

УДК 544.773.3

**И.Г. Колпащиков, В.В. Вахрушев, А.Л. Казанцев,
И.С. Потапов, В.З. Пойлов**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

С.Н. Алиферова

ПАО «Уралкалий», Соликамск, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АКТИВИРОВАННОГО СОЛЯНОКИСЛОГО АМИНА НА ХЛОРИДЕ КАЛИЯ

Эффективность процесса флотации существенно зависит от сорбционных свойств флотируемого вещества по отношению к реагенту-собирателю и степени дисперсности реагента. Изучена адсорбция эмульсии солянокислого амина на хлориде калия, предварительно диспергированного путем ультразвуковой обработки различной длительности.

Оценку эффективности адсорбции активированной эмульсии на кристаллах хлорида калия осуществляли методом ИК-Фурье спектрофотометрии, а влияние аминов на гидрофобность изучали путем измерения угла смачивания кристаллов хлорида калия водным раствором хлоридов калия и натрия эвтонического состава при 25 °С по методу Ваишурна.

Проведенные лабораторные исследования показали, что предварительная обработка ультразвуком раствора солянокислого амина повышает гидрофобность порошка хлорида калия. Это обусловлено тем, что после обработки ультразвуком происходит уменьшение размеров флокул амина, которые лучше распределяются на поверхности частиц хлорида калия. Увеличение эффективности адсорбции активированных аминов на поверхности частиц КСl подтверждается возрастанием площади характеристических пиков ИК-спектра. Зависимость степени гидрофобизации поверхности хлорида калия от длительности ультразвукового воздействия на эмульсию амина имеет вид кривой с максимумом: наибольшая гидрофобизация хлорида калия достигается при адсорбции аминов, обработанных ультразвуком в течение 10 мин.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что за счет предварительной ультразвуковой активации аминов флотация сильвинитовых руд будет происходить более эффективно.

Ключевые слова: хлорид калия, ультразвуковая обработка, адсорбция, солянокислый амин, ИК-спектрофотометрия, угол смачивания, гидрофобность.

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

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

S.N. Aliferova

JSC "Uralkalii", Solikamsk, Russian Federation

ADSORPTION INVESTIGATION OF ACTIVATED AMINE HYDROCHLORIDE SOLUTION ON POWDER KCL

The efficiency of the flotation process significantly depends on the sorption properties of the float substances in relation to the reagent-collector and on the reagent degree of dispersity. In the present work the adsorption of hydrochloric amine emulsion pre-dispersed by ultrasonic treatment of different duration on potassium chloride was studied.

The evaluation of the efficiency of activated emulsion absorption on crystals of potassium chloride was monitored by FT-IR spectrophotometry and amine influence on the hydrophobicity was studied by contact angle determination of KCl crystals by saturated solution of potassium and sodium chlorides at 25°C by Washburn method.

The laboratory research have shown that ultrasonic treatment of the amine hydrochloride solution increases the hydrophobicity of the potassium chloride powder. After ultrasonic treatment size reduction of amine floccules occurs and floccules better distributed on the surface of the potassium chloride particles. Increasing the efficiency of activated amines adsorption on the surface of KCl particles confirmed by increasing the area of the characteristic peaks of the IR-spectrum. The dependence of the surface hydrophobization degree of the potassium chloride by duration of ultrasonic impact at the amine emulsion has a curve with a maximum: greatest hydrophobicity is achieved when amines adsorbed on potassium chloride after sonicated for 10 minutes.

The results lead to the assumption that due to pre-ultrasonic amine activation the sylvinite ores flotation will occurs more effective.

