

Выводы. На основе результатов проведенных экспериментов определены: сингония и пространственная группа, параметры и объём элементарной ячейки, рентгеновская плотность исследуемых составов в порошковом состоянии. Установлено, что с увеличением концентрации x параметры элементарной ячейки a и c уменьшаются. Размеры решетки составов концентраций $x = 0,20$ и $x = 0,25$ [1, 2] согласуются с результатами более ранних исследований.

Из приведенной таблицы 2 видно, что с увеличением концентрации железа, температура Кюри уменьшается. Объяснение зависимости удельной намагниченности и температуры Кюри системы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ от концентрации, ставит задачу исследования структуры и магнитных свойств системы с помощью нейтронографического анализа.

Работа выполнена в рамках гранта на выполнение научно-исследовательских работ докторантами, аспирантами и соискателями Национальной академии наук Беларуси (№2018-26-027).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fjellvag H., Andresen A.F. On the crystal structure and magnetic properties of $MnNiGe$ // *J. Magn. & Magn. Mat.* 1985. V. 50. PP. 291–297
2. Liu E., Feng L., Wang W., Li G., Feng L., Zhang H., Wu G. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponse effects in hexagonal ferromagnets // *Nature Communications*. 2012. V. 3 P. 873
3. Dutta P., Pramanick S., Venkateshwarlu D., Ganesan V., Majumdar S., Das D., Chatterjee S. Spin-glass-like ground state and observation of exchange bias in $Mn_{0,8}Fe_{0,2}NiGe$ alloy // *EPL*. 2014. V.108. P. 17012.
4. Dutta P., Pramanick S., Majumdar S., Das D., Chatterjee S. Multifunctional behavior of Fe-doped $MnNiGe$ magnetic equiatomic compound // *J. Magn. & Magn. Mat.* 2015. V. 395. PP. 312–315.

УДК 661

З.А. Готто, науч. сотр., И.И. Гончарик, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., В.В. Шевчук, член-корр., д-р хим. наук, Е.О. Осипова, науч. сотр., А.Л. Навныко, мл. науч. сотр., Д.А. Конёк, науч. сотр.
(ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси», г. Минск)

РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПРИ КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ И ФОСФОГИПСА

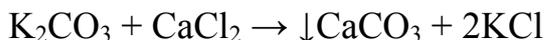
Известно, что сульфат калия является высококонцентрированным удобрением, содержащим от 48 до 53% K_2O и около 18% серы и имеющим устойчивый спрос на мировом рынке. Он может быть получен при переработке природных сульфатно-калийных руд (кизеритовые харт-зальцы, каинито-лангбейнитовые руды), а также способами

конверсии различного сульфатсодержащего сырья (Na_2SO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , CaSO_4 и др.) с KCl . Из вышеперечисленных солей наибольший интерес представляет сульфат кальция (гипс), который является многотоннажным отходом при производстве фосфорных удобрений в виде фосфогипса [1].

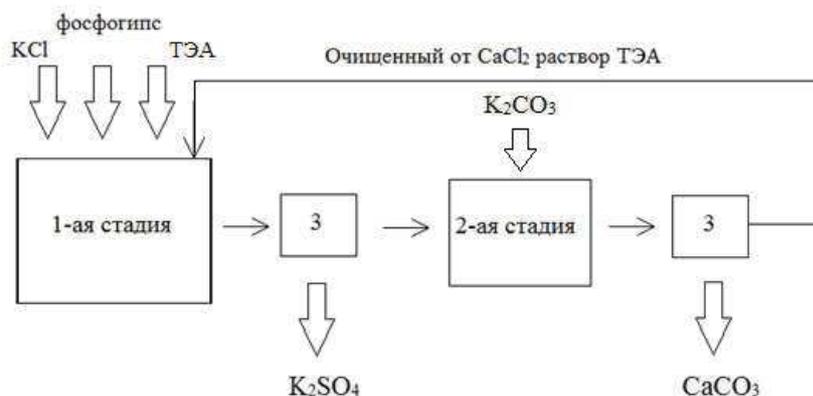
В работе [2] приведены результаты получения сульфата калия при конверсии KCl и фосфогипса в присутствии триэаноламина (ТЭА). Определены оптимальные условия проведения данной реакции. Это: температура 20°C , время перемешивания 3 часа, 160%-ный избыток от стехиометрической нормы 23%-ного раствора KCl и 60%-ный раствор ТЭА по отношению к воде, содержащейся в реакционном сосуде. Выход K_2SO_4 составляет 90-91% при содержании его в твердой фазе 92-93%.

