

И.С. Потапов, В.З. Пойлов, И.А. Михайлова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

С.Н. Алиферова

ОАО «Уралкалий»

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ
ОБОГАЩЕНИИ СИЛЬВИНИТОВЫХ РУД**

Проведен синхронный термический анализ с анализом образующейся газовой фазы при нагревании образцов октадециламина, гидрохлорида октадециламина, карбамидоформальдегидной смолы и смеси гидрохлорида октадециламина с карбамидоформальдегидной смолой. Показаны основные стадии окисления данных образцов, приведен качественный состав образующихся газов.

При флотационном обогащении сильвинитовых руд используются амины и синтетические смолы [1], которые на стадии флотации достаточно прочно закрепляются на поверхности флотоконцентрата КС1 и оказывают существенное влияние на показатели последующих стадий переработки флотоконцентрата и характеристики гранулированного хлорида калия: сыпучесть, гигроскопичность, пылимость, статическую и динамическую прочности, слеживаемость [2]. Часть флотореагентов теряется и трансформируется на стадии сушки и термической обработки флотоконцентрата. К настоящему времени пока мало изучены термическая деструкция и превращения солянокислых аминов и синтетических смол, протекающих при их термической обработке в среде воздуха, что явилось предметом наших исследований.

Для изучения деструкции флотореагентов, используемых в технологии получения хлористого калия, был проведен синхронный термический анализ флотореагентов с одновременным анализом отходящей газовой фазы следующих образцов:

- 1) октадециламин гидрохлорид (ионная форма амина);
- 2) карбамидоформальдегидная смола;
- 3) смесь гидрохлорида октадециламина и карбамидоформальдегидной смолы;
- 4) октадециламин (молекулярная форма амина).

Исследования проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449C Jupiter. Полученные результаты представляют собой набор кривых: ТГ – кривая изменения массы в процессе проведения анализа, ДСК – кривая изменения энтальпии в процессе проведения анализа. В зависимости от температурной программы полученные кривые представляют собой зависимости от температуры или времени проведения анализа. Анализ газовой фазы проводился на ИК-фурье-спектрометре BRUKER TENSOR 27. Головка печи, газовая линия и газовая кювета были нагреты до 200 °С для предотвращения конденсации выделяющихся газов.

Анализ проводили в окислительной атмосфере (воздух) при следующих условиях: начальная температура 40 °С; конечная температура 700 °С, газовый поток в печи 40 мл/мин (воздух).

Результаты термического анализа и газовой фазы при окислении гидрохлорида октадециламина приведены на рис. 1, 2.

Из анализа кривой ТГ следует, что окисление гидрохлорида октадециламина начинается при температуре около 200 °С, до этой температуры на кривой ДСК наблюдаются четыре эндотермических эффекта

