АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи
УДК. 541.123.5:542.61:661.44

КОДИРОВА ДИЛШОДХОН ТУЛАНОВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ, РОДАНИДОВ И ФОСФАТОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

05.17.01- Технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ТАШКЕНТ - 2005

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан

Научный руководитель:

Доктор химических наук,
профессор, академик АН РУз **Тухтаев С.**

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук **Эркаев А.У.**

кандидат технических наук **Умиров Ф.Э**.

Ведущая организация:

Ферганский политехнический институт.

Защита состоится «___» _____ 2005года в «____» часов на заседании Специализированного Совета Д 015.13.01 в Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу:
700170, г. Ташкент, ул. акад. Х. Абдуллаева, 77-а.
Факс: (99897) 162-79-90, e-mail: igic@uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке АН Республики Узбекистан по адресу г. Ташкент, ул. Муминова 13.

Автореферат разослан «___» _____2005 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
доктор химических наук,
профессор **НАРМЕТОВА Г.Р.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Введение. Хлопководство - одна из основных отраслей сельского хозяйства в Узбекистане. Создание высокоэффективных и мягкодействующих на растения отечественных дефолиантов является важной проблемой хлопководства нашей республики.

В современном хлопководстве применяются химические препараты - дефолианты, выбранные из различных классов неорганических и органических соединений. К дефолиантам предъявляются большие требования: высокая эффективность, обеспечивающая опадение листьев более 80 % за одну обработку, не вызывая ожогов листьев и коробочек хлопчатника, малая токсичность, низкая стоимость.

Актуальность работы. Широко применяемые в отечественном хлопководстве дефолианты - десиканты неорганического происхождения хлораты натрия, магния и кальция, несмотря на малотоксичность, низкую стоимость, обладают «жестким» действием на растения хлопчатника, вызывая ожоги листьев и молодых коробочек, что приводит к засорению хлопка-волокна, ухудшению его качества и снижению урожая хлопка-сырца.

В связи с этим, актуальны совершенствование и расширение ассортимента хлоратсодержащих препаратов и разработка на их основе мягкодействующих на растения высокоэффективных дефолиантов. В этом аспекте представляет интерес получение дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, кальция и роданидов аммония и натрия, фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония. Присутствие последних в составе хлоратов значительно способствует повышению эффективности дефолиации, снижению нормы расхода и « жесткости» действия хлоратсодержащих дефолиантов.

Для физико-химического обоснования и разработки технологии получения малотоксичных и высокоэффективных дефолиантов на основе хлоратов, роданидов аммония, натрия и фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония необходимо знание совместной растворимости их в сложных водно-солевых системах. Изучение технологических параметров процесса получения предлагаемых новых составов дефолиантов необходимо для разработки технологии их производства.

Работа выполнена в соответствии с планам ИОНХ АН РУз по теме: «Создание научных основ, синтез новых малотоксичных, эффективных дефолиантов, стимуляторов роста растений на основе органических и неорганических соединений, их агрохимическое и эколого-токсикологическое исследование», № государственной регистрации 01.20.0009758 за 2000-2002 гг.

Цель и задачи исследования. Цель работы- физико-химическое обоснование и разработка принципиальной технологической схемы получения дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, кальция, роданидов аммония, натрия и фосфатов моно-, ди - и триэтаноламмония.

В связи с этим поставлены и решены следующие задачи:

- исследовать водные системы, включающие хлораты натрия, магния и роданиды аммония и натрия;

- изучить водные системы, состоящие из фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония;

- идентифицировать образующиеся в системах соединения методами физико-химического анализа;

- установить оптимальные дефолиирующие составы на основе изученных систем, с учетом их агрохимической эффективности;

-определить оптимальные технологические параметры, разработать принципиальные технологические схемы получения мягкодействующих дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, роданида аммония и фосфата диэтаноламмония и провести укрупненные лабораторные испытания;

-оценить агрохимическую эффективность предложенных дефолиантов на хлопчатнике в условиях мелкоделяночных и производственных опытов.

Научная новизна. Впервые проведением систематических исследований получены новые научные данные о растворимости и характере твердых фаз в 11 системах, состоящих из воды, хлоратов натрия, кальция, хлорат-хлорида магния, роданидов аммония и натрия, фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония. Построены их политермические диаграммы растворимости от эвтектической точки затвердевания до 80 ^{0} С.

Установлены характер растворимости и взаимодействие компонентов в изученных системах. Выявлено, что между компонентами систем происходят обменные реакции с образованием хлоратов аммония, моно-, ди- и триэтаноламмония, роданидов натрия, магния и малорастворимых солей фосфатов кальция и магния.

Изучением физико-химических свойств (температуры кристаллизации, вязкости, плотности) растворов в системах, процессов выпарки, разбавления растворов хлората натрия с роданидом аммония, хлорат-хлорида магния с фосфатом диэтаноламмония, фильтруемости пульпы с осадками фосфат диэтаноламмония, а также исследованием кинетики растворения компонентов установлены оптимальные технологические параметры получения жидких высокоэффективных дефолиантов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Полученные данные послужат научной основой для разработки технологии получения новых высокоэффективных мягкодействующих дефолиантов хлопчатника. Разработаны нормы технологического режима и принципиальные технологические схемы получения эффективных жидких дефолиантов на основе хлората натрия, хлорат-хлорида магния, роданида аммония и фосфат диэтаноламмония.

Стоимость обработки 1 га посевов хлопчатника предлагаемым жидким дефолиантом, полученным на основе хлората натрия и роданида аммония составляет 10242 сум. Это на 2508 сум дешевле, чем при применении для дефолиации широко используемого хлорат магниевого дефолианта.

Реализация результатов. Предложенные технологии испытаны на укрупненной лабораторной установке, определены основные технологические

параметры получения дефолиантов и наработаны их опытные партии в количестве 20 кг.

Результаты агрохимических испытаний полученных дефолиантов на средневолокнистых сортах хлопчатника «Ташкент-6», «Наманган-77» в условиях мелкоделяночных и полевых производственных опытов показали их высокую эффективность и «мягкость» действия на растения. Степень опадения листьев составила в пределах 82,1-87,9 %, количество сухих листьев не превышало 2,7 %.

Апробация работы. Результаты исследований доложены на: Международном симпозиуме «Химическая наука, как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке» (Алматы, 2001 г.); «Техника ва технологиянинг замонавий муаммолари» мавзусидаги ёш олимларнинг Республика илмий- амалий конференциясида (Фарғона, 2002 й.); Республиканском научно-практическая конференции по актуальным вопросам химизации сельского хозяйство (Ташкент, 2002г.); Международном научно-практическом конференции «Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов» (Алматы, 2002г.); «Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси» Республика илмий-амалий конференциясида (Тошкент, 2002 й.); «Ozbekiston mineral xom-ashyolarini kimyoviy qayta ishlashning dolzarb muammolari» mavzusidagi Respublika ilmiy- amaliy anjumanida (Toshkent, 2003 y.); «Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари» мавзусидаги Республика III – илмий – техникавий конференциясида (Фарғона, 2004 й.)

