

УДК 66.067.8.081.3
ББК 41.43
Г-72

Гостева Галина Глебовна, заведующая лабораторией ООО «Диатомовый комбинат», тел.: 8(8422)420839, e-mail: nauka@diamix.ru;

Петренко Евгений Викторович, генеральный директор ООО «Диатомовый комбинат», тел.: 8(8422) 420839, e-mail: nauka@diamix.ru;

Журавлева Галина Николаевна, ведущий специалист ООО «Диатомовый комбинат», тел.: 8(8422) 420839.

**ПРОИЗВОДСТВО ОТБЕЛИВАЮЩИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ ДИАТОМИТА:
ЧАСТЬ 3. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
(рецензирована)**

В работе приведены результаты исследования свойств диатомита в качестве сырья для получения отбеливающих земель. Показано, что диатомит состоит из частиц, имеющих структуру кристобалита, с поверхностью, состоящей из растворенного кремнезема. Показана необходимость кислотной активации диатомита. Найден оптимальный гранулометрический состав отбеливающих земель. Создана лабораторная технология производства отбеливающих земель из диатомита.

Ключевые слова: диатомит, отбеливающие земли, способ получения.

Gosteva Galina Glebovna, head of the Laboratory of LLC «Diatomite industrial complex», tel.: 8 (8422) 420839, e-mail: nauka@diamix.ru;

Petrenko Eugeniï Victorovich, general director of LLC "Diatomite industrial complex", tel.: 8 (8422) 420839, e-mail: nauka@diamix.ru;

Zhuravleva Galina Nicholaevna, a leading expert of LLC «Diatomite industrial complex», tel.: 8 (8422) 420839.

**PRODUCTION OF BLEACHING LANDS FROM DIATOMITE:
PART 3. WAY OF PRODUCTION
(Reviewed)**

The paper presents the results of studies of the properties of diatomite as raw material for bleaching earth. It is shown that the diatomite comprises particles having a cristobalite structure with a surface consisting of soluted silica. The necessity of acid activation of diatomite has been shown. The optimal granulometric composition of bleaching earths has been found. Laboratory technology of production of bleaching land of diatomite has been developed.

Keywords: diatomite, bleaching earth, the method of preparation.

Введение.

Рафинация – ключевая стадия получения высококачественного продукта в производстве подсолнечного масла. Отбелка масла – процесс, являющийся одним из основных процессов при рафинации. Целью отбелки является не только осветление масла, но также и его очистка. Слабо очищенное при отбелке масло уже невозможно доочистить при дезодорации. При отбелке масла происходит очистка масла от продуктов окисления, металлов, фосфолипидов, следов мыл, снижение цветности.

При отбелке протекают различные процессы: химические, каталитические, хемосорбционные и адсорбционные. Ключевыми параметрами для ведения процесса отбеливания и обеспечения получения результатов отбелки масла являются: способ отбеливания; тип адсорбента и его дозировка; температура; разряжение; продолжительность процесса, время контакта масла с отбельной землей; условия фильтрации; полное удаление из масла отбельной земли. В связи с этим свойства адсорбента становятся определяющими для стадии отбеливания.

В справочнике [1] приведены сведения об отбеливающих землях – адсорбентах, используемых для отбелки подсолнечного масла, как об активированных кислотой глинах или об опалкристобалитовых породах, не активируемых кислотой, а используемых в нативном виде. На сегодняшний день отбеливающие земли производятся исключительно из глинистых пород, содержащих монтмориллонит. Отбеливающие земли на основе бентонитов – глинистой породы, содержащей большое количество монтмориллонита и требующей химической активации, способны понижать цветность масла на 70-85%. Все крупные месторождения бентонитовых глин образовались путём подводного разложения вулканических пеплов и туфов, а расположение пород обусловлено наличием зон с высокой вулканической активностью. Множество факторов повлияло на такое превращение исходной вулканической породы в бентонит. Вследствие этого существует огромное