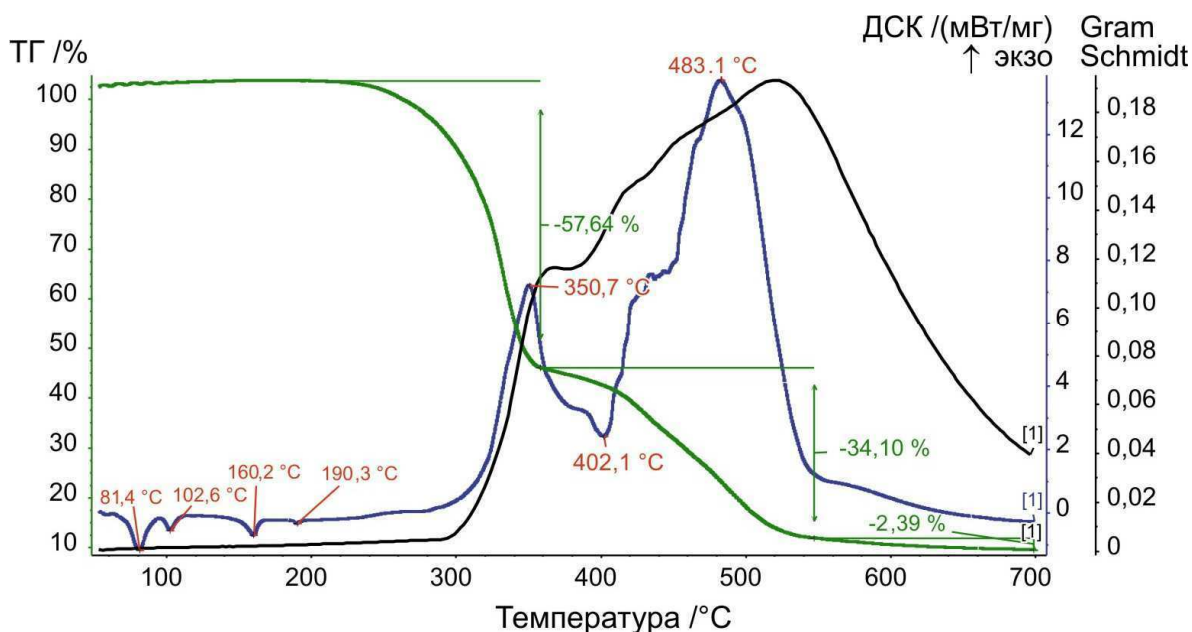


Рис. 1. Термограмма гидрохлорида октадециламина

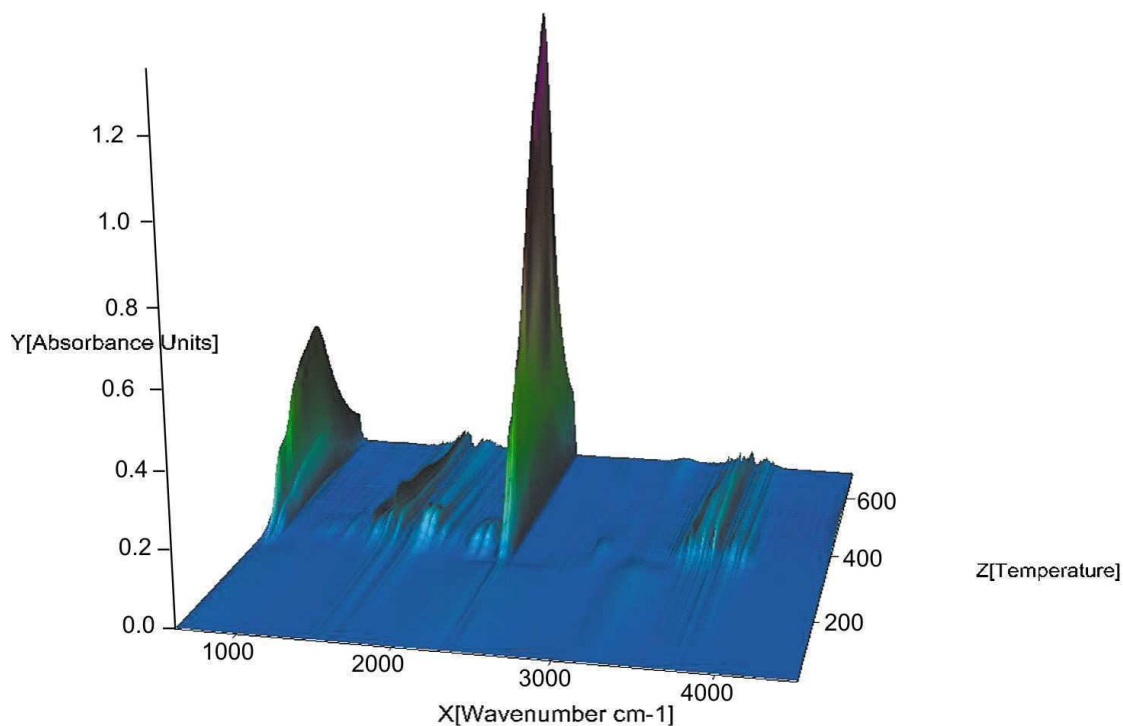


Рис. 2. 3D-спектр отходящих газов при анализе образца гидрохлорида октадециламина

при температурах 81,4; 102,6; 160,2 и 190,3 °С, что соответствует температурам плавления низко- и высококипящих компонентов, входящих в состав исходного амина. Далее наблюдается трехступенчатое окисление амина в интервалах температур 200–360, 360–545 и 545–700 °С, которым соответствует 57,64; 34,10; 2,39 % потери массы. На кривой ДСК для первых двух ступеней потери массы имеются ярко выраженные экзотермические эффекты, общая потеря массы составила 94,13 % от исходной навески образца. Процесс окисления амина протекает практически полностью, при этом выделяется в основном углекислый газ и вода, также происходит частичное разложение до углеводородов, содержащих группу – NH_x и выделение хлороводорода.

