УДК 66.094.943

М. В. Харина, В. М. Емельянов

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Ключевые слова: жом сахарной свеклы, кислотный гидролиз, сернистая кислота, редуцирующие вещества, нейтрализующая способность биомассы.

Исследована кинетика высокотемпературного гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой в диапазоне температур 160-190ºС. Наибольшая концентрация редуцирующих веществ в гидролизате была достигнута при гидролизе свекловичного жома сернистой кислотой концентрацией 1,66% масс. при температуре 190ºС и составила 8,6 % масс. Выход редуцирующих веществ при этом составил 31,4% от содержания углеводов в свекловичном жоме и 36,8% от содержания легкогидролизуемых полисахаридов в жоме.

Key words: sugar beet pulp, acid hydrolysis, sulfurous acid, reducing substances, neutralizing capacity of biomass.

The kinetics of sugar beet pulp high-temperature hydrolysis with sulfurous acid in the temperature range of 160-190ºC was investigated. The highest concentration of reducing substances in the hydrolyzate (8.6 wt%) was achieved by hydrolysis of beet pulp with 1.66 wt% sulfurous acid at 190º C. The reducing substances yield was 31,4% of total carbohydrate content and 36,8% of tota hemicelluloses content in the sugar beet pulp.

Введение

На территории Приволжского региона России функционирует четырнадцать сахарных заводов, которые ежедневно перерабатывают сорок тысяч тонн сахарной свеклы. В Республике Татарстан в настоящее время работает три сахарных завода – ООО «Буинский сахарный завод», ОАО «Заинский сахар» и ЗАО «Нурлатский сахар», перерабатывающих одиннадцать с половиной тысяч тонн сахарной свеклы в сутки [1].

Средний выход сахара при переработке сахарной свеклы составляет 10-12%, при этом образуется 80-84% сырого свекловичного жома [1].

Высокая стоимость транспортировки, а также низкие сроки хранения не позволяют использовать свежий свекловичный жом в полном объеме. По данным Росстата, только 13% свекловичного жома применяется в качестве кормовых добавок, остальная его часть остается невостребованной [2].

Авторами [3] проводились исследования кислотного гидролиза свекловичного жома серной, соляной и фосфорной кислотами при температуре 120°С с варьированием концентрации гидролизующего агента от 1 до 5%. Наилучший выход сахаров был достигнут через 90 мин. гидролиза при концентрации кислоты 1% масс. и составил 34,6%, 33,1% и 21,3% от содержания сахаров в сырье для серной, соляной и фосфорной кислот соответственно.

Несмотря на относительно высокую каталитическую активность серной, соляной и фосфорной кислот, их использование при гидролизе лигноцеллюлозы все еще экономически не эффективно, так как они обладают сильной коррозионной активностью, стоимость их высока, а нейтрализация их избытка в гидролизатах сопряжена с затратами и нагрузкой на окружающую среду [4].

Перспективным является применение сернистой кислоты, позволяющее сократить расход гидролизующего агента за счет его рекуперации (до 88% от используемого количества кислоты) [5]. Преимуществом применения сернистой кислоты является также то, что её коррозионная активность гораздо ниже по сравнению с серной [6].

В связи с эффективностью и экономичностью данного гидролизующего агента, изучение кинетики гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой является перспективным.

Целью работы являлось исследование влияния температуры, концентрации сернистой кислоты и длительности гидролиза свекловичного жома на выход редуцирующих веществ.

Экспериментальная часть

В работе использовался жом сахарной свеклы (*Beta vulgaris)*, выработанный на ООО «Буинский сахарный завод» (г. Буинск, февраль 2013 г).

Гидролиз свекловичного жома проводился в герметичных термостатируемых капсулах на лабораторной установке высокотемпературного гидролиза растительного сырья оригинальной конструкции [7, 8] позволяющей проводить процессы химического гидролиза в рабочем диапазоне температур 100-200°С при избыточном давлении 0-1,2 МПа. Для оценки влияния длительности процесса гидролиза на выход углеводов в работе проводился отбор проб через промежутки времени, равные 5 и 10 мин. Соотношение общей массы абсолютно сухого вещества жома к объёму жидкости составляло 1:3.

Гидролиз свекловичного жома проводился в диапазоне температур 160-190°С при концентрации сернистой кислоты 0.6 и 1.66% масс.

Выделение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов из свекловичного жома проводилось по стандартным методикам [9]. Зольность сырья определялась по методике [10]. Содержание редуцирующих веществ определяли методом Макэна-Шоорля [11].