Keywords: *potassium chloride, ultrasonic treatment, adsorption, amine hydrochloride IR-spectrophotometry, the wetting angle, hydrophobicity.*

Основной стадией производства хлорида калия на флотационных фабриках является сильвиновая флотация, где в качестве реагента-собирателя используют эмульсию солянокислого октадециламина [1]. Эффективность работы данного реагента существенно зависит от величины адсорбции и степени закрепления собирателя на поверхности флотируемого соединения [2]. В свою очередь, величина адсорбции амина и степень гидрофобизации поверхности флотируемых частиц КСl определяются концентрацией и размером флокул амина. При одинаковой массе введенного во флотируемую среду амина величина адсорбции и степень гидрофобизации поверхности частиц КСl должны быть выше при меньшем размере и более высокой концентрации флокул. В связи с этим представляют практический интерес исследования, направленные на изучение адсорбции диспергированного солянокислого октадециламина на частицах хлорида калия. Известно, что к эффективным способам диспергирования эмульсий относится ультразвуковая обработка (УЗ-обработка) высокой интенсивности [3–5].

Целью настоящей работы являлось изучение адсорбции диспергированного (активированного) путем УЗ-обработки солянокислого амина на поверхности порошков хлорида калия. Объектом исследований являлась эмульсия солянокислого октадециламина, которую готовили по известной методике [5]. Активацию амина проводили путем ультразвуковой обработки на установке, представленной на рис. 1.

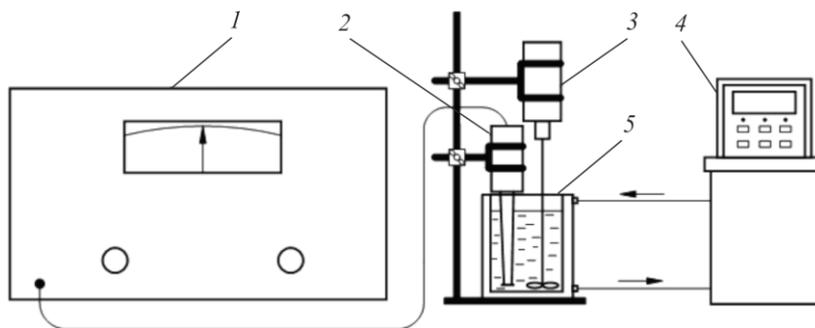


Рис. 1. Установка для УЗ-обработки растворов солянокислого амина: 1 – ультразвуковой генератор; 2 – ультразвуковой излучатель экспоненциального типа; 3 – механическая мешалка; 4 – термостат; 5 – реактор с рубашкой

Активированную эмульсию солянокислого амина наносили на поверхность частиц порошков хлорида калия по следующей методике. В раствор эвтонического состава (насыщен по KCl и NaCl при 25 °C) вносили порошок хлорида калия марки х.ч. крупностью $-0,9...+0,63$ мм в количестве, необходимом для достижения соотношения фаз Ж:Т, равном 2,5. К полученной суспензии при перемешивании добавляли эмульсию солянокислого амина с температурой 60 °C в определенном количестве, с последующим перемешиванием в течение 6 мин. Активацию аминов за счет ультразвуковой обработки осуществляли при частоте 22 кГц с интенсивностью 25 Вт/см² и различной длительностью. Обработанные аминами хлорид калия фильтровали и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной остаточной влажности. Аналогично проводили контрольные эксперименты по обработке частиц порошка KCl неактивированной эмульсией солянокислого амина. Исследование адсорбции неактивированных и активированных аминов на порошках образцов KCl осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрофотометра путем измерения площади характеристического пика в ИК-спектре поглощения и с помощью тензиометра путем определения краевого угла смачивания.

Измерение краевого угла смачивания порошков осуществляли по методу Вашбурна, основанного на измерении прироста массы образца пористого материала в результате капиллярных явлений и адсорбции жидкости [6]. В данном методе порошок, по которому поднимается жидкость, представляется как пачка капилляров. В результате можно рассчитать нарастающий угол θ , который соответствует краевому углу смачивания между твердой поверхностью и жидкостью. Для расчета капиллярных эффектов использовали преобразованное уравнение Вашбурна:

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot c}, \quad (1)$$

где m – масса раствора, смочившего порошок, г; t – время измерения, с; η – вязкость жидкости, мПа·с; ρ – плотность жидкости, г/см³; σ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м; c – постоянная капилляра.