На рис. 3, 4 представлены термограммы и спектр газовой фазы при окислении карбамидоформальдегидной смолы.

При нагревании карбамидоформальдегидной смолы с 40 до 170 °С наблюдаются две ступени потери массы, связанные с испарением, кипением и разложением смолы: в интервале температур 40–120 °С с потерей 33,55 % массы, 120–170 °С – 15,46 %. При повышении температуры до 300 °С в газовую фазу начинает выделяться аммиак и углекислый газ, являющийся продуктом разложения карбамидной составляющей смолы. При этом потери массы образца составляют при

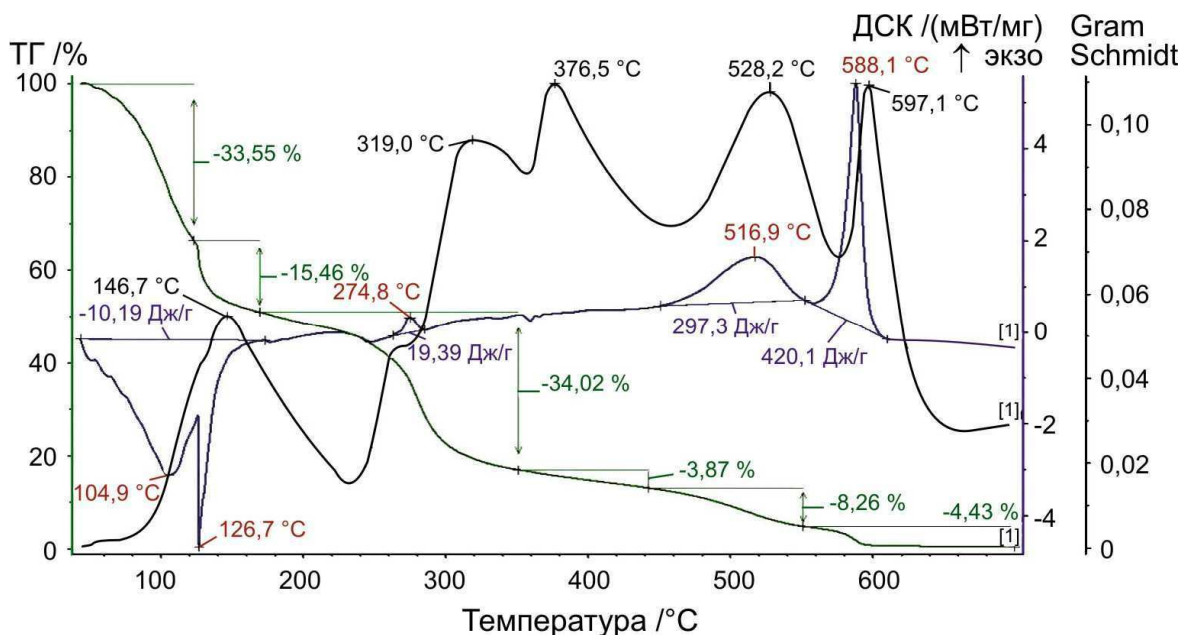


Рис. 3. Термограмма карбамидоформальдегидной смолы

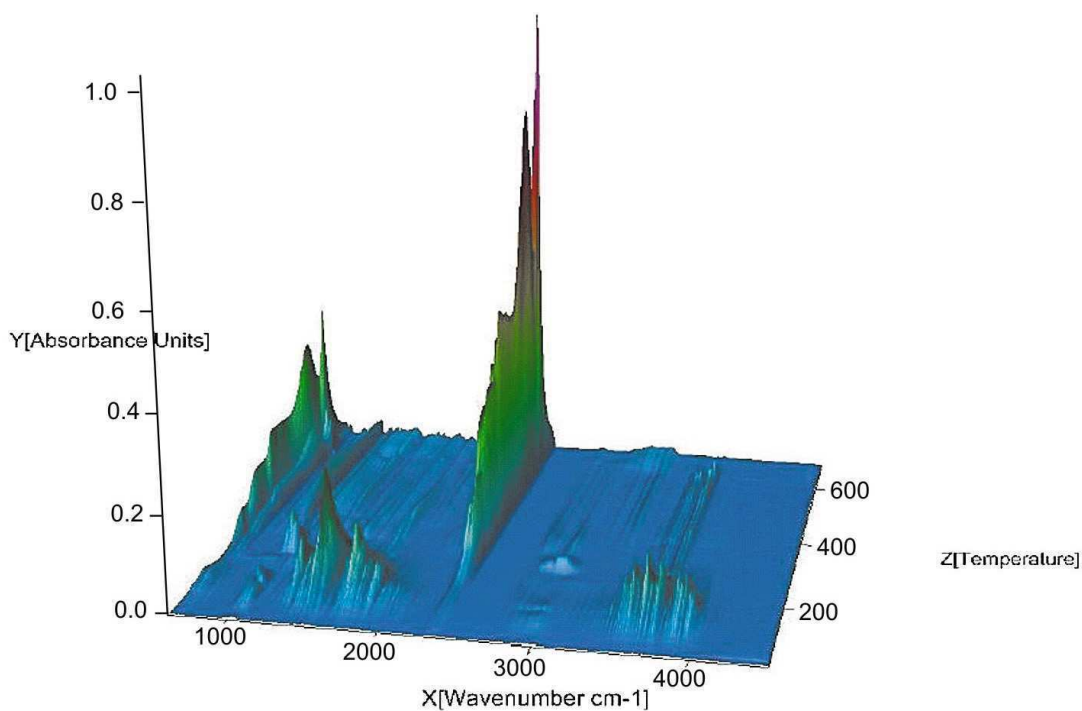


Рис. 4. 3D-спектр отходящих газов при анализе образца карбамидоформальдегидной смолы

температуре, равной 170–350 °С, 34 %, при 350–440 °С – 3,87 %, при 440–550 °С – 8,26 %, при 550–600 °С – 4,43 %, а общая потеря массы составляет 99,59 %. Окисление карбамидоформальдегидной смолы, сопровождаемое экзотермическими эффектами, наблюдается при температурах 260–280 и 440–600 °С. На кривой ДСК можно видеть 3 экзотермических эффекта, наибольший из которых зарегистрирован при $T = 588$ °С.

На рис. 5, 6 представлены термограммы и спектр газовой фазы смеси гидрохлорида октадециламина с карбамидоформальдегидной смолой (находящихся в пропорции 1:8) в атмосфере воздуха.

