



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110845** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**B01J 20/30** (2006.01)  
**B01J 20/10** (2006.01)  
**C01B 33/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2016 03500</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>04.04.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.10.2016</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.10.2016, Бюл.№ 20</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Дейчук Галина Миколаївна (UA), Ганзюк Алла Ярославівна (UA), Карван Світлана Анатоліївна (UA), Ганзюк Христина Андріївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016 (UA)</b></p>
--	--

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГІДРОФОБНОГО ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОГО АДСОРБЕНТУ НА ОСНОВІ САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання гідрофобного органо-мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини Ташківського родовища включає сушку та прокалювання. При цьому сапонітову глину дроблять та просіюють через сито нержавіючої сталі з розмірами комірки 1,0 мм, для утворення вторинної розвинутої пористості сапоніту його прокалюють при температурі 100 °С протягом 2 годин та змішують із гідрофобізатором Ultratex чи Tubingal (концентрацією від 20 до 35 %) у співвідношенні Т:Р=2:3. При цьому модифікацію проводять при температурі 40-60 °С протягом 4 годин у реакторі з безперервним перемішуванням, після чого осад промивають дистильованою холодною та теплою водою, відфільтровують та сушать при температурі 50 °С протягом 2 годин.

**UA 110845 U**



Корисна модель належить до нафтопереробної, машинобудівної промисловості, зокрема до процесів очищення води від розчинених нафтопродуктів та органічних речовин, ліквідації розливу нафтопродуктів, в газохроматографічному аналізі для ідентифікації компонентів складної суміші та розподілу вуглеводневих розчинів, а також для вилучення органічних мікродомішок з водних розчинів.

Відомий спосіб (Пат. 2462304 МПК В01J 20/16 20.04.11; опубл. 27.09.12.) отримання адсорбенту для очищення води від нафтопродуктів включає просочення зернистого алюмосилікатного носія водним розчином лігносульфонату і термічну обробку просоченого носія при температурі 700-900 °С. Перед просоченням алюмосилікатного носія в розчин лігносульфонату вводять лужно-силікатну добавку у кількості від 0,2 до 3,0 % від маси носія, розчин лігносульфонату використовують з концентрацією від 10 до 20 %. Поглинаюча здатність отриманого адсорбенту по нафтопродуктах становить від 12,1 до 14,2 г/г, сорбційна ємність по розчиненим і емульгованим нафтопродуктам від 232 до 275 мг/г. Сорбційна ємність по катіонам металів становить 0,9 мг-екв./г адсорбенту.

Недоліком відомого способу є низька сорбційна ємність отриманого адсорбенту по розчиненим і емульгованим нафтопродуктам, що істотно звужує область його застосування.

Відомий також спосіб (Пат. 2055637, МПК В01J 20/16, С02F 1/28. № 4919467/26; заявл. 18.03.91; опубл. 10.03.96.) отримання сорбенту вуглеводнів і ліпідів, що включає модифікування кремнійорганічними сполуками водопоглинаючого дрібнодисперсного матеріалу, як такий використовується біла сажа, пісок річковий, торф, деревина (стружки або тирса), магнетит. Модифікують кремнійорганічною рідиною в середовищі неполярного розчинника (у співвідношенні 1:40). Процес здійснюють при температурі 20-50 °С протягом 15-60 хв. шляхом поступового завантаження і перемішування матеріалу в реакторі з подальшим висушуванням протягом 3-4 годин при температурі 150±25 °С.

Недоліком цього способу є те, що для отримання сорбенту використовується велика кількість неполярного розчинника - гептану (на 5 г гідридсилоксанової рідини 200 г гептану, тобто співвідношення 1:40) і тривала сушка, що істотно збільшує його собівартість. Крім цього, одержаний даним способом сорбент може бути використаний для ліквідації вуглеводнів і ліпідів з поверхні води, проте його не можна застосовувати для очищення води від розчинених нафтопродуктів та органічних речовин.

Відомий спосіб (Пат. 2197423, МПК С01В 33/26, С04В 38/00. № 2002104052/12; заявл. 19.02.02; опубл. 27.01.03.) отримання гідрофобного адсорбенту для збору нафти з поверхні води на основі спученого перліту, модифікованого натрій метилсилікатом і натрієвою сіллю адипінової кислоти. Адсорбент готують наступним чином: 98,9 г спученого перліту Арагацького родовища з об'ємно-насіпною масою 100 кг/м<sup>3</sup> обробляють 170 г водного розчину, що містить 1,0 г натрію метилсилікату і 0,1 г натрію адипінату.

