

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ИНСТИТУТ УДОБРЕНИИ

---

На правах рукописи

ТАГАЕВА Фатима Фазыловна

РАЗРАБОТКА МАЛОТОКСИЧНЫХ ДЕФОЛИАНТОВ  
НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА НАТРИЯ,  
КАРБАМИДА И ТРИНАТРИЙФОСФАТА

05.17.01 — Технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Q. 13669

Ташкент — 1993

Работа выполнена в Институте удобрений АН Республики Узбекистан и Самаркандском сельскохозяйственном институте имени Ф. Ходжаева.

#### НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент  
АН Республики Узбекистан **С. Тухтаев**,  
кандидат химических наук **Х. Кучаров**.

#### ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор АН Республики Кыргызс-  
тан **К. С. Сулайманкулов**,  
кандидат химических наук **Д. П. Угай**.

Ведущая организация — кафедра ТНВ Ташкентского химико-технологического института

Защита состоится 30 сентября 1993 года в 10.00 часов на заседании специализированного Совета Д 015.60.21 при Институте Удобрений АН Республики Узбекистан.

Адрес: 700047, г. Ташкент, ГСП, ул. Ахунбабаева, 18 телефон 33-39-50.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке АН Республики Узбекистан (г. Ташкент, ул. Муминова, 13).

Автореферат разослан « 26 » *сентября* 1993 года.

Ученый секретарь  
специализированного совета



**Р. Г. ОСИЧКИНА.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В решении задач по подъему производства хлопка ведущее место занимает механизация и химизация хлопководства. Первостепенной задачей технического прогресса в хлопководстве является механизированная уборка урожая, которая невозможна без агротехнических приемов, таких как искусственное предуборочное удаление листьев — дефолиация.

Современные дефолианты должны быть дешевыми, эффективными, малотоксичными для человека и окружающей среды, мягкодействующими на растения и обеспечивать 80-90% опадения листьев за одну обработку.

Одним из наиболее доступных дефолиантов хлоратной группы является хлорат натрия, который отличается "жестким" действием на хлопчатник, вызывая ожог листьев и верхних молодых корешков, что приводит к засорению хлопка-волокна и ухудшает его качества. Поэтому снижение "жесткости" действия хлората натрия и разработка на его основе эффективного малотоксичного дефолианта является одной из актуальных задач хлопководства.

В этом аспекте определенный интерес представляет разработка физико-химических основ в технологии получения дефолиантов на основе хлората натрия и наиболее доступного азотного удобрения — карбамида и тринатрийфосфата, наличие которых в составе дефолианта значительно усиливает действие основного препарата, одновременно снижая нормы расхода и жесткость его действия.

Цель и задачи исследования. Целью работы является физико-химическое обоснование и разработка технологии получения малотоксичных эффективных дефолиантов хлопчатника на основе хлората натрия, карбамида и тринатрийфосфата.

В соответствии с этим были запланированы и изучены следующие вопросы:

- исследовать взаимную растворимость хлората натрия и карбамида в водной среде при 50 и 70°C;
- исследовать растворимость и плавкость в системах из карбамида, сурфурета, хлората натрия, тринатрийфосфата и воды в широком температурном интервале;
- комплексом методов физико-химического анализа идентифици-

ровать и охарактеризовать физико-химические свойства образующихся в системах соединений;

- исследовать кинетику удаления влаги и разложения карбамида в присутствии хлората натрия и тринатрийфосфата в зависимости от содержания влаги;

- определить оптимальные технологические параметры и разработать технологию получения дефолиантов на основе хлората натрия, карбамида и тринатрийфосфата;

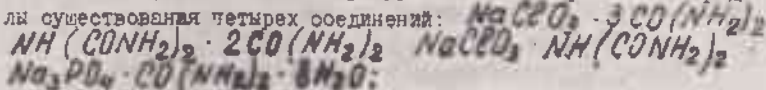
- изучить физико-химические свойства полученных дефолиантов;

- дать оценку агрохимической и экономической эффективности полученных дефолиантов.

Методика исследования. Исследование гетерогенных равновесий физико-химических систем проводили визуально-политермическим и изотермическими методами. При количественном химическом анализе жидких и твердых фаз были использованы общеизвестные методы аналитической химии. Идентификацию твердых фаз проводили методами физико-химического анализа.

Рентгенофазовый анализ исследуемых соединений осуществляли на дифрактометре Дрон-3, а термогравиметрический - на дериватографе системы Паулик-Эрдей. ИК-спектры исходных компонентов и выделенных соединений регистрировали на спектрофотометре ИР -20.

Научная новизна. Впервые получены сведения о растворимости, плавкости и характере твердых фаз в системах: хлорат натрия - мочевины-вода, хлорат натрия-мочевина-биурет, хлорат натрия-двенадцативодный тринатрийфосфат-мочевина, тринатрийфосфат - 26,9% хлорат натрия + 73,1% мочевины - вода, тринатрийфосфат-трикарбамиде хлорат натрия-вода. Построены их изотермические (50°С, 70°С) и политермические диаграммы растворимости. Установлено образование температурные и концентрационные пределы существования четырех соединений:



из них два последних выделены впервые, которые идентифицированы методами химического, термогравиметрического, колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Получены сведения по кинетике удаления влаги и образования аммиака в растворе карбамида в присутствии хлората натрия и тринатрийфосфата. Изученный процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка. Выяснена целесообразность получения дефолиантов отдувкой раствора исходных компонентов с содержанием 6,0-12,0% влаги. В течение 80-100 минут при 105-115°C, при котором разложение карбамида с образованием аммиака и бисульфата минимально.

Практическая ценность работы. На основе изучения систем и проведенных технологических исследований установлены оптимальные условия получения дефолианта "Сихат" на основе карбамида с хлоратом натрия и "Сихат", содержащего тринатрийфосфат. Разработана технология их производства, технические условия на готовый продукт и технологический регламент получения. Выявлены оптимальные условия очистки сточных вод и газовых выбросов при производстве дефолианта "Сихат". Технология производства дефолианта "Сихат" испытана на Ферганском п/о "Азот" на опытно-промышленной установке и на период 1990-1992 гг. выработано 9480 тонн дефолианта. Оставлены исходные данные в объеме ВСН 07-86, которые приняты проектирующей организацией - Чирчикским филиалом ГИАП для разработки ТЭО и ТЭР по обоснованию производства дефолианта "Сихат" на Ферганском п/о "Азот".

Технология получения дефолианта "Сихат" с добавкой тринатрийфосфата проверена на опытной установке Института удобрений АН РУз. при Чирчикском п/о "Электрохимпром" и выработан в 1991 году 0,15 тонн опытной партии дефолианта.

Агрохимические испытания предложенных дефолиантов на хлопчатнике показали высокую дефолирующую активность и жесткость действия их на растения. Степень опадения листьев составляла 80,9-87,1%. При этом за счет мягкого действия на растения предложенных дефолиантов урожайность хлопчатника повышается на 2,3-2,6 ц/га относительно стандартного хлоратмагниевого дефолианта.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на: научно-технической конференции "Аналитика-90" (Ташкент, 1990); I съезде физиологов растений Узбекистана (Ташкент, 1991);

УШ совещания по физико-химическому анализу (Саратов, 1991);  
XV конференции по технологии неорганических веществ (Казань,  
1991); III Межрегиональной научно-практической конференции моло-  
дых ученых (Бишкек, 1992); I конференция молодых ученых и спе-  
циалистов, посвященной 50-летию АН Республики Узбекистан "Угит-93"  
(Ташкент, 1993); Межреспубликанской научно-технической конферен-  
ции "Интенсификация процессов химической и пищевой технологии"  
"Процессы-93" (Ташкент, 1993).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 науч-  
ных работ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 171 стра-  
нице машинописного текста, включает 31 рисунок, 32 таблиц и  
8 страниц приложения.

