



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **145764** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
B01J 20/00
C01F 5/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

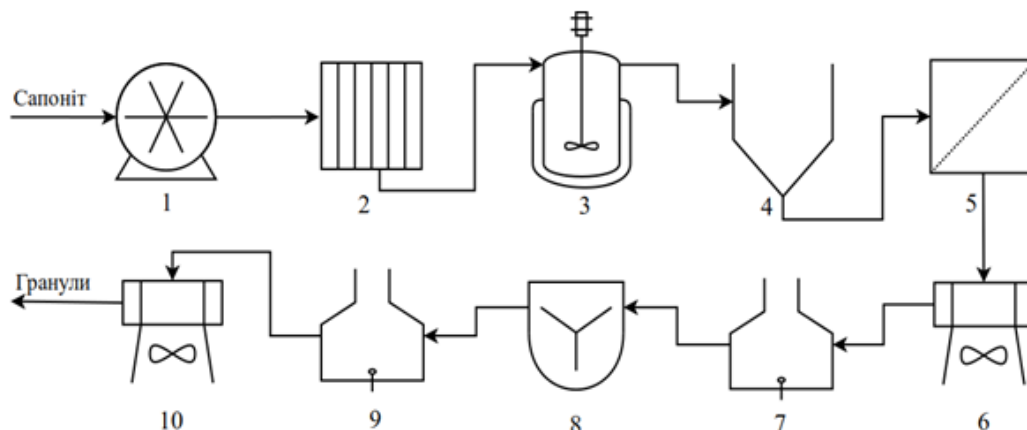
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2020 02042	(72) Винахідник(и): Ганзюк Алла Ярославівна (UA), Сокол Галина Миколаївна (UA), Ганзюк Христина Андріївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.03.2020	(73) Володілець (володільці): ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 07.01.2021	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 06.01.2021, Бюл.№ 1	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ САПОНІТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ БЕНЗИНІВ

(57) Реферат:

Спосіб отримання гранульованого сорбенту на основі сапоніту для очищення бензинів включає попередній нагрів і просіювання сапонітової маси, її гранулювання, випал отриманих гранул з подальшим їх охолодженням, фасування готового продукту. Як вихідну сировину використовують мелений сапоніт, що містить 90 % частинок розміром 1 мм, яку активують 30 % сульфатною кислотою при 90 °С протягом 4 годин у реакторі інтенсивного перемішування. Після чого тверду фазу відокремлюють від розчину активатора у відстійнику і промивають теплою водою при кімнатній температурі. Для отримання вторинної пористості у сушарці проводять термообробку при температурі 100 °С протягом двох годин. Далі сформований матеріал спікають у печі при температурі 600 °С протягом двох годин. Для отримання грануляту використовують сапоніт термічно активований та кислотно-активований у співвідношенні 1:1.



Фіг. 1

UA 145764 U

UA 145764 U

Корисна модель належить до способів отримання гранульованого сорбенту для очищення бензинів.

Серед способів, які успішно використовуються для очищення вуглеводневих сумішей, найбільш перспективним є сорбційна очистка на основі природних сорбентів. Це пов'язано, по-перше, з дешевизною і доступністю природних мінералів, що дозволяє їх одноразово використовувати, по-друге, природні алюмосилікати, на відміну від смол, характеризуються підвищеною вибірковістю як до катіонів металів, так і до органічних барвників, парафінів, ароматичних сполук.

Але, незважаючи на вище наведені переваги, природні алюмосилікати мають невисоку сорбційну ємність і недостатню механічну міцність, а тому їх фільтраційні характеристики низькі, і використання у динамічному режимі при високих навантаженнях є утрудненим. Розв'язання комплексної проблеми по покращенню механічних властивостей природних алюмосилікатних сорбентів і підвищення їх обмінної ємності в результаті різних способів попередньої підготовки є актуальною задачею. Як один із варіантів покращення технологічних і сорбційних характеристик природних алюмосилікатів є переведення їх у фанульовану форму.