Основними недоліками адсорбентів, виготовлених за вище вказаними способами, є те, що вони утримують тільки плаваючу на поверхні і емульговану нафту, а водорозчинні нафтопродукти не витягуються з води.

Спосіб одержання промислового адсорбенту з палигорскітової глини (Пат. 2080917, МПК В01J 20/30. № 94001966/25; заявл. 21.01.94; опубл. 10.06.97.) належить до отримання гранульованого адсорбенту з палигорскітової глини в промислових умовах для осушення і очищення нафтового та природного газів. Спосіб дозволяє без попередньої обробки глини перед формуванням отримувати адсорбент високої міцності і водостійкості, що, в свою чергу, забезпечує високу якість. Процес включає зволоження глини, формування гранул, сушку, механічне очищення, що відрізняється тим, що зволоження ведуть при співвідношенні маси палигорскітової глини до води, рівному (4-5) - (0,8-1,0), сушку ведуть при 195-205 °С протягом 2-2,5 год., а після механічного очищення проводять прожарювання гранул при 445-455 °С протягом 3-3,5 год.

В основу корисної моделі поставлено задачу отримання недорогих, ефективних та гідрофобних органо-мінеральних сорбційних матеріалів на основі сапонітової глини, які можна використати для очищення нафтопродуктів та води від органічних забруднювачів. Як сировина для гідрофобізації використані сапонітові глини Хмельницької області Ташківського родовища, як природні, так і кислотно активовані.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання гідрофобного органо-мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини Ташківського родовища включає сушку, прокалювання, згідно з корисною моделлю, сапонітову глину дроблять та просіюють через сито з нержавіючої сталі з розмірами комірки 1,0 мм, для утворення вторинної розвинутої пористості сапоніту його прокалюють при температурі 100° С протягом 2 годин та змішують із гідрофобізатором Ultratex чи Tubingal (концентрацією від 20 до 35 %) у

співвідношенні Т:Р=2:3, при цьому модифікацію проводять при температурі 40-60 °С протягом 4 годин у реакторі з безперервним перемішуванням, після чого осад промивають дистильованою холодною та теплою водою, відфільтровують та сушать при температурі 50 °С протягом 2 годин.

5 Високомолекулярні кремнійорганічні сполуки - поліорганосилоксани, які є фізіологічно нешкідливі, не мають запаху і смаку, на відміну від кремнійорганічних мономерів, використали як гідрофобізатори глини. Гідрофобні властивості визначали по зміні крайового кута змочування водою таблетки з пресованого органо-мінерального зразка. Краплю води на таблетці фотографували і крайовий кут визначали по формі краплі на екрані комп'ютера. Для нього вимірювали висоту h краплі і радіуса бодіаметр площі контакту краплі з поверхнею r (креслення).

На кресленні представлена схема визначення крайового кута змочування.

Значення крайового кута розраховують за формулами 1 та 2:

- для кутів  $\theta < 90^\circ$  (креслення, а):

$$15 \quad \text{tg}\theta = 2rh / (r^2 - h^2) \quad (1)$$

- для кутів  $\theta > 90^\circ$  (креслення, б), коли капля води не змочує поверхню:

$$\text{tg}\theta = (\sqrt{2hr - h^2}) / (r - h) \quad (2)$$





20 Технологічна схема отримання органо-мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини включає три послідовні операції: попередня сушка матеріалу, гідрофобізація та охолодження обробленого матеріалу до температури оточуючого середовища. Тобто, сапонітову глину готували шляхом дроблення кускового природного мінералу в фарфоровій ступці, просіювали через сита з розмірами комірки 1,0 мм із нержавіючої сталі, зберігали при нормальній температурі  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  та відносній вологості  $\phi = 65\%$ . Для утворення вторинної розвинутої пористості сапоніту, його прокалювали при  $100^\circ\text{C}$  протягом 2 годин, змішували із гідрофобізатором Ultratex чи Tubingal (концентрацією від 20 до 35 %) у співвідношенні Т:Р=2:3. Модифікацію проводили при температурі 40-60 °С протягом 4 годин у реакторі з безперервним перемішуванням. Осад промивали дистильованою холодною та теплою водою, відфільтровували та сушили при  $50^\circ\text{C}$  протягом 2 годин.

