

УДК 631.841.7 : 546.18'17

Г. Х. ЧЕРЧЕС, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАРБАМИДА ФОСФАЗЕНАМИ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

В качестве модифицирующих агентов карбамида предлагается использовать фосфазены. Введение в расплав мочевины хлор- или аминоклорфосфазенов приводит к увеличению прочности гранул. Покрытие гранул карбамида пленками полидипиридино- или полидифеноксифосфазена позволяет получать медленно растворимые удобрения.

Модифицирование карбамида путем введения добавок или покрытия гранул имеет целью повышение эффективности его использования в качестве удобрения. В результате модифицирования может быть достигнуто уменьшение слеживаемости, скорости растворения, улучшение механических свойств и других показателей качества удобрения. Несмотря на то, что в качестве модификаторов карбамида испытано большое количество различных неорганических и органических соединений [1, 2], поиск новых более эффективных модификаторов является актуальной задачей.

В данной работе в качестве модифицирующих добавок и материалов защитных покрытий испытаны некоторые производные фосфазенов с целью упрочнения гранул и уменьшения скорости растворения карбамида. Выбор фосфазенов обусловлен наличием питательных элементов — фосфора и азота, содержание которых, например, в аминоклорфосфазенах составляет 94,5 %, возможностью их применения в качестве удобрений [3, 4], существованием многочисленных производных, обладающих различной растворимостью, способностью к пленкообразованию и другими свойствами [5].

В качестве модифицирующих добавок для упрочнения гранул мочевины использовали хлор- и аминоклорфосфазены $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$, $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$, $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$ и смесь циклических и линейных хлорфосфазенов $(\text{NPCl}_2)_n$. Для уменьшения скорости растворения карбамида путем нанесения защитного покрытия на гранулы использовали высокомолекулярные пленкообразующие полидипиридиноклорфосфазены $[\text{NP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]_n$ (ППФ) и полидифеноксифосфазены $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ (ПФФ). Фосфазены получали по описанным методикам [6—10] и идентифицировали по температурам плавления, межплоскостным расстояниям и волновым числам максимумов полос поглощения в ИК спектрах.

В работе использовали мочевины реактивной квалификации «ч. д. а.» и гранулированный карбамид с размером гранул 2—3 мм.

Хлор- и аминоклорфосфазены вводили в определенном количестве в расплав мочевины, растворяли их при перемешивании в течение нескольких минут, и полученный расплав гранулировали, выливая его из пипетки по каплям в трансформаторное масло. Гранулы сушили на фильтровальной бумаге, отбирали фракцию 2 мм и испытывали на прочность с помощью прибора ИПГ-1.

Т а б л и ц а

Прочность гранул мочевины
с добавкой фосфазенов*

Фосфазен	Массовое содержание добавки, %	Прочность**; г/гранулу
(N ₂ PCl ₂) ₃	0,05	950
	0,1	1190
	0,5	1280
	2,0	1140
(N ₂ PCl ₂) ₄	0,2	1250
	0,3	1260
(N ₂ PCl ₂) _n	0,25	1350
	0,5	1490
	1,0	1430
[NP(NH ₂) ₂] ₃	0,25	960
	0,3	1050
[NP(NH ₂) ₂] ₄	0,5	1290
	1,15	1430
	2,0	1600
	2,5	1340
	4,0	1140

* Прочность гранул мочевины без добавки составляет 600 г/гранулу.

** Значения прочности являются средними арифметическими из 20 измерений.

зованием спектрофотометра СФ-26 [11].

Результаты исследования (см. таблицу) показали, что прочность гранулированной мочевины, модифицированной фосфазенами, зависит от вида фосфазена и его количества.

Даже небольшая добавка фосфазена приводит к увеличению прочности гранул мочевины. Наибольшая прочность гранул получена при введении 0,5 % хлорфосфазенов и 2 % аминофосфазенов [12] и превышает прочность, достигнутую ранее при использовании других модификаторов [13].

Скорость растворения карбамида, капсулированного пленками ППФ и ПФФ, изучена в зависимости от массовой доли покрытия. В результате исследования большого количества гранул с массовой долей покрытия от 2 до 15 % установлено, что длительность растворения карбамида с покрытием, массовая доля которого составляет менее 8 %, изменяется от нескольких часов до нескольких дней. При более высокой массовой доле покрытия длительность растворения карбамида резко увеличивается [14] и исчисляется месяцами. Материал покрытия в воде не растворяется и после вымывания мочевины остается в виде полой гранулы. Гранула карбамида без покрытия растворяется в аналогичных условиях в течение 5—7 мин.

