

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 39 – 46

REFINING OF RAPESEED OIL BY ACID ACTIVATED DIATOMITE

**B. Kudaibergen¹, A. B. Auyezov¹, K. Toshtay^{1,2},
A. T. Yeraliyeva¹, Zh. A. Bizhanov¹, S. K. Toktasinov¹**¹Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis,
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;²Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.E-mails: berdibek-1990@mail.ru, auyezov_ali@mail.ru, chem-toshtai@mail.ru,
yeraliyeva.amina@mail.ru, bizhanov_zhomart@mail.ru, sultanhan-1965@mail.ru**Key words:** diatomite, rapeseed oil, bleaching efficiency, acid-activation.**Abstract.** The bleaching performance of acid activated diatomite on rapeseed oil was studied. The high bleaching performance was obtained with 20% H₂SO₄ and 20% HCl. Optimal process conducts at temperature of 80°C and contact time 30 minutes. The coefficient of colour conductivity, colour reduction, chlorophyll and phosphorus content are defined. The research shows that modified diatomite is the effective adsorbent for refining the rapeseed oil. This performance is compared very well with those of well-known adsorbents (Suprime Pro-Activ, F-160, BM-500).

УДК541.182.02+541.128:66.097.3

АКТИВТЕЛГЕН ДИАТОМИТПЕН РАПС МАЙЫН ТАЗАРТУ

**Б. Құдайберген¹, Ә. Б. Әуезов¹, Қ. Тоштай^{1,2},
А. Т. Ералиева¹, Ж. А. Бижанов¹, С. К. Тоқтасынов¹**¹Физико-химиялық зерртеу және талдау әдістері орталығы,
әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы,²Қазақстан-британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан**Тірек сөздер:** диатомит, рапс майы, ағарту тиімділігі, қышқылдық активтендіру.**Аннотация.** Қышқылмен өңделген диатомиттің рапс майын адсорбциялық тазарту көрсеткіштері зерттелінді. 20% H₂SO₄ және 20% HCl-мен өңделген диатомиттің майды тазартуда майдың оптималды ағаруы 30 минутта және 80°C температурада тиімді болатыны анықталды. Сонымен қатар жарық өткізгіштік коэффициенті, түс саны, хлорофил, фосфор қосылыстарының мөндері анықталынып, өңделген диатомиттің рапс майын тазартуда тиімді адсорбент болатыны зерттелінді. Бұл көрсеткіштер өндірісте май тазартуда қолданылыста жүрген адсорбенттерден (Suprime Pro-Activ, F-160, BM-500) кем түспейтіні анықталды.**Кіріспе.** Бүгінгі таңда рапс майын қолдану басқа өсімдік майларымен салыстырғанда әлемде соңғы он жылда күрт арта түсті [1], тағамдық өсімдік майы ретінде, техникалық өнімдер алуда негізінен май қышқылдарының метил және этил эфир өндірісінде шикізат ретінде рапс майы маңызды рөл атқарады [2]. Рапс майының талғамдық ерекшелігі хлорофил топты пигменттерінің жоғары болуы, оның мөлшері 0,001-0,008%-ке дейінгі аралықта болады. Бұл күнбағыс пен соя майларымен салыстырғанда 5-10 есе жоғары, түс саны 80-100мг бірлік йод мөлшерін құрайды. Сонымен қатар фосфолипидтердің әртүрлі топтарының қосынды мөлшері де жоғары болып келеді және топтық құрамымен ерекшеленеді, бұл олардың гидратация кезінде бөлінуін қиындатады.

Концентрлі H_3PO_4 және сілті ертіндісімен тазартқаннан кейін де рапс майының түс саны 50-60%-ға ғана төмендейді, бұл тазаланған майды бояғыш заттардан талапқа сайкес бөлу дәрежесіне жету үшін жеткіліксіз [2]. Сол себепті рапс майын адсорбциялық өңдеу технологиясында отандық адсорбент диатомитті қолдану технологиясын құру және жоғары сапалы талапқа сай рапс майын алу өзекті мәселелердің бірі.

