

УДК 631.414.3

ББК 41.43

У-17

Убаскина Юлия Александровна, кандидат химических наук, ведущий специалист ООО «Диатомовый комбинат», т.: (8422) 420839;

Петренко Евгений Викторович, генеральный директор ООО «Диамикс», т.: (8422) 420834.

**ПРОИЗВОДСТВО ОТБЕЛИВАЮЩИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ ДИАТОМИТА:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОПЕРАЦИЯ «КАЛЬЦИНИРОВАНИЕ».
ЧАСТЬ 2. МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ*
(рецензирована)**

Работа является продолжением исследования, посвященного кальцинированию, части технологического процесса производства отбеливающих земель на основе диатомита. В работе рассмотрено одно из возможных производственных решений проблемы удаления фосфолипидов из масла путем добавления к отбеливающим землям модифицирующих добавок. Создана и отработана технологическая операция кальцинирования отбеливающих земель на основе диатомита, включающая использование реагентов, каолина и фосфорной кислоты, удаляющих фосфолипиды из масла, получение гранулометрического состава в диапазоне 20-60 мкм, позволяющего поддерживать заданную высокую скорость фильтрации.

Ключевые слова: отбеливающие земли, диатомит, фосфолипиды.

Ubaskina Julia Alexandrovna, Candidate of Chemistry, senior specialist of LLC "Diatomic Factory," tel.: (8422) 420839;

Petrenko Eugene Victorovich, General Director of LLC "Diamix", tel.: (8422) 420 834.

**PRODUCTION OF BLEACHING LAND FROM DIATOMITE:
TECHNOLOGICAL OPERATION 'CALCINATION'
PART 1. MODIFYING ADDITIVES
(reviewed)**

The work is a continuation of an investigation of calcinations, a part of the production process of bleaching land on the basis of diatomite. One of the possible industrial ways of solving the problem: removal of phospholipids from the oil by adding modifiers to bleaching earth has been considered. Technological operation of calcinations of bleaching lands on the basis of diatomite, including the use of reagents, kaolin, and phosphoric acid that remove phospholipids from the oil, obtaining grain – size composition in the range of 20-60 microns, which allows to maintain high speed of filtration has been created and elaborated.

Keywords: bleaching lands, diatomite, phospholipids.

Введение.

Данная работа является продолжением работ по созданию производства отбеливающих земель на основе диатомита. В предыдущей работе нами был сделан вывод, что в качестве отбеливающих земель для осветления масел целесообразно использовать аморфный кремнезем диатомита с модифицированными свойствами. Было найдено, что улучшение качества используемого сырья достигается за счет включения в технологию производства отбеливающих земель процессов измельчения, не приводящего к разрушению диатомовых створок, и кальцинирования. Был сделан вывод, что оптимальные результаты кальцинирования достигаются при температуре сушки не более 180-200°C, не вызывающей дегидроксилирования, разрушения диатомовых створок и глобул опала, и дегидратации.

При испытании экспериментальной партии отбеливающих земель на основе диатомита, полученной в производственной лаборатории ООО «Диатомовый комбинат», при отбелке подсолнечного масла в цехе рафинации, дезодорации и вымораживания ООО «СПП Юг» (г. Армавир), было установлено, что активность отбеливающих земель достигает 75%, скорость фильтрации и время использования фильтра достаточны для производственных мощностей.

Однако после отбелки в масле осталось повышенное количество фосфолипидов, которые вносят вклад в цветность масла и не должны присутствовать в нем после рафинации [1].

В связи с этим, целью нашей работы стал поиск модифицирующих добавок, способных улучшить свойства отбеливающих земель на основе диатомита, в частности, сорбировать фосфолипиды.

Материалы и методики.