З патенту на винахід РФ (№ 2348453, "Способ получения гранулированного глауконита", опубл. 10.03.2009 р. б.7) відомі способи гранулювання глауконіту з попереднім змішуванням з різними видами зв'язуючого. Так, наприклад відомий спосіб отримання гранульованого глауконіту, згідно з яким природний глауконіт підсушують, просівають, видаляють домішки кварцу, потім подрібнюють, повторно просівають з виділенням фракції менше 40 мкм і вводять добавку зв'язуючого, в першому варіанті - золь діоксиду цирконію, а в другому варіанті - алюмофосфатний золь, після здійснення грануляції продукт висушують, піддають термообробці, охолоджують до 40-50 °C і розфасовують.

Недоліком відомого способу є необхідність застосування стороннього зв'язуючого, що ускладнює технологію отримання глауконітових гранул, сприяє збільшенню енерговитрат, знижує сорбційну ємність, в результаті збільшується собівартість кінцевого продукту із-за високої ціни стороннього зв'язуючого, що зрештою суттєво впливає на конкурентоспроможність продукту і звужує область його застосування.

З патенту UA № 58037 "Спосіб одержання алюмосилікатного мезопористого сорбенту типу МСМ-41 з високим вмістом алюмінію та високовпорядкованою структурою" опубл. 2003 р., б.7, запропонований спосіб одержання алюмосилікатного мезопористого сорбенту типу МСМ-41 з високим вмістом алюмінію та високовпорядкованою структурою, який включає додавання до розчину броміду цетилтриметиламонію у воді розчинів трисилікату натрію та сульфату алюмінію, гідротермальну обробку одержаної реакційної суміші при температурі 35-150 °C протягом 48-72 годин, фільтрування осаду, промивання його водою і висушування на повітрі при кімнатній температурі з наступним прожарюванням до утворення пористого матеріалу, який відрізняється тим, що для досягнення більш високого ступеня впорядкованості просторової структури алюмосилікатного мезопористого сорбенту з підвищеним вмістом алюмінію до розчину алюмінію сульфату додають розбавлений розчин сульфатної кислоти у кількості, необхідній для досягнення величини РН у межах 7-9.

Недоліком відомого способу є складність технологічного процесу, оскільки в процесі його здійснення необхідний тривалий час гідротермальної обробки. Крім цього, є необхідність застосування супутніх зв'язуючих речовин, що ускладнює технологію отримання гранул, сприяє збільшенню енерговитрат, знижує сорбційну ємність. А це вплине на конкурентоспроможність готового продукту.

Найближчим аналогом до запропонованої корисної моделі є патент UA № 106334 "Спосіб отримання гранульованого сорбенту" опубл. 2014 р., б.15 у якому запропоновано спосіб отримання зв'язуючого з природного глауконіту для виготовлення гранульованих сорбентів. Вказаний технічний результат досягається тим, що в способі отримання гранульованого сорбенту, що включає попередній нагрів і просіювання глауконітового піску, випалення отриманих гранул з подальшим їх охолодженням, фасування готового продукту з подальшим гранулюванням гранул.

Недоліком відомого способу є необхідність розділення глауконіту за допомогою магнітної сепарації на магнітну і немагнітну фракції, що сприяє збільшенню витрат із-за наявності додаткового обладнання.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання гранульованого сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини Ташківського родовища Хмельницької області, який в подальшому доцільно використовувати для очищення бензинів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі отримання гранульованого сорбенту на основі сапоніту для очищення бензинів, який включає попередній нагрів і просіювання

сапонітової маси, її гранулювання, випал отриманих гранул з подальшим їх охолодженням, фасування готового продукту, згідно з корисною моделлю, як вихідну сировину використовують мелений сапоніт, що містить 90 % частинок розміром 1 мм, яку активують сульфатною кислотою 30 % при 90 °C протягом 4 годин у реакторі інтенсивного перемішування, після чого тверду фазу відокремлюють від розчину активатора у відстійнику і промивають теплою водою та сушать при кімнатній температурі, а для отримання вторинної пористості у сушарці проводять термообробку при температурі 100 °C протягом двох годин, і сформований матеріал спікають у печі при температурі 600 °C протягом двох годин.

У способі для отримання грануляту використовують сапоніт термічно-активованій та кислотно-активованій у співвідношенні 1:1.

Спосіб пояснюється кресленнями.

