

В. П. Дулеба, З.Я. Гнатів

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної інженерії

### ОЧИЩЕННЯ АКРИЛАМІДУ ВІД ІНГІБІТОРІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИСОКОЯКІСНИХ ФЛОКУЛЯНТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.109>

Поліакриламід та коолігомери на його основі широко застосовуються як флокулюючі агенти для розділення промислових суспензій. Утворення полімерів залежить від вмісту різного роду домішок, які знаходяться в мономері. У статті відображено наукові та практичні відомості про одержання акриламиду сірчанокислотним методом гідратації нітрилу акрилової кислоти у вигляді водного розчину різних концентрацій та більш сучасним гетерогеннокаталітичним методом гідратації акрилонітрилу з використанням як каталізаторів металів зі змінною валентністю. Проаналізовано шляхи забруднення різними домішками акриламиду на стадіях виробництва з метою застосування відповідних методів його очищення. Проведено лабораторні дослідження очищення водного розчину акриламиду від іонів заліза як елементу інгібування передчасного процесу полімеризації.

**Ключові слова:** суспензія, флокулянт, інгібітор, акриламід, поліакриламід.

#### Вступ

Акриламід (АА) широко використовується як сировина для виробництва полімерів і співполімерів різного призначення, а також для синтезу інших мономерів на його основі. Поліакриламід (ПАА) і коолігомери АА використовуються насамперед як флокулюючі агенти для прискорення розділення виробничих суспензій та зменшення втрат з відпрацьованими водами виробництв у гірничій, хімічній, текстильній та інших галузях промисловості.

Органічні флокулянти ефективніші від традиційних неорганічних солей, наприклад сульфату алюмінію чи гідроксиду кальцію. У багатьох випадках 100 кг полімеру може замінити 1000–1500 кг сульфату алюмінію [2]. Тому попит на полімери які синтезуються за допомогою АА постійно зростає.

Перший промисловий метод одержання АА базується на гідратації нітрилу акрилової кислоти (НАК) в присутності сірчаної кислоти і називається сірчанокислотним.

Сірчанокислотний метод має багато недоліків, до яких насамперед необхідно віднести велику витрату сірчаної кислоти, низький вихід аміду (92–93 %), значну кількість побічних продуктів. Збільшення попиту на АА, підвищення вимог до охорони навколишнього середовища

зумовили пошук досконаліших методів виробництва. Останнім часом у промисловості знайшов застосування новий гетерогенно-каталітичний метод виробництва АА, в якому гідратація нітрилу відбувається в присутності металічних каталізаторів. Вже з 1972 р. на фірмі “Міцуї Тоацу” (Японія) запрацювала перша установка для отримання АА потужністю 5 тисяч тон на рік використовуючи мідні каталізatori. Майже одночасно американська фірма “Dow Chemical” створила процес прямого каталітичного синтезу АА на купрум-хромових каталізаторах. Такий процес дає можливість знизити капітальні затрати на 35–45 % і собівартість АА на 25 % [2].

#### Матеріали та методи досліджень

Експериментальне визначення вмісту іонів купруму здійснювали методом колориметричного визначення, який базується на реакції взаємодії іонів двовалентної міді з диетилдитіокарбоматом натрію та утворенням диетилдитіокарбому міді, що має жовто-коричневий колір. В слабких розчинах диетилдитіокарбомат міді утворює колоїдні розчини, для більшої стійкості додавали 0,5%-й розчин желатину. Для усунення негативного впливу заліза і солей твердості води додавали розчин сегнетової солі.

Для приготування розчину калію-натрію виннокислого (сегнетової солі) брали 50 г сегне-

тової солі  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  яку розчиняли в 50 см<sup>3</sup> дистильованої води при кімнатній температурі. До розчину що досліджується додавали 1 см<sup>3</sup> розчину сегнетової солі.

