

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2837427

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОФИЛЬНОЙ САПОНитОВОЙ ГЛИНЫ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Зубкова Ольга Сергеевна (RU), Торопчина Мария Андреевна (RU)*

Заявка № 2024118181

Приоритет изобретения 01 июля 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 31 марта 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 01 июля 2044 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 33/44 (2025.01); C09C 1/42 (2025.01); C09C 3/10 (2025.01)

(21)(22) Заявка: 2024118181, 01.07.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.07.2024Дата регистрации:
31.03.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.07.2024

(45) Опубликовано: 31.03.2025 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "СПбГУ императрицы Екатерины
II", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Зубкова Ольга Сергеевна (RU),
Торопчина Мария Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2563477 C2, 20.09.2015. RU
2519714 C1, 10.06.2014. RU 2344066 C2,
20.01.2009. CN 105731476 A, 06.07.2016. US
2014011712 A1, 09.01.2014. CN 101384673 A,
11.03.2009.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОФИЛЬНОЙ САПОНитОВОЙ ГЛИНЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению органофильной сапонитовой глины, которая может быть использована как структурообразователь для улучшения тиксотропных свойств буровых растворов на углеводородной основе, как наполнитель полимеров для повышения термостойкости и термостабильности, как добавка для увеличения прочности цементного камня, в качестве адсорбента для очистки сточных вод от анионных красителей и ПАВ. Способ включает

гомогенизацию сапонитового мелкодисперсного глинопорошка с диалкилдиметиламмоний хлоридом, содержащим 78% основного вещества, при перемешивании от 45 до 60 мин и дальнейшее рассеивание на вибрационном грохоте с получением фракции менее 71 мкм. Изобретение позволяет получить глинистый материал, сохраняющий седиментационную устойчивость буровых растворов на углеродной основе. 1 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 33/44 (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 33/44 (2025.01); C09C 1/42 (2025.01); C09C 3/10 (2025.01)

(21)(22) Application: **2024118181, 01.07.2024**

(24) Effective date for property rights:
01.07.2024

Registration date:
31.03.2025

Priority:

(22) Date of filing: **01.07.2024**

(45) Date of publication: **31.03.2025 Bull. № 10**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "SPbGU imperatritsy Ekateriny II", Patentno-
litsenzyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Zubkova Olga Sergeevna (RU),
Toropchina Mariia Andreevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet imperatritsy Ekateriny II» (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING ORGANOPHILIC SAPONITE CLAY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the production of organophilic saponite clay, which can be used as a structure-forming agent to improve the thixotropic properties of hydrocarbon-based drilling fluids, as a polymer filler to increase heat resistance and thermal stability, as an additive for increasing the strength of cement stone, as an adsorbent for purifying waste water from anionic dyes and surfactants. Method involves

homogenising finely dispersed saponite clay powder with dialkyldimethylammonium chloride containing 78% of the main substance, while stirring for 45 to 60 minutes and further dispersion on a vibrating screen to obtain a fraction of less than 71 mcm.

EFFECT: invention enables to obtain clay material preserving sedimentation stability of carbon-based drilling fluids.

1 cl, 1 tbl, 5 ex

C 1
7
4
2
7
3
8
2
R U

R U
2
8
3
7
4
2
7
C 1

Изобретение относится к области получения органомодифицированной глины, которая может быть использована как структурообразователь для улучшения тиксотропных свойств буровых растворов на углеводородной основе, а также может быть использована в производстве мастик и клеев для автомобилей; как наполнитель полимеров для повышения термостойкости и термостабильности, для повышения долговечности потребительских составов, для повышения седиментационной устойчивости различных систем, как высокоэффективная добавка для увеличения прочности цементного камня, в качестве адсорбента для очистки сточных вод от анионных красителей и ПАВ и т.д.

Известен способ получения органоглины (патент РФ № 2380316, опубл. 2010.01.27) сущность способа заключается в том, что обработку природного монтмориллонита ведут при перемешивании водной суспензии природного монтмориллонита с солью, выбранной из ряда: гуанидингидрохлорид, гуанидинкарбонат, гуанидинсульфат, при соотношении компонентов, мас. %: монтмориллонит - 85-90, гуанидинсодержащая соль - 10-15, затем полученную органоглину отделяют, промывают водой и высушивают.

Недостатком данного способа является то, что соли гуанидина входят во 2 класс опасности, по этой причине дозировка солей гуанидина в количестве 10-15 мас. % в производстве органоглины опасно, они токсичны при попадании на кожу и в дыхательные пути могут вызвать кислотный ожог.