30 Характеристика препарату Ultratex: емульсія функціонального полідиметилсилоксану; катіонного типу, рН 4,5-6,5; питома вага при  $20^\circ\text{C}$ :  $0,990-1,010 \text{ г/см}^3$ ; фізична форма: біла емульсія; стійка до жорсткої води і слабких кислот.

35 Характеристика препарату Tubingal: мікроемульсія органомодифікованого полісилоксану; зовнішній вигляд: знебарвлена до слабкожовтуватої рідини, прозора; катіоноактивна; значення рН 10 %-ного розчину: 4,0-6,0; питома вага при  $20^\circ\text{C}$ : близько 1,0; стійка до жорсткої води, кислот та лугів.

В таблиці 1 наведено показники крайових кутів змочування гідрофобізованих зразків природної і кислотно активованої сапонітової глини.

Таблиця 1

Фото	Опис
	Сапоніт природний, модифікований Ultratex, кут $\theta = 52,5^\circ$
	Сапоніт природний, модифікований Tubingal, кут $\theta = 56,5^\circ$
	Кислотно-активований сапоніт, модифікований Ultratex, кут $\theta = 38^\circ$
	Кислотно-активований сапоніт, модифікований Tubingal, кут $\theta = 32,5^\circ$

40 Досягненню технічного результату сприяє те, що поліорганосилоксани мають хорошу адгезію до природного мінералу, рівномірно розподіляються і повністю покривають його поверхню і, при цьому, не розчиняються у нафтопродукті. Крім цього, виключається додаткове введення активних речовин у сорбент, що забезпечують збільшення нафтоємності отриманого матеріалу. В таблиці 2 наведено порівняльний аналіз існуючої та удосконаленої технології

45 гідрофобізації глинистих матеріалів.

Таблиця 2

Удосконалена технологія гідрофобізації	Існуюча технологія гідрофобізації
1. Термічна обробка:	
від 700 до 900 °С	100 °С-2 год.
2. Середовище:	
органічне (гептан 1:40)	неорганічне (вода)
3. Температура обробки гідрофобізації:	
100 °С	до 40 °С
4. Час обробки:	
8 год.	4 год.
5. Сушіння:	
- при 150 °С-4 год.	- при 50 °С-2 год.
- в потоці ІЧ випромінювання при t=40-100 °С	-

Суть і переваги запропонованої технології гідрофобізації сапонітової глини можна проілюструвати наступними прикладами:

5        Приклад 1. Очищення води від розчинених нафтопродуктів в кількості 1 % від загального об'єму проводили в статичних умовах при контакті адсорбенту з поверхнею нафтової плями протягом 20 хвилин. Кількість адсорбованої нафти визначали ваговим методом. Поглинаюча здатність отриманого адсорбенту по нафтопродуктах становить від 14,4 до 16,6 г/г, сорбційна ємність по розчиненим і емульгованим нафтопродуктам від 292 до 315 мг/г.

10        Приклад 2. Використання гідрофобізованих сорбційних матеріалів на основі сапонітової глини в процесах очищення бензинів.

15        Для випробування взято наступні зразки: контрольна проба бензину А-92 компанії Укрнафта, та її зразки, очищені гідрофобізованим кислотноактивованим та природним сапонітом. Результати досліджень, проведених у випробувальному центрі паливно-мастильних матеріалів, наведено в таблиці 3.

Показники октанового числа та вмісту ароматичних фракцій бензину марки А-92

Таблиця 3

Зразок природного мінерального сорбенту	Октанове число за дослідницьким методом	Октанове число за моторним методом	Вміст ароматичних фракцій, %
Контрольна проба бензину (АІ-92)	91,542	84,435	35,843
Активованій Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25 %)	96,497	85,678	23,901
Природний	96,609	85,761	21,582

20        Після обробки бензину кислотноактивованим сапонітом, октанове число за моторним методом зростає на 1,5 одиниць, а за дослідницьким - на 5. При цьому вміст ароматичних фракцій зменшується від 35,843 % до 23,901 %.

Приклад 3. Очищення нафтопродуктів від сірки.

25        Визначення вмісту сірки в нафтопродуктах проводилося відповідно до ГОСТ 19121-91 "Нефтпродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе". Дослідження проводилося Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України, результати яких представлено у таблиці 4.