Публикация. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, из них 3 статьи и 7 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 5 глав экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 130 страницах компьютерного набора текста, содержит 24 рисунка, 30 таблиц. Библиография включает 150 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность доктору технических наук Кучарову Х. за ценные советы и научные консультации при выполнении настоящей диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследование водных систем, включающих хлораты натрия, магния, кальция, роданиды аммония, натрия и фосфаты моно-, ди - и триэтаноламмония

Для физико-химического обоснования процесса получения эффективных и мягкодействующих дефолиантов на основе хлоратов натрия, кальция, магния, роданидов натрия и аммония, фосфатов моно-, ди-, триэтаноламмония изучена растворимость и взаимодействие компонентов в водной среде в одиннадцати системах. Построены их политермические диаграммы растворимости при температурах от эвтектических точек замерзания до 80 ^{0} С.

Установлено, что в тройной водной системе с участием хлората и роданида натрия химическое взаимодействие между компонентами системы отсутствует. Наблюдается высаливающее действие роданида натрия на хлорат натрия.

Во взаимных водных системах с участием хлоратов натрия, магния и роданидов натрия и аммония имеет место обменная реакции с образованием в твердой фазе хлоратов натрия, аммония, а в жидкой фазе роданидов натрия и магния.

В водных системах, состоящих из хлоратов кальция, магния и фосфатов моно-, ди-, триэтаноламмония наблюдается выделение в твердую фазу малорастворимых фосфатов и гидрофосфатов магния и кальция, а в жидкую фазу хлоратов моно-, ди- и триэтаноламмония.

Минимальная концентрация фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония вызывающих образование в соответствующих системах с участием хлората кальция малорастворимого гидрофосфата кальция, соответствуют 0,05-0,45%, а в аналогичных системах с участием хлората магния, в области совместного существования $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с фосфатами моно-, ди- и триэтаноламмония концентрация, вызывающая образование трехзамещенного фосфата магния, изменяется в интервале 1,2 – 1,8 %

Хлораты аммония, моно-, ди- и триэтаноламмония, а также вновь образующихся в системах солей натрия, магния и кальция выделены в кристаллическом состоянии, идентифицированы химическим , рентгенофазовым, термогравиметрическим и ИК- спектроскопическим анализами.

Выяснено, что на рентгенограммах полученных соединений имеются индивидуальные наборы межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных рефлексов. Это подтверждает индивидуальность полученных соединений, характеризующихся своими, присущими им, кристаллическими решетками.

По результатам ИК – спектроскопического исследования хлоратов моно-, ди-, триэтаноламмония, обнаружены в водных системах с участием хлоратов кальция, магния, фосфатов моно-, ди-, триэтаноламмония, установлено, что они образуются за счет протонизации атома азота моно-, ди-, триэтаноламина, на

что указывает появление новых полос поглощения в их ИК- спектрах в области частот 2850-2900, 3080 и 3125 $см^{-1}$, характерны для колебаний ν ($-N^+H_3$), ν ($=N^+H_2$) и ν ($\equiv N^+H$).

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что для хлоратов аммония, моно-, ди- и триэтаноламмония характерно экзотермическое разложение без плавления. Их максимумы соответствуют интервалу температур 145-175^{0}С. При этой температуре по ТГ дериватограммы степень разложения соответствует практически 100 %.

Получение дефолиантов на основе хлората натрия и роданида аммония

На основе изученных водных систем из хлоратов натрия, магния и роданидов аммония и натрия были выбраны и предложены новые дефолианты при следующих оптимальных массовых соотношениях компонентов: хлораты натрия (магния): роданиды натрия (аммония) (2,0-4,0) : (1,0-3,0). По результатам агрохимических испытаний на хлопчатнике было установлено, что из дефолиантов на основе натрия и роданида аммония наиболее высокую дефолиирующую активность проявляет состав с соотношением 4,0:1,0.

Согласно политермической диаграмме растворимости системы хлорат натрия – роданид аммония – вода, исходные компоненты способны образовывать концентрированный раствор с хорошими физико- химическими свойствами. Состав с массовым соотношением хлорат натрия : роданид аммония 4,0:1,0 хорошо растворим в воде с образованием концентрированных – 49,0-53,1 %-ных растворов с температурой кристаллизации 10-20 ^{o}С. Для получения жидкого дефолианта с 49,99 %- ной концентрацией целесообразно использовать 44,45 %- ный раствор хлората натрия для растворения роданида аммония.

Обоснован процесс получения жидкого дефолианта на основе политермической диаграммы растворимости системы хлорат натрия- роданид аммония – вода рис.1. При растворении роданида аммония (состав А) в 44,45 % - ном растворе хлората натрия (состав N_o) состав раствора системы изменяется по линии N_o – А. Когда достигается соотношение 44,45 % - ного хлората натрия : роданид аммония 1,0:0,066, в двойной точке N_3 , отвечающей кристаллизации хлоратов натрия и аммония образуется 41,70 %-ный растворы компонентов с температурой кристаллизации 1,2 ^{o}С. Дальнейшее увеличение количества вводимого роданида аммония приводит к повышению температуры кристаллизации полученных растворов. После достижения соотношений 44,45 % $NaClO_3$: NH_4SCN = 1,0 : 0,111 образуется раствор с температурой кристаллизации 12,7 ^{o}С.

При этом фигуративные точки системы на линии N_o – А определяются точкой N_5. Полученный раствор содержит 40,0 % хлората натрия, 9,99 % роданида аммония и 50,01 % воды.

Состав раствора N_5 находится в поле кристаллизации хлората аммония. Раствор с составом N_5 обладает хорошими физико-химическими свойствами и является жидким дефолиантом, приготовленным по летней рецептуре.

