

УДК 663.1

Р. Т. Валесва, А. С. Понкратов, О. В. Красильникова

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПШЕНИЧНЫХ ОТРУБЕЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ключевые слова: гидролиз, отруби, редуцирующие вещества, pH, давление, сухие вещества, гидролизат.

Проведены исследования по высокотемпературному гидролизу пшеничных отрубей, при варьировании температуры и концентрации серной кислоты с целью получения гидролизатов с максимальным содержанием редуцирующих веществ.

Key words: hydrolysis, bran, reducing substances, pH, pressure, dry substance, hydrolysate.

The studies on high temperature hydrolysis of wheat bran with varying temperature and concentration of sulfuric acid was carried out to produce hydrolysates with a maximum content of reducing substances.

Рыночные конкурентные отношения неизбежно побуждают совершенствовать технологию производства этилового спирта с целью снижения производственных затрат за счет экономии сырья и энергоресурсов.

При производстве сред в спиртовой промышленности используются методы конверсии растительного сырья: ферментативный или кислотный гидролиз до моно- и олигосахаров. В качестве крахмалсодержащего растительного сырья в основном используются различные зерновые культуры: кукуруза, рожь, пшеница, овёс, просо, рис, ячмень. а также поражённое плесенью некондиционное зерно и отруби. Запасной полисахарид крахмал является основным углеводным компонентом зерносырья, он и продукты его гидролиза являются лучшими источниками углерода в процессах биоконверсии [1].

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

Отруби являются побочным продуктом переработки зерна с содержанием белка от 15 до 18%. Из-за высокого содержания в них клетчатки и гемицеллюлоз (10-12% и 17-26% соответственно) использование их в качестве кормов для сельскохозяйственных животных ограничено [2].

Отруби в сравнении с зерном содержат меньшее количество крахмала – 11-24% и большее пентозанов – до 20,64%, количество свободных сахаров на одинаковом уровне. Содержание трудногидролизуемых полисахаридов – сырой клетчатки (целлюлозы) в пшеничных и ржаных отрубях больше, чем в зерне пшеницы и ржи, но на одинаковом уровне с содержанием этих углеводов в таких зерновых культурах, как овёс, рис и просо [3].

По количеству белка и аминокислот пшеничные отруби превосходят ржаные. Отруби по питательной ценности не уступают зерновым культурам, однако по содержанию легкогидролизуемых полисахаридов они являются менее ценным сырьём, чем зерно. Однако отруби имеют более низкую цену по сравнению с зерном и продуктами его переработ-

ки, что обуславливает их повсеместное применение при производстве кормовых белковых добавок [1-5].

Ранее нами были проведены процессы гидролиза пшеничных отрубей с сернистой кислотой при концентрациях 1-3% масс [6]. Динамика концентрации РВ в сернистокислотных гидролизатах отрубей показывает, что оптимальной температурой гидролиза является 160 °С. При меньшей температуре увеличивалась продолжительность процесса гидролиза, а при более высокой недопустимо возрастала скорость побочных реакций распада и связывания сахаров [6].

Исследования кинетики высокотемпературного гидролиза пшеничных отрубей серной кислотой проведены при варьировании технологических параметров: 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 отрубей, соломы и целлюлозы сернистой, соляной и серной кислотами [7 – 10] на лабораторной установке высокотемпературного гидролиза [6, 11, 12] в термостатируемых капсулах.

Образцы полученных фугатов анализировали в соответствии с методиками, принятыми в химии растительного сырья на содержание редуцирующих веществ по методу Бертрана и сухих веществ. Измеряли температуру, давление в ходе процесса и pH в гидролизате [13,14].

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

Как следует из графиков, представленных на рис. 1 – 3, при концентрации серной кислоты 1% и варьировании температуры в пределах 150 – 190°С, максимум концентрации РВ в фугате гидролизата соломы достигается через 40 – 20 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 содержание редуцирующих веществ возрастает от 3,04 до 7,68% мас.