Известен способ получения органофильных глин (авторское свидетельство СССР № 477972, опубл. 1975.07.25), глину смешивают с продуктами перегонки нефти, температура которых выше 300°C.

Недостатком данного способа является то, что не все продукты перегонки нефти подходят для данного способа, например нефтяные остаточные продукты, битумы, нефтяные связующие, каменноугольные пеки представляют собой сложную систему, в состав которой входят высококонденсированные карбо- и гетероциклические соединения и продукты их уплотнения. Для них характерна нестабильность химического состава, термическая неустойчивость соединений, входящих в их состав, а также способность разрушения коллоидной структуры при повышении температуры (расслоение и выпадение осадка).

Известен способ получения органофильного порошкообразного бентонита (патент РФ № 2665425, опубл. 2018.08.29) сущность способа заключается в том, что 6 %-ную суспензию бентонита готовят диспергированием бентонита в воде в течение 15 мин. Полученную суспензию активируют добавлением хлорида натрия в количестве, необходимом для получения 1М раствора, и перемешивают в течение еще 15 мин. Суспензию отделяют от грубодисперсных частиц декантацией, обрабатывают 77%-ным раствором дистеарилмитиламмоний хлорида и перемешивают еще 60 мин. Полученный органобентонит центрифугируют в течение 4 мин, двукратно промывают дистиллированной водой и подвергают сушке до постоянной массы при температуре 105-110°C.

Недостатком данного способа является то, что диспергирование бентонита в течение 15 минут приводит к выходу тонкодисперсной фракции и при дальнейшем добавлении хлорида натрия до концентрации 1М в глинистую суспензию приведёт к коагуляции глинистых частиц, что приводит к снижению эффективности процесса модификации глины.

Известен способ получения органомодифицированного монтмориллонита с полифторалкильными группами (патент РФ № 2626414, опубл. 2017.07.27) сущность способа заключается в том, что обработку природного монтмориллонита ведут

полифторированным спиртом при ультразвуковом диспергировании в растворителе при нагревании и частоте ультразвука 40 кГц с последующим отделением модифицированного монтмориллонита, промывкой и сушкой, при этом обработку ведут 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1 в н-гептане при 30°C при следующем соотношении компонентов, мас. ч.: монтмориллонит - 100,0; 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1 - 8,7; н-гептан - 200,0.

Недостатком данного способа является то, что обработка глины ультразвуком в присутствии н-гептана приводит к передиспергации глинистого материала и заполнению поверхности глины углеводородными радикалами C_5H_{11} - и дальнейшая сорбция спита 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1, обладающего повышенной кислотностью, на поверхности щелочного глинистого минерала обусловит его недостаточную гидрофобизацию.

Известен способ получения органофильного бентонита (патент РФ № 2563477, опубл. 2015.09.20) принятый за прототип, который осуществляется, путем гомогенизации при комнатной температуре бентонитового порошка или бентонитовой пасты и 70-85%-ного раствора четвертичной аммониевой соли - диалкилбензилметиламмоний хлорида с алкильными углеводородными радикалами C_{14} - C_{22} в низкомолекулярном спирте (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, и т.д.) при массовом соотношении бентонита и соли 10:4,5-10:6,5, перемешивания в течение 30 мин при температуре 60-80°C, сушке органобентонита и его перемалывании.

Недостатком процесса является то, что в качестве глины берется бентонитовая глина, катионообменная ёмкость которой (64,4 г-экв/100г) ниже, чем у сапонитовой глины, ёмкость которой составляет 93,8 г-экв/100г, что указывает на более высокую способность к взаимодействию между поверхностью глины и модификатором, представленным четвертичной аммониевой солью, а именно диалкилдиметиламмоний хлоридом, содержание которого в использованном реагенте составляет - 75%, остальные 25% - изопропиловый спирт, который характеризуется большим числом углеродных атомов в цепи радикала.

Техническим результатом является получение органофильной сапонитовой глины. Технический результат достигается тем, что в качестве исходного сырья используют сапонитовый мелкодисперсный глинопорошок, гомогенизацию проводят с воскообразной массой четвертичной аммониевой соли, в качестве которой используют диалкилдиметиламмоний хлорид, содержащий 78% основного вещества, при массовом соотношении 10:4, при перемешивании от 45 до 60 мин, затем производят рассев на вибрационном грохоте с размером сит 71 мкм, с получением фракции менее 71 мкм, которую отправляют на фасовку и упаковку, и фракции более 71 мкм, которую отправляют на домол в смесительную установку.