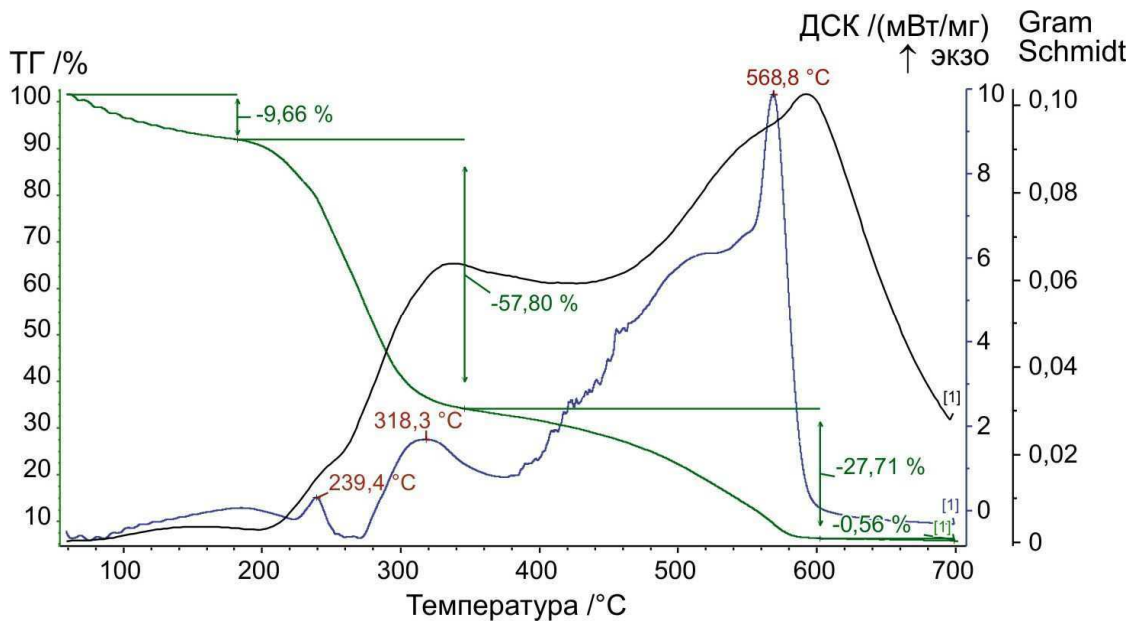


Рис. 5. Термограмма смеси гидрохлорида октадециламина с карбамидоформальдегидной смолой

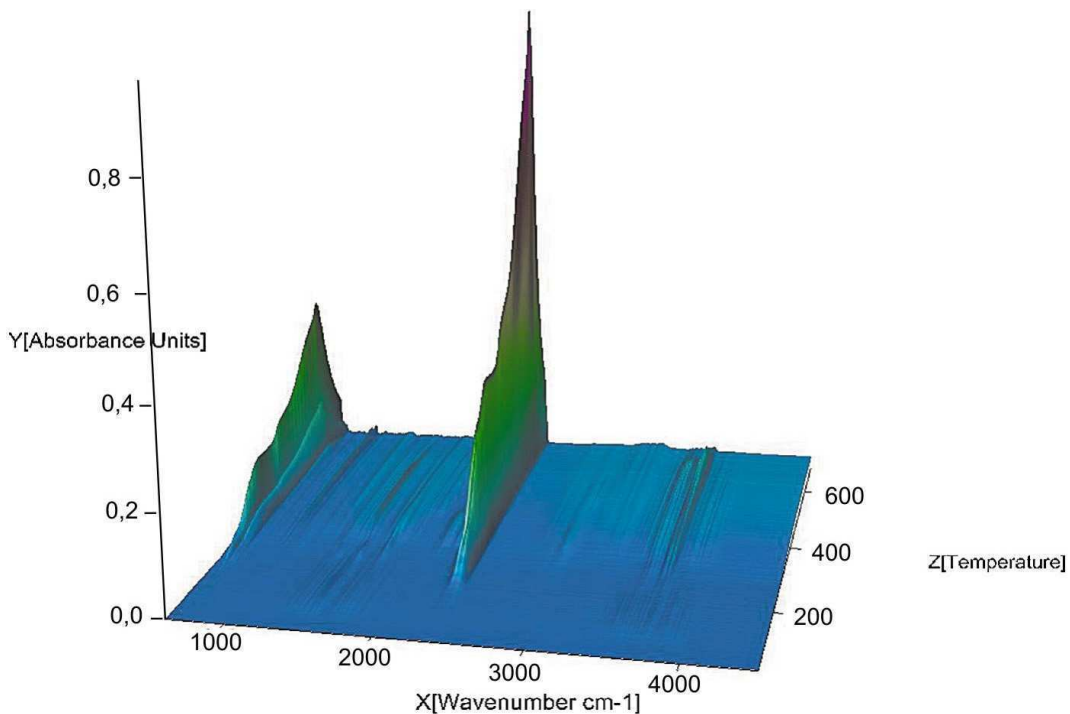


Рис. 6. 3D-спектр отходящих газов при анализе смеси гидрохлорида октадециламина с карбамидоформальдегидной смолой

При нагревании смеси гидрохлорида октадециламина с карбамидоформальдегидной смолой можно выделить три ступени: в интервале температур 40–180 °С с потерей 9,66 % массы, в интервале температур 180–340 °С с потерей 57,80 % массы и в интервале температур 340–600 °С с потерей 27,71 % массы. Общая потеря массы образца составила 95,17 % массы. В газовую фазу при этом выделяются вода, углекислый газ, аммиак.

