



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71726 (13) A

(51) 7 C08F220/06, C08F220/44

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГІДРОЛІЗОВАНОГО ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛУ

1

2

(21) 2003109418

(22) 20.10.2003

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. № 12, 2004 р.

(72) Семеній Валерій Якович, Коряков Володимир  
Борисович, Висоцький Юрій Олексійович

(73) Семеній Валерій Якович

(57) 1. Спосіб отримання гідролізованого поліакрилонітрилу (гіпану) гідролізом поліакрилонітрилу лугом при нагріванні, який відрізняється тим, що реагенти використовують при їх масовому співвід-

ношенні 2 : (0,9-1,1), причому концентрація лугу в реакційній масі складає не більше 40 г/л, додають хлористий натрій і тринатрійфосфат в кількості 0,5-1,0 % відносно реакційної маси, при цьому температуру реакційної суміші підтримують 95-97°C, після зниження концентрації лугу до 20 г/л повторюють процес завантаження реагентів при вказаних вище умовах і співвідношенні.

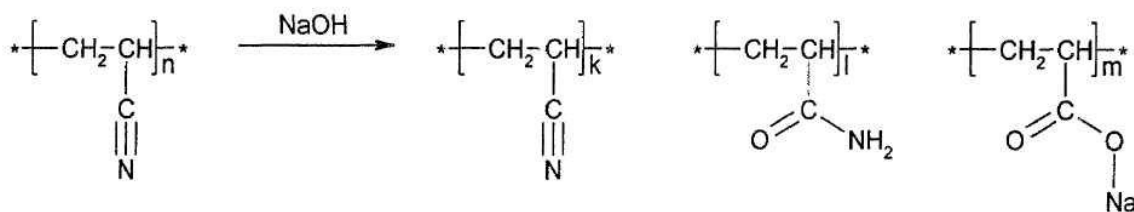
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як сировину поліакрилонітрилу використовують відходи поліакрилонітрильних волокон.

Винахід відноситься до галузі хімії полімерних матеріалів, стосується способу одержання гідролізованого поліакрилонітрилу (гіпану) і може бути використаний в технології буріння і т. д.

Гіпан широко використовується в нафтогазодобувній промисловості як понижувач водовіддачі

бурильних розчинів, як флокулянт в гірничорудній промисловості та гідрометалургії, як штучний структуроутворювач ґрунтів в процесах очистки води та стічних вод.

Всі методи отримання гіпану ґрунтуються на реакції гідролізу поліакрилонітрилу:

де:  $k=(0,01-0,1)n$ ,  $l=(0,1-0,5)n$ ,  $m=(0,2-0,8)n$ .

Відомий спосіб отримання гіпану гідролізом поліакрилонітрилу еквімолярною кількістю лугу при 96-100°C і співвідношенні поліакрилонітрил : луг 5,64:4. При цьому досягається повнота гідролізу 70-75%. При цьому отримують гіпан у відповідності з МРТУ 6-01-166-67 як 10% в'язку коричневу рідину, сухий залишок в % не менше 10. В'язкість 1% водного розчину 10-2 мПа.с. Водовіддача обробленого цим гіпаном глиняного розчину 7-9 см<sup>3</sup>/30хв. Молекулярна маса 5-7х10<sup>4</sup>. (К.Ф. Паус, "Буровые промышленные жидкости" - М. "Недра", 1967, с. 103; А.К. Запольский, А.А. Ба-

ран, "Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды" - Л. "Химия", 1987, с. 126).

Прототипом заявляемого винаходу є спосіб отримання гіпану шляхом неповного гідролізу поліакрилонітрилу лугом в м'яких умовах при температурі 90-95°C та співвідношенні поліакрилонітрилу і лугу 2,5:1.

Отриманий цим способом гіпан - коричнева рідина з в'язкістю 1% водного розчину 10-12 мПа.с, сухий залишок в % до 10. Водовіддача глинистого розчину 17±1 см<sup>3</sup>/30хв. (У.Д. Мамаджанов, М.К. Туранов, "Бурение", №9, 1964; К.Ф. Паус и др., Доклады и тезисы 1-ой научной конференции по геохимии. Издательство Университета дружбы

(13) A

(11) 71726

(19) UA

народов, 1965; Я.А. Рязанов, Справочник по буровым растворам. М. "Недра", 1979, с. 82).

