

豆腐渣资源在近临界水中的分解动力学实验研究

吕秀阳¹, 詹晓力¹, 夏文莉¹, Sakoda Akiyoshi², Suzuki Motoyuki²

(1. 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027; 2 东京大学生产技术研究所, 日本)

摘要: 根据豆腐渣中的主要组分蛋白质、脂肪、纤维素、糖分等在近临界水中分解速度的不同, 提出了一条豆腐渣资源化新工艺。该工艺包括豆腐渣在近临界水中分解、过滤和分离等工序。对近临界水中豆腐渣的分解动力学进行了研究。在该实验条件下, 豆腐渣分解的表观活化能为 10.2 kJ/mol。通过对分解产物的分析, 初步确认了新工艺的可行性。

关键词: 豆腐渣; 资源化; 新工艺; 近临界水; 分解动力学

中图分类号: X712; S38

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2003)03-0209-03

1 引言

豆腐渣是以大豆为原料加工豆制品后的副产品。新鲜豆腐渣含水率高、营养成分丰富, 极易被空气中的微生物作用而腐败变质, 如不及时清理, 会严重污染环境。国内主要利用方式是用于家畜配合饲料, 由于家畜动物蛋白的转化率低(仅为 6%~20%), 因而浪费严重^[1]。在日本, 豆腐渣已被用作功能性食品等的原料, 已开展了豆腐渣在生产功能性食品^[2,3]、制造食用纸^[4]、提取水不溶性膳食纤维^[5]、酿制酱油^[6]、栽培平菇^[7]等方面的研究工作。由于豆腐渣的排放量大, 从总体上看, 其工业化加工利用程度国内外都很低。

近临界水(Near Critical Water, NCW)通常是指温度在 200~350 之间的压缩液态水。由于 NCW 具有非常好的溶解性能以及自身具有酸催化与碱催化的功能, 因而在废弃物再资源化方面显示出非常广阔的应用前景^[8]。

本文拟利用 NCW 的特性, 开展豆腐渣资源化新工艺的研究, 国内外鲜见相关的报道。

2 豆腐渣资源化新工艺

新鲜豆腐渣含水率约为 82%~89%, 在其干物质中约含蛋白质 22.7%, 脂肪 15.5%, 纤维素 17.8%, 糖分 40.0%, 灰分 4.0%^[2](随大豆的产地和加工工艺不同略有差异)。根据 NCW 中蛋白质、脂肪、纤维素、糖分等的分解速度不同, 本文提出了实现豆腐渣资源化的新工艺, 如图 1 所示。

本工艺的关键步骤为 NCW 中豆腐渣的分解, 本文主要研究豆腐渣在 NCW 中的分解动力学, 并结合对产物的分析, 探讨新工艺的可行性。

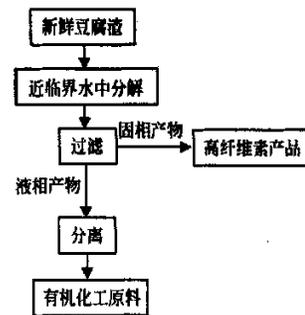


图 1 豆腐渣资源化新工艺

Fig 1 A new process to resourceful use of TOFU wastes

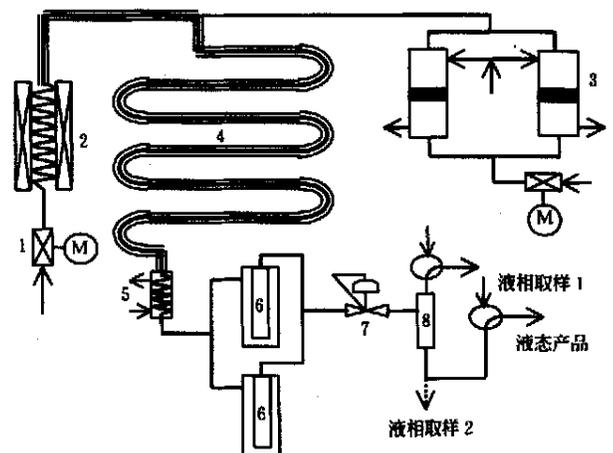
3 实验条件与方法

3.1 实验材料

豆腐渣来自日本的森产业株式会社, 经干燥(110℃, 6 h)得出含水率为 2.31% (w t%)。试样在使用前过 42 目筛。

3.2 实验装置

实验装置如图 2 所示^[9,10]。采用体积为 61 mL 的管式反应器(长 168 cm, 内径 6.8 mm)。在相同温度下通过改变柱塞泵的流量来改变停留时间。具体实验条件如



1. 高压柱塞泵 2 预热器 3 污水供应系统 4 反应器
5 冷却器 6 固液分离器 7 背压调节器 8 气-液分离器
图 2 超/近临界水连续反应装置简图

Fig 2 Schematic diagram of the apparatus for continuous supercritical and near-critical water reaction

收稿日期: 2002-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(20176054); 浙江省自然科学基金(201073); 高等学校博士学科点专项科研基金(20010335029)

