

УДК 665.3

**ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННОЙ
РАФИНАЦИИ РАПСОВЫХ МАСЕЛ
ДИАТОМИТОВЫМИ АДСОРБЕНТАМИ**

Стрыженок Альбина Анатольевна
м.н.с.

Герасименко Евгений Олегович
д.т.н., профессор
*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар, Россия*
350072, РФ, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
e-mail: ktgr11@mail.ru

В статье приведены результаты исследований эффективности диатомитовой отбелочной земли и ее смеси с активированным углем при адсорбционной рафинации рапсового масла. Установлено, что смесь диатомитовой отбелочной земли с углем обладает высокой степенью адсорбции по отношению к пигментам рапсового масла, что позволяет получить качественный продукт

Ключевые слова: РАПСОВОЕ МАСЛО,
ОТБЕЛКА, ДИАТОМИТОВЫЕ ОТБЕЛЫЕ
ЗЕМЛИ, АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

UDC 665.3

**FEATURES OF ADSORPTION REFINING
RAPESEED OIL DIATOMACEOUS
ADSORBENTS**

Stryzhenok Albina Anatolyevna
j.r.w.

Gerasimenko Evgenii Olegovich
Dr.Sci.Tech., professor
*Kuban State technological University, Krasnodar,
Russia*
350072, RF, Krasnodar, Moskovskaya st., 2,
e-mail: ktgr11@mail.ru

The results of the studies of the effectiveness of diatomaceous bleached soil for the adsorption of rapeseed oil impurities are discussed. We have established that a mixture of diatomaceous bleached soil with activated carbon has a high degree of adsorption in relation to the pigments of rapeseed oil

Keywords: RAPESEED OIL, BLEACHING,
DIATOMACEOUS BLEACHED SOIL, ACTIVATED
CARBON

На сегодняшний день рапс, как масличная культура, является одной из востребованных на рынке. Рапсу отводится важная роль, как источнику пищевого растительного масла, так и сырью для получения ряда технических продуктов, в частности, производства метиловых и этиловых эфиров жирных кислот. [1] В Российской Федерации на федеральном уровне приняты ряд программ, направленных на увеличение производства рапса для обеспечения потребности населения в растительном масле.

Специфической особенностью рапсового масла является высокое содержание пигментов группы хлорофилла, которое в нерафинированных рапсовых маслах колеблется в пределах от 0,001 до 0,008%, что в 5-10 раз превышает содержание их в таких маслах, как подсолнечное и соевое, при этом цветное число составляет 80-100 мг йода. Суммарное содержание различных групп фосфолипидов в рапсовом масле превышает их содержание в других маслах, таких как подсолнечное и отличается

групповым составом, что затрудняет их выведение при гидратации. В связи с этим степень выведения фосфолипидов из рапсового масла при водной гидратации как для низкоэруковых, так и для высокоэруковых сортов составляет не более 70%. И только при последующей обработке рапсового масла, подвергнутого гидратации, концентрированной фосфорной кислотой возможно полное выведение фосфолипидов. При этом цветное число рапсового масла, последовательно обработанного водой, концентрированной фосфорной кислотой и раствором щелочи, снижается только на 50-60%, что недостаточно для достижения требуемой степени выведения красящих веществ из очищенного масла. [1]

Адсорбционная рафинация (отбелка) является одной из главных стадий в технологическом процессе очистки масла, посредством которой за счет удаления или разрушения красящих веществ снижается цветное число масла. Помимо основного назначения адсорбционной очистки (удаления пигментов) при отбелке из масла удаляются фосфолипиды, соли жирных кислот (мыл) со щелочными и другим металлами, а также продукты окисления. Для эффективной адсорбционной очистки необходимо подбирать адсорбент в соответствии с составом сопутствующих ТАГ липидов и примесей. Окрашивающие вещества в жирах обладают определенной полярностью, поэтому для разных видов масел подбирают адсорбенты, отличающиеся избирательностью и активностью по отношению к пигментам и другим сопутствующим веществам, характерным для данного вида масла. В качестве адсорбентов при отбелке масел используют различные отбельные земли и активированные угли [2].