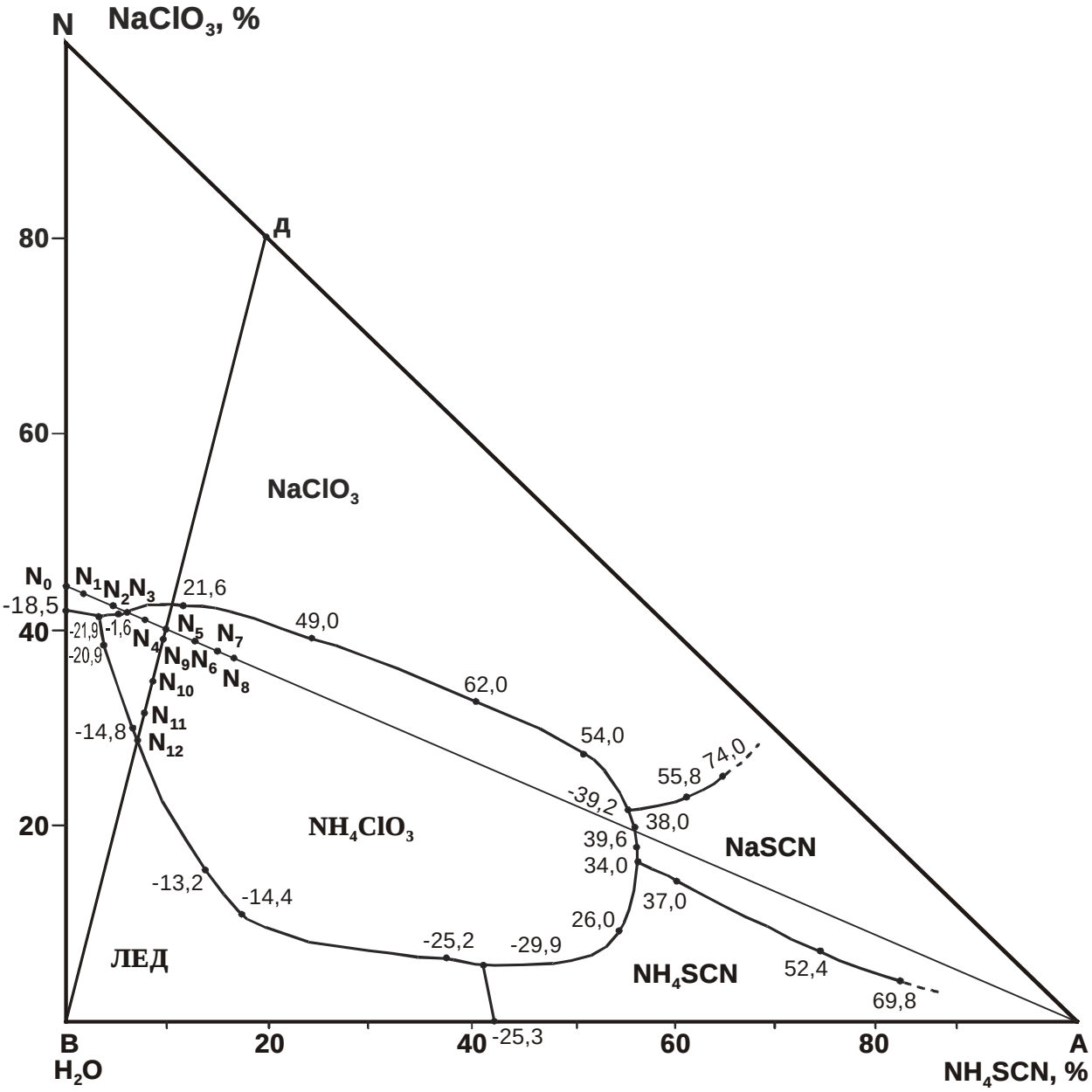

Рис.1. Диаграмма для обоснования процесса получения жидкого дефолианта на основе системы хлорат натрия - роданид аммония- вода

Результаты исследований физико-химических характеристик растворов хлората натрия и роданида аммония приведены в табл.1.

Для получения жидкого дефолианта с низкой температурой кристаллизации раствор N_5 следует разбавлять водой. При этом можно получать продукт с температурой кристаллизации – 10 ÷ - 15 ^{o}C. При разбавлении раствора N_5 состав вновь образующегося продукта в зависимости от количества добавляемой воды на диаграмме изменяется по линии N_5- В.

Процесс сопровождается понижением температуры кристаллизации вновь образующегося раствора.

Таблица 1

Физико-химические характеристики растворов хлората натрия и роданида аммония

Точки состава на рис.1.	Соотношение [44,45% $NaClO_3$+55,55% H_2O]:NH_4SCN масс. (N_0:A)	Состав раствора, %			Тем-ра крист. ^{0}C	Вязкость, (η, 20 ^{0}C), мм ^{2}/с	Плотность, (d, 20 ^{0}C), г/см^3
		$NaClO_3$	NH_4SCN	H_2O			
N_0	-	44,45	-	55,55	-2,4	1,774±0,035	1,395±0,050
N_1	1:0,020	43,58	1,96	54,46	-1,0	1,854± 0,016	1,383±0,041
N_2	1:0,053	42,21	5,03	52,76	0,5	1,815±0,033	1.377±0,047
N_3	1:0,066	41,70	6,19	52,11	1,2	1,781±0,036	1,373±0,036
N_4	1:0,087	40,89	8,00	51,11	7,2	1,821±0,028	1,365±0,047
N_5	1:0,111	40,00	9,99	50,01	12,7	1,862±0,029	1,361±0,054
N_6	1:0,148	38,72	12,89	48,39	20,1	1,934±0,023	1,355±0,027
N_7	1:0,180	37,67	15,25	47,08	26,2	1,961±0,018	1,342±0,024
N_8	1:0,200	37,04	16,67	46,29	29,0	1,980±0,018	1,341±0,053

При массовом соотношении N_5 : H_2O=1,0 : 0,149 температура кристаллизации раствора в точке N_{10} будет 0^o C. Последующее увеличение соотношения N_5 : H_2O = 1,0 : 0,266 в точке N_{11} приводит к образованию раствора с температурой кристаллизации – 10 ^{o}C, который содержит 31,6 % хлората натрия, 7,89 % роданида аммония и может являться жидким продуктом. Для получения жидкого продукта с более низкой температурой кристаллизации необходимо увеличить количество воды в продукте и получать дефолиант с более низкой (-14,4 ^{o}C) температурой кристаллизации (состав N_{12} . Таблица 2.).

Таблица 2

Изменение физико-химических свойств растворов хлората натрия и роданида аммония (состав N_5) в зависимости от степени разбавления

Точ-ки соста-ва на рис.1.	Соотношение [40,00% $NaClO_3$ +9,99% NH_4SCN+ 50,01%H_2O]:H_2O масс. (N_5:H_2O)	Состав раствора, %			Тем-ра. Крист., ^{0}C	Вязкость (η, 20^{0}C), мм^2/с	Плотность (d, 20 ^{0}C), г/см^3
		$NaClO_3$	NH_4SCN	H_2O			
N_5	-	40,00	9,99	50,01	12,7	1,862±0,029	1,361±0,054
N_9	1:0,020	39,22	9,79	50,99	10,0	1,859±0,039	1,359±0,019
N_{10}	1:0,149	34,81	8,69	56,50	0,0	1,842±0,016	1,351±0,019
N_{11}	1:0,266	31,60	7,89	60,51	-10,0	1,834±0,017	1,345±0,027
N_{12}	1:0,384	28,90	7,22	63,88	-14,4	1,824±0,020	1,340±0,021

С целью выдачи практических рекомендаций для получения жидкого дефолианта изучены кинетика процесса растворения хлората натрия в воде и роданида аммония в 44,45 %- ном растворе хлората натрия в зависимости от

температуры. Полученные данные указывают на целесообразность проведения процесса растворения хлората натрия в воде и роданида аммония в 44,45 % - ном растворе хлората натрия при 20-25^{0}С. При указанных температурах продолжительность образования растворов составов N_0 и N_5 соответственно составляет 11,5 – 13,5 и 5,0-9 минут.