На кривой ДСК наблюдается серия экзотермических пиков при T , равной 230, 320 и 568 °С, указывающих на процесс окисления компонентов смеси. Кроме того, можно предположить, что на стадии приготовления смеси гидрохлорид октадециламина реагирует с карбамидоформальдегидной смолой, имеющей щелочную среду, в результате чего образуется молекулярная форма октадециламина. Окислению такой формы амина соответствует экзотермический эффект в области $T = 231$ °С, что можно наблюдать на термограмме молекулярной формы октадециламина (рис. 7).

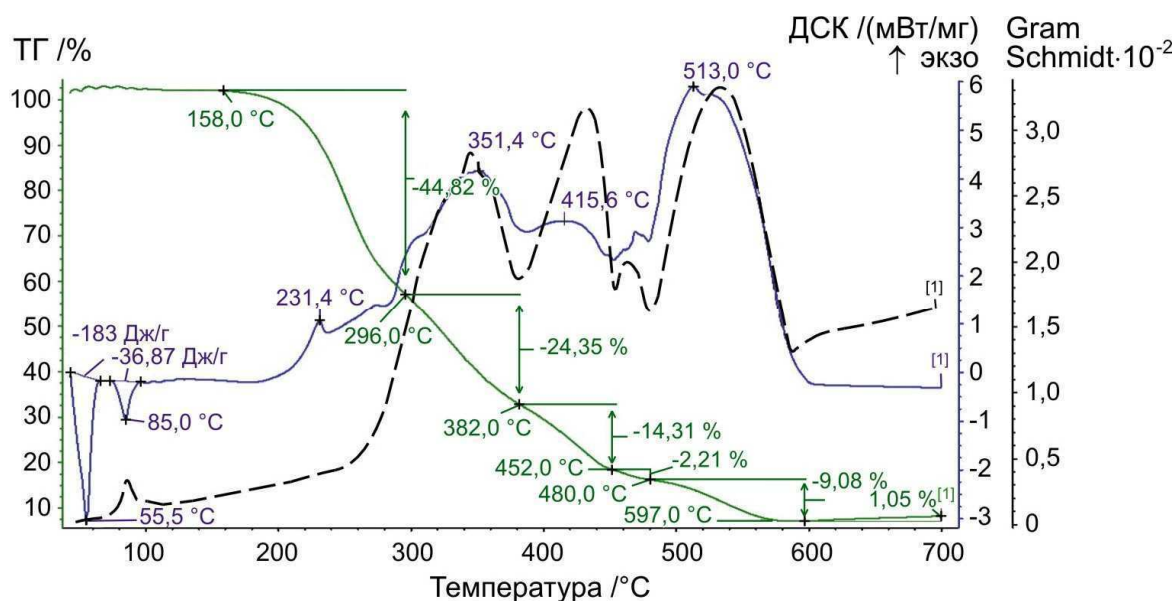


Рис. 7. Термограмма октадециламина

Окисление молекулярной формы октадециламина начинается при нагреве выше 158 °С. На кривой ТГ можно выделить четыре основных ступени потери массы: в интервале температур 158–296 °С с потерей 44,82 % массы, в интервале температур 296–382 °С с потерей 24,35 % массы, в интервале температур 382–480 °С с потерей 16,62 % массы и в интервале температур 480–597 °С с потерей 9,06 % массы.

На кривой ДСК при температурах 55,5 и 85 °С наблюдается два эндотермических эффекта, что связано с плавлением компонентов ок-

тадециламина, в области температур выше 160 °С наблюдается серия экзотермических пиков, что связано с окислением амина.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что термическое поведение молекулярной и ионной форм октадециламина, а также карбамидоформальдегидной смолы и ее смеси с гидрохлоридом октадециламина существенно отличаются, что необходимо учитывать при термической обработке флотоконцентрата КС1.

Список литературы

1. Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.И. Обогащение калийных руд. – М.: Недра, 1982. – 216 с.

2. Мурадов Г.С., Шомин И.П. Получение гранулированных удобрений прессованием. – М.: Химия, 1985. – 208 с.

Получено 20.06.2012