В качестве объекта исследования использовали диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Количество фосфолипидов определяли в лаборатории КубГТУ на экспресс-анализаторе фосфолипидов в растительных маслах (АМДФ-1А), согласно руководству по эксплуатации прибора. Скорость

филтрации определяли по методике ВНИИЖ, т. 3, 1964. Цветность масла, содержание хлорофиллов, β -каротина определяли на приборе «Lovibond Tintometr PFX995», с последующим пересчетом в активность (в %), в лаборатории КубГТУ. Коэффициент неоднородности определяли путем определения среднего квадратичного отклонения в пробах смеси концентрации компонента, по которому проводился анализ. Анализ компонентов – диатомита и каолина, производили на рентгеновском дифрактометре ARL X-TRA по методике № 575-РС. Гранулометрический состав материалов определяли на лазерном анализаторе размера частиц «Анализетте-22». Исследовательские испытания макетов оборудования технологической операции «Кальцинирования» и продукта проводили на базе заводской площадки ООО «Диатомовый комбинат».

Результаты и их обсуждение.

Фосфолипиды, растительных масел, делятся на гидратируемые и негидратируемые. Большая часть фосфолипидов выводится на этапе щелочной нейтрализации, частично на этапе гидратации и отчасти при отбелке. Согласно данным литературного обзора [2], негидратируемые фосфолипиды могут быть удалены только при добавлении в цикл рафинации специальных операций, или при использовании модифицированных отбеливающих земель.

Способы удаления негидратируемых фосфолипидов из растительных масел основаны на обработке их минеральными и органическими кислотами, буферными растворами, растворами комплексообразователей, водными растворами аммиака и солей, растворами ПАВ и адсорбентами [2].

Наибольшее практическое применение находит способ удаления негидратируемых фосфолипидов из масла при обработке его фосфорной кислотой [2, 3, 4]. Это основано на доступности фосфорной кислоты как химического сырья, относительной безопасности при употреблении в пищу (пищевая добавка Е 338).

Вместе с тем отмечено (в частности, авторами обзора [2]), что обработка свободной фосфорной кислотой приводит к увеличению кислотного числа на 1,7-1,8 мг КОН, заметному увеличению цветности, вследствие протекания побочных процессов, в частности превращением эпоксисоединений в соответствующие оксифосфаты.

Так как створки диатомей, основная составляющая часть диатомита, представляют собой чередование кристаллических фаз [5], нельзя ожидать активного взаимодействия кремнезема створок с фосфорной кислотой, так как она достаточно слабая.

Можно предположить, что фосфорная кислота будет частично заполнять сквозные поры диатомита, задерживаясь в них, как в гидрофобных капиллярах. Также при добавлении фосфорной кислоты к диатомиту происходит образование силикофосфатных комплексов, при этом реакции протекают в основном на поверхности, так как там расположено большинство гидроксильных групп (рис. 1). Авторы работ [6, 7] предполагают, что при этом образуются силикофосфатные комплексы. Однако при этом уточняется, что состав типа «Фосфорная кислота на диатомите» характеризуется низкой механической и химической прочностью [7].

Было предложено добавлять к диатомиту каолин, в качестве носителя фосфорной кислоты. Взаимодействие поверхности каолина с кислотами приводит к образованию более устойчивых комплексов, получение и свойства которых описаны в работах [8, 9].

Однако при этом появляется проблема смешивания каолина и диатомита, как материалов, отличающихся по плотности и размерам частиц.

Известно, что для смешения двух порошков необходимым условием является однородность полученной смеси по составу. Однородность смесей оценивают различными критериями, среди которых чаще других применяют коэффициент неоднородности h_{cm} , равный 1-2,5% [10].