Работа состоит из введения, литературного обзора, пяти глав  
экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы,  
включающей 139 наименований.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследование систем, включающих мочевину, хлорат натрия,  
слурет, воду

Для характеристики поведения хлорат натрия в мочевины при  
их совместном (хлорат натрия-мочевина-вода) присутствия изотерми-  
ческим методом изучена их растворимость в системе при 50° и  
70°C. Равновесие в системе устанавливалось при непрерывном  
перемешивании и термостатировании через 2,0 и 1,5 суток соот-  
ветственно при 50° и 70°C.

Кривая ликвидуса каждой диаграммы растворимости characterизу-  
ется наличием трех ветвей, соответствующих кристаллизации исход-  
ных компонентов  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и соединения состава  $\text{NaClO}_3 \cdot$   
 $3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Последнее кристаллизуется в области систе-  
мы более богатой мочевиной, то есть в пределах 27,48-58,41 и  
40,78-66,16%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при 50° и 70°C. Прямолнейные лучи, ис-  
ходящие от линии ликвидуса соединения, пересекаются в точке,  
расположенной на безводной стороне концентрационного треуголь-  
ника  $\text{NaClO}_3$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . (Рис.1).

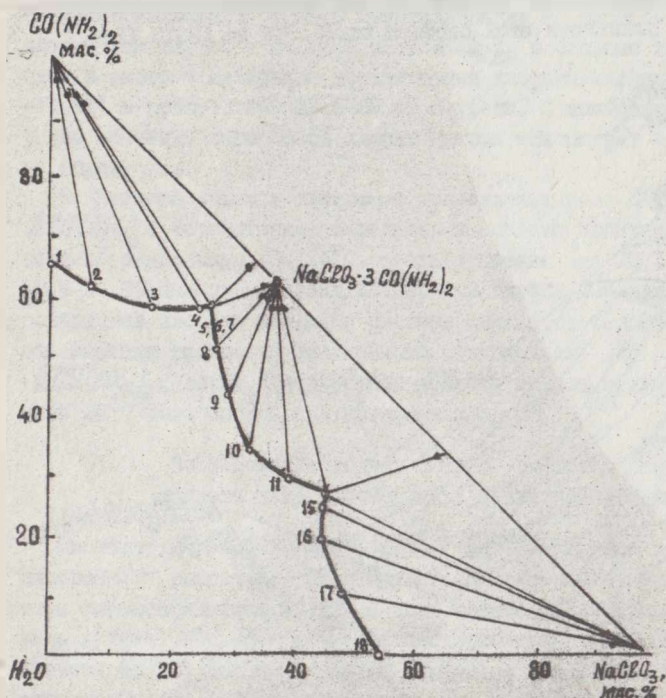


Рис. I. Диаграмма растворимости системы хлорат натрия- мочеви́на- вода при 50°C

Это свидетельствует о том, что данное соединение не содержит кристаллизационную воду.

Лучи соединения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , связывающие полюс комплекса с началом координат, пересекает ветвь его кристаллизации. Это указывает на конгруэнтную растворимость трикарбамидохлорат натрия в воде при 50 и 70°C, без разложения. Сопоставление данных изотерм показывает, что с ростом температуры в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ , качественный состав кристаллизующихся фаз не меняется, а наблюдается расширение ветви кристаллизации соединения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Плавокость в системе хлорат натрия-мочевина-биурет изучена с

помощью семи внутренних сечений. На основе данных по плавкости бинарных систем и внутренних сечений построена полдтермическая диаграмма плавкости этой системы от 64,0°C до 180°C (Рис.2).

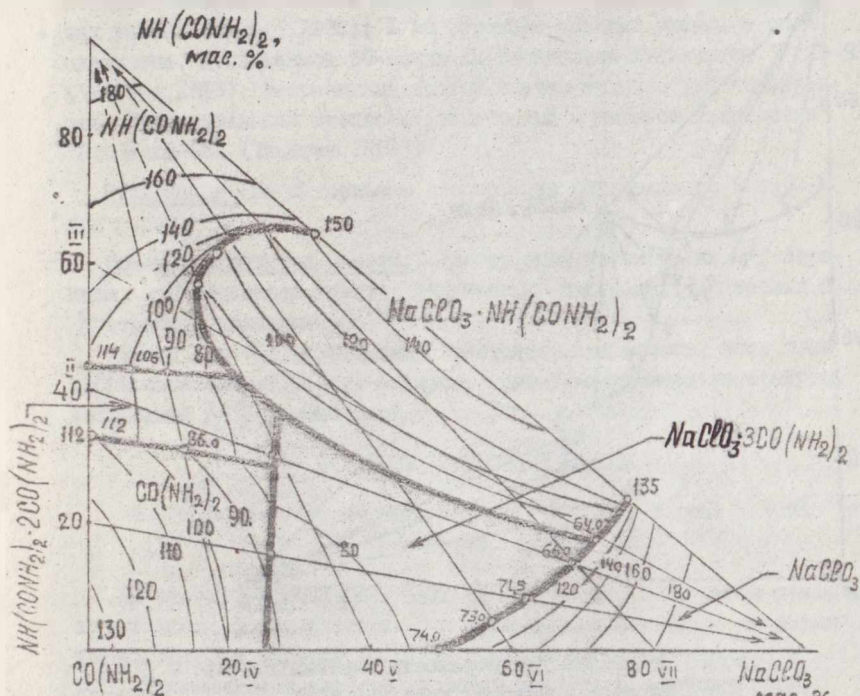


Рис.2. Диаграмма плавкости системы хлорат натрия- мочевины- биурет

Диаграмма состояния системы характеризуется наличием поверхности ликвидуса мочевины, хлората натрия, биурета и соединений составов:  $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ ;  $NaClO_3 \cdot NH(CO(NH_2)_2)$ ;  $NH(CO(NH_2)_2) \cdot 2CO(NH_2)_2$ , для которых определены температуры и концентрационные пределы существования. Установлены четыре узловые точки системы, отвечающие совместной кристаллизации трех твердых фаз.

Соединение  $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$  в системе существует в интервале температур 64,0-91,0°C, кристаллизуется соответственно при 25,2-71,5 и 12,1-37,2%-ных концентрациях хлората натрия и мочевины в присутствии до 37,6% биурета, который занимает отно-

сительно небольшую область кристаллизации на диаграмме. Хлорат натрия монобурет -  $NaClO_3 \cdot NH(CO(NH_2)_2)_2$  в системе кристаллизуется в широком интервале концентрации хлората натрия (15,4-77,2%) в присутствии 22,6-68,4% бурета. С повышением концентрации мочевины выше 38,5% хлорат натрия монобурет в системе не образуется.

Наименьший объем в диаграмме принадлежит полю  $NH(CO(NH_2)_2)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ . Образование последнего в системе происходит в интервале температур 68-114°C, соответственно при 37,2-66,8 и 29,8-42,8%-ных содержаниях мочевины и бурета. С увеличением содержания хлората натрия в системе снижается температура кристаллизации расплава, насыщенного соединением  $NH(CO(NH_2)_2)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ , когда концентрация хлората натрия превышает 25,2% ниже 68°C поле соединения исчезает.