Фіг. 1 - апаратно-технологічна схема отримання сорбційного матеріалу на основі сапоніту.

Фіг. 2 - схема отримання гранульованого сапоніту.

Фіг. 3 - EDX спектри кислотно-активованих сапонітових зразків.

Фіг. 4 - SEM-EDX мапінг розподілу елементів у структурі кислотно-активованого сапоніту.

Мелений сапоніт, що використали як вихідну сировину, містив 90 % частинок розміром 1 мм. Об'ємне співвідношення між сапонітом і водою підбирали експериментально таким чином, щоб забезпечувалась достатня пластичність і формостійкість суміші. Масовий вміст рідкої складової підтримували на рівні 35 %. Суспензію перемішували протягом 10-15 хвилин, так як ступінь однорідності підготованої суміші суттєво впливає на властивості кінцевого продукту, готували напівфабрикат, продавлюючи підготовлену масу через фільтри певної форми і розмірів способом екструзії.

Цей спосіб є простим та економічним, який забезпечує отримання достатньо пористих і міцних гранул. Сушіння напівфабрикату необхідне для закріплення його форми і зниження вмісту рідкого зв'язуючого. Сушіння гранул здійснювали при кімнатній температурі. Обпалювання перетворює напівфабрикат в готовий виріб, що слугує місцем ущільнення гранул.

Температуру і час обпалювання підбирали експериментально, які знаходились в межах від 1 до 3 год., а температура становила від 200 до 700 °C. Температура і тривалість нагріву мають велике значення, так як кінцевий продукт повинен бути не тільки механічно міцним, але й повинен мати достатньо високу сорбційну здатність. Вибір температури базувався на даних термічного аналізу досліджуваного сапоніту.

Апаратно-технологічна схема отримання сорбційного матеріалу на основі сапоніту наведена на фіг. 1.

На фіг. 2 представлена схема отримання гранульованого сапоніту:

сметитова порода надходить із кар'єру і піддається попередньому просушуванню, подрібнюється до порошкоподібного стану за допомогою млина 1, після цього порошок просіюють на ситах 2 та для подальшого використання відбирають фракції розміром менше 1 мм. Далі проводять активацію сульфатною кислотою у реакторі інтенсивного перемішування 3. Після цього тверду фазу відокремлюють від розчину активатора у відстійнику 4 і промивають теплою водою у фільтрі 5. Матеріал сушать у сушарці-конвеєрі 6. Для отримання вторинної пористості у сушарці 7 проводять термообробку при температурі 100 °C протягом двох годин. Надання форми здійснюють у грануляторі 8. Сформований матеріал спікають у печі 9 при температурі 600 °C протягом двох годин. Після цього отриманий гранулят охолоджують у сушарці-конвеєрі 10 та подрібнюють.

У ході даної роботи, для реалізації та вирішення поставленої задачі, було отримано декілька видів зразків гранульованого сапоніту за схемою, яка наведена вище. Проте гранулювання сорбційного матеріалу провели в різних умовах, які підібрали експериментально, а саме при часі спікання гранул від 1 до 3 год., та температурі від 200 до 700 °C.

У результаті кислотної активації кількість Si та Al зростає, тоді як кількість Fe, Mg та Ca знижується [фіг.3]. Відповідно до літературних даних обробка глин розчинами мінеральних кислот середньої концентрації (від 2 до 4 М) призводить до вимивання іоннообмінних катіонів з міжшарового простору (Na^+ , Ca^{2+}) та катіонів октаедричної решітки (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}). Одночасно кількість калію залишається незмінною у всіх пробах, можлива фіксація K^+ у октаедричному шарі смектитів, які містять Fe^{3+} , що може бути пов'язано із редукцією заліза. Під час обробки кислотою відбувається інтенсивне вимивання катіонів Fe. Однак значна частка Fe^{3+} після обробки все ж таки залишається у пробі, це свідчить про те, що катіони Fe^{3+} містяться у вигляді ізоморфних заміщень в октаедричному шарі глини [фіг. 4].

