

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.3.08

УДК 66.08

В.В. Вахрушев, А.Л. Казанцев, И.С. Потапов, В.З. ПойловПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**С.Н. Алиферова**

ПАО «Уралкалий», Соликамск, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ
НА РАЗМЕРЫ ФЛОКУЛ АМИНОВ**

При производстве флотационного хлорида калия важной стадией, влияющей на товарные характеристики продукта, является кондиционирование, в которой производится нанесение и распределение аминомасляной смеси на поверхность хлористого калия. Одной из характеристик, контролируемой на этой стадии, является температура аминомасляной смеси. Известно, что температура влияет на размеры флокул аминов, что в конечном итоге изменяет и качество нанесения последних.

Данная работа посвящена изучению влияния температуры на размеры флокул амина марки «Лютамин», растворенного в масле И-40А.

По данным термогравиметрического анализа было установлено, что температура аминомасляной смеси должна находиться в пределах 55–80 °С, что позволяет эффективно растворять амины и не допускает перехода их в газообразное состояние.

Проведенные исследования с применением метода динамического светорассеяния показали, что флокулы аминов в изученной аминомасляной смеси имеют бимодальное распределение по размерам в выбранном интервале температур. При температурах 55 и 60 °С флокулы имеют размеры более 615 и 300 нм соответственно. Повышение температуры до 65 °С приводит к смещению нижней границы размеров до 130 нм, при этом дальнейшее увеличение температуры до 80 °С не оказывает влияния на размеры флокул.

Установленные закономерности по влиянию температуры на размеры флокул аминов могут быть использованы для оптимизации технологии приготовления аминомасляной смеси на стадии кондиционирования хлорида калия. При этом целесообразно провести исследования влияния размеров флокул аминов на товарные характеристики готового продукта.

Ключевые слова: аминомасляная смесь, амины, флокулы аминов, размеры флокул, влияние температуры, хлорид калия.

V.V. Vakhrushev, A.L. Kazantsev, I.S. Potapov, V.Z. Poilov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

S.N. Aliferova

JSC «Uralkali», Solikamsk, Russian Federation

RESEARCH OF TEMPERATURE INFLUENCE ON AMINE FLOCCULES DIMENSIONS

Conditioning is important stage carried out during potassium chloride production by flotation method. Under this stage aminobutyric mixture is applied to the surface of potassium chloride and distributed over it that leads to a change in product characteristics. One of the characteristics controlled in this step is the temperature of aminobutyric mixture. It is known that temperature affects on amines floccules sizes that ultimately changes quality of its coating.

This paper devoted to investigation of temperature effect on the amines floccules sizes grade amine “Lyutamin” dissolved in oil E-40A.

According to thermogravimetric analysis, it was found that the temperature of the aminobutyric mixture should be from 55 to 80 degrees Celsius that allows effectively dissolve amines and prevents their transition to the gaseous state. By using method of dynamic light scattering was showed that amines floccules in the aminobutyric mixture having bimodal size distribution in this temperature range. At temperatures of 55 °C and 60 °C floccules have dimensions greater than 615 and 300 nanometers respectively. Increasing the temperature to 65 °C leads to the displacement of the lower boundary of floccules sizes unto 130 nanometers, further increasing of temperature to 80 °C has no effect on sizes of floccules.

Detected patterns of temperature effect on amines floccules sizes can be used to optimize the preparation of aminobutyric mixture in step of potassium chloride conditioning. It is reasonable to conduct investigations of influence of amines floccules sizes on the product characteristics.

Keywords: *aminobutyric mixture, amines, amines floccules, sizes of floccules, the effect of temperature, potassium chloride.*

При производстве флотационного хлорида калия важной операцией является обработка готового продукта реагентами-антислеживателями [1]. Часто в качестве антислеживателя на стадии кондиционирования готового продукта используют аминомасляную смесь (АМС) с различным содержанием аминов, что позволяет получать продукт

с относительно малой гигроскопичностью и слеживаемостью. Поэтому важной задачей является качественное и равномерное распределение АМС по поверхности кристаллов хлорида калия. Такого распределения АМС на поверхности частиц можно добиться за счет повышения расхода реагентов или за счет увеличения количества флокул аминов при меньшем расходе АМС. Согласно теоретическим закономерностям, увеличение числа флокул может быть достигнуто за счет увеличения температуры смеси, при которой происходит разрушение межмолекулярных связей [2–4] в глобулах. Поскольку увеличение расхода реа-