Исследование водных систем, состоящих из хлората натрия, мочевины и тринатрийфосфата

Система  $NaClO_3 - Na_3PO_4 \cdot 12H_2O - CO(NH_2)_2$  изучена восемью внутренними разрезами. Политермическая диаграмма плавкости системы характеризуется наличием поля кристаллизации мочевины, хлората натрия, восьми и двенадцативодного тринатрийфосфата и соединений  $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ ,  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$ . Указание поля сходятся в две тройные точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесного расплава (табл. I).

Таблица I

Двойные и тройные узловые точки системы хлорат натрия-двенадцативодный тринатрийфосфат-мочевина

Состав жидкой фазы, мас. %			Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	$NaClO_3$	$CO(NH_2)_2$		
12,4	28,5	59,1	55,2	$CO(NH_2)_2 + Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O + NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
5,5	55,8	38,7	65,2	$NaClO_3 + NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 + Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$
-	54,4	45,6	74,0	$NaClO_3 + NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
-	24,8	75,2	91,0	$CO(NH_2)_2 + NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
26,4	-	73,6	100,0	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O + Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$
16,1	-	83,9	101,2	$CO(NH_2)_2 + Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$

Растворимость в системе тринатрийфосфат -  $[26,9\% \text{NaClO}_3 + 73,1\% \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  -  $\text{H}_2\text{O}$  изучена с помощью восьми внутренних разрезов. На основе полученных данных построена политермическая диаграмма растворимости этой системы от температуры полного заморзания до  $70^\circ\text{C}$ , на которой разграничены поля кристаллизации льда, мочевины, восьми- и двенадцативодного тринатрийфосфата и соединений  $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ;  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

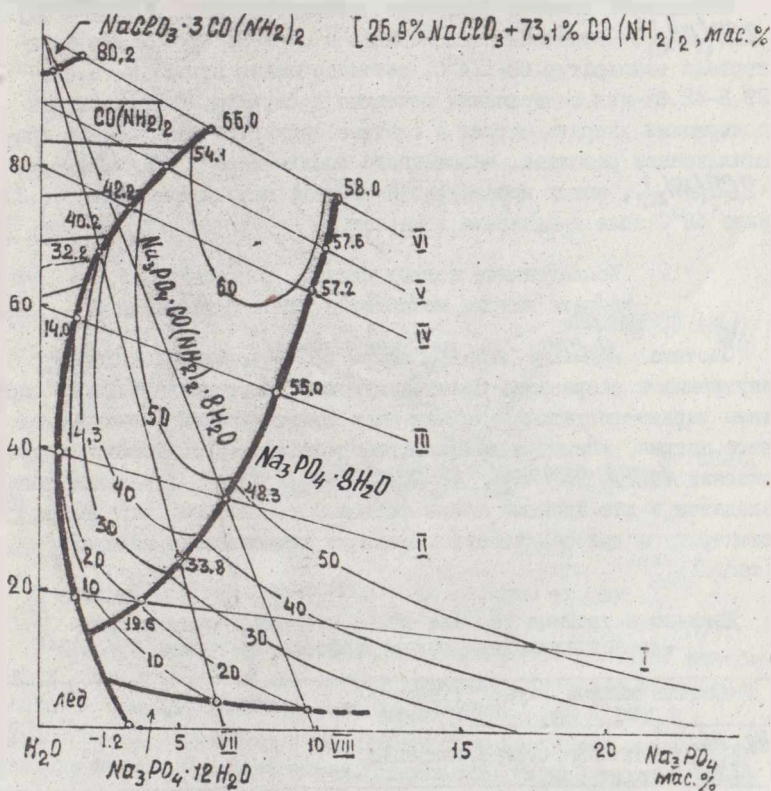


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы тринатрийфосфат-  
(26,9% хлорат натрия + 73,1% мочевины) - вода

Определены две тройные узловые точки системы.

Анализ диаграммы растворимости показывает, что соединившие  $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  существует при высоких концентрациях

(93,6-96,6%) хлората натрия и мочевины при содержании в системе до 1,5% тринатрийфосфата в интервале температур 76,4-80,2°C.

Образование  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  в системе начинается при -14,3°C с 0,4%-ным содержанием тринатрийфосфата, где соединение совместно кристаллизуется со льдом и мочевиной. В интервале температур -14,3 +66,0°C и 0,4-0,6-ной концентрации тринатрийфосфата оно может совместно кристаллизоваться с мочевиной, а при -4,4 +58,0°C и 1,5-10,4% содержания  $Na_3PO_4$  - с восьмиводным тринатрийфосфатом. Минимальной концентрацией (26,9%  $Na_2CO_3$  + 73,1%  $CO(NH_2)_2$ ), вызывающей образование  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  в системе является 14,4%.

Таким образом, в изученной системе в качестве новых фаз имеет место образование  $Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$  и соединений  $Na_2CO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$ , что указывает на идентичность выделенных фаз с соединениями, обнаруженными в системе  $Na_2CO_3 - Na_3PO_4 - 12H_2O - CO(NH_2)_2$ .

Растворимость в системе тринатрийфосфат-трикарбамидохлорат натрия-вода изучена семью внутренними разрезами от температуры 18,3 до 80°C. На политермической диаграмме разграничены поля кристаллизации льда, мочевины, двенадцати- и восьмиводного тринатрийфосфата и соединений  $Na_2CO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  и  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$ , для которых определены температурные и концентрационные пределы существования. Поля сходятся в четырех узловых точках, совместной кристаллизации трех различных твердых фаз (табл.2).

Согласно диаграмме растворимости изученной системы соединение  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  инконгруэнтно растворяется в воде, образование его в системе происходит в интервале температур -18,3 +57,0°C. Минимальная концентрация тринатрийфосфата и трикарбамидохлоратнатрия, вызывающие образование соединения в системе, соответственно составляет 0,2 и 22,7%. Наибольший объем в диаграмме занимает поле кристаллизации восьмиводного тринатрийфосфата, затем соединения  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$ , а поле кристаллизации мочевины очень незначительно.

Таким образом, в изученных системах имеет место образование 4 соединений, которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы химическим и физико-химическим методами анализа.

Таблица 2

Тройные узловые точки системы тригидрофосфат -  
трикарбамидохлоратнатрия - вода

Состав жидкой фазы, мас. %			Темпера-	Твердая фаза
			тура	
$Na_3PO_4$	$NaClO_2 \cdot 3CO(NH_2)_2$		кристалли-	
			зации, °C	
1,3	9,6	89,1	-3,2	Лед + $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$ + $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$
0,7	22,7	76,6	-7,2	Лед + $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$ + $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$
0,2	18,3	81,5	-16,3	Лед + $CO(NH_2)_2 + Na_3PO_4 \cdot$ $CO(NH_2)_2 + 8H_2O$
1,0	73,2	25,8	26,8	$CO(NH_2)_2 + Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ $+ NaClO_2 \cdot 3CO(NH_2)_2$

Дифрактограммы выделенных соединений характеризуются индивидуальным набором межплоскостных расстояний, интенсивностей и углов отражения. Следовательно, полученные соединения имеют свои, присущие им кристаллические решетки.

Изучением ИК-спектров выделенных соединений в области частот 4000-400  $cm^{-1}$  установлены места координации молекул в них. В ИК-спектре  $NaClO_2 \cdot 3CO(NH_2)_2$  наблюдается понижение частот  $\nu(CN)$  и  $\beta(NH_2)$  колебаний на 10-20  $cm^{-1}$ , по сравнению со спектром тетрагональной мочевины.