Недоліком прототипу є низькі споживчі якості гіпану. Масова доля сухого залишку до 10%, низька в'язкість 1% водного розчину (10-12мПа.с). Підвищена водовіддача.

Це є наслідком нестабільності ведення процесу гідролізу. При загрузці на реакцію всієї кількості луку і поліакрилонітрилу спочатку проходить підвищена деструкція макромолекул поліакрилонітрилу із-за підвищеної концентрації луку. Молекули гіпану неоднорідні по молекулярній масі.

Завданням способу одержання гіпану є вдосконалення його шляхом зміни режиму ведення гідролізу, використання відходів поліакрилонітрилу і допоміжних реагентів. Як наслідок - підвищують споживчі якості гіпану: 25% сухого залишку,

в'язкість 1% водного розчину 15-20мПа.с, знижена водовіддача глинистих бурових розчинів, оброблених цим гіпаном.

Поставлене завдання досягається тим, що гідроліз поліакрилонітрилу ведуть лугом при їх масовому співвідношенні 2:(0,9-1,1), причому концентрацію луку підтримують не більше як 40г/л, з добавкою солей хлористого натрію і тринатрій фосфату в кількості 0,5-1,0% для зниження в'язкості реакційної суміші. Процес ведуть при температурі 95-97°C. При зниженні концентрації луку до 20г/л повторюють загрузку реагентів у вказаному вище співвідношенні.

Порівняльні аналізи гіпану, отриманого з однієї і тієї ж сировини за прототипом і заявляємим способом приведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Назва показників	Прототип	Заявляємий спосіб
Характеристики продукту		
Густина, г/см <sup>3</sup> при 20°C	1,063	1,165
Масова доля сухого залишку, %	9,7	27,2
Показники якості		
Динамічна в'язкість 1% водного розчину гіпану, мПа.с	12	20
Показник фільтрації глинистого розчину, обробленого гіпаном (10% бентоніту + 20% NaCl + 2% гіпану), см <sup>3</sup> /30хв.	17±1	8±1

Зразки гіпану, одержані нами за прототипом і за заявляємим способом досліджені в Інституті колоїдної хімії і хімії води (ІКХХВ) ПАН України за показниками фільтрації глинистого розчину (показник водовіддачі) на 3-х зразках глинистих розчинів:

1. 10% бентоніту + 20% NaCl;
2. 10% палигорскіту + 20% NaCl;
3. 10% природної суміші палигорскіту-бентоніту + 20% NaCl.

Результати цих досліджень показали, що зразки суспензій, оброблені планом за заявленим способом, мають в 1,5-2 рази менший показник водовіддачі і значно вищу статичну напругу зсуву досліджуваного бурового розчину. Добавки в гіпані NaCl і Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> зменшують загущення прісних бурових розчинів, так як сильні електроліти зменшують гідратну оболонку макромолекул гіпану.

Зроблено висновок, що гіпан, отриманий за заявляємим способом, може бути використаним для захисту гідротехнічних споруд від попадання промислових стоків в ґрунтові води і забруднення навколишнього середовища.

Для підтвердження переваг споживчих якостей гіпану, одержаного за заявляємим способом, були проведені порівняльні дослідження по використанню гіпану як флокулянта для згущення рудних пульп. Пробу пульпи взяли у відділенні подрібнення збагачувальної фабрики (верхній злив спірального класифікатора,  $r=1,15$ ,  $T:Ж=1:3,8$ ). Флокулянти вводили в пульпу в вигляді 0,5% водного розчину (по сухому залишку), у всіх випадках кількість флокулянта складала 10г по сухому залишку на 1т твердого продукту. Показники згущення визначали за галузевою експериментальною методикою: перші 10 хвилин вимірювали залежність висоти пласта освітленої частини від часу, через 1 годину вимірювали густину згущеного продукту.