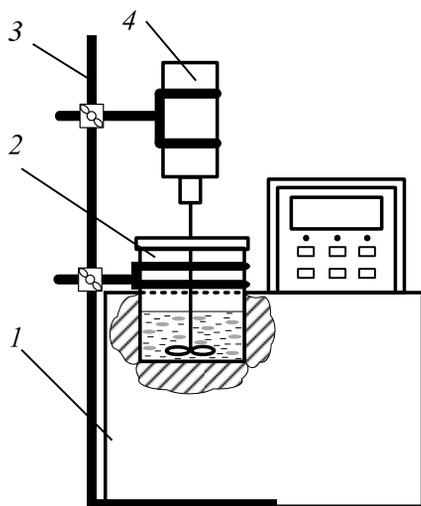


Рис. 1. Установка для приготовления АМС

генту АМС сопряжено с существенными материальными затратами, то более предпочтительно использовать в технологии кондиционирования повышенные температуры АМС. В связи с этой задачей исследований являлось определение влияния температуры на распределение по размерам флокул аминов в аминамасляной смеси.

Объектом исследований являлась аминамасляная смесь с заданным содержанием аминов. Приготовление АМС осуществляли при помощи установки, представленной на рис. 1.

Методика приготовления АМС состояла в следующем. В стакан с крышкой 2 вносили заданный объем индустриального масла И-40А и при помощи программируемого термостата 1 нагревали до температуры 70 °С. Затем в нагретое масло вносили амины марки «Лютамин» при постоянном перемешивании мешалкой 4 с заданной скоростью, полученную смесь выдерживали при температуре 70 °С в течение 90–120 мин. Полноту растворения хлопьев амина оценивали визуально.

Готовую аминамасляную смесь нагревали (охлаждали) до заданной температуры и измеряли размеры флокул аминов в интервале температур 55–80 °С. Нижний и верхний пределы измерения были выбраны на основании результатов термогравиметрического анализа аминов, проведенного на приборе синхронного термического анализа «STA-449C Jupiter» (рис. 2).

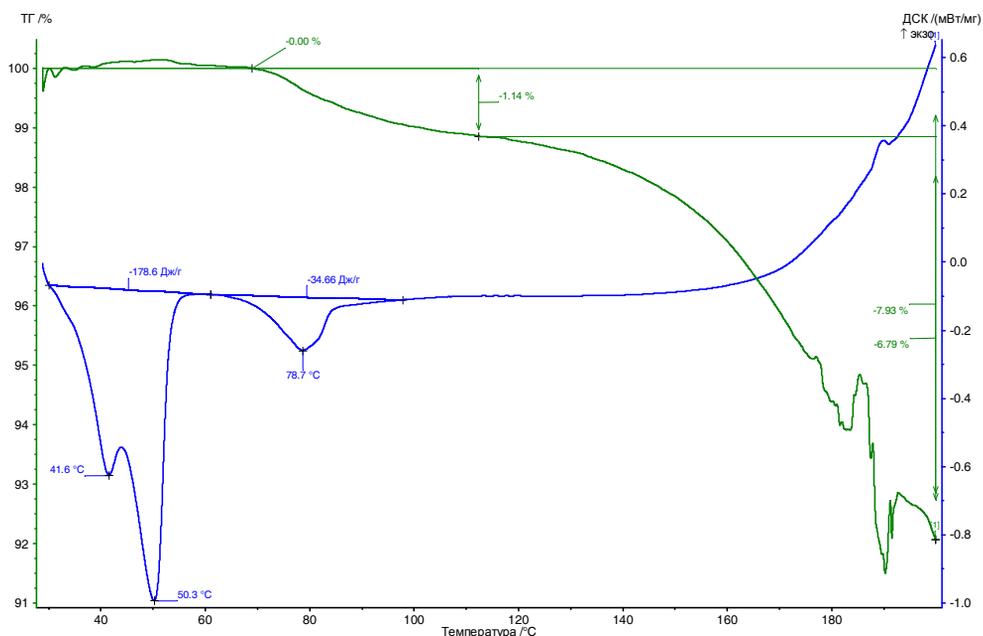


Рис. 2. Термограмма ТГ/ДСК аминов марки «Лютамин»

При анализе рис. 2 видно, что плавление аминов марки «Лютамин» начинается уже при температуре 41,6 °С и заканчивается в интервале температуры 50,3–55 °С. Это объясняется тем, что в качестве реагента-антислеживателя, как и при флотации сильвинина, используется смесь аминов с длинами молекулярных цепей C_{12} – C_{18} [5], в которой могут присутствовать амины разветвленного и циклического строения [6]. На термограмме также видно, что при температуре 78,7 °С происходит процесс фазового перехода «легких фракций» аминов в газовую фазу, что указывает на нецелесообразность повышения температуры АМС выше 80 °С.