Положение полосы  $\nu(CO)$  и  $\nu(CO_2)$  мало меняется. Кроме того, в спектре этого соединения полосы поглощения  $NH_2$ -группы в области частот 3500-3200  $cm^{-1}$  размыты по сравнению со спектром тетрагональной мочевины, что свидетельствует о не эквивалентности связей аминогрупп в одной молекуле мочевины. Полученные данные указывают, что  $NaClO_2 \cdot 3CO(NH_2)_2$  имеет строение, когда  $NH_2$ -группа мочевины связаны с анионом соли водородными связями, кислород  $CO$ -группы не участвует в специфическом взаимодействии с хлоратом натрия, но образует водородные связи со второй  $NH_2$ -группой молекулы мочевины.

По данным ИК-спектров  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  наблюдается снижение частот колебания  $\beta(NH_2)$  в  $\nu_{as}(CN)$  на 10-23  $cm^{-1}$  по

сравнению со спектром чистой мочевины. Полосы поглощения в области частот  $3470-3370 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями  $\nu(\text{NH}_2)$ , широкие, размытые, чем свободной молекулы мочевины. Это, по-видимому, связано с участием аминогруппы мочевины в образовании новых водородных связей, а также наложением полос поглощения, вызванных  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  кристаллизационной воды. Частоты колебаний, наблюдаемые при  $1685 \text{ см}^{-1}$  отнесены к полосе поглощения  $\nu(\text{CO})$ , а  $1082 \text{ см}^{-1}$  валентным антисимметричным колебаниям фосфат аниона. Последние в спектре соединения незначительно смещены в низкочастотную область (на  $5-7 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со спектром чистого  $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Полученные данные показывают, что в рассматриваемом соединении связь между мочевиной и тринатрийфосфатом осуществляется через водородную связь за счет кислорода аниона  $\text{PO}_4^{-3}$  и аминогруппы мочевины.

В ИК-спектре  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$  появляются полосы поглощения, характерные для трансконфигурации биурета. Этот же вывод подтверждает и общий вид спектра, так как вследствие понижения симметрии молекулы в нем появляются больше полос. Полоса поглощения валентных колебаний связей  $\text{N}-\text{H}$  в спектре соединения происходит расщепление на высокочастотную и низкочастотную компоненты, что указывает на участие  $\text{NH}$ -группы в образовании новых водородных связей. К валентным асимметричным колебаниям связей  $\text{NH}$  отнесены полосы  $3450$  и  $3410 \text{ см}^{-1}$ , а частоты  $3345$  и  $3260 \text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными симметричными колебаниями этих связей. Спектры в этой области менее интенсивны, чем в свободной молекуле биурета.

Нарушение внутримолекулярных водородных связей через  $\text{NH}_2$ -группы несколько смещает соответствующие частоты. Полосы поглощения в области частот  $1705 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям, связанной  $\nu(\text{CO})$ -группы в спектре нового соединения проявляется в виде плеч при  $1695 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы при  $1430 \text{ см}^{-1}$ , характерной  $\nu(\text{CN})$ -группе несколько ослабляется в спектре соединения и проявляется в области частот  $1420 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1632 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная деформационными колебаниями  $\delta(\text{NH})$ -группы, смещается в низкочастотную область и наблюдается при  $1600 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре нового соединения асимметричным валентным колеба-

ниям  $\nu_{as}(CO_2)$  отнесены полосы поглощения, наблюдаемые при 960, 947  $cm^{-1}$ , которые смещены в низкочастотную область на 8-10  $cm^{-1}$  по сравнению со свободной молекулой хлората натрия.

Таким образом, смещение  $\nu_{as}(CO_2)$ ,  $\nu(CO)$ ,  $\nu(CN)$ ,  $\delta(NH)$ , снижение и изменение интенсивностей полос валентных колебаний  $\nu_s(NH)$ ,  $\nu_{as}(NH)$  свидетельствует о том, что координация в соединении  $Na_2CO_3 \cdot NH(COONH_2)$  происходит через водородную связь за счет аниона соли и водородов амидной группы биурета.

По данным термического анализа на кривой нагревания трикарбамидохлорат натрия наблюдаются эффект плавления при 86°C и экзотермический эффект разложения соединения в продуктов его распада при 280°C ( $\Pi = 68,1\%$ ) (Рис.4).

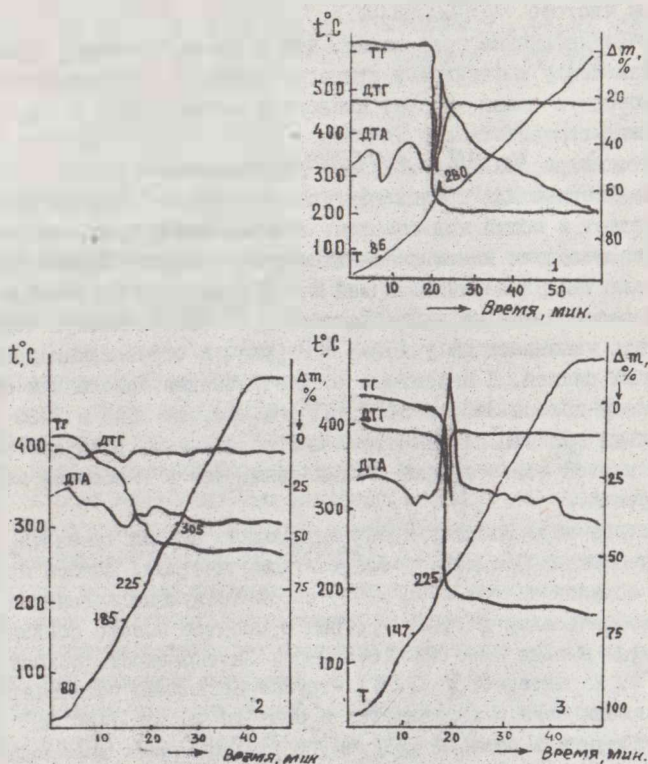


Рис.4. Дериواتограммы:  $Na_2CO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$  (1),  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  (2),  $Na_2CO_3 \cdot NH(COONH_2)_2$  (3).

Кривые нагревания соединения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$  в интервале температур 20–500°C характеризуются наличием термоэффектов. Первый эндотермический эффект, наблюдаемый при 147°C, отвечает плавлению соединения, а последующий – экзотермический эффект с максимумом при 225°C соответствует разложению соединения. По кривой ТТ дериватограммы потеря в массе при этом составляет 67,0%.

На кривой нагревания  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  зафиксированы ряд эндотермических эффектов при 80, 185, 225 и 305°C. Первые два из них отвечают последовательному удалению 2 и 6 молекул кристаллизационной воды. По ТТ дериватограммы потеря в массе при этом соответственно составляет 9,9 и 29,1%. Последующие два эффекта, наблюдаемые на кривой нагревания  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  соответствуют разложению органической части соединения. Общая потеря в массе по ТТ составляет 55,5%.

Соединение  $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  плавится при 127–132°C. При 215–230°C происходит разложение с удалением 57,0% вещества. Дальнейшему разложению соединения отвечают эндотермические эффекты, наблюдаемые при 360 и 410°C, где происходит удаление 43,0% вещества.