Також, як реактиви використовували  $\text{HCl}$  (1:9), 5 %-й розчин трилону Б, діетилдітіокарбамат натрію 0,1 %, стандартний розчин  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Розчин АА, що відбирали для аналізу, об'ємом від 1 до 10 см<sup>3</sup> залежно від очікуваної кількості міді в пробі, переносили в колбу ємкістю 50 см<sup>3</sup>, додавали 5 см<sup>3</sup> соляної кислоти (1:9), 10 см<sup>3</sup> 0,5 % розчину желатину, 2 см<sup>3</sup> 5 % розчину трилону Б, 5 см<sup>3</sup> 0,1 % розчину діетилдітіокарбаміату натрію, доводили до мітки, фотометрували при довжині хвилі  $\lambda=490$  нм, товщина кювети 5 см. За допомогою калібрувального графіку визначали вміст  $\text{Cu}^{2+}$ , мг в пробі. Концентрацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині розраховували за формулою:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{граф1000Vпроб}}, \\ \text{мг/дм}^3 C_{\text{граф1000Vпроб}}, \\ \text{мг/дм}^3 C_{\text{граф1000Vпроб}}, \text{ мг/дм}^3.$$

#### Результати досліджень та їх обговорення

Акриламід, за кислотно-основними властивостями є нейтральною речовиною, тому що лужні властивості аміаку послаблені в ньому заміщенням атому водню кислотним залишком. Отже, його амінна група гірше утворює онійовий катіон порівняно з амінами. Разом з тим водень амінної групи легше ніж в аміаку чи амінах заміщається металами. АА містить подвійний зв'язок, який може вступати у різні хімічні реакції.

Проте найважливішою реакцією, яка відбувається за участю подвійного зв'язку є реакція полімеризації. Полімеризацію АА, який синтезують сірчанокислотою або гетерогенно-каталітичною гідратацією, проводять переважно у водному розчині за низьких концентрацій мономеру (6–8 %) Ініціювання здійснюють оксидативно-відновною системою на основі персульфату калію та гідросульфіту натрію [1–2]. Останнім часом у промисловості почали застосовувати суспензійний метод полімеризації у середовищі органічних розчинників, а мономерною фазою є концентрований (40–60 %) водний розчин АА. Аналіз результатів синтезу АА методом гідратації НАК показує, що швидкість реакції залежить як від температури, так і від співвідношення реагентів. Так само ці параметри впливають на вихід основного та побічних продуктів, яким є АА і бісульфат амонію. Як видно реакція з

утворенням амідів починається за температури 333 К. Під час незначного підвищення температури швидкість реакції різко зростає. При досягненні температури 383 К НАК прореагує вже через 30 хв, а при 363–373 К для повного вступання нітрилу в реакцію необхідно 45–60 хв. Найвищий вихід АА 97% досягається при 363–373 К і часу реакції 30 хв. Під час подальшого підвищення температури вихід амідів починає зменшуватись. Збільшення співвідношення кислота: НАК прискорює гідратацію нітрилу. Головним побічним продуктом є акрилова кислота, яка утворюється внаслідок омилення АА, доказом чого служить наявність в реакційній масі бісульфату амонію. Експериментально встановлено що при мольному співвідношенні НАК : вода : сірчана кислота рівному 1:(1–1.3):(1–1.3) і температурі 368–378 К утворюється не більше 4 % акрилової кислоти. Омилення АА до акрилової кислоти не вважається негативним явищем, а навіть корисним, якщо амід не виділяти у вигляді кристалічного продукту, а використовувати для полімеризації у водному розчині разом з кислотою. У даному випадку утворюється співполімер амідів з акриловою кислотою, який є ефективнішим флокулюючим агентом, ніж гомополімер АА. Для збільшення виходу чистого кристалічного амідів кількість акрилової кислоти та інших побічних продуктів у реакційній масі повинна бути мінімальною. Акрилова кислота не утворюється, якщо під час гідратації брати надлишок НАК по відношенню до води. Синтез АА за допомогою НАК весь час удосконалюються. Головним методом гідратації нітрилу в промисловості є гетерогенно-каталітичний, де використовуються мідні або мідновмісні каталізатори. Останнім часом проводять дослідження для впровадження біотехнологічних методів синтезу[3].