В соответствии с результатами исследований системы хлорат натрия-роданид аммония – вода, физико-химических свойств (вязкость, плотность, температура кристаллизации) растворов исходных компонентов и кинетики процесса растворения хлората натрия в воде, роданида аммония в 44,45 % - ном растворе хлората натрия, предложена принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта (рис.2), которая состоит из следующих стадий:

- загрузка в реактор воды и хлората натрия;
- растворение хлората натрия в воде с получением его 44,45%- ного раствора;
- загрузка и растворение роданида аммония в 44,45 % - ном растворе хлората натрия и получение продукта по летней рецептуре;
- разбавление раствора с получением продукта по зимнему рецепту;
- затаривание продукта.

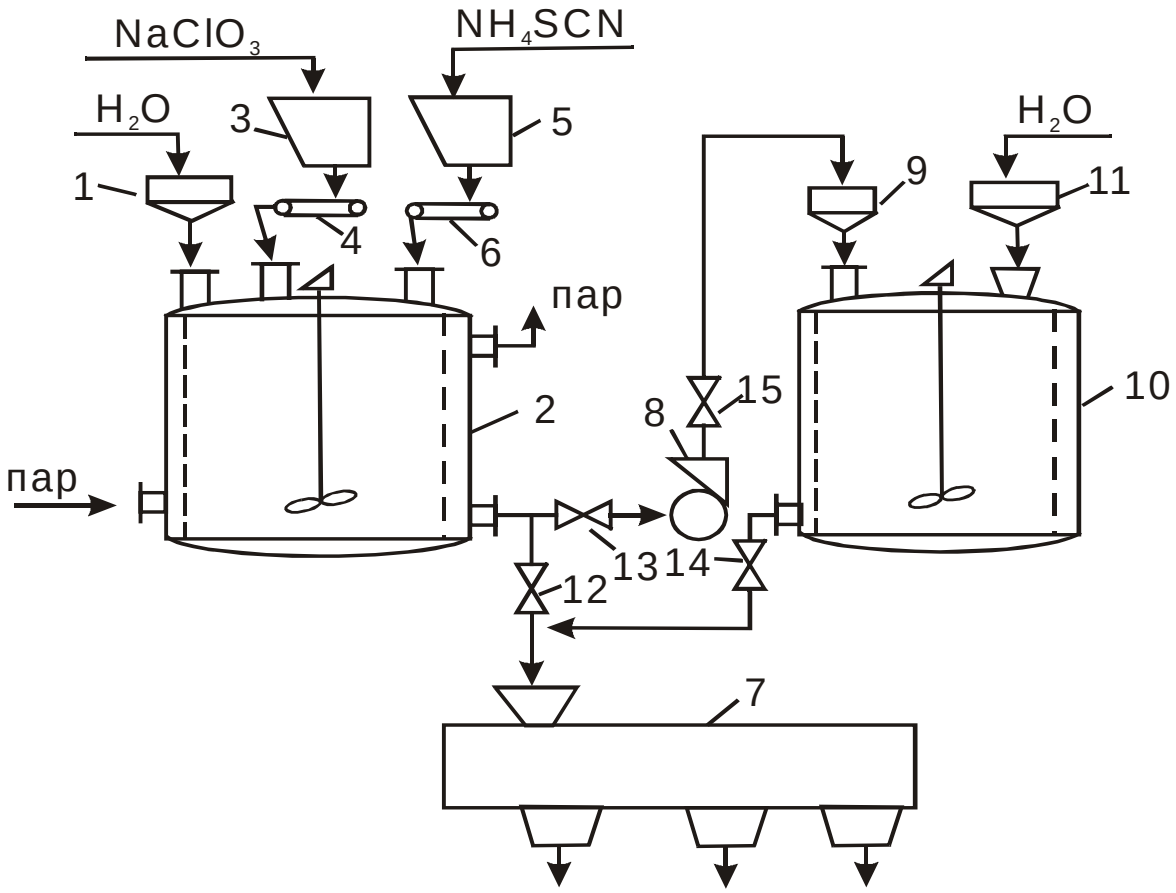

Рис.2. Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлората натрия и роданида аммония

Обозначение: 1, 9, 11- расходомеры; 2-реактор; 3, 5 - бункеры; 4, 6-дозаторы; 7-затарная установка; 8-циркуляционный насос; 10-реактор-смеситель; 12, 13, 14, 15 – клапаны.

Физико-химические показатели полученных дефолиантов соответствуют требованиям и нормам указанным в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе хлората натрия и роданида аммония

№	Наименование показателей	Нормы	
		По летней рецептуре	По зимней рецептуре
1	Внешний вид	Прозрачный раствор со слегка желтоватым оттенком	Прозрачный раствор со слегка желтоватым оттенком
2	Массовая доля хлората натрия, % не ниже	40,0	28,5
3	Массовая доля роданида аммония, % не ниже	9,8	7,0
4	Массовая доля воды, % не более	50,2	64,5
5	Температура кристаллизации, ^{0}C	12,6 - 13,0	-10,0 ÷ -15,0
6	Удельная масса, кг/м^3	1360,0 – 1361,0	1344,0 - 1345,0

Предложенная технология испытана на укрупненной лабораторной установке, наработана опытная партия жидкого дефолианта в количестве 10 кг. Полученный продукт содержит 10,05 % роданида аммония, 40,18 % хлората натрия и 49,77 % H_2O. Температура кристаллизации продукта 12,7 ^{o}C, вязкость 1,862 мм^2/с и плотность 1,361 г/см^3.

Разработка дефолиантов на основе хлората магния и фосфата диэтаноламмония

Согласно диаграммам растворимости водных систем, состоящих из хлоратов кальция, магния и фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония для дефолиации оптимальными являются следующие соотношения компонентов: хлорат кальция (магния) : фосфат моно-, ди- и триэтаноламмония = (2,0-4,0) : (0,002 – 0,50). Для получения дефолианта на основе жидкого 44%-ного хлората магния (выпускаемого Ферганским ПО «Азот») и фосфата диэтаноламмония целесообразно использовать последний в кристаллическом виде.

С целью получения кристаллического фосфата диэтаноламмония изучен процесс нейтрализации 37,14 %-ного раствора фосфорной кислоты при скорости подачи диэтаноламина 0,25-0,3 дм^3/с.