Разработка технологии получения дефолиантов  
на основе хлората натрия, карбамида и тринатрийфосфата

Как следует из физико-химических свойств изученных систем, включающих хлорат натрия, карбамид, биурет, тринатрийфосфат и воду, введение хлората натрия и тринатрийфосфата в состав карбамида значительно снижает температуру плавления образующегося состава. Это указывает на целесообразность получения дефолиантов путем последовательного введения в плаву карбамида хлората натрия и тринатрийфосфата. Практически на производстве получение плава карбамида достигается очень медленно и как показали наши исследования при 133–135°C продолжается более 2,0 часов, а получение дефолианта путем введения в плаву карбамида кристаллического хлората натрия и тринатрийфосфата до 4,0–4,5 часов. При этих высокотемпературных условиях, а также из-за продолжительности процесса получения однородного расплава дефолианта увеличивается степень разложения карбамида с выделением аммиака, ухудшаются товарные свойства продукта и снижается производительность его выпуска. Отсюда несомненно возникает необходимость

снижения температуры и интенсификации скорости процесса получения дефолианта. Решение поставленной задачи достигнуто растворением карбамида с хлоратом натрия и тринатрийфосфатом подачей ост-рого пара до 8,0-16,0% влаги относительно массы карбамида с по-следующим удалением избыточной влаги. Выяснено, что полное рас-творение карбамида в присутствии 8,0-16,0% влаги при 105-115°C достигается через 5-25 минут, а его смеси с хлоратом натрия при соотношениях 2,71:1,0 - 15-35 минут. При добавлении 4,0% тринат-рийфосфата к этому составу продолжительность образования гомоген-ного раствора составляет 22-37 минут.

Продолжительность кристаллизации плава карбамида с хлоратом натрия и тринатрийфосфатом в зависимости от содержания влаги ус-тановлено, что плав дефолианта с содержанием 1,0-3,0% влаги при 12-15°C кристаллизуется в течение 27,0-29,5 секунд. Повышение влаги в составе дефолианта более, чем 3,0% приводят к увеличению времени кристаллизации плава и процесс становится не технологи-ческим при принятом режиме работы барабанного кристаллизатора.

Исследован качественный состав газовой фазы, образующейся при плавлении карбамида с хлоратом натрия и тринатрийфосфатом в при-сутствии влаги и при отдувке излишка влаги из расплава получен-ного дефолианта.

Данные показали, что при 105-125°C в течение трех часов в га-зовой фазе в основном выделяется аммиак и незначительное количе-ство углекислого газа, являющегося продуктом частичного разложе-ния карбамида. При этих условиях в расплаве происходит также об-разование биурета, количество которого растет с увеличением тем-пературы, продолжительности отдувки раствора и выдержки получае-мого расплава дефолиантов. Количество биурета в дефолианте на основе хлората натрия и карбамида после 8 часов выдержки их рас-плава при 105-115°C соответственно составляет 3,61 и 3,86%, а при 120°C - 6,5%.

Добавление тринатрийфосфата в раствор карбамида с хлоратом натрия приводит к незначительному увеличению содержания биурета в конечном продукте. При этом через 8 часов выдержки расплава при 105-115°C содержание биурета в продукте составляет 3,73 и 4,26%. Изучена скорость затвердевания плава дефолиантов при 25°C в зависимости от содержания биурета. Установлено, что 1,0-3,0% биурет практически мало влияет на скорость кристаллизации рас-

плава дефолиантов. 3,5% биурет затягивает полное затвердевание плава на 15 секунд. Поэтому образование более чем 2,5-3,0% биурета в плаве дефолиантов в процессе отдувки влаги и выдержки их расплавов приводит к осложнению кристаллизации конечного продукта. Из этих исследований вытекает, что продолжительность слива расплава дефолиантов в период кристаллизации конечного продукта не должно превышать более 4,0 часов, а температура в реакторе после отдувки влаги ниже 105°C, при которой вероятность увеличения образования биурета минимальна.

С целью установления оптимальных условий процесса отдувки излишки влаги при получении дефолиантов на основе карбамида, хлората натрия и тринатрийфосфата определены в кинетических параметрах удаления влаги и разложения карбамида с образованием аммиака. Установлено, что на кинетических кривых удаления влаги раствора карбамида с хлоратом натрия и тринатрийфосфата наблюдается характерный изгиб, разбивающий его на два участка, характеризующийся своим значением скорости реакции.

Этот процесс в исследуемом интервале температур (378-396°K) удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. Рассчитаны константы кажущейся энергии активации и температурный коэффициент скорости удаления влаги. Выведено уравнение зависимости константы скорости удаления влаги от температуры (табл.3).

Зависимость константы скорости удаления влаги от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, что подтверждается выведенным уравнением прямой зависимости  $\lg K$  от  $1/T$ .

Исследование кинетики образования аммиака при разложении карбамида в присутствии хлората натрия и тринатрийфосфата в зависимости от содержания влаги показало, что чем больше температура, тем больше скорость образования аммиака. Количество аммиака при 378-396°C и 8-12% влажность раствора при продолжительности отдувки 90-120 минут не превышает 0,18-1,26%. Наличие тринатрийфосфата незначительно ускоряет скорость разложения карбамида. Кинетический анализ полученных результатов свидетельствует о первом порядке реакции разложения карбамида с образованием аммиака в условиях проведенных опытов.

С увеличением содержания влаги значение константы скорости образования аммиака сначала растет, затем постепенно падает.

11-13669

Таблица 3

Уравнения зависимости константы скорости удаления влаги и его логарифма от температуры

Интервал температуры, °К	Влажность, %	Триглицериды, %	Константа скорости	Логарифмы константы скорости	
378-398	3,0	-	$K_1 = 2,401 \cdot 10^3 \exp(-50,21/RT)$	$\lg K_1 = 3,3804 - 2621,30 \cdot I/T$	
			$K_2 = 0,147 \exp(-21,18/RT)$	$\lg K_2 = -0,8331 - 1105,92 \cdot I/T$	
	8,0	-	$K_1 = 14,835 \exp(-31,86/RT)$	$\lg K_1 = 1,1713 - 1663,28 \cdot I/T$	
	8,0	-	$K_2 = 0,194 \exp(-18,72/RT)$	$\lg K_2 = -0,7123 - 977,34 \cdot I/T$	
12,0	-	$K_1 = 16,850 \exp(-31,70/RT)$	$\lg K_1 = 2,266 - 1655,29 \cdot I/T$		
		$K_2 = 2,300 \cdot 10^{-2} \exp(-10,72/RT)$	$\lg K_2 = -1,6382 - 559,85 \cdot I/T$		
378-388	6,0	2,5	$K_1 = 1,389 \cdot 10^{-2} \exp(-10,83/RT)$	$\lg K_1 = -1,8572 - 565,17 \cdot I/T$	
			$K_2 = 4,828 \cdot 10 \exp(-15,54/RT)$	$\lg K_2 = -1,3162 - 811,18 \cdot I/T$	
	4,3	-	$K_1 = 1,508 \cdot 10^{-2} \exp(-11,32/RT)$	$\lg K_1 = -1,8217 - 591,22 \cdot I/T$	
			$K_2 = 0,273 \exp(-21,26/RT)$	$\lg K_2 = -0,5633 - 1109,79 \cdot I/T$	
	6,0	-	$K_1 = 4,603 \cdot 10^{-2} \exp(-15,21/RT)$	$\lg K_1 = -1,3370 - 794,03 \cdot I/T$	
			$K_2 = 0,799 \exp(-24,26/RT)$	$\lg K_2 = -0,0972 - 1298,09 \cdot I/T$	
	12,0	2,5	$K_1 = 2,738 \cdot 10^{-2} \exp(-10,02/RT)$	$\lg K_1 = -1,5625 - 523,19 \cdot I/T$	
			$K_2 = 3,845 \cdot 10^{-3} \exp(-4,98/RT)$	$\lg K_2 = -2,4151 - 259,81 \cdot I/T$	
		4,3	-	$K_1 = 1,191 \cdot 10^{-2} \exp(-37,63/RT)$	$\lg K_1 = 2,0760 - 1964,39 \cdot I/T$
				$K_2 = 2,482 \exp(-26,12/RT)$	$\lg K_2 = 0,3949 - 1363,89 \cdot I/T$
	6,0	-	$K_1 = 1,633 \cdot 10^4 \exp(-39,31/RT)$	$\lg K_1 = 2,2130 - 2052,12 \cdot I/T$	
			$K_2 = 1,616 \cdot 10^3 \exp(-47,28/RT)$	$\lg K_2 = 3,2085 - 2468,65 \cdot I/T$	

При 378 и 388°K повышение константы скорости наблюдается до 12,0%-ного содержания исходной влаги, а при 396°K наибольшую скорость можно наблюдать при 8,0-9,0% влаги. Это свидетельствует о сложном характере действия температуры и влаги на процесс разложения карбамида в присутствии хлората натрия и тринатрийфосфата.