Тәжірибелік бөлім

Материял және методикалар. Ақтөбе облысының Мұғалжар кен орнының диатомиті, жаңадан сығылып алынған рапс майы «Маслодел» ЖШС, Алматы. Диатомитті қышқылдық активтендіруде H_2SO_4 мен HCl -ның әртүрлі концентрациясы (5, 10, 20, 25%) алынды. Диатомитпен қышқылдардың қатынасы 1:3 тең, 90-100⁰С температурада үздіксіз қыздыра отырып 1-6 сағат араластырады, сонан соң салқындатып, суспензияны қышқылдан фильтрлейді, фильтратты қышқыл толық кеткенше дистилденген сумен жуады, кейін диатомитті 110-200⁰С-та екі сағат термиялық өңдеуден өткізіледі. Өңделген диатомиттің химиялық құрамы рентгенодифрактометрлік анализ әдісімен, better size «200» лазерлік қондырғысының көмегімен бөлшектердің өлшемі, Auto sorb құралымен кеуектілігі мен меншікті беттік ауданы, түстік дәрежесін ГОСТ 50477-93, жарық өткізгіштік коэффициентін спектро фотометр 6300 көмегімен, қышқылдық санын ГОСТ 50457-92, хлорофилдің мөлшерін ГОСТ Р 51485-99 және фосфор қосылыстарын ГОСТ 52676-2006 бойынша анықтадық.

Адсорбциялық ағарту тиімділігін анықтау. 100 г ағартылмаған рапс майын 250см³ конустық колбаға құйып, магнитты араластырғышпен араластыру арқылы 80⁰С-қа дейін үздіксіз қыздырамыз. 2 г өңделген диатомитті салып осы температурада 25-35 минут қоспаны араластырамыз. Кейін маймен диатомит қоспасын фильтр немесе центрифуга көмегімен бөліп аламыз. Осы арқылы бастапқы үлгідегі май мен ағартылған майдың оптикалық тығыздығы арқылы спектрофотометрдің 450nm аралығында адсорбциялық ағарту тиімділік мәні анықталады.

$$\text{Адсорбциялық ағарту тиімділігі} = \frac{A_{\text{ағартылмаған май}} - A_{\text{ағартылған май}}}{A_{\text{ағартылмаған май}}} * 100.$$

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Рентгенодифрактометрлік анализ нәтижелері бойынша диатомит құрамының негізгі бөлігін кремний тотығы SiO_2 – 60-70% және алюминий оксиді Al_2O_3 – 9%, ал темір, титан, кальций, магний, және т.б оксидтер аз мөлшерде кіреді (1-кесте).

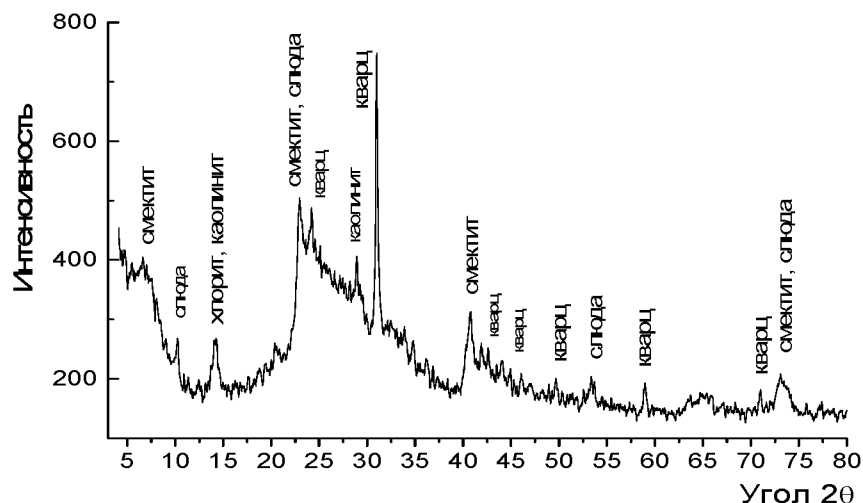
1-кесте – РФ-анализ нәтижелері бойынша диатомиттің химиялық құрамы

Құрамы	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P	S	H_2O
% б/ша	60-70	9,0	0,72	0,33	0,42	0,96	0,89	1,07	<0,01	0,09	16,5-26,5

Табиғи саз балшықтар жақсы адсорбент болып табылады. Бірақ жоғары активті және селективті адсорбент алуда, көрсеткіштерін жақсартуда оны өңдейді, қышқылдық активтендіру табиғи саз балшықтардың адсорбциялық қабілетін жақсартуда кеңінен қолданылады [4–6]. Сол себептен осы зерттеу жұмысында табиғи диатомитті өңдеу HCl мен H_2SO_4 -нің әртүрлі концентрацияларында зерттеліп, термиялық және химиялық өңделгеннен кейінгі диатомиттердің химиялық құрамы анықталды.