## Результати визначення вмісту сірки у нафтопродуктах

Вид сорбційного матеріалу	Вміст сірки, %
Природний	0,0019
Кислотноактивованій	0,0015
Контрольна проба (бензин А-92)	0,0020

Таким чином, отриманий за запропонованою технологією органо-мінеральний сорбційний матеріал на основі сапонітової глини не змінює свого гранулометричного складу, насипної маси, густини, пористості та показників міцності, робочий діапазон рН 6,5-7, екологічно-безпечний, володіє високою селективністю та плавучістю. Поглинаюча здатність отриманого адсорбенту по нафтопродуктах становить від 14,4 до 16,6 г/г, сорбційна ємність по розчиненим і емульгованим нафтопродуктам від 292 до 315 мг/г. Технологія отримання гідрофобного сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини характеризується при цьому низькою енерго- і трудомісткістю.

Джерела інформації:

1. Спосіб получения гидрофобного алюмосиликатного адсорбента. Глазунова И.В., Васильева А.А., Филоненко В.Ю., Филоненко Ю.Я. Патент РФ № 2462304, МПК В01J 20/16. Оpubл. 27.09.12.

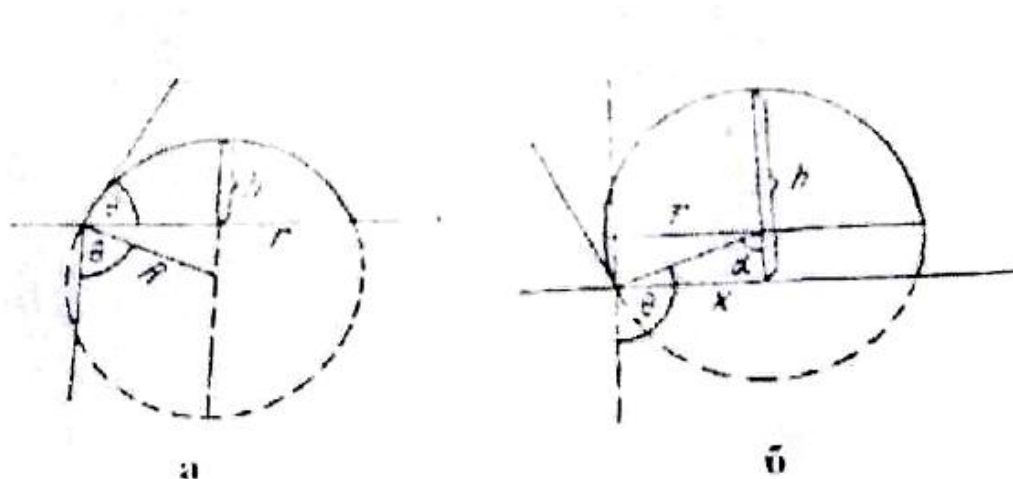
2. Спосіб получения гидрофобного адсорбента для извлечения нефтепродуктов из водных сред. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Назаренко А.В., Патюк Л.К., Забела К.А. Патент України № 2055637, МПК В01J 20/16, С02F 1/28. Оpubл. 10.03.96.

3. Спосіб получения алюмосиликатного пористого материала. Головенков А.В., Козликов В.Л., Маркевич М.А. Патент РФ № 2197423, МПК С01В 33/26, С04В 38/00. Оpubл. 27.01.03.

4. Спосіб получения промышленного адсорбента из палыгорскитовой глины. Галеева Р.Г., Камалов Х.С., Аминов М.Х., Романова Г.Я., Сафиуллин Т.Р., Сафин Г.Р., Леванов В.В., Зайнуллин И.И. Патент РФ №. 2080917, МПК В01J 20/30. Оpubл. 10.06.97.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання гідрофобного органо-мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини Ташківського родовища, що включає сушку, прокалювання, який **відрізняється** тим, що сапонітову глину дроблять та просіюють через сито нержавіючої сталі з розмірами комірки 1,0 мм, для утворення вторинної розвинутої пористості сапоніту його прокалюють при температурі 100 °С протягом 2 годин та змішують із гідрофобізатором Ultratex чи Tubingal (концентрацією від 20 до 35 %) у співвідношенні Т:Р=2:3, при цьому модифікацію проводять при температурі 40-60 °С протягом 4 годин у реакторі з безперервним перемішуванням, після чого осад промивають дистильованою холодною та теплою водою, відфільтровують та сушать при температурі 50 °С протягом 2 годин.



---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601