

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР (ОВСЯНОЙ И ЯЧМЕННОЙ ШЕЛУХИ) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНИЛИНА И ЦЕОЛИТОВ

Гизатуллина Венера Азаматовна

10 класс, МБОУ «СОШ № 68 г. Челябинска» (филиал 2), г. Челябинск,
Челябинская область, gizatullina-venerka@mail.ru

Аннотация. В настоящее время отходы зерновых культур в виде шелухи практически не находят применения и считаются «мертвыми», а рациональных способов их утилизации нет. Зола шелухи представляет собой аморфный диоксид кремния, из которого можно получать стекло, а также цеолиты и другие адсорбирующие материалы. Кроме того, лузга зерновых содержит лигнин, являющийся источником получения ванилина – одной из самых востребованных вкусовых добавок.

Цель работы: получить ванилин и цеолиты из нетрадиционного вторичного сырья – растительных отходов сельскохозяйственной переработки зерновых культур – шелухи овса и ячменя.

Проанализировав соответствующую литературу, мы пришли к выводу, что разработка технологии получения ванилина и цеолитов остается актуальной. В ходе проведения эксперимента была реализована на практике методика синтеза ванилина – щелочно-окислительная варка сырья – овсяной и ячменной шелухи, для сопоставления произведенного продукта с промышленным был использован ГОСТ, для идентификации проведена ИК-спектметрия; получены цеолиты путем обработки золы шелухи щелочью и последующим пиролизом, проведен эксперимент по использованию полученных цеолитов в очистке воды от тяжелых металлов.

Ключевые слова: ванилин; цеолиты; лигнин; шелуха зерновых культур; щелочно-окислительная варка; пиролиз.

Gizatullina Venera

(Russia)

USE OF AGRICULTURAL WASTE GRAIN CROPS (OAT AND BARLEY HUSKS) FOR THE PRODUCTION OF VANILLIN AND ZEOLITES

Annotation. Currently, the waste of grain crops in the form of husks is practically not used and is considered "dead", and there are no rational ways to dispose of them. The ash of the husk is an amorphous silicon dioxide from which glass can be obtained, as well as zeolites and other adsorbing materials. In addition, the husk of cereals contains lignin, which is a source of vanillin – one of the most popular flavoring additives.

The purpose of the work: to obtain vanillin and zeolites from non-traditional secondary raw materials – plant waste from agricultural processing of grain crops - oat husks and barley.

After analyzing the relevant literature, we came to the conclusion that the development of technology for the production of vanillin and zeolites remains relevant. In the course of the experiment, the method of synthesis of vanillin – an alkaline oxidizer was implemented in practice

Keywords: vanillin; zeolites; lignin; husk of grain crops; alkaline-oxidative cooking; pyrolysis.

В современном мире люди ежедневно употребляют в пищу различные вкусовые добавки, и среди них одной из самых популярных является ванилин. Натуральный ванилин стоит достаточно дорого из-за сложности своего получения и лимитированности урожая, а спрос на него значительно превышает его реальное количество, вырабатываемое из стручков ванили. Мировой спрос на ванилин оценивался в 37 тыс. тонн в 2018 году, а к концу 2025-го, по прогнозам, достигнет 59 тыс. тонн [3]. Из-за нехватки растительного продукта, примерно 85% ванилина синтезируется из химических веществ, получаемых из нефти, лигнина – сложного ароматического полимера, содержащегося в древесине. Но существует и другой источник сырья,

содержащий нужный процент лигнина, например, растительные сельскохозяйственные отходы зерновых культур в виде шелухи (11-19%). Однако основная масса этих «мертвых» отходов практически не находит применения и утилизируется: их закапывание может привести к грибковым патогенным инфекциям, размножению грызунов, а сожжение шелухи в печах приводит к их неисправности, так как образующаяся зола плавится, представляя собой субстанцию по типу негорючей пластмассы.

Учитывая вышесказанное, а также то, что урожай зерновых культур занимает первое место среди посевных культур (в 2022 году с российских полей было собрано приблизительно 150 млн. тонн зерна, доля Челябинской области – более 2 млн. тонн, при этом преобладают пшеница, рожь, ячмень, овес), в то время как выход шелухи к перерабатываемому сырью составляет 27%, можно обозначить актуальность применения технологии окисления лигнина до ванилина из шелухи зерновых культур.

