

Р. Т. Валеева, С. Г. Мухачев, О. В. Красильникова

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ СОЛОМЫ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ*Ключевые слова: гидролиз, солома, редуцирующие вещества, pH, давление, гидролизат.**Проведены исследования по высокотемпературному гидролизу соломы, при варьировании температуры и концентрации серной кислоты с целью получения гидролизатов с максимальным содержанием редуцирующих веществ.**Key words: hydrolysis, straw, reducing substances, pH, pressure, hydrolysate.**The studies on high temperature hydrolysis of straw with varying temperature and concentration of sulfuric acid was carried out to produce hydrolysates with a maximum content of reducing substances.*

В условиях рыночной экономики комплексная переработка растительного сырья приобретает особое значение и целесообразность. Большое практическое значение гидролитической деструкции полисахаридов давно привлекает внимание исследователей, но почти все основные закономерности этого процесса были изучены на примере гидролиза целлюлозы древесных пород. И не только потому, что она в большем количестве содержится в растительной ткани, чем другие полисахариды, но главным образом, ввиду ее более однородного химического состава и строения.

Гидролизные заводы в России во вторую половину 20-го столетия специализировались на комплексной переработке растительного сырья. Комплексная переработка древесных отходов (щепа и опил) и отходов растительного сырья в производстве этилового спирта являлась предметом внимания многих исследователей [1–4]. Эти работы интенсивно продолжаются в настоящее время [5–7].

Ранее нами были проведены процессы низкотемпературного гидролиза измельченной соломы серной кислотой при концентрациях 0,5; 0,6; 1,2 % масс. Исследования показали, что при гидролизе пшеничной соломы серной кислотой в периодическом режиме, несмотря на то, что температура в течение всего процесса оставалась стабильной, наблюдался постоянный рост давления в гидролизере, что связано с образованием побочных легко летучих продуктов, в частности, фурфурола [8, 9]. Проведено моделирование кинетики процессов низкотемпературного гидролиза растительного сырья серной кислотой при варьировании температуры и концентрации реагирующих веществ. Получены константы гидролиза, которые можно использовать для определения оптимальных режимов ведения процесса. Результаты идентификации кинетических параметров подтверждают экспоненциальную зависимость констант скоростей реакций гидролиза от температуры [10].

С учетом литературных данных и полученных результатов анализа, проведенных ранее процессов, были продолжены исследования процессов гидролиза соломы сильной двухосновной серной кислотой технической ГОСТ 2184–77 и ГОСТ 4204–77.

Исследования кинетики высокотемпературного гидролиза пшеничной соломы серной кислотой проведены при варьировании технологических парамет-

ров: температуры в диапазоне 150 °С – 190 °С, концентрации серной кислоты 1 – 3% масс. и гидромодуле 1:6,8. Все эксперименты были проведены по отработанным методикам, аналогично ранее выполненным исследованиям по гидролизу соломы и целлюлозы сернистой и соляной кислотами [11 – 13] на лабораторной установке высокотемпературного гидролиза [14–16] в термостатируемых капсулах.

Образцы полученных фугатов анализировали на содержание сухих веществ и редуцирующих веществ по методу Бертрана. Измеряли температуру, давление в ходе процесса и pH в гидролизате [17].

Исследование процессов высокотемпературного гидролиза выявило различия в динамике накопления РВ от концентрации серной кислоты (рис.1 –3).

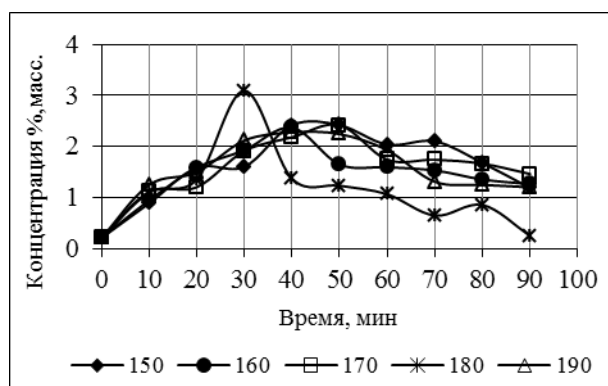


Рис. 1 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза соломы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 1% масс.