Під час проведення гідратації може відбуватися полімеризація НАК або АА. Тому в реакційну суміш необхідно вводити інгібітори. Ефективними інгібіторами при сірчанокислотній гідратації проявили себе сполуки металів змінної валентності (в основному сполуки міді або заліза). У реакційну суміш додають переважно солі металів. Недоліком застосування іонів металів змінної валентності є те, що вони при виділенні амідів з реакційної маси переходять у водний розчин АА, або в кристалічний продукт і перешкоджають його полімеризації. Тому перед полімеризацією АА необхідно очищати від названих інгібіторів.

Залежно від того, який каталізатор застосовується під час гідратації, методи виділення АА з реакційної маси значною мірою відрізняються. При сірчаноокислотному методі гідратації необхідно нейтралізувати сульфат АА. Нейтралізацію здійснюють за температури нижче 323 К для уникнення гідролізу АА до акрилової кислоти. А також запобігти його полімеризації. Для нейтралізації реакційної маси використовують гідроксиди лужних і лужноземельних металів, або їх карбонати, аміак та амоній карбонат. Переважно нейтралізацію проводять гідроксидом кальцію або аміаком. При застосуванні гідроксиду кальцію утворюється нерозчинний сульфат кальцію, який легко можна відфільтрувати і промити водою від АА, що зменшує втрати аміду. Недоліком методу є те, що неможливо одержати концентрований розчин аміду, а його виділення в кристалічному стані вимагає значних енергетичних затрат для випаровування великої кількості води. Сульфати натрію, калію, амонію, які утворюються при нейтралізації реакційної маси гідроксидами і карбонатами цих металів, чи аміаком мають дуже низьку розчинність в концентрованих водних розчинах аміду.

Після охолодження фільтрату АА викристалізовується, фільтрується і сушиться. При цьому одержують чистий продукт з незначними домішками солей. Для зменшення розчинності неорганічних солей, які утворюються при нейтралізації, додають органічні розчинники: метанол, ізопропіловий спирт, бензол та інші.

При гідратації НАК на металічних каталізаторах реакційна маса містить АА, воду непрореагований нітрил. Отже для виділення аміду необхідно спочатку відфільтрувати реакційну масу від каталізатора і відігнати непрореагований нітрил. Таким чином одержують переважно 40–60 % розчин АА, який необхідно очищати від іонів металів змінної валентності і надають безпосередньо на полімеризацію або на відгонку води і кристалізацію аміду.

При сірчаноокислотному методі гідратації НАК та виділенні готового продукту можливо одержати 6–10 %-й водний розчин аміду. Крім АА у водному розчині знаходиться також невелика кількість акрилату кальцію. При гідратації за даною схемою утворюється приблизно 4 % акрилової кислоти від утвореного аміду[4].

Поліакриламід і коолігомери АА використовуються переважно як флокулюючі агенти.

При збільшенні молекулярної маси полімеру зростає його флокулююча здатність і зменшується витрата полімеру при застосуванні. Різні домішки, що знаходяться в НАК або продукти їх перетворення можуть перейти в одержаний АА і під час полімеризації знизити молекулярну масу поліакриламиду. Отже, нітрил перед проведенням гідратації необхідно очистити від шкідливих речовин. Деякі домішки можуть мати протилежні властивості і сприяти передчасній полімеризації аміду під час його синтезу, зберігання і транспортування. До таких речовин належить оксазол, що міститься в нітрилі в кількості 100–300 ч/млн. Після катіонітного очищення вміст оксазолу не повинен перевищувати 25 ч/млн.