Бентонит – глинистая порода, используемая для изготовления адсорбентов для отбелки растительных масел. Структурообразующим компонентом бентонитов служит алюмосиликат монтмориллонит. Кислотно-активированный бентонит проявляет свойства твердой

неорганической кислоты – гетерогенного катализатора реакций кислотного катализа, в том числе распада гидропероксидов с образованием вторичных продуктов окисления (спиртов, альдегидов, кетонов), сопряженных триенов и диенов [3]. Основные месторождения бентонитовых глин находятся в США, что обуславливает их высокую стоимость на Российском рынке.

Химический состав диатомитовых отбельных земель, производимых в РФ из диатомитов, добываемых на инзенском месторождении (Ульяновская область), аналогичен химическому составу бентонитовых отбельных земель (табл.1). Главной особенностью диатомитовых отбельных земель является наличие аморфной фазы кремнезема, состоящей из створок диатомей и сферических глобул опала. Такое строение, в основном, и определяет сорбционные свойства диатомита, так как из-за особой структуры створок сохраняются гидроксильные группы, даже после термической обработки при температуре 1000 °С, которые принимают участие в реакциях хемосорбции[4]. Поэтому даже при меньшей удельной поверхности (таблица 2) диатомитовые отбельные земли имеют сопоставимую активность с бентонитовыми отбельными землями.

Физические характеристики отбельных земель были исследованы в условиях научно-технического центра «СМИТ» входящего в состав группы компаний Диамикс.

Таблица 1. Химический состав исследуемых отбельных земель

Наименование вещества	Содержание вещества, %	
	Бентонитовые отбельные земли	Д52
Оксид кремния	63-76	79,6
Оксид алюминия	11-14	5,0
Оксид железа	3-7	2,5
Оксид калия	1-2	1,0
Оксид магния	1-5	0,8
Оксид кальция	1-5	0,4
Оксид титана	1-2	0,3

Таблица 2. Характеристика отбельных земель

Наименование показателя	Значение показателя	
	Бентонитовые отбельные земли	Диатомитовые отбельные земли
Удельная поверхность, кв.м/г	150-200	25-30
Насыпная масса, кг/м ²	500-600	370-400
Влажность, %	7-10	Д51
		6-7

Различия в структуре отбельных земель обусловлены природой их происхождения. Так бентонитовые отбельные земли представляют собой глинистые минералы (рис.1), а диатомитовые отбельные земли состоят из панцирей морских водорослей – диатомий (рис. 2).

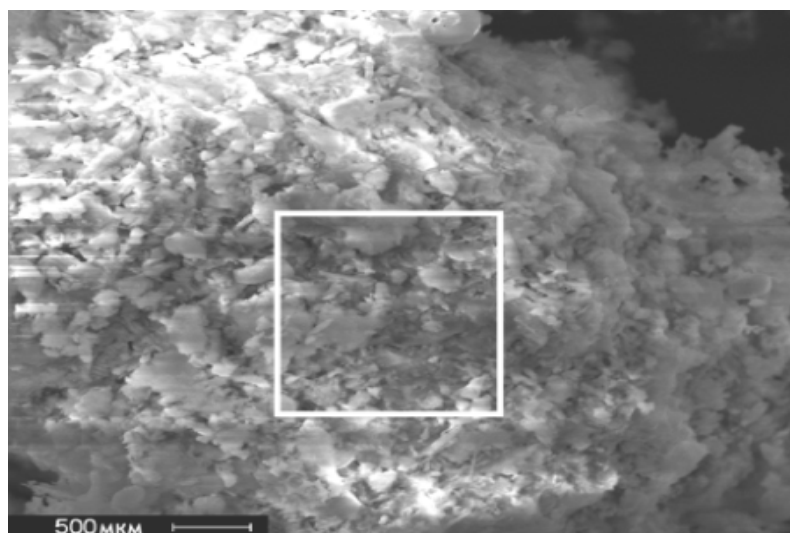


Рисунок 1 – Бентонит (монтмориллонит)