Температурная зависимость константы скорости разложения карбамида с образованием аммиака удовлетворительно описывается уравнениями, представленными в таблице 4.

Таблица 4  
Уравнение зависимости константы скорости образования аммиака и его логарифма от температуры

Интервал температуры, °K	Влажность, %	Тринатрийфосфат, %	Константа скорости	Логарифм константы скорости
378-396	3,0	-	$K=1,631 \cdot 10^{21} \exp(-191,94/RT)$	$\lg K=21,2125-10020,83 \cdot I/T$
	8,0	-	$K=8,202 \cdot 10^{10} \exp(-113,43/RT)$	$\lg K=10,9139-5921,64 \cdot I/T$
	12,0	-	$K=5,259 \cdot 10^8 \exp(-96,95/RT)$	$\lg K=8,7209-5061,38 \cdot I/T$
	15,0	-	$K=1,933 \cdot 10^6 \exp(-79,09/RT)$	$\lg K=6,2862-4130,68 \cdot I/T$
378-388	6,0	4,3	$K=6,912 \cdot 10^{10} \exp(-110,45/RT)$	$\lg K=10,8396-5766,14 \cdot I/T$
	12,0	4,3	$K=2,764 \cdot 10^9 \exp(-99,10/RT)$	$\lg K=9,4415-5174,00 \cdot I/T$

Из этих данных следует, что оптимальным условием получения дефолианта на основе хлората натрия и карбамида является отдувка раствора исходных компонентов с содержанием 6,0-12,0% влаги в течение 80-100 минут при 378-388°K, где происходит удаление 85,0-86,0% влаги, а выделение аммиака минимально, не превышает 0,18-0,52%. В случае получения указанного дефолианта с добавкой тринатрийфосфата продолжительность отдувки целесообразно вести не более 120 минут при 378-388°K до удаления 82,0-85,0% влаги.

Таким образом, из результатов вышеуказанных исследований вытекает, что с целью уменьшения степени разложения карбамида и интенсифицирования процесса получения дефолианта из хлората

натрия, карбамида и тринатрийфосфата целесообразно растворение исходных компонентов подачей острого пара до 6,0-12,0%-ного содержания влаги в получении продукта с последующим удалением избыточной влаги отдувкой нагретым сухим воздухом.

В соответствии с этим разработана технология получения дефолианта под названием "Сихат" на основе хлората натрия и карбамида в "Сихат" с добавкой тринатрийфосфата (рис.5).

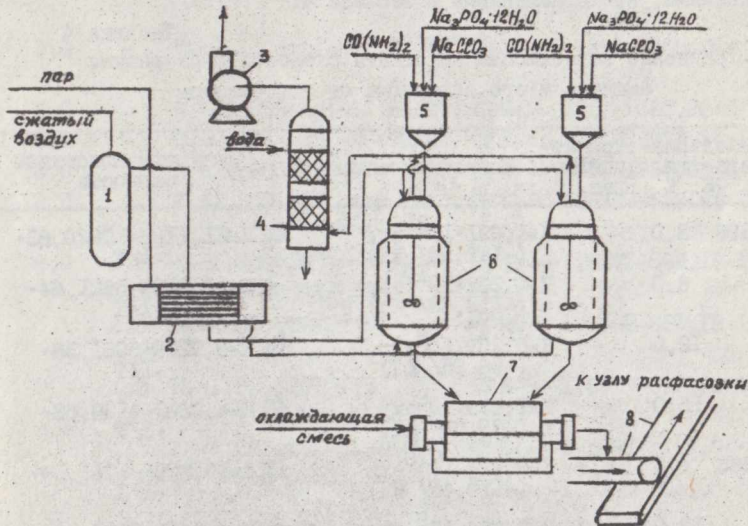


Рис. 5. Технологическая схема получения чешурированного дефолианта "Сихат"

Согласно разработанного технологического регламента производство "Сихат" осуществляется в периодическом режиме и состоит из следующих основных стадий:

- загрузка карбамида в реактор;
- плавление (растворение) карбамида острым паром до содержания влаги 8,0-16,0% от веса карбамида;
- загрузка в плав карбамида кристаллического хлората натрия;
- перемешивание и отдувка влаги до содержания 2,0±1,0% с получением расплава дефолианта "Сихат";
- кристаллизация (чешуирование), расфасовка и упаковка продукта;

- очистка сточных вод и газовых выбросов.

Карбамид высыпает через загрузочный бункер (5) в реактор (6), куда подается острый пар в течение 3-5 минут для получения плава карбамида с 8-16% влагой. В образующийся плав карбамида засыпается хлорат натрия при соотношении 2,71:1,0, перемешивают до полного растворения. Полученный плав дефолианта "Сихат" с 6,0-12,0% влагой отдувают сухим нагретым воздухом в реакторе до содержания влаги 2,0±1,0%, поддерживая температуру 105-115°C. Степень отдувки контролируется по температуре кристаллизации плава, которая должна быть 86-89°C. Температура кристаллизации плава дефолианта проверяется на месте или в лаборатории по нормам и требованиям ТУ 113-04-36-01-89 на опытно-промышленную партию препарата "Сихат". Насыщенный влагой воздух отсасывается из реактора вентилятором (3) через конденсационную колонку (4). Плава дефолианта "Сихат" из реактора с помощью сливных клапанов сливается в ванну кристаллизатора (7). Барабан кристаллизатор охлаждается изнутри рассолом с температурой -12 ± -15°C. При контакте холодной поверхности барабана с расплавом кристаллизуется продукт в виде сплошной корки, которая при помощи ножей срезается с поверхности барабана в виде чешуек. Чешуйка готового продукта через течку поступает на транспортеры (8) и через бункер готового продукта поступает на расфасовку. Физико-химические показатели полученного продукта должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 5.

Сточные воды основного производства дефолианта "Сихат" содержат хлорат натрия и карбамид, которые после очистки от механических примесей направляются на выпарной аппарат и упариваются до концентрации 70-75% по сухим растворенным веществам. Полученный концентрированный раствор подается в реактор синтеза дефолианта "Сихат" для получения продукта. Для обезвреживания аммиака неочищенная газовая фаза в скруббере (4) орошается слабым раствором азотной кислоты. Полученный разбавленный раствор азотнокислого аммония при необходимости нейтрализуется дополнительным количеством азотной кислоты.

Предложенная технология испытана на Ферганском п/о "Азот" на смонтированной опытно-промышленной установке по выпуску "Сихат", где на период 1990-1992 гг. выработано около 10 тыс. тонн дефолианта. Для разработки ТЭО и ТЭР по обоснованию производства "Сихат" на Ферганском п/о "Азот" составлены исходные данные в объеме

ВСН 07-86, которые приняты проектирующей организацией. В настоящее время составлен проект цеха по производству чешуированного дефолианта "Сихат".

