

Винахід відноситься до хімічної технології, а саме - до вуглецевополімерних сорбентів та способів їх отримання у вигляді блоків активного вугілля на поліуретановій матриці і може знайти застосування для очищення газів та рідин.

Відомий адсорбуючий матеріал, який містить гідрофобізований силікагель, низькомолекулярний полімер і пороутворювач, одержуваний шляхом нанесення суміші компонентів на неткану основу з наступним сушінням і призначений для очищення газових середовищ від парів органічних речовин [11]. Недоліком цього матеріалу являється низька питома поверхня та високий рівень запиленості, складність складу його компонентів та технологічного оформлення процесу, а також обмеження в застосуванні.

Найбільш близьким до способу отримання сорбційного матеріалу, що заявляється, є спосіб отримання композиційних адсорбентів у вигляді мікрокапсул та блоків силікагелів на полімерній матриці, які одержують шляхом занурення гранул силікагелю, насичених ацетоном або етанолом, або гексаном, або бензолом на сітці в водний розчин поліакриламиду - для одержання капсул, і проливанням водного розчину полімеру через адсорбер з гранулами адсорбенту - для одержання блоків. Після відокремлення розчину полімеру проводять сушіння при 130 - 180°C [2]. Отримані адсорбенти використовують для видалення парів води з газових середовищ. Недоліком даного способу отримання адсорбенту являється складність апаратного оформлення процесу, а також те, що цей спосіб дає можливість отримати адсорбент з обмеженими функціональними можливостями, який може використовуватися тільки для осушування газів.

Найбільш близьким по складу та досягнутим результатам до сорбційного матеріалу, що заявляється, є адсорбуючий матеріал, який отримується нанесенням на нетканий волокнистий матеріал водної дисперсії, що містить поліакриламід, порофор і адсорбент - активне вугілля марки АУ-СКТ-4 або АУ-СКТ-5, або АУ-Сіс, або силікагель марки КСМ з одночасною продувкою матеріалу повітрям при температурі 20 - 160°C до повного видалення води [3]. Недоліком даного адсорбційного матеріалу є його складність по вмісту компонентів (порофор, неткана основа), невисока сорбційна ємність, обмеження у використанні, неможливість надання матеріалу різноманітних геометричних форм. Загальним недоліком адсорбційних матеріалів, що вибрані як прототип, є їхня розчинність у воді, мінеральних кислотах, органічних розчинниках.

Задачею, на вирішення якої направлений винахід, являється створення композиційного сорбційного матеріалу (КСМ) для ефективного очищення газів та рідин з направленими сорбційними та експлуатаційними характеристиками.

Створений розробленим способом КСМ дає можливість отримати технічний результат, що полягає в підвищенні сорбційної ємності за рахунок збільшення питомої поверхні, значному зменшенні запилення, підвищенні механічної міцності та покращенні експлуатаційних характеристик. Крім того, запропонований спосіб дасть можливість отримати вироби різноманітних геометричних форм з мінімальними трудомісткістю та енерговитратами.

Для досягнення вказаного технічного результату в вуглецевополімерному композиційному сорбційному матеріалі, який містить полімерний в'язучий компонент та частинки активного вугілля, відповідно винаходу, як полімерний сполучник використаний лінійний поліуретан, а як активне вугілля - вугілля марки КАУ при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

Вугілля КАУ	93 - 99.8
Поліуретан	0.2 - 7

При цьому розмір гранул вугілля становить 0.5 - 1 мм. Вказаний технічний результат досягається також заявленим способом отримання вуглецевополімерного композиційного сорбційного матеріалу (КСМ) блочного типу. Суть його полягає в тому, що у відомому способі, який передбачає попереднє насичення гранул сорбенту розчинником, змішування сорбенту з розчином полімеру, формування матеріалу і наступне сушіння, згідно з винаходом, як сорбент використовують гранульоване вугілля КАУ, попередньо насичене розчинником, вибраним з групи вода, чотирихлористий вуглець, етил- або бутилацетат, метилен хлористий, а як розчин полімеру використовують водну дисперсію поліуретану концентрацією 5- 25 мас. % або 5 - 30 % розчин поліуретану в диметилформаміді, формування матеріалу здійснюють в формах при навантаженні 0.033 - 0.04 кг/см<sup>2</sup> і сушіння проводять при 50 - 60°C та пониженому тиску. Переважно, сушіння матеріалу проводять під тиском 2 - 10 мм.рт.ст.