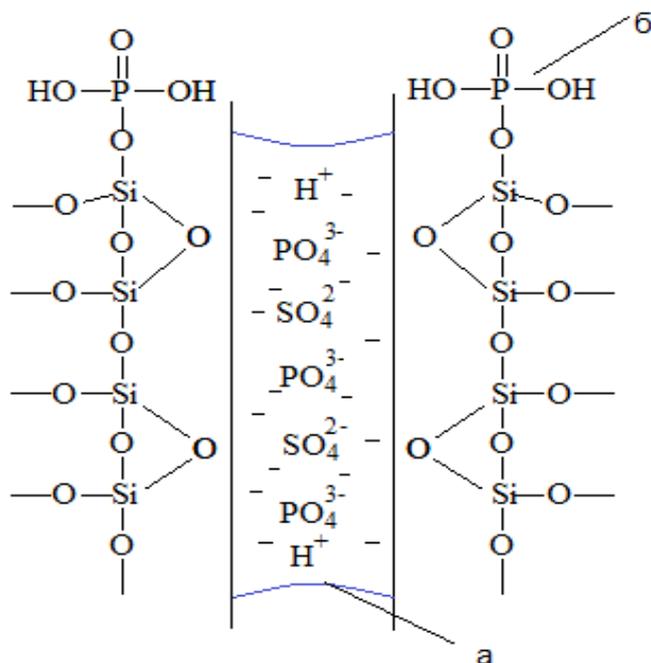


Рис. 1. Модель адсорбции фосфорной кислоты на диатомите: физической (а) – в капиллярах; химической (б) – при реакции поверхностных гидроксидов с фосфорной кислотой

Нами экспериментально показано, что подобная однородность может быть достигнута путем предварительного измельчения частиц размером менее 20 мкм. Такое предварительное измельчение позволяет добиться минимального значения коэффициента неоднородности при смешивании мелкодисперсного каолина, размеры частиц которого менее 20 мкм, и диатомита.

Лазерный анализ размера частиц отбеливающих земель на основе бентонита и диатомита показал, что оптимальная скорость фильтрации масла через отбеливающие земли достигается при среднем размере частиц 20-60 мкм. Поэтому в задачи технологической операции кальцинирования входило дополнительно гранулирование смеси каолина и диатомита до размеров частиц, при которых d_{50} составляло бы 20-60 мкм.

Таким образом, цикл получения отбеливающих земель состоит из нескольких этапов:

- измельчение диатомита до размера менее 20 мкм;
- использование каолина размером менее 20 мкм;
- добавление раствора фосфорной кислоты путем распыления через форсунки в смесителе;
- смешивание 4/5 частей каолина, диатомита и раствора фосфорной кислоты в течение 3-5 минут в смесителе с нагревом до 60-67°C;
- опудривание полученных агрегатов оставшейся 1/5 частью каолина. Опудривание – операция смешения мелкого порошка с более крупными агрегатами, назначение которой состоит в укреплении получившихся более крупных частиц, защите их от разрушения.

Экспериментальные исследования показали, что для сохранения среднего размера полученных агрегатов в диапазоне 20-60 мкм, необходимо плавно повышать температуру высушиваемых отбеливающих земель, для чего материал предварительно необходимо подсушивать сначала в смесителе, а затем в печи сушки. Для этого конструкции покупного оборудования - смесителя и печи сушки, были доработаны: смеситель был снабжен дополнительно форсунками для распыления фосфорной кислоты и тэном для подогрева смесителя; печь сушки была разделена на три зоны, каждая из которых подогревалась горячим воздухом до температур соответственно: 1 – до 80°C, 2 – до 120°C, 3 – до 180°C.

Испытания экспериментальной партии отбеливающих земель на основе диатомита с добавкой активированного фосфорной кислотой каолина, показали, что после отбеливания происходит существенное уменьшение содержания фосфолипидов в маслах – менее 0,05%, что в соответствии с [11] интерпретируется как «отсутствие». При этом скорость фильтрации остается неизменной.

ВЫВОДЫ

1. Получены отбеливающие земли на основе диатомита, с добавкой каолина и фосфорной кислоты, способные без снижения скорости фильтрации, удалять из масла фосфолипиды до показателей, соответствующих нормативной документации на рафинированное подсолнечное масло.