Під час гідратації можлива полімеризація як вихідних речовин, так і продуктів реакції, і насамперед АА. Додавання інгібіторів у реакційне середовище не рекомендується щоб у подальшому уникнути очищення водних розчинів аміду перед його полімеризацією. Але є відомості про те що введення інгібіторів в реакційне середовище при гідратації НАК дає позитивні результати [4]. До таких інгібіторів відносять купферон, нітрософенол, триалкіламіни. Вибір інгібіторів обумовлений тим, що вони дуже ефективні при проведенні гідратації і мало впливають на полімеризацію АА при застосуванні ініціюючої системи або легко втрачають інгібітуючі свої властивості у середовищі з заданим рН. Купферон і нітрософенол є ефективними інгібіторами у нейтральному і кислому середовищах, але не перешкоджають нормальній полімеризації в лужному середовищі. Триалкіламіни інгібітують полімеризацію при рН =6–8, але втрачають таку можливість у кислих та лужних середовищах.

При сірчаноокислотній гідратації метали змінної валентності (залізо, мідь) впливають як інгібітори полімеризації АА можуть бути не тільки метали змінної валентності, що попадають у реакційну масу з каталізатора, але також і різні домішки, які знаходяться у реагентах і продукти, утворені під час реакції. Залежно від названих факторів пропонують різноманітні методи очищення водного розчину АА від цих домішок.

Найважливішим з методів очищення необхідно вважати метод застосування іонообмінних смол [5–13]. Перед пропусканням водного розчину аміду через іонообмінну смолу, крізь нього при температурі 343 К барботують повітря для

переведення одновалентного купруму у двовалентний. При полімеризації очищеного таким чином АА одержано полімер з дуже великою молекулярною масою – 10 млн. Іони купруму чи іншого металу затримуються переважно у

верхній частині колони. Далі через шар катіоніту рухається вже очищений розчин АА. Тому звільнений від іонів мономер може самовільно полімеризуватися у нижній частині колони.

Таблиця 1

Очищення водного розчину АА від іонів  $\text{Cu}^{2+}$  фосфатами

№ п/п	Назва доданої речовини	Співвідношення сіль : $\text{Cu}^{2+}$ , м*екв.	Кількість іонів $\text{Cu}^{2+}$ , мг/л	
			До очистки	Після очистки
1	Гідрофосфат натрію	1:1	190	1
		3:1		2
		5:1		2
2	Дигідрофосфат натрію	1:1	190	2
		3:1		2
		5:1		2
3	Фосфат натрію	1:1	190	185
		3:1		160
		5:1		142

Очищення від іонів металів змінної валентності можна здійснювати за допомогою переведення їх у водонерозчинні сполуки та фільтруванням. Так при застосуванні фосфату натрію у співвідношеннях до іонів купруму : 1:1, 3:1, 3:1 при початковому вмісті іонів  $\text{Cu}^{2+}$  190 мг/л вдалося досягнути зниження концентрації всього до 142 мг/л, а при використанні гідрофосфату натрію вдалося досягнути зниження вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  1 мг/л при співвідношенні реагентів гідрофосфат натрію : іони купруму 1:1. Після очищення розчину АА дигідрофосфатом натрію його співвідношення до  $\text{Cu}^{2+}$  не впливало на залишковий вміст іонів купруму (2 мг/л). При застосуванні трилону Б для знешкодження інгібітуючих властивостей металів змінної валентності можна одержати полімер з молекулярною масою  $(1.7-4.0) \cdot 10^6$  [14]. Для очищення водного розчину АА від багатьох домішок використовують активоване вугілля.

## Висновки

Отже, найефективнішими методами очищення водного розчину АКА від іонів міді є профільтрування розчину крізь катіоніт, або осадження іонів у вигляді фосфатів. Використання гідрофосфат натрію у співвідношенні сіль :  $\text{Cu}^{2+}$ , м\*екв вдалося досягнути залишкової концентрації іонів купруму 1 мг/л. При звязуванні іонів купруму у комплекс за допомогою трилону-Б отримано полімер з нижчою в'язкістю та молекулярною масою.