Використання згаданого складу композиційного сорбційного матеріалу являється відмінною від прототипу ознакою при всіх модифікаціях матеріалу.

Що стосується запропонованого способу, то, крім нових компонентів вихідної сировини, відмінними від прототипу ознаками у всіх випадках виконання способу являються заявлені концентрації розчинів полімерів, формування матеріалу в формах з прикладанням навантаження до матеріалу певної величини, а також температурний режим сушіння.

В окремих випадках виконання матеріал може відрізнятися розмірами гранул вугілля, а спосіб - різними величинами пониженого тиску при сушінні.

Таким чином, заявлені технічні рішення відповідають критерію винаходу "новизна".

Аналіз відомих складів сорбентів показав, що введені в сорбційний матеріал речовини окремо відомі, наприклад, активне вугілля. Однак їх використання в сполученні з іншими компонентами не надає цим сорбентам таких властивостей, які вони виявляють в заявленому рішенні, а саме, підвищення сорбційної ємності за рахунок збільшення питомої поверхні, значне зменшення запилення, підвищення механічної міцності, покращені експлуатаційні характеристики. Крім того, запропонований спосіб дає можливість отримувати вироби різноманітних геометричних форм з мінімальними трудомісткістю та енерговитратами.

Залежність відрізняючих ознак і одержаного результату з літератури не відома. Це дає можливість зробити висновок про творчий характер рішення, тобто про відповідність заявленого рішення критерію "винахідницький рівень".

Для експериментальної перевірки матеріалу що заявляється і способу його отримання використовувалися поліуретани, одержані взаємодією поліефірів і діізоціанатів з наступним введенням до отриманого форполімеру подовжувачів макроланцюга в середовищі ДМФА або водна поліуретанова дисперсія з використанням подовжувача макроланцюга з іоногенними групами з наступною кватернізацією

третинного атому азоту мінеральними кислотами в водно-органічному середовищі.

Як полієфіри можуть застосовуватися прості полієфіри, наприклад, поліокситетраметиленгліколь ММ 1000 - 2000, поліокситетрапропіленгліколь ММ 1000 - 2000, як діізоціанати - ароматичні і аліфатичні діізоціанати: 4,4'- дифенілметандіізоціанат, 2,4 (2,6) - толуїлен-діізоціанат (суміш ізомерів, 65% (35%)), гексаметилендіізоціанат. Як подовжувачі макроланцюга застосовують 1,4 - бутандіол, дигідразиди ізо-, терефталевої і адипінової кислот. Як іоногенну групу застосовують N - метилдіетаноламін. Кватернізуючий агент - соляна, оцтова кислоти. Як розчинники для попередньої обробки вуглецевого матеріалу з метою блокування його пор можуть бути використані органічні розчинники, наприклад, етил-,[бутилацетат, метилен хлористий, чотирихлористий вуглець у випадку використання розчинів поліуретанів в диметилформаміді, або вода у випадку використання водної поліуретанової дисперсії.

Надання КСМ високих сорбційних характеристик, покращення експлуатаційних характеристик пояснюється характером взаємодії на межі розділу вугілля - поліуретан, що дає можливість створювати КСМ з відносно малим вмістом полімеру і таким чином суттєво не змінювати пористу структуру та хімію поверхні вугілля як сорбційно активної компоненти. Вищезазначений характер взаємодій пояснюється, головним чином, присутністю в ланцюгу поліуретанів великої кількості полярних груп, здатних утворювати зв'язки з активними центрами вуглецевої поверхні, яка має велику валентну ненасиченість. Неоднорідна по густині структура, характерна для гетерополімерів, якими являються поліуретани (щільність доменної області та рихлість міждомених областей) на відміну від гомополімерів (ПАА в прототипі) визначає підвищену газопроникність полімерів, що також проявляється в збільшенні питомої поверхні КСМ.