Исследования влияния температуры на размеры флокул аминов проводили при помощи системы регистрации наночастиц «Zetasizer Nano ZS». Анализ размеров флокул проводили по методу динамического рассеяния света (ДРС) с использованием технологии неинвазивного обратного рассеяния (рис. 3). Метод ДРС основан на определении коэффициента диффузии диспергированных в жидкости частиц путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света [7, 8]. Радиус частиц определяется по формуле Стокса–Эйнштейна исходя из вязкости жидкости и измеренного значения коэффициента диффузии частиц в жидкости [9].

Для определения размеров флокул аминов проводили отбор 1,2–1,7 мл аминокислотной смеси. Пробу помещали в специальную чистую кювету, установленную в ячейку прибора и предварительно нагретую до необходимой температуры. Затем при заданных параметрах раствора (вязкость, индекс преломления, температура) проводили измерение. С целью исключения влияния температурных колебаний проводилось не менее 18 параллельных измерений.

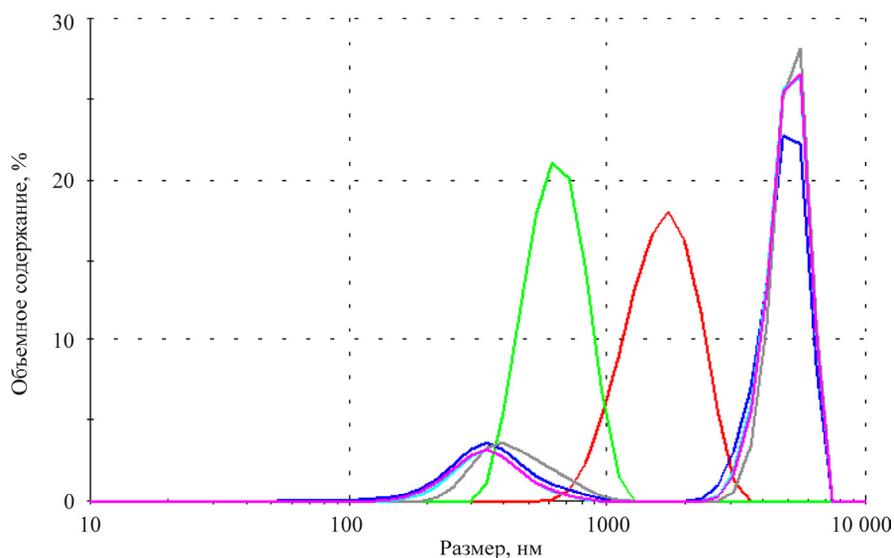


Рис. 3. Влияние температуры на размеры флокул аминов марки «Лютамин»:
— 55 °C; — 60 °C; — 65 °C; — 70 °C; — 75 °C; — 80 °C

На рис. 3 видно, что при температуре 55 °C кривая распределения имеет мономодальный характер, при этом флокулы имеют размеры от 615 до 3580 нм. Увеличение температуры до 60 °C приводит к смещению интервала размеров флокул в область 300–1300 нм. Дальнейшее увеличение температуры аминокислотной смеси до 65 °C значительно изменяет картину по распределению флокул. В области измерений прибора обнаружено бимодальное распределение флокул, причем пик «малых» флокул находится в интервале размеров 130–1000 нм, а «больших» – 2300–7500 нм. Однако последующее увеличение температуры АМС до 80 °C не приводит к смещению пиков «малых» и «больших» флокул. Из полученных результатов можно сделать вывод, что для качественного распределения аминокислотной смеси по поверхности кристаллов KCl ее температуру необходимо поддерживать на уровне не менее 65 °C и не более 80 °C.

Поскольку система для регистрации наночастиц «Zetasizer Nano ZS» имеет верхний предел измерения 10 000 нм, то из полученных результатов (см. рис. 3) не ясно, присутствуют ли флокулы аминов с размерами более 10 000 нм в АМС при температурах ниже 65 °С. В связи с этим было предложено на систему амин–масло оказать воздействие, которое позволило бы уменьшить флокулы до размеров менее 10 000 нм. Из литературных данных известно, что для высокоэффективного диспергирования веществ может применяться ультразвуковая обработка (УЗО) [10–12]. Поэтому была проведена УЗ-обработка аминомасляной эмульсии с частотой 22 кГц, длительностью 60 с и интенсивностью воздействия 25 Вт/см² при температуре 55 °С. Обработку проводили при помощи установки, описанной в работе [13]. В результате было получено бимодальное распределение флокул по размерам (рис. 4).