Постоянную капилляра определяли с использованием n -гексана, полностью смачивающего порошок ($\cos \theta = 1$). Для измерения краевого угла смачивания порошка KCl раствором, насыщенным по хлоридам калия и натрия для 25 °C, вычисленная константа порошка подставляется в уравнение (1), а измерение проводится аналогично измерению

константы порошка. Эксперимент по измерению угла смачивания заключается в следующем. Стеклянную трубку заполняют порошком хлорида калия с нанесенной аминной пленкой на высоту не менее 10 мм. В каждом измерении масса навески составляла 1 г при одинаковом значении насыпной плотности порошка. Трубка с порошком крепится на датчике силы и погружается в раствор, насыщенный по KCl и NaCl. После соприкосновения с раствором производится измерение массы жидкости, смочившей порошок, и далее на основании измеренных значений плотности, вязкости и поверхностного натяжения жидкости вычисляется краевой угол смачивания порошка с помощью программного обеспечения LabDesk.

Показатель адсорбции A оценивали путем измерения площади характеристического пика ИК-спектра поглощения аминированного образца при помощи ИК-Фурье спектрометра TENSOR 27, совмещенного с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) ATR Miracle. Суть метода заключается в определении оптической плотности полос поглощения амина в области волновых чисел $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$, соответствующих полосам поглощения связи C–C. Метод позволяет по величине оптической плотности, которая определяется как площадь пиков под кривой поглощения, определять величину A , пропорциональную содержанию адсорбированного на поверхности кристаллов хлорида калия солянокислого амина. Перед началом съемки пробы кристаллического хлорида калия производится съемка спектра фона, который измеряет ответ спектрометра при отсутствии образца. Наличие спектра фона позволяет устранить влияние, оказываемое прибором и атмосферными условиями, получить итоговый спектр, все пики которого принадлежат только образцу. После получения спектра фона проба помещается на кристалл приставки НПВО ИК-спектрометра и производится съемка спектров поглощения в диапазоне от 4000 до 630 см^{-1} , число сканов – 72. Спектр обрабатывается при помощи программного обеспечения OPUS. Фиксируется оптическая плотность полос поглощения в области волновых чисел $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$, соответствующих полосам поглощения связи C–C. Каждое измерение производили 5 раз. Показатель адсорбции A вычисляли по величине площади характеристического пика. Отношение площади пика аминированного образца KCl с УЗ-обработкой эмульсии амина (S_i) к площади пика аминированного образца KCl без УЗ-обработки эмульсии амина (S_1) отражает эффективность УЗ-обработки ($E = S_i/S_1$).

Значения угла смачивания и показателя адсорбции солянокислого амина представлены в таблице.

Влияние параметров УЗ-обработки на угол смачивания и показатель адсорбции солянокислого амина (частота 22 кГц, интенсивность 25 Вт/см²)

№ п/п	Условия обработки эмульсии аминов	Угол смачивания КСl, град	Площадь характеристического пика ИК-спектра, S_i	E
1	Без УЗ-обработки	75,30	$S_1 = 0,089$	1,000
2	Длительность УЗ-обработки 5 мин	82,20	$S_2 = 0,114$	1,281
3	Длительность УЗ-обработки 10 мин	85,08	$S_3 = 0,133$	1,494
4	Длительность УЗ-обработки 15 мин	83,63	$S_4 = 0,102$	1,146

Следует отметить, что с повышением длительности УЗ-обработки эмульсии аминов зависимости величины угла смачивания, показателя адсорбции A и эффективности E носят экстремальный характер: при значениях длительности УЗ-обработки более 10 мин наблюдается уменьшение этих величин. Причинами этого может быть вторичное агрегирование флокул амина после диспергирования, а также снижение равномерности распределения флокул аминов в адсорбированной на поверхности кристаллов КСl пленке.

Для визуализации эффекта диспергации аминов после ультразвуковой обработки проведена съемка пленки аминов на поверхности насыщенного при 25 °С раствора КСl–NaCl–H₂O на черном фоне (рис. 2), повышающую контрастность изображения.