Способ осуществляется следующим образом. Исходное сырьё представляет собой сапонитовый мелкодисперсный глинопорошок, исходным составом масс. %: SiO_2 -52,3; MgO -22,12; Fe_2O_3 -9,9 %; Al_2O_3 - 5,7; CaO - 4,6; прочее - 5,38.

Сапонитовый мелкодисперсный глинопорошок гомогенизируется в смесительной установке при комнатной температуре с воскообразной массой - четвертичной аммониевой солью - диалкилдиметиламмоний хлорида содержащей 78% основного вещества, при массовом соотношении 10:4. Перемешивание ведут от 15 мин до 75 мин, затем производится рассев на вибрационном грохоте с размером сит 71 мкм. Фракция менее 71 мкм отправляется на фасовку и упаковку, фракция более 71 мкм отправляется на домол в смесительную установку.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. 50 г сапонитового мелкодисперсного глинопорошка гомогенизировали с 20 г 78%-ым раствором четвертичной аммониевой соли - диалкилдиметиламмоний хлорида. Реакционная масса перемешивалась 15 мин при комнатной температуре, после чего сухая масса органофильной сапонитовой глины извлекалась из реактора и отправлялась на рассев на вибрационном грохоте.

Результаты тестирования органофильного сапонита в качестве структурообразовательного агента для буровых растворов на углеводородной основе представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты тестирования органофильного сапонита в качестве структурообразовательного агента для буровых растворов на углеводородной основе.

№ Способа	Массовое соотношение, масс.%	Время перемешивания, мин	Краевой угол смачивания, град	Динамическое напряжение сдвига, дПа	Статическое напряжение сдвига, дПа 10 сек/10 мин
1	10:4	15	51,2	24,5	12,8/12,8
2		30	65,3	24,5	13,4/13,4
3		45	85,4	48,0	27,2/27,2
4		60	87,7	48,3	27,2/27,2
5		75	87,3	48,2	27,2/27,2

Пример 2. 50 г сапонитового мелкодисперсного глинопорошка гомогенизировали с 20 г 78%-ым раствором четвертичной аммониевой соли - диалкилдиметиламмоний хлорида. Реакционная масса перемешивалась 30 мин при комнатной температуре, после чего сухая масса органофильной сапонитовой глины извлекалась из реактора и отправлялась на рассев на вибрационном грохоте. Результаты тестирования органофильного сапонита в качестве структурообразовательного агента для буровых растворов на углеводородной основе представлены в таблице 1.

Пример 3. 50 г сапонитового мелкодисперсного глинопорошка гомогенизировали с 20 г 78%-ым раствором четвертичной аммониевой соли - диалкилдиметиламмоний хлорида. Реакционная масса перемешивалась 45 мин при комнатной температуре, после чего сухая масса органофильной сапонитовой глины извлекалась из реактора и отправлялась на рассев на вибрационном грохоте. Результаты тестирования органофильного сапонита в качестве структурообразовательного агента для буровых растворов на углеводородной основе представлены в таблице 1.

Пример 4. 50 г сапонитового мелкодисперсного глинопорошка гомогенизировали с 20 г 78%-ым раствором четвертичной аммониевой соли - диалкилдиметиламмоний хлорида. Реакционная масса перемешивалась 60 мин при комнатной температуре, после чего сухая масса органофильной сапонитовой глины извлекалась из реактора и отправлялась на рассев на вибрационном грохоте. Результаты тестирования органофильного сапонита в качестве структурообразовательного агента для буровых растворов на углеводородной основе представлены в таблице 1.

Пример 5. 50 г сапонитового мелкодисперсного глинопорошка гомогенизировали с 20 г 78%-ым раствором четвертичной аммониевой соли - диалкилдиметиламмоний хлорида. Реакционная масса перемешивалась 75 мин при комнатной температуре, после чего сухая масса органофильной сапонитовой глины извлекалась из реактора и отправлялась на рассев на вибрационном грохоте. Результаты тестирования органофильного сапонита в качестве структурообразовательного агента для буровых растворов на углеводородной основе представлены в таблице 1.

Получение органофильной сапонитовой глины при перемешивании в смесительном устройстве в течении от 15 до 30 мин приводит к неполной гомогенизации поверхности