Таблица 5

Физико-химические показатели дефолиантов на основе хлората натрия, карбамида и тринатрийфосфата

Наименование показателей	Н о р м ы	
	"Сихат"	"Сихат" с тринатрийфосфатом
Внешний вид	Чешуйки от белого до светло-желтого цвета	Пластинки или чешуйки от белого до светло-желтого цвета
Массовая доля хлората натрия, % не ниже	26,0	24,0
Массовая доля карбамида, % не ниже	68,0	66,0
Массовая доля влаги, % не более	3,0	3,0
Массовая доля тринатрийфосфата, %	-	2,5-4,3
Массовая доля биурета, % не более	не контролируется	3,0
Температура плавления, °С	86,0-89,0	76,0-81,0

Технология получения дефолианта "Сихат" с добавкой тринатрийфосфата аналогична производству чешуированного дефолианта "Сихат" с тем отличием, что она содержит дополнительный узел ввода тринатрийфосфата (рис.5).

Физико-химические показатели полученного дефолианта должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 5.

Предложенная технология проведена на опытной установке Института удобрений АН РУз при Чирчакском п/о "Электрохимпром" и выработано опытной партией препарата "Сихат", содержащего 2,5-4,3% тринатрийфосфата в количестве 150 кг.

Исследованы физико-химические свойства водных растворов предложенных дефолиантов. Установлено, что потеря хлорат иона рых растворов дефолианта "Сихат" за 15 суток хранения составляет лишь 0,23-0,25%, а "Сихат", содержащий от 2,3 до 4,3% тринатрийфосфата - 0,10-0,11%. А эти данные указывают на достаточную

их стабильность. pH водных растворов предложенных дефолиантов соответствуют 7,06-7,66, то есть практически нейтральные или слабощелочные. Плотность рабочих растворов полученных дефолиантов находится в пределах 1,008-1,046 т/м<sup>3</sup>, что не снижает грузоподъемность авиационной и наземной техники, следовательно, и их дневную производительность.

Влагоемкость предложенных дефолиантов выше, чем составляющих их исходных компонентов. Это обуславливает ускорение процесса проникновения дефолиантов через устьица листьев хлопчатника.

Многолетние испытания дефолирующей активности полученных дефолиантов на хлопчатнике показали их высокую эффективность. Опадение листьев на 12-ый день после обработки составляет 80,9-87,1% против 74,1-77,1 действия стандартного хлората магниевого дефолианта. Количество сухих листьев минимально и составляет 2,7-4,7%, тогда как в случае хлората магния этот показатель достигается до 9,4%. Эти данные свидетельствуют о высокой эффективности и "мягкости" действия на растения полученных препаратов.

Дефолианты на основе хлората натрия, карбамиды и тринатрийфосфата за счет их мягкого действия на растения положительно влияют на накопление урожая хлопка-сырца. При применении их в качестве дефолианта урожайность хлопчатника повышается на 2,0-2,6 ц/га по сравнению со стандартным хлорат магниевым дефолиантом.

#### ВЫВОДЫ

I. С целью физико-химического обоснования процесса получения высокоэффективных дефолиантов визуально-политермическим и итермическим (50°, 70°C) методами исследованы растворимость и плавкость в двух тройных и трех сечениях четверных систем, включающих воду, хлорат натрия, мочевины, биурет и тринатрийфосфат.

Установлено, что:

- в изученных системах имеет место образование соединений составов:  $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ ;  $NaClO_3 \cdot NH(CO(NH_2))_2$ ;  $Na_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$ ;  $NH(CO(NH_2))_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ , для которых определены температурные и концентрационные пределы существования в соответствующих системах;

- в соединениях мочевины и биурета с тринатрийфосфатом и хлоратом натрия координация молекул осуществляется через водородную связь за счет аниона соли и  $NH_2$ -групп соответствующих амидов;

- термическое разложение соединений  $Mg_2P_2O_7 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 8H_2O$  и  $NH(CO(NH_2)_2)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$  происходит эндотермически, ступенчато, а  $Na_2CO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$  и  $Na_2C_2O_4 \cdot NH(CO(NH_2)_2)_2$  - экзотермически в одной стадии.

2. Изучена кинетика удаления влаги и образования аммиака в растворе карбамида с хлоратом натрия в присутствии тринатрийфосфата. Установлено, что изученный процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка. Тринатрийфосфат способствует незначительному снижению скорости удаления влаги и увеличению образования аммиака. Выяснена целесообразность получения дефолиантов отдувкой раствора исходных компонентов с содержанием влаги до 6-12% в течение 80-100 минут при 105-115<sup>o</sup>C, при котором разложение карбамида с образованием аммиака и бидурета минимально.

3. На основе изученных систем и проведенных технологических исследований установлены оптимальные условия получения дефолиантов "Сихат" на основе карбамида с хлоратом натрия и "Сихат", содержащего тринатрийфосфат. Разработана технология их производства и технические условия на готовый продукт и технологический регламент получения. Выявлены оптимальные условия очистки стоячих вод и газовых выбросов при производстве указанных дефолиантов.

4. Технология производства дефолианта "Сихат" испытана на Ферганском п/о "Азот" на смонтированной опытно-промышленной установке и на период 1990-1992 гг. выработано около 10 тыс. тонн препарата. Составлены исходные данные в объеме ВСН 07-86, которые приняты проектирующей организацией - Чирчикским филиалом ГИАП для разработки ТЭО и ТЭР по обоснованию производства дефолианта "Сихат" на Ферганском п/о "Азот". Предложенная технология получения дефолианта "Сихат" с добавкой тринатрийфосфата проверена на опытной установке Института химии АН РУз при Чирчикском п/о и "Электрохимпром" и выработано в 1991-1992 годах 0,15 тонн опытной партии дефолианта. Полученный препарат обладает хорошими физико-химическими свойствами.

5. Агрохимическими испытаниями на хлопчатнике установлена высокая дефолирующая активность и "мягкость" действия на растения и положительно влияют на накопление урожая хлопка-сырца, благодаря чему повышается урожайность хлопчатника на 2,0-2,6 ц/га по сравнению с хлорат магниевым дефолиантом.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Тухтаев С., Кучаров Х., Аскарлова М.К., Тагаева Ф.Ф. Система хлорат натрия-мочевина-вода при 50°C // Неорганическая химия. - 1990. - Т.35, № 5. - С.1341-1343.
2. Тухтаев С., Кучаров Х., Аскарлова М.К., Тагаева Ф.Ф. Растворимость в системе хлорат натрия-мочевина-вода при 70°C // ДАН УзССР. - 1991. - № 4.
3. Тагаева Ф., Мусаев Н., Кучаров Х., Тухтаев С., Арафов Э., Юсупов А. Малотоксичные дефолианты хлопчатника // Научно-техническая конференция "Аналитика-90". Тез. докл. - Ташкент, 1990. - С.29-30.
4. Тагаева Ф.Ф., Мусаев Н.Ю., Кучаров Х., Тухтаев С. Исследование системы хлорат натрия-бурет-мочевина и получение дефолианта на его основе // УШ Всесоюзное совещ. по ФХА. Тез. докл. - Саратов, 1991. - С.62.
5. Тагаева Ф., Тухтаев С., Кучаров Х. Исследование систем из мочевины, хлората натрия, воды и получение на их основе дефолианта хлопчатника // УУ совещ. по ТНВ. Тез. докл. - Казань, 1991. - С.224-225.
6. Тагаева Ф., Кучаров Х., Тухтаев С., Мусаев Н., Давиров А. Получение малотоксичного дефолианта // I съезд физиологов Узбекистана. Тез. докл. - Ташкент, 1991. - 186 с.
7. Тагаева Ф.Ф., Тухтаев С., Кучаров Х., Мамадиярова Х.С. Исследование систем из мочевины, хлората натрия, воды и получение на их основе дефолианта хлопчатника // Тез. докл. III межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной 80-летию образования Кыргызского с.-х. института им.К.И. Скрябина. - Бишкек, 1992. - 109 с.
8. Тагаева Ф.Ф., Кучаров Х., Юсупов А.Х., Аскарлова М.К. Разработка дефолианта на основе хлората натрия, карбамиды и тринатрийфосфата // Тез. докл. 21-23 июня. - Ташкент, 1993. - 315 с.
9. Тагаева Ф.Ф., Уралов Ф., Кучаров Х., Тагаев К. Фазовые равновесия в водных системах из хлората натрия, карбамиды, тринатрийфосфата и получение на их основе дефолианта хлопчатника // Тез. докл. 27-28 мая. - Ташкент, 1993. - 30 с.

