

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)  
УДК 631.733.2  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-247-253>

Поступила в редакцию 15.01.2019  
Received 15.01.2019

**З. А. Готто, И. И. Гончарик, В. В. Шевчук, А. Л. Навныко,  
Е. О. Осипова, Ю. К. Остапенко**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

### РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПРИ КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ И ФОСФОГИПСА

**Аннотация.** Показана возможность очистки оборотных растворов, содержащих триэтаноламин, от примесей  $\text{CaCl}_2$  путем введения в них карбоната калия. Данный процесс проходит по реакции  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \downarrow\text{CaCO}_3 + 2\text{KCl}$ . Изучено влияние нормы расхода карбоната калия. Показано, что при стехиометрической норме расхода  $\text{K}_2\text{CO}_3$  содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в жидкой фазе составило 0,02 %, тогда как при недостатке  $\text{K}_2\text{CO}_3$  от стехиометрической нормы расхода 70 и 50 % этот показатель составил 0,43 и 0,92 % соответственно. Установлено, что очищенные оборотные растворы от  $\text{CaCl}_2$  могут использоваться при конверсии новых порций  $\text{KCl}$  и фосфогипса.

**Ключевые слова:** регенерация, конверсия, хлорид калия, фосфогипс, триэтаноламин, фильтрация, карбонат натрия, карбонат калия

**Для цитирования.** Регенерация триэтанолamina при конверсии хлорида калия и фосфогипса / З. А. Готто [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 247–253. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-247-253>

**Z. A. Hotto, I. I. Hancharyk, V. V. Shevchuk, A. L. Navnyko, E. O. Osipova, Y. K. Ostapenko**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

### REGENERATION OF TRIETHANOLAMINE IN CONVERSION OF POTASSIUM CHLORIDE AND PHOSPHOGYPSUM

**Abstract.** The possibility of purification of circulating solutions containing triethanolamine from  $\text{CaCl}_2$  impurities by introducing into them potassium carbonate is shown. This process proceeds according to the reaction  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \downarrow\text{CaCO}_3 + 2\text{KCl}$ . The influence of the consumption rate of potassium carbonate has been studied. It is shown that at the stoichiometric consumption rate of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , the content of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the liquid phase was 0,02 %, while with a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  deficiency of the stoichiometric consumption rate of 70 and 50 %, this value was 0,43 and 0,92 %, respectively. It has been established that the circulating solutions purified from  $\text{CaCl}_2$  can be used in the conversion of new portions of  $\text{KCl}$  and phosphogypsum.

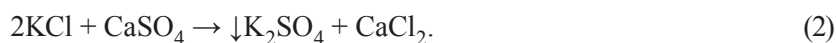
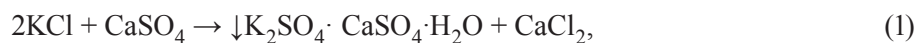
**Keywords:** regeneration, conversion, potassium chloride, phosphogypsum, triethanolamine, filtration, sodium carbonate, potassium carbonate

**For citation.** Hotto Z. A., Hancharyk I. I., Shevchuk V. V., Navnyko A. L., Osipova E. O. Regeneration of triethanolamine in conversion of potassium chloride and phosphogypsum. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 247–253 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-247-253>

**Введение.** Сульфат калия, являющийся высококонцентрированным удобрением, содержащий от 48 до 53 %  $\text{K}_2\text{O}$  и около 18 % серы и имеющий устойчивый спрос на мировом рынке, может быть получен при переработке природных сульфатно-калийных руд (кизеритовые хартзальцы, каинито-лангбейнитовые руды), а также способами конверсии различного сульфатсодержащего сырья ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и др.) с  $\text{KCl}$ .

Вследствие ограниченности запасов природных сульфатсодержащих руд значительное развитие получили конверсионные способы получения  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Из вышеперечисленных солей наибольший интерес представляет сульфат кальция (гипс), который является многотоннажным отходом при производстве фосфорных удобрений в виде фосфогипса [1, 2]. В основе использования данного способа лежит растворимость солей в системе  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ , которая состоит из четырех полей кристаллизации: гипс, сингенит, арканит, сильвин. Поле кристаллизации  $\text{KCl}$ , сингенита и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  значительно меньше, чем гипса, поэтому получение  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в водной среде практически невозможно.