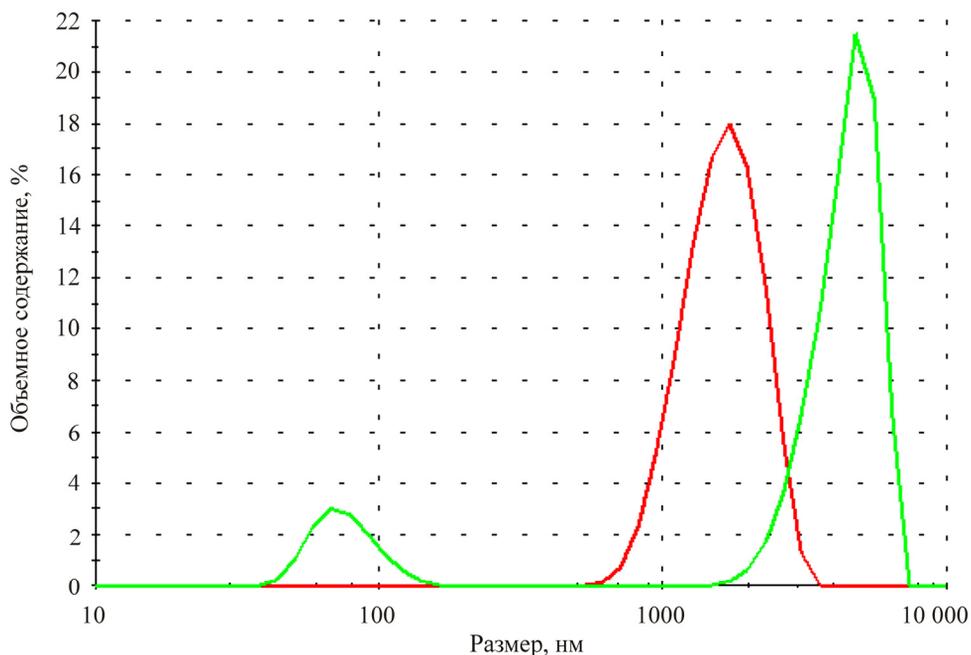


Рис. 4. Влияние УЗО с частотой 22 кГц на кривые распределения флокул аминов по размерам при температуре 55 °С: — без УЗО; — с УЗО 25 Вт/см², 60 с

На рис. 4 видно, что ультразвуковая обработка АМС приводит к измельчению флокул аминов. В результате такой обработки кривая распределения по размерам принимает бимодальный вид с размерами флокул в интервалах 25–200 и 1800–7500 нм. Поскольку после УЗ-обработки флокулы аминов сильно измельчаются, то можно утвер-

ждать, что без УЗО при температуре 55 °С в аминокислотной смеси присутствуют флоккулы с размерами более 10 000 нм.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что аминокислотная смесь, включающая в себя амины марки «Лютамин», содержит флоккулы аминов полифракционного состава независимо от температуры нагрева. Установлено, что при температуре 55–60 °С размеры «больших флоккул» составляют более 10 000 нм, причем увеличение температуры до 65–80 °С приводит к смещению экстремума кривой распределения по размерам в область 2300–7500 нм. Показано, что ультразвуковая обработка аминокислотной смеси приводит к диспергации флоккул аминов с получением «мелкой» фракции в интервале 25–200 нм, в то время как без УЗО при температурах 65–80 °С размеры данной фракции составляют 130–1000 нм, т.е. верхний предел размеров флоккул «мелкой» фракции флоккул после УЗО уменьшается в 5 раз. Установленные закономерности влияния температуры на размеры флоккул аминов могут быть использованы для оптимизации технологии приготовления аминокислотной смеси на стадии кондиционирования хлорида калия. При этом целесообразно провести исследования влияния размера флоккул аминов на товарные характеристики готового продукта.

Список литературы

1. Технология флотационного обогащения калийных руд / Н.Н. Тетерина, Р.Х. Сабиров, Л.Я. Сквирский, Л.Н. Кириченко; под ред. Н.Н. Тетериной. – Пермь, 2002. – 484 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
4. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: роль вандерваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах / пер. с англ. Е.Л. Розенберга. – М.: Мир, 1989. – 376 с.
5. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1984. – 383 с.
6. Курмаев Р.Х. Флотационный способ получения хлорида калия из сильвинита / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 1993. – 84 с.
7. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.

8. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. – USA: Wiley-Interscience publication, 1998. – 545 p.

9. Стенхольм С. Основы лазерной спектроскопии / пер. с англ. В.В. Тяхта. – М.: Мир, 1987. – 312 с.

10. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Химия, 1990. – 208 с.

11. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков [и др.]. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.

12. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых / В.А. Глембоцкий, М.А. Соколов, И.А. Якубович [и др.]. – Алма-Ата: Наука, 1974. – 229 с.

13. Исследование адсорбции активированного раствора солянокислого амина на хлориде калия / И.Г. Колпащиков, В.В. Вахрушев, А.Л. Казанцев, И.С. Потапов, В.З. Пойлов, С.Н. Алиферова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 1. – С. 40–48.

References

1. Teterina N.N., Sabirov R.H., Skvirskij L.Ya., Kirichenko L.N. Tekhnologiya flotatsionnogo obogashcheniya kalijnykh rud [Flotation technology of potash ores]. Ed. by N.N. Teterina. Perm, 2002. 484 p.

2. Khimicheskaya entsiklopediya [Chemical encyclopedia]. Ed. by I.L. Knunyants. Moscow: Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1992. Vol. 3. 639 p.

3. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Poverkhnostnye sily [The surface forces]. Moscow: Nauka, 1985. 398 p.

4. Khobza P., Zagradnik R. Mezhmolekulyarnye komplekсы: rol vanderVaalsovykh sistem v fizicheskoj khimii i biodistsiplinakh [Intermolecular complexes: the role of van der Waals systems in physical chemistry and biodisciplines]. Moscow: Mir, 1989. 376 p.

5. Abramov A.A. Flotatsionnye metody obogashcheniya [Flotation beneficiation methods]. Moscow: Nedra, 1984. 383 p.

6. Kurmaev R.Kh. Flotatsionnyj sposob polucheniya khlorida kaliya iz silvinita [The flotation process for potassium chloride preparation from sylvinite]. Permskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, 1993. 84 p.

7. Skryshevskiy A.F. Strukturnyj analiz zhidkostej i amorfnykh tel [Structural analysis of liquids and amorphous solids]. Moscow: Vysshaya shkola, 1980. 328 p.

8. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. USA: Wiley-Interscience publication, 1998. 545 p.

9. Stenholm S. Osnovy lazernoj spektroskopii [Foundations of laser spectroscopy]. Moscow: Mir, 1987. 312 p.

10. Kardashev G.A. Fizicheskie metody intensivatsii protsessov khimicheskoy tekhnologii [Physical methods of intensification of chemical technology]. Moscow: Khimiya, 1990. 208 p.

11. Khmelev V.N., Slivin A.N., Barsukov R.V., Tsyganok S.N., Shalunov A.V. Primenenie ultrazvuka vysokoj intensivnosti v promyshlennosti [Application of ultrasound with high intensity in the industry]. Biysk: Altayskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, 2010. 203 p.

12. Glembotskii V.A, Sokolov M.A., Yakubovich I.A., Bayshulakov A.A., Kirillov O.D., Kolchomanova A.E. Ultrazvuk v obogashchenii poleznykh iskopaemykh [Ultrasonic in mineral processing]. Alma-Ata: Nauka, 1974. 229 p.

13. Kolpashchikov I.G., Vakhrushev V.V., Kazantsev A.L., Potapov I.S., Pojlov V.Z., Aliferova S.N. Issledovanie adsorbtsii aktivirovannogo rastvora solyanokisllogo amina na khlорide kaliya [Adsorption investigation of activated amine hydrochloride solution on powder KCl]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2015, no. 1, pp. 40-48.

Получено 5.09.2016

Об авторах

Вахрушев Вячеслав Валерьевич (Пермь, Россия) – инженер-исследователь кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vahvv@rambler.ru).

Казанцев Александр Леонидович (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: itilamid@rambler.ru).

Потапов Игорь Сергеевич (Пермь, Россия) – технолог кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского

политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: asp-potapov@mail.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

Алиферова Светлана Николаевна (Соликамск, Россия) – кандидат технических наук, заместитель главного инженера по процессам обогащения ПАО «Уралкалий» (618540, г. Соликамск, ул. Мира, 14; e-mail: Svetlana.Aliferova@uralkali.com).

About the authors

Vyacheslav V. Vakhrushev (Perm, Russian Federation) – Research engineer of Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vahvv@rambler.ru).

Aleksander L. Kazantsev (Perm, Russian Federation) – senior lecturer of Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: itilamid@rambler.ru).

Igor S. Potapov (Perm, Russian Federation) – Technologist, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: asp-potapov@mail.ru).

Vladimir Z. Pojlov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical sciences, Professor, Head of Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

Svetlana N. Aliferova (Solikamsk, Russian Federation) – Ph.D. of Technical sciences, vice chief engineer for the beneficiation processes (14, Mira str., Solikamsk, 618540, Russian Federation; e-mail: Svetlana.Aliferova@uralkali.com).