Но после получения ванилина все равно остаются непереработанные остатки шелухи зерновых культур. В связи с этим мы предлагаем способ полной переработки остатков шелухи после получения ванилина: она плохо поддается утилизации, так как содержит много кремния, из-за чего горит с трудом. Зола шелухи представляет собой аморфный диоксид кремния, а из него можно получать стекло, а также цеолиты и другие адсорбирующие материалы, например, сорбенты для очистки воды

Гипотеза: ванилин и цеолиты возможно получить из нетрадиционного вторичного растительного сырья – сельскохозяйственных отходов – шелухи овса и ячменя.

Цель: получить ванилин и цеолиты из нетрадиционного вторичного сырья – растительных отходов сельскохозяйственной переработки зернового сырья – шелухи овса и ячменя.

Объект: отходы зернового производства – овсяная и ячменная шелуха.

Предмет: синтетический ванилин и цеолиты и технологический процесс их изготовления.

Задачи: 1. Изучить технологию синтеза ванилина и цеолитов в промышленности, рассмотреть аналоговые технологии синтеза ванилина из альтернативных видов сырья. 2. Синтезировать ванилин (цеолиты) из отходов сельскохозяйственного зернового производства – шелухи овса и ячменя. 3. Провести сравнительный анализ полученного продукта – ванилина - в соответствии с нормами ГОСТ (идентифицировать полученный продукт), а также ИК-спектроскопию; 4. Провести эксперимент по использованию полученных цеолитов в очистке воды от тяжелых металлов.

Методы: анализ литературы по теме исследования; обобщение и систематизация; химический эксперимент; математические расчеты; качественный анализ; сравнение.

Синтез ванилина из шелухи овса и ячменя

Ароматические оксиальдегиды, к которым относится ванилин, получают при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде, оксидами металлов в щелочной среде, кислородом или воздухом в щелочной среде, кислородом и озоном в среде органических растворителей и/или в тонком слое на воздухе и другими методами. В данной работе мы получали ванилин, используя шелуху овса и ячменя (далее – растительный материал), проанализировав химический состав сырья (Таблица 1). При выборе сырья была учтена особенность отсутствия примесей с неустранимым запахом [3].

Таблица 1. Химический состав шелухи некоторых зерновых (%) [3,7]

Шелуха	Влага	Зола	Сырой протеин	Смола и воск	Пентозаны	Целлюлоза	Лигнин
овса	5,03	4,6	5,12	6,15	30	30,5	18,6
ячменя	5,12	4,8	6,05	6,20	31	32,1	18,7

Для окисления растительного сырья проводили щелочно-окислительную варку с пероксидом водорода с целью получения лигнина и целлюлозы. Подготовленный растительный материал (34 г.) поместили в коническую колбу и обработали смесью этилового спирта и тетрахлорметана в соотношении 1:1, продержав его в течение суток при комнатной температуре для удаления жир-

восковых веществ [5].

После удаления экстрагента и промывки чистым растворителем, поместили растительный материал в автоклав из нержавеющей стали для сушки растительного материала (автоклав нагревали час при 170°C). После сушки к навеске добавили требуемое (до pH 10,5-11,5) количество 2н раствора едкого натра (NaOH, 250 г) и пероксид водорода. Колбу с содержимым на водяной бане нагревали 1,5 ч. После этого раствор профильтровали, осадок на фильтре промыли горячим раствором щелочи (250 г). Фильтрат вместе с промывными водами нейтрализовали серной кислотой 35% до pH 2. После нейтрализации фильтрат выпарили до кристаллического вещества (рис. 1,2)



Рис. 1 Этапы получения ванилина из шелухи зерновых



Рис. 2 Полученный кристаллический продукт

После этого отобрали пробу и экспресс-методом определили ванилин. Выделение и очистку продуктов реакции проводили по методике [1]. Идентификация полученного продукта проведена по ИК-спектрам (рис. 3).