Однако введение в данную систему ряда органических (спирты, кетоны) и азотсодержащих (моно-, ди-, триэтаноламины, мочевины и др.) соединений увеличивает растворимость  $\text{CaSO}_4$ , а  $\text{K}_2\text{SO}_4$  уменьшает, что будет способствовать конверсии  $\text{KCl}$  и  $\text{CaSO}_4$ . В результате возможно получение как сингенита, так и арканита по следующим реакциям:



В работе [3] приведены результаты получения сульфата калия в присутствии триэтаноламина (ТЭА) по реакции (2). Определены оптимальные условия проведения данной реакции: температура – 20 °С, время перемешивания – 3 ч, 160 %-ный избыток  $\text{KCl}$  от стехиометрической нормы и 60 %-ный раствор триэтаноламина. Выход  $\text{K}_2\text{SO}_4$  составляет 90–91 % при содержании его в твердой фазе 92–93 %.

Однако после отделения методом фильтрации твердой фазы, содержащей  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , полученный фильтрат состоит из 40–50 % ТЭА, 5–6 %  $\text{CaCl}_2$ , 3–4 %  $\text{KCl}$  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, т.е. на конверсию новых порций  $\text{KCl}$  и  $\text{CaSO}_4$ . Но присутствие в растворе ТЭА посторонних примесей, в частности хлорида кальция, значительно ухудшает показатели конверсии, что выражается в снижении содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в конечном продукте (до 50–70 %), тогда как этот показатель при использовании ТЭА реактивной квалификации равен 90–92 %. Поэтому необходимо применять по возможности чистый ТЭА или систематически подвергать очистке ТЭА от  $\text{CaCl}_2$ .

Невозможность возвращения полученных растворов в голову процесса связана еще и с тем, что ТЭА, сочетая в себе свойства аминов и спиртов, обладает уникальной способностью вступления в реакции, характерные для обеих групп. Будучи амином, ТЭА обладает умеренными щелочными свойствами и реагирует с кислотными соединениями с образованием солей и омыляющих веществ. Будучи спиртом, ТЭА отличается гигроскопичностью и подвергается этерификации. На основании вышеописанного ТЭА в растворе с хлоридом кальция будет образовывать соединение типа  $2\text{N}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_3 \cdot 3\text{Ca}$ . Это вызывает необратимые изменения состава раствора, снижающие способность ТЭА принимать активное участие при конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса. Поэтому, как уже отмечали ранее, для осуществления данного процесса необходимо применять чистый ТЭА или очищать раствор ТЭА от  $\text{CaCl}_2$ .

В настоящее время нет надежных способов удаления  $\text{CaCl}_2$  из полученного раствора. В работе [3] предлагают регенерировать ТЭА путем отгонки или ректификации до любых концентраций. Так как температура кипения ТЭА составляет 310–340 °С, то выделение его из раствора таким способом является энергетически затратным.

Известен способ разрушения данного комплекса путем введения в раствор углекислого газа [4]. Этот процесс идет по реакции



В нашем случае его использовать нельзя, так как образование соляной кислоты приведет к растворению полезного продукта  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , а также к коррозии аппаратуры.

**Экспериментальная часть.** Нами предложено вместо углекислого газа применить углекислые соли, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Тогда в данном случае процесс идет по реакциям:



в результате чего полученный раствор будет очищен от ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

Данное предположение было проверено, согласно реакциям (4) и (5), используя соли  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  реактивной квалификации. Опыты проводили следующим образом. В раствор хлорида кальция вводили растворы карбонаты натрия или калия при стехиометрической норме по реакциям (4), (5). Конверсию проводили при непрерывном перемешивании в течение 30 мин. По окончании опыта суспензию фильтровали при температуре опыта и твердую фазу сушили