Зерттелетін үлгінің элементтік құрамының мәні негізінде олардың химиялық құрамы анықталды (3-кесте).

Келтірілген мәліметтерден көрінгендей, 200⁰С-қа дейінгі термиялық өңдеу диатомиттердің негізгі компоненттерін өзгеріске ұшыратпайды. Диатомитті 20% тұз және күкірт қышқылымен өндегенде SiO_2 мөлшерін арттырады, ал Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO және MgO мөлшерін біршама азайтады.



1-сурет – Диатомит бетінің рентгенофазалық анализі

2-кесте – Бастапқы және термиялық, химиялық өңделген диатомиттің элементтік құрамы. Жақпада термоөңдеудің температурасы келтірілген (орташа массалық пайыз)

Диатомит үлгілері	O	Si	Al	Fe	Ti	Na	Ca	K	Mg	P	S
Д (110)	65,7	24,4	4,51	1,38	0,10	1,01	0,14	0,59	0,91	0,04	0,43
Д (200)	63,8	27,3	5,26	1,78	0,06	0,76	0,21	0,57	0,15	0,02	0,07
Д (110),HCl	65,9	25,9	4,70	2,07	0,07	0,58	0,15	0,45	0,18	0,00	0,00
Д (200),HCl	67,1	25,5	4,15	1,21	0,17	0,90	0,04	0,25	0,68	0,00	0,00
Д(110), H ₂ SO ₄	66,0	26,2	4,10	1,37	0,12	0,53	0,13	0,52	0,59	0,07	0,33
Д(200), H ₂ SO ₄	65,5	27,5	4,28	1,01	0,14	0,32	0,06	0,65	0,30	0,00	0,24

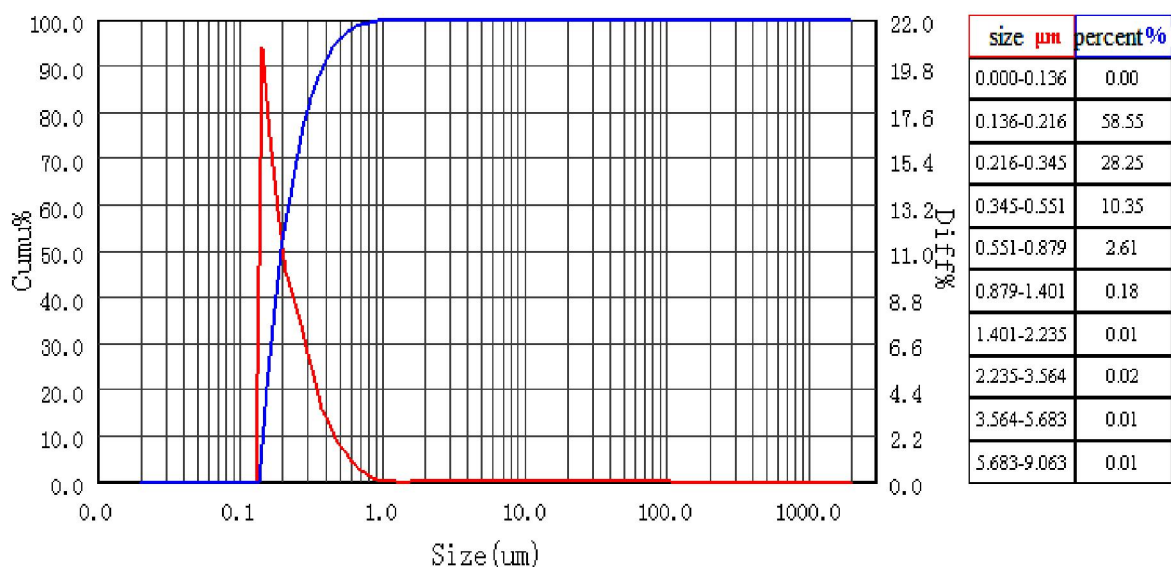
3-кесте – Термиялық және химиялық өңделген диатомиттердің химиялық құрамы

