



Prażenie materiałów spożywczych na przykładzie surowca dla branży piwowarskiej

Bartosz Pałka¹, Mateusz Jackowski², Krzysztof Mościcki¹

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny

²Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

e-mail: 237779@student.pwr.edu.pl

Streszczenie

Celem pracy jest analiza parametrów prażenia zboża w celu uzyskania surowca możliwego do wykorzystania przez branżę browarniczą oraz przeprowadzenie analizy procesu z punktu widzenia energetyki i paliw alternatywnych. W ramach przygotowania do badań wykonano próbne prażenie, podczas którego zaobserwowano niepomijalny wpływ obecności pyłu na stopień wyprażenia zboża. Na podstawie analizy barwy i ekstraktywności próbek z próbnego prażenia ustalono, że przy czasie przebywania 30 min najbardziej obiecujący materiał otrzymuje się w przedziale 260–300°C, dla którego uzyskuje się barwę słodów karmelowych i barwiących oraz podwyższoną do około 10°BRIX ekstraktywność. Właśnie w tym przedziale wykonano pełnowymiarowe prażenia i zbadano produkowany gaz. Wyniki wskazują, że gaz ten jest niepalny, gdyż jego głównym składnikiem okazał się dwutlenek węgla, stanowiący balast. Również w pełnowymiarowej próbie skład gazu przy prażeniu mieszaniny zboża z pyłem był zauważalnie bogatszy w części palne, a barwa uzyskanego produktu ciemniejsza, niż dla samej pszenicy, sugerując głębsze wyprażenie. Próbowano to wyjaśnić poprzez bardziej intensywne odgazowanie pyłu, lecz analiza techniczna wykazała, że zboże odgazowuje głębiej od pyłu. Uznano, że efekt może wynikać z dostarczania dodatkowego ciepła w trakcie częściowego utleniania się pyłu. Dodatkowo zauważono, że odgazowanie w temperaturze 260°C było bardzo nieznaczne, a zauważalnie przyspieszyło dopiero w wyższych temperaturach.

Słowa kluczowe: prażenie, współprażenie, toryfikacja, browarnictwo, biomasa

1. Wprowadzenie

Celem pracy było pogłębienie wiedzy na temat technologii prażenia w branży energetycznej oraz spożywczej, konkretnie w browarnictwie. Głównym elementem była analiza zboża prażonego w piecu obrotowym w różnych temperaturach oraz przez różny czas i porównanie otrzymanych wyników. Zbadane zostały wydzielające się w procesie gazy oraz stały produkt, który został poddany elementom analizy technicznej. Zainteresowanie obranym tematem spowodowane jest kilkoma dalej wyjaśnionymi czynnikami.

W ciągu ostatnich lat obserwuje się rozwój zjawiska, które w branży producentów oraz konsumentów piwa zyskało miano „piwnej rewolucji”. Początku zjawiska należy doszukiwać się w Stanach Zjednoczonych, gdzie nawet po zniesieniu prohibicji w 1933 r. rynek alkoholu w dalszym ciągu był bardzo silnie kontrolowany przez państwo. W roku 1978 produkcja piwa została zderegulowana, co skutkowało gwałtownym rozwojem branży i lawinowym powstawaniem nowych browarów. O nagłym charakterze zjawiska świadczyć mogą liczby. W roku 1978 w Stanach Zjednoczonych znajdowały się 42 czynne browary – najmniej w historii. W roku 2015 przekroczone liczbę 4000 funkcjonujących browarów. Są to głównie niewielkich rozmiarów browary rzemieślnicze, produkujące piwo głównie na rynek lokalny. Niewielkie moce produkcyjne przekładają się na większą zdolność tychże browarów do wprowadzania różnorodnych innowacji w procesie produkcji oraz eksperymentowania z różnymi składnikami, które mogą zostać użyte do produkcji. Fakt ten oraz szybkość, z jaką w dalszym ciągu powstają nowe browary sprawia, że każda, nawet niewielka innowacja, może zostać przez kogoś wykorzystana, co byłoby niemożliwe w przypadku hegemonii dużych koncernów, w których każda zmiana procesu technologicznego oraz wprowadzanie nowego produktu wiązałyby się z ogromnymi kosztami inwestycyjnymi i ryzykiem straty znacznie większej, niż potencjalne zyski. Dodatkowo wraz z browarami w podobnym tempie rozwijają się niezależne słodownie, nie produkujące surowca dla jednego, dużego, konkretnego browaru, lecz sprzedające go również wielu niewielkim. W związku z tym rozwiązania, które z punktu widzenia niewielkiego browaru mogłyby być nieopłacalne ze względu na skalę produkcji, mogą znaleźć praktyczne zastosowanie właśnie w niezależnych słodowniach. Sprzyja temu również równie lawinowy wzrost liczby piwowarów domowych, którzy są ogromnym rynkiem zbytu dla słodowni, niebędących jedynie podwykonawcą dużych browarów. Ponadto nieduże browary rzemieślnicze, jak i piwowarzy domowi są skory do eksperymentów z nowymi surowcami, w celu otrzymania produktów o niespotykanych walorach smakowych.

Niezwykle ważnym elementem funkcjonowania każdego przedsiębiorstwa, również słodowni lub browaru, jest optymalizacja zużycia energii. Jest to szczególnie istotne na terenie Polski, biorąc pod uwagę rosnące opłaty

za emisję dwutlenku węgla i wynikające z nich ryzyko znacznego wzrostu kosztów energii elektrycznej, która w Polsce ciągle oparta jest w niemal 73% na spalaniu węgla (dane na rok 2017) [1] i bardzo wrażliwa na wahania cen emisji CO₂. Energia elektryczna kupowana z sieci jest podstawą większości procesów technologicznych, szczególnie w małych przedsiębiorstwach, gdzie nie jest ekonomicznie racjonalne zastosowanie konwencjonalnych sposobów produkcji energii elektrycznej na użytek własny. W takich sytuacjach niezwykle ważne jest wykorzystanie każdej możliwej oszczędności i zużycie jak największej liczby powstających odpadów.

W ramach pracy sprawdzony został energetyczny potencjał torgazu, mogącego wystąpić jako odpad podczas procesu prażenia zboża lub słodu. Sprawdzone również możliwość wyprodukowania zbóż lub słodów dymionych poprzez współprażenie zboża oraz pyłu drzewnego, a także właściwości produktów ubocznych, torgazu oraz biowęgla, które potencjalnie mogą pokrywać część zapotrzebowania cieplnego zakładu produkcyjnego. Dodatkowo istotne jest, by zbadać właściwości torgazu pod kątem jego dopalenia, gdyż gazy pirolityczne i cząsteczki sadzy są groźnym składnikiem smogu i obecność zakładu emitującego takowe bez wcześniejszego dopalenia do znacznie mniej groźnego dwutlenku węgla, doprowadziłaby do znacznego pogorszenia się jakości powietrza w okolicy i mogłaby skutkować wystąpieniem problemów zdrowotnych u ludzi lub czernieniem ścian budynków. W rozwiniętym kraju takim działaniom należy przeciwdziałać, a szkodliwe gazy przed wypuszczeniem do atmosfery powinny zostać zutylizowane.