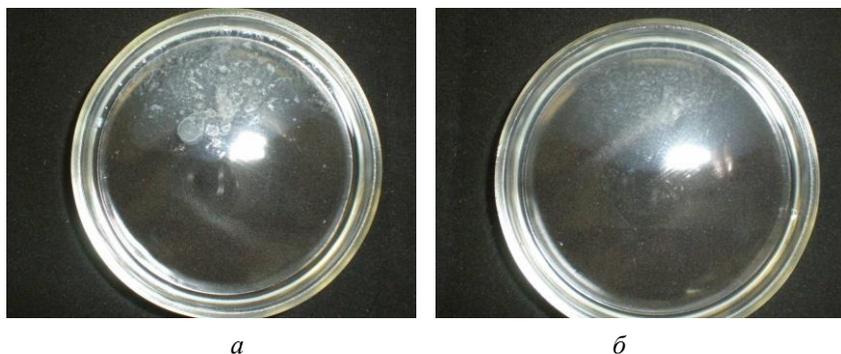


Рис. 2. Распределение пленки амина на поверхности насыщенного раствора КСl–NaCl–H₂O: *а* – неактивированного раствора амина; *б* – раствора амина, активированного УЗ-обработкой с частотой 22 кГц и интенсивностью 25 Вт/см² в течение 15 мин

Из анализа рис. 2 следует, что ультразвуковая обработка эмульсии амина приводит к разрушению крупных агрегатов-флокул, утончению пленки аминов и равномерному распределению ее на поверхности раствора. Таким образом, предварительная ультразвуковая обработка эмульсии аминов за счет диспергации крупных флокул аминов повышает эффективность адсорбции амина на поверхности кристаллов КСl, увеличивая гидрофобность частиц КСl. Полученные результаты позволяют сделать предположение, что за счет предварительной ультразвуковой активации аминов флотация сильвинитовых руд будет происходить с более высокой эффективностью.

Список литературы

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
2. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1984. – 383 с.
3. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых / В.А. Глембоцкий, М.А. Соколов, И.А. Якубович [и др.]. – Алма-Ата: Наука, 1974. – 229 с.
4. 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.
5. Влияние ультразвуковой обработки на водную эмульсию солянокислого амина / А.Э. Осипович, В.В. Вахрушев, А.Л. Казанцев [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 89–96.
6. Shaw D.J. Introduction to colloid and surface chemistry. – Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd., 1992. – 306 p.

References

1. Pozin M.E. Tekhnologiya mineralnykh soley (udobreniy, pestitsidov, promyshlennykh soley, okislov i kislot) [Mineral salts technology (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad: Khimiya, 1974. 792 p.
2. Abramov A.A. Flotatsionnye metody obogascheniya [Flotation beneficiation methods]. Moscow: Nedra, 1984. 383 p.
3. Glembockiy V.A., Sokolov M.A., Yakubovich I.A. [et al.]. Ultrazvuk v obogaschenii poleznykh iskopaemykh [Ultrasonic in mineral processing]. Alma-Ata: Nauka, 1974. 229 p.
4. Khmelev V.N., Slivin A.N., Barsukov R.V. [et al.]. Primenenie ultrazvuka vysokoy intensivnosti v promyshlennosti [Application of ultrasound with high intensity in the industry]. Biysk: Altayskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet, 2010. 203 p.

5. Osipovich A.E., Vakhrushev V.V., Kazantsev A.L. [et al.]. Vliyanie ultrazvukovoy obrabotki na vodnyuyu emulsiyu solyanokisllogo amina [Ultrasonic treatment influence on aqueous emulsion of amine hydrochloride]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2014, no. 4. pp. 89-96.

6. Shaw D.J. Introduction to colloid and surface chemistry. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd., 1992. 306 p.

Об авторах

Колпащиков Игорь Геннадьевич (Пермь, Россия) – студент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ace073@rambler.ru).

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

Igor G. Kolpaschikov (Perm, Russian Federation) – student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ace073@rambler.ru).

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

Aleksander L. Kazantsev (Perm, Russian Federation) – senior lecturer, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, 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 (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: asp-potapov@mail.ru).

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – doctor of technical sciences, professor, head of department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, 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 (Mira st., 14, Solikamsk, 618540, Russian Federation; e-mail: Svetlana.Aliferova@uralkali.com).

Получено 14.02.2015