количество месторождений бентонитовых глин, отличающихся по своим свойствам. Помимо этого, поскольку бентонит подвержен эрозии, он мог сохраниться только благодаря включению в другие горные породы. Таким образом, сохранилось лишь малое количество месторождений, которые были изначально образованы. На сегодняшний день пригодные для разработки бентонитовые месторождения залегают преимущественно в верхних слоях земной коры, реже они встречаются на глубине более 100 метров. Разработка месторождений бентонитовых глин в основном осуществляется открытым способом. Месторождения, пригодные для разработки с экономической точки зрения, могут содержать от нескольких тысяч до нескольких миллионов тонн бентонитовых глин, а их протяженность может составлять до нескольких десятков километров. Как правило, для отделения наиболее ценных по свойствам пород, необходимо использовать дорогостоящие способы добычи.

Помимо этого, проблема создания отечественных порошков заключается в особенностях используемого сырья. Большинство бентонитов, которые проявляют высокую отбеливающую способность в природном виде, не подходят для активации, и большинство глин, используемых в активированном виде, имеют слабое природное отбеливающее действие. Качество отбеливающей земли определяется, прежде всего, ее активностью и способностью к фильтрации после отбеливания. Некачественный, «слабый» бентонит тоже можно активировать. Но при транспортировке и непосредственно в процессе отбеливания происходит измельчение частиц, что ведет к резкому снижению скорости фильтрации и проскокам отбельной земли в масло. Поэтому отечественные бентониты не находят применения в производстве отбеливающих земель. В связи с высокой стоимостью бентонитов и одновременно высоким спросом на отбеливающие земли, во всем мире постоянно ведется поиск решения проблемы создания недорогих, доступных и качественных отбеливающих земель.

Сотрудниками ООО «Диатомовый комбинат» было найдено удачное решение данной проблемы – применение опалкристиобалитовой породы – высококачественного тонкодисперсного диатомита Поволжья (г. Инза, Ульяновская область) для получения отбеливающих земель. В связи с этим, целью нашего исследования стало создание лабораторной технологии получения отбеливающих земель для реализации ее затем в опытно-промышленных условиях.

Материалы и методики.

Для получения отбеливающих земель в качестве исходного сырья использовали карьерный диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Химический и минералогический состав диатомита изучали с помощью рентгенофлюоресцентного метода на рентгеновском спектрометре MARL OPTIM'X и метода рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL X'TRA. Гранулометрический анализ выполняли на лазерном анализаторе частиц Анализетте 22. Электронно-микроскопические исследования диатомита проводили с помощью аналитического просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100.

Отбеливание масла производили следующим образом. 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. Далее сбрасывали вакуум и в колбу вводили расчетное количество отбельной земли в виде масляной суспензии. Процесс отбеливания проводили на ротационном испарителе под вакуумом в течение 30 мин. По окончании процесса нагрев прекращали и, не отсоединяя от прибора, под вакуумом, проводили охлаждение суспензии до $t = 25^{\circ}\text{C}$. После этого осуществляли отделение масла от отбельной земли фильтрацией через бумажный фильтр «синяя лента» под вакуумом.

Цветное число масла до и после отбеливания определяли с помощью автоматического колориметра Lovibond® PFXi. Активность адсорбента определяли как процентное отношение цветного числа масла после отбеливания к цветному числу масла до отбеливания.

Результаты и их обсуждение.

Требования технологов маслоэкстракционных заводов к отбеливающим землям заключаются в следующем. Отбеливающие земли должны гарантировать высокое качество масла, низкие расходы на утилизацию, низкую маслосъемкость; обеспечивать стабильность технологического процесса при высокой производительности цеха рафинации; иметь невысокую стоимость. Применение отбеливающих земель должно гарантировать удаление из масел красящих веществ, остатков фосфолипидов до величины менее 5 ppm, металлов (Mg, Fe, Ca, Cu, Al), следов мыла, способствовать разложению перекисей до нуля за счет их распада и адсорбции вторичных продуктов окисления (альдегидов и кетонов) на поверхности адсорбента, снижению содержания соединений серы.