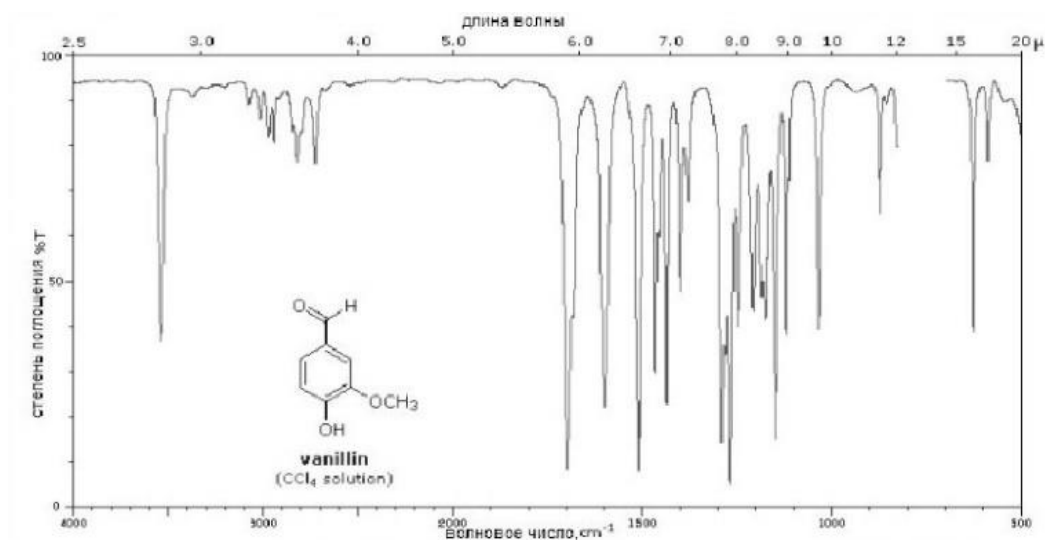


Рис. 3 ИК-спектр ванилина

Органолептические и физико-химические показатели ванилина должны соответствовать требованиям, указанным в Таблице 2, т.е. согласно требованиям ГОСТ 16599-71 [4].

Таблица 2. Органолептические и физико-химические показатели ванилина по ГОСТ и синтезированного нами

Наименование показателя	Характеристика и нормы	Полученный результат
Внешний вид	Кристаллический порошок	Кристаллический порошок
Запах	Ваниль	Слабая ваниль
Цвет	От белого до светло-желтого	Преобладающий светло-желтый оттенок
Растворимость в воде	В соотношении 1:20 (до 80°C)	В соотношении 1:20 (до 80°C)
Растворимость в спирте	В соотношении 2:1 (95% этиловый спирт при слабом нагревании)	В соотношении 2:1 (95% этиловый спирт при слабом нагревании (30°C) на водяной бане). Получен светло-желтый раствор с преобладающим запахом спирта, раствор прозрачен
Растворимость в серной кислоте	В соотношении 1:20 в серной кислоте (при слабом нагревании)	В соотношении 1:20 при 80°C. Полученный раствор слегка желтоват, прозрачен
Температура плавления, °C	80,5-82	81,5°C
Массовая доля ванилина, % (не менее)	99%	99,2%
Массовая доля золы, %	0,05%	0,06%

При расчете выход продукта ванилина составил ~1,76% (приблизительно 0,6 г из шелухи овса и 0,65 г из ячменной шелухи) от 6,324 г лигнина (18,6%), содержащегося в 34 граммах растительного сырья. Таким образом, в промышленных масштабах с 1 тонны растительного сырья возможно будет получить до 17,6 кг продукта.

Получение цеолитов из шелухи зерновых культур

Шелуха зерновых плохо поддается утилизации, так как содержит много кремния, из-за чего горит с трудом. Соединения кремния, а также органические компоненты оболочек зерен, лигнин и целлюлоза, используются лишь немногими живыми организмами. Содержание кремния в золе, получаемой при сгорании рисовой шелухи, составляет 15-20% по массе. При этом он представлен в виде аморфного диоксида кремния. Объем ежегодно производимой шелухи от рисовых зерен может дать столько же аморфного диоксида кремния, сколько сейчас его добывают из неорганических источников [7].

Эксперимент: шелуху сожгли, золу обработали щелочью – гидроксидом натрия с концентрацией 14,5 моль/л. Сначала эту смесь высушили при температуре 90°C в сушильном шкафу, а затем обожгли при 780°C в муфельной печи и после завершения процесса еще час держали при той же температуре [2]. В результате получился ячеистый материал, по структуре и свойствам близкий к уже известным адсорбирующим материалам на основе диоксида кремния (рис. 4).



Рис. 4 Получение цеолитов из шелухи зерновых

Провели эксперимент по использованию полученных цеолитов в очистке воды от тяжелых металлов [6]. Для этого приготовили модельный раствор с концентрацией тяжелых металлов по 10 мг/л. Бюретку заполнили полученными цеолитами и пропустили раствор через них. Провели анализ на содержание в воде тяжелых металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Как показал эксперимент, концентрация тяжелых металлов снизилась в среднем до 0,8 мг/л, что говорит о целесообразности применения цеолитов в качестве адсорбентов. Утилизация: использование отработанных фильтров в качестве наполнителя при производстве кирпича, асфальтобетона (рис. 5).

