

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

На правах рукописи

УДК.: 541.123.3

АХУНБАЕВ ИБРОХИМЖОН РУСТАМОВИЧ

**«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОЛИАНТА
НА ОСНОВЕ ХЛОРАТ НАТРИЯ, КАРБАМИДА И СОЛЕЙ
УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ»**

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание степени магистра 5А320401 – химическая технология
неорганических веществ (химическая технология минеральных удобрений)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

кандидат химических наук

_____ доц. Мирсалимова С.Р.

ФЕРГАНА – 2014

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1. ПРИМЕНЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕФОЛИАНТОВ И ДЕСИКАНТОВ НА РАСТЕНИЯ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ	
1.1. Неорганические дефолианты и десиканты	10
1.2. Дефолианты и десиканты органического происхождения	14
1.3. Основные способы получения хлоратов, хлоруксусных кислот и этаноламинов	19
1.4. Исследование повышения дефолилирующей активности хлоратов и хлоруксусных кислот	25
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОЛИАНТОВ ХЛОПЧАТНИКА НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ КАРБАМИДА И СОЛЕЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	
2. Методика проведения исследований	30
2.1. Характеристика исходных веществ и методы химического анализа	30
2.2. Физико-химические методы исследования гетерогенных систем, твердых фаз и растворов	31
2.3 Вывод по главе 2.....	33
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА НАТРИЯ КАРБАМИДА, СОЛЕЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	
3.1. Изучение взаимодействия моно- и трихлоруксусных кислот с моно- и триэтаноламинами	35
3.2. Изучение водных систем на основе трикарбамидохлорат натрия, монохлорацетатов моно - и триэтаноламмония	45
3.2.1. Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия –	

монохлорацетат моноэтаноламмония – вода	45
3.2.2. Политерма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония – вода	48
3.3. Исследование водных систем, состоящих из трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония	51
3.3.1. Диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламмония – вода	51
3.3.2. Растворимость системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат триэтаноламмония – вода	54
3.4 Вывод по главе 3.....	57
4.РАЗРАБОТКА ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАРБАМИДО- ХЛОРАТ НАТРИЯ, МОНО-, ТРИХЛОРАЦЕТАТ МОНО - И ТРИЭТАНОЛАММОНИЯ	
4.1. Получение моно-, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония	58
4.2. Дефолианты на основе трикарбамидохлорат натрия и моно-, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония	60
4.3. Разработка технологии получения дефолиантов на основе трикарбами- дохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония	63
4.3.1. Исследование процесса получения дефолианта на основе трикарба- мидохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония.....	63
4.3.2. Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония	72
4.3.3. Принципиальная технологическая схема производства твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония	79
4.4 Вывод по главе 4.....	84
ВЫВОДЫ	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	88
ПРИЛОЖЕНИЕ	107

ВВЕДЕНИЕ

Узбекистан, заготавливая ежегодно более 1,5 млн. тонн хлопкового волокна входит в состав десятка крупнейших стран - производителей хлопка-сырца. Важной проблемой отечественного хлопководства является отсутствие высокоэффективного комплексно действующего дефолианта, обеспечивающего качественное удаление листьев хлопчатника при подготовке его к механизированной уборке хлопка-сырца. К дефолиантам предъявляют жесткое требование. Синтезируемые дефолианты должны быть малотоксичными, мягкодействующими на растения, эффективными при низких нормах расхода, отрицательно не влияющими на урожай хлопка-сырца и его качество. Однако разработанные и широко применяемые как у нас, так и зарубежом дефолианты не соответствуют сегодняшним требованиям хлопководства, из-за высокой токсичности (реглона, грамоксона, фосфор-органических дефолиантов), отрицательных воздействий на растения (хлорат содержащих препаратов), не стабильности проявления дефолилирующей активности (дроппа, хорвейда, препаратов на основе 2-хлорэтилфосфоновой и галоид карбоновых кислот).

Актуальность темы. Выпускаемые в Республике на ОАО “Farg’onaazot” малотоксичные жидкие и твердые хлорат магниевые дефолианты несмотря на малотоксичность обладают «жесткостью» действия на растения, вызывая ожоги листьев, молодых и полноценных коробочек, что приводит к снижению урожая хлопка-сырца и ухудшению его качества. Отечественный препарат «Сихат» малотоксичен и мягко действует на растения по сравнению с хлорат – магниевым дефолиантом. Однако, этот препарат все еще применяется в больших дозах на единицу посевов площади. Вышеизложенное обуславливает повышение дефолилирующей активности хлората магния, препарата «Сихат» и разработки на их основе мягкодействующих дефолиантов.

Одним из перспективных и рациональных способов решения этой актуальной задачи является совместное применение для дефолиации хлорат содержащих препаратов, соединений содержащих $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ этиленовую группу и ненасыщенную тройную ацетиленовую $-\text{C}\equiv\text{C}-$ связь. Представителями таких соединений являются алифатический спирт 1,4-бутиндиол, этаноламины и их соли, в частности моно-, трихлорацетаты моно- и триэтаноламмония. Они проявляют дефолирующую активность благодаря наличию в их молекулах этиленовой и ненасыщенной тройной связей. Применение их совместно с хлоратами повышает уровень этилена в зоне опадения листьев и ускоряет образование отделительного слоя в листовых черешках.

В этой связи для получения комплекснодействующих дефолиантов, содержащих несколько действующих веществ, перспективным является применение 1,4-бутиндиола и этаноламинных солей хлоруксусных кислот в качестве добавки к хлорату натрия, жидкому хлорат магниевого дефолианту и препарату «Сихат».

При совместном применении их для дефолиации значительно усиливается и улучшается действие компонентов на растения. Минимальное снижение их гектарных доз, компенсируется малоэффективным действием одного компонента воздействием другого.

Следует отметить, что для физико-химического обоснования и разработки технологии получения комплекснодействующих дефолиантов на основе хлората натрия, жидкого хлорат-магниевого дефолианта, действующего вещества препарата «Сихат»- трикарбамидохлората натрия, 1,4-бутиндиола, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония, прежде всего необходимы знания по растворимости и взаимодействию в сложных водных системах, включающих исследуемые компоненты.

Цель и задачи исследования. Цель работы – физико-химическое обоснование получения и разработка принципиальной технологической схемы с установлением оптимальных параметров производства

комплекснодействующих дефолиантов на основе хлората натрия, карбамида моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония. В соответствии с этим были решены следующие задачи:

- исследовать взаимодействие моно- и триэтаноламина с моно- и трихлоруксусной кислотой в соответствующих системах;

- изучить взаимную растворимость компонентов в водных системах, включающих хлората натрия, карбамида, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония в широком температурном и концентрационном интервалах;

- установить оптимальные дефолилирующие составы и предложить их в качестве дефолиантов хлопчатника;

- определить оптимальные технологические параметры и разработать принципиальную технологическую схему получения комплексно действующих дефолиантов на основе действующего вещества препарата «Сихат» - трикарбамидохлората натрия, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония.

Научная новизна. Получены новые сведения о гетерогенных фазовых равновесиях в 4 системах с участием воды, моно- и триэтаноламина, моно- и трихлоруксусных кислот, хлората натрия, карбамида, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония. Построены их политермические диаграммы растворимости и плавкости. Выявлены концентрационные и температурные пределы существования равновесных твердых фаз и четырех новых соединений: $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{ClCH}_2\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{Cl}_3\text{CCOOH}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\cdot\text{ClCH}_2\text{COOH}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\cdot\text{Cl}_3\text{CCOOH}$, идентифицированных методами химического и рентгенофазового анализов, термогравиметрией, колебательной спектроскопией. Установлен характер растворимости и количественно охарактеризованы взаимные высаливающие и всаливающие действия компонентов друг на друга при совместном растворении хлората

натрия, карбамида, моно- и триэтаноламинными солями моно- и трихлоруксусных кислот в соответствующих системах.

В результате изучения изменения физико-химических свойств (температуры кристаллизации, вязкости, плотности) растворов трикарбамидохлората натрия, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония, процессов растворения, расплавления и затвердевания расплавов компонентов в зависимости от температуры, продолжительности процесса, выявлены оптимальные соотношения компонентов, технологический режим ведения процесса получения комплексно действующих жидких и твердых дефолиантов.

Практическая ценность и реализация результатов работы.

Результаты изученных систем позволили установить оптимальные составы компонентов и условия получения препаратов, предложенных в качестве дефолиантов. Установлены оптимальные технологические параметры получения комплекснодействующего жидкого и твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетата моноэтаноламмония. Разработаны нормы технологического режима и принципиальная технологическая схема получения дефолиантов, которые апробированы на лабораторной установке.

На основе результатов исследований по растворимости в водных системах, включающих хлорат натрия, карбамид и соли уксусной кислоты, а также проведенных технологических исследований выявлены оптимальные условия получения комплекснодействующих жидких дефолиантов. Разработаны нормы технологического режима производства и предложена принципиальная схема их получения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- особенности взаимодействия моно- и триэтанолamina с моно- и трихлоруксусной кислотой и идентификации синтезированных новых соединений с привлечением методов термогравиметрии, колебательной спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа;

- новые данные по разработке научных и технологических основ получения высокоэффективных, мягкодействующих дефолиантов;

- данные по растворимости в водных системах, состоящих из хлората натрия, карбамида, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония для обоснования и выявления оптимальных условий получения новых дефолиантов;

- новые технические решения по технологии получения комплекснодействующих жидких и твердых дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетата моноэтаноламмония.

Личный вклад автора заключается непосредственным участием во всех разделах и этапах работы – выбора метода исследования, методических подходов, постановки цели и задачи исследований, проведение эксперимента, обобщение и интерпретация полученных результатов, формулирование окончательных выводов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. ПРИМЕНЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕФОЛИАНТОВ НА РАСТЕНИЯ И ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Основное назначение дефолиантов и десикантов - подготовка сельскохозяйственных культур к механизированной уборке урожая, снижение трудозатрат и средств на их возделывание [1,2]. Различие между двумя названными группами химических средств в том, что дефолианты вызывают опадение листьев, не повреждая других частей растения, десиканты же подсушивают не только листья, но и стебли, плоды. Дефолианты эффективны только на листопадных видах растений, проявление активности десикантов не зависит от того, обладают растения признаками листопадности или нет [3]. Многие химические вещества являются дефолиантами и десикантами одновременно. Проявление тех или иных свойств зависит от дозы и объекта, на котором они применяются. Дефолианты впервые были использованы в хлопководстве в начале сороковых годов прошлого столетия. Благодаря этому стала возможной механизированная уборка урожая хлопчатника [4]. В настоящее время дефолиантами ежегодно обрабатывается примерно 2/3 посевов хлопчатника в мире [5,6]. Кроме того, дефолианты применяют для удаления листьев у винограда, саженцев и сеянцев плодовых древесных и кустарниковых культур [7].

Десиканты применяют на подсолнечнике, клещевине, сое, картофеле, конопле, льне, рапсе на зерновых культурах, на семенных посевах сахарной свеклы, овощных культур, на люпине, люцерне, клевере, кормовых бобах [1,8,9]. Среди регуляторов роста растений дефолианты и десиканты по практической значимости занимают ведущее место. Существующий ассортимент их сформулировался путем отбора соединений из различных классов химических веществ неорганического и органического происхождения [7,10-13].

1.1. Неорганические дефолианты и десиканты

К группе неорганических дефолиантов и десикантов относятся хлорат натрия - NaClO_3 , хлорат магния - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, хлорат кальция - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, цианамид кальция - CaCN_2 , свободный цианамид- H_2CN_2 , роданистый натрий- NaSCN , мышьяковая кислота - $\text{AsO}(\text{OH})_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Из них в сельском хозяйстве нашли широкое применение хлораты натрия, кальция, магния [11,14,15].

Хлорат натрия - бесцветное кристаллическое водорастворимое вещество [16], обладает высокой взрывоопасностью [17]. В связи, с чем хлорат натрия применяется в смеси с различными противопожарными гигроскопическими добавками [18-21].

В хлопководстве США хлорат натрия широко применяется с добавками боратов натрия [20,21].

Хлорат магния - широко применяемый в настоящее время дефолиант [3,22]. Товарная форма - водорастворимый порошок, содержащий 60% гекса-гидрата хлората магния [23]. Препарат выпускается также в виде водного раствора, содержащего 40-43% действующего вещества - хлората магния [24].

Химический чистый гексагидрат хлората магния представляет собой бесцветное кристаллическое вещество в виде длинных ромбических игл или листочков, хорошо растворим в воде [16,25]. Хлорат магния очень гигроскопичен и не взрывоопасен. Другой дефолиант из хлоратной группы хлорат-хлорид кальция. Препаративная форма его - светло-желтый раствор, содержащий 28,0 % действующего вещества - хлорат кальция [26].

Все препараты хлоратной группы имеют низкую токсичность для теплокровных. Средне смертельная доза хлората магния и натрия для различных видов экспериментальных животных варьируется в пределах 3400-6700 и 3600-6500 мг/кг, LD_{50} хлорат-хлорида кальция для крыс 1112

мг/кг, предельно допустимая концентрация хлората натрия в воде водоемов 10 мг/м³ [27,28].

По способу действия хлораты относятся к дефолиантам-десикантам. Дефолирующий эффект их проявляется на листопадных видах растений и используется главным образом на хлопчатнике [29-31]. Опадение листьев у растений, обработанных хлоратами, происходит при их умеренном подсушивании, когда обезвоживание затрагивает листовую пластинку, а клетки зоны опадения не повреждаются. При сильном обезвоживании клетки листа, зоны опадения погибают и отделительный слой не формируется, вследствие чего сухие листья прочно удерживаются на растениях. Это называется десикационным эффектом. Различие в дозах хлоратных препаратов, вызывающих дефолиацию и десикацию, не велико, поэтому в чистом виде дефолирующий эффект проявляется редко, как правило, дефолирующее действие сопровождается десикацией части листьев.

Дефолирующая активность хлоратов, как и у других химических стимуляторов опадения листьев, зависит от многих причин: сортовых и видовых особенностей растений, условий их выращивания, фазы развития, температуры и влажности воздуха. В процессе многолетних испытаний этих дефолиантов на хлопчатнике установлено, что эффективные дозы хлората натрия на средневолокнистых сортах - *Gossypium hirsutum* L составляют 5-10, хлората магния 8-13, хлорат-хлорида кальция 12-22 кг/га [7,15]. Для тонко-волокнистых сортов - *Gossypium Barbadians* L дозы каждого из этих препаратов увеличиваются на 15-20% [15].

Хлораты вызывают опадение 75-85% листьев, а общий эффект их воздействия (сумма сухих и опавших листьев) достигает более 90% [7,15].

По сравнению с другими дефолиантами хлораты действуют стабильно. Среднесуточная температура воздуха 17-18⁰С признана оптимальной для этих препаратов, но активность их проявляется и при 14-15⁰С, хотя и в ослабленном виде [31].

Дефолиация хлопчатника хлоратами позволяет ускорить процесс синтеза целлюлозы, за счет чего повышается выход волокна и улучшается его качество.

На хлопчатнике хлораты применяются также в качестве десикантов. Для достижения подсушивающего эффекта необходимы более высокие дозы хлоратов по сравнению с теми, которые вызывают дефолиацию. Норма расхода хлората магния для десикации хлопчатника 25-35 кг/га, хлорат-хлорида кальция 40-50 кг/га [30,33].

Хлораты являются эффективным средством для предуборочного подсушивания многих сельскохозяйственных культур. Они успешно применяются в качестве десикантов подсолнечника, сои, клещевины, конопли, люпина, кормовых бобов, картофеля, риса, пшеницы, свеклы, редиса, моркови [29,32,34].

Другой дефолиант хлоратной группы - препарат «Сихат» разработан Институтом Общей и неорганической химии АН РУз на основе хлората натрия и карбамида [35,36].

Препарат «Сихат» - белое кристаллическое вещество со слабым желтоватым оттенком, без запаха, хорошо растворим в воде. Температура плавления $84\div 86^{\circ}\text{C}$. Удельная масса $1670,0 \text{ кг/м}^3$, насыпная масса- $1150,0 \text{ кг/м}^3$.

Препарат мало гигроскопичен, стабилен при хранении в течение двух лет в общепринятых условиях для ядохимикатов. Действующим веществом препарата является комплексная соль трикарбамидохлорат натрия – $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [37-39]. Препарат «Сихат» по параметрам острой токсичности для теплокровных животных относится к малоопасным соединениям. LD_{50} для разных видов экспериментальных животных составляет 11300-12000 мг/кг. ПДК в воздухе рабочей зоны - 10 мг/м^3 [36-40]. «Сихат» в качестве дефолианта средневолокнистого хлопчатника рекомендован в дозах 10,0-14,0 кг/га, тонковолокнистого - 13,0-16,0 кг/га [36,40-43]. «Сихат» мягко действует на растения и

обеспечивает 85-90% опадания листьев хлопчатника. При этом ожогов листьев и коробочек не наблюдается, сохраняется накопленный урожай хлопка-сырца [44-46].

Цианамид кальция CaCN_2 является мягкодействующим дефолиантом. Этот препарат впервые был использован для предуборочного удаления листьев хлопчатника и тем самым позволено внедрение механизированной уборки урожая хлопка-сырца [4]. Технический продукт цианамид кальция, применяемый на практике, содержит 55-65% основного вещества (19-23% азота) и представляет собой пылящий порошок темно-серого цвета. Цианамид кальция относится к группе среднетоксичных соединений. LD_{50} для экспериментальных животных около 400 мг/кг. Дефолирующее действие цианамид кальция реализуется через его продукт гидролиза - свободный цианамид, который проникает в листья хлопчатника и стимулирует формирование отделительного слоя. К числу недостатков этого препарата следует отнести также большой расход его на гектар 25-50 кг и неудобную для применения форму (пылящий порошок, не растворимый в воде). Цианамид кальция можно применять лишь методом опыливания, что весьма опасно для здоровья людей [27]. В качестве заменителя цианамид кальция предложен раствор свободного цианамид (H_2CN_2), содержащий 40% действующего вещества и 5% стабилизатора - борной или серной кислот или их солей [11].

В настоящее время цианамидные препараты не используются в сельском хозяйстве в основном из-за повышенной токсичности для теплокровных.

Роданистый натрий NaSCN - белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В качестве дефолианта-десиканта применяется 80%-ный технический продукт под названием дебос, который относится к группе среднетоксичных пестицидов. LD_{50} для экспериментальных животных 500-1000 мг/кг [27]. Дебос используется в

качестве дефолианта и десиканта семенных посевов люпина. Эффективные дозы 15-20 кг/га [47].

Мышьяковая кислота и ее натриевая соль частично используются в качестве десикантов хлопчатника. Эти вещества, применяемые в дозах 2-5 кг/га, эффективно подсушивают листья хлопчатника и вызывают быстрое раскрытие коробочек [1,4,6,10]. Ограничение сферы их применения связано с высокой токсичностью для человека и животных. ЛД₅₀ для крыс 50-100 мг/кг. [27].

Другие дефолианты неорганического происхождения - водный и безводный аммиак, хроматы и бихроматы натрия, кальция, аммония и сульфат аммония. Установлено, что 5-6% водный раствор аммиака вызывает 80-95%-ное опадение листьев хлопчатника, а 10%-ный раствор сульфата аммония 80-90% [35, 48]. Хроматы и бихроматы в дозах 4,5-9,0 кг/га обеспечивают 55-75% опадения листьев [49].

1.2. Дефолианты и десиканты органического происхождения

В группе фосфорорганических соединений были открыты высокоэффективные дефолианты хлопчатника - S,S,S-трибутилтретиофосфат (C₄H₉S)₃PO и трибутилтретиофосфит (C₄H₉S)₃P, на основе которых разработаны препараты бутифос (Деф) и фолекс (Мерфос). Названные препараты по форме - жидкие концентраты эмульсий с неприятным запахом, содержащие 70% действующего вещества (C₄H₉S)₃PO и (C₄H₉S)₃P. Фосфорорганические дефолианты весьма токсичны для теплокровных. ЛД₅₀ бутифоса для разных видов животных 140-580 мг/кг. Несколько менее токсичен фолекс, ЛД₅₀ = 150-850 мг/кг [1,27]. Бутифос и фолекс – избирательно действующие дефолианты, к ним высокочувствителен средневолокнистый хлопчатник и совершенно не чувствителен тонковолокнистый. Эффективные дозы бутифоса и фолекса 1,12-1,68 и 1,26-1,68 кг/га по действующему веществу соответственно [7,50,51]. В отличие от хлоратов фосфорорганические дефолианты мягко действуют на

растения, не повреждают коробочки хлопчатника, в связи, с чем их можно применять в более ранние сроки по сравнению с жестко действующими дефолиантами [3,48]. Эти препараты высокоэффективны при средне суточной температуре воздуха более 18⁰С. Обработка хлопчатника фосфорорганическими дефолиантами способствует резкому увеличению синтеза этилена в зрелых стареющих листьях [3,15], формированию отделительного слоя и опадению более 90 % листьев. Существенным недостатком бутифоса и других фосфорорганических дефолиантов является высокая токсичность, неприятный запах и повышенная летучесть в условиях жаркого климата Центральной Азии. На обработанных полях запах бутифоса удерживается 6-8 суток. В связи с этим, в 1986 г бутифос был признан опасным для здоровья людей и запрещен для применения в сельском хозяйстве [52].

Активными дефолиантами оказались этиленпродуцирующие соединения. Из них наиболее эффективным является 2-хлорэтилфосфоновая кислота- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ (ХЭФК). На основе этого вещества разработаны препараты этрел, кампозан, флордимекс, церон, этеверс, преп., гидрел, дигидрел, зиед, гиметрел, морел [53-58].

Все они представляют собой водные растворы ХЭФК, за исключением гидрела, дигидрела, зиёда, геметрела и морела, которые являются водными растворами гидразиеновых, диметил гидразиеновых, 2-аминотиазоловых гек-самителентетраамминных и карбамидных солей 2-хлорэтилфосфоновой кислоты [54-58]. ХЭФК и ее соли в растениях подвергаются ферментативному гидролизу, в результате чего образуется экзогенный этилен, избыток которого активно стимулирует биосинтез эндогенного этилена [59-62] и нарушает гормональный баланс растений, что в свою очередь приводит к различным физиологическим реакциям. Одной из реакций на ХЭФК является сбрасывание листьев [62-66].

Чистая 2-хлорэтилфосфоная кислота - это твердое кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде. ЛД₅₀ для разных видов экспериментальных животных 3000-4200 мг/кг [67].

В водных растворах это вещество сохраняет стабильность при рН до 4,5, а при более высоких значениях рН разлагается с выделением этилена [68].



В качестве дефолиантов препараты на основе ХЭФК используются в основном на хлопчатнике [69]. Проявление дефолирующего эффекта сочетается в этом случае с активным воздействием на процесс раскрытия коробочек, что существенно отличает этиленпродуцирующие препараты от других известных дефолиантов [70]. В зависимости от условий выращивания хлопчатника, его видовых и сортовых особенностей дефолирующие дозы ХЭФК изменяются от 1,7 до 7,5 кг/га [71, 72].

За счет двойного действия препараты на основе ХЭФК сокращают сроки подготовки хлопчатника к механизированной уборке урожая и увеличивают на 10-20% высококачественного хлопка-сырца в валовом урожае [69, 72]. Недостатком ХЭФК и ее производных в качестве дефолианта являются недостаточная стабильность действия, сильно выраженная зависимость активности от температуры воздуха, которые препятствуют их широкому внедрению в хлопководстве [15, 69].

Наряду с 2-хлорэтилфосфоной кислотой и ее производными дефолиантами являются 1,1-аминоциклопропан карбоновая кислота, непосредственный предшественник в синтезе этилена из метионина [73] и кремний содержащие продуценты этилена-(2- хлорэтил) метилбис (фенил метокси) силан, (2- хлорэтил-трис-2-метокси этокси) силан, ди-(бензилокси)-2- хлорэтил метил силан и другие [74-79]. По дефолирующей активности эти соединения, однако, слабее ХЭФК [7,61,80].

Из синтетических аналогов дифенилмочевины наиболее активным дефолиантом является N-(1,2,3-тиадиазолил-5)- N¹-фенилмочевина [81-83]. На основе этого вещества формой “Sheering” (Германия) разработан препарат дроппа, 50%-ный смачивающийся порошок. Дроппа относится к группе мало-токсичных дефолиантов. ЛД₅₀ для крыс более 4000 мг/кг [27]. В качестве дефолианта дроппа применяется только на хлопчатнике. Он активен в дозах 0,1-0,7кг/га. В минимальных дозах препарат действует лишь в тропической зоне возделывание хлопчатника при высокой температуре (25-27⁰С) и высокой влажности воздуха [7,15,84]. В нашей стране дропп вызывает опадение листьев хлопчатника в дозах 0,3-0,7 кг/га [85-87]. Наиболее чувствительны к дроппу тонковолокнистые сорта хлопчатника, принадлежащие к виду *G. barbadense* L., менее чувствительны средневолокнистые сорта семейства *G. Hirsutum* L. Активность дроппа сильно зависит от температуры воздуха. это является основным фактором, ограничивающим возможности его широкого использования. 90-100%-ная активность дроппа проявляется при температурах 22-24⁰С, при 18-20⁰С его активность снижается на 20-30%, а при температуре ниже 18⁰С дроппа не пригоден в качестве дефолианта [88].

По способу действия дроппа - мягкодействующий дефолиант. Он вызывает опадение листьев, не повреждая при этом коробочек. Препарат хорошо действует на листья разных ярусов, чувствительны к нему молодые развивающиеся листья. Благодаря этой особенности у растений, обработанных дроппом, ингибируется процесс вторичного отрастания листьев. Влияние дроппа на формирование отдельного слоя проявляется через стимуляцию синтеза этилена в листьях [89-92].

Повышение дефолирующей активности и снижение дозы дроппа достигается при добавлении к нему бутилкаптакса [93] и диурона [94-96].