Однако после отделения методом фильтрации твердой фазы, содержащей K_2SO_4 , полученный фильтрат состоит из 40-50% ТЭА, 5-6% CaCl_2 , 3-4% KCl и воды. С точки зрения охраны окружающей среды, а также для получения экономического эффекта при использовании этого метода необходимо полученный фильтрат направить повторно в голову процесса на конверсию новых порций KCl и CaSO_4 . Но присутствие в растворе ТЭА посторонних примесей, в частности хлорида кальция, значительно ухудшает показатели конверсии, что выражается в снижении содержания K_2SO_4 в конечном продукте вплоть до 50-70%. Поэтому необходимо применять по возможности ТЭА реактивной квалификации или систематически подвергать очистке ТЭА от CaCl_2 .

В настоящее время нет надежных способов удаления CaCl_2 из полученного раствора. Нами предложено использовать для этой цели раствор карбоната калия, тогда данный способ будет состоять из двух стадий: первая – это основная конверсия KCl и фосфогипса с получением K_2SO_4 , вторая – это очистка фильтрата, полученного на первой стадии от иона Ca^{2+} по реакции:



Технологическая схема этого процесса представлена на рисунке.



1-ая стадия – основная конверсия KCl и фосфогипса в присутствии ТЭА; 2-ая стадия – очистка фильтрата полученного на 1-ой стадии от CaCl_2 ; 3 – фильтры.

Предварительно провели конверсию KCl и фосфогипса с использованием ТЭА реакционной квалификации. Условия опыта были такие же, как описано в работе [2]. В данном случае в твердой фазе получили осадок с содержанием K_2SO_4 91,22%. В случае возврата на основную конверсию полученного фильтрата без предварительной его очистки от иона Ca^{2+} резко понизилось содержание K_2SO_4 в готовом продукте и составило 50,23%, т.е. содержание K_2SO_4 снизилось практически в 2 раза. Данные результаты показывают отрицательное действие иона Ca^{2+} на процесс конверсии.

С целью подтверждения возможности осаждения карбонатом калия ионов Ca^{2+} из фильтратов, полученных при конверсии KCl и фосфогипса, и дальнейшего их использования на 1-ой стадии данного процесса, нами проведено 5 циклов с использованием оборотных растворов. Обратный раствор был получен после осаждения иона Ca^{2+} карбонатом калия на 2-ой стадии процесса. Его направляли на 1-ую стадию процесса. Как видно из приведенных данных (табл. 1), в каждом цикле содержание иона Ca^{2+} в оборотном растворе было около 0,02%, а содержание K_2SO_4 в твердой фазе ниже 90% не наблюдалось. Поэтому применение K_2CO_3 при очистке раствора ТЭА от $CaCl_2$ не вызывает сомнений.

В целях снижения расхода K_2CO_3 , используемого при очистке оборотных растворов, нами были проведены опыты при различных нормах расхода K_2CO_3 от стехиометрии по представленной выше реакции. Установлено, что при введении его в количестве соответствующем стехиометрической норме в растворе практически полностью отсутствует ион Ca^{2+} и его концентрация составляет 0,02%. Уменьшение этой нормы до 70 и 50% от стехиометрии приводит к увеличению содержания иона Ca^{2+} в растворе до 0,49 и 0,92% соответственно, а содержание $CaCO_3$ в твердой фазе составляло 90,63-91,68%.

В дальнейшем были проведены исследования по возврату оборотного раствора, содержащего различное количество иона Ca^{2+} , на конверсию KCl и фосфогипса. Показано, что уменьшение концентрации иона Ca^{2+} в оборотном растворе повышает содержание K_2SO_4 в готовом продукте. Так, при содержании Ca^{2+} в оборотном растворе равном 1,89%, концентрация K_2SO_4 в готовом продукте составляет 50,23%, тогда как при содержании его 0,92 и 0,49% этот показатель повышается до 91,68 и 90,03%. В результате исследований установлено, что качественно-количественные показатели конверсии, полученные при низких количествах (0,92 и 0,49%) иона Ca^{2+} в оборотном растворе, практически такие же, как и при 0,02%, что соответствует стехиометрической норме расхода компонентов по уравнению.