Схема отримання мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини включає такі послідовні операції: попереднє сушіння матеріалу та подрібнення до порошкоподібного стану, фракціонування, активація, відокремлення твердої фази від розчину, промивка теплою

водою, охолодження обробленого матеріалу до температури навколишнього середовища, термообробка протягом двох годин, гранулювання на грануляторі, спікання гранул, витримка при кімнатній температурі. Оптимальна температура термообробки складає 100 °С, оскільки за даними термогравіметричного аналізу, при цій температурі відбувається процес дегідратації глинистого матеріалу, під час якого видаляється фізично зв'язана вода. Оптимальна температура спікання становить 600 °С протягом двох годин. Цієї температури та часу обробки глинистого матеріалу достатньо, щоб спечені гранули тривалий час тримали форму у розчинах без руйнування, при менших температурах гранули розпадаються при тривалому контакті з рочином. За даними термогравіметричного аналізу, при температурі вище 600 °С починається процес дегідроксилації та руйнування структури глинистого мінералу.

Нижченаведені приклади реалізації корисної моделі, відповідно до яких з використанням лабораторного обладнання були отримані лабораторно-промислові партії сапонітового грануляту.

Приклад 1.

Мелений сапоніт, який використали як вихідну сировину, містив 90 % частинок розміром 1 мм активують сульфатною кислотою 30 % при 90 °С протягом 4 год. у реакторі інтенсивного перемішування. Після цього тверду фазу відокремлюють від розчину активатора у відстійнику і промивають теплою водою. Матеріал сушать при кімнатній температурі. Для отримання вторинної пористості у сушарці проводять термообробку при температурі 100 °С протягом двох годин. Надання форми здійснюють у грануляторі, де отримують гранули циліндричної форми розмірами від 0,8 до 100 мм, завдовжки від 50 до 100 мм. Сформований матеріал спікають у печі при температурі 600 °С протягом двох годин. Після цього отриманий гранулят охолоджують до кімнатної температури. Дроблення і просіювання гранул здійснюють для виділення фракцій, що мають розмір в поперечнику і в довжину від 0,8 до 100 мм, оскільки споживчі розміри гранул для сорбційного очищення вуглеводневих сумішей мають саме ці гранулометричні параметри, а форма гранул повинна бути неправильною, але прагнучою до круглої.

Приклад 2.

Те ж, що і по прикладу 1, але з додаванням сапоніту термічно активованого та кислотно-активованого у співвідношенні 1:1.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб отримання гранульованого сорбенту на основі сапоніту для очищення бензинів, який включає попередній нагрів і просіювання сапонітової маси, її гранулювання, випал отриманих гранул з подальшим їх охолодженням, фасування готового продукту, який **відрізняється** тим, що як вихідну сировину використовують мелений сапоніт, що містить 90 % частинок розміром 1 мм, яку активують 30 % сульфатною кислотою при 90 °С протягом 4 годин у реакторі інтенсивного перемішування, після чого тверду фазу відокремлюють від розчину активатора у відстійнику і промивають теплою водою при кімнатній температурі, а для отримання вторинної пористості у сушарці проводять термообробку при температурі 100 °С протягом двох годин, далі сформований матеріал спікають у печі при температурі 600 °С протягом двох годин.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для отримання грануляту використовують сапоніт термічно активований та кислотно-активований у співвідношенні 1:1.