Из группы гетероциклических соединений нашел применение в качестве дефолианта и десиканта 2,3-дигидро-5,6-диметил-1,4-дитиин-

1,1,4,4-тетраоксид (диметилин) [97]. На основе диметилина разработаны два препарата Харвейд 5%-ный и 25%-ный концентрат суспензии. На хлопчатнике Харвейд эффективен в дозах 0,28-0,39 кг/га по действующему веществу [98]. В этих дозах Харвейд не уступает по активности бутифосу и этефону. Оптимальные сроки применения препарата 55-70% раскрытых коробочек.

В качестве десиканта Харвейд применяют на подсолнечнике, картофеле, льне, рапсе, рисе и других культурах [7]. На подсолнечнике препарат эффективен в дозах 0,37-0,56 кг/га по действующему веществу.

Высушивающие действия Харвейда связана с разрушением этим препаратом эпидермальных клеток растений, вследствие чего нарушается кутикулярная транспирация и происходит подсушивание листьев, стеблей. Дефолирующая активность Харвейда на хлопчатнике объясняется повышением после дефолиации активности фермента - целлюлозы участвующих в формировании отдельного слоя [15]. Недостаток Харвейда - не стабильность в проявлении активности.

Высокоэффективными и быстродействующими десикантами являются соли дипиридилия- 1,1-диметил-4,4-дипиридилий хлористый (грамоксона) и 1,1-этилен-2,2- дипиридилий бромистый (реглон). Оба препарата обладают повышенной токсичностью для теплокровных [27], поэтому возможность их практического использования ограничена.

Грамоксона применяют в основном в смесях с хлоратами и фосфорорганическими дефолиантами на хлопчатнике при раскрытии 50-65% коробочек [1,7]. Эффективные дозы грамксона 1,5-3,5 л/га.

Реглон используют в качестве десиканта подсолнечника, картофеля, семенников сахарной свеклы, овощных и бобовых культур [4,33].

Среди галоген производных карбоновых кислот выявлен ряд соединений с дефолирующей активностью [99,100]. Из них моно- и трихлоруксусная кислота являются активными дефолиантами и десикантами [101,102]. Они представляют собой белое кристаллическое

вещество, гигроскопичны и хорошо растворимы в воде. Моно- и трихлоруксусные кислоты относятся к группе малотоксичных пестицидов. ЛД₅₀ монохлоруксусной кислоты для крыс 650 мг/кг, СК₅₀ для рыб 900мг/дм³ [67]. Средне смертельная доза трихлоруксусной кислоты для экспериментальных животных составляет 3500-6000 мг/кг, ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³ [67].

Моно- и трихлоруксусная кислоты применяются, главным образом, в виде натриевой и кальциевой солей. Эффективные дозы их для дефолиации хлопчатника является 6-10 кг/га [67]. В больших дозах проявляют десика-ционные свойства. При дефолиации хлопчатника они вызывают 75-80% опадения листьев.

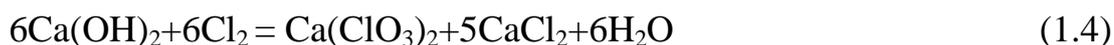
1.3. Основные способы получения хлоратов, хлоруксусных кислот, и этаноламинов

Хлораты натрия, кальция, магния- основные хлоратсодержащие дефо-лианты. Существуют различные способы их получения.

В лабораторных условиях хлорат натрия легко получают хлорированием растворов соды и едкого натрия [103, 104].



В промышленности ранее хлорат натрия производился хлорированием известкового молока с последующим частичным выделением избытка хлоридов кальция охлаждением и обработкой хлоратом кальциевого раствора сульфатом натрия [103,105].



Описанным способом промышленное производство хлората натрия впервые осуществлено во Франции [105].

В настоящее время в промышленности хлорат натрия преимущественно получают электрохимическим окислением хлорида натрия [104,

106]. Известны различные варианты получения целевого продукта данным способом, как в кристаллическом виде, так и в виде водного раствора.

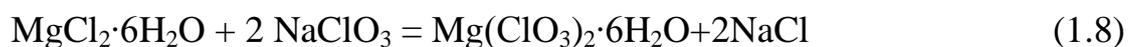
Промышленное производство хлората натрия электрохимическим окислением поваренной соли внедрено на Ферганском ПО «Азот».

Для получения небольшого количества хлората магния представляет интерес обменной реакции хлората натрия с сульфатами и хлоридами магния в водной или ацетоновой среде [107].



В промышленности хлорат магния получают взаимодействием хлората натрия с бишофитом ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в расплаве [108-110]. Товарный продукт под названием хлорат-магниевый дефолиант содержит 60 ± 2 % шестиводного хлората магния [23]. Сущность технологического процесса заключается в получении расплава хлорат- магниевый дефолианта плавлением бишофита с хлоратом натрия при мольном соотношении 1:2 с последующей кристаллизацией целевого продукта.

Бишофит расплавляют подачей острого пара в специальных плавильниках, снабженных механической мешалкой и паровой рубашкой, куда подается расчетное количество хлората натрия. Температура реакционной смеси поддерживается в пределах $110-120^\circ\text{C}$. В результате обменной реакции получают хлорат магния.



После отдувки излишки влаги из расплава дефолианта продукт кристаллизуют на вращающемся барабанном кристаллизаторе в виде пленки, которая срезается ножом. Срезанные пластины или чешуйки хлорат- магниевый дефолианта упаковываются в битумированные бумажные мешки с полиэтиленовым вкладышем. По данному способу хлорат- магниевый дефолиант выпускается на Ферганском ПО «Азот».

Недостатком технологии получения кристаллического хлорат-магниевый дефолианта в том, что в ней не предусмотрено разделение хлорида

натрия от основного продукта реакции (1.8) – хлорат магния. В связи с этим в полученном продукте содержания балластных физиологически неактивных хлоридов натрия и магния достигается до 40%, что приводит к высоким нормам расхода дефолианта и большим затратам на его транспортировку, хранение и применение.

В настоящее время на Ферганском ПО «Азот» хлорат- магниевый дефолиант выпускается также в жидком состоянии по технологии предложенной Французской фирмой «Кребс». В отличие от технологии получения кристаллического хлорат – магниевое дефолианта в процессе получения жидкого хлората магния было предусмотрено разделение хлорида натрия от основного продукта. Отделение хлорат содержащего щелока от хлорида натрия производится фильтрацией пульпы, образующейся при конверсии бишафита в водной среде с эквимольным количеством хлората натрия при 90⁰С.

В выпускаемом жидком дефолианте содержание действующего вещества – $Mg(ClO_3)_2$ регламентируется 40-43%, а примеси хлоридов магния и натрия не более 11% [24].

Способ получения малотоксичного дефолианта «Сихат» аналогичен производству твердого хлорат- магниевое дефолианта. Сущность способа заключается во введении в плав карбамида кристаллического хлората натрия при массовом соотношении (2,03- 2,71): 1,0 с последующей кристаллизацией полученного гомогенного расплава дефолианта «Сихат» на барабанном кристаллизаторе, охлаждаемом изнутри рассолом [111]. Производство дефолианта «Сихат» внедрено на Ферганском ПО «Азот». Содержание хлората натрия в выпускаемом продукте составляет 32±1% [112].

Основной способ получения хлората кальция-хлорирование известкового молока по реакции (1.4) [105]. Оба продукта этой реакции хорошо растворимы в воде [113], благодаря чему весьма затруднительно их разделение. В этой связи хлорат кальция выпускался в жидком виде под

товарным названием хлорат–хлорид кальциевый дефолиант [26, 114]. До недавнего времени на Усоле-Сибирском ПО «Химпром» хлорат–хлорид кальциевый дефолиант выпускался хлорированием содового раствора и известкового молока с последующим смешиванием их при соотношении $\text{ClO}_3^- : \text{Cl}^-$ до 1,30 [115]. В полученном жидком продукте содержание хлората кальция составляло 355-440 г/дм³ [26]. В настоящее время этот дефолиант не выпускается.

Монохлоруксусную кислоту получают различными способами. Предложено несколько промышленных способов ее получения. Прямое хлорирование уксусной кислоты при 90-100⁰С в присутствии катализаторов – сера, фосфор, йод в количестве 3% от массы хлорируемой кислоты является основным промышленным методом получения монохлоруксусной кислоты [116].



Недостаток данного метода получения монохлоруксусной кислоты состоит в образовании смеси ди- и трихлоруксусных кислот, а также сложности очистки целевого продукта от катализатора и других полихлоридов [116].

Благодаря более высокой температуре плавления α -монохлоруксусной кислоты ее выделяют кристаллизацией, когда в маточном растворе остается ди- и трихлоруксусные кислоты. При другом способе очистки монохлоруксусной кислоты от примеси ди- и трихлоруксусных кислот сопровождается дихлорированием смеси в жидкой фазе в присутствии диспергированного палладия на инертном носителе (Pd/SiO_2) при 130-150⁰С [117].

Хлорирование уксусной кислоты, содержащей около 20% уксусного ангидрида или хлористого ацетила, позволяет получать целевого продукта с примесью менее 1% ди- и 0,1% трихлоруксусные кислоты [116]. В процессе хлорирования применяют хлор, насыщенный ацетил хлоридом,

имеется реальная возможность на ОАО «Навоiazот», где выпускаются в достаточном количестве уксусная кислота и хлор, являющимся сырьем для получения моно- и трихлоруксусных кислот.

Основным способом получения 1,4-бутиндиола является реакция кон-денсации ацетилена с формальдегидом [125,126].

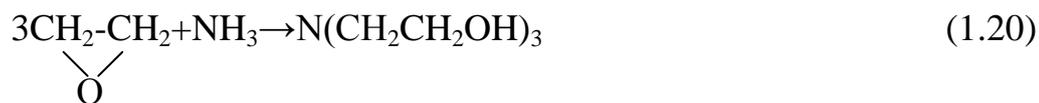
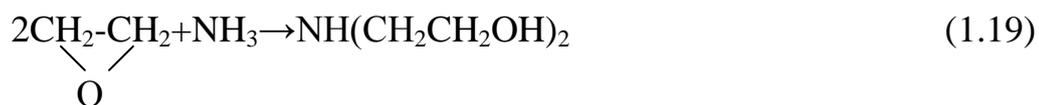


В промышленности для получения 1,4-бутиндиола в качестве исходного сырья применяется подщелоченный до pH 5 около 8 %- ный раствор формальдегида [118]. Подогретый раствор формальдегида и сжатый ком-прессором до 5-6 кгс/см² ацетилен вместе с циркулирующим газом после-довательно подают в реакционную колонну и производят синтез 1,4-бутин-диола. Далее горячую смесь жидкости и газа разделяют в сепараторе, охлаж-дают и дроселлируют в отпарных колоннах. Непрореагировавший ацетилен возвращают на колонны синтеза, тяжелый конденсат поступает в ректификационную колонну, где от бутиндиола отгоняют кубовую жидкость. 1,4-бутиндиол хорошо растворим в воде и имеет сравнительно не высокую температуру плавления (56⁰С), поэтому при промышленном получении его выделяют путем вакуумной выпарки, чаще всего, совсем не выделяют в кристаллическом виде, а перерабатывают в виде 35%-ного водного раствора [116].

Производство 1,4-бутиндиола в Узбекистане полностью обеспечено отечественным сырьем [97]. В настоящее время в ТашХТИ разработана тех-нология получения 1,4-бутиндиола и технические условия на готовый продукт; наработана опытная партия продукта на ОАО «Навоiazот» согласно Tsh 40.1-01:2001 в виде 35%-ного раствора.

Этаноламины, в основном, синтезируют из окиси этилена и аммиака [116, 125, 127].





Скорости присоединения первой, второй и третьей молекул окиси этилена к аммиаку практически одинаковы. Количество образующихся этанол-аминов в конечном продукте зависит от мольного соотношения аммиака и окиси этилена. При эквимольным соотношении исходных компонентов содержания триэтаноламина в конечном продукте составляет более 64%. При мольном соотношении окиси этилена и аммиака 1:10 количество моно-этанолamina в полученном продукте содержит 75,6%, а ди- и три-этанолamina соответственно – 21,3 и 3,1%.

В промышленности получение этаноламинов осуществляется следующим образом [116]. Пары окиси этилена из испарителя подают в нижнюю часть реакционной колонны противотоком к аммиачной воде. Реакция образования этаноламинов экзотермичная. Температура в реакционной массе под-держивается охлаждающим рассолом не выше 65⁰С. Продукты реакции взаимодействия окиси этилена с аммиаком, вытекающие из нижней части колонны подогревают до 80⁰С и направляют в отгонную колонку, где при 115⁰С из раствора отгоняются аммиак, двуокись углерода и часть воды. Из нижней части отгонной колонны отводят водный раствор этаноламинов и подвергают к ректификации для фракционирования и разделения этаноламинов.

1.4. Исследование повышения дефолирующей активности хлоратов и хлоруксусных кислот

В предыдущем разделе отмечено, что основные способы получения наиболее распространенных дефолиантов хлоратной группы – хлоратов на-трия, кальция, магния, препарата «Сихат» и хлоруксусных кислот, моно- и трихлоруксусной кислот хорошо освоены в промышленности.

Однако, существующие ассортименты их не удовлетворительны и не отвечают современным требованиям времени [7,15,27,29,67].

Опыт практического использования хлоратов и хлоруксусных кислот для дефолиации и десикации различных сельскохозяйственных культур позволил выявить не только их положительные свойства, но и ряд недостатков. К первым относятся малая токсичность и низкая стоимость [7], ко вторым - большой расход препарата на единицу площади и жесткость действия на растения [15]. Их действия на растения хлопчатника сопровождается повреждением коробочек, снижением урожая и его качества [128,129], ожогами молодых побегов, повреждением почек на плодовых [7]. Физико-химические свойства хлоратов также не удовлетворительны [27,31].

Предложен ряд способов для устранения указанных недостатков. Показано, что применение смеси хлората магния и бутилкаптакса [130,131] для дефолиации хлопчатника более эффективны, чем использование индивидуальных компонентов.

При совместном применении хлората-магния с аммофосом [132-134], карбамидом [134,135], аммиачной селитрой [134,136] и нитраммофосом [137] повышают эффективность дефолиации и десикации хлопчатника, чем отдельно взятый хлорат. Разработаны новые дефолианты мягкого действия введением хлората магния в плав нитрата кальция и карбамида [138,139].

Аналогично совершенствовались и хлорат кальциевый дефолиант. Найдено, что смесь хлорат-хлорида кальция и аммофоса в соотношении (10-13) : (10-15) является более эффективным дефолиантом, чем чистый хлорат-хлорид кальция [140]. Баковая смесь хлората кальция и нитрата кальция (или карбамида) повышает дефолирующую активность хлората кальция в 1,5-2,0 раза [141]. Комплекс хлората кальция с карбамидом- $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вызывает 85-90% опадения листьев [142-144], на основе которого разработан дефолиант мягкого действия под названием

«Хаёт», рекомендованный для применения в сельском хозяйстве республики Узбекистан [14].

С целью устранения пожароопасности и повышения дефолирующей активности хлората натрия в качестве дефолианта предложены его смеси с карбонатами щелочных металлов, карбамидом и поверхностно-активными веществами [19], солями гуанидина и аминогуанидина [145,146], 2-амино-тиазолом [147], моно-, ди- и триэтаноламинами [148]. Эффективным дефолиантом мягкого действия оказался препарат «Сихат» [40,41,44-46], синтезированный на основе хлората натрия и карбамида. Дефолиант включен в список допущенных для применения в сельском хозяйстве препаратов [14,42,43]. Разработаны другие модифицированные формы этого дефолианта содержащие тринатрийфосфат и 2-аминотиазол [111,147].

Для устранения недостатков монохлоруксусной кислоты предложен ряд композиций, путем подбора синергистов к этому веществу. Оказалось, что смеси монохлорацетата кальция с сульфатом гидразина и тринатрийфосфатом [149-151] значительно повышают эффективность дефолиации.

С целью поиска новых эффективных дефолиантов на основе моно- и трихлоруксусных кислот синтезированы комплексы их с карбамидом и тиокарбамидом при мольном соотношении кислота : (тио)амид = 1:1 и 1:2 [152-154]. По сравнению индивидуальных хлоруксусных кислот они являются более эффективными дефолиантами [155].

Синтезированы также моно- ди- и триэтаноламмонийные соли 2-хлорэтилфосфоновой и фосфорной кислот с мольным соотношением компонентов 2:1 и 1:1 [156,157]. Из них 2-хлорэтилфосфонат и фосфат моноэтаноламмония оказались эффективными добавками к хлоратсодержащим дефолиантам [158-161], усиливающим их дефолирующую активность и снижающим отрицательные воздействия препаратов на растения.

Из изложенного выше краткого обзора следует, что среди существующих ассортиментов хлоратсодержащих дефолиантов с точки зрения производства и применения наиболее доступными являются выпускаемые в отечественной промышленности хлораты натрия, магния и препарат «Сихат». Однако, они не удовлетворяют сегодняшние требования хлопководства из-за указанных выше в данном разделе недостатков. Поэтому актуально и перспективно совершенствование и расширение их ассортиментов. В этом аспекте представляет интерес разработки комплексно-действующих дефолиантов путем сочетания хлоратов натрия, магния и препарата «Сихат» с соединениями, содержащие в молекулах тройную ацетиленовую связь и фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ этиленовую группы, в частности 1,4-бутиндиолом и этаноламмонийными солями моно- и трихлоруксусных кислот. 1,4-бутиндиол, этаноламины и хлоруксусные кислоты как было отмечено выше проявляют дефолилирующую активность. Благодаря наличию в молекулах этиленовой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ группы этаноламины и их соли проявляют ретардантные свойства и повышают уровень этилена в зоне опадения листьев [162,163]. Это является важным фактором формирования отдельного слоя в листовых черешках, а в конечном счете опадения листьев.

В предприятиях этаноламинной очистки газов Республики имеется достаточное количество отходов, называемые «кубовыми остатками», которые могут служить дешевым источником моно- и триэтанолamina, то есть сырьем для синтеза их хлорацетатных солей, используемый для получения эффективных дефолиантов.

1.5. Выводы по главе 1

С учетом вышеизложенных разработка комплекснодействующих дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, препарата «Сихат», 1,4-бутиндиола, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония является весьма актуальной.

Следует подчеркнуть, что для физико-химического обоснования и рекомендации технологии получения комплекснодействующих дефолиантов из хлоратов натрия, магния, препарата «Сихат», моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония прежде всего необходимо знание по растворимости и взаимодействию компонентов в сложных системах, включающих выше указанные соединения в широком интервале температур и концентраций, провести технологические исследования по определению основных параметров получения дефолиантов на их основе. Анализ литературных источников показывает, что отсутствуют сведения о растворимости и взаимодействии хлоратов натрия, магния, и составляющих компонентов препарата «Сихат» с моно- и трихлорацетатами моно- и триэтаноламмониями. Отсутствуют также физико-химические и технологические исследования по получению исходных этаноламмонийных солей хлоруксусных кислот, оптимальных, температурных и концентрационных параметров получения комплекснодействующих дефолиантов. Исследование указанных вопросов имеет большое теоретическое и практическое значения, так как позволяет не только познать химизм реагирующих компонентов, но и судить об их стабильности в технологическом процессе, выяснить оптимальные параметры получения, применения и хранения дефолиантов на базе вышеперечисленных соединений.

Исходя из вышеизложенного, в работе рассматривается решение важных и актуальных задач по физико-химическому обоснованию и разработке принципиальных технологических схем получения с установлением оптимальных параметров производства высокоэффективных комплексно-действующих дефолиантов на основе хлората натрия, жидкого хлорат-магниевого дефолианта, препарата «Сихат», моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония систематическими, целенаправленными химическими, физико-химическими и технологическими исследованиями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОЛИАНТОВ ХЛОПЧАТНИКА НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, КАРБАМИДА, ЭТАНОЛАМИНОВ И ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ

2. Методика проведения исследований

2.1. Характеристика исходных веществ и методы химического анализа

Для исследования применяли хлорат натрия и карбамид марки «ч» и «чда», дополнительно очищенные перекристаллизацией из водных растворов, моно- и триэтанолламины квалификации «ч», очищенные перегонкой под вакуумом, моно- и трихлоруксусные кислоты марки «ч», перекристаллизованные из бензола.

Трикарбамидохлорат натрия синтезировали добавлением в плав карбамида кристаллического хлората натрия в мольных соотношениях компонентов 3:1. После образования прозрачного однородного расплава охлаждением получали белый кристаллический продукт с температурой кристаллизации 86,0 °С.

Моно- и трихлорацетат моно- и триэтаноламмония получали нейтрализацией моно- и триэтанолamina эквимолярным количеством моно- и трихлоруксусной кислотой.

При количественном химическом анализе были применены следующие общеизвестные методы аналитической химии: содержание хлорат-иона определяли объёмным перманганатометрическим методом [23, 165]; магний определяли объёмным комплексометрическим методом [166]; натрий – методом пламенной фотометрии [167]; амидный азот – спектрофото-калориметрически на ФЭК-56 М [168]; элементный анализ на углерод, водород, хлор, азот проводили согласно методике [169] (Данные анализы проводились в ИОНХ АН РУз).

2.2. Физико-химические методы исследования гетерогенных систем, твердых фаз и растворов

Исследование гетерогенных фазовых равновесий в системах проводили визуально – политермическим методом [170].

Согласно визуально-политермическому методу наблюдали за температурой появления первых кристаллов при равномерном охлаждении или исчезновении последних кристаллов при медленном нагревании и непрерывном перемешивании растворов. Растворимость определяли в пробирке, закрытой пробкой, с мешалкой и термометром с ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$. Для равномерного охлаждения пробирку помещали в наружную пробирку – муфту, находящуюся в охлаждающей смеси. Нагрев осуществляется также через муфту, охлаждение проводится в дьюаровских сосудах с жидким азотом или сухим льдом.

Установление состава и температуры кристаллизации узловых невариантных точек и уточнение характера изменения линии насыщения двух сосуществующих твердых фаз проводилось построением проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны системы. Точки состава, отвечающие изотермам растворимости, находили интерполяцией данных по политермическим разрезам.

Построение политермических диаграмм растворимости изученных систем проведено нами в прямоугольном треугольнике. Концентрация растворов выражена в массовых процентах.

Данные по растворимости изученных систем представлены в приложении 1 (Табл. П.1.1. - П.1.10.).

Расчет коэффициента высаливания (K) в изученных системах проводили по формуле [171]:

$$\text{Lg} \frac{S_0}{m} = K$$

$$S \quad m_0$$

где S_0 , m_0 – растворимость высаливаемого компонента (I) и высаливателя (компонент II) в воде в масс %;

S и m – концентрация высаливаемого компонента и высаливателя в растворе, масс %;

K – коэффициент солевого (лиотропного) эффекта. Расчет константы высаливания (K) в исследованных системах проводили по уравнению [172]:

$$K = \frac{S_0 - S}{S_0 \cdot N}$$

где, S_0 и S – растворимость высаливаемого компонента в воде и равновесной системы, моль %;

Идентификацию твердых фаз проводили химическими и различными методами физико-химического анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3,0 при отфильтрованном медном излучении при напряжении 40 кв., силе тока 20 мА, скорости движения диска счетчика – 2 град/мин [173]. Значения меж-плоскостных расстояний находили по справочнику согласно углу отражения [174], а интенсивность дифракционных линий оценивали по сто бальной шкале.

ИК – спектроскопический анализ проводили для выяснения характера взаимодействия между составляющими компонентами соединений. ИК- спектры поглощения исходных компонентов и исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре SPECORD – 75 IR в области частот 4000-400 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr [175]. Измерения вязкости проводили с помощью

вискозиметра типа ВПЖ с диаметром капилляра 1,31 и 1,52 мм. Точность результатов $\pm 0,0001 \cdot 10^{-1} \text{ м}^2/\text{сек}$.

Удельную массу образцов исследуемых соединений и растворов определяли пикнометрическим методом [176]. Использовали капиллярный пикнометр с объемом 5 см³. Для определения объема пикнометр заполняли бидистиллированной водой, термостатировали при 25⁰С и взвешивали. Зная вес сухого пикнометра, плотность воды при 25⁰С и вес заполненного водой пикнометра вычисляли его объем. Взвешивание проводили с точностью $\pm 0,00005$ мг. Результаты представлены с точностью $\pm 0,1 \text{ кг/м}^3$.

Измерение рН и окислительно-восстановительных потенциалов растворов исходных хлоратов и образцов полученных дефолиантов проводили согласно методике [177] на рН-метре 121-В с использованием платиновых электродов типа ЭПВ-1 в качестве индикатора.

Поверхностное натяжение рабочих растворов полученных дефолиантов определяли по методике Ребиндера [178].

2.3. Выводы по 2 главе.

Изучены визуально-политермический метод и метод изомолярных серий изучения двойных, тройных и взаимных систем, методы аналитической химии, термического анализа и ИК-спектроскопического, рентгенофазового анализа, пикнометрический метод, использование вискозиметра типа ВПЖ, универсального иономера ЭВ - 74 и рефрактометра ИРФ 454 модели БМ.

С целью создания физико-химических и технологических основ получения поли функционально действующих дефолиантов, обладающих стимулирующим свойством, впервые получены новые данные по растворимости и взаимодействию компонентов в восьми системах, включающих воду, моноэтаноламин серноокислый, трикарбамидохлорат

натрия, которые изучены визуально - политермическим и изомолярными методами.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ КАРБАМИДА, ЭТАНОЛАМИНОВ, ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Изучение гетерогенных фазовых равновесий в сложных водных системах с участием трикарбамидохлората натрия, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония обусловлено практическим значением исходных компонентов. Рассматриваемые хлораты выпускаются в отечественной промышленности, являются широко применяемыми в хлопководстве и легко доступными дефолиантами неорганического происхождения. Этанол амины, хлоруксусные кислоты и их соли проявляют дефолирующую активность. В этой связи для характеристики поведения трикарбамидохлората натрия, моно- и трихлорацетатов моно- и триэтаноламмония при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервалах, а также с целью физико-химического обоснования технологического процесса получения комплексных дефолиантов, содержащих несколько действующих веществ изучены растворимости водных систем с участием указанных выше компонентов [179-183].