Диатомит үлгілері	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	P	SO ₂
Д (110)	77,9	12,73	2,94	0,24	2,03	0,29	1,05	2,24	0,04	0,64
Д (200)	79,41	13,52	3,46	0,13	1,39	0,39	0,11	1,30	0,20	0,09
Д (110),HCl	78,12	12,52	4,16	0,16	1,14	0,28	0,76	2,86	0,00	0,00
Д (200),HCl	82,95	10,65	2,35	0,38	1,65	0,10	0,40	1,52	0,00	0,00
Д(110), H ₂ SO ₄	81,63	10,84	2,73	0,28	0,99	0,25	0,86	1,36	0,05	1,01
Д(200), H ₂ SO ₄	83,89	10,81	2,06	0,33	0,61	0,11	1,12	0,72	0,00	0,34

Ұнтақталып активтелген диатомиттің гранулометрлік құрамын талдау нәтижелері 1-суретте келтірілген.

Суреттен активтелген диатомиттің өлшемі: 0,1-100,0 мкм аралығындағы бөлшектері түзілетіні және бөлшектердің негізгі бөлігінің радиустары 0,136-0,551 мкм аралығында болатыны анықталды.

Қышқылдық активтелген диатомиттің беттік ауданы 46,2 м²/г. Зерттеу нәтижелері бойынша диатомит бетінде өлшемі өте кең аумақта 60 нм ден 1 мкм-ге дейін өзгертін кеуектер болатыны Autosorb құралының көмегімен анықталды. Диатомит кең қолданысқа ие, оның кеуектілігі жоғары [7, 8, 11], бөлшектердің өлшемі мен тығыздығы төмен [9], беттік ауданы үлкен [10]. Сонымен қатар физикалық және химиялық қасиеттерінің үйлесімділігі май тазартуда адсорбент ретінде қолдануға мүмкіндік тудырады [12].



2-сурет – Активтелген диатомит бөлшектерінің өлшемдері бойынша таралуының дифференциалдық және интегралдық қисықтары, t = 25 °С

Рапс майын тазарту үздіксіз және периодты өндірістерде бірқатар техникалық жағдайлар мен өзгерістерге байланысты болады, соның ішінде, адсорбциялық тазартуда – температура, қысым, адсорбентпен жанасу уақытымен, енгізілген адсорбент мөлшерімен тығыз байланыста болады. Үздіксіз адсорбциялық тазартуды жүргізгенде (вакуумда) майдың температурасын 80-100⁰-ға дейін жоғарлатқанда май мен адсорбенттің жанасу уақытын және ауамен жанасуын азайтуға болады. Төменде рапс майын тазарту процесін өңделген диатомитпен адсорбциялық тазарту механизмінің параметрлері, тиімді адсорбенттер алу жолдары анықталды. Өңделген диатомит негізінде алынған адсорбенттердің 80⁰С температурада, жанасу уақыты 10-30 мин болғандағы майлардың қышқыл саны және жарық өткізгіштік коэффициентінің нәтижелері 4, 5-кестеде келтірілген.

4-кесте – Диатомиттің адсорбциялық қасиеттеріне HCl-мен өңдеудің әсері

Қышқыл концентрациясы, %	Модификациялау уақыты, h	Қышқыл саны, мгКОН/г	Жарық өткізгіштік коэффициенті, %
Диатомит, HCl мен өңделген			
Тазартылмаған май	0	2,52	17,8
5	1	2,40	24,0
	2	2,35	41,0
	4	2,25	66,9
7,5	1	2,35	36,0
	2	2,35	41,0
	4	2,20	71,1
10	1	2,35	32,8
	2	2,20	67,0
	4	2,20	67,5
20	1	2,30	53,5
	2	2,20	73,5
	4	2,40	45,0
25	1	2,30	53,2
	2	2,20	69,6
	4	2,40	37,7