ХЛОРАТ НАТРИЙ, КАРБАМИД ВА УЧНАТРИЙФОСФАТ  
ТУЗЛАРИ АСОСИДА ЗАРАРСИЗ ДЕФОЛИАНТЛАР ЯРАТИШ.

Тоғиева Ҳотима Ҳазиловна

Диссертация иши хлорат натрий, карбамид ва учнатрийфосфат тузлари асосида зарарсиз, самандорлиги юқори бўлган дефолиантлар олишнинг физик-химик ҳаётларини ўрганиш ва ҳосил бўлиш технологиясини яратишга бағишланган.

Биринчи мартаба хлорат натрий, карбамид, биурет, учнатрийфосфат тузларидан иборат саккизта системанинг эратувчанлиги ва қотувчанлиги ҳақида янги маълумотлар олинди. Системаларнинг 50 ва 70°C даги изотермик ва политермик эрувчанлик диаграммалари тузилди.  $\text{NaClO}_3 \cdot \text{ZCO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{ZCO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NaClO}_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$  бирикмаларининг ҳосил бўлишидаги концентрацион ва ҳароратли чегаралари ўрнатилди. Улардан охириги шикитасини ҳосил бўлиши биринчи мартаба аниқланди ва химик, термогравиметрик, спектроскопик ва рентгеноазовий анализлар асосида тасдиқланди.

Карбамид ва биуретларнинг учнатрийфосфат ҳамда хлорат натрий-ли бирикмаларида молекулаларнинг координацияси, тааллуқли амидларнинг NH- гуруҳи ва тузларнинг анионлари билан водород боғ орқали боғланганлиги ўрнатилди.

Карбамид, учнатрийфосфат ва хлорат натрий тузларининг эритмасида, аммиак ҳосил бўлиш ва намлик ўқотиш кинетикалари ҳақида маълумот олинди.

Ўрганилган қараён кинетиканинг биринчи тартибли тенгламаси билан ифодаланади. Намликни ўқотиш тезлиги константаси ва аммиак ҳосил бўлишининг ҳароратга боғлиқлиги Аррендуc тенгламасига бўли-сунади ҳамда тўғри чиқиқ тенгламасига  $\text{LgK}$  ни  $1/T$  қилиб киритилганлиги билан тасдиқланади.

Карбамиднинг аммиакка ва биуретга парчаланиш миқдори кам бўлганда, мавжуд компонентларнинг 6,0-12,0% намликка эга бўлганлиги учун 80-100 минут 105-115°C ҳароратда ҳайдаш юзли билан олиш мақсадга мувофиқлиги аниқланди.

Хлорат натрий ва карбамид тузлари асосида "Сихат" ҳамда учнатрийфосфатли "Сихат-4" номида дефолиантларнинг олинишини оптимал шарт-шароитлари ўрнатилди.

Дефолиант олишнинг технологияси - технологик регламенти ва таъбир мақсулотни техникавий шарт-шароитлари яратилди.

Ишлаб чиқилган технология Фарғона "Азот" ва Чирчиқ "Электрохимпром" заводларида синаб кўрилди ва қарийиб 10 минг тоннага яқин "Сихат" ва 0,15 тонна "Сихат-4" дефолвантлари олинди.

Дефолвантлар устидан олиб борилган агрохимиявий изланишлар, уларни тўзаларга "юмшоқ" таъсир қилинишини ва самандорлигини юқори эканлигини кўрсатди. Тўза бартларининг тукилиши 80,9 - 87,1% ни ташкил қилди. Тавсия этилган дефолвантларни қўллашимиз натижесиде "юмшоқ" таъсирчанлиги ва юқори самандорлиги эъзига тўза ҳосилдорлиги хлорат магний дефолвантига нисбатан 2,0-2,6 ц/га ошганлиги аниқланди.

**Summary:**

**ELABORATION OF SMALLTOXIC DEFOLIANTS ON THE BASIS  
OF SODIUM CHLORATE, CARBAMIDE AND TRISODIUM PHOSPHATE**

Tagaeva F.F.

The work is dedicated to physico-chemical background and elaboration of technology of obtaining smalltoxic, highly effective defoliants on the basis of sodium chlorate, carbamide and trisodium phosphate.

For the first time new data about solubility and fusibility in eight systems, consisting of sodium chlorate, carbamide, biuret, trisodium phosphate and water were received. Their isothermic (50°, 70°C) and polythermic solubility diagrams were constructed. The concentration and temperature limits of combination existence of  $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NaClO}_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were determined, the last two were revealed for the first time and identified by chemical thermogravimetric, oscillative spectroscopy methods and by X-ray phase analysis.

We found, that in the combinations of carbamide and biuret with trisodium phosphate and sodium phosphate co-ordination of molecules is carried out through hydrogen connection due to salt anion and the groups of corresponding amides.

The data on kinetics of moisture elimination and ammonia formation in carbamide solution in the presence of sodium chlorate were obtained. Investigated process is described by kinetic equation of the first order. Dependence of the constant of moisture elimination speed and formation of ammonia on temperature is subjected to Arrhenius equation and confirmed by deduced equation of rectilinear dependence of  $\lg K$  from  $1/T$ .

Expediency of defoliants' production by means of blowing off the solution of initial components containing 6.0-12.0% of moisture, with the compressed air for 80-100 minutes at 105-115°C, when decomposition of carbamide with the formation of ammonia and biuret is minimum was justified.

The optimal conditions for the production of defoliants

"Sikhat" on the basis of carbamide and "Sikhat-4", containing trisodium phosphate were determined. The technology of their production, technical conditions for the ready-made product and technological regulations were elaborated. The worked out technology was tested at Fergana "Azot" and Chirchik "Electrochimprom" production associations, where experimental-industrial batches of "Sikhat" and "Sikhat-4" were produced at the amounts of 10 thousand and 0,15 tons respectively.

The initial data in VSN 07-86 volume were compiled, which were accepted by the designed organisation - Chirchik production association for working out the documents permitting defoliant "Sikhat" production at Fergana "Azot" production association.

Agrochemical tests of the abovementioned defoliants on cotton showed their high defolisting activity and mild impact on this plant. The degree of leaves defoliation was 80,9-87,1%. Due to the mild effect of suggested defoliants on the plants, productivity of cotton increases by 2,0-2,6c/ha compared to the standard magnesium chlorate defoliant.