3.1. Изучение взаимодействия моно- и трихлоруксусных кислот с моно- и триэтанолaminaми

С целью физико-химического обоснования условий синтеза новых соединений с дефолирующей активностью изучены взаимодействия моно- и трихлоруксусных кислот с моно- и триэтанолaminaми в соответствующих бинарных системах. Результаты исследования представлены на рисунках 3.1. и 3.2.

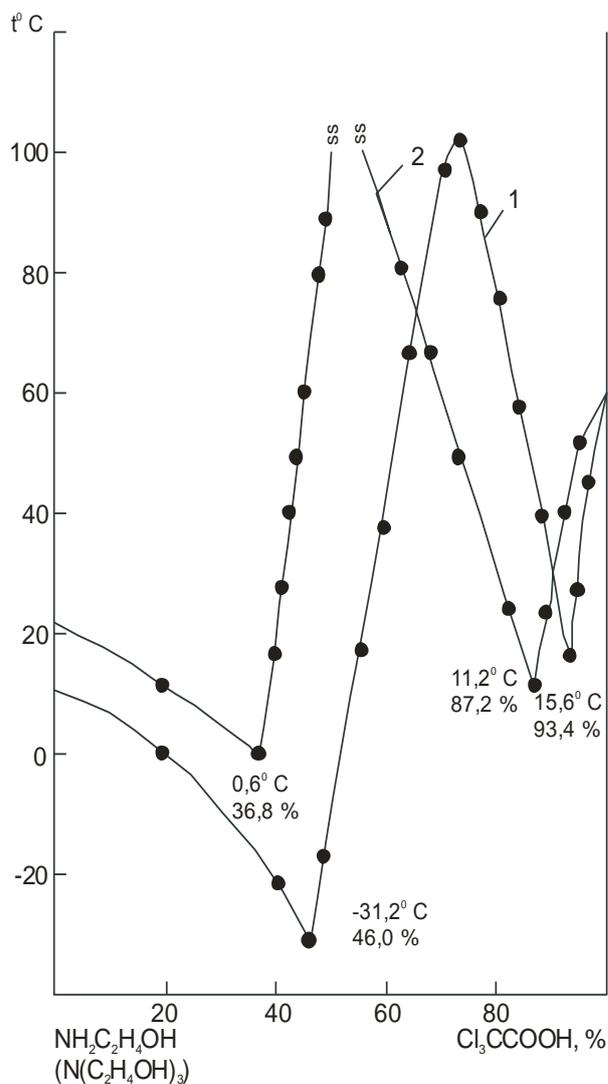


Рис.3.1. Диаграмма плавкости системы трихлоруксусная кислота – моноэтаноламин (1) и трихлоруксусная кислота – триэтаноламин (2).

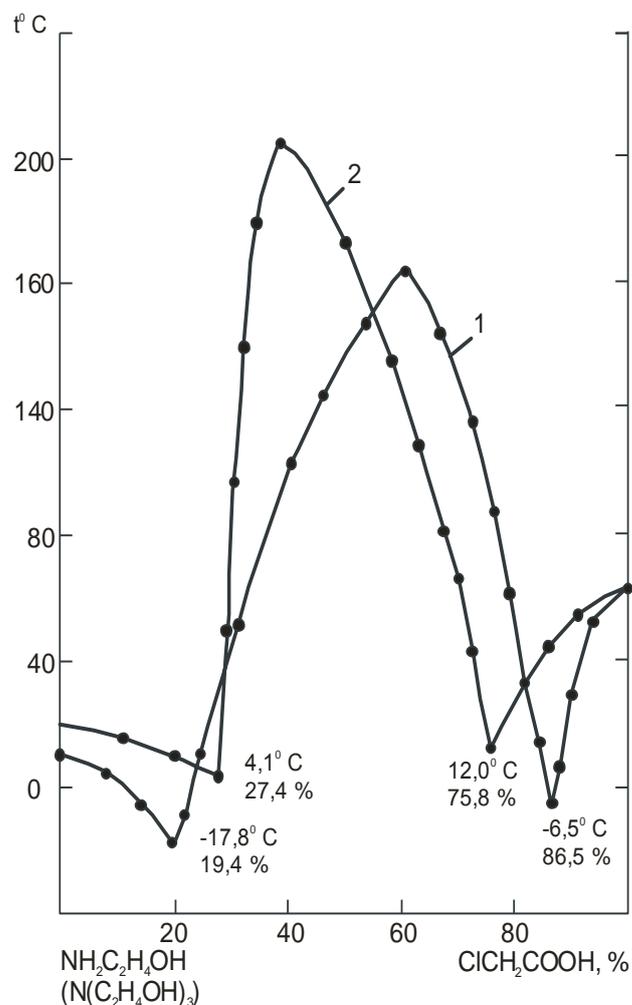


Рис.3.2. Диаграмма плавкости системы монохлоруксусная кислота – моноэтаноламин (1) и монохлоруксусная кислота – триэтаноламин (2).

Из рисунков 3.1. и 3.2. видно диаграммы растворимости каждой изученной системы состоят из трех ветвей кристаллизации, отвечающих выделению в твердую фазу двух исходных компонентов и соединения с мольным соотношением аминспирт:хлоруксусная кислота = 1:1. Ветвь кристаллизации новых соединений очень широкая и проходит через максимум, соответствующий составу данного соединения.

Эвтектическая точка системы моноэтаноламин - монохлоруксусная кислота отвечает температуре $-17,8^{\circ}\text{C}$ и составу 19,4 % ClCH_2COOH . С

этой точки начинается ветвь кристаллизации нового соединения $\text{HOС}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ и пересекает ветвь ClCH_2COOH в переходной точке, лежащей при $-6,5^\circ\text{C}$ и 86,5 % монохлоруксусной кислоты (рис. 3.2.).

Кривая растворимости монохлоруксусной кислоты в триэтаноламине складывается из трех ветвей. Из них ветвь кристаллизации триэтанолamina простирается до пересечения с ветвью кристаллизации соединения $(\text{HOС}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$. Эвтектическая точка отвечает температуре $4,1^\circ\text{C}$ и составу 27,4% монохлоруксусной кислоты. Ветвь кристаллизации соединения $(\text{HOС}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ в переходной точке при $12,0^\circ\text{C}$ и 75,8% ClCH_2COOH пересекается с ветвью кристаллизации монохлоруксусной кислоты. Политермическая диаграмма растворимости бинарной системы моно-этанолamin - трихлоруксусная кислота характеризуется наличием линии ликвидуса моноэтанолamina, соединения $\text{HOС}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ и трихлор-уксусной кислоты, которые сходятся в двух двойных инвариантных точках, отвечающих совместной кристаллизации двух различных твердых фаз (рис. 3.1).

На диаграмме растворимости системы триэтанолamin - трихлоруксусная кислота ветвь кристаллизации триэтанолamina продолжается до эвтектической точки, лежащей при $0,6^\circ\text{C}$ и 36,8% Cl_3CCOOH . Начиная с 36,8% до 87,2%-ной концентрации трихлоруксусной кислоты в системе наблюдается кристаллизация соединения $(\text{HOСН}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$. Выше 87,2%-ной концентрации трихлоруксусной кислоты из равновесного раствора происходит кристаллизация чистого Cl_3CCOOH .

Соединения, обнаруженные в изученных системах выделены в кристаллическом состоянии и идентифицированы химическим, рентгенофазовым, ИК - спектроскопическим и термогравиметрическим методами физико-химического анализа.

Результаты химического анализа полученных соединений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Химический состав выделенных соединений этаноламинов с хлоруксусными кислотами

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
$\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$	30,69	6,51	9,05	22,88	30,870	6,431	9,003	22,831
$(\text{HOOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$	39,42	7,37	5,78	14,61	39,395	7,386	5,745	14,568
$\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$	21,41	3,60	6,32	47,48	21,384	3,564	6,237	47,447
$(\text{HOOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$	30,81	5,12	4,82	34,10	30,713	5,118	4,478	34,072

Из результатов химического анализа, при веденных в таблице 3.1 видно, что содержание углерода, водорода, азота и хлора в полученных соединениях хорошо соответствуют описанному для них составу.

Сравнивая данные рентгенофазового анализа исходных моно- и три хлоруксусных кислот и их соединений с моно- и триэтаноламинами можно отметить, что все рефлексы на дифрактограммах, как правило, характеризуются собственными углами отражения, набором межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных линий (рис. 3.3). Это свидетельствует о индивидуальности кристаллических решеток полученных соединений.

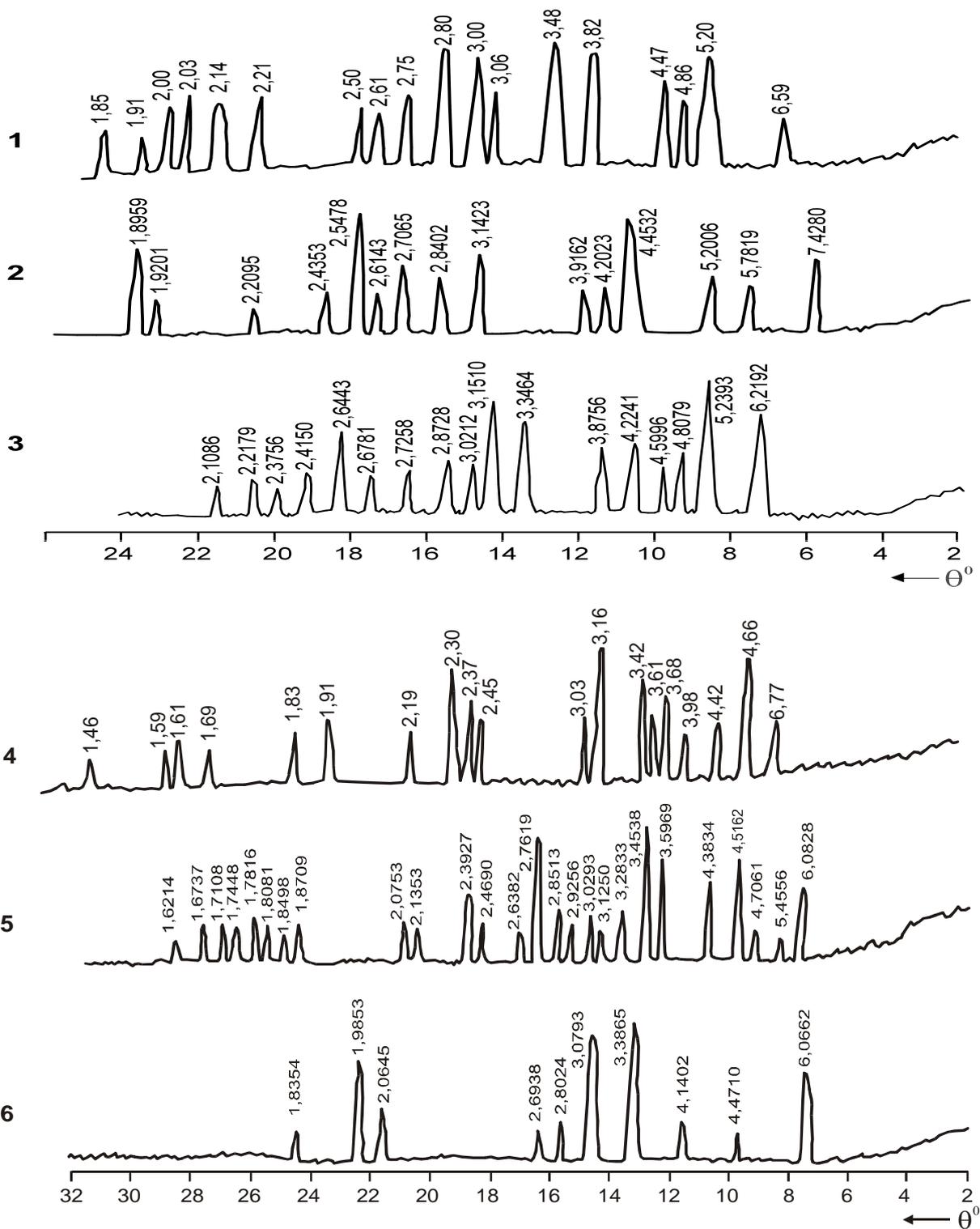


Рис. 3.3. Рентгенограммы трихлоруксусная кислота (1), трихлорацетат моноэтаноламмония (2), трихлорацетат триэтаноламмония (3), монохлоруксусная кислота (4), монохлорацетат моноэтаноламмония (5) и монохлорацетат триэтаноламмония (6).

По данным ИК – спектроскопических исследований спектры моно-, триэтанолamina, моно- и трихлоруксусных кислот содержат все присущие им полосы валентных и деформационных колебаний (рис. 3.4).

ИК-спектр моноэтанолamina характеризуется полосами поглощения при 3350, 3295 и 3190 см^{-1} , обусловленными соответственно валентными колебаниями ОН-группы, антисимметричными и симметричными валентными колебаниями N-H связей. Кроме того, для спектра $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ характерны полосы поглощения в области частот 2945, 2865, 1650, 1592, 1360, 1085 и 1040 см^{-1} , соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{NH})$, плоские $\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{C-O})$, которые хорошо согласуются с литературными данными [184].

В ИК-спектре триэтанолamina полосы поглощения в области частот 3415-3285 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями ОН-группы, связанные с водородными связями. Полосы 2938 и 2863 см^{-1} соответствуют $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$. Полосы поглощения, наблюдаемые в области 1645, 1075 и 1040 см^{-1} , вызваны $\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{C-O})$, что согласуется с литературными данными [185].

В ИК-спектрах моно- и трихлоруксусных кислот к валентному колебанию C=O карбоксильной группы отнесены полосы поглощения в области частот 1735 и 1750 см^{-1} . (рис. 3.4). Полосы 948 и 965-970 см^{-1} вызваны неплоскостными деформационными колебаниями ОН-связей карбоксильной группы моно- и трихлоруксусных кислот. Валентному колебанию C-Cl связи соответствуют полосы, наблюдаемые при 655-660 и 688 см^{-1} в спектрах моно- и трихлоруксусных кислот.

В ИК-спектре $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ исчезают полосы поглощения 3295, 3190 и 1735 см^{-1} , характерные для $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C=O})$ аминогруппы моноэтанолamina и карбоксила свободной монохлоруксусной кислоты. (рис. 3.5).

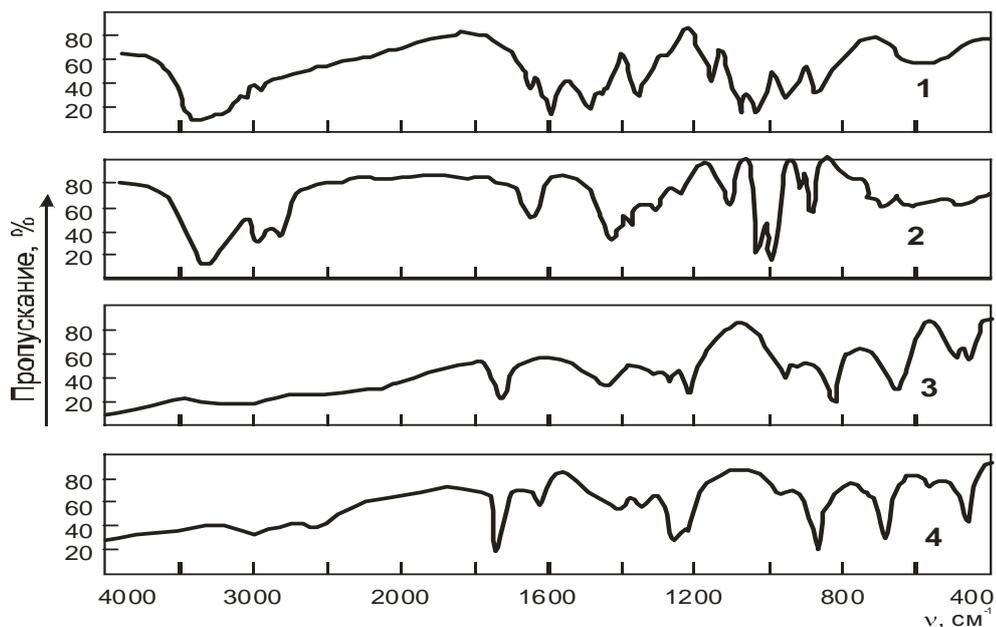


Рис. 3.4. ИК-спектры моноэтаноламина (1), триэтаноламина (2), монохлоруксусной кислоты (3) и трихлоруксусной кислоты (4).

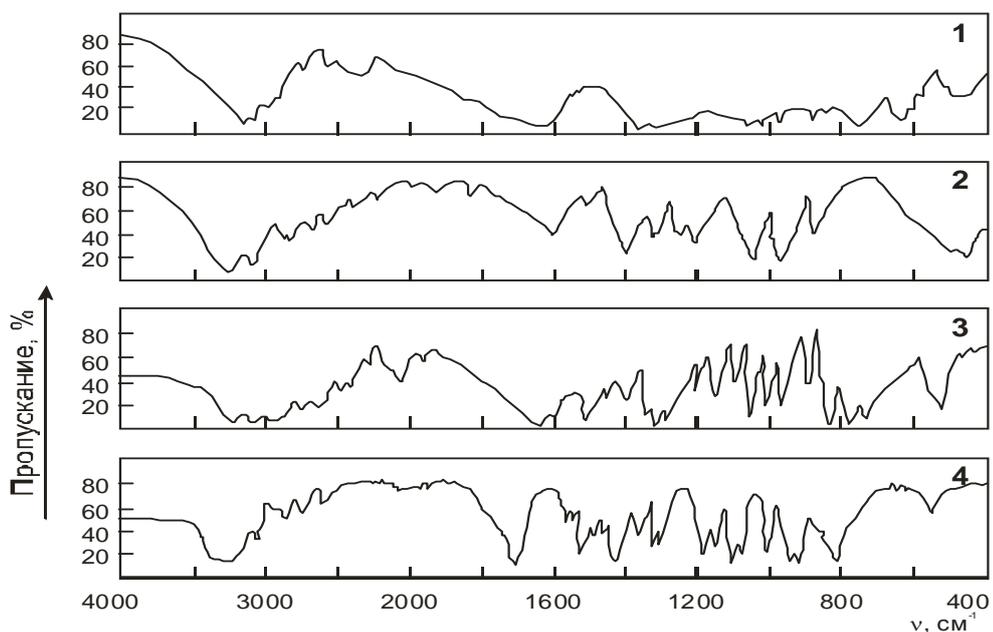


Рис. 3.5. ИК-спектры монохлорацетат моноэтаноламмония (1), монохлорацетат триэтаноламмония (2), трихлорацетат моноэтаноламмония (3) и трихлорацетат триэтаноламмония (4).

Полосы поглощения 2945 и 2865 см^{-1} , соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ в спектре соединения остаются без изменения. Появляется ряд новых полос в области частот $3115\text{-}3110$, 2980 , 1690 , 1480 и $1360\text{-}1307\text{ см}^{-1}$,

которые отнесены к $\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$, $\nu_s(\text{NH}_3^+)$, $\delta(\text{NH}_3^+)$, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$. К валентным антисимметричным и симметричным колебаниям ОН группы отнесены полосы при 3250 и 3180 см^{-1} , а валентным колебаниям С-Cl связей – 595 см^{-1} . По сравнению со свободной молекулой моноэтаноламина и моно-хлоруксусной кислоты они смещены в низкочастотную область вследствие участия их в образовании новых водородных связей.

Аналогичный характер представляет ИК-спектр соединения $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON}$, в котором отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний N-H связей, наблюдаемые при 3295 и 3190 см^{-1} в спектре моноэтаноламина (рис. 3.5). Появляются новые полосы поглощения при 3015-3010, 2960, 1647, 1498, 1360-1300 см^{-1} , характерные для $\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$, $\nu_s(\text{NH}_3^+)$, $\delta(\text{NH}_3^+)$, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$ колебаниям. Происходит также смещение полосы поглощения ОН группы моноэтаноламина в длинноволновую область на 183-125 см^{-1} .

В ИК-спектре $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COON}$ (рис. 3.5.) к валентным антисимметричным колебаниям –ОН группы отнесена полоса 3290 см^{-1} , а частота 3255 см^{-1} обусловлена валентным симметричным колебанием этой группы. Полосы антисимметричным и симметричным валентным колебаниям $\equiv \text{NH}^+$ группы соответствуют при 3140 и 3000 см^{-1} . Частоты колебаний, наблюдаемые в области частот 1380 и 1310 см^{-1} вызваны соответственно антисимметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группой монохлоруксусной кислоты, а 1150, 1000-980, 550 см^{-1} соответственно $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{CH}_2)$ и $\nu_s(\text{C}-\text{Cl})$. Полосы поглощения $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ и $\nu_s(\text{CH}_2)$ остаются без изменения по сравнению со спектром триэтаноламина.

ИК-спектры $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON}$ (рис. 3.5) отличаются от спектров свободного триэтаноламина и трихлоруксусной кислоты (рис 3.4) наличием новых полос поглощения в области частот 3090, 3020 и 1488, 1337-1397 см^{-1} характерные для антисимметричных, симметричных

валентных колебаний $\equiv\text{NH}^+$ и ионизированной карбоксильной COO^- группы. Полоса поглощения $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ связи смещается в низкочастотную область на $10\text{-}8\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром свободной молекулы трихлоруксусной кислоты. Валентным антисимметричным и симметричным колебаниям OH группы соответствует полоса при 3340 и 3265 см^{-1} . По сравнению со спектром свободной молекулы триэаноламина эти полосы смещены в низкочастотную область на 75 и 20 см^{-1} .

Таким образом, из результатов ИК - спектроскопических исследований этаноламиновых солей хлоруксусных кислот следует, что в их спектрах появляются новые полосы поглощения характерные валентными колебаниями протонированных амино групп ($-\text{NH}_3^+$, $\equiv\text{NH}^+$) и ионизированной карбоксильной группе. Это свидетельствует о том, что исследуемые соединения образуются за счет присоединения протона карбоксильной группы хлор-уксусных кислот к аминогруппам этаноламинов, в результате чего происходит образование аммонийных солей соответствующих аминоспиртов. Смещения в ИК спектрах соединений полос поглощения валентных колебаний OH и $\text{C}-\text{Cl}$ связей в низкочастотную область по сравнению со спектрами свободных молекул этаноламинов и хлоруксусных кислот указывают на участие их в образовании новых водородных связей.

Термические свойства этаноламинных солей моно-и трихлоруксусных кислот отличаются от таковых для исходных компонентов [118,125]. На дериватограмме $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{ClCH}_2\text{COOH}$ имеются ряд термоэффектов. Плавлению соединения с одновременным разложением соответствует эндо-термический эффект при 164°C (рис.3.6). Согласно ТГ дериватограмма чему соответствует убыль массы $15,38\%$. При дальнейшем нагревании масса резко убывает ($\text{TГ}=50,55\%$), что сопровождается значительным выделением тепла (экзотермически эффект при 295°C). Последующие эндо- и экзотермические эффекты при 390 и

620⁰С соответствуют дальнейшему разложению соединения, потеря масса при этом соответственно составляет 14,29 и 19,78%.

При нагревании соединение $(\text{НОС}_2\text{Н}_4)_3\text{N}\cdot\text{СlСН}_2\text{СООН}$ плавится без разложения. На кривой ДТА этому процессу соответствует эндотермический эффект при 205⁰С.

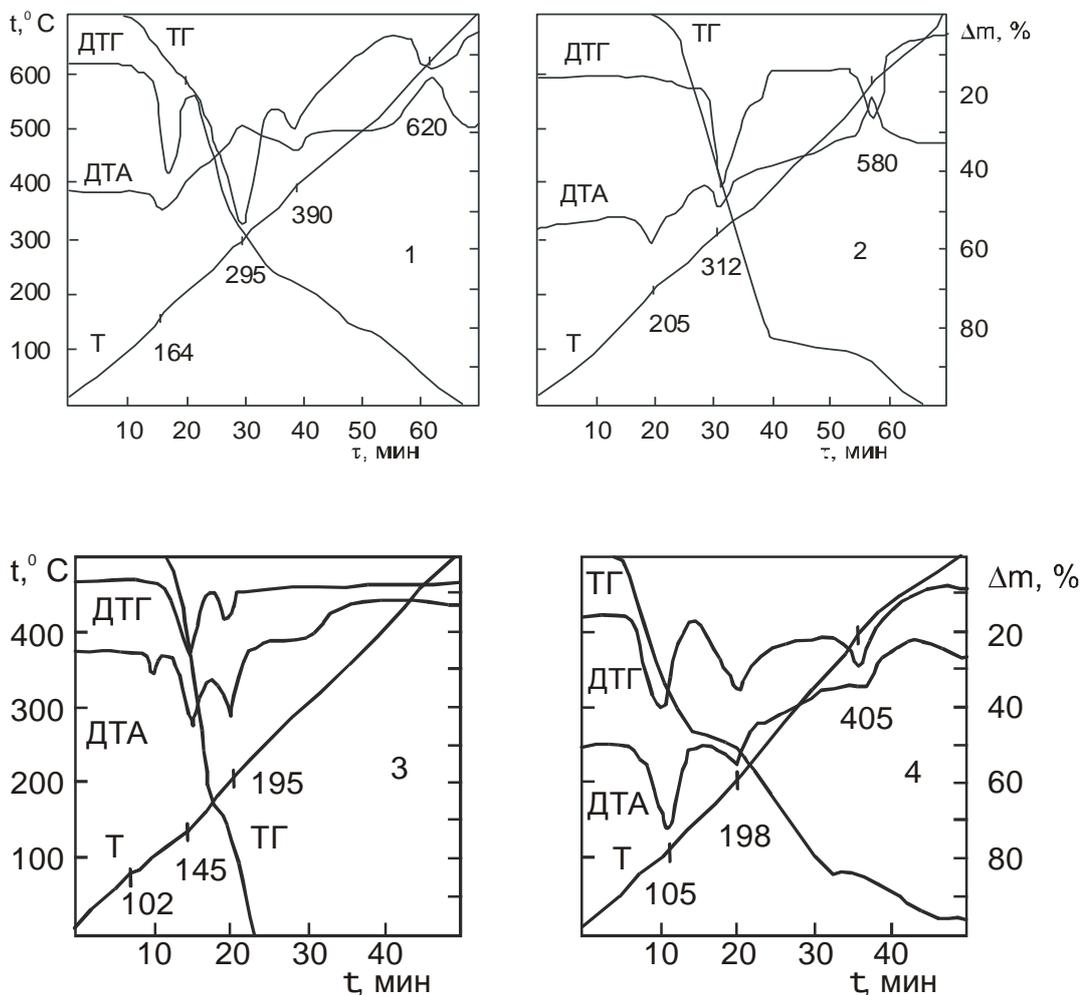


Рис. 3.6. Дериватограммы монохлорацетат моноэтаноламмония (1), монохлорацетат триэтаноламмония (2), трихлорацетат моноэтаноламмония (3) и трихлорацетат триэтаноламмония (4).