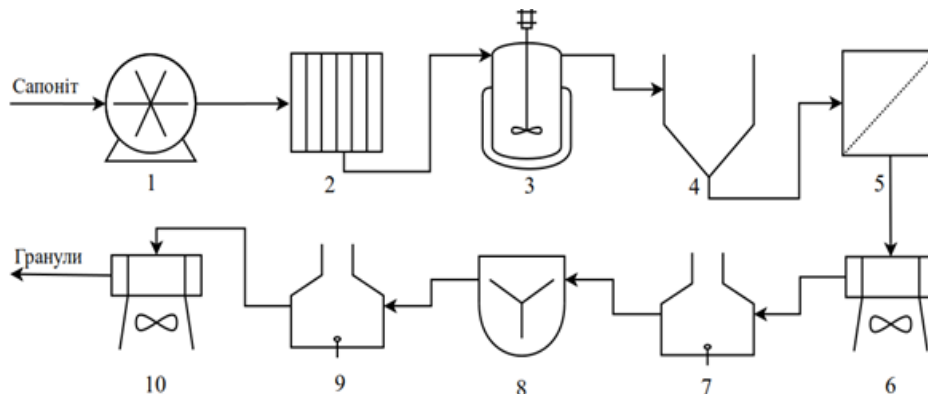
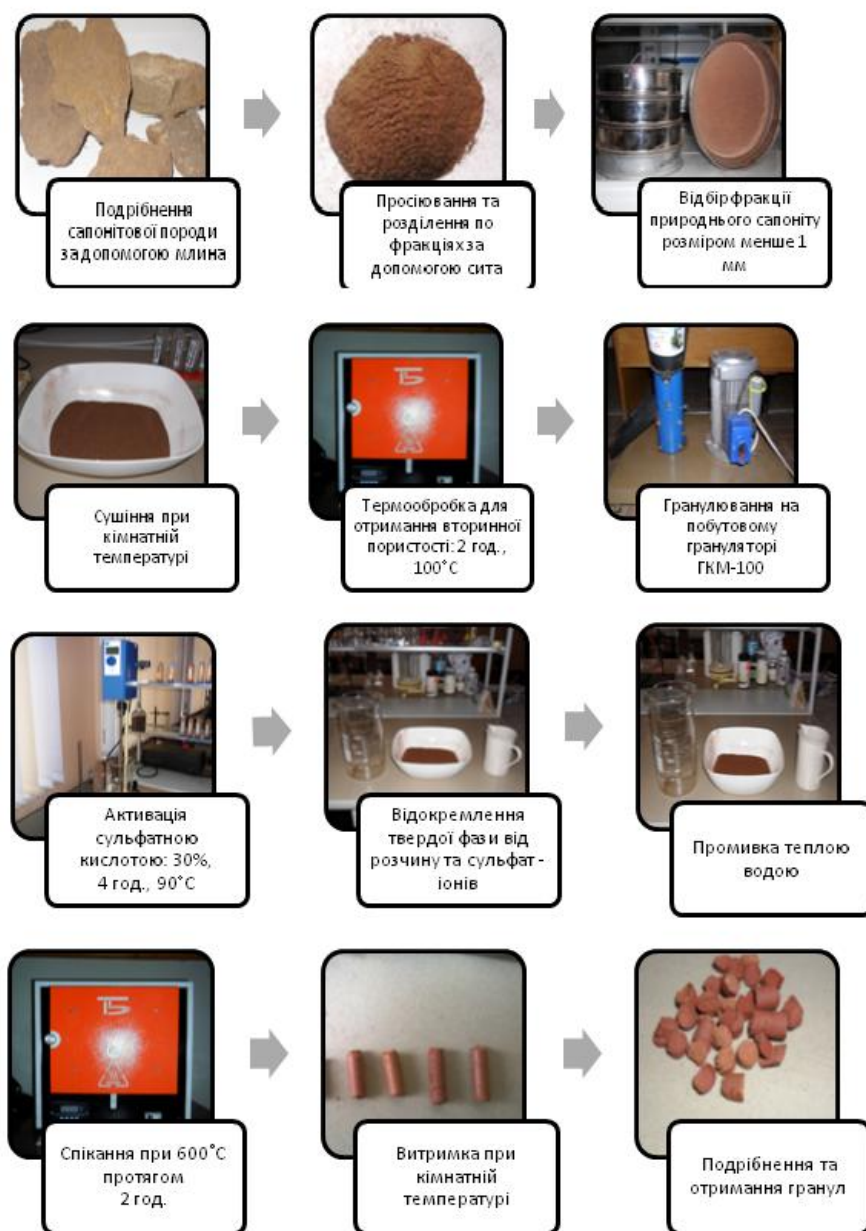
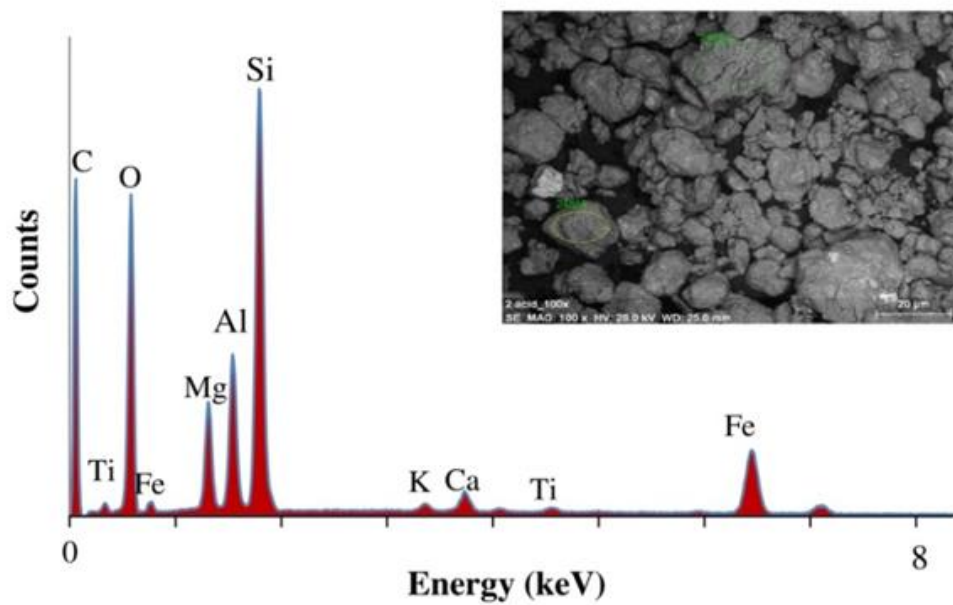