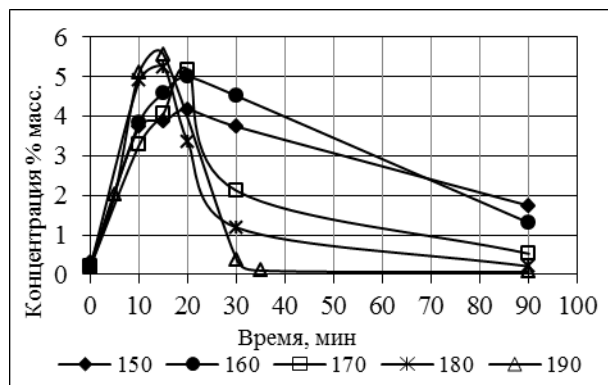


Рис. 2 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза соломы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 2% масс.

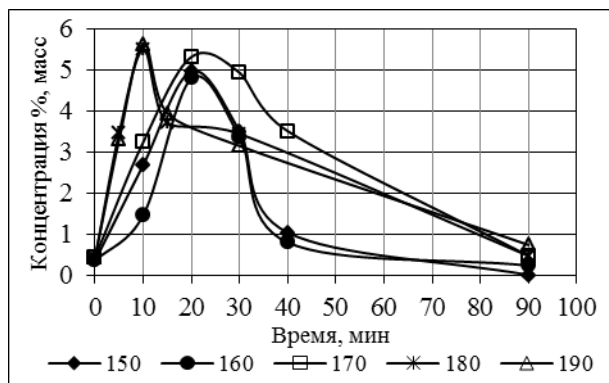


Рис. 3 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза соломы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 3% масс.

Как следует из графиков, представленных на рис.1 – рис.3, при концентрации серной кислоты 1% и варьировании температуры в пределах 150 – 190 °С, максимум концентрации РВ в фугате гидролизата соломы достигается через 50 – 40 минут после начала процесса гидролиза.

При концентрации серной кислоты 3% и при варьировании температуры в тех же пределах, максимум концентрации РВ в фугате гидролизата соломы достигается через 20 – 10 минут после начала процесса гидролиза. При этом наблюдается рост содержания редуцирующих веществ от 2,4 до 5,6 % масс.

Образование побочных продуктов контролировали по давлению в капсулах (рис.4). Существенный рост давления зарегистрирован только при температуре 190 °С. Гидролизат, полученный при этой температуре может иметь худшую биологическую доброкачественность, исходя из чего в зависимости от целевого назначения гидролизата, может быть ограничен регламентный диапазон по температуре.

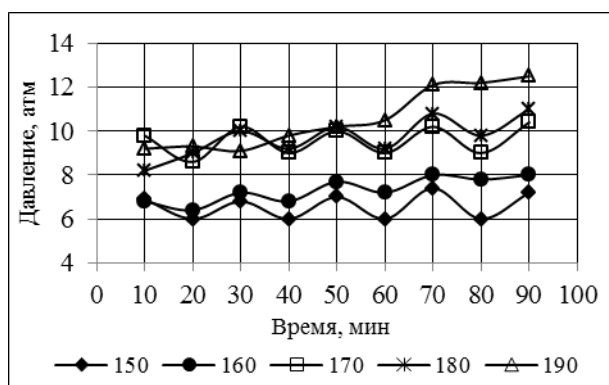


Рис. 4 - Изменение давления в процессах гидролиза соломы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 1% масс.

Расчетные данные по конверсии РВ и скорости проведенных процессов представлены в таблице 1.

С течением времени, увеличением температуры, а также увеличением концентрации кислоты, показатель рН возрастал, что свидетельствует о расходе кислоты в процессе гидролиза.