В эндотермическом эффекте с минимумом при 312⁰С наблюдается разложение соединения с убылью в массе 85,24 %. Дальнейшему разложению соединения отвечают эндотермический эффект при 580⁰С (ТГ=14,76%).

Аналогичный характер представляет дифференциальная кривая нагревания $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON}$ (рис. 3.6). Процессу плавлению соединения соответствует эндотермический эффект при 102°C . При 145 и 195°C происходит его разложение с потерей соответственно $67,4$ и $32,6\%$ вещества.

На кривой нагревания трихлорацетат триэтаноламмония зафиксирован ряд термических превращений соединения. При 105°C происходит плавление соединения с одновременным разложением $47,7\%$ вещества. С ростом температуры происходит дальнейшее разложение соединения при 198 и 405°C . По ТГ дериватограмма убыль массы при этом составляет соответственно $34,9$ и $12,3\%$.

Таким образом, на основе термического анализа этаноламинных солей хлоруксусных кислот можно сделать вывод о том, что за исключением трихлорацетат триэтаноламмония они относятся к плавящим в низких температурах веществам. Термическое разложение их, как правило, происходит ступенчато. По значению первого эндотермического эффекта разложения термическая устойчивость этаноламинных солей хлоруксусных кислот располагается в ряду:
 $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON} < \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON} < \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COON} < (\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COON}$.

3.2. Изучение водных систем на основе трикарбамидохлорат натрия, монохлорацетатов моно- и триэтаноламмония

3.2.1. Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат моноэтаноламмония – вода

Бинарная система $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, входящая в составе системы трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат моноэтаноламмония - вода, изучена рядом авторов [186]. Исследования проведенные нами, подтвердили наличие ветви кристаллизации льда, карбамида и трикарбамидохлората натрия и ее диаграммы растворимости.

Система монохлорацетат моноэтаноламмония - вода изучена нами впервые. Диаграмма растворимости ее состоит из ветвей кристаллизации льда и монохлорацетат моноэтаноламмония, которые пересекаются в криогидратной точке, содержащей 80,2 % монохлорацетат моноэтаноламмония и 19,8 % вода при $-43,2^{\circ}\text{C}$.

Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия - монохлорацетат моноэтаноламмония - вода изучена шестью внутренними разрезами: I-IV разрезы проведены от стороны монохлорацетат моноэтаноламмония к вершине трикарбамидохлорат натрия, а V-VI – от стороны трикарбамидохлорат натрия к вершине монохлорацетат моноэтаноламмония. На основе полученных данных построена диаграмма растворимости системы три-карбамидохлорат натрия – монохлорацетат моноэтаноламмония – вода от $-49,9$ до 80°C , на которой разграничены поля кристаллизации льда, монохлорацетат моноэтаноламмония, карбамида, трикарбамидохлората натрия (рис. 3.7). Эвтектическая точка системы соответствует 28,5 % $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 58,5 % $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ и 13,0 % H_2O при $-49,9^{\circ}\text{C}$.

Методом интерполяции разрезов на диаграмму состояния через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции кривых моно- вариантных равновесий на боковые стороны трикарбамидохлорат натрия – вода и монохлорацетат моноэтаноламмония – вода.

Согласно приведенным данным изученной системы не происходит образования новых химических соединений. В системе наблюдается взаимное высаливающие действия компонентов друг на друга. Как показывает расчет коэффициентов высаливания и данные по понижению растворимости компонентов до эвтонической точки системы при различных температурах, высаливающий эффект монохлорацетат моноэтаноламмония на трикарба-мидохлорат натрия возрастает с ростом температуры, а последнего на монохлорацетат моноэтаноламмония

твердого дефолиантов на основе исходных компонентов при относительно низко температурных условиях [179,183].

Таблица 3.2. Коэффициент высаливания компонентов в системе трикарбамидохлорат натрия - монохлорацетат моноэтаноламмония – вода

Температура, °С	Понижение растворимости, %		Коэффициент высаливания (К)	
	Трикарбамидохлорат натрия	Монохлорацетат моноэтаноламмония	Трикарбамидохлорат натрия на монохлорацетат моноэтаноламмония	Монохлорацетат моноэтаноламмония на трикарбамидохлорат натрия
-40	-	22,1	-	-
-30	-	21,9	-	-
-20	-	21,6	-	-
-10	23,40	20,6	0,2274	0,3509
0	30,15	17,7	0,241	0,3986
10	30,55	14,3	0,1860	0,4339

3.2.2. Политерма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония – вода

Данные по взаимодействию компонентов в системе трикарбамидохлорат натрия - монохлорацетат триэтаноламмония - вода в литературе отсутствуют. Поэтому для характеристики поведения исходных компонентов в политермических условиях эта система изучена от –36,4 до 80⁰С [179,181].

Диаграмма растворимости бинарной системы монохлорацетат триэтаноламмония - вода, входящая в состав исследуемой системы состоит из ветвей кристаллизации исходных компонентов, пересекающихся в криогидратной точке лежащей 31,8 % монохлорацетат триэтаноламмония и 68,2 % вода при –5,8⁰С. На диаграмме плавкости системы трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония

выявлены линии ликвидуса монохлорацетат триэтаноламмония и трикарбамидохлората натрия.

Для построения политермической диаграммы растворимости системы трикарбамидохлорат натрия - монохлорацетат триэтаноламмония – вода исследовано семь внутренних разрезов.

По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена диаграмма растворимости этой системы, при температурах от -36,4 до 80⁰С на которой разграничены поля кристаллизации льда, монохлорацетат триэтаноламмония, карбамида и трикарбамидохлорат натрия (рис 3.8).

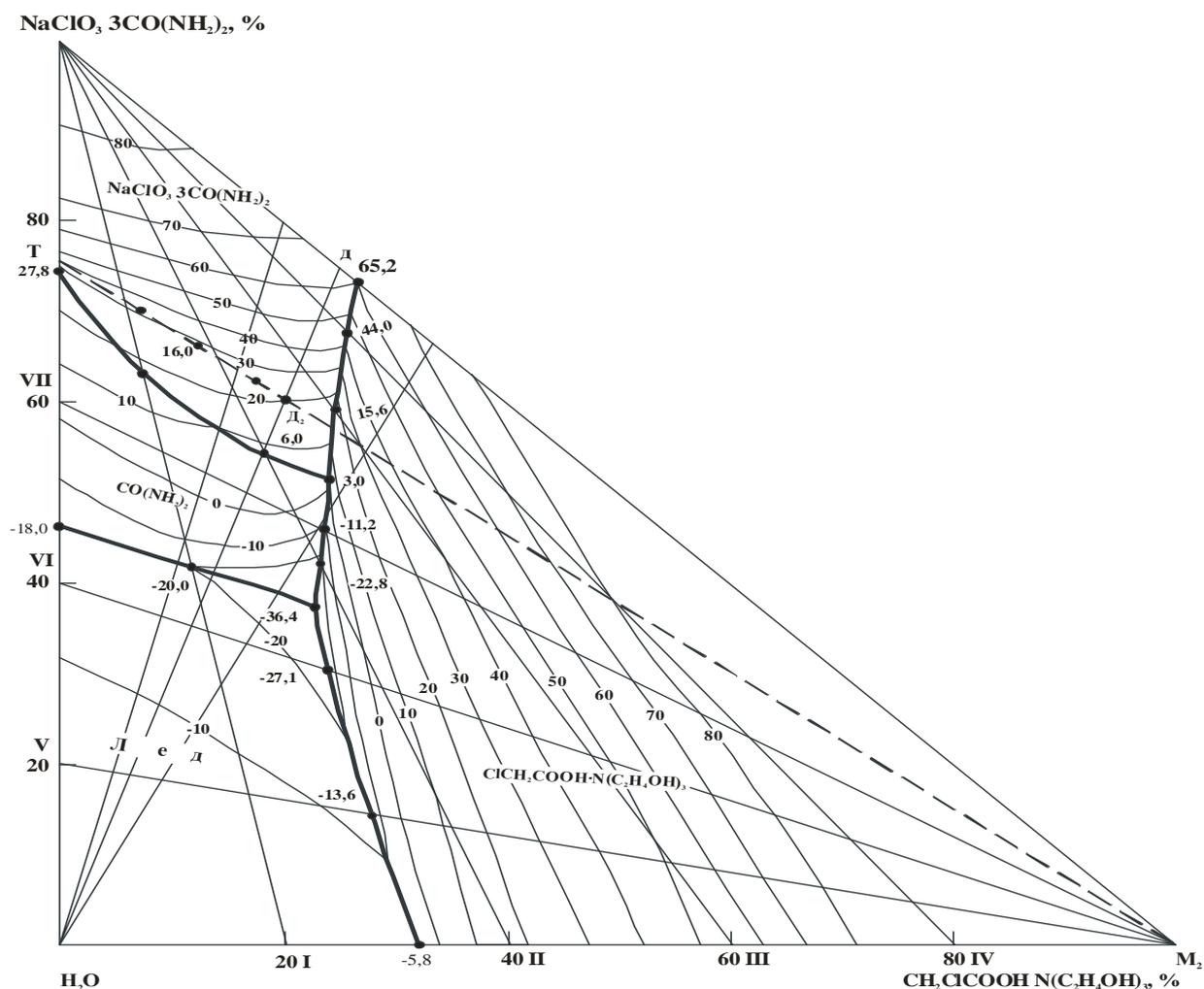


Рис. 3.8. Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония - вода.

На политермической диаграмме растворимости нанесены изотермы растворимости в интервале температур $-30 \div 80^{\circ}\text{C}$ через каждые 10°C .

Для уточнения координат узловых неинвариантных точек системы построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны концентрационного треугольника.

Из приведенных данных видно, что в исследуемой системе не происходит образования новых химических соединений на основе исходных компонентов. Особенностью политермы растворимости в том, что компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга. Благодаря хорошей растворимости в данной системе трикарбамидохлорат натрия оказывает возрастающее с ростом температуры высаливающее действие на монохлорацетат триэтаноламмония (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Коэффициент высаливания компонентов в системе трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония - вода

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Понижение растворимости, %		Коэффициент высаливания (К)	
	Трикарбамидохлорат натрия	Монохлорацетат триэтаноламмония	Трикарбамидохлорат натрия на монохлорацетат триэтаноламмония	Монохлорацетат триэтаноламмония на трикарбамидохлорат натрия
-10	4,8	-	-	-
0	7,6	9,8	0,1497	0,0861
10	8,6	13,2	0,2197	0,0967
20	9,2	17,2	0,2666	0,1040
30	10,7	22,0	0,3217	0,1264
40	8,7	26,8	0,3556	0,1108
50	7,4	31,4	0,3828	0,0978
60	6,6	36,0	0,4097	0,0900

Поэтому с ростом температуры и концентрации трикарбамидохлорат натрия в растворе расширяются поля кристаллизации монохлорацетат триэтаноламмония. Высаливающее действие монохлорацетат триэтанол-аммония на трикарбамидохлорат натрия незначительно. Это солевой эффект сначала до 30⁰С возрастает, затем с повышением температуры начинает понижаться. Полученные данные указывают на сложный характер взаимной растворимости компонентов в системе трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония - вода.

3.3. Исследование водных систем, состоящих из трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония

3.3.1. Диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламмония – вода

Для физико-химического обоснования процесса получения комплексных дефолиантов изучена растворимость в системе трикарбамидо-хлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламмония - вода от температуры полного замерзания (-51,2⁰С) до 80⁰С [180].

Изучением бинарной системы трихлорацетат моноэтаноламмония – вода установлено наличие двух ветвей кристаллизации на её диаграмме растворимости, отвечающих выделению в твердую фазу чистых компонентов. Криогидратная точка системы соответствует 72,4 % трихлорацетат моноэтаноламмония и 27,6 % воды при -21,6⁰С.

Диаграмма плавкости бинарной системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламмония состоит из линии ликвидуса карбамида и двух исходных компонентов.

Система трикарбамидохлорат натрия - трихлорацетат моноэтанол-аммония - вода изучена шестью внутренними разрезами.

На построенной политермической диаграмме растворимости этой системы, разграничены поля кристаллизации льда, карбамида трихлорацетат моноэтаноламмония и трикарбамидохлорат натрия (рис

3.9). Указанные поля сходятся в одной тройной и пяти двойных узловых точках системы, для которых определяли составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации.

На диаграмме состояния через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермическим кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны системы.

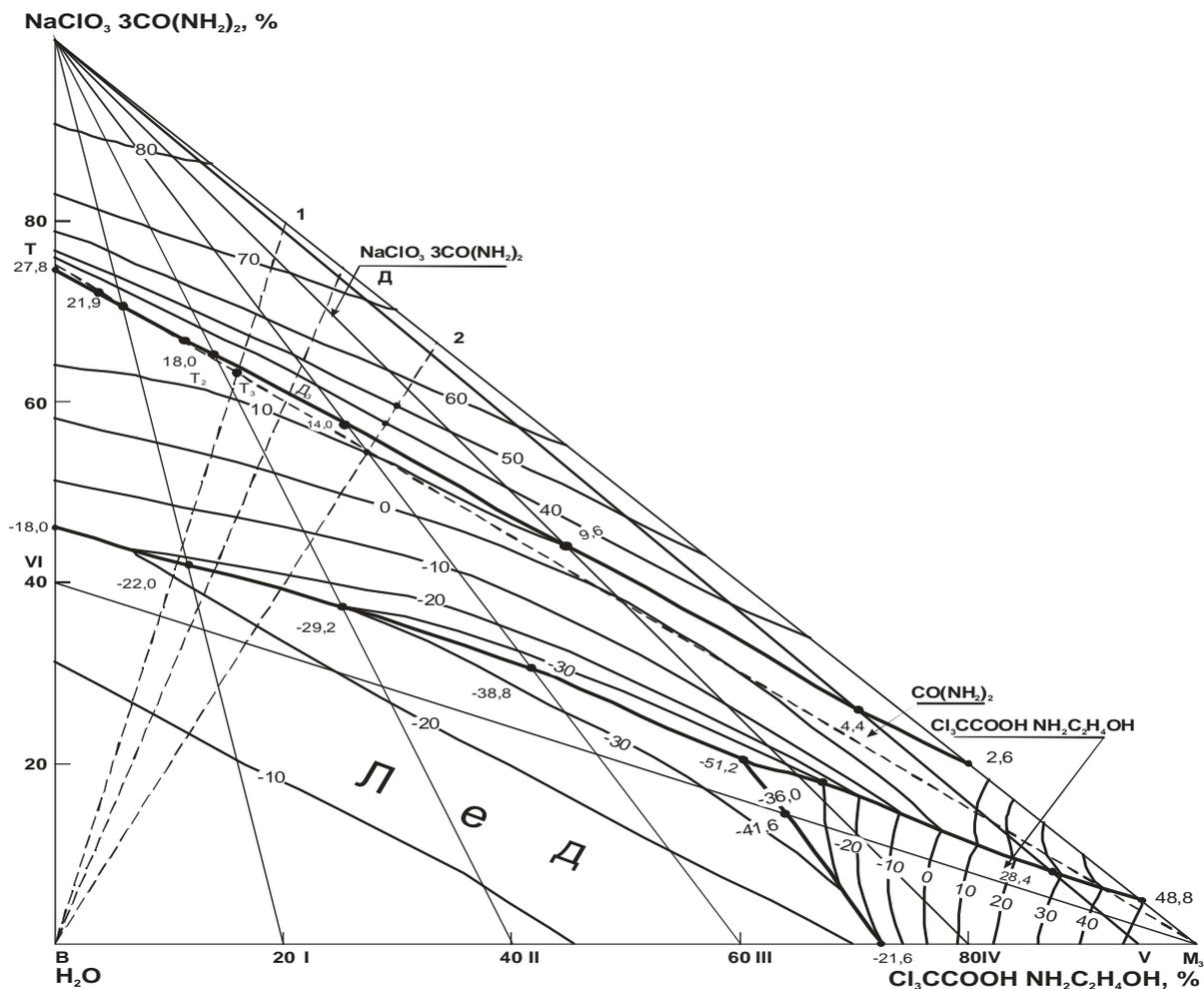


Рис. 3.9. Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламмония - вода.

Из приведенных данных видно, что в исследуемой системе не происходит образования новых химических соединений на основе исходных компонентов. Система относится к простому эвтоническому типу.

Трикарбамидохлорат натрия совместно кристаллизуется с карбамидом в интервале температур $2,6 \div 27,8^{\circ}\text{C}$ до 80 %-ного содержания трихлор-ацетата моноэтаноламмония в системе. Карбамид кристаллизуется совместно со льдом в области температур $-51,2 \div 18,0^{\circ}\text{C}$, а в интервале температур $-51,2 \div 48,8^{\circ}\text{C}$ – с трихлорацетатом моноэтаноламмония. Интервал температур $-21,6 \div -51,2^{\circ}\text{C}$ отвечает кристаллизации трихлорацетат моноэтанол-аммония со льдом.

Из политермической диаграммы растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ следует, что взаимная растворимость компонентов в этой системе представляет сложный характер.

Трихлорацетат моноэтаноламмония оказывает возрастающее с ростом температуры высаливающее действие на трикарбамидохлорат натрия (таблица 3.4). В то время как, в присутствии трикарбамидохлорат натрия растворимость трихлорацетат моноэтаноламмония незначительно понижается до -10°C , затем, начиная с 0°C , повышается до эвтонической точки системы по сравнению с его первоначальной растворимостью в воде.

Коэффициент высаливания трихлорацетат моноэтаноламмония на трикарбамидохлорат натрия с -10 до 40°C повышается от 0,5578 до 1,0395, а константа всаливания трикарбамидохлорат натрия на трихлорацетат моно-этаноламмония в интервале температур $0-40^{\circ}\text{C}$ изменяется в пределах 0,2198-0,2861.

Таблица 3.4. Коэффициент высаливания и константа всаливания компонентов в системе трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламмония - вода.

Температура, °С	Понижение растворимости, %		Повышение растворимости трихлорацетат моноэтаноламмония	Коэффициент высаливания (К)		Константа всаливания трикарбамидохлорат натрия на трихлорацетат моноэтаноламмония
	Трикарбамидохлорат натрия	Трихлор ацетат моноэтаноламмония		Трикарбамидохлорат натрия на трихлорацетат моноэтаноламмония	Трихлорацетат моноэтаноламмония на трикарбамидохлорат натрия	
-20	-	2,6	-	-	-	-
-10	37,0	0,7	-	0,0146	0,5578	-
0	45,1	-	0,8	-	0,6477	0,2198
10	53,0	-	1,7	-	0,7432	0,2497
20	60,7	-	1,8	-	0,8500	0,2554
30	66,7	-	2,0	-	0,9438	0,2677
40	69,0	-	2,2	-	1,0395	0,2861

3.3.2. Растворимость системы трикарбамидохлорат натрия - трихлорацетат триэтанолламмония – вода

Исследуемая система состоит из трех бинарных систем. Сведения о растворимости в системе трикарбамидохлорат натрия – вода представлены в работе [186]. Полученные нами данные хорошо согласуются с литературными.

Исследованием бинарной системы трихлорацетат триэтаноламмония-вода установлено, что политермическая кривая растворимости ее состоит из ветвей кристаллизации льда, трихлорацетат триэтаноламмония.

Диаграмма плавкости системы трикарбамидохлорат натрия - трихлорацетат триэтаноламмония характеризуется наличием линии ликвидуса трикарбамидохлорат натрия и трихлорацетат триэтаноламмония.

Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия трихлорацетат триэтаноламмония - вода изучена с помощью шести внутренних разрезов от температуры полного замерзания ($-37,0^{\circ}\text{C}$) до 80°C [179,182]. На политермической диаграмме растворимости системы разграничены поля кристаллизации льда, карбамида, трихлорацетат триэтаноламмония и трикарбамидохлорат натрия (рис 3.10). Поля сходятся в двух узловых точках, совместной кристаллизации трех различных твердых фаз.

На политермической диаграмме через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости.

Система относится к простому эвтоническому типу без образования новых химических соединений. Анализ политермической диаграммы растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что при совместном присутствии компоненты понижают свою растворимость до эвтонической точки системы по сравнению с их первоначальной растворимостью в чистой воде (таблица 3.5).

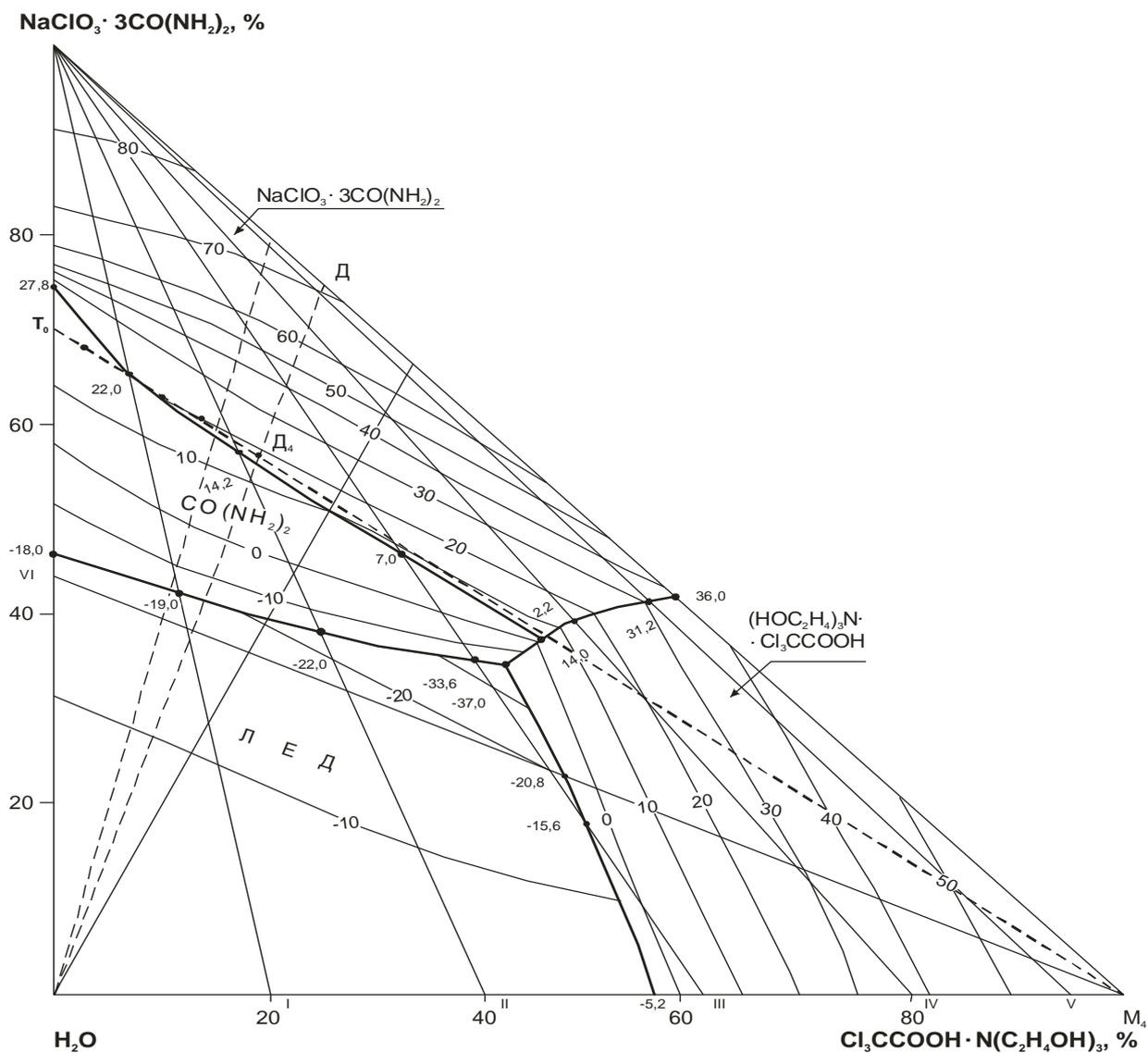


Рис. 3.10. Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат триэтаноламмония – вода.

Таблица 3.5. Коэффициент высаливания компонентов в системе трикарбамидохлорат натрия - трихлорацетат триэтаноламмония – вода

Температура, °С	Понижения растворимости, %		Коэффициент высаливания (К)	
	Трикарбамидо-хлорат натрия	Трихлорацетат триэтаноламмония	Трикарбамидо-хлорат натрия на трихлорацетат триэтаноламмония	Трихлорацетат триэтаноламмония на трикарбамидохлорат натрия
-10	15,1	-	-	-
0	20,8	13,4	0,1336	0,2506
10	25,8	16,6	0,2205	0,3024
20	30,7	19,0	0,2477	0,3442
30	34,0	20,2	0,2490	0,3600

При этом как следует из значения коэффициента высаливания компонентов, рассчитанные исходя из данных их растворимости в изученной системе трихлорацетат триэтаноламмония оказывает большее высаливающее действие на трикарбамидохлорат натрия, чем последний на трихлорацетат триэтаноламмония.