Зберігання і перевезення 20–70%-х водних розчинів АА, які не мають інгібіторів, відбувається в цистернах, виготовлених з полімерних матеріалів, або з полімерним покриттям. Такими полімерами є фенол формальдегідні смоли, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид. При цьому амід передчасно не полімеризується

## References

1. Norbert M. B. (1970). *Acrylamide and related amides. in Vinyl diene monomers*. Vol 1, (E/C/ Leonard, ed.), New Yor, Wiley-Interscience.
2. Mokrivskiy T. M., Mihaylishin I. O. (1987) *Intensifikatsiya protsessa i tehnologiya geterogenno-kataliticheskoy gidratatsii akrilonitrila*. (Dep. v UkrNIINTI-1987-1667-Uk87-97p.)
3. Tokano T., Sato Y. (1979) JPS54129190A (Yapan) *Oderzhannya akrilamidu gidratatsieyu akrilonitrilu*.
4. Proffit A. C. (1962) US Pat. № US3022279A. *Process for making hydrolized polyacrylamide*.
5. Guzman P., Ortiz Angel I., Irabien A. (1986). Purification of industrial acrylamide by ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (3), 771–776.
6. Saitoh J., Fujii K., Nakagawa T., Honda T., Mitsuishi T., Itoh H. (1980). *Patent No. US4302600A, Process for the purification of an aqueous acrylamide solution*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
7. Asano S., Shizuka K., Mikami J., Hirakawa K., Matsumura M. (1977). *Patent No. US4108893A, Purification of an aqueous solution of acrylamide* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

8. Asano S., Hirakawa K., Matsumura M., Mikami J., Sei K. (1976). *Patent No. JPS5291818A, Purification of aqueous solutions of acrylamide*, Tokyo, Japan Patent Office
9. Singh, V., Pandey, S., Singh, S. K., & Sanghi, R. (2009). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly(acrylamide) modified guar gum–silica nanocomposites. *Separation and Purification Technology*, 67(3), 251–261. doi:10.1016/j.seppur.2009.02.023
10. Krul, L. P., Nareiko, E. I., Matusevich, Y. I., Yakimtova, L. B., Matusevich, V., & Seeber, W. (2000). Water super absorbents based on copolymers of acrylamide with sodium acrylate. *Polymer Bulletin*, 45(2), 159–165. doi:10.1007/pl00006832
11. Mittal, H., Jindal, R., Kaith, B. S., Maity, A., & Ray, S. S. (2015). Flocculation and adsorption properties of biodegradable gum-ghatti-grafted poly(acrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 115, 617–628. doi:10.1016/j.carbpol.2014.09.026
12. Huang, S.-Y., Lipp, D. W., & Farinato, R. S. (2001). *Acrylamide Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. doi:10.1002/0471440264.pst004
13. Pedreschi, F., Mariotti, M. S., & Granby, K. (2013). Current issues in dietary acrylamide: formation, mitigation and risk assessment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(1), 9–20. doi:10.1002/jsfa.6349
14. Lewandowska, K. (2006). Comparative studies of rheological properties of polyacrylamide and partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(4), 2235–2241. doi:10.1002/app.25247

**V. P. Duleba, Z. Ya. Hnativ**

Lviv Polytechnic National University,  
Department of Chemical Engineering

#### **PURIFICATION OF ACRYLAMIDE FROM POLYMERIZATION INHIBITORS IN THE MANUFACTURE OF HIGH QUALITY FLOCCULANTS BASED ON POLYACRYLAMIDE**

**Polyacrylamide and its copolymers are widely used as flocculating agents for the separation of industrial suspensions. The formation of high molecular weight polymers depends on the content of various impurities present in the monomer. The article presents the scientific and practical information on the production of acrylamide by sulfuric acid method of hydration of nitrile acrylic acid in the form of an aqueous solution of different concentrations and a more modern heterogeneously catalytic method of hydration of acrylonitrile using as catalysts with variable valence. Ways to get different impurities in the stages of production of acrylamide with the purpose of applying appropriate methods for its purification. Laboratory studies of the purification of an aqueous solution of acrylamide from iron ions were carried out as an element of inhibition of the premature polymerization process.**

**Key words:** suspension, flocculant, inhibitor, acrylamide, polyacrylamide.