2. Создана и отработана технологическая операция кальцинирования отбеливающих земель на основе диатомита, включающая использование реагентов, каолина и фосфорной кислоты, удаляющих фосфолипиды из масла, получение гранулометрического состава в диапазоне 20-60 мкм, позволяющего поддерживать заданную высокую скорость фильтрации.

**Работа выполнена в рамках государственного контракта №14.527.12.0008 от 11.10.2011 г. по теме «Совершенствование технологии и модернизация производства отбеливающих земель на основе опалкристиобалитовых пород для предприятий пищевой промышленности».*

Литература:

- 1.. Масло подсолнечное. Технические условия: ГОСТ Р 52465-2005. URL: http://www.docload.ru/standart/Pages_gost/1119.htm.
2. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. Фосфолипиды растительных масел. М.: Агропромиздат, 1986. 256 с.
3. Авторское свидетельство СССР, №486038, кл. С 11 В 3/04, 1975.
4. Авторское свидетельство СССР №1076470 А, кл. С 11 В 3/04, 1984.
5. Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. Интерпретация данных рентгенографического исследования опал-кристобалит-тридимитовой фазы // Минералогические перспективы: материалы Междунар. минералогического семинара (17-20 мая 2011 г.). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 51-53.
6. Высшие олефины. Производство и применение / под ред. М.А. Далина. Л.: Химия, 1984. 264 с.
7. Способ приготовления фосфорнокислотного катализатора: пат. 2159674 Рос. Федерация: В01J27/16, В01J37/04, В01J37/34 / заявитель и патентообладатель Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т. № 99106122/04; заявл. 22.03.99; опубл. 27.11.00.
8. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 159-164.
9. Смирнов К.В. Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина: дис. ... канд. техн. наук. Иваново, 2007. 190 с.
10. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Арутюнов С.Ю. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов. М.: Наука, 1985. 440 с.
11. Масла растительные. Методы определения фосфорсодержащих веществ: ГОСТ Р 52676-2006. Введ. 2006-12-27. М.: Стандартинформ, 2007.

References:

1. *Sunflower oil. Specifications: GOST R 52465-2005. URL: http://www.docload.ru/standart/Pages_gost/1119.htm.*
2. *Harutyunyan N.S., Kornena E.P. Phospholipids of vegetable oils. M.: Agropromizdat, 1986. 256 p.*
3. *Author's certificate of USSR, № 486038, cl. S 11 B 3/04, 1975.*
4. *Author's Certificate of USSR № 1076470 A, cl. S 11 B 3/04, 1984.*
5. *Iljicheva O. M., Naumkina N.I., Lygina T.Z. Interpreting radiographic studies of opal-cristobalite-tridymite phase // Mineralogical perspectives: proceedings of the International Mineralogical Seminar (17-20 May 2011). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2011. P. 51-53*
6. *Higher olefins. Production and Application / Ed. Dalin M.A. L.: Chemistry, 1984. 264p.*
7. *Method of preparation of phosphorus- acid catalyst: pat. 2159674 RF: В01J27/16, В01J37/04, В01J37/34 / declarant and patent owner USOTU № 99106122/04; appl. 22.03.1999; pub. on 27.11.00.*
8. *Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B. Physical and chemical processes occurring when introducing kaolin clays in vegetable oils // Chemistry of plant raw materials. 2010. № 2. P. 159-164.*
9. *Smirnov K.V. Development of composite materials based on compounds of sodium silicate and kaolin: Dis. ... Cand. Tech. Sciences. Ivanovo, 2007. 190 p.*
10. *Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Arutyunov S.J. System analysis of chemical processes. The processes of grinding and mixing of dry materials. M.: Science, 1985. 440 p.*
11. *Vegetable oils. Methods for determination of phosphorus-containing substances: GOST R 52676-2006.M.:Standardinform, 2007.*