3.4. Выводы по главе 3.

В данной главе представлены данные по растворимости в 4 системах с участием трикарбамидохлората натрия, монохлорацетат моно-, - триэтаноламмония, а также трихлоридат моно-, и –триэтанолamina в широком интервале температур и концентраций. Образованные соединения были идентифицированы современными методами химического и физико-химического анализа. Для систем простого эвтонического типа вычислены коэффициенты высаливание компонентов систем.

4. РАЗРАБОТКА ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТ НАТРИЯ, МОНО-, ТРИХЛОРАЦЕТАТ МОНО- И ТРИЭТАНОЛАММОНИЯ

4.1. Получение моно-, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония

Результаты исследования взаимодействия моно- и трихлоруксусных кислот с моно и триэтанолaminaми в соответствующих системах показало образование четыре новых соединений составов $\text{HOС}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$, $(\text{HOС}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$, $\text{HOС}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$, $(\text{HOС}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$, идентифицированные химическими и различными методами физико-химического анализа (раздел 3.1). Изучены физико-химические свойства полученных соединений. Определены их растворимость в воде, температуры плавления, термическая устойчивость, температуры начала разложения (таблица 4.1). Установлено, что выделенные соединения конгруэнтно, плавятся и конгруэнтно растворимы в воде.

Таблица 4.1. Физико-химические характеристики моно - и трихлор-ацетат моно- и триэтаноламмония

Соединения	Темп-ра плав, °С	Темп-ра начала разл, °С	Растворимость в воде, %			Темп-ра сушки, °С
			20 °С	50 °С	60 °С	
$\text{ClCH}_2\text{COOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	164. с раз.	164	85,9	88,5	89,6	100-120
$\text{ClCH}_2\text{COOH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}$	205	312	41,6	57,2	62,2	100-120
$\text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	102	145	82,0	89,1	91,2	80-90
$\text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot (\text{HOС}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	105. с раз.	105	69,1	82,0	85,4	80-90

Из этого следует, что оптимальное мольное соотношение моно- и трихлоруксусных кислот к моно- и триэтаноламину при получении их соединений в водной среде и в плаве является 1:1. В других мольных соотно-

шениях эти соединения кристаллизуются с примесью моно- и трихлоруксусных или моно- и триэтанолamina.

Из данных представленных в таблице 4.1, видно, что рассматриваемые соединения монохлоруксусной кислоты плавятся выше 100 °С. Соединение с включением трихлоруксусной кислоты является плавящееся при низко температурных условиях, а монохлоруксусной кислоты-при сравнительно высоких температурных условиях. Кроме того соединения $\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ и $(\text{HOOC}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ при плавлении начинают разлагаться. В связи с выше изложенным получение этаноламинных солей хлоруксусных кислот без водной среды непосредственной нейтрализация соответствующих аминоспиртов с моно или трихлоруксусными кислотами не целисообразно из-за разложения их и необходимости проведения процесса при 102-205 °С. При этом возникает необходимость проведения процесса при относительно высоких температурных условиях, получения кристаллического продукта, то есть технологический процесс трудоемкий и энергоемкий.

Растворимость этаноламинных солей хлоруксусных кислот очень высокая и составляет 41,6-85,9% при 20°С (табл. 4.1). С учетом этого нами разработан способ получения моно- и трихлорацетат моно- и триэтанол-аммония в водной среде. Сущность предложенного способа заключается в нейтрализации 95%-ных водных растворов моно-, и триэтанолamina с экви-молярным количеством хлоруксусных кислот при 50-60 °С с последующим охлаждением и сушкой полученного продукта.

Проведение реакций взаимодействия хлоруксусных кислот с этаноламинами, содержащего 5% воды значительно облегает процесс перемешивания благодаря хорошей растворимости образующихся соединений в воде при 50 и 60 °С. При этом необходимая температура поддерживается за счет теплоты реакции выделяемой при экзотермичности процесса взаимо-действия исходных компонентов. После охлаждения реакционной массы и фильтрации пульпы при 20 °С образуется продукт, содержащий

1,41-3,17% свободной воды, которая легко удаляется при нагревании. Температурой начало разложения соединения трихлоруксусной кислоты является 105-145⁰С, а соединения монохлоруксусной кислоты -164-312⁰С.

В связи с этим процесс сушки соединений трихлоруксусной кислоты с моно-, триэтанолaminaми необходимо проводить при 80-90⁰С при котором они не разлагаются и не плавятся. Высушивание соединений монохлор-уксусной кислоты целесообразно осуществлять при 100-120⁰С.

4.2. Дефолианты на основе трикарбамидохлорат натрия и моно-, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония

В предыдущем разделе (3.1-3.2) установлено, что в водных системах, включающих трикарбамидохлорат натрия и моно(три) хлорацетат моно(три) этаноламмония, образование новых соединений не наблюдается. Компоненты системы сохраняют свою индивидуальность и необходимую физиоло-гическую активность в изученных температурных и концентрационных интервалах.

Другой особенностью рассматриваемых систем в том, что для них характерно взаимное высаливающее действие компонентов друг на друга. Это в свою очередь требует учитывать данные явления при выборе дефоли-антов на основе исходных трикарбамидохлорат натрия и солей хлоруксусных кислот с этаноламинами. С другой стороны агрохимическое эффективность получаемых дефолиантов, их мягкий и жёсткий характер действия на рас-тения хлопчатника прежде всего определяется содержанием и физико-химическими свойствами компонентов дефолианта. Следует отметить, что различия в гектарных нормах расхода трикарбамидохлорат натрия, оказывающие дефилирующее и дескационной действие, не большое. Было признано, что в большинстве случаях при норме расхода более 10 кг/га по действующему веществу дефилирующее действие трикарбамидохлорат натрия сопровождается с заметной дескацей, то есть ожогами листьев и молодых коробочек. При

нормах расхода ниже 6 кг/га по действующему веществу дефолилирующая эффективность трикарбамидохлорат натрия не удовлетворительна. Мягко действующая на растения норма расхода трикарбамидо-хлората натрия соответствует в пределах 6-8 кг/га по действующему веществу, хотя при этом препарат проявляет не достаточно высокую дефолилирующую активность. При выборе этаноламинных солей хлоруксусных кислот в составах дефолианта количество их выбирали в тех участках диаграмм растворимости соответствующих систем, где имеется минимальное высаливающее действие компонентов друг на друга. В соответствии с выше изложенным эффективная гектарная норма расхода моно- (три) хлор-ацетат моно-(три) этаноламмония в дефолилирующих составах 2,0-3,0 кг/га. В противном случае они могут не давать желаемого дефолилирующего эффекта. Уменьшение нормы расхода моно-(три) хлорацетат моно-(три) этанол-аммония ниже 2,0 кг/га не целесообразно, поскольку при этом от их применения невозможно получить ожидаемого положительного дефолилирующего эффекта. Повышение же их количества в составе трикарбамидохлорат натрия, так же не желательно из-за усиления при этом высаливающего действия компонентов друг на друга. С учетом выше изложенного оптимальными являются составы дефолиантов при следующих массовых соотношениях компонентов:

Трикарбамидохлорат натрия: моно (три) хлорацетат моно (три) этанол-аммония = (6,0-8,0) : (2,0-3,0).

На диаграмме растворимости изученных систем нижние и верхние пределы предложенных дефолиантов указаны пунктирной линией (рис. 3.7, 3.8, 3.9, 3.10).

Определена растворимость в воде предложенных дефолиантов при температурах от 0-50⁰С. Выяснено, что они относятся к хорошо растворимым в воде веществам (таблица 4.2.).

Рабочие растворы их готовятся непосредственно в полевых условиях путем растворения в воде расчетного количества каждого из компонентов.

Расход рабочей жидкости в случае наземным средствам опрыскивания составляет 200-300 дм³/га.

Таблица 4.2. Растворимость в воде дефолиантов на основе трикарба-мидохлорат натрия и моно(три)хлорацетат моно (три) этаноламмония

Наименования дефолиантов	Соотношение компонентов, мас. ч.	Растворимость в воде, %					
		температура, °С					
		0	10	20	30	40	50
Трикарбамидохлорат натрия: монохлорацетат моноэтаноламмония	6 : 3	75,0	84,6	88,0	90,2	93,0	99,0
То же	8 : 2	68,0	76,0	82,1	83,7	85,6	90,2
Трикарбамидохлорат натрия: монохлорацетат триэтаноламмония	6 : 3	72,8	74,6	78,8	81,4	84,8	89,2
То же	8 : 2	62,0	71,4	76,0	80,8	84,0	87,4
Трикарбамидохлорат натрия: трихлорацетат моноэтаноламмония	6 : 3	74,6	81,6	83,2	84,1	86,2	89,4
То же	8 : 2	67,4	75,4	78,6	80,4	82,0	84,4
Трикарбамидохлорат натрия: трихлорацетат триэтаноламмония	6 : 3	69,6	76,2	79,6	86,3	88,0	91,6
То же	8 : 2	62,0	69,6	74,2	78,2	83,2	86,0

4.3. Разработка технологии получения дефолиантов на основе трикарбамидохлорат натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония

4.3.1. Исследование процесса получения дефолиантов на основе трикарбамидохлорат натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония

Результаты изучения растворимости компонентов в водных системах состоящих из трикарбамидохлорат натрия моно-, трихлорацетат моно- и триэтаноламмония послужило основой разработки дефолиантов указанных выше соединений. Анализ диаграмм растворимости этих систем показывает, что при введении моно-(три) хлорацетат моно-(три) этаноламмония в растворе или расплаве приводит к образованию растворов и расплавов компонентов с низкой температурой кристаллизации. При этом температура кристаллизации растворов и расплавов исходных компонентов в зависимости от их соотношения может понизиться соответственно до $-36,4 \div -51,2$ и $-1,0 \div 65,2^{\circ}\text{C}$. Выше изложенное показывает возможность получения в определенных технологических условиях жидких и твердых дефолиантов из трикарбамидохлорат натрия моно-, трихлорацетат моно- и триэтанол-аммония.

Из политермических диаграмм растворимости систем трикарбамидохлорат натрия – моно-, трихлорацетат моно-, триэтаноламмония-вода (рис 3.7., 3.8., 3.9., 3.10.) следует, что для получения жидких дефолиантов с температурой кристаллизации $11,6-19,8^{\circ}\text{C}$ массовое соотношение трикарбамидохлорат натрия: этаноламминных солей хлоруксусных кислот должны составлять 3:1. Твердый продукт при указанном соотношении компонентов плавится при $62,5-73,0^{\circ}\text{C}$.

В этих соотношениях при нормах расхода твердого дефолианта 8-10 кг на 1 га посевов попадает 6,00-7,50 кг трикарбамидохлората натрия и 2,00-2,50 кг моно(три) хлорацетат моно(три) этаноламмония, которые находятся в пределах установленных в предыдущем разделе (раздел 4.2)

соотношение компонентов является оптимальным для дефолиации. Жидкие продукты с температурой кристаллизации 11,6-19,8⁰С содержат 75,68-80,0% действующего вещества. При нормах расхода жидких дефолиантов 10,5-12,0 кг по препарату на 1 га посевов попадает 6,0-7,2 кг трикарбамидохлорат натрия и 2,0-2,4 кг моно(три) хлорацетат моно(три) этаноламмония.

Увеличение соотношения трикарбамидохлорат натрия: моно(три) хлор-ацетат моно(три) этаноламмония боле чем 3:1 приводит к получению жидких дефолиантов с температурой кристаллизации выше 19,8⁰С и образованию твердых продуктов с температурой плавления выше 73,0⁰С. Это затрудняет процесс приготовления твердых дефолиантов и хранения жидких дефолиантов с температурой кристаллизации выше 19,8⁰С даже в условиях летнего периода. С уменьшением соотношения трикарбамидохлорат натрия к этаноламиновым солям хлоруксусных кислот ниже 3:1 увеличивается расход моно(три)хлорацетат моно(три) этаноламмония на единицу посевов площади.

Из вышеизложенного следует целесообразность получения дефолиантов на основе трикарбамидохлорат натрия и этаноламинных солей хлоруксусных кислот при массовых соотношениях 3:1.

Рассмотрим процесс получения жидкого и твердого дефолианта на примере трикарбамидохлорат натрия и трихлорацетат моноэтанолламмония.

На рисунке 4.1. представлена диаграмма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, обосновывающая процесс получения жидкого и твердого дефолианта на основе трикарбамидохлорат натрия и трихлорацетат моноэтанолламмония. Согласно этой диаграммы, а также из физико-химических свойств системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ вытекает, что для получения жидкого дефолианта с температурой кристаллизации 14,0⁰С целесообразно введение трихлорацетат моноэтанолламмония в 75,2%-ном растворе

трикарбамидохлорат натрия при массовом соотношении безводных компонентов 1:3.

Обосновываем процесс растворения трихлорацетат моноэтаноламмония (точка «М₃») в 75,2%-ном растворе трикарбамидохлорат натрия (точка «Т»).

При растворении трихлорацетат моноэтаноламмония в растворе Трикарбамидохлората натрия состава «Т» фигуративные точки системы на диаграмме изменяются по линии «Т-М₃». Процесс протекает с понижением температуры кристаллизации растворов. При массовых соотношениях «Т:М₃» 1:0,042 в точке «Т₁», температура кристаллизации раствора становится 25,2⁰С. Состав раствора в точке «Т₁», находится в области насыщения системы карбамидом и трикабамидохлоратом натрия. Последующее увеличение количества вводимого трихлорацетат моноэтаноламмония в точке «Д₃» приводит к образованию раствора с соотношением «Т»: «М₃» 1,0:0,25 и температурой кристаллизации 14,0⁰С. В точке «Д₃» раствор находится в области насыщения системы карбамидом. Соотношение безводных солей NaClO₃·3CO(NH₂)₂:Cl₃ССООН·NH₂С₂Н₄ОН равно 3:1.

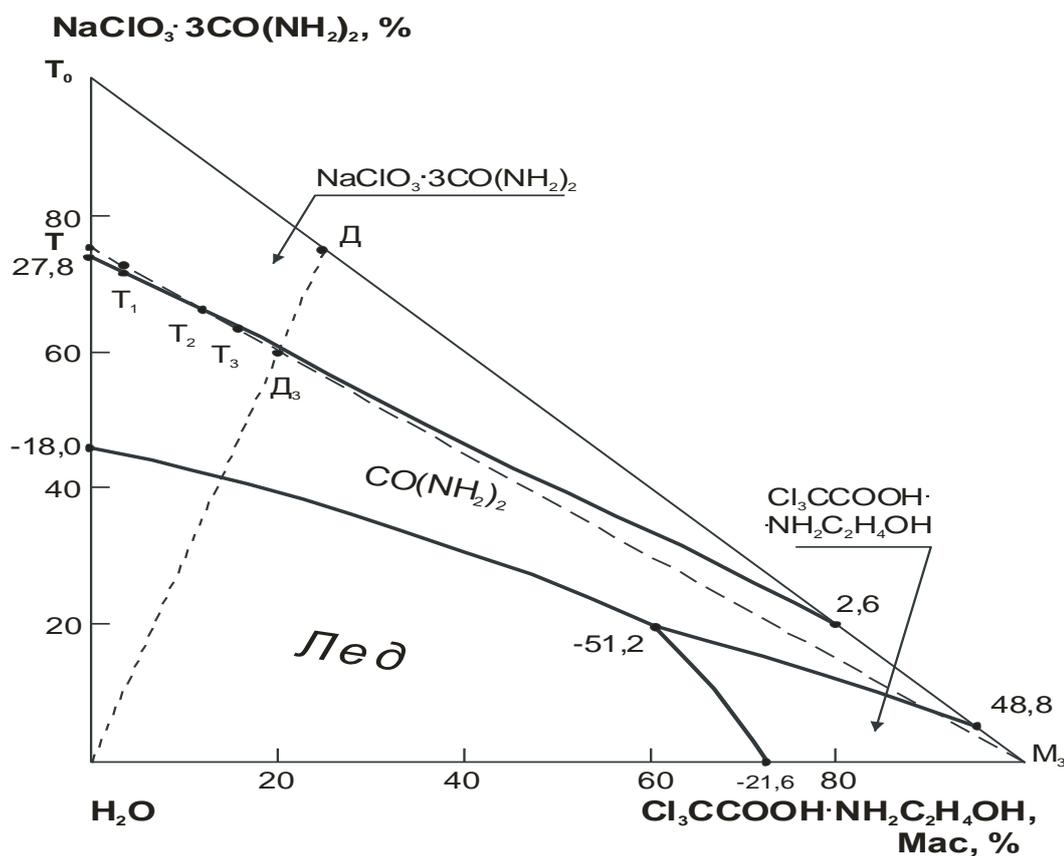


Рис. 4.1. Диаграмма для обоснования процесса получения жидкого и твердого дефолианта на основе трикарбамидохлорат натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония.

Полученный раствор представляет собой гомогенную жидкость с желтоватым оттенком, содержит 80,16 % растворенного вещества и является готовым жидким дефолиантом, приготовленный по летнему рецепту.

Физико-химические характеристики растворов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Физико-химические характеристики раствора трикарбамидохлорат натрия и трихлорацетат моноэтаноламина

Точки состава на рис. 3.9 и 4.1	Состав раствора, %			Температура, °С	Вязкость мм ² /с	Плотность кг/м ³	Соотношение Т:М ₃ , мас. ч.
	NaClO ₃ ·3CO(NH ₂) ₂	Cl ₃ CCOON·NH ₂ C ₂ H ₄ OH	H ₂ O				
Т	75,20	-	24,80	35,2±0,1	5,41±0,05	1,363±0,004	-
Т ₁	72,17	4,03	23,80	25,2±0,1	4,49±0,03	1,388±0,009	1:0,042
Т ₂	65,97	12,28	21,75	18,2±0,1	6,51±0,02	1,419±0,007	1:0,140
Т ₃	63,19	15,97	20,84	15,8±0,1	7,39±0,03	1,421±0,007	1:0,190
Д ₃	60,16	20,00	19,84	14,0±0,1	9,49±0,07	1,424±0,008	1:0,25

Для получения жидкого дефолианта на основе трихлорацетат моноэтаноламмония, и 75,2%-ного раствора трикарбамидохлората натрия важным является установление технологических параметров получения исходных растворов трикарбамидохлорат натрия, а также параметров растворения в нем моноэтаноламинной соли трихлоруксусной кислоты. Анализируя диаграммы растворимости бинарных систем хлорат натрия - вода, карбамид-вода и трикарбамидохлорат натрия - вода [16,153,186,188] установлено, что для получения 75,2-ного раствора трикарбамидохлората натрия целесообразно использовать 52,99%-ного раствора хлората натрия с температурой кристаллизации 29,9 °С. Это облегчает процесс получения 75,2 %-ного раствора трикарбамидохлората натрия благодаря хорошей растворимости хлората натрия в воде и карбамида в растворе хлората натрия. При этом возможно осуществления процесса растворения компонентов при температурах не более 40⁰С. В случае применения водного раствора карбамида для получения 75,2%-ного раствора

трикарбамидохлорат натрия потребуется 65,58%-ный раствор карбамида, имеющий температуры кристаллизации 48,9⁰С. Поэтому возникает необходимость проведения процесса растворения карбамида в воде при температурах не ниже 50⁰С. Это технологически не выгодно.

С целью установления нормы технологического режима и выдачи практических рекомендаций получения жидкого дефолианта изучены процессы растворения хлората натрия в воде, карбамида в 52,99 %-ном растворе хлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония в 75,2 %-ном растворе трикарбамидохлората натрия при различных температурах (таблица 4.4).

Таблица 4.4. Продолжительность процесса растворения компонентов при получении жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония в зависимости от температуры

Наименование процессов	Темп-ра. крис. получаемых растворов, ⁰ С	Продолжительность растворения, минут			
		при температурах			
		20 ⁰ С	30 ⁰ С	36 ⁰ С	40 ⁰ С
Получение 52,99%-ного раствора хлората натрия	35,6	-	62	29	15
Получение 75,2%-ного раствора трикарбамидохлората натрия	35,2	-	-	55	20
Растворение трихлорацетат моноэтаноламмония в 75,2%-ном растворе трикарбамидо-хлората натрия	14,0	-	-	24	19

Согласно полученным данным для полного растворения хлората натрия с образованием 52,99%-ного раствора при 36 и 40⁰С требуется 29 и 15 минут. При этих температурах продолжительность растворения карбамида в 52,99%-ном растворе хлората натрия с образованием 75,2%-ного раствора трикарбамидохлората натрия составляет 20-55 минут.

Для полного растворения трихлорацетат моноэтаноламмония в растворе трикарбамидохлората натрия при температуре 40⁰С потребуется 19 минут. При 36⁰С продолжительность образования гомогенных растворов составляет 24 минут.

Полученные данные указывают на целесообразность получения 52,99%-ного раствора хлората натрия при 36-40⁰С. Оптимальная температура для получения 75,2%-ного раствора трикарбамидохлората натрия является 40⁰С. Последняя является также оптимальным температурным условием получения жидкого дефолианта, при котором продолжительность полного растворения трихлорацетата моноэтаноламмония в растворе трикарбамидохлората натрия минимальна и не превышает 19 минут.

Следующим этапом наших исследований являлось установление оптимальных параметров получения твердого дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония.

Как следует из диаграммы растворимости водной системы с участием трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония (рис. 3.9 и 4.1) для получения твердого продукта необходимо удалить излишки влаги из растворов Д₃ до точки «Д». При этом фигуративные точки системы изменяются по лучу концентрирования «Н₂О-Д». Или же можно получать твердый дефолиант путем введения в плав трикарбамидохлорат натрия (точка Т₀) трихлорацетат моноэтаноламмония при соотношении 3:1 с последующей кристаллизацией охлаждением гомогенных расплавов компонентов.

На рис. 4.2. представлена диаграмма плавкости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ согласно которой при введении трихлорацетата моноэтаноламмония в плав трикарбаминохлорат натрия температура кристаллизации вновь образующегося расплава постепенно снижается. В точки «Д», при котором соотношение $T_0:M_3$ становится 3:1, образуется расплав с температурой кристаллизации $73,0^\circ\text{C}$. С последующим увеличением количества трихлорацетат моноэтаноламмония сначала понижается температура кристаллизации вновь образующегося расплава до температуры $2,6^\circ\text{C}$, а затем повышается.

Таким образом, совместное плавление исходных солей приводит к образованию расплавов с низкой температурой кристаллизации, это облегчает технологический процесс получения расплавов трихлорацетат моноэтаноламмония с трикарбаминохлоратом натрия.

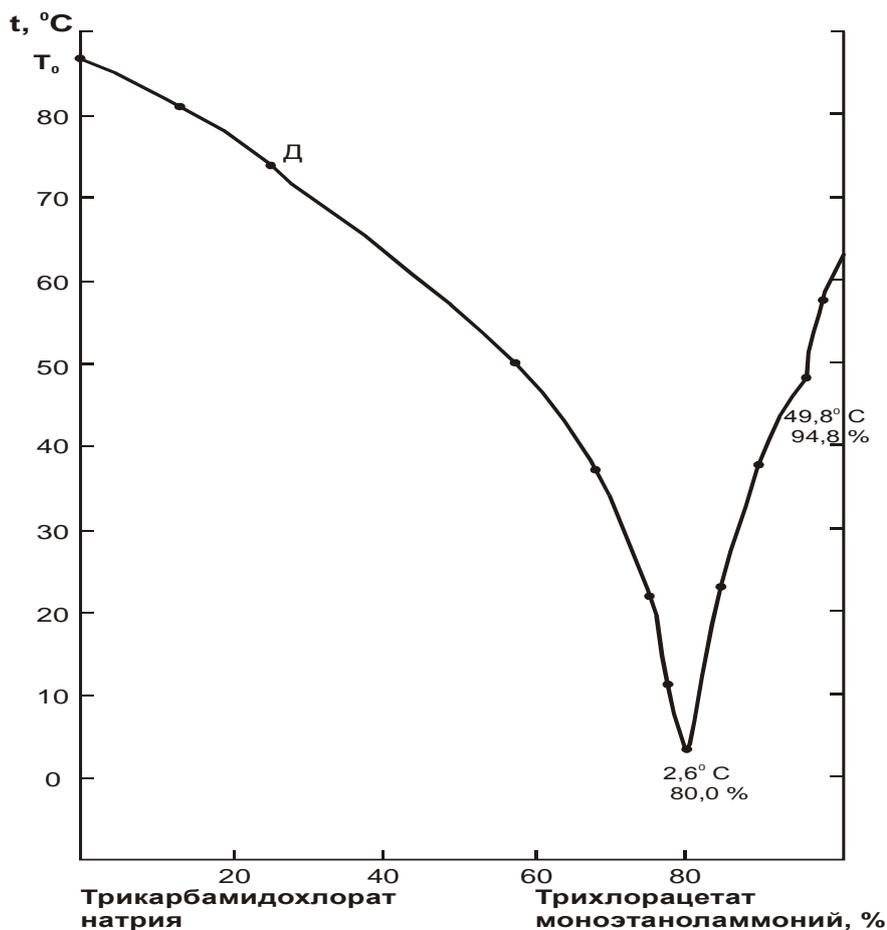


Рис. 4.2. Диаграмма плавкости системы трикарбамидохлорат натрия - трихлорацетат моноэтаноламмония

Анализ литературных данных по плавкости бинарной системы хлорат натрия - карбамид [192] показывает, что по мере увеличения количества вводимого хлората натрия в плав карбамида температура кристаллизации получаемого состава постепенно снижается. При достижении мольного соотношения хлората натрия : карбамид 1:3 состав плавится при 86,0⁰С.

Для установления оптимальных условий получения плава дефолиантов изучена продолжительность процесса расплавления карбамида с хлоратом натрия при мольном соотношении 3:1 и трихлорацетата моноэтаноламмония с трикарбамидохлоратом натрия (таблица 4.5).