Суть винаходу пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1. Гранули активного вугілля КАУ оброблюють чотирихлористим вуглецем, відфільтровують та сушать. Підготовлені таким способом гранули КАУ змішують з розчином поліуретану в диметилформаміді (ДМФА) (полієфір - П-1000 (поліокситетраметиленгліколь ММ 1000); діізоціанат - ДФМДІ (4,4-дифенілметандіізоціанат; подовжувач - БД (1,4-бутандіол)) концентрацією 30мас.%. Отриману суспензію поміщають у форму типу "сито" (з попередньо обробленою внутрішньою поверхнею диметилдихлорсиланом). Надлишок розчину полімеру видаляють шляхом прикладання навантаження рівного 0,04кг/см<sup>2</sup>. Сушіння проводять при температурі 50°C та тиску 7мм.рт.ст. Отримано матеріал з вмістом вугілля 95% та полімеру 5% і такими властивостями:  $W_s(C_6H_6)$  - 0.59см<sup>3</sup>/г, S (пит) - 702м<sup>2</sup>/г, запиленість відсутня.

Приклад 2. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що використовують розчин поліуретану в ДМФА (полієфір -П-1000, діізоціанат - ДФМДІ, подовжувач - ВД) концентрацією 15мас.%, і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.037кг/см<sup>2</sup>. Сушіння - при 55°C та тиску 5мм.рт.ст. Склад матеріалу: вугілля - 98%, полімер - 2%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.58см<sup>3</sup>/г, S (пит) = 815м<sup>2</sup>/г, запиленість 0.1%.

Приклад 3. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що використовують розчин поліуретану в ДМФА (полієфір -П-1000, діізоціанат - ДФМДІ, подовжувач - БД) концентрацією 5мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.035кг/см<sup>2</sup>. Сушіння - при 55°C та тиску 2мм.рт.ст. Склад матеріалу: вугілля - 99%, полімер - 1%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.55см<sup>3</sup>/г, S (пит) = 1063 м<sup>2</sup>/г, запиленість 0,15%.

Приклад 4. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що використовують розчин пзліуретану в ДМФА (полієфір -П-1000, діізоціанат - ГМДІ (гексаметилендіізоціанат), подовжувач -ДГІФК (дигідразид ізофталевої кислоти)) концентрацією 25мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.04 кг/см<sup>2</sup>. Сушіння - при 55°C та тиску 9мм.рт.ст. Склад матеріалу: вугілля -93%, полімер - 7%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.53см<sup>3</sup>/г, S(пит) = 437 м<sup>2</sup>/г, запиленість відсутня.

Приклад 5. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що використовують розчин поліуретану в ДМФА (полієфір -П-2000, діізоціанат - ТДІ (толуїлендіізоціанат), подовжувач -ДГТФК (дигідразид терефталевої кислоти)) концентрацією 20мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.037 кг/см<sup>2</sup>. Сушіння - при 60°C та тиску 7мм.рт.ст. Склад матеріалу: вугілля -95%, полімер - 5%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.53 см<sup>3</sup>/г, 5(пит) = 830 м<sup>2</sup>/г, запиленість 0.1%.

Приклад 6. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що використовують розчин поліуретану в ДМФА (полієфір -Л-2000 (поліокситетрапропіленгліколь), діізоціанат - ДФМДІ, подовжувач - ДГІФК) концентрацією 15мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.037кг/см<sup>2</sup>. Сушіння - при 60 °C та тиску 5 мм.рт.ст. Склад матеріалу: вугілля - 97%, полімер - 3%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.55 см<sup>3</sup>/г, S (пит) = 977 м<sup>2</sup>/г, запиленість 0.1%.

Приклад 7. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що використовують розчин поліуретану в ДМФА (полієфір -Л-2000, діізоціанат - ДФМДІ, подовжувач - ДГІФК) концентрацією 10мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.035 см<sup>3</sup>/г. Сушіння - при 55°C та тиску 2мм.рт.ст. Склад матеріалу: вугілля - 99.5%, полімер - 0.5%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.65 см<sup>3</sup>/г, S (пит) = 1088 м<sup>2</sup>/г, запиленість 0.2%.