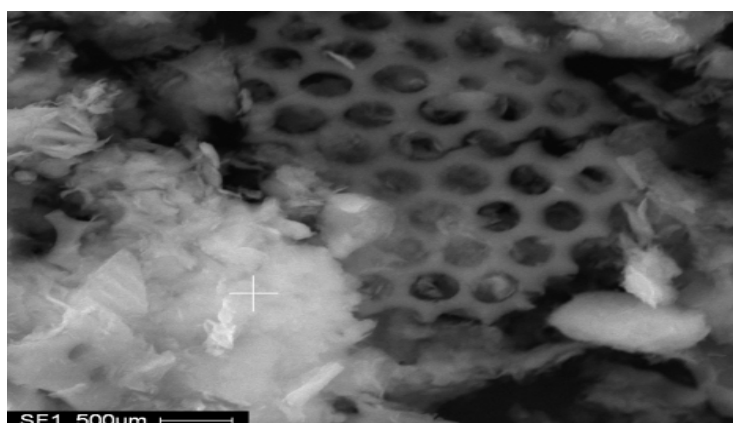


Рисунок 2 – Диатомит

Диатомитовые отбельные земли в сравнении с бентонитовыми отбельными землями имеют схожий гранулометрический состав, который

обуславливает такие технологические характеристики адсорбента как фильтруемость и маслосъемкость. Данные приведены на рисунке 3 и 4.

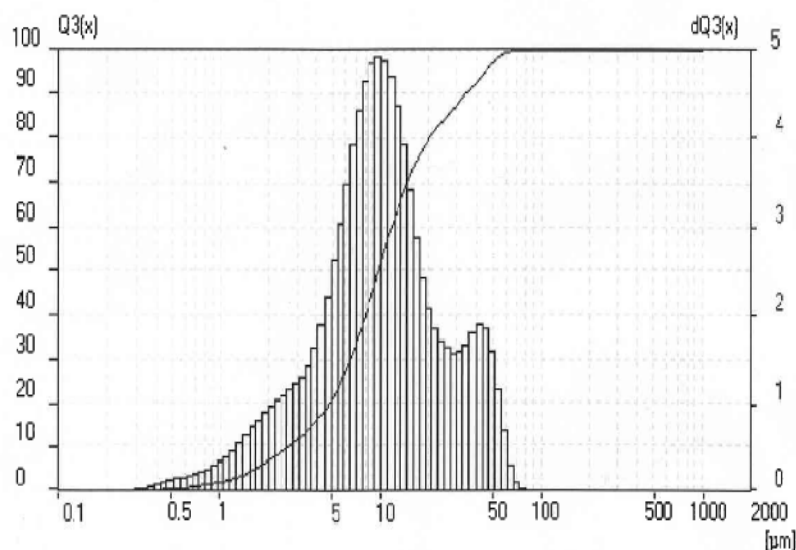


Рисунок 3 – Гранулометрический состав диатомитовой отбельной земли

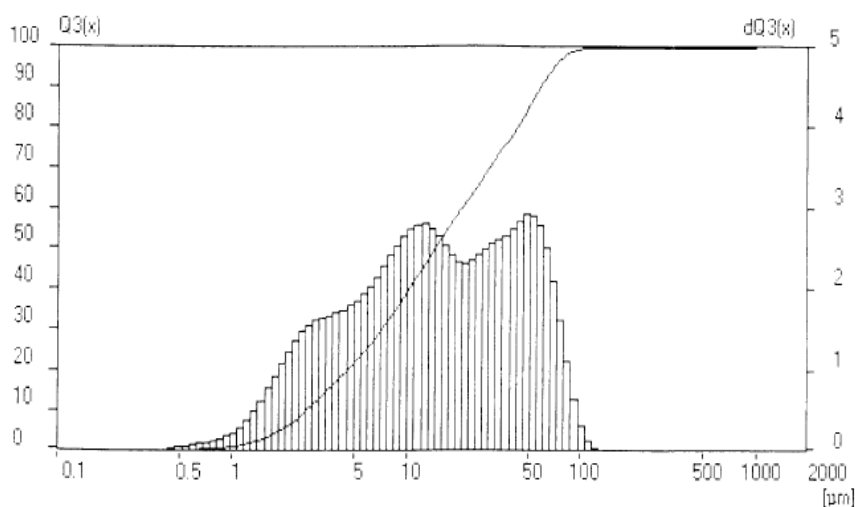


Рисунок 4 – Гранулометрический состав бентонитовой отбельной земли

С целью расширения области использования диатомитовых отбельных земель, хорошо зарекомендовавших себя при отбелке подсолнечных масел, были проведены лабораторные исследования эффективности адсорбционной очистки рапсовых масел.