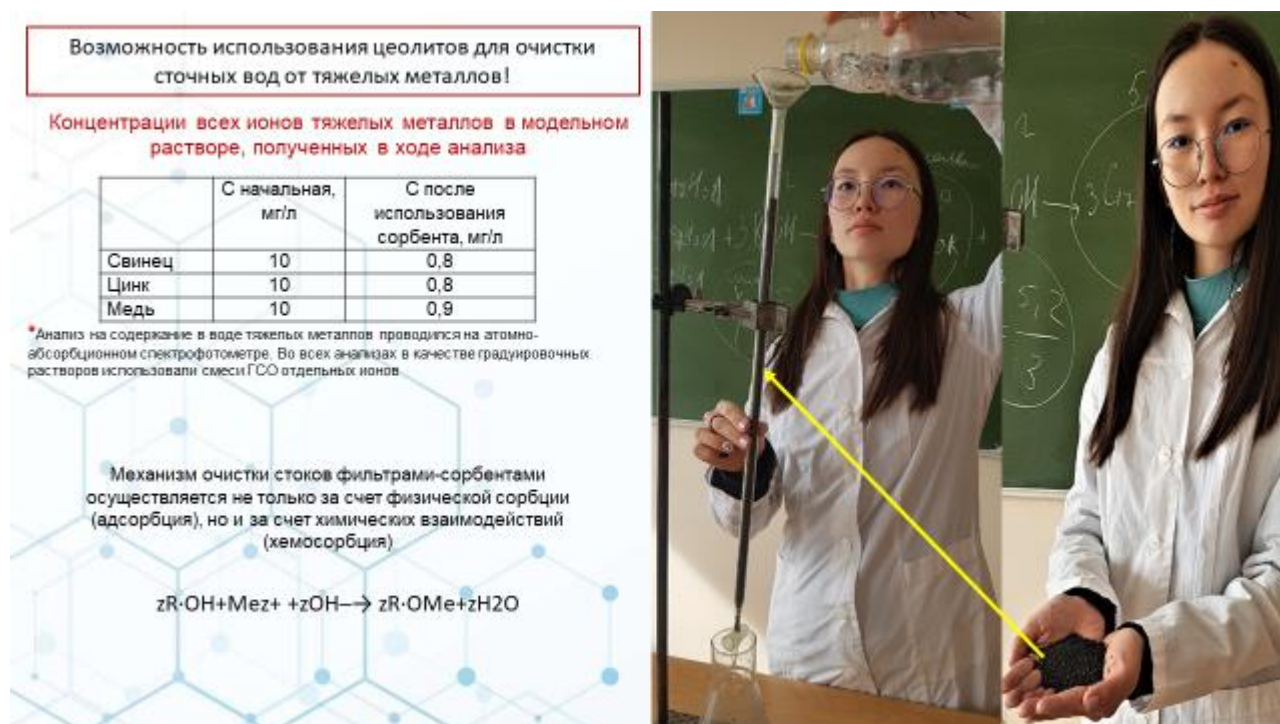


Рис. 5 – Очистка модельного раствора от тяжелых металлов

Практическая значимость исследования в том, что решается актуальная проблема полной утилизации растительных сельскохозяйственных отходов до ванилина и ценных цеолитов.

Список литературы

1. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Веселкова, А. Из солнечной в химическую. Интервью с Валентином Пармоном о его разработках / А. Веселкова // Новости в России и мире – ТАСС.

– 10.06.2016. – <https://nauka.tass.ru/sci/6821941>.

3. Войткевич, С.А. Современные производственные методы получения ванилина и его аналогов / С.А. Войткевич, Е.Д. Ласкина // Журнал ВХО им Д. И. Менделеева. – 1960. – Том 5. – № 4. – С. 386-393.

4. Межгосударственный стандарт ванилин. Технические условия. Vanillin. Specifications. ГОСТ 16599-71 Ванилин. Технические условия. – docs.cntd.ru.

5. Рацук, М.Е. Получение ванилина из растительных отходов / М.Е. Рацук // Вестник Херсонского национального технического университета «Технология легкой и пищевой промышленности». – 2015. – №1. – С. 123-128.

6. Собгайда, Н.А. Сорбционные свойства фильтров, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская // Вестник ХНАДУ. – 2011. – Вып. 52. – С. 115-119.

7. Цеолиты. – <https://nauka.tass.ru/sci/6821941>