2. Biomasa w energetyce

Z energetycznego punktu widzenia badany materiał spełnia ustawową definicję biomasy, która jest uznawana za odnawialne źródło energii (OZE), podczas spalania którego bilans dwutlenku węgla jest zerowy, co wynika z faktu, że wyzwolony gaz cieplarniany został uprzednio pochłonięty przy wzroście roślin. Po uwzględnieniu konieczności pozyskania, przetworzenia i transportu biomasy można jednak dojść do wniosku, że nie jest ona całkowicie zeroemisyjna. Wszystkie te procesy pochłaniają energię, dlatego ważne jest, by biomasa była wykorzystywana jak najbliżej miejsca pozyskania. Co ważne, biomasa jest jedną z niewielu form zielonej energii, które są w satysfakcjonującym stopniu sterowalne. Mimo wielu jej zalet, wynikających z łatwego dostępu i zakwalifikowania do OZE, posiada ona również liczne wady. Jej użytkowanie jest problematyczne z punktu widzenia operatorów kotłów. Spowodowane jest to relatywnie niskimi temperaturami mięknięcia popiołu, co powoduje szlakowanie. Dodatkowo niektóre rodzaje biomasy, jak np. słoma żółta, zawierają znaczne ilości chloru, powodującego przyspie-

szoną korozję elementów kotła [2]. Dodatkowe problemy przy eksploatacji biomasy wynikają z jej higroskopijności, czyli zdolności do pochłaniania wilgoci z otoczenia, która stanowi szkodliwy balast zarówno przy spalaniu jak i przy transporcie, zwiększając jego koszty. Ponadto wysoka wilgotność frakcji biodegradowalnych sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, w szczególności grzybów, co prowadzi do degradacji materiału oraz może stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia osób pracujących z biomasą w przypadku niedostatecznej wentylacji pomieszczeń. Oprócz tego wzrost temperatury w schnącej przymie, w której dodatkowo zachodzą procesy biologiczne, może doprowadzić do zjawiska samozapłonu. Innym problemem jest stosunkowo niska gęstość surowej biomasy oraz niskie zagęszczenie energii. Generuje to trudności z punktu widzenia transportu oraz składowania. Kolejnym problemem jest wynikająca ze struktury biomasy oporność na przeżarcie. Jest to cecha skutecznie utrudniająca zarówno wykorzystanie biomasy w kotłach pyłowych, jak i w ogóle produkcję z niej bardziej wartościowych paliw stałych. Wszystkie wymienione problemy wymuszają stosowanie różnych procesów przetwarzania biomasy w przypadku traktowania jej jako poważnego surowca energetycznego, takich jak piroliza, zgazowanie, fermentacja metanowa, czy peletyzacja i brykietyzacja.



Rys. 1. Hałda biomasy w stanie mocnego rozkładu spowodowanego działalnością mikroorganizmów. Biomasa w znacznej części uległa przekształceniu w glebę i straciła wartość jako paliwo, znajdują się w niej liczne stawonogi, pierścienice oraz strzępki grzybni

3. Proces prażenia biomasy

Zarówno ziarno zboża, jak i pył drzewny wykorzystany podczas badań, stanowią materiał organiczny zaliczający się do biomasy, zgodnie z jej definicją ustawową. Ponadto zboże zawiera w sobie (głównie w łusce) również substancje typowe dla standardowej biomasy energetycznej, takie jak lignina, celuloza i hemiceluloza. W związku z tym oraz z faktem współprażenia z pyłem drzewnym, który przy dużej skali produkcji ma potencjał być wykorzystywany jako paliwo, zasadne wydaje się spojrzenie na proces z punktu widzenia branży energetycznej, głównie biopaliw i paliw alternatywnych.

Piroliza jest pierwszym etapem podczas spalania i stanowi proces rozkładu termicznego bez dostępu powietrza, a więc z mocno ograniczoną ilością tlenu, wynikającą z zawartości tlenu w przetwarzanym materiale lub z przecieków przez nieszczelności. Duże cząsteczki na skutek podwyższonej temperatury rozkładane są na mniejsze, często lotne lub ciekłe. Toryfikacja jest pirolizą przeprowadzoną w zakresie niskich temperatur i nazywaną również prażeniem lub wysokotemperaturowym suszeniem. Jest zjawiskiem poznany podczas procesu prażenia ziaren kawy i zbliżającym właściwości surowej biomasy do słabej jakości węgla brunatnych i właśnie z powodu potencjału do poprawy jakości biomasy jako paliwa, stanowi obecnie punkt zainteresowania przemysłu energetycznego. Proces ten jest również szeroko wykorzystywany w branży spożywczej do nadania surowcowi nowych właściwości, przy czym zazwyczaj jest to smak, aromat lub barwa.

Toryfikacja biomasy jest procesem termicznego rozkładu długich cukrów w temperaturze około 200–300°C pod ciśnieniem atmosferycznym i bez udziału tlenu. Dzieje się to kosztem dostarczonej energii oraz częściowego odgazowania, które stanowi pewną niedogodność z punktu widzenia ochrony atmosfery, do której niedopuszczalna jest emisja złożonych cząstek organicznych, będących groźnym składnikiem smogu. Dodatkowo, z punktu widzenia sprawności procesu, niewykorzystanie gazu będzie stanowiło stratę energii. Niepożądane gazy mogą zostać usunięte poprzez dopalenie termiczne lub katalityczne. Obie metody polegają na podgrzaniu gazu do wymaganej temperatury i dopaleniu, czy to w reaktorze katalitycznym, czy w komorze spalania. W obu przypadkach produktami jest głównie dwutlenek węgla i para wodna. W reakcji wyzwala się również ciepło, które może zostać powtórnie wykorzystane w procesie, zależnie od strumienia i temperatury np. do wstępnego suszenia lub samej toryfikacji. Na efektywność procesu duży wpływ ma skład surowca. Jako pierwsza, w temperaturze między 220–230°C, rozpadowi ulega hemiceluloza i jej rozkład stanowi o większości różnic między biomasą surową a toryfikowaną. Celuloza intensywnie rozkłada się w temperaturze nieznacznie przekraczającej 300°C, natomiast dla ligniny rozkład zaczyna się dla temperatury 250°C i może za-

chodzić aż to temperatury 500°C. W związku z tym optymalna temperatura w znacznym stopniu zależy od rodzaju biomasy. W trakcie prażenia głównymi traconymi pierwiastkami są wodór i tlen, co wynika przede wszystkim z agresywnej degradacji grup hydroksylowych. To właśnie dzięki temu materiał nabiera swych silnie hydrofobowych właściwości, zwiększających również jego trwałość [3]. Z uwagi na fakt, że w zakresie temperatur 200–300°C $\pm 50^\circ\text{C}$ najefektywniej rozkładana jest hemiceluloza, duża jej zawartość będzie zwiększać podatność surowca na proces. W czasie procesu, głównie za sprawą suszenia, masa wsadu zmniejsza się nawet o około 30% przy stracie około 10% zawartej w nim energii na skutek odgazowania [4]. Uzyskiwany gaz składa się przede wszystkim z odparowanej wilgoci (nawet 50%), ze znacznym udziałem dwutlenku węgla, co generuje trudność w jego dopaleniu. Przekroczenie temperatury 300–320°C stwarza ryzyko wystąpienia krakingu celulozy, co skutkuje wydzielaniem się smoły [5], co natomiast może przekładać się na zbrylanie produktu i jego przyklejanie do części maszyn, urządzeń lub zasobników. Jeśli prażony jest surowiec spożywczy, taki jak np. zboże, dodatkowym niekorzystnym efektem wynikającym ze zbyt wysokiej temperatury jest możliwość powstawania szkodliwych dla zdrowia związków oraz znaczne pogorszenie walorów smakowych i zapachowych, mogących wnosić nuty spalenizny i pomyj do gotowego produktu.