Таблица 4.5. Продолжительность процесса образования расплавов трикарбамидохлората натрия и его смеси с трихлорацетатом моноэтаноламмония в зависимости от температуры

Наименование процессов	Темп-ра. крис. получаемых расплавов, ⁰ С	Продолжительность расплавления, минут		
		при температурах		
		80 ⁰ С	90 ⁰ С	100 ⁰ С
Плавление карбамида и хлората натрия при мольном соотношении 3:1	86,0	-	125	85
Плавление трихлорацетат моноэтаноаммония в расплаве трикарбамидохлората натрия при массовом соотношении 1:3	73,0	65	42	31

Из результатов проведенных исследований следует, что оптимальным температурным условием получения расплава трикарбамидохлората натрия является совместное плавление при 100⁰С хлората натрия и карбамида в мольном соотношении 1:3. Продолжительность образования гомогенных расплавов при этом составляет 85 мин. Полное плавление трихлорацетат моноэтаноламмония в расплаве трикарбамидохлората натрия при массовом соотношении 1:3 при 100 и 90⁰С соответственно составляет 31 и 42 минут. При 80⁰С процесс образования гомогенных расплавов компонентов затягивается.

С целью выдачи практических рекомендаций получения твердого дефолианта изучен процесс полного затвердевания расплава трикарбамидохлората натрия с трихлорацетат моноэтаноламмонием при массовом соотношении 3:1 в зависимости от температуры.

Установлено, что температура значительно влияет на процесс полного затвердевания расплава трикарбамидохлората натрия с трихлорацетат моноэтаноламмонием. Чем ниже температура, тем быстрее завершается полная кристаллизация расплава. При температурах 20, 15, 10, 5, 0, -5, -10 и -15⁰С продолжительность затвердевания расплава дефолианта соответственно составляет 125, 92, 79, 69, 58, 40, 31 и 28 секунд. Оптимальная температура охлаждения расплава дефолианта является -10÷-15⁰С, при которой продолжительность полной кристаллизации составляет 28-33 секунд. Это практически соответствует с работой барабанного кристаллизатора в произведенных условиях –2 об/минут.

4.3.2. Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония

В соответствии с результатами исследований, изложенными в предыдущих разделах (разделы 3.1, 3.3, 4.1, 4.3.1), предложена принципиальная

технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе трикарба-мидохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония (рис 4.3). Получение жидкого дефолианта осуществляется с применением кристаллического карбамида, хлората натрия и трихлорацетата моноэтаноламмония. Основной технологический процесс получения дефолианта состоит из следующих стадий:

- загрузка в реактор моноэтаноламина и трихлоруксусной кислоты, с получением 98,54%-ного раствора трихлорацетат моноэтаноламмония;

- охлаждение и кристаллизация трихлорацетат моноэтаноламмония;

- центрифугирование пульпы с осадками трихлорацетат моноэтаноламмония и сушка продукта;

- загрузка в реактор воды и растворение в ней кристаллического хлората натрия с получением 52,99%-ного раствора;

- загрузка и растворение карбамида в растворах хлората натрия с получением 75,2 %-ного раствора трикарбамидохлората натрия;

- загрузка и растворение трихлорацетат моноэтаноламмония в 75,2% -ном растворе трикарбамидохлората натрия;

- затаривание полученного продукта.

95%-ный моноэтаноламин из хранилища (1) с помощью центробежного насоса (3) через расходомер (4) поступает в реактор (8) и взаимодействуется с трихлоруксусной кислотой, поступающей из бункера (6) через дозатор (7). Синтез трихлорацетат моноэтаноламмония осуществляется при 60°C с интенсивным перемешиванием механической мешалкой, которой снабжен реактор (8). После достижения мольного соотношения трихлоруксусная кислота : моноэтаноламин = 1 : 1, полученный раствор охлаждается до 20 °С, образуется пульпа с осадками трихлорацетат моноэтаноламмония, которые центрифугируется на центрифуге (9). Маточный раствор из промежуточной емкости (10) с помощью центробежного насоса (13) возвращается на реактор синтеза трихлорацетат моноэтаноламмония. Твердая фаза содержащая не более 5

% влаги подает в сушильный барабан (11) и сушиться при 90 °С в течение 1,0-1,5 часов, далее с помощью элеватора (14) подается к узлу синтеза дефолианта.

Для синтеза дефолианта вода в реактор (24) поступает через расходомер (17). Туда же подают хлорат натрия, поступающим из бункера (22) через дозатор (23). Растворение хлората натрия в воде осуществляется при массовых соотношениях 1,0:0,887 соответственно для получения 52,99 %-ного раствора. Растворение проводят интенсивным перемешиванием механической мешалкой, которой снабжен реактор (24). Температура в реакторе поддерживается при 40°С с помощью паровой рубашки реактора (24). После полного растворения хлората натрия в воде в реакторе (24) подают карбамид и проводят синтез трикарбамидохлората натрия. Мольные соотношения карбамида и хлората натрия должны составлять 3:1. При этом образуется 75,2 %-ный раствор трикарбамидохлората натрия, к которому растворяют трихлорацетат моноэтаноламмония поступающим в реактор (24) из бункера (15) через дозатор (16). Массовое соотношение трикарбамидохлората натрия к трихлорацетат моноэтаноламмония поддерживается 3,0:1,0. Полученный раствор представляет собой готовый продукт, который самотеком через клапан (25) поступают в затаривающую установку (26) и затаривается в полиэтиленовые сосуды вместимостью 50 дм³ и отправляют на склад-хранилище.

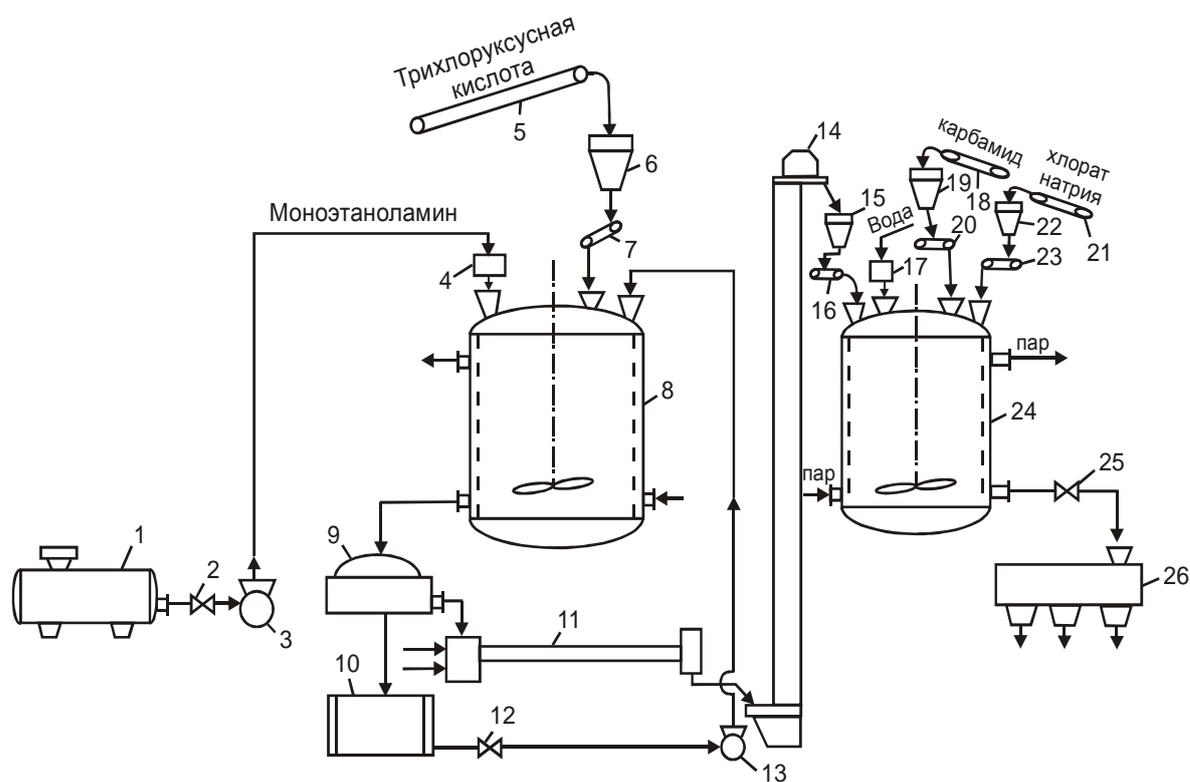


Рис.4.3. Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония .

1 – хранилища моноэтаноламина, 2,12,25 – вентили, 3,13 –центробежные насосы, 4,17 – расходомеры, 5,18,21 – транспортеры, 6,15,19,22 – бункеры, 7,16,20,23 – ленточные весовые дозаторы, 8,24 –реакторы, 9 – центрифуга, 10 – промежуточная емкость, 11 –сушильный барабан, 14 – элеватор, 26 –затаривающая установка.

В таблицах 4.6, 4.7 представлены нормы технологического режима и характеристики сырья для производства дефолиантов.

Таблица 4.6. Нормы технологического режима получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония

Наименование операции и реагентов	Продолжительность, минут	Темп-ра., °С	Загружаемые реагенты на 1 т продукта, кг
Получение 52,99%-ного раствора хлората натрия.			
-загрузка воду в реактор	50-60		
-загрузка хлората натрия в реактор и растворение его в воде	15-20	20-25	198,400
Получение 75,2%-ного раствора трикарбамидохлората натрия	35-40	40	223,632
-загрузка и растворение карбамида в 52,99%-ном растворе хлората натрия	40		
	40	40	377,968
Получение трихлорацетата моноэтаноламмония			
-загрузка в реактор 95%-ного моноэтаноламина и трихлоруксусной кислоты	30-40	20-25	61,191
Получение пульпы трихлорацетат моноэтаноламмония	20-30	60-65	155,809
- охлаждения и кристаллизации трихлорацетат моноэтаноламмония	90-120	20	
- центрифугирование пульпы	30-40	20	
- сушка трихлорацетат моноэтаноламмония	60-90	85-90	
Получение жидкого дефолианта:			
-загрузка в реактор и растворение трихлорацетат моноэтаноламмония			

в 75,2%-ном растворе трикарба- мидохлората натрия	29-34	36-40	200,500
Слив жидкого дефолианта и затаривание продукта.	80	20-25	

Таблица 4.7. Характеристика исходного сырья

Наименование сырья	Номер ГОСТа или ТУ	Показатели, обязательные для проверки перед использованием в производстве
Хлорат натрия	ГОСТ 12257	Массовая доля хлората натрия в пересчете на сухое вещество не менее 98 %
Карбамид	ГОСТ 20851-1	Массовая доля хлоридов не более 1,0 % Массовая доля SO ₄ не более 0,5 %
Моноэтаноламин	ТУ 6-02-915-84	Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество не менее 46,0 %
Трихлоруксусная кислота	МРТУ 6-09-2299-65	Массовая доля биурета не более 0,9 % Массовая доля моноэтаноламина не менее 95,0 % Массовая доля трихлоруксусной кислоты не менее 98,0 %

Предложенная технология проверена на лабораторной установке кафедры. Полученный продукт представляет собой прозрачную жидкость слегка желтоватым оттенком, содержащую 60,16% трикарбамидохлорат натрия, 20,0% трихлорацетат моноэтаноламмония, 19,84% воды. Температура кристаллизации полученного продукта 14,1⁰С, вязкость 9,50 мм²/с.

Физико-химические показатели полученного жидкого дефолианта должны соответствовать требованиям и нормам, представленным в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония

Внешний вид	Наименование показателей				
	Прозрачная жидкость слегка желтоватым оттенком	Массовая доля трикарбамидохлората натрия, не менее (%)	Массовая доля трихлорацетат моноэтаноламмония, не менее (%)	Массовая доля воды, не более (%)	Удельная масса, кг/м ³
Нормы	60,0	20,0	20,0	1424,1-1425,0	14,5

Ниже приведен расчет материального баланса получения жидкого дефолианта, на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония, проведенный при получении 1 тонны продукта.

Расчет материального баланса получения дефолианта составлен на основе диаграммы растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, представленной на рисунке 4.1.

На рисунке 4.1. длина отрезков T_0-T , $\text{H}_2\text{O}-T$, $\text{H}_2\text{O}-T_0$, $T-D_3$, D_3-M_3 , $T-M_3$, соответственно составляет 62, 60, 188, 00, 250,00, 62,28, 249,12, 311, 40 единиц, отсюда по правилу рычага количество 75,2%-ного раствора трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония необходимые для получения 1 тонны жидкого дефолианта определяется из соотношений:

$$D_3-M_3/T-M_3 \cdot 1000 = 800 \text{ кг } 75,2\text{-ный } \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$$

$$T-D_3/T-M_3 \cdot 1000 = 200 \text{ кг } \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}.$$

Для получения 200 кг трихлорацетат моноэтаноламмония необходимо охладить при 20⁰С 217 кг пульпы, содержащего 98,59% $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON}$. Количество необходимые 95%-ного моноэтаноламина и

трихлорук-сусной кислоты для получения 217 кг пульпы трихлорацетат моноэтанол-аммония определяется из соотношения:

$$217 \cdot 0,9859 \cdot 0,27172 / 0,95 = 61,191 \text{ кг } 95\text{-ный моноэтаноламин и}$$

$$217 \cdot 0,9859 \cdot 0,72828 = 155,80 \text{ кг трихлоруксусная кислота}$$

После центрифугирования 217 кг пульпы образуется 17 кг 82,0%-ного раствора трихлорацетата моноэтаноламмония, возвращаемый в первоначальный процесс синтеза этого соединения.

Количество воды и трикарбамидохлорат натрия в 800кг 75,2%-ном растворе $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)$ составляет:

$$T_0 - T / \text{H}_2\text{O} - T_0 \cdot 800 = 198,40 \text{ кг } \text{H}_2\text{O},$$

$$\text{H}_2\text{O} - T / \text{H}_2\text{O} - T_0 \cdot 800 = 601,60 \text{ кг } \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$$

Трикарбамидохлорат натрия содержит 62,827% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 37,173% NaClO_3 . Отсюда, количества карбамида и хлората натрия в 601,60 кг трикарбамидохлорат натрия определяются из соотношения:

$$\text{H}_2\text{O} - T / \text{H}_2\text{O} - T_0 \cdot 601,6 \cdot 0,62827 = 377,968 \text{ кг } \text{CO}(\text{NH}_2)_2,$$

$$\text{H}_2\text{O} - T / \text{H}_2\text{O} - T_0 \cdot 601,6 \cdot 0,37173 = 223,632 \text{ кг } \text{NaClO}_3$$

Материальный баланс получения 1 тонны жидкого дефолианта без учета механических потерь представлен в таблице П.2.1.

Согласно ориентировочной калькуляции себестоимость 1 тонны жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлорат натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония по состоянию 1 квартала 2004 года составляет 324395 сум (таблица П.2.2.).

4.3.3. Принципиальная технологическая схема производства твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония

Из результатов исследования растворимости в системе $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, процессов плавления хлората натрия с карбамидом, трикарбамидохлората натрия с трихлорацетат моноэтаноламмонием, охлаждения и кристаллизации их

расплавов вытекает целесообразность получения твердого дефолианта путем введением в плав $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ трихлорацетат моноэтаноламмония при массовом соотношении 3,0:1,0 с последующей кристаллизацией целевого продукта, охлаждением полученного расплава.

В соответствии с этим рекомендована принципиальная технологическая схема получения твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетата моноэтаноламмония (рис. 4.4.).

Согласно разработанному лабораторному регламенту и норме технологического режима производство твердого дефолианта состоит из следующих основных технологических стадий:

- загрузка в реактор моноэтаноламина и трихлоруксусной кислоты с получением 98,54%-ного раствора трихлорацетат моноэтаноламмония;

- охлаждение и кристаллизация трихлорацетат моноэтаноламмония;

- центрифугирование пульпы с осадками трихлорацетата моноэтанол-аммония и сушка продукта;

- загрузка карбамида и хлорат натрия в реактор и плавление компонентов с получением расплава трикарбамидохлорат натрия;

- загрузка в плаве трикарбамидохлорат натрия трихлорацетат моноэтаноламмония и плавление компонентов с получением расплавов дефолиантов

- охлаждения полученных расплавов и кристаллизация (чешуирование) продукта.

- расфасовка и упаковка продукта

Карбамид поступает в реактор (23) через загрузочный бункер (17) и дозатор (19) . В реактор высыпает хлорат натрия, поступающий из бункера (19) через дозатор (22) .Массовое соотношение хлората натрия и карбамида в реакторе должен составлять 1,0:1,69. Плавление компонентов и синтез трикарбамидохлорат натрия осуществляется при 100°C с постоянным пере-мещиванием смеси . Температура в реакторе поддерживается с помощью паровой рубашки, которой снабжен реактор

(23) . В образующийся плав трикарбамидохлорат натрия засыпается трихлорацетат моноэтаноламмония при массовом соотношении 3:1, полученный по способу, приведенный в разделе 4.3.2. После перемешивания при 90-100⁰С образовавшийся плав дефолианта из реактора (23) с помощью сливных клапанов сливается в ванну кристаллизатора (8). Барабан кристаллизатора охлаждается изнутри рассолом с температурой -10÷-15⁰С. Вращающийся пустотелый валец, охлажденный изнутри рассолом, погружен в расплав. При контакте холодной поверхности вальца с расплавом, на его поверхности кристаллизуется продукт в виде сплошной корки, которая при помощи ножей срезается с поверхности вальца в виде чешуек. Чешуйки готового продукта через течку поступают на транспортеры (25) и подают к узлу расфасовку.

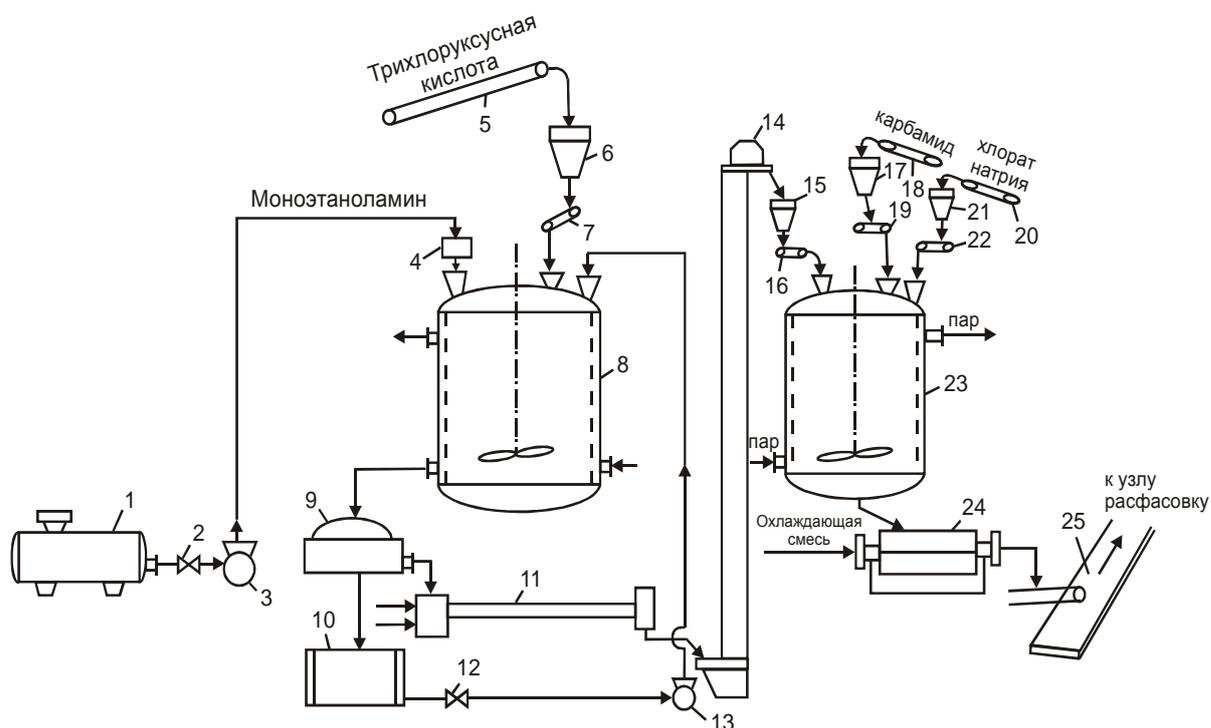


Рис. 4.4. Принципиальная технологическая схема получения твердого дефолианта на основе трикарбамидохлорат натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония

1-хранилища моноэтаноламина, 2,12-вентили, 3,13-центробежные насосы, 4-расходомер, 5,18,20,25-транспортеры, 6,15,17,21-бункеры, 7,16,19,22-ленточные весовые дозаторы, 8,23-реакторы, 9-центрифуга, 10-промежуточная емкость, 11-сушильный барабан, 14-элеватор, 24-барабан кристаллизатор

Физико-химические показатели полученного продукта должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 4.9.

Таблица 4.9. Физико-химические показатели твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония

Наименования показателей			
Массовая доля трикарбамидохлората натрия, не ниже (%)	Массовая доля трихлорацетат-моноэтаноламмония, не более (%)	Темп-ра плавления, не более (°C)	Внешний вид
75,0	25,0	73,0	Пластины или чешуйки от белого до светложелтого цвета

В таблице 4.10. представлены нормы технологического режима производства твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и три- хлорацетата моноэтаноламмония.

Таблица 4.10. Нормы технологического режима получения твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония

Наименование операций и реагентов	Продолжительность, минут	Темп-ра, °C	Загружаемые реагенты на 1 т продукта, кг
Получение трихлорацетат моноэтаноламмония; - загрузка в реактор 95%-ного моноэтаноламина и			76,490

трихлор-уксусную кислоту Получение пульпы	35-45	20-25	194,760
трихлорацетат моноэтаноламмония	25-40	60-65	
- охлаждение и кристаллизации	100-130 35-45	20 20	
трихлорацетат моноэтаноламмония	60-90	85-90	
- центрифугирование пульпы			
- сушка трихлорацетат моноэтаноламмония	45-50 25-30	20-25 20-25	471,208 278,796
Получение плава трикарба- мидохлорат натрия:	85,90	100	-
- загрузка карбамида в реактор			
- загрузка хлората натрия в реактор			
- плавление карбамида с хлоратом натрия			
Получение плава дефолианта:			
- загрузка в плаве трикарба- мидохлората натрия	20-25	20-25	250,000
трихлорацетат моноэтаноламмония			
-перемешивание и растворение трихлорацетат моноэтаноламмония в расплаве	25-45	90-100	-
трикарбамидохлората натрия			
Получение твердого дефолианта:			
- слив плава дефолиантов на кристаллизатор	180-210	90-100	-

Ниже приводим расчет материального баланса получения 1 тонны продукта. Расчет материального баланса получения дефолианта составлен на основе диаграммы растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.1). На рисунке 4.1 длина отрезков T_0 -Д, Д-М₃ и T_0 -М₃ соответственно составляет 88,00, 264,00 и 352,00 единиц.

Отсюда по правилу рычага для получения 1 тонны твердого дефолианта необходимо

$$D-M_3/T_0-M_3 \cdot 1000 = 750,0 \text{ кг } \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ и}$$

$$T_0-D / T_0-M_3 \cdot 1000 = 250,0 \text{ кг } \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}.$$

250 кг $\text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ образуется после охлаждения (при 20 °С) и разделения на твердую и жидкую фазу 271,25 кг пульпы, содержащего 98,59 % трихлорацетат моноэтаноламмония. Количества 95 %-ного моно-этаноламина и трихлоруксусной кислоты для получения 271,25 кг пульпы соответственно $271,25 \cdot 0,9859 \cdot 0,27172 / 0,95 = 76,49$ кг и $271,25 \cdot 0,9859 \cdot 0,72828 = 194,76$ кг. Количество, возвращаемого в цикл синтеза трихлорацетат моноэтаноламмония, маточного раствора составляет $271,25 - 250 = 21,25$ кг.

Необходимые количества карбамида и хлорат натрия для получения 750 кг. трикарбамидохлорат натрия находятся по соотношению

$$D-M_3/T_0-M_3 \cdot 1000 - 0,62827 = 471,208 \text{ кг } \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ и}$$

$D-M / T_0-M \cdot 1000 - 0,37173 = 278,796$ кг NaClO_3 . Где 0,62827 и 0,37173 соответственно количество карбамида и хлората натрия в 1 кг трикарбамидохлорат натрия.

На основе полученных данных составленный материальный баланс для получения 1 тонны твердого дефолианта представлены в таблице П.2.3.

4.4. Выводы по главе 4.

На основе изучения диаграмм растворимости водных систем, включающих трикарбамидохлорат натрия, трихлорацетат моноэтаноламмония; физико-химических свойств их растворов (температуры кристаллизации, вязкости, плотности); процесса растворения, расплавления и кристаллизации расплавов в зависимости от соотношения компонентов, выявлены оптимальные условия получения жидких и твердых комплексно действующих дефолиантов. Разработаны

нормы технологического режима и принципиальные технологические схемы получения дефолиантов. Предложенные технологии испытаны на лабораторной установке. На основе полученных данных разработана принципиальная технологическая схема получения дефолиантов и рассчитан материальный баланс получения 1 т препарата.

ВЫВОДЫ

1. Изучением плавкости и характера взаимодействия моно- и триэтанолamina с моно- и трихлоруксусной кислотой в соответствующих бинарных системах выявлено образование четырех новых соединений с мольным соотношением компонентов 1:1, идентифицированный методами химического и рентгенофазового анализа, термогравиметрии и колебательной спектроскопии. Показано, что моно- и триэтанолaminных солей моно- и трихлоруксусных кислот образуются за счет протонирования $-\text{NH}_2$ и $\equiv\text{N}$ группы аминоспиртов. По первому эндотермическому эффекту разложения термическая устойчивость их располагается в ряду: $(\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} < \text{HO}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} < \text{HO}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} < (\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$.