5-кесте – H₂SO₄-мен өңделген диатомиттің адсорбциялық қасиеттер

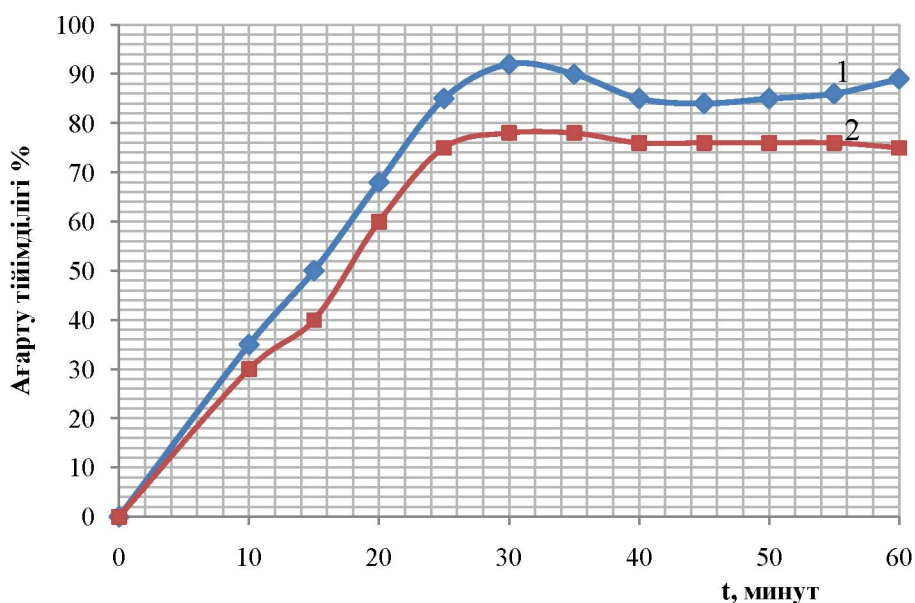
Қышқыл концентрациясы, %	Модификациялау уақыты, h	Қышқыл саны, мгКОН/г	Жарық өткізгіштік коэффициенті, %
Диатомит, H ₂ SO ₄ мен өңделген			
Тазартылмаған май	0	2,52	17,8
5	1	2,40	20,4
	2	2,35	24,8
	4	2,35	36,3
10	1	2,35	35,2
	2	2,30	47,6
	4	2,20	72,9
15	1	2,40	36,4
	2	2,25	67,5
	4	2,30	67,5
20	1	2,25	44,6
	2	1,90	80,5
	4	2,10	69,1
	6	2,40	38,0
	8	2,40	37,0
25	1	2,30	52,5
	2	2,30	68,7
	4	2,35	60,7

Анықталған мәліметтерден диатомиттің адсорбциялық қасиеттері әртүрлі концентрациядағы қышқылдармен өңдеу әсері зерттеліне келе, диатомитті 2 сағат бойы концентрациясы 20% болатын тұз және күкіріт қышқылымен өңдеген кезде адсорбенттің активтілігі жоғары екендігі анықталды. Активтендірудің уақытын 2 сағаттан артық ұзартқан кезде, адсорбенттің адсорбциялық қасиетін төмендетіп майдың қышқылдық санын өсіреді. Ал қышқыл концентрациясын жоғарылатқанда минералдың беттік құрылымының түрлену нәтижесінен адсорбциялық қасиетті төмендейді.

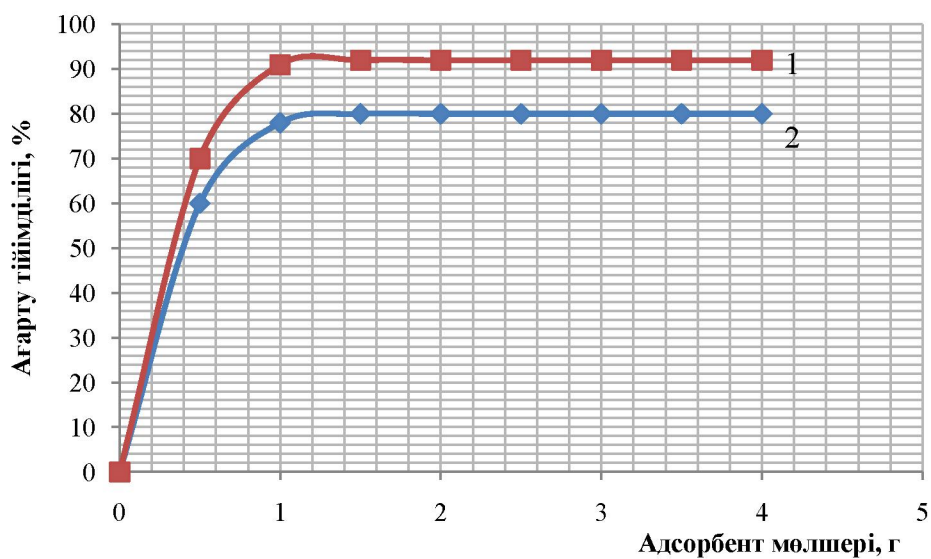
Активтелген диатомиттің рапс майын адсорбциялық ағарту тиімділігі 10-60 минут аралығында анықталды. 3-суретте тазарту уақытының артуымен адсорбциялық тиімділігі артып, 30 минутта ең жоғары адсорбциялық ағарту тиімділік мәніне жетеді.