Процесс отбеливания рапсового масла проводили в лабораторных условиях на ротационном испарителе фирмы ИКА RV digital. В круглодонную колбу помещали 300 г масла, присоединяли ее к ротационному испарителю и при $t = 90-100^{\circ}\text{C}$ под вакуумом ($P = -0,095$ МПа) осуществляли деаэрацию масла в течение 15 мин при перемешивании со скоростью 60 об/мин. Затем в колбу вносили расчетное количество отбелной земли в виде масляной суспензии. Процесс отбелики проводили на ротационном испарителе под вакуумом в течение 30 мин. По окончании процесса нагрев прекращали и, не отсоединяя от прибора, под вакуумом суспензию охлаждали до $t = 40^{\circ}\text{C}$. После этого осуществляли отделение масла от отбелной земли фильтрацией через бумажный фильтр «синяя лента» под вакуумом. Дезодорацию отбеленного масла осуществляли на лабораторной установке с барботажем острого пара при температуре 235°C и остаточном давлении 15 mBar.

Цветность масла определяли на тинтометре Lovibond PFX995 по йодной шкале DIN 6162 и по шкале AOCS Tintometer (AOCS Cc 13b-45). Массовую долю пигмента хлорофилла а определяли спектрометрически на тинтометре Lovibond PFX995 по методике AOCS Cc 13d-55. Массовую долю фосфолипидов – определяли на экспресс-анализаторе АМДФ 1А (ТУ МЕРА 414311.003).

Качественные показатели отбеленных масел исследовали с использованием оборудования центра коллективного пользования «Исследовательский центр пищевых и химических технологий».

В качестве объектов исследований использовались бентонитовые отбелные земли и диатомитовые отбелные земли, полученные на ООО «Диатомовый комбинат», г. Инза.

Адсорбционную активность отбелных земель и их смесей с активированным углем исследовали на образцах нейтрализованных рапсовых масел, полученных по различным технологиям,

характеризующихся различным содержанием пигментов. Качественные показатели нейтрализованных рапсовых масел приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Качественные показатели нейтрализованных рапсовых масел

Наименование показателя	Значение показателя	
	Образец № 1	Образец № 2
Цветное число, ед. I ₂	56	57
Цветность по шкале AOCS тинтометр	2,5 R 70 Y	1,9 R 70 Y
Массовая доля хлорофилла а, ppm	1,203	6,561
Массовая доля фосфолипидов, %	0,012	0,094

Были проведены пробные отбелки рапсовых масел (образец №1 и образец №2). Качественные показатели рапсовых масел отбеленных диатомитовой отбельной землей Д-52 в сравнении с бентонитовой отбельной землей приведены в таблицах №4 и 5.

Таблица 4 – Качественные показатели отбеленных масел (образец №1)

содержание отбельной земли 0,8 %, t = 105 °С, время 45 мин.

Наименование показателя	Наименование исследуемого образца		
	Исходное масло	Масло после отбелки	
		Диатомитовая земля Д-52	Бентонитовая земля
Цветное число, ед. I ₂	56	8	5
Цветность по шкале AOCS тинтометр	2,5 R 70 Y	0,7 R 4,0 Y	0,3 R 2,4 Y
Массовая доля хлорофилла а, ppm	1,203	0,099	0,131

Установлено, что требуемая эффективность отбелки (цветное число отбеленного масла, не более 12 ед. I₂) достигается при массовой доле хлорофилла а в масле, направляемом на отбелку до 1,2 ppm.

Таблица 5 – Качественные показатели отбеленных масел (образец №2)

содержание отбельной земли 0,8 %, t = 105 °С, время 45 мин.

Наименование показателя	Наименование исследуемого образца
-------------------------	-----------------------------------

	Исходное масло	Масло после отбелки	
		Бентонитовая земля	Диатомитовая земля Д52
Цветное число, ед. I ₂	57	22	23
Цветность по шкале АОС тинтометр	1,9 R 70 Y	0,6 R 13 Y	1,0 R 15 Y
Массовая доля хлорофилла а, ppm	6,561	0,746	0,766

Из представленных данных в таблице 5 видно, что при большом содержании хлорофилла, а в исходном масле (более 6,5 ppm), требуемая степень их выведения из масла не достигалась.

С целью максимального снижения цветности проводили отбелку адсорбентом, состоящим из смеси диатомитовой отбельной земли Д-52 с активированным углем Norit SA 4 РАН HF, взятым в количестве 10% от массы адсорбента. Результаты качественных характеристик полученных отбеленных рапсовых масел приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Качественные показатели отбеленных масел (образец №2) содержание отбельной земли 0,8 %, t = 105 °С, время 45 мин.