作者简介: 吕秀阳(1965-), 男, 浙江东阳人, 研究员, 工学博士, 主要研究方向: 废弃物再资源化、绿色化学技术、制药工程与工艺。杭州市玉泉路 浙江大学材料与化工学院二次资源化工国家专业实验室, 310027

下: 实验压力 25 MPa, 预热水的流量与浆料的流量比为 1:1 (vol), 浆料槽中的固含量为 0.5% (wt%), 此时反应器入口处豆腐渣的初始含量为 0.25% (wt%)。预热器内所需的温度由焓平衡计算, 不同反应温度时预热器温度的设定值如表 1 所示。

表 1 不同反应温度时预热器温度的设定值

Table 1 Set temperature of the pre-heater at different reaction temperatures

T/K (反应器)	T/K (预热器)
473	622
513	654
553	663

3.3 分析仪器

总碳量 TC、无机碳量 IC 由岛津公司生产的总有机碳 (TOC) 分析仪 TOC500 分析。固体滤渣经 110 °C 干燥 12 h 后由元素分析仪 (PERKIN ELMER, CHN Analyzer 2400 II) 进行元素分析。

4 实验结果与讨论

4.1 豆腐渣分解动力学

不同温度下固体残留率随停留时间的变化如图 3 所示。固体残留率以进入反应器的豆腐渣量为基准, 即为 100g 豆腐渣经反应后的残渣克数。共测定了 473 K、513 K 和 553 K 3 个温度下不同停留时间对固体残留率的影响, 从结果可见, 温度和停留时间都显著地影响豆腐渣的分解速度。

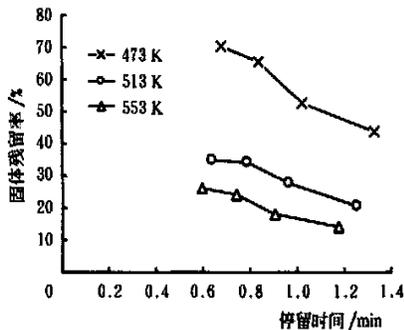


图 3 不同温度下固体残留率随停留时间的变化

Fig 3 Effects of temperature and residence time on solid residue on the decomposition of TOFU wastes

在假设反应为一级反应的情况下, 用 $\ln x = -kT + c$ 拟合实验数据, 得出不同温度下的反应速度常数, 如表 2 所示。用 Arrhenius 方程关联表 2 的数据, 可得豆腐渣分解的表观活化能为 10.2 kJ/mol。

表 2 不同温度下的反应速度常数

Table 2 Evaluated rate constants at different temperatures

T/K	k/min ⁻¹
473	0.7624
513	0.9020
553	1.1117

4.2 产物分析

经干燥的固体残渣进行元素分析, 其中不同反应温度下固体残渣中的 C、H、N 含量随停留时间的变化如图 4~6 所示, 其中停留时间为 0 的点为原始豆腐渣的 C、H、N 含量。从图可见, 随着温度的升高, 停留时间的延长, 固体残渣中的 C 含量显著增加, H 含量稍稍增大, 而 N 含量明显下降。由于 N 主要来源于蛋白质, 因此可以推断蛋白质的分解速度较其它组分快。

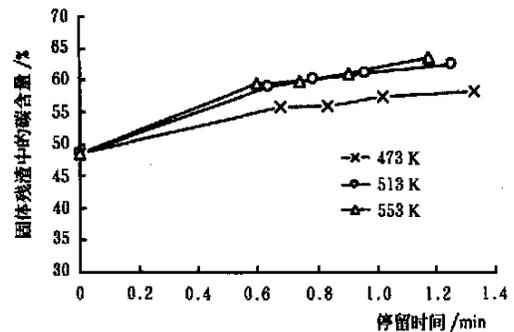


图 4 不同温度下固体残渣中的碳含量随停留时间的变化

Fig 4 Effects of temperature and residence time on the carbon content of solid residues

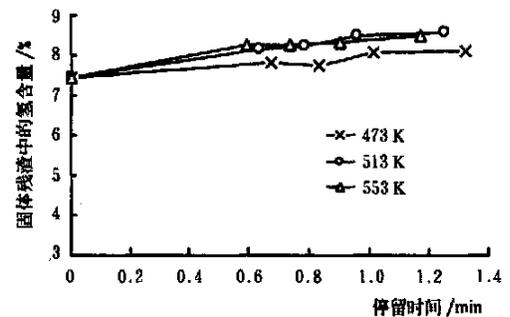


图 5 不同温度下固体残渣中的氢含量随停留时间的变化

Fig 5 Effects of temperature and residence time on the hydrogen content of solid residues

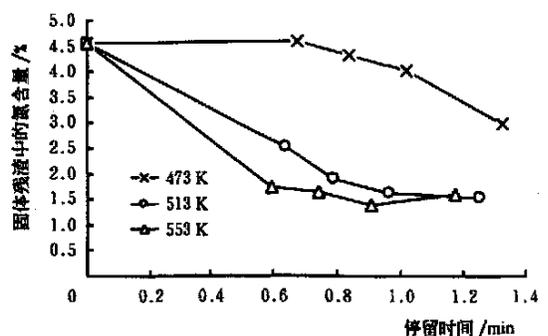


图 6 不同温度下固体残渣中的氮含量随停留时间的变化

Fig 6 Effects of temperature and residence time on the nitrogen content of solid residues