Установлено, что процесс нейтрализации фосфорной кислоты диэтаноламином до мольного соотношения компонентов 1:2 сопровождается повышением pH среды с 1,32 – до 5,75 и температуры от 25 ^{0}C до 90 ^{0}C благодаря экзотермичности процесса. Это позволяет использовать теплоту реакции нейтрализации для поддержки температуры в реакторе при 85-90^{o}C. После нейтрализации 37,14 %-ной фосфорной кислоты диэтаноламином до мольного соотношения 1:2 образуется 65,0 %-ный раствор фосфата диэтаноламмония, насыщенный при 60^{o}C, охлаждение которого до 20^{o}C приводит к образованию пульпы с осадками фосфата диэтаноламмония при соотношении Т:Ж = 1,0:1,923.

С целью выдачи практических рекомендаций получения фосфата диэтаноламмония изучена скорость фильтрации пульпы в зависимости от соотношения Т:Ж при 20^{0}C.

Выяснено, то при соотношениях Т:Ж 1:(0,5-1,0) производительность фильтрации по жидкой и твердой фазам минимальна. С увеличением соотношения Т:Ж более 1:1,5 – скорость фильтрации пульпы с осадками фосфата диэтаноламмония повышается. Полученные данные указывают на целесообразность проведения фильтрации пульпы с осадками фосфата диэтаноламмония при 20^{o}C с соотношениями Т:Ж 1:(1,8-3,5), где скорость фильтрации по твердой и жидкой фазам соответственно составляет 1,482-2,035 и 2,668-7,122 кг/м^2·с.

Из результатов исследования системы [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%Σ ($MgCl_2$ + NaCl)] – H_3PO_4·2 NH $(C_2H_4OH)_2$-H_2O вытекает возможность получения жидкого дефолианта с температурой кристаллизации – 6÷11 ^{0}C введением в 44,0% -ный раствор хлорат-хлорида магния фосфата диэтаноламмония при массовом соотношении 1,0:0,05.

В получаемом продукте массовое соотношение хлорат магния: фосфат диэтаноламмония составляет 1,0:0,143.

При растворении фосфата диэтаноламмония (точка Ф) в 44%-ном жидком хлорат – магниевом дефолианте (точка X_0) по диаграмме растворимости системы [79,0% $Mg(ClO_3)_2$ + 21,0% Σ ($MgCl_2$ + NaCl)] – H_3PO_4 · $2NH(C_2H_4OH)_2$ – H_2O фигуративные точки вновь образующихся растворов изменяются по линии «X_0 - Ф» (рис. 3). Процесс протекает с понижением температуры кристаллизации растворов.

При массовых соотношениях X_0:Ф 1,0:0,050 в точке X_4 температура кристаллизации раствора становится - 6,2^{0}C, а соотношение чистого хлората магния к фосфат- диэтаноламмонию 1,0:0,143. Состав раствора в точке «X_4» находится в области насыщения системы шестиводным хлоратом магния, компонентный состав раствора в точке «X_4» характеризуется содержанием 33,33% хлората магния, 8,57% Σ хлоридов натрия и магния, 4,76% фосфата диэтаноламмония и 53,34% воды. Полученный раствор обладает хорошими физико-химическими свойствами, представляет собой слегка желтовато прозрачную жидкость с температурой кристаллизации –6,2 ^{0}C (таблица 3.). Его можно использовать в качестве дефолианта, приготовленного по зимнему рецепту. Этот продукт содержит 46,66% растворенных веществ.

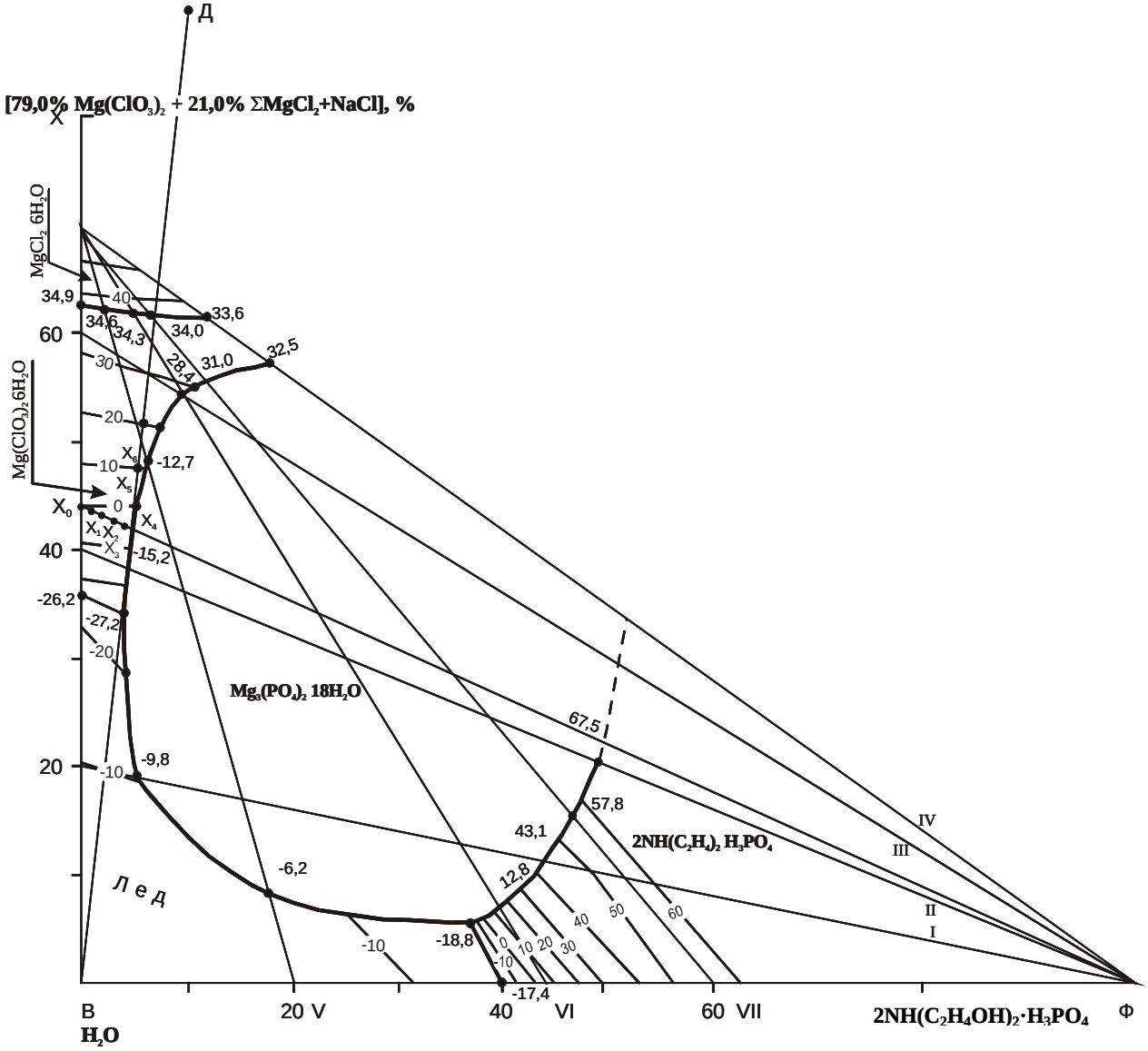

Рис.3. Политермическая диаграмма растворимости системы [79,0 % хлорат магния + 21,0%∑ (хлорид магния + натрия)]- фосфат диэтаноламмония – вода