Наименование показателя	Наименование исследуемого образца	
	Бентонитовая земля	Смесь диатомитовой земли Д52 с углем
Цветное число, ед. I ₂	22	11
Цветность по шкале АОС тинтометр	0,6 R 13 Y	0,7 R 5,7 Y
Массовая доля хлорофилла а, ppm	1,124	0,743
Массовая доля фосфорсодержащих веществ, %	0,092	0,091

Масло отбеленное смесью Д-52 с углем, взятым в количестве 10 % к массе земли, дезодорировали в лабораторных условиях при температуре 235 °С, для термической деструкции остающихся в масле пигментов. Результаты экспериментов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Качественные показатели отбеленного рапсового масла (образец 2), подвергнутого отбелке и дезодорации

Наименование показателя	Наименование исследуемого образца		
	Исходное масло	Масло отбеленное смесью диатомитовой отбелной земли Д52 с углем Norit SA 4 PAH – HF	Масло после дезодорации
Цветное число, ед. I ₂	57	11	4
Цветность по шкале АОСS тинтометр	1,9 R 70 Y	0,7 R 5,7 Y	0,4 R 0,9 Y
Массовая доля хлорофилла а, ppm	6,561	0,743	0,731

Показано, что тепловое воздействие в процессе дезодорации привело к снижению массовой доли β -каротина (единицы «Y» по шкале АОСS), при этом массовая доля хлорофиллов остается практически неизменной. Готовый продукт (дезодорированное масло) по показателю цветности соответствовал требованиям внутренних регламентов маслоперерабатывающих предприятий. Таким образом, снижение цветности в процессе отбели рапсовых масел до величины 10-12 ед. I₂ обеспечит требуемую цветность дезодорированного масла.

На основании проведенных исследований установлено, что для отбели рапсовых масел с исходным содержанием хлорофиллов до 1,2 ppm, можно использовать диатомитовую отбелную землю Д-52 в количестве до 0,8 % к массе масла. При отбели масел с высоким содержанием хлорофиллов, рекомендуется применение смесей диатомитовой земли Д-52 с активированным углем.

Показано, что в процессе дезодорации цветность отбеленных рапсовых масел снижается до регламентированных значений.

Список литературы

1. Федякина З. Возможность и проблемы очистки рапсового масла [Электронный ресурс] // З. Федякина, Д. Семенова, Н. Сидорова // Масла и жиры, [сайт] URL: <http://www.oilbranch.com> (дата обращения 12.10.2013)

2. Рафинация масел и жиров/ Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.: ил.

3. Меламуд Н.Л. Кислотно-активированные отбельные земли [Текст] // Меламуд Н.Л. - Масла и жиры, №3-4, 2010 – 12-13 с.

4. Убаськина Ю.А. Производство отбеливающих земель из диатомита: технологическая операция «кальцинирование». Часть 1. Свойства диатомита при кальцинировании [Электронный ресурс] / Ю.А. Убаськина, Е.В. Петренко // Новые технологии [сайт] URL: <http://elibrary.ru> (дата обращения 12.10.2013)

References

1. Fedjakina Z. Vozmozhnost' i problemy ochistki rapsovogo masla [Jelektronnyj resurs] // Z. Fedjakina, D. Semenova, N. Sidorova // Masla i zhiry, [sajt] URL: <http://www.oilbranch.com> (data obrashhenija 12.10.2013)

2. Rafinacija masel i zhirov/ Arutjunjan N.S., Kornena E.P., Nesterova E.A. – SPb.: GIORД, 2004. – 288 s.: il.

3. Melamud N.L. Kislотно-aktivirovannye otbel'nye zemli [Tekst] // Melamud N.L. - Masla i zhiry, №3-4, 2010 – 12-13 s.

4. Ubas'kina Ju.A. Proizvodstvo otbelivajushhih zemel' iz diatomita: tehnologicheskaja operacija «kal'cinirovanie». Chast' 1. Svoystva diatomita pri kal'cinirovanii [Jelektronnyj resurs] / Ju.A. Ubas'kina, E.V. Petrenko // Novye tehnologii [sajt] URL: <http://elibrary.ru> (data obrashhenija 12.10.2013)