Майды ағарту тиімділігіне адсорбент мөлшерінің (0,5-1 г) әсері анықталды. 4-суретте өңделген диатомиттің мөлшерінің артуымен адсорбциялық ағарту тиімділігі артатыны көрсетілді. Адсорбенттің мөлшері 1 г-нан жоғары болған кезде адсорбент мөлшерінің әсері байқалмайды әрі тұрақтанып қалады. Бұл өзгеріс адсорбент/май қоспасы арасында адсорбциялық тепе-теңдікке жеткенін көрсетеді.

Өңделген диатомитті рапс майына адсорбент ретінде атмосфералық қысымда, 80⁰С температурада жанасу уақыты 0,5 сағат аралығында өндірістегі қолданылатын адсорбенттерден сапалық қасиеттері салыстырылды (6-кесте).



(1) – 20%H₂SO₄-диатомит (2) – 20%HCl-диатомит, T = 353K
3-сурет – Өңделген диатомиттің адсорбциялық ағарту тиімділігіне уақыттың әсері



(1) – 20%H₂SO₄-диатомит (2) – 20%HCl-диатомит, t = 30 минут, T = 353K
4-сурет – Өңделген диатомиттің адсорбциялық ағарту тиімділігіне адсорбенттің мөлшерінің әсері

6-кесте – Бейтарапталған рапс майының әртүрлі адсорбенттермен ағартылғаннан кейінгі сапалық көрсеткіштері, адсорбент мөлшері 1,5%, T = 253K, t = 30 минут

Май сапасының көрсеткіші	Бастапқы май	Әр түрлі адсорбенттермен ағартылғаннан кейінгі рапс майы			
		Өңделген диатомит, 20% H ₂ SO ₄	F-160	Suprime Pro-Activ	БМ-500
Жарық өткізгіштік коэффициенті, %	30,8	70,0	74,3	71,8	67,2
Қышқыл саны, мг КОН/г май	3,1	2,2	2,1	2,0	2,4
Түс саны, бірлік I ₂	58	10	9	11	12
Хлорофил, ppm	1,401	0,183	0,160	0,189	0,199
Фосфорлы қосылыстың масс.үлесі, %	1,992	0,091	0,090	0,095	0,098

6-кестедегі зерттелінген мәліметтерден өңделген диатомиттің май бояғыштарын, фосфорлы қосылыстарды, бос май қышқылдарын жою тиімділігі май өндірісіндегі қолданылатын адсорбенттерден қалыспайтыны дәлелденді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Shahidi F. Canola and rapeseed production, chemistry, nutrition and processing technology. – AVI book publisher, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [2] Федякина З. Возможность и проблемы очистки рапсового масла // З. Федякина, Д. Семенова, Н. Сидорова // Масла и жиры [сайт] URL: <http://www.oilbranch.com> (дата обращения 12.10.2013)
- [3] Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. Рафинация масел и жиров. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
- [4] Kiš E.E., Ranogajec J.G., Marinković-Nedučín R.P., Dimić E.B., Vulić T.J. Soybean oil bleaching by Al-pillared montmorillonite // Acta Periodica Technologica. – 2002. – N 33. – P. 27-33.
- [5] Bakhtyar K.A., Muhammad A.A., Karim J.J. Acid activation and bleaching capacity of some local clays for decolourizing used oils // Asian J. Chem. – 2011. – N 23 (6).
- [6] Бакун В.Г., Пономарев В.В., Савостьянов А.П. Адсорбенты для очистки растительных масел на основе диатомита Мальчевского месторождения // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: матеріали III Укр. наук.-техн. конф. з техн. неорганічних речовин // УДХТУ. – Днепропетровск, 2006. – С. 113.
- [7] Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q., Jianbo Z., Yaru C., Linxi N. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. application to printing and dyeing wastewater// Environ. Chem. Lett. – 2005. – Vol. 3. – P. 33-37.
- [8] Murer A.S., Mobil E., Mc-Clennen K.L., Ellison T.K., Mobil E. et al. Steam injection project in heavy-oil diatomite // SPE. Reservoir Evaluation Eng. – 2000. – Vol. 3. – P. 12.
- [9] Hassan M.S., Ibrahim I.A., Ismael I.S. Diatomaceous deposits of Fayium, Egypt: Characterization and evaluation for industrial application // Chinese J. Geochemis. – 1999. – Vol. 18. – P. 233-241.
- [10] Yuan P., Wu D.Q., He H.P., Lin Z.Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: A combined IR and raman study// Applied Surface Sci. – 1997. – Vol. 227. – P. 30-39.
- [11] Castro J.H.C., Suchicital C.T.A., Whittemore O.J. Characteristics of porous ceramic materials // Ceramica – 1979. – Vol. 25. – P. 223-228.
- [12] Foletto E.L., Colazzo G.C., Volzone C., Porto L.M. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite // Brazilian J. Chem. Eng. – 2011. – N 28 (1). –P. 169-174.

