80	0,26	169	251
Щелок двухступенчатой бисульфит-сульфитной варки										
Соликамский	56	Na	1029	6,87	21,0	1,41	1,72	0,30	174	250
Бисульфитный щелок после варки полуцеллюлозы										
Красноярский	62	Mg	1040	8,83	10,5	1,00	1,65	0,61	68	154
	69	Mg	1050	9,25	17,5	0,55	1,78	0,55	29	122
Нейтрально-сульфитный щелок										
Архангельский	75	Na	1026	5,84	39,9	0,30	1,03	1,09	24	177
Котласский	80	Na	1027	6,13	41,4	0,60	1,10	1,05	37	132

Таблица 3

Реализация биоресурса сульфитных щелоков и барды при действующей технологии биохимической переработки

Целлюлозно-бумажный комбинат	Выход целлюлозы, %	Выход общих РВ кг/т целлюлозы	Выработка товарных дрожжей*	Биоресурс по сумме углеводов и летучих органических кислот		Биоресурс по БПК ₅	
				Потенциальная выработка дрожжей, кг/т целлюлозы	Реализация ресурса, %	Потенциальная выработка дрожжей, кг/т целлюлозы	Реализация ресурса, %
Сульфитный щелок							
Светогорский	43	354	155	194	80	272	57
Котласский	46	348	152	179	85	241	63
Архангельский	46	309	135	165	82	241	56
Камский	48	305	134	163	82	222	60
Таллиннский	48	299	131	167	78	222	59
Таллиннский	50	268	117	142	82	205	57
Сульфитно-спиртовая барда							
Архангельский	48	107	42	68	61	176	24
Котласский	47	111	43	66	65	162	27
Бисульфитный щелок после варки целлюлозы							
Камский	51	157	69	117	59	177	39
Красноярский	53	111	48	82	59	164	29
Кондопожский	56	149	65	108	60	145	45
Выборгский	56	169	74	109	68	145	51
Щелок двухступенчатой бисульфит-сульфитной варки							
Соликамский	56	174	76	109	70	145	52
Камский	50	202	88	129	72	184	48

* При выходе товарных дрожжей для барды и щелоков соответственно 40 и 45 % от общих РВ.

Выход дрожжей от летучих органических кислот принят, как и на углеводах, равным 45 % (при выращивании дрожжей на уксусной кислоте в смеси с сахаром (ксилозой) он составляет в среднем 45,6 % [4]), степень отбора сухих веществ щелоков условно принята за 100 %. Выход товарных дрожжей (кг/т воздушно-сухой целлюлозы), которые могут быть получены при переработке щелока по стандартной технологии, рассчитывали по следующей формуле:

$$D = \frac{45 \cdot 0,95 \cdot 0,97 \cdot 0,95 \cdot B_{\text{РВ}}}{100 \cdot 0,90},$$

где 45 – проектный выход дрожжей, %;

0,95 – коэффициент, учитывающий потери летучих органических веществ при варке (5 %);

0,97 – коэффициент, учитывающий потери сухих веществ щелока при подготовке (3 %);

0,95 – коэффициент, учитывающий потери дрожжей при сгущении и сушке (5%);

0,90 – коэффициент, учитывающий влажность товарных дрожжей (10%);

$B_{\text{РВ}}$ – выход дрожжей по РВ на 1 т воздушно-сухой целлюлозы.

Как видно из табл. 3, существует довольно четкое разделение по видам щелоков. В наибольшей степени к использованию в биотехнологии, как и следовало ожидать, готовы органические вещества сульфитного щелока после варки в кислой среде. Их биоресурс может быть в основном (на 78 ... 85 %) реализован при существующей схеме биохимической переработки. Более низкая степень реализации биоресурса щелока двухступенчатой варки (70 ... 72 %) связана с повышенным содержанием олигосахаридов, доля которых по сравнению с сульфитным щелоком увеличивается с 4 ... 7 до 15 ... 22 %. Еще выше доля олигосахаридов в бисульфитном щелоке – 28 ... 52 %. Кроме того, при бисульфитной варке значительная часть сахаров окисляется до альдоновых кислот, что тоже снижает долю углеводов в щелоке. Поэтому степень реализации биоресурса по существующей технологии для щелока бисульфитной варки при выходе целлюлозы 51 ... 56 % оценена в 59 ... 60 %, что на 10 ... 13 % ниже, чем при двухступенчатой варке целлюлозы того же выхода. Сульфитно-спиртовая барда занимает по этой классификации положение рядом с бисульфитным щелоком.