В качестве примера на рисунке показаны кривые растворимости некоторых гранул. Из приведенных данных следует, что мочевина из гранул вымывается постепенно с различным характером зависимости скорости растворения от времени. Длительность вымывания мочевины из гранул с близким по массовой доле покрытием практически совпадает, хотя в процессе их растворения наблюдаются некоторые отличия. Четкой зависимости длительности растворения карбамида от массовой

Покрытие гранул карбамида пленками ППФ или ПФФ осуществляли методом окупания. Предварительно взвешенные гранулы с массой 20—25 мг многократно окунали в бензольный раствор фосфазена и высушивали на воздухе. В зависимости от числа окупаний и концентрации раствора получали гранулы с различной массовой долей покрытия, которую рассчитывали по отношению разности масс капсулированной и исходной гранул к массе исходной гранулы.

Для исследования скорости растворения к грануле карбамида с покрытием добавляли 5 мл воды, через определенный промежуток времени раствор сливали и анализировали на содержание мочевины, а к грануле вновь добавляли 5 мл воды. Операции периодически повторяли. Содержание мочевины в растворе определяли спектрофотометрическим методом с пара-диметиламинобензальдегидом с исполь-

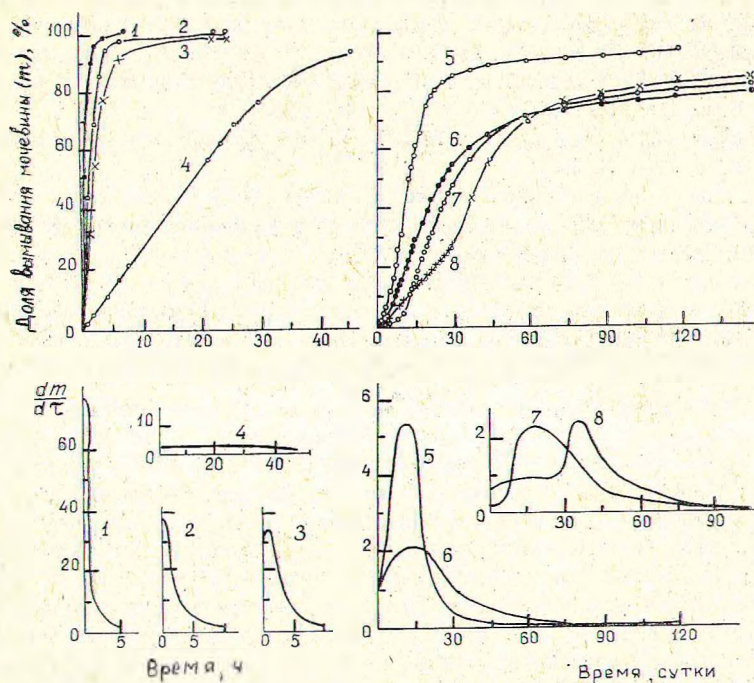


Рис. Интегральные и дифференциальные кривые растворимости карбамида, капсулированного фосфазенами. Массовая доля покрытия, %: ППФ: 1—2,9; 3—4,5; 5—9,1; 6—12,4; ПФФ: 2—2,4; 4—4,0; 7—8,2; 8—8,6

доли покрытия не наблюдается. Очевидно в большой степени на длительность растворения влияет качество пленки, ее микроструктура, а следовательно, условия формирования пленки на поверхности гранулы.

Результаты исследования показали, что, используя для покрытия гранул карбамида пленкообразующие фосфазены, можно получать медленно растворимые удобрения со скоростью растворения, изменяющейся в широких пределах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горловский Д. М., Альтшулер Л. Н., Кучерявый В. И. Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. 320 с.
2. Шпекторов Г. Я., Позин Л. М., Михайлов В. И. Удобрения с регулируемой скоростью растворения. М.: НИИТЭхим, 1983. 47 с.
3. Wakefield Z. T. et al. J. Agr. Food Chem., 1971, vol. 19, № 1, p. 99—103.
4. Ванек В. В. в кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. VI конф. Киев: Наукова думка, 1981, с. 218—223.
5. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 564 с.
6. Lund L. G. et al. J. Chem. Soc., 1960, № 6, p. 2542—2547.
7. Живухин С. М. и др. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, вып. 5, с. 1229—1233.
8. Sowerby D. B., Audrieth L. F. Chem. Ber., 1961, Bd 94, Heft 10, S. 2670—2675.
9. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Inorg. Chem., 1966, vol. 5, № 10, p. 1709—1715.

10. Allcock H. R., Kugel R. L. *Inorg. Chem.*, 1966, vol. 5, № 10, p. 1716—1718.
11. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кор-
мовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с.
12. Печковский В. В. и др. А. с. 1010046 [СССР]. Способ получения азотного
удобрения; Б. и., 1983, № 13.
13. Кузьменков М. И. и др. А. с. 773037 [СССР]. Способ получения азотного
удобрения; Б. и., 1980, № 39.
14. Черчес Г. Х., Плышевский С. В., Печковский В. В. А. с. 1231049
[СССР]. Способ получения медленно растворимого удобрения на основе мочеви-
ны; Б. и., 1986, № 18.

Кафедра
технологии неорганических веществ
и общей химической технологии

Поступила в редакцию
10 ноября 1985 года