Гектарная норма расхода составляет 6,0-10 кг/га по препарату. Для получения жидкого дефолианта, концентрированного по действующему веществу из раствора состав «X_4» следует удалить часть воды. При этом фигуративная точка раствора изменяется по лучу испарения «В-Д» и по мере удаления воды раствор концентрируется, повышается также температура кристаллизации раствора. Когда состав раствора достигнет точки «X_6» температура его кристаллизации достигает 10^0С. В точке «X_6» раствор содержит 37,99% хлората магния, 9,77% сумму хлоридов магния и натрия , 5,43% фосфата диэтаноламмония и 46,81% воды (таблица 3). Полученный раствор «X_6» является готовым продуктом, приготовленным по летней рецептуре.

Для получения концентрированного по действующему веществу жидкого дефолианта и выдачи практических рекомендаций по производству,

исследовали кинетику удаления воды из раствора «X_4».Установлено, что для получения раствора соответствующего составу «X_6» необходимо выпаривание при 100^0С в течение 20-30 минут при остаточном давлении 630-633 мм.рт.ст. из раствора «X_4» - 23,0 % воды.

Таблица 3

Физико-химические характеристики раствора хлорат-хлорида магния и фосфата диэтаноламмония.

Точки состава раствора на рис.3.	Соотношение $Mg(ClO_3)_2$:Ф	Соотношение X_0:Ф	Состав раствора, %				Тем–ра крист, ^{0}С	Вязкость (при 20^0С),мм^2/с	Плотность (при 20^0С), кг/м^3
			$Mg(ClO_3)_2$	Σ gCl_2+NaCl	$H_3PO_4 \cdot 2NH \cdot (C_2H_4OH)_2$	H_2O			
Хо	-	-	35,00	9,00	-	56,00	0,1	4,226±0,09	1408,4±34,01
X_1	1,0:0,034	1,0:0,012	34,58	8,89	1,19	55,34	-1,4	4,285±0,08	1411,0±27,21
X_2	1,0:0,070	1,0:0,027	34,16	8,78	2,41	54,65	-2,8	4,488±0,08	1415,5±31,69
X_3	1,0:0,12	1,0:0,042	33,59	8,64	4,03	53,74	-5,2	4,580±0,07	1421,4±40,1
X_4	1,0:0,143	1,0:0,050	33,33	8,57	4,76	53,34	-6,2	4,652±0,06	1425,6±33,93
X_5	1,0:0,143	-	36,62	9,41	5,23	48,74	4,2	4,721±0,05	1436,3±34,94
X_6	1,0:0,143	-	37,99	9,77	5,43	46,81	10,0	4,765±0,08	1450,7±20,29

На основе проведенных исследований, нами предложена принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе фосфата диэтаноламмония и жидкого хлората магния (рис.4).

Согласно установленной норме технологического регламента производство жидкого дефолианта состоит из следующих основных стадий:

- загрузка в реактор растворов фосфорной кислоты, диэтаноламмония и синтез фосфата диэтаноламмония;
- охлаждение, кристаллизация и фильтрация пульпы с осадками фосфата диэтаноламмония;
- сушка фосфата диэтаноламмония;
- загрузка в реактор раствора хлорат – хлорида магния и растворение в нем фосфата диэтаноламмония;
- выпарка раствора хлорат – хлорида магния и фосфата диэтаноламмония;
- затаривание полученного продукта.

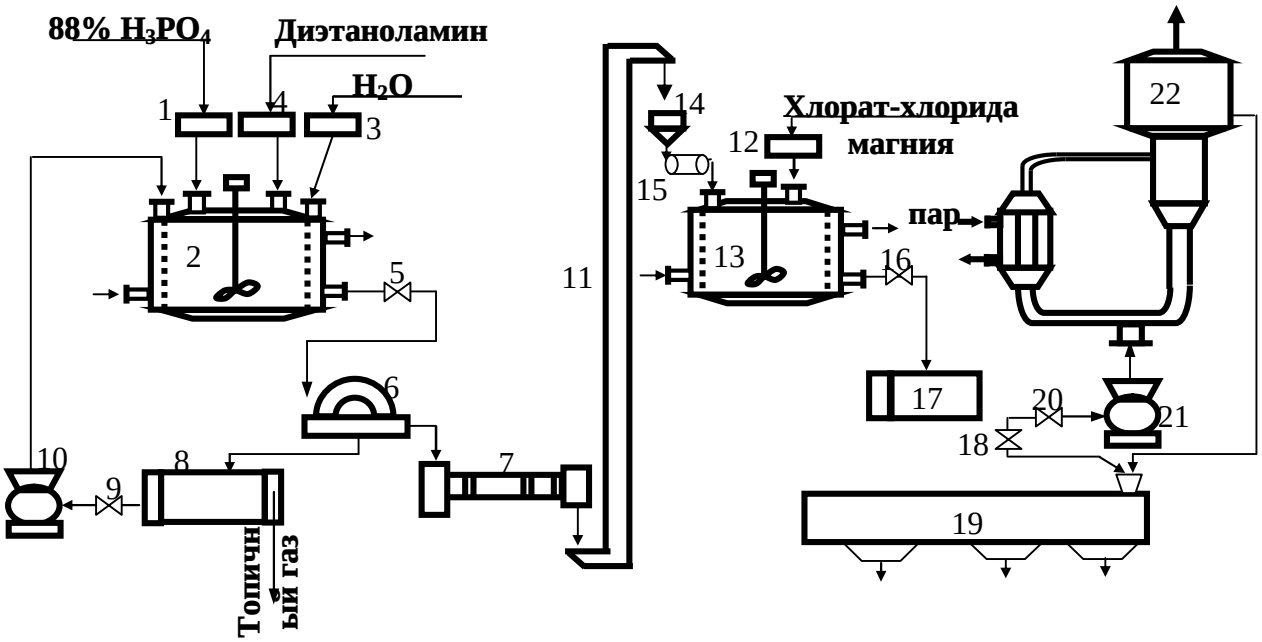

Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения дефолианта на основе жидкого хлорат – хлорида магния и фосфата диэтаноламмония

1, 3, 4, 12 – расходомеры, 2, 13 – реакторы, 5, 9, 16, 18, 20 – дроссельные клапаны, 6 – вакуум- фильтр, 7 – сушильный барабан, 8, 17 – промежуточные емкости, 10, 21 – центробежные насосы, 11 – элеватор, 14 – бункер, 15 – ленточный весовой дозатор, 19 - затаривающая установка, 22 – вакуум – выпарной аппарат.