В качестве объекта исследования для получения отечественных отбеливающих земель был выбран диатомит – природный пористый тонкодисперсный порошок, с размером частиц до 1200 мкм. Диатомит применяют в цехе рафинации на стадии винтеризации в маслоэкстракционном производстве для впитывания восков из очищаемого масла. Поэтому применение диатомита в процессе отбеливания возможно без проведения дополнительных проверок на соблюдение радиационной

безопасности, норм токсичности и санитарно-эпидемиологических норм. Применение диатомита регламентировано Единными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю).

Для получения отбеливающих земель на основе диатомита, исследовали структуру нативного диатомита, его превращения при нагревании и кислотной обработке.

Структура нативного диатомита.

Особенности диатомита как материала для адсорбции и фильтрации состоит в том, что это уже готовый природный порошок для фильтрования, почти не нуждающийся в активации, так как на 80% он состоит из пористого инертного кремнистого материала. Тонкодисперсность его наравне с пористостью дает удельную поверхность 29-32 м²/г. Анализ результатов электронно-микроскопических исследований показывает, что структура диатомита аморфна на поверхности и имеет структуру кристобалита внутри частицы. Это подтверждают данные электронно-микроскопических исследований. На рис. 1. видно, что диатомовая створка имеет пористую поверхность. На рис. 2 приведена электронограмма (картина точечной дифракции электронов) из точки, обозначенной на рис. 1 знаком *. Картина дифракции имеет вид гало, что свидетельствует о том, что поверхность диатомовой створки имеет аморфную структуру.

Однако структура самого диатомита построена из кристобалита, чья кристаллическая структура прослеживается на электронограмме диатомитовой створки (рис. 3, 4). На рис. 4 отчетливо прослеживается кристаллическая структура кремнезема. Картина дифракции соответствует кристобалиту.

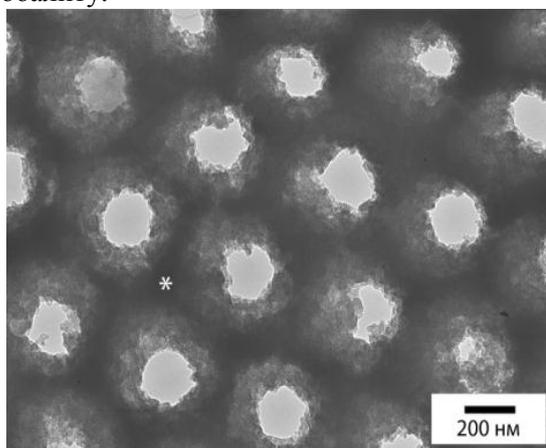


Рис. 1. Фотография диатомитовой створки



*Рис. 2. Электронограмматочки **

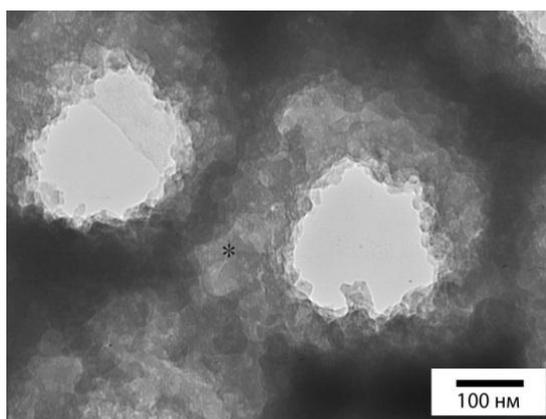
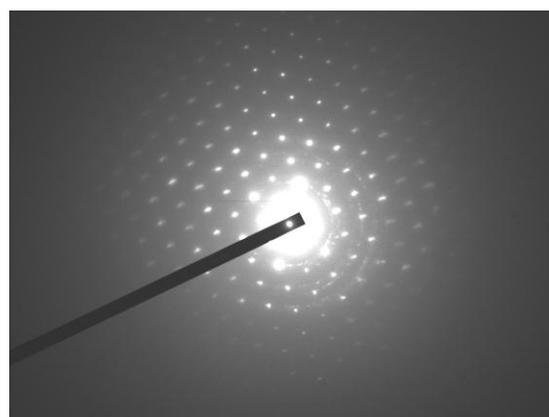