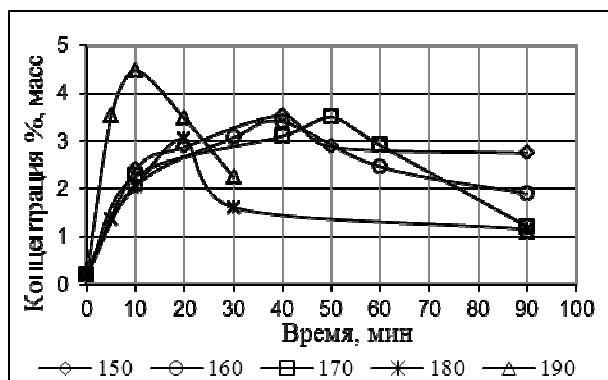


Рис. 1 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза пшеничных отрубей при варьировании температуры и при концентрации серной кислоты 1% мас.

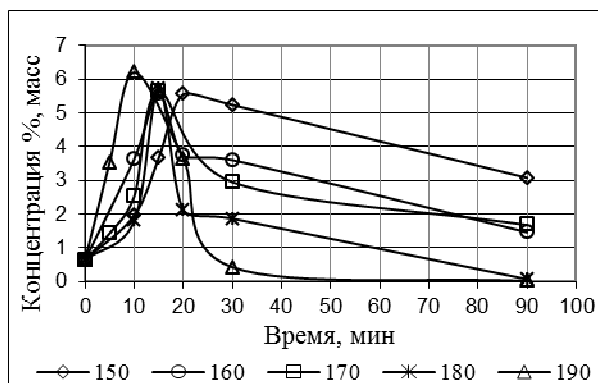


Рис. 2 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза пшеничных отрубей при варьировании температуры и при концентрации серной кислоты 2% мас.

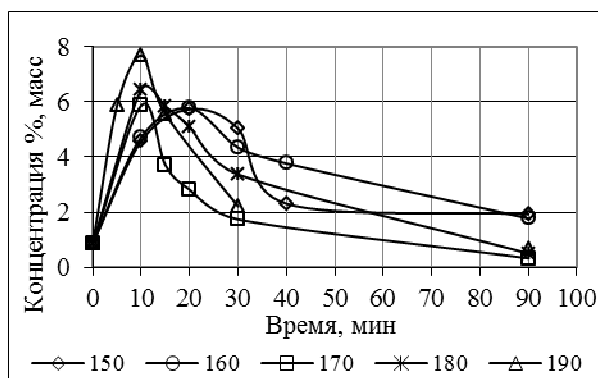


Рис. 3 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза пшеничных отрубей при варьировании температуры и при концентрации серной кислоты 3% мас.

Образование побочных летучих продуктов контролировали по давлению в капсулах. Существенный рост давления зарегистрирован только при температуре 190 °C. 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.

С течением времени и с увеличением температуры (как и в предыдущих исследованиях по гидролизу пшеничной соломы [6, 15]), pH гидролизата возрастал, что свидетельствует о расходе кислоты в процессе гидролиза (рис.4). Однако, даже при начальной концентрации серной кислоты 1% масс., кислотность гидролизата при всех режимах не превышала 2 ед.рН.

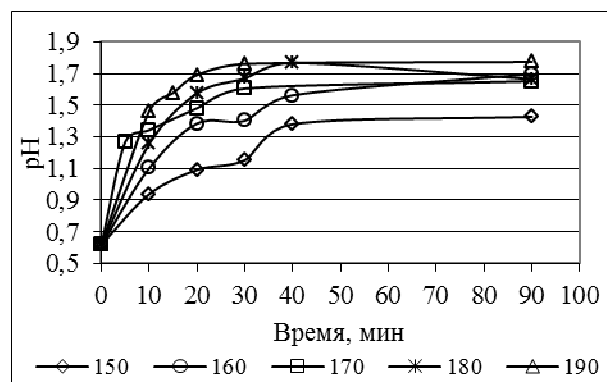


Рис. 4 - Изменение значений pH в процессах гидролиза пшеничных отрубей при разных температурах и при концентрации серной кислоты 1% мас.