В проведенных исследованиях высокотемпературного гидролиза пшеничной соломы среднее содержание редуцирующих веществ от общей массы растворимых веществ составило около 44,07 %.

Таблица 1 – Расчетные данные по конверсии РВ и скорости проведенных процессов

№ экс.	Конц. кислоты, %	Температура, °С	Время, мин	РВ max, %	Конверсия, %	R, г РВ/л*час
1	1	150	50	2,41	21,63	28,99
2	1	160	40	2,37	21,21	35,55
3	1	170	50	2,42	21,62	28,99
4	1	180	30	3,09	27,68	61,85
5	1	190	40	2,27	20,34	34,08
6	2	150	20	4,17	37,35	125,18
7	2	160	20	5,00	44,72	149,88
8	2	170	20	5,17	46,28	155,11
9	2	180	15	5,24	46,91	209,62
10	2	190	15	5,56	49,75	222,31
11	3	150	20	4,96	44,41	148,84
12	3	160	20	4,79	42,86	143,64
13	3	170	20	5,31	47,54	159,32
14	3	180	10	5,49	49,11	329,22
15	3	190	10	5,63	50,38	337,72

Из полученных данных, представленных в таблице 3, можно заключить, что предпочтительным является режим гидролиза соломы серной кислотой при 180 °С и концентрации кислоты не менее 2%. Дальнейшее повышение температуры не существенно влияет на величину конверсии полисахаридов.

Литература

- И. И. Корольков, Перколяционный гидролиз растительного сырья. М., Лесная промышленность, 1978, 288 с.
- В. И. Сушкова, Г.И. Воробьева, Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. Дели принт, Москва, 2008, 216 с.
- В. И. Шарков, С.А. Сапотницкий, О. А. Дмитриева, И. Ф. Туманов, Технология гидролизных производств. Лесная промышленность, Москва, 1973, 408 с.
- М.С. Дудкин, В.С. Громов, Гемиллюлозы. Зинатне, Рига, 1991, 488 с.
- В. И. Сушкова, А. В. Баранова, Химическая технология, 1, 23– 27, (2004).
- Т.Н. Емелина, Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова, Химия растительного сырья, 2, 117 – 119, (2002).
- Е.Д. Гельфанд, Гидролизная и лесохимическая промышленность, 7, 1 – 3, (1991).
- Р.М. Нуртдинов, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, Г.А. Гадельшина, Вестник Каз. технол. ун-та, 15, 150 – 154, (2011).
- В.Н. Осипова, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Р.М. Нуртдинов, Р.Р. Гараева. Синтез исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения: тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов, г. Казань, 2009, 348.

10. Г.А. Гадельшина, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, Вестник Каз. технол. ун-та, 18, 203 – 206, (2012).
11. С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, Производство спирта и ликероводочных изделий, 3, 20-23, (2011).
12. Р.М. Нуртдинов, Н. С. Залалдинов, Р.Т. Валеева, Вестник Казанского технологического университета, 16, 19, 126 – 127, (2013).
13. А. А. Галева, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Вестник Казанского технологического университета, 16, 19, 246 – 247, (2013).
14. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, Вестник Каз. технол. ун-та, 10, 204 – 208, (2011).
15. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, М.Ф., Шавалиев, И.В., Шагивалеев, И.А Якушев, Вестник Казанского технологического университета, 2, 143 – 147, (2011).
16. С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, М.Ф. Шавалиев, Р.Т. Елчуев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, А.М. Буйлин, Вестник Каз. технол. ун-та, 6, 180 –190, (2009).
17. И.З. Емельянова, Химико-технологический контроль гидролизных производств, Лесная промышленность, Москва, 1976, 405 с.

© **Р. Т. Валеева** - канд. техн. наук, доцент кафедры химической кибернетики КНИТУ, valrt2008@rambler.ru; **С. Г. Мухачев** - канд. техн. наук доцент кафедры химической кибернетики КНИТУ; **О. В. Красильникова** - магистр той же кафедры.