Для измерения pH гидролизатов использовали pH-метр мультитест иономер-оксиметр ИПЛ-513.

Эксперименты проводили в 3 кратной аналитической повторности. Погрешность реализации экспериментов при определении содержания редуцирующих веществ не превышала ± 0,55 %.

Обсуждение результатов

В исходном сырье было определено содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов свекловичного жома. Общее содержание углеводов в свекловичном жоме составило 82% от массы абсолютно сухого вещества жома. Среди них 69.9% составляли легкогидролизуемые полисахариды и 12.1% □ трудногидролизуемые полисахариды. Содержание сухих веществ в свежем свекловичном жоме составило 19,74±0,35%.

Для оценки влияния температуры на выход и концентрацию редуцирующих веществ был проведен гидролиз свекловичного жома в диапазоне температур 160-190ºС при концентрациях 0,6 и 1,66% (рис. 1 и 2).

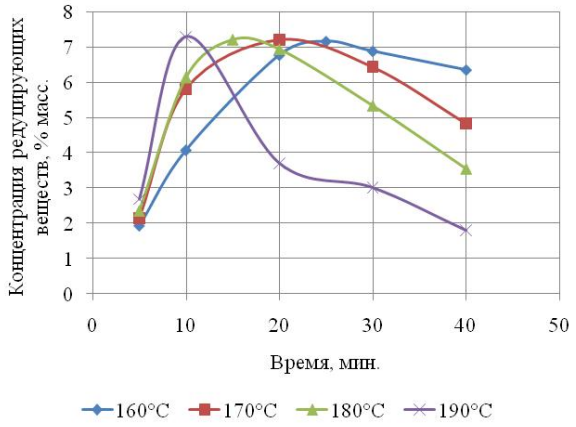

Рис. 1 - Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой концентрацией 0,6% масс при варьировании температуры

Как следует из представленных графиков, наибольший выход редуцирующих веществ наблюдался при 190ºС на 10 мин. гидролиза. При температуре 180ºС, 170ºС и 160ºС наибольшая концентрация редуцирующих веществ в гидролизате была отмечена на 15, 20 и 25 мин. гидролиза соответственно.

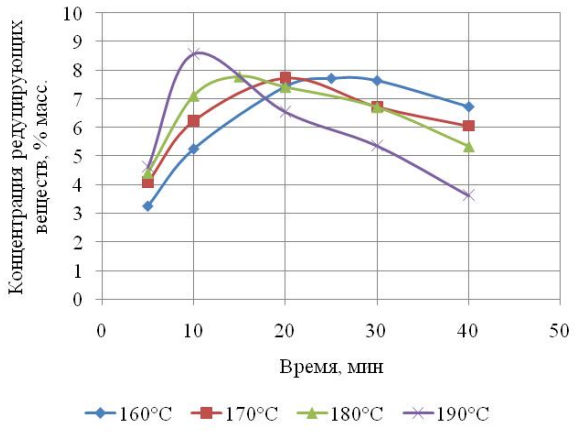

Рис. 2 - Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой концентрацией 1,66% масс при варьировании температуры

С повышением температуры скорость гидролиза увеличивалась и сопровождалась более высокой скоростью деструкции сахаров, о чем свидетельствует резкое снижение концентрации редуцирующих веществ, наблюдаемое после достижения их наибольшей концентрации в гидролизате. При повышении концентрации кислоты в исследуемых временных отрезках не отмечалось увеличения скорости гидролиза. Данное явление может быть связано с тем, что диффузия кислоты в капсулах была затруднена, и исследуемый временной диапазон не позволил детектировать изменения скорости гидролиза.

Наибольшая концентрация редуцирующих веществ в гидролизате была достигнута при гидролизе свекловичного жома сернистой кислотой концентрацией 1,66% масс. в течение 10 мин. при температуре 190ºС и составила 8,6 % масс. Выход редуцирующих веществ составил 31,4% от содержания углеводов в свекловичном жоме и 36,8% от содержания легкогидролизуемых полисахаридов в жоме.

Помимо сахаров в процессе кислотного гидролиза образуются другие продукты деструкции растительной ткани [12]. В связи с этим важными являются исследования влияния нейтрализующей способности биомассы на эффективную концентрацию кислоты.

Важной качественной характеристикой сырья, применяемого для гидролиза, является содержание зольных элементов, так как они нейтрализуют кислоту, снижая её концентрацию. Чем выше зольность сырья, тем выше расход гидролизующего агента. Например, для нейтрализации соломы в среднем необходимо 9% серной кислоты от массы соломы, для кукурузной кочерыжки – 2%, для подсолнечной лузги – 5%, для лиственной древесины – 1%, для хвойной - 6-7% [13]. Следовательно, общий расход кислоты на гидролиз растительного сырья будет отличаться в зависимости от его происхождения.