Результати досліджень приведені на кресленні і в табл. 2.

Таблиця 2.

Показники згущення проб пульпи

№	Показник	10 г/т Гіпан (2) за прототипом	10 г/т Гіпан (1) за заявою
1	Серед. швидкість осадження, мм/хв.	18,4	20,3
2	Густина згущеної пульпи, г/см <sup>3</sup>	1,55	1,62

Як видно з креслення і табл. 2, пульпа, оброблена гіпаном за заявляємим способом, осідає швидше і є більш густою.

Таким чином, заявляємий спосіб отримання гіпану має ряд переваг: дає можливість підвищити концентрацію діючої речовини до 25%; гіпан за заявляємим способом має підвищену в'язкість 1% водного розчину 15-20мПа.с, зменшує водовіддачу глинистих розчинів до 8±1см<sup>3</sup>/30хв. За даним способом використовуються відходи поліакрилонітрилу - відходи стрижки поліакрилонітрильних волокон.

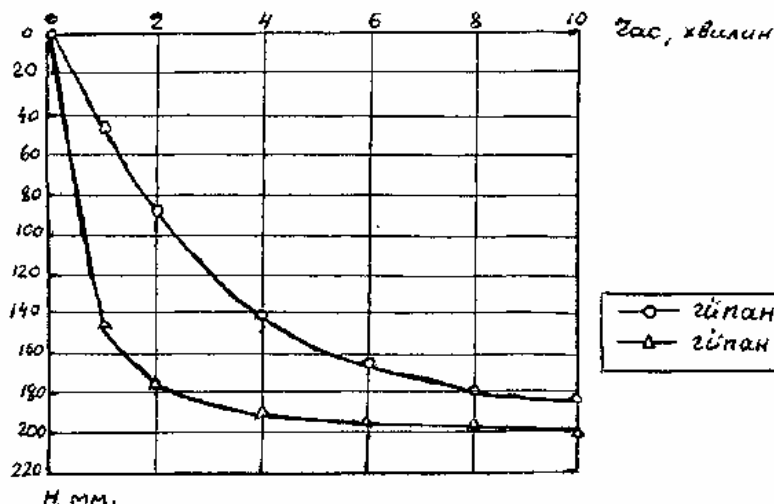
Вказані переваги споживчих якостей гіпану дозволяють значно розширити галузі його використання.

Приклад . Синтез гідролізованого поліакрилонітрилу (гіпану).

В  $2,8\text{ м}^3$  реактор з механічним перемішуванням загрузають  $1,4\text{ м}^3$  води,  $20\text{ кг}$  хлористого натрію,  $20\text{ кг}$  тринатрійфосфату і  $0,2\text{ м}^3$  розчину  $\text{NaOH}$  концентрації  $400\text{ г/л}$ . Реакційну суміш підігрівують через парову рубашку до температури  $95-97^\circ\text{C}$  і при перемішуванні додають  $160\text{ кг}$  стрижки поліакрилонітрильного волокна. Через  $2,5-3\text{ год.}$  концентрація їдкого натрію знижується до  $20\text{ г/л}$ . Після цього в реакційну суміш додають  $0,1\text{ м}^3$   $400\text{ г/л}$  роз-

чину їдкого натрію і  $80\text{ кг}$  поліакрилонітрильних відходів.

Такі операції повторюють і всього вводять в реакцію  $480\text{ кг}$  стрижки поліакрилонітрильних волокон і  $0,6\text{ м}^3$  водного розчину їдкого натрію. По закінченні гідролізу реакційну масу охолоджують, відбирають проби для аналізу і зливають в металічні бочки. Одержують  $2,4\text{ м}^3$  гіпану. Питома вага продукту  $1,165\text{ г/см}^3$ . Масова доля сухого залишку, %  $27,2$ . Динамічна в'язкість  $1\%$  водного розчину  $20\text{ мПа.с.}$



Згущуваність пульпи обробленої флокулянтами :

- (1) Гіпан, одержаний за заявляемим способом;
- (2) Гіпан, одержаний за способом - прототипом.