Приклад 8. Процес проводять аналогічно пр.1, за виключенням того, що вугілля попередньо оброблюють водою, а . як полімер використовують водну дисперсію поліуретану (полієфір -Л-1000, діізоціанат - ТДІ, подовжувач - ДГАК;N-МДА (дигідразид адипінової кислоти; метилдіетаноламін)) концентрацією 24.5мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.037кг/см<sup>2</sup>. Сушіння проводять при 60°C та тиску 7мм.рт.ст. Склад матеріалу - вугілля - 93.5%, полімер - 6.5%. Властивості матеріалу;  $W_s$  = 0.60 см<sup>3</sup>/г, S (пит) = 795 м<sup>2</sup>/г, запиленість 0.1%.

Приклад 9. Процес проводять аналогічно пр.8, за виключенням того, що концентрація розчину поліуретану 15мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.035кг/см<sup>2</sup>. Склад матеріалу: вугілля - 99.5%, полімер - 0.5%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.64см<sup>3</sup>/г, S (пит) = 1080 м<sup>2</sup>/г, запиленість 0.05%.

Приклад 10. Процес проводять аналогічно пр.8, за виключенням того, що концентрація розчину полімеру 5мас.% і надлишок розчину полімеру видаляють під навантаженням 0.035 кг/см<sup>2</sup>. Склад матеріалу: вугілля - 99.8%, полімер - 0.2%. Властивості матеріалу:  $W_s$  = 0.66см<sup>3</sup>/г, S (пит) - 1100 м<sup>2</sup>/г,

запиленість 0.05%.

Отримані КСМ випробували на величину об'єму сорбційних пор по бензолу  $W_s$ , см<sup>3</sup>/г (ексікаторний метод), значення питомої поверхні методом теплової десорбції аргону  $S(\text{пит})$ , м<sup>2</sup>/г, ртутну порометрію (Пор - Сайзер М9200 фірми "Культронікс - Франс"). Рівень запиленості розчину після контакту з КСМ визначали в мас.% по різниці мас фільтрів.

Результати прикладів 1 - 10, які стосуються технології виготовлення, складу та властивостей КСМ, наведені в таблицях 1 та 2.

Перевагою адсорбційних матеріалів, отриманих заявленим способом, по відношенню до прототипу, являються їх високі експлуатаційні характеристики і можливість використання їх для очищення рідинних і газових середовищ, в тому числі й агресивних. Останнє визначається фізико-хімічними характеристиками полімерної компоненти: поліуретан не розчиняється у воді (на відміну від поліакриламід), стійкий до дії розбавлених кислот, вуглеводнів, хлорпохідних, масел, атмосферостійкий, зносостійкий.

Застосування заявленого сорбційного матеріалу відкриває широкі перспективи для вирішення актуальних екологічних проблем: очищення промислових стічних вод, газових викидів, одержання екологічно чистих продуктів харчування і сільськогосподарської продукції, використання при ліквідації наслідків екологічних катастроф як на суші, так і на воді.

Таблиця 1

Технологія виготовлення КСМ

Приклади	Розчинник	Конц. р-ну голімеру, %	Навантаження при формуванні, кг/см <sup>2</sup>	Температура сушіння, °С
1	ДМФА	30	0,04	50
2	ДМФА	15	0.037	55
3	ДМФА	5	0.035	55
4	ДМФА	25	0.04	55
5	ДМФА	20	0.037	60
6	ДМФА	15	0.037	60
7	ДМФА	10	0.035	55
8	Вода	24.5	0.037	60
9	Вода	15	0.035	60
10	Вода	5	0.035	60

Таблиця 2

Склад та властивості КСМ

Приклади	Вміст полімер в КСМД	$W_s$ см <sup>3</sup> /г	$S(\text{пит})$ , м <sup>2</sup> /г	Запиленість, %
Прототип		0.48-0.64	не визнач.	0.3
1	5	0.59	702	відсутня
2	2	0.58	815	0.1
3	1	0.55	1063	0,15
4	7	0.53	437	відсутня
5	5	0.53	830	0.1
6	3	0.55	977	0,1
7	0.5	0.65	1088	0.2
8	6.5	0.60	795	0.1
9	0.5	0.64	1080	0.05
10	0.2	0.66	1100	0.05

Джерела використаної інформації:

1. А.с СРСР N 1673205, кл. В01J 20/10, В01D 39/16, 1989 р.
2. А.с СРСР N 1669537, кл. В01J 20/10, В01D 53/02, 1989 р. (прототип),
3. А.с СРСР N 1583141, кл. В01D 39/16, В01J 20/00, 1988 р. (прототип).