W energetyce stałym produktem procesu toryfikacji jest biowęgiel wytworzony ze zrębków drzewnych, którego wartość opałowa to około 18–23 MJ/kg [6], gdzie wartość opałowa nieprzetworzonego drewna waha się między 12–15 MJ/kg. Choć nadal są to wartości mniejsze niż dla węgla kamiennego, to jednak parametr ten – a przez to i zagęszczenie energii, ulega znacznej poprawie. Przy przeprowadzonym optymalnie prażeniu, zagęszczenie energii może wynieść nawet 30% [3]. Podwyższając gęstość nasypową poprzez peletyzację lub brykietyzację, można otrzymać paliwo o wysokim zagęszczeniu energii, wygodne w transporcie i składowaniu, bo zajmujące mniejszą objętość. Dodatkowo ze względu na niską zawartość wilgoci w biowęglu, wartość opałowa nie różni się znacznie od ciepła spalania. Kolejną ważną cechą jest zmniejszona podatność biowęgla na pobieranie wilgoci z otoczenia oraz mniejsza wrażliwość na działanie mikroorganizmów i zmniejszenie ryzyka rozwoju groźnych pleśni, co ułatwia składowanie i zmniejsza utratę substancji organicznej na skutek biodegradacji.

Z punktu widzenia spożywczego prażenie ma nadać surowcowi nowych właściwości, przede wszystkim smakowych, zapachowych oraz zmienić jego barwę lub usunąć wilgoć higroskopijną, a przez to utrwalić go przed zepsuciem. Szczegóły dotyczące produktów prażenia zboża i słodu zostaną omówione w następnym rozdziale.

4. Prażenie ziarna zbóż

Zboże słodowane oraz niesłodowane stanowi obok wody, drożdży i chmielu podstawowy surowiec branży browarniczej. Z chemicznego punktu widzenia ziarniak zbożowy składa się głównie w kilkunastu procentach z wody, ponad 50% skrobi, długich cukrów jak celuloza, lignina i hemiceluloza, stanowiących materiał budulcowy komórek, białka i niewielkich ilości prostszych cukrów, soli mineralnych i tłuszczu. Pszenica, która będzie używanym w badaniach materiałem, składa się z łuski, będącej zewnętrzną warstwą martwych, zdrewniałych komórek i pełniącą funkcję ochronną. Złożona jest głównie z wielocukrów takich jak celuloza, których termiczny rozkład został omówiony w poprzednim rozdziale. Wewnątrz znajduje się bielmo, będące warstwą spichrzową. Składa się ono w większości z białka – glutenu oraz cukru – skrobi. Ziarno zawiera również biologicznie aktywny zarodek, zawierający prostsze cukry, tłuszcze i sole mineralne.

Słód stanowi zboże, w którym poprzez odpowiednie warunki rozpoczęto, a następnie zatrzymano proces wzrostu zarodka. Proces ten ma na celu wytworzenie w ziarnie enzymów, głównie α -amylazy oraz β -amylazy, rozkładających skrobię do cukrów prostych, przede wszystkim maltozy [7]. Udział maltozy w niezatartym słodzie nie jest znaczący, więc decydującą różnicą między słodem prażonym oraz nieprażonym jest aktywność enzymatyczna. Ponadto wskutek prażenia słodu jego aktywność biologiczna zostaje zatracona, a co za tym idzie nie będzie on dostarczał enzymów niezbędnych w procesie zacierania [8].

Głównym celem prażenia zboża jest nadanie mu nowych właściwości smakowych i zapachowych, a przez to podniesienie własności kulinarnych. Dzieje się tak poprzez reakcje zachodzące w podwyższonej temperaturze w cukrach i białkach. Jedną z nich jest reakcja Maillarda, stanowiąca tak naprawdę cały zespół słabo jeszcze poznanych reakcji. Jej produktem są różne melanoidyny o barwie od żółtawej do brunatnej i zazwyczaj gorzkim smaku. Nadają one produktowi ciemną barwę, tym ciemniejszą im proces trwał dłużej i był prowadzony w wyższej temperaturze. Cukry poddają się ponadto dehydratacji oraz karmelizacji [9]. Karmelizacja jest jedną z podstawowych reakcji wykorzystywanych w procesach brązowienia żywności. Zwykle rozpoczyna się w temperaturach niższych niż 200°C. Polega na rozpadzie cukrów, usunięciu z nich wody i łączeniu w nowe, ciężkie cząstki, dające bursztynową barwę oraz gamę różnych smaków i aromatów. Jako że w warunkach projektu prażone będzie zboże niesłodowane o znacznej zawartości skrobi, należy dopilnować, aby zarówno temperatura prażenia jak i czas przebywania zboża w podwyższonej temperaturze nie były zbyt wysokie, gdyż może to doprowadzić do powstawania rakotwórczych wielkocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych oraz akrylamidu. Związek ten jest uważany za

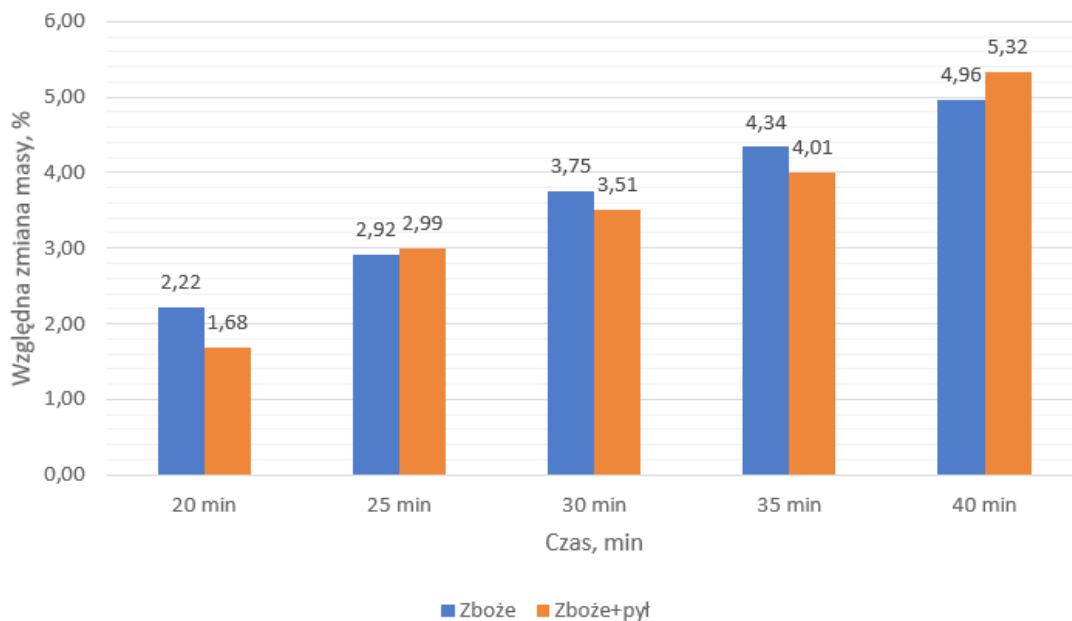
kancerogenną neurotoksynę i bywa produktem reakcji Maillarda w produktach bogatych w skrobię[10].