Рис. 3. Фотография диатомитовой створки



*Рис. 4. Электронограмма точки **

Можно предположить, что такой состав частиц диатомита обусловлен частичным растворением кремнезема створки на поверхности. Это предположение согласуется с экспериментальными данными о том, что диатомит растворяется в щелочи лишь частично – около 37% [2]. Микроскопический анализ створок диатомита, отмытого после растворения в щелочи, показывает, что створки сохраняют первоначальную структуру.

Измеренное значение активности нативного диатомита (снижение цветного числа масла) составило не более 40%, тогда как минимальное значение активности должно составлять 65-70%. Так как кремнезем становится активен при гидроксिलировании, следует предположить усиление его свойств как адсорбента при погружении в кислый раствор, способствующий образованию

сопряженных с поверхностью –Si-OH-связей и протонов.

Кроме того, анализ экспериментальных данных показывает, что в составе диатомита содержатся активные глинистые фракции – 5-7%, в их числе монтмориллонит – основной минерал для изготовления отбеливающих земель на основе глины, имеющий вид облакообразных чешуек (рис. 5, 6) и галлуазит, имеющий овальную форму с четкими краями (рис. 7, 8). В бентонитах глинистые фракции активируют для раскрытия слоев алюмосиликатов под воздействием воды в кислой среде. Происходит образование пористого алюмогеля, который является основным адсорбентом примесей из отбеливаемого масла.

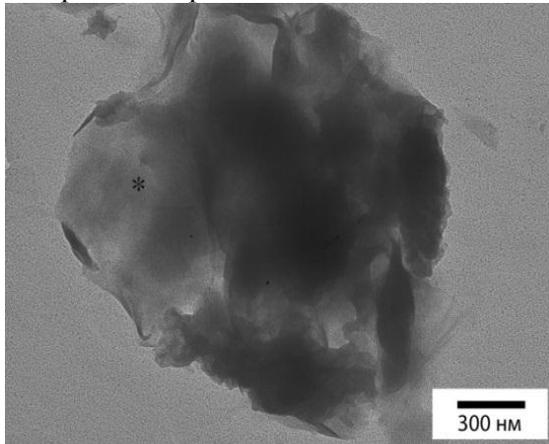
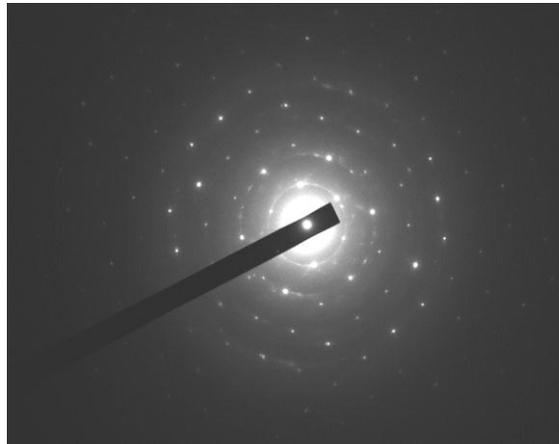