От целлюлозных щелоков резко отличаются полуцеллюлозные щелока: в нейтрально-сульфитном щелоке Котласского ЦБК прирост РВ после инверсии составил 183 %, в щелоке Архангельского ЦБК – 343 %, в щелоке Красноярского ЦБК после бисульфитной варки – 324 %.

При полном использовании в процессе выращивания углеводов и летучих органических кислот выход дрожжей от общих РВ, определенных до инверсии, должен быть следующим: для сульфитного щелока – 55 ... 58 %, для щелоков двухступенчатой варки – 62 ... 65 %, для бисульфитных щелоков после варки целлюлозы – 76 ... 77 %, для сульфитно-спиртовой барды – 62 ... 65 %. В целом по отрасли этот показатель значи-

тельно ниже. На большинстве предприятий, обследованных нами, он меньше нормативного выхода, равного 40 ... 45 % от общих РВ.

Вариант 3. Определение биоресурса щелоков по сумме углеводов и органических кислот.

При расчете биоресурса по этому варианту предлагается учитывать кроме углеводов и летучих органических кислот низкомолекулярные нелетучие органические оксикислоты: альдоновые, уроновые, углеводсульфоновые. Содержание указанных кислот в щелоках зависит от состава сульфитного варочного раствора и выхода полуфабриката. Все они появляются в щелоче в результате реакций деструкции углеводной части древесины, в основном легкогидролизуемых гемицеллюлоз. Для расчета по этому варианту не хватает данных о содержании указанных кислот в различных сульфитных щелоках, особенно в щелоках новых видов варок. Получение недостающих данных – достаточно сложная и трудоемкая задача. Таким образом, оценка биоресурса по данным химического анализа щелоков связана с определенными трудностями.

Загрязненность бражки составляет примерно половину от БПК₅ исходного сульфитного щелока. Для сульфитно-щелочных сред предложено для доочистки бражки использовать биоокисление, успешно применяемое предприятиями гидролизной промышленности. По данным Пермского НИИБ, полученным в лабораторных условиях и в ходе опытно-промышленных испытаний, эта стадия позволяет уменьшить БПК₅ бражки в среднем на 57 % [3] и получить дополнительное количество биомассы. Это подтверждает тот факт, что биоресурс сульфитного щелока при выращивании дрожжей реализован не полностью.

Нами предложена следующая научная концепция о биоресурсе сульфитных щелоков, в рамках которой проведено обобщение данных анализов сульфитных щелоков, предсказан возможный выход кормовых дрожжей и обозначены перспективы его увеличения.

Основные положения концепции.

Биоресурс сульфитных щелоков определяется наличием в них органических соединений, способных ассимилироваться дрожжеподобными грибами в качестве источника углеродного питания (сахара, олигосахариды, частично разрушенные гемицеллюлозы), и продуктов их деструкции (летучие органические кислоты, альдоновые и уроновые кислоты).

Все перечисленные соединения в том или ином количестве содержатся во всех видах сульфитных щелоков, поэтому в принципе возможно вырабатывать дрожжи на любых видах сульфитных щелоков.

В качестве критерия для оценки биоресурса щелока и максимально возможного выхода дрожжей выбран показатель БПК₅, который суммирует всю относительно легко поддающуюся ассимиляции органическую часть щелоков, при этом значение показателя БПК₅ позволяет оценить максимальную возможную выработку дрожжей на данном виде сульфитного щелока.

Сопоставление значений БПК₅ щелоков различных варок и различных предприятий с реально достигнутыми на этих предприятиях выходами дрожжей показывает степень реализации биоресурса данного вида сульфитного щелока.

Степень загрязненности бражки по мере совершенствования технологии биохимической переработки должна снижаться пропорционально выходу дрожжей, приближаясь в идеале к уровню, который обеспечивается биологической очисткой с помощью активного ила.

С учетом вышеизложенного нами предложено вести оценку биоресурса сульфитных щелоков на основе показателя БПК₅.

Вариант 4. Оценка биоресурса щелока по показателю БПК₅.

Для этого необходимо знать выход БПК₅ на 1 т целлюлозы и выход биомассы от БПК₅. Для проведения расчетов принято: БПК_{полн} кислого сульфитного щелока – 0,415 г О₂/г органических веществ [7], доля БПК₅ от БПК_{полн} – 0,68 [7]. Известно [7], что при сбраживании кислого сульфитного щелока на спирт показатель БПК₅ снижается на 37 %, при переработке на спирт и дрожжи или только на дрожжи – на 44 ... 54 % (в среднем на 50 %). Тогда при нормативной выработке дрожжей их выход от снятого БПК₅ составит примерно 100 %.

