

6. Kopilevich V. A. Preparation and Thermal Transformations of a Hydrous Cadmium Diphosphate Ammine Complex / V. A. Kopilevich, I. D. Zhilyak, L. V. Voitenko // *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41, № 12. – P. 1313–1317.
7. Патент на винахід № 76207 С2, України, С01В 25/37. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію та спосіб його одержання / В. А. Копілевич, І. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко (Україна); заявл. 13.04.04; опубл. 17.07.06, Бюл. № 7.
8. Селиванова Г. А. Условия осаждения и некоторые свойства пирофосфата кадмия / Г. А. Селиванова, Н. Т. Кудрявцев // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 1972. – Т. 15, № 9. – С. 1303–1307.
9. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
10. Комплексные соединения в аналитической химии (Теория и практика применения) / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: Мир, 1975. – 499 с.
11. ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. Удобрения минеральные. Методы анализа. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 75 с.
12. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al<sub>3</sub>Ti / M. V. Karpets, Yu. V. Milman, O. M. Varabash [et al.] // *Intermetallics*. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
13. Щехтман В. Ш. Введение в рентгеновскую кристаллографию / В. Ш. Щехтман, Р. А. Диланян. – Черноголовка: Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
14. Копілевич В. А. Синтез і термічні превращення гідратованого аміачного дифосфату міді(ІІ) / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, І. Д. Жилияк // *Журнал неорганічної хімії*. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1769–1775.
15. Копілевич В. А. Гідратований аміачний дифосфат цинка, виділений з водно-аміачних розчинів, і його термічні властивості / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, І. Д. Жилияк // *Журнал прикладної хімії*. – 2005. – Т. 78, Вип. 7. – С. 1060–1064.
16. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под ред. В. В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
17. Calvo C. Crystal Structure of Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / C. Calvo, P. K. L. Au // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1969. – Vol. 47, № 18. – P. 3409–3416.

*Поступило до редакції 01.02.2009 р.*

**М. П. Бондаренко**  
**Донбаський державний технічний університет**  
**м. Алчевськ, Луганської області.**

**УДК 661.8...753**

## **ДОСЛІДИ В СИНТЕЗІ СТЕАРАТІВ**

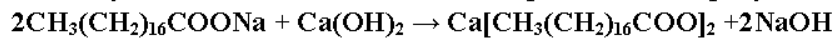
Мила жирних кислот на основі Са, Mg, Al та Zn знаходять широке застосування як пластифікатори та термостабілізатори пластмас, важливі компоненти в парфумерній та фармацевтичній промисловості, або ж як вихідні речовини у виробництві миючих засобів. Крім того, значна гідрофобність стеаратів використовується в композиції їх з леткими вуглеводними для розпилю та надання водонепроникності дереву, паперу, тканині, шкірі та навіть цегляній кладці. Класичний спосіб синтезу таких сполук полягає в лужному омиленні жирних кислот, а далі реакцією обмінного розкладу в присутності водних розчинів лугів відповідних металів, або їх солей одержують відповідні стеарати [1,2].

Проте, технологічні схеми синтезу цих продуктів характеризуються рядом труднощів, а саме нестійкістю та відсутністю сталості в перебігу йонообмінних реакцій, несподіваним скипанням в липку нерозчинну в воді масу, коливанням показників якості та кількості одержаного продукту.

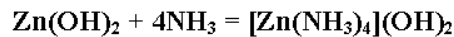
Метою даної роботи було вивчення особливостей процесу одержання стеаратів, з'ясування факторів впливу на перебіг небажаних конкуруючих процесів та розробка ефективної технології синтезу цільових продуктів.

Виробництво стеаратів в останній час базується на більш перспективному одержанню їх на основі доступних, з порівняно низькою ціною, рідких мил. Дослідження показали, що зміна лужності середовища в процесі обмінного розкладу рідких мил є одним з визначальних технологічних складових проведення даного процесу. Безпосередня обробка в звичайних умовах натрієвих солей синтетичних жирних кислот (СЖК), наприклад гідроксидом кальцію, практично не дозволяє досягти кількісного перетворення. Виявлено, що проходження процесу в часі зумовлює підвищення лужності реакційної маси, уповільнюючи тим самим швидкість реакції аж до її повної зупинки при рН 12.5-13.0.