Физико-химические показатели полученного дефолианта соответствуют требованиям и нормам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4

Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и фосфат диэтаноламмония

Наименование показателей	Нормы	
	По зимней рецептуре	По летней рецептуре
Внешний вид	Прозрачная жидкость с желтоватым оттенком	Прозрачная жидкость с желтоватым оттенком
Массовая доля хлората маг-ния,%	33,20	37,2 - 37,90
Массовая доля фосфата диэтанолламмония, % не ниже	4,70	5,40
Массовая доля воды, % не более	53,40	46,70
Температура кристаллизации, ^{0}C	-6,2 ÷ -6,0	9 ÷ 11
Удельная масса, кг/м^3	1424,0 - 1426,0	1450,0 - 1451,0

Предложенная технология испытана на укрупненной лабораторной установке, получена опытная партия дефолианта в количестве 10 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучением гетерогенных фазовых равновесий в 11 водных системах, состоящих из хлоратов натрия, магния, кальция, роданидов аммония, натрия, фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония установлено, что:

- взаимодействие хлоратов натрия, магния, кальция с роданидами аммония, натрия и фосфатами моно-, ди-, триэтаноламмония в водной среде приводит к образованию хлоратов аммония и моно-, ди-, триэтаноламмония, растворимых и малорастворимых солей натрия, кальция, магния, которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы методами химического и физико-химического анализов;
- тройная водная система с участием хлората и роданида натрия относится к простому эвтоническому типу, где наблюдается возрастающее с ростом температуры высаливающее действие роданида натрия на хлорат натрия.

2. На основе изучения растворимости в водной системе, состоящей из хлората натрия и роданида аммония, а также исследования изменений физико-химических свойств растворов, в зависимости от концентрации и соотношения исходных компонентов, продолжительности процессов растворения роданида аммония в растворах хлората натрия и разбавления полученных растворов установлены оптимальные технологические параметры получения нового жидкого дефолианта. Разработаны нормы технологического режима производства и принципиальная технологическая схема получения данного дефолианта, которая испытана на укрупненной лабораторной установке и наработана опытная партия дефолианта.

3. В результате исследования процесса получения фосфата диэтаноламмония, растворимости и взаимодействия его с хлорат – хлоридом магния в водной системе и изучения изменения физико-химических свойств растворов исходных компонентов, фильтруемости и сушки пульпы с осадками фосфата диэтаноламмония, а также процесса концентрирования раствора хлорат – хлорида магния с фосфатам диэтаноламмония, установлены оптимальные условия получения нового жидкого дефолианта. Определены основные технологические параметры производства и рекомендована принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта, апробированная на укрупненной лабораторной установке с получением опытной партии жидкого дефолианта.

4.Изучением систем, включающих воду, хлораты натрия, магния, кальция, роданиды аммония, натрия и фосфаты моно-, ди- и триэтаноламмония, предложены два новых состава дефолиантов. Показано, что введение роданидов аммония, натрия и фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония в состав хлоратов натрия, магния, кальция улучшает их физико – химические свойства и характер действия на растения.

5. Агрохимические испытания предложенных дефолиантов на средневолокнистые сорта хлопчатника «Ташкент-6» и «Наманган-77» показали высокую эффективность и мягкость действия их на растения по сравнению с индивидуальными хлоратами натрия, магния и кальция.

Стоимость обработки 1 га посевов хлопчатника жидким дефолиантом на основе хлората натрия и роданида аммония на 2508 сум дешевле, чем при применении для дефолиации жидкого хлорат магниевого дефолианта.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Кодирова Д., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы $NaClO_3$-NH_4SCN- H_2O.// Узб. хим. ж. 2002. № 4. С. 34-37.
2. Кодирова Д., Мирсалимова С., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость в системе хлорат натрия-роданид натрия-вода // Уз.хим.ж. 2003 № 4. С. 15-17.
3. Кодирова Д.Т., Мирсалимова С.Р., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы хлорат кальция - фосфат моноэтаноламмония-вода // Илм. техн. ж. 2004. № 2. С.109-111.
4. Тухтаев С., Кучаров Х., Кодирова Д. Система $Na\ ClO_3$ - $NH_4\ SCN$-H_2O основа синтеза неорганических дефолиантов// Химическая наука, как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI – веке: Тез. докл. Междунар. симпозиума. 21-23 ноября 2001. – Алматы, 2001. С.109-110.
5. Кодирова Д.Т., Мирсалимова С.Р., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость в водных системах хлоратов и роданидов натрия, магния, аммония//Техника ва технологиянинг замонавий муаммолари мавзусидаги ёш олимларнинг Республика илмий – амалий конференциясининг материаллари. 26 апрел 2002. – Фарғона. 2002. С. 50.
6. Кодирова Д.Т., Мирсалимова С.Р., Кучаров Х., Тухтаев С. Водные системы на основе хлоратов и роданидов натрия, магния и аммония. // Тезисы докладов Республиканской научно-практической конференции по актуальным вопросам химизации сельского хозяйства. Ташкент, 24-26 сентября 2002.-С.133.
7. Кодирова Д.Т., Мирсалимова С.Р., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы хлорат кальция-моноэтаноламинфосфат-вода. // Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси Республика илмий-амалий конференцияси тезислари туплами 28-29 ноябр 2002. Ташкент. 2002. С.94.
8. Кучаров Б.Х., Мамиров И.Г. , Кодирова Д.Т., Хамдамова Ш.Ш., Кучаров Х., Тухтаев С. Физико-химическое исследование получения новых комплекснодействующих дефолиантов // «Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов», материалы Международной научно- практической конференции. Алматы. 2002. С.144-146.

9. Кодирова Д.Т. Растворимость в системах хлорат кальция- фосфат этаноламин-вода и хлорат кальция-фосфат триэтаноламин-вода// Ozbekiston mineral xom-ashyolarini kimyoviy qayta ishlashning dolzarb muammolari: mavzusidagi Respublika ilmiy- amaliy anjumani maruza tezislarining toplami. – Toshkeht, 2003. С.96-97.
10. Кодирова Д.Т., Мирсалимова С.Р., Тухтаев С. Получение жидкого дефолианта на основе хлората натрия и роданида аммония.// «Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари» мавзусидаги Республика Ш – илмий- техникавий конференциясининг материаллари. Фарғона, 2004. С.6-7

Р Е З Ю М Е

диссертации Кодировой Дилшодхон Тулановны на тему «**Физико-химические основы и технология получения дефолиантов на основе хлоратов, роданидов и фосфатов этаноламинов »** на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Ключевые слова: гетерогенные фазовые равновесия, диаграмма растворимости, дефолианты, десиканты. Физико-химические свойства, кристаллизация, технология, агрохимическая эффективность.