REPERERENCES

- [1] Shahidi F. Canola and rapeseed production, chemistry, nutrition and processing technology. AVI book publisher, Van Nostrand Reinhold New York, **1990**.
- [2] Fedyakina Z, Cemenova D, Cidorova N. Opportunities and challenges of refining of rapeseed oil. Oils and fats, [website]: <http://www.oilbranch.com> (in Russ).
- [3] Arutyunyan N.C., Komena E.P., Necteroва E.A. Refining of oils and fats. StP. GIORD, **2004**. P. 288.
- [4] Kiš E.E., Ranogajec J.G., Marinković-Nedučín R.P., Dimić E.B., Vulić T.J. Soybean oil bleaching by Al-pillared montmorillonite. Acta Periodica Technologica, **2002**,33, 27-33.
- [5] Bakhtyar K.A., Muhammad A.A.,Karim J.J. Acid activation and bleaching capacity of some local clays for decolourizing used oils. Asian J. Chem. **2011**, 23 (6), 22-50.
- [6] Bakun V.G., Ponomarev V.V., Cavocťyanov A.P. Adsorbents for refining of vegetable oils on the basis of diatomite deposits Malczewski. Materials of the III Ukr. scient.-techn. conf. UDHT. –Dnepropetrovck, **2006**, 113.
- [7] Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q., Jianbo Z., Yaru C., Linxi N. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. application to printing and dyeing wastewater Environ. Chem. Lett, **2005**, 3, 33-37.
- [8] Murer A.S., Mobil E., Mc-Clennen K.L., Ellison T.K., Mobil E. Steam injection project in heavy-oil diatomite. SPE Reservoir Evaluation Eng, **2000**, 3,12.
- [9] Hassan M.S., Ibrahim I.A., Ismael I.S. Diatomaceous deposits of Fayium, Egypt: Characterization and evaluation for industrial application Chinese J. Geochemis, **1999**, 18, 233-241.
- [10] Yuan P., Wu D.Q., He H.P., Lin Z.Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: A combined IR and raman study. Applied Surface Sci, **1997**, 227, 30-39.

[11] Castro J.H.C., Suchicital C.T.A., Whittemore O.J. Characteristics of porous ceramic materials. *Ceramica*, **1979**, 25, 223-228.

[12] Foletto E.L., Colazzo G.C., Volzone C., Porto L.M. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **2011**, 28 (1), 169-174.

ОЧИСТКА РАПСОВОГО МАСЛА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ

**Б. Кудайберген¹, А. Б. Ауезов¹, К. Тоштай^{1,2},
А. Т. Ералиева¹, Ж. А. Бижанов¹, С. К. Токтасынов¹**

¹Центр физико-химических методов исследование и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казакстан,
^{1,2}Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казакстан

Ключевые слова: диатомит, рапсовое масло, отбеливающая способность, кислотная модификация.

Аннотация. Исследована способность кислотного модифицированного диатомита к адсорбционной очистке рапсового масла. Установлено что при модифицировании диатомита 20% H₂SO₄ и 20% HCl оптимальная очистка наблюдается за 30 минут при температуре 80 °С. К тому же изучены такие показатели как коэффициент преломления, цветное число, содержание хлорофила и фосфора, и, таким образом, модифицированный диатомит определен как оптимальный адсорбент для очистки рапсового масла. Эти показатели ничем не уступают адсорбентам, используемых в промышленности для очистки растительных масел (Suprime Pro-Activ, F-160, БМ-500).

Поступила 05.02.2015г.