Для органических веществ неуглеводного характера, как это было показано в производственных условиях при изучении процесса биоокисления последрожжевой бражки, выход биомассы по отношению к снятому БПК₅ также составлял в среднем около 100 % [9]. Исходя из этих данных, принимаем выход дрожжей по отношению к снятому БПК₅ за 100 % (1 т дрожжей на 1 т снятого БПК₅). С учетом того, что небольшая часть БПК₅ (10 ... 15 %) [7] усваивается с трудом даже микроорганизмами активного ила, для оценки потенциально возможной выработки дрожжей вводим поправочный коэффициент, равный 0,85. Найдем ориентировочный уровень выработки товарных кормовых дрожжей, к которому следует стремиться в условиях производства. Как видно из табл. 3, расхождения между реально достигнутыми в производстве кормовых дрожжей показателями и рассчитанными на их основе значениями биоресурса щелоков по БПК₅ весьма значительны: для кислого сульфитного щелока выработка дрожжей по технологическим нормам составляет 56 ... 63 %, для барды – 24 ... 27 % от потенциально возможной. При полном использовании биоресурса выход дрожжей от общих РВ для кислого сульфитного щелока должен составить около 80 % при степени снятия БПК₅ около 85 %.

Для других разновидностей сульфитных щелоков сведения о величине показателя БПК₅ встречаются крайне редко. При равном выходе целлюлозы в различных способах сульфитных варок количество растворенных органических веществ одинаково, примерно одинаково и соотношение между продуктами разрушения углеводов и лигносульфонатами, однако по показателю БПК₅ щелока различаются, так как могут иметь различную степень биохимической деструкции низкомолекулярных органических веществ. Для бисульфитного щелока и щелока двухступенчатой варки степень реали-

зации биоресурса при выращивании по промышленной технологии оценена как 29 ... 52 % от потенциально возможной.

Таким образом, для установления биоресурса сульфитных щелоков рекомендуется применять показатель БПК₅. Его определение следует проводить непосредственно на предприятиях для сред, которые используют при выращивании дрожжей. Однако из-за большой продолжительности этого анализа его целесообразно использовать для оценки биоресурса сульфитных щелоков и загрязненности бражки, а оперативный контроль процесса производства дрожжей осуществлять по показателю общих РВ, поскольку соотношение РВ/БПК₅ для каждого вида щелока примерно постоянно.

Выполнен расчет биоресурса сульфитных щелоков и сульфитно-спиртовой барды по нескольким вариантам. Сравнение расчетных показателей биоресурса щелоков с фактически достигнутыми результатами показало, что имеются значительные резервы для наращивания производства дрожжей. Их выработка потенциально может быть в 1,5–4 раза выше уровня, который достигнут на указанных средах в промышленных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Авдюшева О.И., Попова В.Л., Созыкина М.П. Щелока от варок целлюлозы двухступенчатым и бисульфитным способами // Бум. пром-сть. - 1989. - № 3. - С. 16-18. [2]. Гимашева Р.Г., Сапотницкий С.А. Использование в биотехнологии углеводов ресурса сульфитных щелоков в отрасли // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. - 1989. - № 3. - С. 29 - 31. [3]. Изучение возможности и эффективности микробиологической обработки последрожжевой бражки сульфитного производства / Г.П. Ашихмина, Г.М. Жукова, Л.И. Овчинникова и др. // Использование сульфитных щелоков и предгидролизатов в народном хозяйстве: Сб. науч. тр. - Л., 1985. - С. 47-52. [4]. Крючкова А.П., Воробьева Г.И. Органические кислоты как источник углерода для кормовых дрожжей // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. - 1964. - № 8. - С. 9-11. [5]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 360 с. [6]. Райцева М.К. Пути совершенствования процесса непрерывного спиртового брожения сульфитных щелоков // Сб. тр. ВНИИ гидролиз. - М.: Лесн. пром-сть, 1969. - Т. 18. - С. 179-189. [7]. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Лесн. пром-сть, 1965. - 283 с. [8]. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Лесн. пром-сть, 1981. - 224 с. [9]. Федурин М.П. Биоокисление последрожжевой бражки плесневыми и дрожжеподобными грибами // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. - 1978. - № 7. - С. 14 - 16.

Поступила 9 февраля 1999 г.