в сушильном шкафу. Исходные и конечные продукты взвешивали и подвергали полному химическому анализу. Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  определяли комплексонометрическим и гравиметрическим методами,  $\text{K}^+$  – пламенно-фотометрическим,  $\text{Ca}^{2+}$  – комплексонометрическим титрованием трилоном Б,  $\text{Cl}^-$  – методом прямого титрования раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Содержание ТЭА в фильтрате определяли по работе [5]. Качество проведения данной реакции оценивали по содержанию  $\text{CaCl}_2$  в жидкой фазе. В данном случае твердая фаза состояла из  $\text{CaCO}_3$  с небольшими примесями  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ .

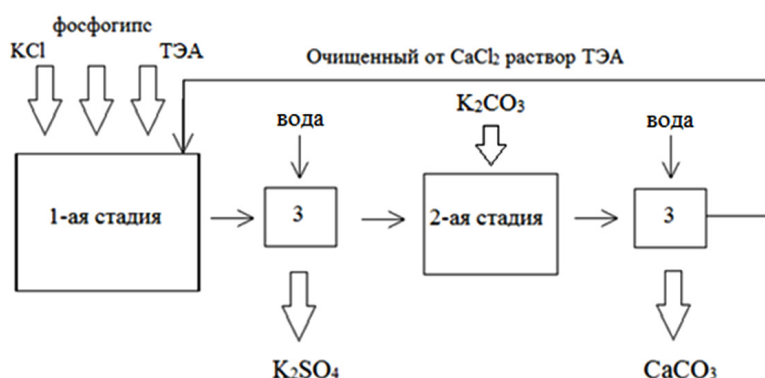
Затем представляло интерес таким же методом осадить хлорид кальция из растворов, полученных при конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса. Предварительно провели конверсию  $\text{KCl}$  и фосфогипса с использованием ТЭА реактивной квалификации. Условия опыта были такие же, как описано в работе [3]. Полученные результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что в данном случае в твердую фазу выпадает осадок, содержащий 91,22 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (табл. 1, № 1). В случае возврата на основную конверсию фильтрата из № 1 без предварительной его очистки от ионов  $\text{Ca}^{2+}$  резко понизилось содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в готовом продукте и составило только 50,23 % (табл. 1, № 2), т. е. по сравнению с № 1 содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  уменьшилось практически в 2 раза. Данные результаты показывают отрицательное действие ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на конверсию  $\text{KCl}$  и фосфогипса, что подтверждает образование комплекса –  $2\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{Ca}$  и отсутствие ТЭА в чистом виде.

Таблица 1. Качественно-количественные показатели конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса

Table 1. Qualitative and quantitative conversion indexes of  $\text{KCl}$  and phosphogypsum

Номер опыта	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
		$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{KCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	
1	Жидкая	2,19	2,05	0,10	5,54	4,17	5,57	0,14	–	60,00
	Твердая	41,58	1,06	52,83	0,58	1,22	–	3,61	91,22	–
2	Исходный р-р	2,19	2,05	0,10	5,54	4,17	5,57	0,14	–	54,45
	Жидкая	2,49	2,18	0,08	6,05	4,74	5,94	0,12	–	–
	Твердая	32,48	7,31	44,60	9,44	19,89	–	24,83	50,23	–

На основании проведенных исследований можно утверждать, что для успешного осуществления конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса, т.е. чтобы произвести возврат раствора ТЭА, необходимо его очистить от ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , что успешно осуществляется добавлением соли  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Тогда данный способ будет состоять из двух стадий: первая – основная конверсия  $\text{KCl}$  и фосфогипса с получением  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , вторая – очистка фильтрата, полученного на первой стадии от ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рисунке.