Зольность исследуемого сырья составила 3,61±0,24% от массы абсолютно сухого вещества жома, что согласуется с данными, приведенными в литературных источниках [14]. Относительно невысокое содержание зольных элементов в свекловичном жоме по сравнению с соломой и хвойной древесиной [13] позволяет предположить, что расход кислоты, необходимой для его нейтрализации будет более низким.

Для оценки нейтрализующей способности биомассы проведено исследование изменения pH в процессе гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой (табл.1).

Как видно из таблицы 1, в первые минуты гидролиза с увеличением содержания редуцирующих веществ в гидролизате наблюдается снижение pH гидролизата, что может быть связано с выходом в гидролизат уроновых кислот, содержание которых в свекловичном жоме по литературным данным составляет до 22% от абсолютно сухого вещества [15].

Однако после достижения максимальной концентрации редуцирующих веществ происходят

процессы деструкции, вследствие чего pH гидролизатов повышается.

Таблица 1 - Изменение pH в процессах высокотемпературного гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой

Концентрация кислоты, % масс.	Температура, ºС	Время гидролиза, мин						
		5	10	15	20	25	30	40
0,6	160	3,12	3,04	-	3,00	2,99	3,11	3,67
1,66	160	2,46	2,36	-	2,17	2,01	2,19	2,39
0,6	170	3,06	3,02	-	3,00	-	3,12	3,19
1,66	170	3,10	2,24	-	2,05	-	2,10	2,57
0,6	180	3,02	3,00	2,99	3,18	-	3,20	3,30
1,66	180	3,10	2,08	2,06	2,12	-	2,23	2,69
0,6	190	2,73	3,17	-	3,28	-	3,38	3,40
1,66	190	3,20	2,00	-	2,10	-	2,06	2,39

Выводы

Наибольшая концентрация редуцирующих веществ в гидролизате была достигнута при гидролизе свекловичного жома сернистой кислотой концентрацией 1,66% масс. в течение 10 мин. при температуре 190ºС и составила 8,6 % масс.

Выход редуцирующих веществ составил 31,4% от содержания углеводов в свекловичном жоме и 36,8% от содержания легкогидролизуемых полисахаридов в жоме.

Свекловичный жом обладает более низкой нейтрализующей способностью по сравнению с соломой и хвойной древесиной, что обуславливает меньший расход гидролизующего агента.

Литература

1. М.Д. Сушков, *Сахар*, 2, 53-59 (2010)
2. Е.В. Бушина. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 2012. 19с.
3. T.S. El-Tayeb, A.A. Abdelhafez, S.H. Ali, E.M. Ramadan *Brazilian Journal of Microbiology*, 1523-1535 (2012)
4. Scheper T., Tsao G. T. *Recent progress in bioconversion of lignocellulosics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1999. 280 p.
5. Р.М. Нуртдинов. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казань.: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский университет», Казань, 2012. 20 с.
6. I. De Bari, F. Nanna, G. Braccio, Industrial & Engineering Chemistry Research, **46**, 23, 7711-7720 (2007)
7. 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, 5, 21-26 (2009)
8. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, М.Ф. Шавалиев, И.В. Шагивалеев, И.А. Якушев, Вестник Казан. технол. ун-та, 2, 143-147 (2011)
9. Stephen S. Fry, *The growing plant cell wall: chemical and metabolic analysis*. Springer, New York, 1988. 121 p.
10. А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович, *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.* Экология, Москва, 1991. 320 с.
11. Ю.А. Жданов, Г.Н. Дорофеенко, *Практикум по химии углеводов*. Высшая школа, Москва, 1973. 204 с.
12. Г.Н. Бровенко, Т.В. Гусельникова, Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1, 6-10 (1993)
13. Б.И. Токарев, *Технология гидролиза растительного сырья*, Лесная промышленность, Москва, 1968. 64 с.
14. Л.В. Донченко, Н.В. Демина, С.Е. Ковалева Науч. журн. КубГАУ, 21, 44-48 (2006)
15. K. Grohmann, RJ. Bothast, ACS Symposium Series, 19, 372–390 (1994).

© **М. В. Харина** – асп., асс. каф. химической кибернетики КНИТУ, somariya@mail.ru; **В. М. Емельянов** д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической кибернетики КНИТУ, emelianov@front.ru.