2. Исследованием растворимости в системах, включающих воду, хлорат натрия, карбамид, моно- и трихлорацетат моно- и триэтанолaminия в широком температурном и концентрационном интервале установлено, что:

- в водных системах из трикарбамидохлорат натрия, моно- и триэтанолaminных солей моно- и трихлоруксусных кислот наблюдается возрастающие с ростом температуры высаливающие действия компонентов друг на друга, для которых рассчитаны коэффициенты высаливания;

- высаливающее действие этанолaminных солей хлоруксусных кислот на трикарбамидохлорат натрия сильно выражено и возрастает при переходе от триэтанолaminийных солей к моноэтанолaminийным в ряду: $(\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} < (\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} < \text{HO}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} < \text{HO}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$, а высаливающие действия трикарбамидохлорат натрия на этанолaminийных солей хлоруксусных кислот располагается в обратной последовательности.

3. На основе изучения диаграмм растворимости водных систем, включающих трикарбамидохлорат натрия, трихлорацетат

моноэтаноламмония; физико-химических свойств их растворов (температуры кристаллизации, вязкости, плотности); процесса растворения, расплавления и кристаллизации расплавов в зависимости от соотношения компонентов, выявлены оптимальные условия получения жидких и твердых комплекснодействующих дефолиантов. Разработаны нормы техноло-гического режима и принципиальные технологические схемы получения дефолиантов. Предложенные технологии испытаны на лабораторной установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты. – М.: Химия. 1973. – 159с.
2. Зубкова Н. Ф. Дефолианты и десиканты растений. // Защита растений. 1980. № 8. С. 24-26.
3. Зубкова Н. Ф., Стонов Л. Д. Физиологические особенности действия дефолиантов. – М.: Химия. 1977. – 28с.
4. Никел Л. Д. Регуляторы роста растений. – М.: Колос. 1984.- 191с.
5. Джафаров М. И. Дефолиация тонковолокнистого хлопчатника в Таджикистане.- Душанбе. 1977. – 47с.
6. Абдурашидова Л. Х., Третьяков К. Г. Зарубежное хлопководство.- Ташкент: Ташкент. СХИ. 1985.- 95с.
7. Нуридджанян К. А., Гудков А. Г., Зубкова Н.Ф., Грузинская Н. А. Химия и применение дефолиантов и десикантов.- М.: НИИТЭХИМ.1989.-78с.
8. Тихомирова В.Я., Боярченкова М.М., Вершинина Л.М. и др. // Селекция, семеноводство и технология возделывания лубяных культур. – М.: Агропромиздат. 1982.- 16с.
9. Некрошас С. К. Исследование десикации кормовых бобов в условиях Литовской ССР: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. -Каунас: Лит. с.-х. Академия. 1985.-16с.
10. Morgan P.W. Agricultural Chemicals of the future / Ed. J. K. Hilton (Belaville Symposia of agricultural research, 1983). -1985. N-Y: University- 61-74p.
11. Химические средства защиты растений (каталог). – Черкассы: ОНИИТЭХИМ. 1988.- 15с.
12. Производство и ассортимент дефолиантов хлопчатника. // Хлопководство. – 1987. № 9. С. 21-22.
13. Лой Н. П., Грузинская Н. А. Результаты роста в хлопководстве. – Москва: НИИТЭХИМ. 1982. – 25с.

14. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 1993-1997 годы. Ташкент, Б.И. 1994.-68с.
15. Зубкова Н. Ф., Грузинская Н. А. Применение и особенности действия дефолиантов и десикантов. // Агрохимия.1991.№8.С.126-143.
16. Киргинцев А. Н. и др. Растворимость неорганических веществ в воде. - Л.: Химия. 1972.-248с.
17. Неницеску К. Общая химия. – М.: Мир. 1968. -816с.
18. Баскаков Ю. А. Неорганические соединения, применяющейся в качестве гербицидов, дефолиантов и десикантов. // Химические средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений.- М.: АН СССР. 1958. С.47-58.
19. Патент 4125396 США. Composition and method for defoliation A. Johnson Bruse, Carstunis Louisp (США).- № 882316; заявл. 01.03. 78; опубл.14. 11. 78. // Реф. журн. хим. -1978.-14 «О» 454п.-С.92.
20. Патент 2704243 США. Method of defoliation / J. Frank Seibevt., (США).- Опубл. 1956 // С. А. -1956. -V. 50. -р. 11232.
21. Патент 2749227 США. Method of defoliating with Sodium Clorate and Sodium metaborate / Jroin W. Bales (США). - опубл.1958. // Реф. Журн. хим.- 1958.-№ 5.-реф. 15605.
22. Акбаров К.С. Дефолиация хлопчатника. // Защита растений. 1987. №8. С.51-52.
23. ГОСТ 10483-77. Хлорат магния. Технические условия. - М.: Изд-во стандартов. 1977.-5с.
24. Жидкий хлорат-магниевый дефолиант. Технические условия. Tsh.88.16-29-2001.-13с.
25. Тухтаев С., Шаммасов Р.Э., Кучаров Х. Политерма растворимости системы хлорат магния – вода. // Докл. АН УзССР. 1984. №1. С.31-32.
26. Хлорат-хлорид кальция. Технические условия. ТУ.6-01-20-66-89.- 22с.

27. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Г. и др. Справочник по пестицидам. -М.: Химия. 1985.- 351 с.
28. Отчет Держжинского филиала ГИАП. Стабилизация водных растворов цианамидов и разработка технологии получения препаратов для дефолиации хлопчатника на этой основе.-Держжинский филиал гиап, 1963.-134с.
29. Зубкова Н.Ф. Дефолианты и десиканты. // Защита растений. 1985. №8. С. 52-54.
30. Акбаров К.А. Средства защиты растений дефолианты, десиканты и регуляторы роста. // Защита растений. 1987. № 1. С. 30-31.
31. Матвиенко О.Ф. Урожай и качество хлопка-сырца в зависимости от сроков сева, дефолиации и температуры воздуха.: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук.-Ташкент. 1986.-24с.
32. Рекомендации по дефолиации и десикации хлопчатника. Ташкент: Госагропром УзССР. 1986.-18с.
33. Рахматов Б. Н. Разработка сроков и норм применения новых дефолиантов в условиях Бухарской области.: Автореф. дис. Канд.с.-х. наук.-Ташкент. 2003.-19с.
34. Макунина Н.С. Десикация семенников моркови и редиса.: Автореф. дис... канд. с.-х. наук.- М.: ВНИИССОК. 1981.-18с.
35. Алиев Н.А. Дефолианты и десиканты хлопчатника. –Ташкент: ФАН. 1990.-48с.
36. Дефолиант средне- и тонковолокнистых сортов хлопчатника «Сихат» (информационное сообщение № 476) / М.Н. Набиев, С, Тухтаев, В.Б. Данилов, Х. Кучаров и др.- Ташкент: ФАН. 1990.-8с.
37. Патент 476 Республики Узбекистан. Дефолиация лаш активлиги эга булган натрийучкарбамид хлорат $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Х. Кучаров и др. (Узбекистан).-№ ИНДР 4103846.1; Заявлено.04.06.86; Опубл.16.03.94. // Бюллетень, Изобретения.-1994.-№1.- С.10.

38. Патент 5621 Республики Узбекистан. Способ получения дефолианта / С. Тухтаев, Х. Кучаров, А.А. Абдуллаев, Ж. Арифов, Ю.Н. Мусаев, С. Таджиев и др (Узбекистан).-№ IДР 9800541.1; Заявлено.21.07.98; Оpubл.30.06.99. // Расмий ахборотнома.-1999.-№2.-С.10.
39. Патент 05140 Республики Узбекистан. Способ получения дефолианта / С. Тухтаев, Х. Кучаров, С. Таджиев (Узбекистан).-№ I ДР 05140; Заявлено.14.02.01; Оpubл.28.06.02. // Расмий ахборотнома.-2002.-№3.-С.94.
40. Рекомендации по дефолиации хлопчатника препаратом «Сихат»/ М. Набиев, С. Тухтаев, В.Б. Данилов, Х. Кучаров и др.-Ташкент: Узинформагпропром. 1990.-11с.
41. Рекомендации по дефолиации хлопчатника препаратом «Сихат»/ К.А. Тулебаев, Т.Ф. Ахмедов, Е.Ж. Жумабеков, Т.А. Атакулов. С. Тухтаев, Х. Кучаров.-Шымкент, 1993.-8с.
42. Очилов Р. Влияние современных дефолиантов на агроэнтомоценоз хлопчатника и их значение в снижении клейкости волокна.: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук.- Ташкент. 2003.-17с.
43. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 2002-2006 годы.-Ташкент. 2002.-96с.
44. Тулебаев К.А., Тухтаев С., Жумабеков Е.Ж., Кучаров Х. Влияние дефолианта «Сихат» на урожайность хлопчатника и хозяйственные показатели хлопка-сырца. // Вестник сельскохозяйственных наук Казахстана. 1993. № 9-10. С. 37.
45. Тулебаев К.А., Тухтаев С., Жумабеков Е.Ж., Кучаров Х. Эффективность препарата «Сихат» при дефолиации хлопчатника. // Вестник сельскохозяйственных наук Казахстана. 1994. № 3. С.45.
46. Тулебаев К.А., Тухтаев С., Жумабеков Е.Ж., Кучаров Х. Производственные испытания эффективности препарата «Сихат» при дефолиации хлопчатника. // Журнал Жаршы. 1994. № 2. С.26-28.

47. Шелестова В.И. Сравнительное изучение эффективности дефолиантов при возделывании люпина и зерна.: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук.- Жодино:БелНИИЗ. 1982.-17с.
48. Имамалиев А.И. Дефолианты и их физиологическое действие на хлопчатник.-Ташкент:ФАН.1969.-307с.
49. Закиров Т.С. Химическая дефолиация и десикация хлопчатника.- Ташкент: Узбекистан. 1968.-312с.
50. Закиров Т.С., Раковская М.В. Бутифос-новый эффективный дефолиант хлопчатника. // Сельское хозяйство Узбекистана. 1962. № 9. С.12-15.
51. Петров В. Ф., Оглоблина А.Ф., Зозулия И.С. Испытания бутифоса на дефолиацию в Гиссарской долине. // Хлопководство. 1963. № 9. С.45.
52. Хлябич Г. Токсикоз совести // Литературная газета. 1987. № 12.- (5130). С.12.
53. Муромцев Г.С. и др. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений.-М.: Агропромиздат. 1987.-383 с.
54. Грапов А.Ф., Зубкова Н.Ф. Синтез и свойства замещенных гидразиениевых солей 2-хлорэтилфосфоновой кислоты // 12 – й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. Докл. и сообщ. -М.: 1981. № 6. С.138.
55. Будыкина Н.П., Грапов А.Ф., Грузинская Н.А. Росторегулирующая активность гидрозиниевых солей 2-ХЭФК. Новые регуляторы роста растений- гидрел (г) и дигидрел (дг). // Агрехимия. 1982. № 4. С.87-98.
56. Патент 2899 Республики Узбекистан. Гексаметилентетрааммоний 2-хлорэтилфосфонат, проявляющий дефолирующую активность на хлопчатнике/ НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний (Узбекистан).- № I НДР 9500290.1; Заявлено.28.03.95; Опубл.30.12.95// Бюллетень, Изобретения.-1995.-№4.-С.15-16.
57. Патент 2900 Республики Узбекистан. 2-тиазолиламмоний 2-хлорэтилфосфонат, проявляющий дефолирующую активность на хлопчатнике/ НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний (Узбекистан).-

№ I НДР 9500291.1; Заявлено.28.03.95; Опубл.30.12.95// Бюллетень, изобретения.-1995.-№4.-С.16.

58. Абдурахманов У.К. Синтез дефолиантов на основе карбамида, тиокарбамида, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой, фосфорной, моно- и трихлоруксусных кислот.: Дис. канд. хим. наук.-Ташкент. 1991. -207 с.

59. Маркина Л.Г., Зубкова Н.Ф., Прусакова А.Д. Влияние 2-ХЭФК на образование этилена в листьях хлопчатника. // Агрохимия. 1986. № 2. С.104-109.

60. Маркина Л.Г. Регуляция опадения листьев хлопчатника с помощью 2-хлорэтилфосфоновой кислоты.: Автореф.дис. ... канд.биол.наук.-М.:ТСХА. 1988.-16с.

61. Маркина Л.Т., Зубкова Н.Ф. Регуляторы роста и развития растений.- Киев:Наук.думка. 1989. С.254.

62. Ракитин Ю.В., Ракитин В.Ю. Природа действия 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и других этиленвыделяющих регуляторов роста и развития растений. // Агрохимия. 1979. № 5. С.126-149.

63. Ракитин Ю.В. Химические регуляторы жизнедеятельности растений. - М.: Наука. 1983.-260с.

64. Cooke A.R., Randall D.J. 2-Haloethane phosphonic acids as Ethylene Releasing Agents for the Induction of weringin Pineapples // Nature.-1968.-V.218; №5145.-P.974-975.

65. Morgan P.W. Stimulation of Evolution and Abscission in Cotton by 2-chloroethen phosphonic Acid// Plant. Physiol.-1969.-V.44.-P.337-341.

66. Warner H.L., Leopold A.C. Plant growth regulation stimulation of ethylene production // Bioscice.-1967.-V.17; №10.-P.189-192.

67. Справочник. Химические средства защиты растений (пестициды) / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н.Пылова.-М.:Химия,1980.-288с.

68. Warner H.L.,Leopold A.C. Ethelene Evolution from 2-chlorethelene phosphonic Acid // Plant Physiol.-1969.-V.44.-P.156-158.

69. Грузинская Н.А. Изыскание новых дефолиантов и разработка способа их применения на средневолокнистых сортах хлопчатника: Автореф. дис. канд. с.-х. наук.-Ташкент,1986.-17с.
70. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А., Касьяненко Н.А. Эффективность гидрела в качестве стимулятора созревания коробочек хлопчатника. // Агрохимия. 1985. № 4. С.-103.
71. Тураев М. Испытание новых дефолиантов для средне- и тонковолокнистых сортов хлопчатника. // Экспрессинформация. - Ташкент:Уз НИИТИ. 1982.-8с.
72. Зубкова Н.Ф. Грузинская Н.А., Баусова А.С., Касьяненко Н.А. Гидрел в качестве дефолианта и стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника. // Агрохимия. 1984. № 7. С.104-106.
73. Юнусов С.Ю., Кадиров.Ч.Ш. О механизме действия дефолиантов. //Доклады АН РУз. 1988. № 7. С.36-38.
74. Ракитин Ю.В., Ракитин В.Ю. Новый этиленпродуцирующие дефолианты. // Физиология растений. 1977. Т.24. № 5. С.1004-1014.
75. Заявка 2242931 Франция. Procidi pour engend de Iethylene utilisable comme bio-regulateur on comme herbicide / Merch Co/.Inc/(Франция).- №7332304; Заявлено.7.09.73; Оpubл.04.04.75 // Реф.журн.химии. 1976.-20 «О» 385.С.82-83.
76. Патент 2127802 Великобритания. Novel cyclopropane derivatives and copositions and method for the loose ning of fruet and / 02 Ceaves on Plantes / Mansuri Muzammil Mansoor (Великобритания).-№8825119; Заявлено.03.09.82; Оpubл.18.04.84 // Реф.журн. хим.-1984. -24. «О» 425.-С.91.
77. Заявка 2936038 ФРГ. Vertahen Lur Herstellung von 1-Amino-cyclopropan-carbon saure und deren Derivaten /A/G/Bayer(ФРГ).- Заявлено.06.09.79;Оpubл.26.03.81. // Реф.журн.химии.-1982.-4. «О» 413. – С.79.

78. Cooner W.C., Rasmussen C.K., Rogers B.J., Reese P.C., Henry W.H. Control of Abscission in Agricultural Crops and its Physiological Basis // Plant physiol.-1968.-V.43; № 9B.-P.1560-1576.
79. А.с. 165363 СССР. Способ удаления листьев с растений / Ю.В. Ракитин (СССР). -№ 871321/23-4; Заявлено.17.12.63; Опубл.23.09.64. // Открытия, Изобретения.-1964.-№18.-С.71.
80. Laver S., Martin G.C. Ethylene Evolution following Treatment with 1-Aminocyclopropane-1-carboxylic Acid and Ethephon in an in vitro Oline shoot System in Relation to Leaf Abacission// Plant Phsiol.-1981.-V.67.-№6.-P.1204-1208.
81. Plant growth Regulators. Potential and Practice (ed by T.H. Thomas).BCPC Publications.-London: 1982.-271p.
82. Кулаева О.Н., Баскаков Ю.А., Борисова Н.Н., Кузнецова В.В и др. Исследование цитокининовых свойств дефолианта дропп и гербицида ДРХ-4189. // Физиология растений.1982. Т.29. № 2. С.266-273.
83. Шарипов Г.Д., Маджидов А.Р., Насыров И.М. Исследование биологической активности и ряда производных бензодитиенов и 1,3,4-тиадиазолов. // Тез. докл. Всесоюзного совещания по пестицидам, 19-21 января 1988. – Черноголовка, 1988. с.179-180.
84. Dropp (Thidiazuron) Cotton defoliant // Technical information 4 th Ed.-November.-1986.-19p.
85. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А., Касьяненко Н.А. и др// Химия в сельском хозяйстве. 1980. № 11. С.28-30.
86. Очилов Р., Тураев М. Гуза дефолиациясига хамда дефолиантлар ёрдамида пахта толасининг ширали елимланишини олдини олишга доир тавсия // Тошкент. 2003. 12.Б.
87. Хамраев А., Очилов Р., Тураев М. Влияние дефолиантов на агробиоценоз хлопчатника. // Защита и карантин растений. 2001. № 7. С.19-20.

88. Зубкова Н.Ф., Букашкина З.В., Грузинская Н.А. и др. Влияние 2-бутилтиобензотиазола на дефолирующую активность N-фенил-N¹-(1,2,3-тиадиазол-5-ил)- мочевины на хлопчатнике. // *Агрохимия*. 1987. № 1. С.98-104.
89. Зубкова Н.Ф., Букашкина З.В., Грузинская Н.А., Шехтман Л.М. Дефолирующая активность N-фенил-N¹-(1.2.3-тиадиазол-5-ил)-мочевины и ее влияние на выделение этилена листьями хлопчатника. // *Агрохимия*. 1984. № 1. С.69-73.
90. Зубкова Н.Ф., Букашкина З.В., Кулаева О.Н. Исследование дефолирующего действия цитокининов. // *Физиология растений*. 1990.Т.37. Вып. 3. С. 535.
91. Зубкова Н.Ф., Букашкина З.В., Кулаева О.Н. Роль цитокининов в регуляции опадения листьев хлопчатника. // *Материалы Всесоюзного совещания по пестицидам, 19-21 января 1988. – Черноголовка, 1988. с.125.*
92. Suttle J.C. Involvement of Ethlene in the Action Defoliant Thidiazuron 1 // *Plant Physiol.*-1985.-V 78.-P.272-276.
93. А.с. 1066061 СССР. Дефолиант/ Н.Ф. Зубкова, Н.А. Грузинская, Л.М. Шехтман, Н.А. Касьяненко, А.А. Шахрамов (СССР).- № 3395879/30-15; Заявлено. 05.02.82; Опубл. 07.07.87. // *Открытия, Изобретения.*-1986.-№25.- С.276.
- 94.Захидов М.,Тураев М. Новые дефолианты. // *Сельского хазяйство Узбекистана*. 1996. № 1. С. 13.
- 95.Захидов М., Тураев М. Нажот, Харвейд и Дропп-ультра - новые дефолианты. // *Сельское хозяйство Узбекистана*. 1996. № 5. С.9-10.
96. Умаров А., Кабулов Р., Мирмахмудова С. Дропп-ультра-Эффективный дефолиант. // *Сельское хозяйство Узбекистана*. 1996. № 4. С.13-14.
97. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения.М.: Химия. 2000.-87с.
98. Harvade. Technical Profile // *Uniroyal Chem.*Anon.-1.- 1982.-22 P.

99. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. –Москва: Госхимиздат.1962. С.139-189.
100. Мельников Н.Н. Пестициды. М.: Химия. 1987.- 712с.
101. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты. Химические средства для предуборочного удаления листьев и высушивания сельскохозяйственных растений. –М.: Гос. научно-технич.изд-во хим.литературы.1961.
102. Бокарев К.С. Дефолианты и десиканты растений. -М.: Наука. 1965.- 48с.
103. Шрайбман С.С. Производство бертолетовой соли и других хлоратов. - М.: ГОНТИНКТЧ. 1983.-368с.
104. Якименко Л.Н., Пасманник М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлор –продуктов. -М.: Химия. 1976.-440с.
105. Шрайбман С.С., Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия, кальция.-М.-Л.: Оборонгиз. 1939.-52с.
106. Химические, электрохимические и технологические аспекты производства хлората натрия. Chemical, electrochemical and technological aspects of sodium chlorat manifacture / Viswanathen K., Tilak V.V., «J.Electrochem.Soc»-1984.131.-№7.-P.1551-1559.
107. Мартынов Ю.М., Матвеев М.А., Якименко Л.М., Фурман А.А. Технология производства и применения хлорат-магниевых дефолиантов. // Химическая промышленность. 1958. № 7. С.420-423.
108. А.с.109667 СССР. Способ получения дефолианта / Ю.М. Мартынов, А.А. Фурман, Л.М. Якименко (СССР).-№570572; Заявлено.06.04.57; Оpubл.23.09.57. // Открытия, Изобретения.-1957.-№12.-С.95.
109. А.с. 120080 СССР. Способ получения дефолианта / Ю.М. Мартынов, А.А. Фурман, Л.М. Якименко, М.П. Назаров и др. (СССР).-№ 605837/23; Заявлено. 11.08.58; Оpubл. 21.05.592. // Открытия , Изобретения.-1959.-№ 10.
-С.54.

110. А.С.1002230 СССР. Способ получения хлорат-магниевого дефолианта /Ж. Арифов, А.А. Живолунов, Л.Н. Филатов и др. (СССР). -№3357167/23-26; Заявлено. 23.09.81; Опубл.07.03.1983. // Открытия, Изобретения.-1983.-№9.-С.68.
111. Тагаева Ф.Ф. Разработка малотоксичных дефолиантов на основе хлората натрия, карбамида и тринатрийфосфата.: Дис. ... канд. хим. наук.-Ташкент, 1993.-171 с.
112. Дефолиант «Сихат». Технические условия Tsh 88.16–25–2000. Ташкент.– 16с.
113. William F. Ehret. Ternary systems: $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{KNO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (0°C) //J. Am. Chem. Soc.-1932.-V.54.-P.3126-3134.
114. А.с. 979272 СССР. Способ получения хлорид-хлоратного, кальций-натриевого дефолианта / В.В. Доротенко, Г.А. Мартиросян, В.М. Бондарь, Б.А. Пихов и др. (СССР). -№3258871/28-26; Заявлено.03.03.81; Опубл. 07.12.87. // Открытия, Изобретения. -1982.-№45.-С.90.
115. А.с. 142837 СССР. Содово известковый способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта / С.Н. Шойхет, С.Е. Заславский, М.З. Канель (СССР).-№697011/23; Заявлено. 09.12.61; Опубл. 15.10.61. // Открытия, Изобретения.-1961.-№22.-С.61.
116. И.И. Юкельсон. Технология основного органического синтеза. –М.: Химия. 1968.-847с.
117. Ф.Ф. Муганлинский и др. Химия и технология галогенорганических соединений. –М.: Химия. 1991.-272с.
118. Н.Н. Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия. 1975.-736 с.
119. Сочилин Б.Г., Калужский А.А. Получение хлоруксусной кислоты окислением этиленхлоргидрина. // Химическая промышленность. 1955. №5. С.285-287.

120. Патент 2455405 США. Monochloroacetic acid Lawmon A. Burrows and Mark F.Fuller (США).-Опублик. 7декабрь 1942. // С.А.-1949.-V.43.-P.1979.
121. Патент 682354. Англия. Haloacetic acid / Adold J.Veber (Англия).-Опублик. 23 апреля 1951. // С.А.-1954.-V.48.P/2086.
122. Мельников Н.Н. Химия пестицидов. -Москва: Химия. 1968.-496с.
123. Патент 2613220 США.Trichloroacetic acid, salt and esters / Charles M. Eaker.(США).-Опублик. 7 октября 1952г.//С.А.-1953.-V.47.-P.8773.
124. Патент 2695918 США. Trichloroacetic acid from hexachloroacetone / Everett E. Gibbert, Donald H. Kelly and Cyril Wolf (США).-Опублик. 30 ноября 1954 г.// С.А.-1956.-V.50.-P.399.
125. Д. Крам., Дж. Хэммонд. Органическая химия.- М.: МИР. 1964.-715с.
126. В.М. Потапов, С.Н. Татаринчук. Органическая химия. – М.: Химия. 1980.-464с.
127. Н.С. Вульфсон. Препаративная органическая химия.-М.: Химия. 1964.-900с.
128. Рахматов Б.З. Агротехника и урожайность хлопчатника. // Труды СоюзНИХИ. – Ташкент: 1986.-60с.
129. Рахматов Б.З. Сроки дефолиации высокоурожайного средневолокнистого хлопчатника в условиях Хорезмского оазиса.: Автореф. дис. канд. с.-х. наук.- Ташкент. 1986.-22с.
130. Акбаров К.А., Тураев М.,Таджиев М. и др. Научно-обоснованная система земледелия в Сурхандарьинской области.- Ташкент: СоюзНИХИ. 1989.-92с.
131. Алиев Н.А. Дефолианты и десиканты хлопчатника. – Ташкент: ФАН. 1990.-48с.
132. А.с. 641947 СССР. Состав для дефолиации хлопчатника // М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, Л.Р. Эгамбердиев, В.М. Рубо (СССР). -№2463683/30-15; Заявлено. 09.03.77; Опублик.11.01.79. // Открытия, Изобретения.-1979.-№2.-С.16.