W browarnictwie wykorzystuje się szereg surowców prażonych. Jednym z nich jest sład karmelowy. Jest on poddawany tradycyjnemu procesowi słodowania, a następnie prażony w temperaturze zazwyczaj nie przekraczającej 200°C. Surowiec taki ze względu na działającą temperaturę przestaje być aktywny enzymatycznie. Najważniejszą w jego przypadku przemianą jest karmelizacja prostszych cukrów (głównie maltozy), uzyskanych w procesie zacierania. Słody karmelowe nadają gotowemu piwu ciemniejsze barwy, od czerwonej do bursztynowej, a także posmaki toffi, karmelu i skórki chleba [11]. Innym rodzajem używanego w browarnictwie surowca prażonego jest sład palony (czekoladowy, barwiący). Ze względu na wysoką temperaturę procesu jest on nieczynny enzymatycznie. Służy do produkcji piw ciemnych. Oprócz barwy wnosi nuty kawy, orzechów i czekolady. Prażony surowiec niesłodowany spełnia te same zadania co słody czekoladowe, jednak wnosi do piwa większą cierpkość i wytrawność. Surowiec prażony użyty do produkcji piwa poprawia zazwyczaj jego pienistość oraz wpływa na obniżenie pH, co jest zjawiskiem korzystnym, gdyż drożdże lepiej przeprowadzają fermentację w środowisku o niższym pH [12]. Nie powinien jednak być prażony zbyt mocno i zostać użyty w zbyt dużej ilości, gdyż prowadzi wówczas do pojawienia się nut spalenizny i pomyj [13]. W browarnictwie wiele rodzajów piw zawdzięcza swoje cechy użyciu surowców prażonych. Od lagera wiedeńskiego o intensywnie bursztynowej barwie, którą zawdzięcza delikatnie prażonemu słodowi monachijskiemu, po ciemne stouty i portery, w których można znaleźć mocno wyprażone lub wręcz palone ziarna słodu i zbóż [14].

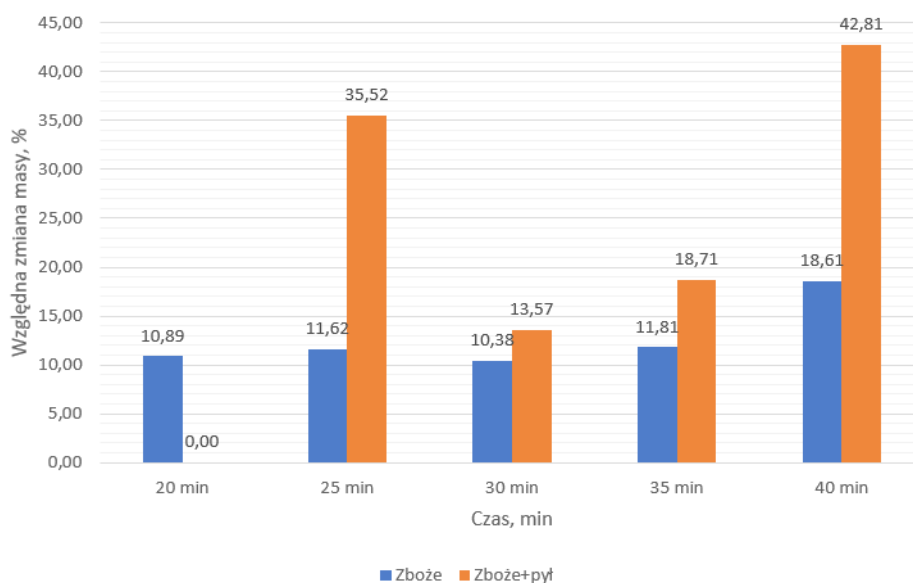
5. Prażenie w złożu stałym w skali laboratoryjnej

Prażenie w złożu stałym w skali laboratoryjnej zostało przeprowadzone w piecu muflowym, do którego wprowadzono próbki pszenicy oraz mieszaniny 90% zboża i 10% pyłu drzewnego (udziały masowe). Do żaroodpornych pojemników włożone zostało zboże oraz zboże z pyłem, o znanej masie poszczególnych składników. Pojemniczki trafiły do pieca nagrzanego do określonej temperatury. Dostęp tlenu został ograniczony. Następnie równocześnie wyjmowane były z pieca po określonym czasie pojemniczki ze zbożem oraz z mieszaniną zboża z pyłem. Określono masę wyjętych pojemniczków, aby wyznaczyć jej ubytek, a następnie zawartość została przesypaana do hermetycznych woreczków, by w czasie późniejszym można było przeprowadzić oszacowanie ich przydatności z punktu widzenia browarnictwa.

Jak nietrudno było przewidzieć, wraz ze wzrostem czasu przebywania w piecu zwiększał się względny ubytek masy, co dobrze obrazuje ogólny trend widoczny na rys. 2. Wynikało to zarówno z odparowania wilgoci, jak



Rys. 2. Względny ubytek masy w funkcji czasu prażenia w temperaturze 180°C



Rys. 3. Względny ubytek masy w funkcji czasu prażenia w temperaturze 260°C

i z uwolnienia części lotnych, na co wskazuje pojawienie się aromatycznego dymu. Ubytek ten był również tym większy, im w większej temperaturze prażona była próbka. Jak pokazuje rys. 2 różnica między zbożem oraz mieszaniną zboża z pyłem nie była szczególnie znacząca ani jednoznaczna, gdyż nie obserwuje się głębszego ubytku masy tylko jednego z badanych wsadów, co wskazuje, że dodatek pyłu nie ma istotnego wpływu na proces prażenia w zakresie niskich temperatur. Ubytek masy pszenicy oraz mieszanki prażonej w temperaturze 180°C jest rzędu zaledwie kilku procent i nie stanowi pola szczególnego zainteresowania dla energetyki.

Pomiary przeprowadzone w wyższej temperaturze dały nieco bardziej interesujące rezultaty. W podwyższonej temperaturze, oprócz tego, że ubytek

masy jest zdecydowanie większy, obserwuje się również dość jednoznacznie głębszy ubytek następujący przy prażeniu mieszanki w odniesieniu do czystej pszenicy. Interesujące zjawisko pojawiło się dla próbek prażonych przez 25 i 40 min w 260°C, co obrazuje rys. 3. Brak na nim danych dla próbki przebywającej w piecu 20 min, gdyż uległa uszkodzeniu podczas wyjmowania. Anormalne, odbiegające od reszty pomiarów wartości, wydają się być wynikiem błędu przy pomiarze, lecz prawdziwe wyjaśnienie jest prawdopodobnie inne i odstępstwa nie tyle wynikają z błędu samego pomiaru, co z warunków przeprowadzania prażenia. Wizualnie mieszanka zboża z pyłem rzeczywiście wydaje się być znacznie mocniej wyprażona, niż samo zboże. Toryfikacja w złożu stałym prowadzona była w atmosferze częściowo tlenowej, z częściowym tylko ograniczeniem wymiany gazu między wnętrzem pojemniczka a powietrzem w piecu. W tych warunkach najprawdopodobniej doszło do utleniania się drobno zmielonego pyłu drzewnego, co ujawniło się obecnością cząsteczek żaru w próbkach. Z uwagi na fakt, że jest to reakcja egzotermiczna, wyzwolone zostało dodatkowe ciepło, które podgrzewało zboże, doprowadzając do jego znacznie mocniejszego wyprażenia. Co ciekawe, żar zaobserwowano jedynie w pyłe, a zboże, pomijając mocniejsze wyprażenie, pozostało nietknięte i potencjalnie nadal użyteczne. Efekt ten stanowi bardzo ciekawe pole do dalszych badań, gdyż w teorii może umożliwić w procesie technologicznym oszczędzanie drogiej energii np. elektrycznej, poprzez prowadzenie procesu w atmosferze zawierającej pewną ilość tlenu i częściowe utlenienie pyłu, z którego pozyskiwana byłaby część wymaganej energii.