Рис. 5. Фотография кристалла монтмориллонита в диатомите



*Рис. 6. Электронограмма точки **

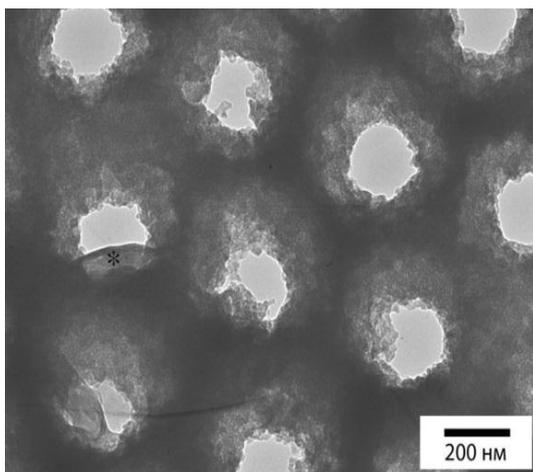
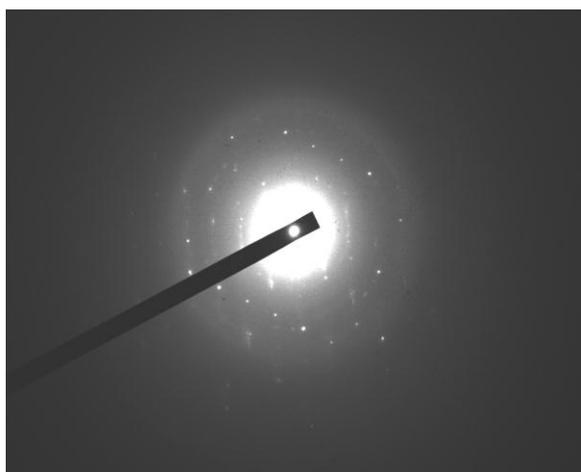


Рис. 7. Фотография кристалла галлуазита в диатомите



*Рис. 8. Электронограмма точки **

Таким образом, следует предположить увеличение активности диатомита при обработке его раствором кислоты по крайней мере на 5-7%.

Все это обуславливает необходимость кислотной активации диатомита, для увеличения его активности.

Кислотная активация.

Обработка в той или иной степени серной (предпочтительно) или соляной кислотой, промывка водой, высушивание и измельчение изменяют уровень кислотности отбеливающего материала, адсорбционные свойства и распределение частиц по размеру. Кислотная обработка породы позволяет получить специальный ассортимент адсорбентов. Во время этого процесса физическая структура и химический состав целенаправленно меняются для максимального усиления определенных свойств.

Бентониты при изготовлении отбеливающих земель активируют кислотой. Суть этого процесса состоит в реакции образования алюмогеля из слоистых силикатов. При этом поверхность адсорбции значительно возрастает. Протонированная пористая поверхность активированной глины задерживает примеси, способствуя очищению масла. Следует заметить, что большинство бентонитов, которые проявляют высокую отбеливающую способность в природном виде, не подходят для активации, а большинство глин, используемых в активированном виде, имеют слабое природное

отбеливающие действие.

Объект исследования – диатомит – обрабатывали раствором 11 %-ной серной кислоты. В результате, после просушивания, его активность при применении в качестве отбеливающих земель значительно увеличилась, ее значения находились в пределах 65-82%.

Однако наравне с активностью отбеливающих земель немаловажным фактором при отбелке масла является скорость фильтрации, время работы фильтра, легкость очистки и утилизации использованного адсорбента.

Эффективная отбельная глина производится с поверхностью, содержащей необходимый химический состав и правильное распределение пор, селективной для вредных компонентов рафинированных масел.

В связи с этим, анализировали размеры частиц отбеливающей земли из диатомита, с тем, чтобы оптимизировать параметры получаемого адсорбента.

Гранулометрический состав.

Размер частиц также является важным физическим параметром, влияющим на эффективность отбельной глины. В основном глины с минимальным размером частиц имеют лучшую отбеливающую способность, но слишком мелкие частицы создают серьезные проблемы при фильтрации, повышается удерживание масла. На практике компромиссный размер частицы обеспечивает приемлемую эффективность фильтрации и минимизирует потерю масла без уменьшения эффективности отбеливания.

Анализ гранулометрического состава отбеливающих земель на основе бентонита показывает, что у бентонитовых отбеливающих земель преобладает основная фракция, размер которой 20-60 мкм.

В таблице 1 приведен гравиметрический состав отбеливающих земель, наиболее часто применяемых для отбелки подсолнечного масла.