133. Нагиев Д. Эффективность хлората магния в смеси с удобрениями. // Хлопководство. 1983. № 8. С.26-27.
134. Набиев М.Н., Тухтаев С. и др. Новые дефолианты типа УДМ. // Сельское хозяйство Узбекистана. 1980. № 8. С.18-19.
135. А.с. 915828 СССР. Дефолиант хлопчатника // М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, И.И. Усманов, А.В. Киселев, М.М. Касимова (СССР).-№2922421/23-26; Заявлено. 05.05.80; Опубл. 30.03.82. // Открытия, Изобретения.-1982.-№12.-С.4.
136. А.с. 816460 СССР. Состав для дефолиации хлопчатника / М.Н. Набиев, А.С. Садыков, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, А.В. Киселев, Н.Ю. Мусаев (СССР).-№2870216/30-15; Заявлено. 16.11.79; Опубл.30.03.81. // Открытия, Изобретения.-1981.-№12.-С.11.
137. А.с. 1184500 СССР. Средства для предуборочной обработки хлопчатника / М.Н. Набиев, А.С. Садыков, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, С.А. Богданов, А.В. Киселев, Н.Ю. Мусаев (СССР).-№3632908/30-15; Заявлено.27.06.83; Опубл.15.10.85. // Открытия, Изобретения.-1985.-№38.-С.14.
138. А.с. 1151507 СССР. Способ получения дефолианта / М.Н. Набиев, С.Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, Н.Ю. Мусаев, Р.А. Акромов, А.Э. Саипов, Ж. Арифов (СССР).-№3637783/23-26; Заявлено.18.08.83; Опубл.23.04.85. // Открытия, Изобретения.-1985.-№15.-С.64.
139. А.с. 1186182 СССР. Способ получения жидкого дефолианта / М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, И.И. Усманов, Н.Ю. Мусаев (СССР).-№3595470/23-26; Заявлено.23.05.83; Опубл.23.10.83. // Открытия, Изобретения.-1985.-№39.-С.19-20.
140. А.с. 816459 СССР. Состав для дефолиации хлопчатника / М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, А.В. Киселев, Р.Х. Хусанов, Г.М. Тухтаева (СССР).-№2870216/30-15; Заявлено.17.12.79; Опубл.30.03.81. // Открытия, Изобретения.-1981.-№12.-С.11.

141. А.с.843910 СССР. Состав для дефолиации хлопчатника / М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Р.Э. Шаммасов, И.И. Усманов, Н.Ю. Мусаев и др (СССР).- №2847610; Заявлено. 06.12.79; Оpubл. 07.07.81. // Открытия, Изобретения.- 1981.-№25.-С.24.
142. Юсупов А.. Х. Химия и технология дефолианта на основе хлорат-хлорида кальция, натрия и карбамида.: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Ташкент. 1990.-21с.
143. Патент 478 Республики Узбекистан. Дефолиациялаша активлиги эга булган кальций диакватетракарбамидхлорат / М.Н. Набиев, Д.А. Мусаев, С. Тухтаев, Х. Кучаров, Б.М. Беглов, М.Т. Тураев, В.Б. Данилов и др (Узбекистан).-№4291430; Заявлено.28.07.87; Оpubл. 30.03.94. // Расмий ахборотнома.-1994.-№1.-С.69.
144. Тухтаев С., Кучаров Х., Юсупов А.Х. Получение дефолианта на основе хлорат-хлорида кальция и карбамида // Тез. докл. XIV Всесоюзной конф. по ТНВ и мин-х удобрений; 25-27 мая 1988.-Львов,1988.-ч.Ш.с.50.
145. Мамадиярова Х. Разработка дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, и некоторых производных гуанидиана.: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Ташкент. 2001.-21с.
146. Патент 6848 Республики Узбекистан. Смесь для дефолиации / С. Тухтаев, С.У. Усманов, Х. Кучаров, Б.С. Закиров, З.А. Аминов, Х. Мамадиярова (Узбекистан).-Заявлено. 15.04.93; Оpubл. 30.06.94. // Расмий ахборотнома.-1994.-№2.-С.8.
147. Солоев О.М. Химия и технология получения дефолианта на основе хлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов, карбамида и 2-аминотиазола.: Автореф. дис.... канд. хим. наук. – Ташкент. 1993. -24.с.
148. Патент 4425 Республики Узбекистан. Состав для дефолиации / С. Тухтаев, Х. Кучаров, Ш.С. Мамадалиев, Г.Ш. Хайдаров (Узбекистан).-№ I НДР 9600598.1; Заявлено.19.06.96; Оpubл.30.09.97. // Расмий ахборотнома.-1997.-№3.-С.13-14.

149. А.с. 948358 СССР. Состав для дефолиации хлопчатника / Н. Х.Максудов, М. Маматханов, Я. Рахман – Заде (СССР).-№ 3271298 / 30-15; Заявлено. 06.04 81. Опубл. 07.08.82. // Открытия, Изобретения.-1982.-№29.- С.10.
150. Фадеева Т.А., Тураев М., Мустафаев А, Б. Новые дефолианты хлопчатника. // Защита растений. 1985. № 7. С. 37.
151. Имамалиев А.И. и др. Новые дефолианты тонковолокнистого хлопчатника. // Хлопководство. 1985. № 7. С. 18.
152. Набиев М.Н., Тухтаев С., Кучаров Х., Абдурахманов У.К. Политерма растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-Cl}_3\text{CCOON-H}_2\text{O}$. // Докл. АН. УзССР. 1989. №12. С.27-30.
153. Тухтаев С., Кучаров Х., Абдурахманов У.К. Политерма растворимости системы мочевины - монохлоруксусная кислота – вода. // Узб.хим.журн.1990. №1. С.3-5.
154. Абдурахманов У.К., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость в системе тиомочевина - трихлоруксусная кислота – вода. // Узб. хим. журн. 1991. № 1.С 3-5.
155. Абдурахманов У.К. Синтез дефолиантов на основе карбамида, тиокарбамида, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой, фосфорной, моно- и трихлоруксусных кислот.: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.-Ташкент.1991.- 25с.
156. Хайдаров Г.Ш., Кучаров Х. Исследование тройных водных систем на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и моно-,ди- и триэтанолламинов. // Химия.природ.соедин. 1998. Спец. выпуск. С.114-117.
157. Саибова М.Т. Применение этаноламинов в сельском хозяйстве. // Узб.хим.журн. 1983. № 1. С.58-64.
158. Патент 342 Республики Узбекистан. Дефолиантный состав / С.У. Усманов, З. Исабаев, Б.С. Закиров, М.М. Аскарлов, А.Т. Алиев и др.(Узбекистан).-№ I НДР 9200074.1; Заявлено.22.12.92; Опубл.30.12.93. // Расмий ахборотнома.-1993.-№2.-С.4.

159. Патент 2107. Республики Узбекистан. Способ получения дефолианта хлопчатника / З. Исабаев, М.Г. Хусанхаджаев, Н.Ю. Мусаев, Ж. Арифов и др. (Узбекистан).-№ I НДР 9400068.1; Заявлено.01.02.94; Оpubл.30.12.94. // Расмий ахборотнома.-1994.-№4.-С.6-7.
160. Патент 04722 Республики Узбекистан.Способ получения дефолианта / С. Тухтаев, Х. Кучаров, З.С. Салимов, А.А. Абдуллаев, С. Таджиев, К. Баратов и др (Узбекистан).-№ I НДР 04722; Заявлено.12.05.2000; Оpubл.29.06.2001. // Расмий ахборотнома.-2001.-№3.-С.19.
161. Патент 04839 Республики Узбекистан. Состав для дефолиации / С. Тухтаев, Х. Кучаров, Н.Р. Юсупбеков, С. Таджиев, Р.О. Очилов, М.Т. Тураев и др (Узбекистан).-№ I НДР 04839; Заявлено.31.05.2000; Оpubл.31.10.2001.// Расмий ахборотнома.-2001.-№5.-С.44-45.
162. Исаев Ф.Г. Действие этаноламинов на урожайность, качество и полегаемость растений. // 12-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. Химии. Реф.Докл. и сообщ.-М.,1981.-№6.-с.157-158.
163. Зубкова Н.Ф., Нодотогая О.Г., Стонов Л.Д. Дефолианты как антоганисты. ИУК и стимуляторы образования этилена. // Химия в сельском хозяйстве. 1975. Т.13; №8. С.32-35.
164. Алиев Н.А., Коблов Р.К., Фомилина Е.Е., Максудов И.К., Умаров А.А. Этиленпродуцирующий дефолиант хлопчатника. // Агрохимия. 1993. № 7. С. 83.-85.
165. ГОСТ 12257-77. Хлорат натрия. Технические условия. -М.: Изд-во стандартов, 1987.-19с.
166. Шварцинбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование.- М.:Химия. 1970.-307с.
167. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени.-М.: Химия. 1967.-307с.
168. Удобрение минеральные. Методы анализа. ГОСТ 20851.1-75.ГОСТ 20851.4-75.-М.: Изд-во стандартов,1977.-56с.

169. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия. 1975.-224с.
170. Трунин А.С., Пешрова Д.Г. Визуально-политермический метод / Куйбышевский политехн. Ин-т.-Куйбышев. 1977.-94с.
171. Нурахметов Н. Синтез, физико-химические свойства соединений амидов с неорганическими кислотами и перспективы их применения: Дис. ... доктор.хим.наук.-Алма-Ата,1985.-612с.
172. Безуевский Л.С. Удобрения на основе ПФА с использованием фосфотнокислых отходов производства.: Автореф.дис. ... канд.хим.наук.-Чимкент.1989.-21с.
173. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.-М.: Изд-во МГУ.1969.-160с.
174. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. -М.: Ндра.1966.-330с.
175. Накамота К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.-М.: Мир. 1991.-536с.
176. Здановский А.Б. Галургия:-Л.: Химия. 1972.-572с.
177. Горбачев С.В. Практикум по физической химии.-М.: Высшая школа. 1974.-30с.
178. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии // Поверхностное явление и дисперсные системы.-М.:1982.-С.117-124.
179. Кучаров Б.Х., Озубекова Р.А., Тухтаев С. Исследование водных систем из трикарбамидохлората натрия, моно-, трихлорацетата моно-, триэтаноламмония. Вестник ОШГУ.-2001.-№3.-С.34-36.
180. Кучаров Б.Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. // Узб.хим.журн. 2001. №4. С.9-11.
181. Кучаров Б.Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{COON} \cdot \text{H}_2\text{O}$.// Узб.хим.журн.2002.№2. С.23-25.

182. Кучаров Б.Х., Тухтаев С. Физико-химическое исследование водных систем из трикарбамидохлората натрия, трихлорацетат моно (три) этаноламмония и дефолианты на их основе // Еш олимлар илмий анжуманинг маърузалар тезислари, 2-4май.-2001.-Тошкент. 2001. С.17.
183. Кучаров Б.Х., Тухтаев С. Исследование водных систем из трикарбамидохлората натрия, моно-, трихлорацетат моно-, триэтанолламмония и дефолианты на их основе // Тез.докл. Межд. Народного симпозиума посвященного к дня рождению академика А.В. Бектурова, 21-23 ноября 2001 г. Алма-Ата. 2001. С.164-165.
184. Хасанова В.М., Саибова М.Т., Исмаилова Г.Х. Изучение взаимодействия моноэтаноламина с серной кислотой. // Журн. неоган. химии. 1983. Т.28; вып.1. С.228-231.
185. Исмаилова Г.Х., Хасанова В.М., Саибова М.Т. Изучение взаимодействия триэтанолламина с серной кислотой. // Журн. неоган. химии. 1984. Т.29; вып.1. С.226-229.
186. Озубекова Р.А., Кучаров Х., Тухтаев С. Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия – 2-хлорэтилфосфонаттриэтанолламин – вода. // Узб.хим.журн. Ташкент. 2000. №6. С.3-5.
187. Кучаров Б.Х., Мамиров И.Г., Тухтаев С. Растворимость системы хлорат натрия – 1,4-бутиндиол – вода. // Узб.хим.журн. 2002. №5. С.20-22.
188. Хайдаров Г.Ш., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы хлорат натрия – моноэтаноламин – вода. // Узб.хим.журн. 1997. №1. С.11-12.
189. Кучаров Б. Новый жидкий дефолиант на основе трикарбамидохлората натрия и 1,4-бутиндиола // Ўзбекистон минерал хом-ашёларини кимёвий =айта ишлашнинг долзарб муаммолари мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани маъруза тезислари тыплами. Тошкент. 2003. С.97-98.
190. Мамиров И.Г., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость системы хлорат магния – 2-хлорэтилфосфонатмоноэтаноламин – вода. // Узб.хим.журн.

2001. №1. С.3-5.

191. Азизов К.К., Кучаров Б.Х. Растворимость системы хлорат магния – 1,4-бутиндиолт – вода // Тез. докл. I Респ. научно – прак. конф.

«Актуальные проблемы аналитической химии (посвященную 70-летию академика А.Г.Ганиева)». Термез. 2002. С.88.

192. Набиев М.Н., Тагаева Ф.Ф., Кучаров Х. Физико-химическое изучение системы из мочевины, биурета и хлората натрия. // ДАН. РУз. 1991. №8. С.38-39.

193. Ахунбаев И., Мирсалимова С.Р., Тухтаев С. – Изыскания новых дефолианто – сборник материалов республиканской научно-практической конференции «Ишлаб чикаришдаги машиналар ва механик жихозлари инновацион технологиялари, ютук ва вазифалари» - – Фергана, 2013, 92 стр.

194. Мирсалимова С., Ахунбаев И., Тиллаев М. – «Методы получения дефолиантов» - сборник материалов научно-практической конференции «Иктидорли талабалар, магистрантлар, ката илмий ходим-изланувчилар ва мустакил тадқиқотчилар» - Фергана, 2014, 112 стр.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Табл. П. 1.1. Данные по растворимости в системах моноэтаноламин-монохлоруксусная кислота, триэтаноламин - монохлоруксусная кислота

Состав жидкой фазы, %			Темп-ра крист., °С	Твердая фаза
ClCH ₂ COOH	NH ₂ C ₂ H ₄ OH	N(C ₂ H ₄ OH) ₃		
-	100,0	-	10,5	NH ₂ C ₂ H ₄ OH
7,6	92,4	-	5,7	То же
14,1	85,9	-	-5,6	“ “
19,4	80,6	-	-17,8	NH ₂ C ₂ H ₄ OH+ClCH ₂ COOH·NH ₂ C ₂ H ₄ OH
21,6	78,4	-	-8,0	ClCH ₂ COOH·NH ₂ C ₂ H ₄ OH
24,4	75,6	-	11,0	То же
31,0	69,0	-	46,0	“ “
36,5	63,5	-	82,0	“ “
40,8	59,2	-	103,0	“ “
46,0	54,0	-	124,0	“ “
54,0	46,0	-	147,0	“ “
10,7	39,3	-	114,0	“ “
67,0	33,0	-	144,0	“ “
72,5	27,5	-	116,0	“ “
71,5	23,5	-	87,0	“ “
79,0	21,0	-	61,0	“ “
84,0	16,0	-	14,0	“ “

86,5	13,5	-	-6,5	$\text{ClCH}_2\text{COOH}\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{OH} + \text{ClCH}_2\text{COOH}$
88,0	12,0	-	7,0	ClCH_2COOH
90,5	9,5	-	29,0	То же
94,0	6,0	-	53,0	“ “
-	-	100,0	21,0	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$
11,0	-	89,0	17,0	То же
19,6	-	80,4	11,0	“ “
27,4	-	72,6	44,1	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3+$ $\text{ClCH}_2\text{COOH}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ $\text{H})_3$
29,0	-	71,0	50,0	$\text{ClCH}_2\text{COOH}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ $\text{H})_3$
30,5	-	69,5	97,0	То же
32,0	-	68,0	140,0	“ “
35,5	-	64,5	179,0	“ “
38,8	-	61,2	205,0	“ “
50,0	-	50,0	173,0	“ “
58,5	-	41,5	135,0	“ “
63,0	-	37,0	109,0	“ “
70,0	-	30,0	67,0	“ “
72,0	-	28,0	43,0	“ “
75,8	-	24,2	13,0	$\text{ClCH}_2\text{COOH}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ $\text{H})_3+ \text{ClCH}_2\text{COOH}$
82,0	-	18,0	33,0	ClCH_2COOH
86,0	-	14,0	45,0	То же
91,0	-	9,0	55,0	“ “

Табл. П.1.2. Данные по растворимости в системах моноэтаноламин-трихлоруксусная кислота и триэтаноламин-трихлоруксусная кислота

Состав жидкой фазы, %			Темп-ра крист., °C	Твердая фаза
Cl ₃ CCOOH	NH ₂ C ₂ H ₄ OH	N(OHC ₂ H ₄) ₃		
-	100	-	10,5	NH ₂ C ₂ H ₄ OH
19,8	80,2	-	0,2	То же
30,0	70,0	-	-10,0	“ “
40,5	59,5	-	-22,0	“ “
46,0	54,0	-	-31,2	NH ₂ C ₂ H ₄ OH+ +Cl ₃ CCOOH·NH ₂ C ₂ H ₄ OH
47,0	53,0	-	-25,0	Cl ₃ CCOOH· NH ₂ C ₂ H ₄ OH
50,0	50,0	-	-10,0	То же
55,0	45,0	-	15,2	“ “
60,0	40,0	-	43,6	“ “
64,9	35,1	-	70,2	“ “
70,0	30,0	-	95,0	“ “
73,0	27,0	-	102,0	“ “
77,0	23,0	-	90,0	“ “
80,0	20,0	-	76,8	“ “
85,0	15,0	-	55,0	“ “
88,0	12,0	-	40,0	“ “
90,0	10,0	-	30,0	“ “
93,4	6,6	-	15,6	Cl ₃ CCOOH·NH ₂ C ₂ H ₄ OH+Cl ₃ CCOOH
95,0	5,0	-	30,0	Cl ₃ CCOOH
96,0	4,0	-	40,0	То же

-	-	100,0	21,2	$N(C_2H_4OH)_3$
20,0	-	80,0	11,2	То же
36,8	-	63,2	0,6	$N(C_2H_4OH)_3 + Cl_3CCO$ $OH \cdot N(C_2H_4OH)_3$
38,5	-	61,5	15,0	$Cl_3CCOOH \cdot N(C_2H_4O$ $H)_3$
41,5	-	58,5	30,5	То же
44,0	-	56,0	50,5	“ “
45,0	-	55,0	60,7	“ “
48,0	-	52,0	80,0	“ “
49,4	-	50,6	90,5	“ “
60,0	-	40,0	89,0	“ “
67,0	-	33,0	70,2	“ “
72,5	-	27,5	52,8	“ “
80,0	-	20,0	30,5	“ “
83,5	-	16,5	20,2	“ “
87,2	-	12,8	11,2	$Cl_3CCOOH \cdot N(C_2H_4O$ $H)_3 + Cl_3CCOOH$
89,8	-	10,2	25,0	Cl_3CCOOH
92,5	-	7,5	40,0	То же
94,5	-	5,5	50,0	“ “

Табл. П.1.3. Двойные и тройные точки системы трикарбамидохлорат натрия- монохлорацетат моноэтаноламин – вода

Состав жидкой фазы, %			Темп-ра крис., °C	Твердая фаза
$NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$	$NH_2C_2H_4OH \cdot$ $CH_2ClCOOH$	H_2O		
46,0	-	54,0	-18,0	Лед + $CO(NH_2)_2$
40,4	14,8	44,8	-23,6	То же
34,8	32,3	32,9	-32,8	“ “

30,2	48,5	21,3	-43,2	“ “
28,5	58,5	13,0	-49,9	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $+\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot$ CH_2ClCOOH
10,7	72,5	16,8	-44,8	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot$ $\cdot\text{CH}_2\text{ClCOOH}$
4,6	77,5	17,9	-43,9	То же
-	80,2	19,8	-43,2	“ “
28,0	62,0	10,0	-11,2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 +$ $+\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot$ $\cdot\text{CH}_2\text{ClCOOH}$
27,5	72,5	-	11,5	То же
74,6	-	23,4	27,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 +$ $\text{NaClO}_3 \cdot$ $\cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
72,0	6,6	21,4	25,6	То же
65,4	16,8	17,8	19,8	“ “
57,2	29,5	13,3	12,4	“ “
45,5	48,0	1,5	3,2	“ “
40,0	60,0	-	-1,0	“ “

Табл. П.1.4. Двойные и тройные точки системы трикарбамидохлорат натрия – монохлорацетат триэтаноламмония – вода

Состав жидкой фазы, %			Темп-ра крис., °С	Твердая фаза
NaClO ₃ · ·3CO(NH ₂) ₂	ClCH ₂ COOH · ·(НОС ₂ Н ₄) ₃ N	H ₂ O		
46,0	-	54,0	-18,0	Лед +CO(NH ₂) ₂
41,7	11,6	46,7	-20,0	То же
37,4	22,6	40,0	-36,4	Лед +CO(NH ₂) ₂ + ClCH ₂ COOH · ·(НОС ₂ Н ₄) ₃ N
-	31,8	68,2	-5,8	Лед+ClCH ₂ COOH · (НОС ₂ Н ₄) ₃ N
14,3	27,6	58,1	-13,6	То же
30,4	23,8	45,8	-27,1	“ “
42,2	23,1	34,7	-22,8	CO(NH ₂) ₂ + ClCH ₂ COOH ·(НОС ₂ Н ₄) ₃ N
46,0	23,4	31,6	-11,2	То же
74,6	-	25,4	27,8	CO(NH ₂) ₂ + NaClO ₃ · ·3CO(NH ₂) ₂
63,2	7,4	29,4	16,0	То же
53,8	18,4	27,8	6,0	“ “
51,6	24,0	24,4	3,0	CO(NH ₂) ₂ + NaClO ₃ · ·3CO(NH ₂) ₂ +ClCH ₂ COO H · (НОС ₂ Н ₄) ₃ N
59,2	24,5	16,3	15,6	NaClO ₃ · ·3CO(NH ₂) ₂ +ClCH ₂ COO H · (НОС ₂ Н ₄) ₃ N
67,4	25,6	7,0	44,0	То же
73,5	26,5	-	65,2	“ “

Табл. П.1.5. Двойные и тройные точки системы трикарбамидохлорат натрия – трихлорацетат моноэтаноламин – вода

Состав жидкой фазы, %			Темп- ра крис.,	Твердая фаза
$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$	H_2O		
46,0	-	54,0	-18,0	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
42,0	11,6	46,4	-22	То же
37,2	25,1	37,7	-29,2	“ “
30,4	41,8	27,8	-38,8	“ “
20,4	60,0	19,6	-51,2	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
-	72,4	27,6	-21,6	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
14,5	63,9	21,6	-41,6	То же
18,8	64,8	16,4	-36,0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
8,4	87,2	4,4	28,4	То же
5,2	94,8	-	48,8	“ “
74,6	-	25,4	27,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
70,6	5,6	23,8	21,9	То же
65,4	13,8	20,8	18,0	“ “
58,0	25,0	17,0	14,0	“ “
44,0	44,6	11,4	9,6	“ “
26,0	70,5	3,5	4,4	“ “
20,0	80,0	-	2,6	“ “

Табл. П.1.6. Двойные и тройные точки системы трихлорацетат триэтаноламин – трикарбамидохлорат натрия – вода

Состав жидкой фазы, %			Тем-ра крис., °С	Твердая фаза
NaClO ₃ · ·3CO(NH ₂) ₂	Cl ₃ CCOOH· ·N(C ₂ H ₄ OH) ₃	H ₂ O		
-	55,6	44,4	-5,2	Лед + Cl ₃ CCOOH·N(C ₂ H ₄ OH) ₃
19,0	49,8	31,2	-15,6	То же
23,2	47,2	29,6	-20,8	“ “
34,5	42,0	23,5	-37,0	Лед + +Cl ₃ CCOOH·N(C ₂ H ₄ OH) ₃ +CO(NH ₂) ₂
35,0	39,0	26,0	-33,6	Лед + CO(NH ₂) ₂
38,0	25,0	37,0	-22,0	То же
42,0	11,6	46,4	-19,0	“ “
46,0	-	54,4	-18	“ “
74,6	-	25,4	27,8	CO(NH ₂) ₂ + NaClO ₃ ·3CO(NH ₂) ₂
65,5	7,2	27,3	22,0	То же
56,8	17,2	26,0	14,2	“ “
46,0	32,4	21,6	7,0	“ “
37,2	45,2	17,6	2,2	CO(NH ₂) ₂ +NaClO ₃ ·3CO(NH ₂) ₂ + H ₂) ₂ + +Cl ₃ CCOOH·N(C ₂ H ₄ OH) ₃
39,0	48,0	13,0	14,0	NaClO ₃ ·3CO(NH ₂) ₂ + Cl ₃ CCOOH·N(C ₂ H ₄ OH) ₃
41,0	55,4	3,6	31,2	То же
42,0	57,0	-	36,0	“ “

Табл. П.2.1. Материальный баланс получения 1 тонны жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетата моноэтаноламмония.

Наименование	Количество, кг				Всего
	H ₂ O	NaClO ₃	CO(NH ₂) ₂	NH ₂ C ₂ H ₄ OH· ·Cl ₃ CCOOH.	
Приход					
1. Вода	198,400	-	-	-	198,400
2. Хлорат натрия	-	223,632	-	-	223,632
3. Карбамид	-	-	377,9684	-	377,9684
4. Трихлорацетат моноэтаноламмония	-	-	-	200,000	200,000
Итого приход	198,400	223,632	377,968	200,000	1000,0
Расход					
Жидкий дефолиант (состав Д ₃)	198,400	223,632	377,968	200,000	1000,0

Табл.П.2.3. Материальный баланс получения 1 тонны твердого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и трихлорацетат моноэтаноламмония

Наименование реагентов	Количество, кг			
	Хлорат натрия	Карбамид	Трихлорацетат моно-этанол-аммония	Всего, кг
Приход				
Хлорат натрия	278,796	-	-	278,796
2. Карбамид	-	471,208	-	471,208
Трихлорацетат моноэтанол-аммония	-	-	250,000	250,000
Итого приход	278,796	471,208	250,000	1000,000
Расход Твердый дефолиант (состав «Д»)	278,796	471,208	250,000	1000,000