Wyniki badań w skali laboratoryjnej, których przykłady są przedstawiono graficznie na rys. 2 i 3, z racji metodologii wynikającej z konieczności uzyskania bardzo dużej ilości próbek prażonych przez różny czas w różnej temperaturze, nie są w pełni miarodajne i jednoznaczne. Uzyskane wyniki mają raczej charakter jakościowy niż ilościowy. Jak obrazują znaczne odchylenia na rys. 3, udział tlenu w atmosferze w sposób dość znaczący mógł wpływać na



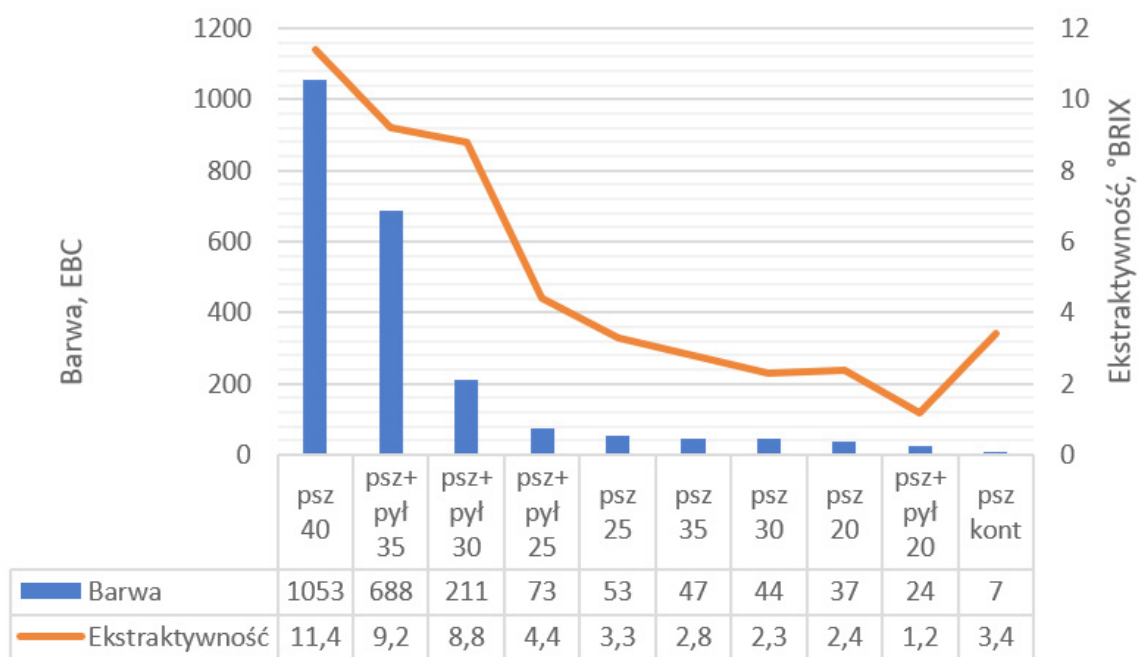
Rys. 4. Przykładowe próbki z próbnego prażenia



Rys. 5. Próbkę po zmieleniu

zachodzący proces, w skrajnym przypadku, jak w próbkach prażonych 25 oraz 40 min w temperaturze 260°C, doprowadzając do zapłonu drobnej frakcji pyłu drzewnego. Wyniki te jednak nie są bezwartościowe, gdyż zbadanie uzyskanego w ten sposób zboża pod kątem przydatności browarniczej pozwoli ustalić, czy wystąpienie zdarzenia takiego jak zapłon drobin pyłu przy współprażeniu wyeliminuje browarnicze zastosowanie surowca. Dodatkowo problemy ze zbyt dużym udziałem tlenu pozwalają nakierować uwagę na miejsce występowania różnic między toryfikacją zboża a mieszaniny.

W celu oceny uzyskanego materiału z punktu widzenia browarnictwa, wybrane próbki o interesującej barwie oraz aromacie zostały drobno zmielone z użyciem śrutownika tarczowego. W przypadku mieszanin pyłu ze zbożem frakcje zostały najpierw rozdzielone, co umożliwiło usunięcie pyłu i badanie samego zboża. Uzyskany materiał przedstawiono na rys. 4. Następnie próbki zostały zmieszane z czterokrotnością wody oraz podgrzane do temperatury 65°C, by rozpoczął się proces zacierania. Próbki były mieszane w tej temperaturze przez 40 min. W kolejnym kroku została dodana piąta krotność wody. Pobrano próbki otrzymanej w ten sposób cieczy, tak aby zawierały jak najmniej większych stałych zanieczyszczeń. Następnie, by usunąć pozostałe zanieczyszczenia, próbki były odwirowywane przez 3 min w wirówce z prędkością obrotową 5000 obr./min. Tak uzyskane próbki zostały poddane dwóm badaniom. Był to pomiar barwy dokonany metodą spektrofotometryczną za pomocą światła o długości fali 430 nm (zgodnie z instrukcją MEBAK. 2.16.2) oraz pomiar ekstraktywności (zawartości cukru) za pomocą refraktometru. Wyniki pomiarów obrazuje rys. 6.



Rys. 6. Graficzne zestawienie barwy oraz ekstraktywności wybranych próbek, psz – pszenica, psz+pył – pszenica z pyłem, liczba mówi o czasie prażenia w minutach, kont – próbka kontrolna

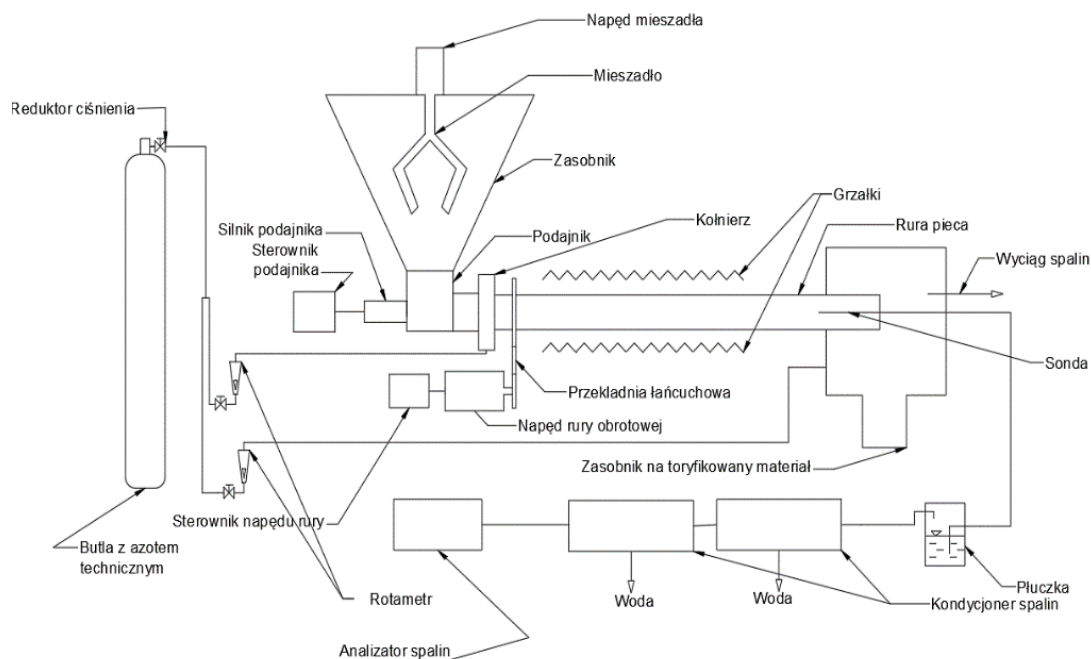
Jak można wywnioskować z wyników próbnego prażenia, wraz ze wzrostem temperatury i czasu, a przez to stopnia wyprażenia, zwiększa się zarówno ekstraktywność jak i znacznie pogłębia barwa. Barwa większości próbek mieści się w zakresie barwy jasnych i ciemnych słodów karmelowych (od kilkudziesięciu do kilkuset EBC), z wyjątkiem prażonej przez 40 min w temperaturze 260°C pszenicy, która to z barwą powyżej 1000 EBC może być uznawana za materiał barwiący. Wartości te wskazują, że materiał, nawet w przypadku próbek mocno wyprażonych, jak najbardziej nadaje się jako surowiec dla browarnictwa. Wyniki dla próbek prażonych w temperaturze 260°C zostały przedstawione na rys. 6, gdyż było ich najwięcej, a w związku z tym były najbardziej reprezentatywne. Wstępne prażenie pozwoliło wybrać najbardziej obiecujący zakres czasów i temperatur, w których zarówno zboże będzie użyteczne w założonym zastosowaniu, jak i mają szansę wystąpić interesujące energetykę zjawiska. W szczególności interesujące może się tu wydać zjawisko znacznie szybszego utleniania pyłu wstosunkudozboża, co najprawdopodobniej powoduje o wiele mocniejsze wyprażenie materiału mieszanego w porównaniu z samym zbożem, które zostało pokazane przy okazji wyznaczania barwy. Dla temperatury 260°C barwa jak i ekstraktywność jest wyższa dla mieszaniny zboża z pyłem w porównaniu z samym zbożem.