Объекты исследования: роданиды аммония, натрия, хлораты натрия, магния, кальция, фосфаты моно-, ди- и триэтаноламмония.

Цель работы: Физико-химическое обоснование и разработка принципиальной технологической схемы получения эффективных и мягко действующих новых дефолиантов на основе хлоратов натрия, кальция, хлорат-хлорида магния, роданидов аммония, натрия и фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония с установлением оптимальных параметров их производства

Метод исследования: визуально-политермический, химический, ренгенографический, ИК-спектроскопический, термогравиметрический анализы.

Полученные результаты и их новизна: Впервые методом растворимости проведены систематические исследования и получены новые научные данные по растворимости, взаимодействию и характере твердых фаз в 11 системах, состоящих из воды, хлоратов натрия, кальция, хлорат-хлорида магния, роданидов аммония и натрия, фосфатов моно-, ди- и триэтаноламмония.

Выявлено, что между компонентами систем происходят обменные реакции с образованием хлоратов аммония, моно-, ди- и триэтаноламмония, роданидов натрия, магния и малорастворимых солей фосфатов кальция и магния.

Установлены оптимальные технологические параметры производства жидких высокоэффективных дефолиантов.

Практическая значимость: созданы технологии получения новых высокоэффективных мягкодействующих дефолиантов хлопчатника и предложены принципиальные технологические схемы их производства, а также норма применения в сельском хозяйстве.

Степень внедрения и экономическая эффективность: предложенные технологии испытаны на укрупненной лабораторной установке с наработкой опытных партий дефолиантов. Полевые производственные агрохимические опыты показали их высокую эффективность и «мягкость» действия на растения. Обработка 1 га предложенными дефолиантами на 2508 сум дешевле по сравнению с жидким хлорат магниевым дефолиантом.

Область применения: предприятия Государственной Акционерной Компании «Узкимёсаноат», сельское хозяйство.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Кодирова Дилшодхон Тулановнанинг 05.17.01 – ноорганик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича «**Хлоратлар, роданидлар ва фосфат этаноламинлар асосида дефолиантлар олишнинг физик-кимёвий асослари ва технологияси»** мавзусидаги диссертациясининг

Р Е З Ю М Е С И

Таянч (энг мухим) сўзлар: гетероген фазали мувозанат, эрувчанлик диаграммаси, дефолиантлар, десикантлар. Физик-кимёвий хоссалар, кристалланиши, технология, агрокимёвий самара.

Тадқиқот объектлари: натрий ва аммоний роданидлари, натрий, магний ва кальций хлоратлари, фосфат моно-, ди- ва триэтаноламмоний тузлари.

Ишнинг мақсади: натрий, кальций хлоратлари, магний хлорат-хлориди, аммоний, натрий роданидлари ва фосфат моно-, ди- ва триэтаноламмоний асосида самарали ва юмшоқ таъсир этувчи янги дефолиантлар олишни физик-кимёвий асослаш ва принципиал технологик схемасини яратишнинг оптимал шарт-шароитларини аниқлаш.

Тадқиқот усули: визуал-политермик усул, кимёвий таҳлил, рентгено-графия, ИК- спектроскопия, термогравиметрия.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: биринчи марта таркибида сув, натрий, кальций, магний хлорид- хлоратлари, аммоний ва натрий роданидлари, моно-, ди- ва триэтаноламмоний фосфатларидан иборат 11 та системалардаги эрувчанлик ва гетероген фазали мувозанатлар тўғрисида маълумотлар олинди. Системадаги компонентлар орасида алмашиниш раекциясида суюқ фазада моно-, ди- ва триэаноламмоний хлоратлари, натрий, аммоний тузлари, қаттиқ фазада эрувчан ва кам эрувчан кальций, магний фосфатлари ҳосил бўлиши аниқланди. Самарали суюқ дефолиантлар ишлаб чиқаришнинг оптимал технологик параметрлари топилди.

Амалий ахамияти: пахтага юмшоқ таъсир этувчи самарали янги дефолиантлар олиш технологияси яратилди. Самарадор суюқ дефолиант олишнинг принципиал технологик схемалари тавсия этилди.

Тадбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги : дефолиантларни тажриба партиялари олинди. Тавсия этилган технологиялар лаборатория ва тажриба қурилмаларида синаб кўрилди. Дала ишлаб чикариш тажрибалари уларнинг ўсимликка юмшоқ таъсир этишини, юқори самарадорлигини кўрсатди. 1 га пахта майдонга ишлов бериш нархи, суюқ магний хлорати дефолиантига нисбатан 2508 сўм арзон тушиши кўрсатилди.

Қўлланиш (фойдаланиш) соҳаси: «Ўзкимёсаноат» Давлат акциядорлик компанияси корхоналари, қишлоқ хўжалиги.

R E S U M E

Thesis of Kadirova Dilshodkhon Tulanovna on the scientific degree competition of the doctor of sciences on specialty the 05.17.01 - technology of inorganic substances "Physical-chemical bases and technology of reception defoliants on the basis of chlorates, rodanides and phosphate ethanol amines "

Key words: heterogeneous phase balance, the diagram of solubility, defoliants, desicants. Physical and chemical properties, crystallization, technology, agrochemical efficiency.

Subjects of the inquiry: ammonium, sodium of rodanides, chlorates of sodium, calcium, magnesium, phosphates of mono-, di- and threetanolammonium.

Aim of the inquiry: a physical-chemical substantiation and development of the basic technological circuit of reception with an establishment of optimum parameters of manufacture effective and softly working new defoliants on a basis chlorates of sodium, calcium, magnesium, phosphates of mono-, di- and threetanolammonium, CMD.

Method of inquiry: visual - polithermic, chemical, radiographic, IR-spectroscopic, derivatographic analysis.

The results achieved and their novelty: the author for the first time carries out regular researches using the method of solubility. Scientific data on solubility and character of firm phases in 11 systems consisting of water, chlorates of sodium, calcium, chloride -chlorate magnesium, rodanides of sodium and ammonium, phosphates of mono-, di- and threetanolammonium are received.

It is revealed, that between components of systems there are exchange reactions to formation of chlorates of ammonium, mono-, di-and threathanolamines, rodanides of sodium, magnesium and little soluble salts of phosphates of calcium and magnesium.

The optimum technological parameters of manufacture liquid highly effective defoliants are established.

Practical value: technologies of reception new highly effective soft action defoliants of cotton are created. The basic technological circuits of reception effective liquid defoliants are offered.

Degree of embed and economic effectivity: the offered technologies are tested on the integrated laboratory installation and operating time of their experimental batches of defoliants. The experiments on the fields have shown their high efficiency and "softness" of action on plants. The processing of 1 ha by offered defoliants is 2508 sum cheaper in comparison with liquid chlorate magnesium defoliant.

Sphere of usage: the enterprise of the State joint-stock company "Uzkimyosanoat", agriculture.