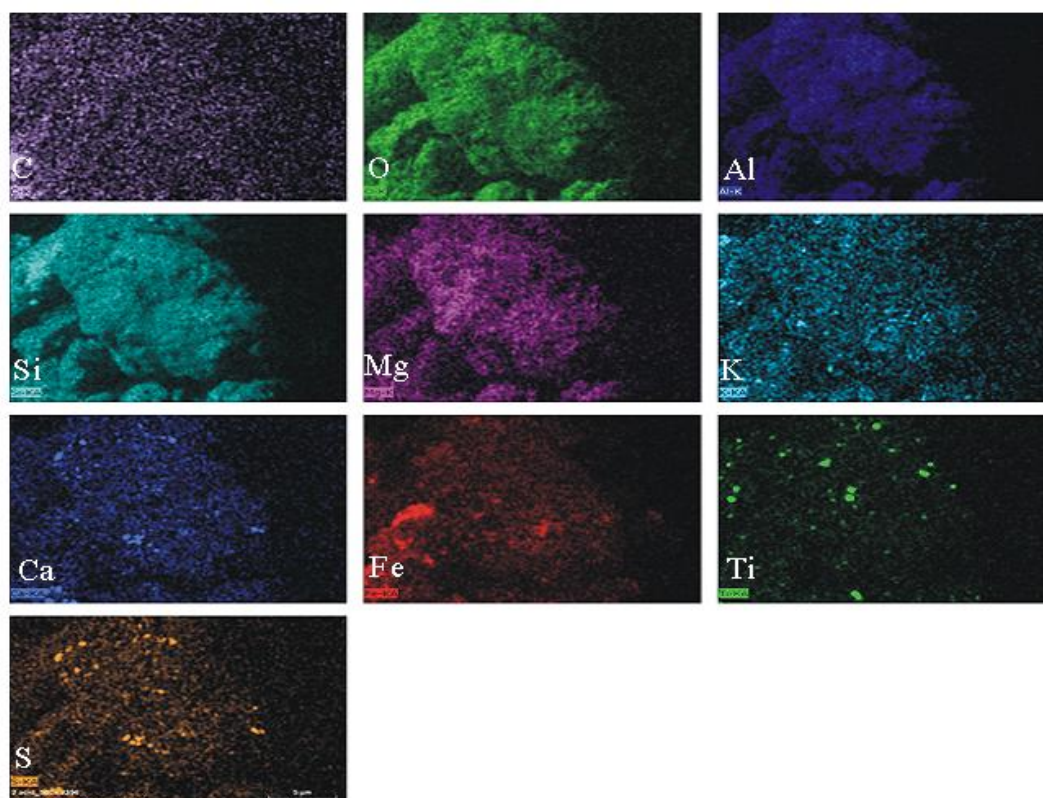
Fig. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4