Расчетные данные по конверсии полисахаридов и скорости процесса гидролиза в проведенных процессах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение конверсии полисахаридов и скорости процесса гидролиза при варьировании режимных параметров

№ экс.	Конц. кислоты, %	Температура, °C	Время, мин	РВ max, %	Конверсия, %	R, г РВ/л-час
1	1	150	40	3,54	52,76	53,05
2	1	160	40	3,40	50,79	51,07
3	1	170	50	3,50	52,27	42,04
4	1	180	20	3,04	45,41	91,32
5	1	190	20	3,04	45,41	91,32
6	2	150	20	5,56	82,91	166,73
7	2	160	15	5,56	82,91	222,31
8	2	170	15	5,63	84,06	225,39
9	2	180	15	5,74	85,56	229,41
10	2	190	10	6,20	92,53	372,15
11	3	150	20	5,74	85,56	172,06
12	3	160	20	5,77	86,10	173,13
13	3	170	10	5,88	87,70	352,70
14	3	180	10	6,46	96,33	387,41
15	3	190	10	7,68	114,62	460,99

В проведенных исследованиях высокотемпературного гидролиза пшеничных отрубей наибольшее содержание редуцирующих веществ от общей массы растворимых веществ достигнуто при

2% серной кислоты и 170°C и составило 76,66% (табл. 2).

Из полученных данных, представленных на рис. 1-3 и в таблицах 1-2, можно заключить, что предпочтительным является режим гидролиза соломы серной кислотой при 180°C и концентрации кислоты не менее 2%. Дальнейшее повышение температуры не существенно влияет на величину конверсии полисахаридов.

Таблица 2 - Содержание сухих веществ в фильтрованных гидролизатах

Концентрация кислоты, %	Температура, °C	Средняя концентрация СВ, %	Содержание РВ в СВ, %
1	150	7,64	46,29
	160	9,42	36,14
	170	9,94	35,25
	180	9,48	32,11
	190	10,65	28,58
2	150	12,56	44,25
	160	10,44	53,24
	170	7,35	76,66
	180	9,72	59,00
	190	10,18	60,93
3	150	14,41	39,80
	160	11,21	51,48
	170	13,26	44,33
	180	13,65	47,30
	190	12,11	63,44
Усредненное значение:			47,92

Вне зависимости от типа сырья (целлюлозо-содержащее, крахмалосодержащее) тенденция зависимости скорости гидролиза от температуры и концентрации гидролизующего агента одинакова.

Наличие в составе отрубей остаточного количества крахмала обеспечивает рост концентрации РВ в гидролизатах с 3,04 до 7,68 % масс.

При переходе к промышленному масштабу реализации процесса гидролиза возможно достиже-

ние более высоких концентраций редуцирующих веществ в фугатах гидролизата за счет снижения величины гидромодуля.

Литература

1. В.И. Сушкова, Г.И. Воробьева, Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. Дели принт, Москва, 2008, 216 с.
2. Пат. РФ 2250026. 3641. Бюл. №11(20.04.2005).
3. И.В. Петрухин, Корма и кормовые добавки. Росагропромиздат, Москва, 1989. 526 с.
4. В.И. Сушкова, А. В. Баранова, Химическая технология, 1, 23–27, (2004).
5. Т.Ю. Воронина, Т.В. Рязанова и др. Сибирский экологический журнал. **4**, 5. 515-519 (1997).
6. С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, Производство спирта и ликероводочных изделий, 3, 20-23, (2011).
7. Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, О.В. Красильникова, Вестник Казанского технологического университета, 17, 1, 219 – 221, (2014).
8. Р.М. Нуртдинов, Н.С. Залалдинов, Р.Т. Валеева, Вестник Казанского технологического университета, 16, 19, 126 – 127, (2013).
9. А.А. Галева, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Вестник Казанского технологического университета, 16, 19, 246 – 247, (2013).
10. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, Вестник Каз. технол. ун-та, 10, 204 – 208, (2011).
11. 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).
12. С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, М.Ф. Шавалиев, Р.Т. Елчуев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, А.М. Буйлин, Вестник Казан. технол. ун-та, 6, 180 –190, (2009).
13. И.З. Емельянова, Химико-технологический контроль гидролизных производств, Лесная промышленность, Москва, 1976, 405 с.
14. А.С. Понкратов Р.М. Нуртдинов, Вестник Казанского технологического университета, 22, 62-67, (2011).
15. Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, И.В. Логинова, Вестник Казанского технологического университета, 15, 11, 133 – 134, (2012).

© Р. Т. Валеева - канд. техн. наук, доц. каф. химической кибернетики КНИТУ, valrt2008@rambler.ru; А. С. Понкратов – асп., асс. той же кафедры; О. В. Красильникова – магистр той же кафедры.