Незначне зниження концентрації гідроксид-йону, наприклад, лише розведенням реакційної маси водою показало принципову можливість більш високої конверсії вихідних продуктів.



Подібним чином ведуть себе гідроксиди та солі магнію. Промислова практика синтезу стеаратів алюмінію передбачає застосування лише подвійних солей: калійного  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  або амонійного  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  галунів. Використання солей цинку для синтезу відповідних стеаратів певним чином є проблематичним, внаслідок гідролізу цих солей та утворення малорозчинного гідроксиду. Тому в процесі обмінної реакції частіше застосовують комплекси, одержані розчиненням гідроксиду цинку в аміаку:



Утворена комплексна основа за ступенем дисоціації наближається до лугів, що також зумовлює зростання лужності реакційної маси. Тобто синтез кожного зі стеаратів практично завжди супроводжується збільшенням концентрації гідроксид-йонів. Імовірним поясненням цього може бути різна сила витраченого та утвореного луку (див. рівняння одержання стеарату). Важкорозчинний, двоосновний луг – гідроксид кальцію дисоціює ступінчато, а ступінь дисоціації його значно менший, ніж утвореного гідроксиду натрію. Вочевидь, у зв'язку з цим і спостерігається, що через деякий час з початку реакції синтезу стеаратів водневий показник маси зростає і досягає рН 12.5-13.0. Встановлюється хімічна рівновага, яка зміщує реакцію в бік вихідних речовин. Звичайно, малорозчинний стеарат, продовжуючи утворюватись, збільшує швидкість прямої реакції, але практика показує, що в процесі взаємодії цьому чиниться достатній супротив.

Знайдено, що оптимальний водневий показник маси в процесі обмінного розкладу, який забезпечує високу швидкість та повноту проходження реакції, знаходиться в інтервалі значень рН 8.5-10.0. Тому, для підтримання в синтезі стеаратів сталого значення рН було запропоновано вводити в реакційну масу підкислюючі реагенти. Найбільш прийнятним з них виявилась оцтова кислота, що є найбільш доступною та легко утилізується.

У синтезі стеаратів Ca та Mg практично доцільною виявилась обробка натрієвих солей жирних кислот ацетатами цих металів. Зміна лужності маси в процесі реакції при цьому є незначною. Встановлено, що додавання до емульсії рідкого мила, рН якого 8.0-8.5, розрахункової кількості, наприклад, ацетату кальцію є стабілізуючим фактором процесу, а лужність маси при цьому самостійно підтримується в заданих межах.

Синтез стеаратів Al та Zn також потребує незначного, але постійного підвищення концентрації  $\text{H}^+$ -йонів. Використання оцтової кислоти або її солей має позитивний вплив на якісні показники одержаних стеаратів. Значно, порівняно з солями інших кислот, знижується електрична провідність водної витяжки цільового продукту (важливий показник стандарту), очевидно, внаслідок великого розміру аніону кислотного залишку та його підвищеної гідратації, що посилює йон-дипольну взаємодію.

Істотним недоліком у виробництві стеаратів виявилась несподівана, в деяких випадках, здатність стеарату в процесі сушки, а іноді й сухого, в присутності вологи і тепла, зазнавати часткового гідролізу. В цих випадках утворюється так зване "кисле мило" – липка нерозчинна у воді маса, зростає показник кислотного числа (числа омилення) продукту. Вочевидь, в одержаному стеараті накопичуються продукти гідролізу – вільні жирні кислоти, або їх похідні, і за звичайних умов повторне омилення цього продукту провести не вдається [3].