6. Prażenie w piecu obrotowym w skali półtechnicznej

Na podstawie wstępnych badań ustalono, że właśnie temperatura 260°C jest odpowiednią temperaturą na rozpoczęcie faktycznego prażenia, a za wyjściowy czas przyjęto 30 min. Nastawy podczas prażenia w piecu obrotowym zostały dobrane tak, by zarówno czas i temperatura jak najbardziej odpowiadały wybranym próbkom z próbnego prażenia. Odrębnym analizatorem zbadano zawartość tlenu, aby możliwe było uwzględnienie dostanego powietrza atmosferycznego. Schemat stanowiska przedstawia rys. 7. Strumień azotu ustawiono tak, by udział tlenu wynosił około 2,6%. Podajnik ustawiono na połowę wydajności maksymalnej, co odpowiadało strumieniowi masy około 3kg/h. Dodatkowo uwzględniono wyznaczony w czynnościach wstępnych czas potrzebny do teoretycznego wypełnienia się rury pieca i ustabilizowania warunków. Pomiaru gazu były wykonywane przez analizator spalin FTIR Gaset DX 4000 z czasem próbkowania gazu co 5 s.

Po uśrednieniu wyników oraz odrzuceniu punktów pomiarowych z wartością wielkości mierzonej sugerującą błąd lub stan nieustalony przy rozruchu i wygaszeniu, uzyskano wyniki składu torgazu, przedstawione na rys. 8 i 9.

Gaz uzyskany przy współprażeniu zboża z pyłem zawiera zdecydowanie więcej węglowodorów oraz tlenku węgla niż gaz uzyskany przy prażeniu sa-

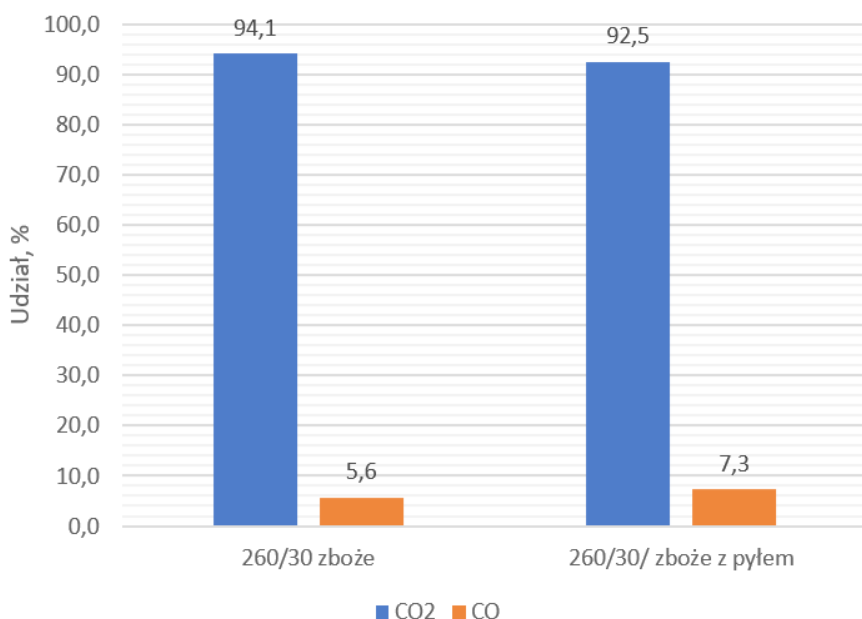


Rys. 7. Schemat stanowiska do przeprowadzania prażenia

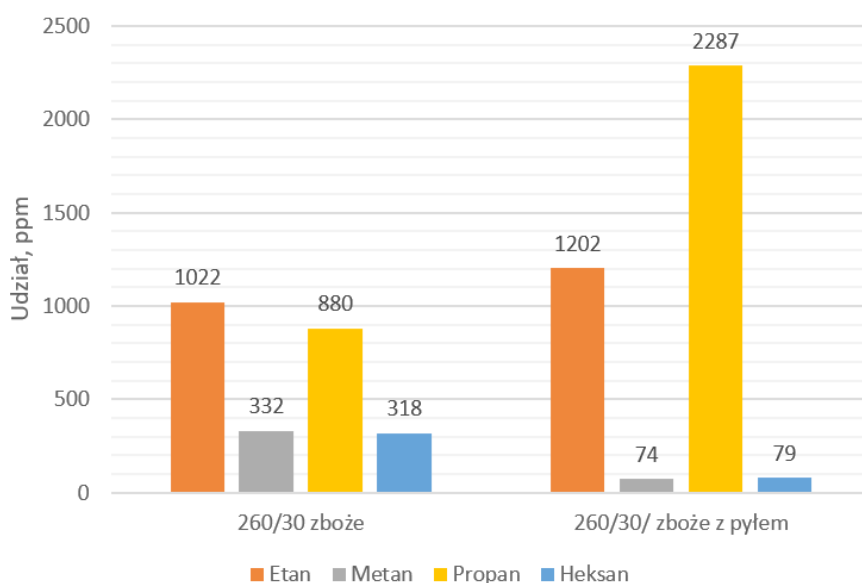
meo zboża. Wskazuje to na szybsze odgazowanie pyłu. Dodatkową możliwością jest wyzwalanie w pyłe reakcji egzotermicznych, dostarczających dodatkowego ciepła do procesu oraz synergia kombinacji obu tych czynników. Wśród węglowodorów największy udział stanowi propan, zaskakująca natomiast jest mała ilość wydzielanego metanu. Może być to spowodowane tym, że cząstki metanu szybciej i w większym stopniu ulegały utlenieniu w atmosferze zawierającej pewną ilość tlenu, wypalając przy tym utleniacz i uniemożliwiając zajście reakcji dla innych węglowodorów. Bardziej prawdopodobna może być jednak niedokładność wyników z analizatora. Dokładniejszy wynik uzyskano by dzięki analizie chromatografem, jednak z powodu niewielkiego ogólnego udziału składników węglowodorowych, dokładny ich skład nie jest aż tak istotny. Głównym składnikiem palnym gazu jest tlenek węgla, lecz w obu próbach jego średni udział nie przekroczył nawet 10%. Zbyt duży balast w postaci dwutlenku węgla sprawia, że gaz jest niepalny, a w celu jego utylizacji konieczne jest zastosowanie dopalenia katalitycznego lub zmieszania z paliwem konwencjonalnym.