Таблица 1. Влияние оборотных растворов на качественно-количественные показатели конверсии KCl и фосфогипса.

№ цикла	№ стадии	Фаза	Ионный состав, мас.%					ТЭА мас.%	Солевой состав, мас.%				
			K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻		KCl	CaCl ₂	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	CaCO ₃
1	1	исх. р-р	4,01	0,12	4,01	0,04		40,80	8,07	0,28	0,05		
		ф-т	1,98	1,66	4,62	0,14		50,62	3,77	4,43	0,19		
		тв. ф.	41,86	1,07	0,55	53,73			1,15		3,63	91,92	
	2	исх. р-р	1,98	1,66	4,62	0,14		50,62	3,77	4,43	0,19		
		ф-т	3,59	0,02	3,25	0,07		41,64	6,84		0,05		
		тв. ф.	2,96	34,37	0,75	1,65	52,07		1,58		2,34		84,12
2	1	исх. р-р	3,59	0,02	3,25	0,07		41,64	6,84		0,05		
		ф-т	1,66	1,81	4,63	0,09		33,31	3,16	6,63	0,10		
		тв. ф.	40,97	1,75	0,73	53,54			1,53		5,96	92,66	
	2	исх. р-р	1,66	1,81	4,63	0,09		33,31	3,16	6,63	0,10		
		ф-т	4,26	0,02	3,79	0,04		37,41	8,13		0,05		
		тв. ф.	1,06	36,35	0,98	0,20	52,79		2,01		2,86		90,90
5	1	исх. р-р	3,55	0,06	3,22	0,14		39,12	6,77		0,20		
		ф-т	2,04	1,76	5,15	0,18		53,46	3,89	4,66	0,26		
		тв. ф.	40,97	1,12	0,45	52,23			0,91		3,78	90,19	
	2	исх. р-р	2,04	1,76	5,15	0,18		53,46	3,89	4,66	0,26		
		ф-т	4,02	0,02	3,75	0,10		40,24	7,66		0,08		
		тв. ф.	2,04	36,20	0,71	1,63	54,14		1,49		2,31		88,70

Таблица 2. Влияние концентрации иона Ca^{2+} , поступающего с раствором ТЭА, на качественно-количественные показатели конверсии KCl и фосфогипса.

№ п/п	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
		K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	KCl	CaCl_2	CaSO_4	K_2SO_4	
1	исх. р-р	1,91	1,89	0,08	5,95	3,64	4,95	0,1		54,45
	тв. фаза	32,48	7,31	44,6	9,44	19,89		24,83	50,23	
2	исх. р-р	1,98	1,45	0	4,35	3,77	4,01			48,7
	тв. фаза	40,33	2,32	54,09	0,75	1,57		7,88	88,03	
3	исх. р-р	3,89	0,92	0,1	5,09	7,41	2,44	0,14		37,13
	тв. фаза	41,67	1,23	53,46	0,49	1,03		4,19	91,68	
4	исх. р-р	3,28	0,88	0,11	4,43	6,25	2,3	0,26		36,73
	тв. фаза	41,79	1,4	53,52	0,85	1,8		4,75	91,01	
5	исх. р-р	3,28	0,49	0,18	3,72	6,25	1,13	0,26		34,26
	тв. фаза	41,02	1,38	53,27	0,32	0,67		4,68	90,63	

Таким образом, раствор ТЭА может быть возвращен на основную конверсию после предварительной очистки от иона Ca^{2+} введением карбоната калия, причем нет необходимости в полной его очистке. Используя K_2CO_3 , мы вводим дополнительный источник иона K^+ , который переходит в оборотный раствор и будет возвращен на основную конверсию, что позволит снизить его первоначальный расход.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ющенко, И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) / И. С. Ющенко // Геол., геоэкол. и ресурс. потенц. Урала и сопредел. терр. – 2017. – № 5. – С. 99-102.
2. Гончарик, И. И. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик, В.В. Шевчук, О. А. Кудина, Ф. Ф. Можейко // Вес. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. - 2017. - № 3. - С. 98-103.
3. Способ определения триэтанолamina в воде: пат. 1649395 СССР: МПК А1 (19) (11) (5) 4 G 01 N 21/78 / Л. Н. Демуцкая, Н. В. Онола, Н.Ф. Фалендыш; заявитель и патентообладатель Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского. - № 4692473/04; заявл.15.08.89; опубл. 23,06.91, Бюл. № 18.