При анализе зависимости активности от содержания в отбеливающих землях мелкой фракции (от 0,05 до 20 мкм) было найдено, что активность отбеливающих земель снижается при увеличении процентного содержания мелких частиц в их составе (коэффициент корреляции равен – 0,83). Таким образом, необходимо отметить, что гранулометрический состав отбеливающих земель должен находиться в пределах 20-60 мкм, причем фракция 0-20 мкм должна быть удалена, либо сгруппирована в более крупные частицы.

Таблица 1 - Гранулометрический состав отбеливающих земель

Размер частиц, мкм	Марки отбеливающих земель					
	Basf f160	Volkansil	Select 350	Galleon V2 Super	Taiko 1G	O3*
0-50	1,2	8,04	7,18	1,76	22,66	1,64
50-63	3,78	23,24	21,86	10,46	55,82	24,0
63-100	72,28	68,72	67,52	85,86	18,92	67,1
100-500	16,9	-	1,78	1,92	2,6	1,26
500-1000	5,84	-	0,86	-	-	5,78
1000-2000	-	-	0,8	-	-	0,22

* - исследуемые отбеливающие земли на основе диатомита.

На основании полученных экспериментальных данных, была разработана лабораторная технология получения отбеливающих земель на основе диатомита.

Лабораторная технология.

Карьерный диатомит из глинозапасника проходит входной контроль (на соответствие нормам химического состава, влажность – 47-48%), затем подвергается измельчению до частиц с размером 1-2 см. Сушка диатомита после измельчения производится во вращающейся электрической печи. Температура по зонам составляет 280, 270, 260°C соответственно. Диатомит высушивается до влажности 2-3%. Затем его измельчают в щековой дробилке с установленным зазором 4-5 мм и на шаровой мельнице (в течение 40 мин.). Высушенный и измельченный диатомит помещают в емкость с мешалкой, куда добавляют 2,3% раствора 11% серной кислоты. В емкость помещают лопастную мешалку и мешают смесь диатомита с кислотой в течение 40 мин., где он смешивается с раствором кислоты и частично гранулируется. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры и проводят измерения контрольных параметров продукции: насыпная плотность, гранулометрический состав, pH водной вытяжки, активность, химический состав, влажность, скорость фильтрации.

Заключение.

Найдено, что диатомит состоит из частиц, имеющих структуру кристобалита, с поверхностью, состоящей из растворенного кремнезема. Показано, что кислотная активация диатомита необходима

для гидроксирования и протонирования как диатомитовых частиц, так и глинистой фракции диатомита, представленной в частности, монтмориллонитом и галлузитом. Найден оптимальный гранулометрический состав отбеливающих земель – 20-60 мкм. Обнаружено, что требуется удалять либо гранулировать мелкую фракцию диатомита – до 20 мкм, для увеличения скорости фильтрации и времени работы фильтра. Проведенные научно-исследовательские работы способствовали созданию лабораторной технологии получения отбеливающих земель на основе опалкристиобалитовых пород (диатомита).

Благодарности.

Авторы признательны за помощь, оказанную в исследовании качественных показателей отбеленных масел Испытательному центру КубГТУ и лично д.т.н., профессору Е.О. Герасименко, а также директору ООО «Наносорбент – БелГУ» Г.В. Фролову и аспиранту кафедры общей химии НИУ «БелГУ» П.В. Соколовскому за помощь в электронно-микроскопических исследованиях образцов диатомита.

Работа выполнялась при поддержке Минобрнауки (государственный контракт №14.527.12.0008 от 11.10.2011 г.).

Литература:

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 3 / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 639 с.: ил.

2. Офицеров Е.Н, Убаськина Ю.А. Роль гидроксидорганических соединений в биогеохимическом круговороте кремния. Обзор. Сб. Исследования и прикладные применения кремнистых пород. Чебоксары. 2002. С. 12-27.

References:

1. *Chemical Encyclopedia: in 5 v.: v.3 / Ed. Knunyants I.L. M.: Sov.encyclo-ped., 1988. 639 p.*

2. *Offitserov E.N., Ubaskina Y.A. Role of hydroxiorganic compounds in the biogeochemical cycling of silicon. Review. Research and applications of siliceous rocks. Cheboksary. 2002. P. 12-27.*