对液相产物的分析鉴定仍在进行中。

4.3 讨论

NCW 中豆腐渣的分解主要发生水解反应, 在豆腐渣的主要组分蛋白质、脂肪、纤维素、糖分中, 纤维素分

解的表观活化能为 $147 \text{ kJ/mol}^{[11, 12]}$, 与其它组分相比较难分解。从本文得到的豆腐渣分解的表观活化能 102 kJ/mol 和固相产物中 N 含量明显下降可以看出, 蛋白质分解速度最快, 其余的脂肪、半纤维素、糖分等居中。从实验结果可见, 可以通过调节反应温度和停留时间, 选择性地调节产物的分布。

本工艺过程具有以下特点:

1) 由于新鲜豆腐渣易腐烂, 工业化加工利用前首先需要脱水、烘干, 由于含水率高, 因而能耗大; 豆腐渣经 NCW 水解后的产品, 易于过滤, 滤渣的含水率低(约 $30\% \sim 50\%$), 可大大减少烘干的能耗;

2) NCW 中分解过程具有杀菌和杀酶的作用;

3) 可根据反应温度和停留时间的不同, 调节产物的分布;

4) 固体产物纤维素含量高, 有望成为食用纸的制造原料;

5) 液相产物经分离后, 可生产有机化工原料;

6) 豆腐渣在 NCW 中连续分解试验结果^[4]表明, 浆料的固含量可达 5% ($w t\%$) 以上, 易于实现大规模连续化处理, 因而有望获得工业化应用;

7) 除了豆腐渣外, 本工艺还有可能应用于淀粉渣、啤酒渣等其它食品工业和酿造业废弃物的资源化。

5 结论

1) 提出了实现豆腐渣资源化的新工艺, 该工艺包括豆腐渣在近临界水中分解、过滤和分离等工序。利用豆腐渣中的组分在近临界水中不同的分解速度, 可以选择性地使某些组分分解, 从而达到分开利用的目的。

2) 研究了豆腐渣在近临界水中的分解动力学。在本实验条件下, 豆腐渣分解的表观活化能为 102 kJ/mol

kJ/mol

3) 通过对分解产物的分析, 初步确认了新工艺的可行性。

【参 考 文 献】

- [1] 田三德, 任红涛. 启动豆腐渣工程——我国开发与利用大豆加工副产品的方向构想[J]. 西北轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 20(1): 79~ 81.
- [2] 金子宪太郎. 豆腐渣等未利用资源的有效利用[J]. 杭州食品科技, 1995, (3): 12~ 16.
- [3] 黄伟宗. 浅谈日本对大豆下脚料的综合利用[J]. 陕西粮油科技, 1996, 21(4): 52~ 55.
- [4] 周秀琴. 豆腐渣开发利用动向[J]. 江苏调味副食品, 1997, (2): 31~ 32.
- [5] 许喜林, 赖凤英, 张孟昀等. 豆腐渣中提取水不溶性膳食纤维的研究[J]. 广州食品工业科技, 2000, 16(1): 33, 56.
- [6] 李金红. 豆腐渣酿制酱油的方法[J]. 江苏调味副食品, 2002, (1): 11, 16.
- [7] 陈芝兰, 孙大雁. 利用豆腐渣栽培平菇[J]. 特种经济动植物, 1999, 2(3): 40.
- [8] Eckert C A, Chandler K. Tuning fluid solvents for chemical reactions[J]. J Supercrit Fluids, 1998, 13: 187~ 195.
- [9] 吕秀阳, 夏文莉, 刘田春等. 稻壳资源化新工艺的研究[J]. 农业工程学报, 2000, 17(2): 132~ 135.
- [10] 吕秀阳, 迫田章义, 铃木基之. 固体废弃物在超/近临界水中连续分解装置的研制[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(1): 40~ 45.
- [11] L ÜX Y, Sakoda A, Suzuki M. Decomposition of cellulose by continuous near-critical water reactions[J]. Chinese J Chem Eng, 2000, 8(4): 321~ 325.
- [12] 吕秀阳, Sakoda A, Suzuki M. 纤维素在近临界水中的分解动力学和产物分布[J]. 化工学报, 2001, 52(6): 556~ 559.

Experimental study on the decomposition kinetics of TOFU waste resources on near-critical water condition

L ÜXiuyang¹, Zhan Xiaoli¹, Xia Wenli¹, Sakoda Akiyoshi², Suzuki Motoyuki²

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo 153- 8505, Japan)

Abstract: Based on the different decomposition rates among protein, fat, cellulose and saccharan, a new process to make full use of TOFU wastes was proposed, which includes continuous near-critical water decomposition, filtering and separation. The kinetics of TOFU wastes decomposition in near-critical water was studied. The apparent activation energy evaluated was 102 kJ/mol . From the analyses of the products, the feasibility of the new process was confirmed.

Key words: TOFU wastes; resourcefication; new process; near critical water; decomposition kinetics