Аналіз можливих причин таких відхилень в синтезі стеаратів показав, що характер деяких зразків кінцевого продукту суттєво не залежить від методів його одержання. Відмінність якісних показників одержаного продукту зумовлена різноманітністю фракцій СЖК у різних зразках вихідних рідких мил. Проведені дослідження в комплексі з аналітичним контролем фракційного складу вихідних

натрієвих солей СЖК показали, що найвищу стійкість до гідролізу виявляють стеарати на основі СЖК з більш як 50%-ю часткою фракцій  $C_{14}$  та  $C_{16}$ , а частка фракцій  $C_{18}$  та  $C_{20}$  повинна бути відносно меншою. Натрієві солі відповідних СЖК при цьому повинні мати кислотне число більш ніж 200 одиниць мгКОН/г. Тільки такі вимоги до вихідної сировини є передумовою безпроблемного одержання кінцевих продуктів (див. табл. 1).

Таблиця 1

Залежність стійкості стеаратів до гідролізу від складу СЖК

№	Кислотне число, мгКОН/г	Фракційний склад СЖК, %				Температура початку гідролізу, °С
		$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$	$C_{20}$	
1	186	0.51	10.5	82	6.1	65
2	187	1.91	16	78	2.7	70
3	190	6.24	4	66	0.9	73
4	218	8.20	34.5	50	-	84
5	220	12.00	43.1	47.5	-	>100

Одержання стеаратів на основі СЖК з більшим вмістом фракцій  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  дозволило встановити, що саме такі стеарати піддаються гідролізу навіть на кінцевих стадіях процесу – фільтрації, сушки, зберігання, транспортування. Нами з'ясовано, що характер середовища і в цих випадках має вплив на здатність продукту до гідролізу. Тому, на заключному етапі синтезу, необхідно знижувати водневий показник реакційної маси, що збільшує стійкість до гідролізу цільового продукту. Практично цього досягають звичайним довантаженням у масу лужного реагенту – суспензії або сухого гідроксиду кальцію до рН 11.0-12.0. Одержаний таким чином продукт має підвищену стійкість до гідролізу, навіть за умов недостатньо високої якості вихідної речовини. Лише при одержанні стеаратів Са, надлишкова присутності в масі сторонніх сполук кальцію, є небажаною. В технічних умовах на «Стеарат кальцію» передбачений контроль масової частки йонів кальцію, що не повинна перевищувати 6.8%. Знизити цей показник вдається додатковим промиванням продукту конденсатом або теплою питною водою.

Досліди проводили на установці обмінного розкладу з інтенсивним перемішуванням маси в статичному режимі за методикою [4]. Зразки розплавів рідких мил розчиняли водою при 55-60°C у співвідношенні 1:10, а потім додавали до маси розрахункову кількість луку, галуна чи солі, катіони яких відповідають одержаному стеарату. Контроль кислотності середовища проводили за допомогою лабораторного рН-метра. Слід зазначити, що температурний режим процесу обмежений з одного боку (40°C і менше) утворенням неоднорідної емульсії рідкого мила, що є наслідком неповного проходження процесу, а з іншого – (70°C і більше) можливістю ініціювання процесу гідролізу цільового продукту. Підтримання в реакторі температури 55-60°C забезпечує проходження процесу практично за 5-10 хв. (за наявності в масі розрахункової кількості компонентів), та виключає можливість розкладу стеаратів. Розрахунок мольного співвідношення та концентрацій вихідних компонентів у реакційній масі є необхідною умовою їх кількісної витрати в процесі реакції. Мінеральні солі чи відповідні луки, як більш дешеві, бажано завантажувати з незначним надлишком.

Завершення процесу одержання стеаратів визначається різким спадом мильної піни та повним відділенням утвореного стеарату. Водний шар реакційної маси стає прозорим і легко відокремлюється від гідрофобного продукту. Якщо ж у кінці витримки водний шар залишається мутним, а це вказує на присутність залишку мильної емульсії, необхідно довантажити до маси розчин відповідного реагенту. Далі продукт піддають фільтрації та сушці. Контроль стеаратів проводять згідно відповідних технічних вимог.

Отже, вивчення особливостей процесу утворення стеаратів Са, Mg, Al та Zn дозволило з'ясувати, що контроль та зміна лужності в процесі реакції є визначальною технологічною складовою синтезу. Стійкість до гідролізу стеаратів зумовлена ступенем їх лужності на заключних стадіях процесу, але, в більшості, все ж залежить від фракційного складу вихідних СЖК.