Gaz uzyskany przy współprażeniu zboża z pyłem zawiera zdecydowanie więcej węglowodorów oraz tlenku węgla niż gaz uzyskany przy prażeniu samego zboża. Wskazuje to na szybsze odgazowanie pyłu. Dodatkową możliwością jest wyzwalanie w pyłe reakcji egzotermicznych, dostarczających dodatkowego ciepła do procesu oraz synergia kombinacji obu tych czynników. Wśród węglowodorów największy udział stanowi propan, zaskakująca natomiast jest mała ilość wydzielanego metanu. Może być to spowodowane tym, że cząstki metanu szybciej i w większym stopniu ulegały utlenieniu w atmosferze zawierającej pewną ilość tlenu, wypalając przy tym utleniacz i uniemożliwiając zajście reakcji dla innych węglowodorów. Bardziej prawdopodobna

może być jednak niedokładność wyników z analizatora. Dokładniejszy wynik uzyskano by dzięki analizie chromatografem, jednak z powodu niewielkiego ogólnego udziału składników węglowodorowych, dokładny ich skład nie jest aż tak istotny. Głównym składnikiem palnym gazu jest tlenek węgla, lecz w obu próbach jego średni udział nie przekroczył nawet 10%. Zbyt duży balast w postaci dwutlenku węgla sprawia, że gaz jest niepalny, a w celu jego utylizacji konieczne jest zastosowanie dopalenia katalitycznego lub zmieszania z paliwem konwencjonalnym.

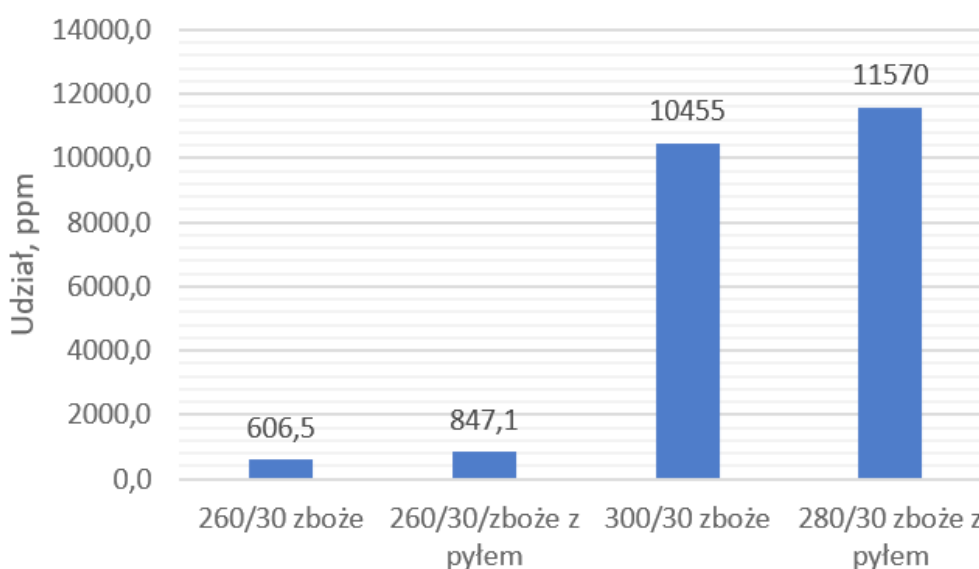


Rys. 8. Zestawienie średniego udziału CO i CO₂ w suchym i czystym (bez rozcieńczenia azotem i powietrzem atmosferycznym) torgazie, dla prażenia pszenicy oraz pszenicy z pyłem przez 30 min w temperaturze 260°C



Rys. 9. Zestawienie średniego udziału mierzonych przez analizator węglowodorów w czystym i suchym torgazie, dla prażenia pszenicy oraz pszenicy z pyłem przez 30 min w temperaturze 260°C

Z racji marginalnego udziału węglowodorów dalsze pomiary wykonano analizatorem umożliwiającym pomiar jedynie tlenku węgla, za to umożliwiającym również lepsze kontrolowanie udziału tlenu. Zdecydowano się na próbę prażenia pszenicy w temperaturze 300°C, lecz materiał okazał się zbyt mocno wyprażony, by zastosować go w browarnictwie. Z racji na obserwowaną wcześniej prawidłowość w mocniejszym wyprażeniu mieszanki zboża i pyłu w porównaniu ze zbożem, nie podjęto się na prażenia mieszanki w 300°C. W celu uniknięcia zwęglenia materiału zdecydowano się na temperaturę 280°C. Uzyskane wyniki obrazuje rys. 10.

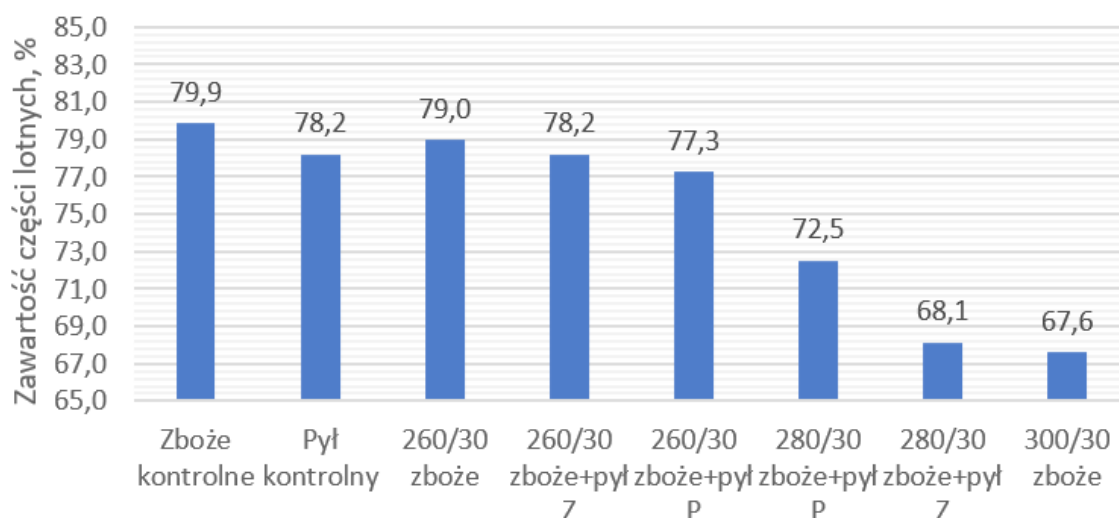


Rys. 10. Zestawienie średnich udziałów CO podczas wszystkich prób

Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć, że podniesienie temperatury znacząco wpłynęło na ilość uwalnianego CO. Dodatkowo wyraźny jest wpływ pyłu zawartego w mieszance. Mimo że stanowi on zaledwie 10%, masowo znacznie zwiększa ilość uwalnianych gazów palnych. Jak wspomniano wcześniej, dzieje się to prawdopodobnie z powodu jego szybszego i bardziej intensywnego odgazowania, spowodowanego drobniejszą niż pszenica gramaturą i bardziej nieregularną powierzchnią. Ponadto pył może częściowo się utleniać dodatkowo podgrzewając materiał i intensyfikując proces prażenia. Jest to ten sam efekt, który został zauważony już podczas prażenia w małej skali i jak widać wystąpił również w głównych testach. Oprócz badania powstającego torgazu materiał stały poddano elementom analizy technicznej. Skupiono się na zbadaniu zawartości części lotnych, gdyż jest to parametr w tym przypadku mówiący najwięcej o charakterystyce procesu. Analizę przeprowadzono zgodnie z normą [15], a jej wyniki przedstawiono na rys. 11.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, pył zawiera nieco mniej części lotnych niż zboże, a ich zawartość w obu przypadkach wynosi niemal 80% masowo. W wynikach analizy zawartości części lotnych znajduje również

przyczynę niskie stężenie składników palnych dla prób prowadzonych w temperaturze 260°C. Jak widać, uwolnieniu w częściach lotnych uległo jedynie około 1% masy prażonego materiału, a więc odgazowanie niemal nie zachodziło. Jak można było przewidzieć, przy zwiększeniu temperatury ubytek części lotnych okazał się znacznie większy, lecz co ciekawe, w mieszaninie to nie pył a zboże odgazowywało głębiej, osiągając niemal poziom pszenicy prażonej w temperaturze o 20°C wyższej. Świadczy to przeciw tezie o szybszym odgazowaniu pyłu, wspiera natomiast tą o utlenianiu się części pyłu, co prowadzi do podgrzewania pszenicy i powoduje jej silniejsze odgazowanie.