## РЕЗЮМЕ

Представлені результати експериментів з одержання стеаратів Са, Mg, Al та Zn, розглянуті умови обмінного розкладу рідких мил та фактори впливу на якісні показники одержаних продуктів, запропоновані технологічні прийоми, що запобігають проходженню небажаних побічних процесів.

## РЕЗЮМЕ

Представлены результаты экспериментов по получению стеаратов Ca, Mg, Al и Zn, рассмотрены условия обменного разложения жидких мыл, факторы влияющие на качественные показатели получаемых продуктов, предложены технологические приёмы предотвращающие протекание нежелательных процессов.

## SUMMARY

The results of the experiments on stearates of Ca, Mg, Al and Zn synthesis are submitted. The conditions of exchange decomposition of liquid soaps, the factors effected on qualitative characteristics of obtained products are considered, the technological solutions that prevent undesired process are proposed.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. США 2793132 Devis Gerald, опубл. РЖХим., 1959, №20, 72824
2. Пат. США 3244735 Rene-Charles Santt, опубл. РЖХим., 1968, № 2 П 250
3. Бондаренко М. П. Дослідження в галузі отримання стеарату Ca / М. П. Бондаренко, І. Д. Козірод // Розвиток наукових досліджень 2006 : тез. доп. міжнар. наук.-практ. конф. – Полтава, 2006. – Т. 5. – С. 65, 66.
4. Практикум по физической химии / Под ред. В. В. Буданова. – К.: Высшая школа, 1986. – С. 225–227.

*Поступило до редакції 04.06.2009 р.*

*В. І. Бойко, Я. Д. Король, Ю. А. Шафорост  
Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького*

УДК 631.82

## УТИЛІЗАЦІЯ ЗАБРУДНЕНИХ МАТОЧНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА КАПРОЛАКТАМУ НА ВАТ «АЗОТ»

У зв'язку зі зростаючою конкуренцією на світовому ринку добрив гостро постають питання зниження собівартості продукції при поліпшенні її якості, які можуть бути вирішені впровадженням на підприємствах локальних технічних заходів, що широко використовуються у виробничій практиці [1].

Підприємства промисловості з виробництва мінеральних добрив, зокрема ВАТ «Азот», мають в своєму розпорядженні значні кількості неутилізованих нітрогеновмісних відходів, які можуть бути використані як компонентні добавки до добрив, що виробляються. Такого роду пошуки та розробки з утилізації та використання відходів, у зв'язку зі зростаючими вимогами до охорони навколишнього середовища, набувають особливої актуальності [2].

Суперфосфат, що виробляється на ВАТ «Азот» шляхом обробки фосфориту сульфатною кислотою, містить до 19%  $P_2O_5$  у вигляді  $Ca(H_2PO_4)_2$  і до 10%  $H_3PO_4$ . Наявність в суперфосфаті кислоти погіршує його фізико-механічні властивості, перш за все збільшує гігроскопічність. Для зниження кислотності суперфосфат тривалий час витримують у сховищі з періодичним процесом «перелопачування» маси. Для прискорення процесу зниження кислотності продукту на суперфосфатних заводах проводять нейтралізацію основної частини вільної кислоти вапном, доломітом або аміачною водою. В останньому випадку отримують амонізований суперфосфат, що містить біля 2% азоту у вигляді моноамонійфосфату. Збільшити масову частку азоту в суперфосфатному добриві можна шляхом введення амонійних солей [1].

В цехах ВАТ «Азот» з виробництва капролактаму накопичилась значна кількість відходів – забруднених маточних розчинів, що містять приблизно до 40% амоній сульфату. На сьогодні на підприємстві не вирішено проблему утилізації зазначених відходів.

В зв'язку з цим, надзвичайно важливим є вивчення можливостей здійснення в промислових умовах процесу одержання суперфосфату із застосуванням модифікуючих добавок – амоній сульфату, що міститься в значних кількостях в забруднених маточних розчинах виробництва капролактаму на ВАТ «Азот» та аміачної води.