Rys. 11. Zestawienie zawartości części lotnych w stanie suchym w poszczególnych materiałach. Litera Z przy serii danych oznacza pszenicę prażoną w mieszaninie zboża z pyłem, litera P oznacza pył

7. Podsumowanie

Podsumowując otrzymane wyniki można stwierdzić, że z punktu widzenia prażenia zboża na cele browarnicze, interesujący wydaje się przedział temperatur od 260°C do 300°C przy czasie prażenia około 30 min. Niższe temperatury i krótsze czasy nie dają surowca wnoszącego ciemne barwy oraz aromaty palone czekolady lub kawy, natomiast przekroczenie tych parametrów skutkuje przepaleniem surowca i brakiem jego przydatności w browarnictwie.

Zaobserwowano, że przy niższych parametrach nie występują w surowcu przemiany, które byłyby szczególnie interesujące z punktu widzenia energetyki. Stopień odgazowania jest bardzo niski, ubytek masy wynika głównie z traconej wilgoci, torgaz jest niskokaloryczny i nie stanowi poważnego zanieczyszczenia, ani racjonalnego w wykorzystaniu paliwa.

Z punktu widzenia browarnictwa niższe parametry nie prowadzą do powstania surowca o walorach smakowych i zapachowych szczególnie różniących się od surowca nieprażonego, co powoduje, że takie prażenie byłoby marnotrawstwem środków i zwykłą niegospodarnością. W ramach projektu przebadano jedynie niewielką ilość możliwych nastaw z interesującego zakresu, a pogłębianie wiadomości o procesach zachodzących w tym obszarze może być celem dalszej pracy. Pierwotnie zakładano, że dodatek pyłu drzewnego do prażonego surowca może znacząco wpłynąć na właściwości organoleptyczne uzyskanego produktu, a występujące przy tym efekty energetyczne będą dodatkowym, wartym uwagi aspektem. Po wyprażeniu materiału nie udało się wyczuć istotnych zmian, które w smaku lub aromacie wprowadzałyby dodatek pyłu. Prawdopodobną przyczyną było to, że czas oddziaływania dymu z pyłu drzewnego ze zbożem powinien być zdecydowanie dłuższy, niż czas przebywania cząstek w piecu w trakcie doświadczeń, tak jak ma to miejsce przy tradycyjnym wędzeniu. Jedynie z punktu widzenia użyteczności gotowego produktu w piwowarstwie, zabieg polegający na dodatku pyłu wydaje się być całkowicie bezcelowy.

Okazało się natomiast, że efekt energetyczny wywoływany nawet przez niewielki dodatek pyłu, zdecydowanie zmienia charakter procesu i nie jest to wynik przypadkowy, uzyskany wskutek błędu, gdyż uzyskiwany był w wielu próbach, zarówno w małej jak i większej skali, w różnych urządzeniach. Mieszanka 90% pszenicy i 10% pyłu (masowo) ulegała znacznie głębszemu wyprażeniu, niż czysta pszenica, na co wyraźnie wskazuje zwiększony ubytek części lotnych pszenicy prażonej w mieszance, zaprezentowany na rys. 11. Podejrzewano, że bogatszy w składniki palne skład torgazu z mieszanki jest wynikiem szybszego odgazowania drobnego i poszarpanego pyłu w stosunku do zboża. Wyniki badań sugerują jednak, że nie jest to jedyne wyjaśnienie. Jeśli powodem miałyby być jedynie szybsze odgazowanie pyłu, nie powinny zostać zaobserwowane duże różnice we własnościach oddzielonego od pyłu zboża w porównaniu ze zbożem prażonym bez pyłu. Naoczne obserwacje, a co ważniejsze – wyznaczenie barwy oraz zawartości części lotnych, wskazują na znaczące różnice między dwoma porównywanymi materiałami. Rozwiązaniem może być fakt, że pył mógł ulegać częściowemu utlenieniu, dostarczając dodatkową energię do procesu. Wyjaśniało by to różnicę w wyprażeniu. Może ona stanowić potencjał w przypadku poszukiwania oszczędności i racjonalnego wykorzystania energii w instalacjach przemysłowych.

Dzięki dodatkowi pyłu drzewnego możliwe jest obniżenie parametrów procesu w przedziałach wyższych temperatur i zastąpienie części ciepła pochodzącego np. z drogiej energii elektrycznej lub gazu kopalnego przez ciepło z utleniania pyłu. Umożliwiłoby to choć w niewielkiej skali, w racjonalny sposób wykorzystać energię odnawialną pochodzącą z biomasy, a producentowi zapewniło oszczędności ekonomiczne. Ponadto przy większych strumieniach uzyskiwanego materiału pył może być peletyzowany lub brykietyzowany i jako stałe biopaliwo spalany w kotle, pokrywając część zapo-

trzebowania zakładu na ciepło. Prażenie materiałów wielofrakcyjnych może być interesującym polem dalszych badań.



Rys. 12. Ciemne piwo pszeniczne uwarzone w warunkach domowych z użyciem prażonego surowca. W tle niewykorzystany w badaniach nadmiar prażonej pszenicy

Literatura

- [1] dane.gov.pl/dataset/1199/resource/14648 (wg. bilansu Eurostatu), (dostęp: 22.10.2020).
- [2] Hardy T., Kordylewski W., Mościcki K., *Zagrożenie korozją chlorkową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach*, *Archiwum Spalania* 2009, 9 (3–4), 181–195.
- [3] Szufa S., *Sposoby konwersji biomasy w celu poprawy jej właściwości paliwowych*, Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia, <https://www.proakademia.eu/baza-wiedzy/165.html>
- [4] Jakubiak M., Kordylewski W., *Toryfikacja biomasy*, *Archiwum Spalania* 2010, 10, 11–25.
- [5] Pawlak-Kruczek H., Czerep M., *Technologia termicznej waloryzacji paliw – toryfikacja w auto termicznym reaktorze*, *Nowa Energia* 2016, 1(31), 31–38.
- [6] Uslu A., Faaij A.P.C., Bergman P.C.A., *Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation*, *Energy* 2008, 33(8), 1206–1223. DOI: 0.1016/j.energy.2008.03.007.

-
- [7] Dłużewski E., Dłużewska M., Jarczyk A., Pijanowski A., *Ogólna technologia żywności*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
 - [8] Mallet J., *Malt: A practical guide from field to brewhouse*, Brewers Publications, Boulder 2014.
 - [9] Boruch M., Król B., *Procesy technologii żywności*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1993.
 - [10] Orliński K., *Smak, aromat i... ryzyko*, Wiedza i Życie 2013, 7.
 - [11] Esslinger H.M., *Handbook of Brewing*, vol. 1., 2015.
 - [12] Lewis M., Young T., *Piwowarstwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., Warszawa 2001.
 - [13] Palmer J.J., *How to brew: everything you need to know to brew great beer every time*, Brewers Publications, Boulder 2017.
 - [14] Fix G., *Principles of brewing science*, Brewers Publications, Boulder 1999.
 - [15] PN-G-04516:1998: *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową*.