Технологическая схема регенерации растворов ТЭА: 1 – стадия основной конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса в присутствии ТЭА; 2 – стадия очистки фильтрата полученного на первой стадии от  $\text{CaCl}_2$ ; 3 – фильтры

Technological scheme of regeneration of TEA solutions: 1 – main conversion stage of  $\text{KCl}$  and phosphogypsum in the presence of TEA; 2 – the stage of purification of the filtrate obtained in the first stage from  $\text{CaCl}_2$ ; 3 – filters

С целью подтверждения возможности осаждения карбонатом калия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из фильтратов, полученных при конверсии КСl и фосфогипса, и их возврата на первую стадию данного процесса, нами проведено 5 циклов с использованием оборотных растворов. После осаждения из фильтрата ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на второй стадии процесса полученную пульпу разделяли на жидкую и твердую фазы фильтрованием. Фильтрат (так называемый оборотный раствор) направляли на первую стадию процесса (рисунок). Как видно из приведенных данных (табл. 2), в каждом цикле содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в оборотном растворе было около 0,02 %, а содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в твердой фазе ниже 90 % не наблюдалось. Поэтому возможность применения  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при очистке раствора ТЭА от  $\text{CaCl}_2$  не вызывает сомнений.

Т а б л и ц а 2. Влияние оборотных растворов, очищенных от ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , на качественно-количественные показатели конверсии КСl и фосфогипса

Table 2. Influence of circulating solutions purified from  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the qualitative and quantitative indexes of the conversion of KCl and phosphogypsum

Номер цикла	Номер стадии	Фаза	Ионный состав, мас.%					ТЭА, мас.%	Солевой состав, мас.%				
			$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$		KCl	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{CaCO}_3$
1	1	Исходный р-р	4,01	0,12	4,01	0,04	–	40,80	8,07	0,28	0,05	–	–
		Жидкая	1,98	1,66	4,62	0,14	–	50,62	3,77	4,43	0,19	–	–
		Твердая	42,86	1,07	0,55	53,73	–	–	1,15	–	3,63	94,16	–
	2	Исходный р-р	1,98	1,66	4,62	0,14	–	50,62	3,77	4,43	0,19	–	–
		Жидкая	3,59	0,02	3,25	0,07	–	41,64	6,84	–	0,05	–	–
		Твердая	2,96	34,37	0,75	1,65	52,07	–	1,58	–	2,34	–	84,12
2	1	Исходный р-р	3,59	0,02	3,25	0,07	–	41,64	6,84	–	0,05	–	–
		Жидкая	1,66	1,81	4,63	0,09	–	33,31	3,16	6,63	0,10	–	–
		Твердая	40,97	1,75	0,73	53,54	–	–	1,53	–	5,96	92,66	–
	2	Исходный р-р	1,66	1,81	4,63	0,09	–	33,31	3,16	6,63	0,10	–	–
		Жидкая	4,26	0,02	3,79	0,04	–	37,41	8,13	–	0,05	–	–
		Твердая	1,06	36,35	0,98	0,20	52,79	–	2,01	–	2,86	–	90,90
5	1	Исходный р-р	3,55	0,06	3,22	0,14	–	39,12	6,77	–	0,20	–	–
		Жидкая	2,04	1,76	5,15	0,18	–	53,46	3,89	4,66	0,26	–	–
		Твердая	40,70	1,12	0,45	52,23	–	–	0,91	–	3,78	89,59	–
	2	Исходный р-р	2,04	1,76	5,15	0,18	–	53,46	3,89	4,66	0,26	–	–
		Жидкая	4,02	0,02	3,75	0,10	–	40,24	7,66	–	0,08	–	–
		Твердая	2,04	36,20	0,71	1,63	54,14	–	1,49	–	2,31	–	88,70

В целях снижения расхода  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , используемого при очистке оборотных растворов, были проведены опыты при различных нормах расхода  $\text{K}_2\text{CO}_3$  от стехиометрии по реакции (5). Установлено, что введение его в количестве, соответствующем стехиометрической норме, в растворе практически полностью отсутствует ион  $\text{Ca}^{2+}$  и его концентрация составляет только 0,02 % (табл. 3). Понижение этой нормы до 70 и 50 % от стехиометрии приводит к увеличению содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе до 0,49 и 0,92 % соответственно, а содержание  $\text{CaCO}_3$  в твердой фазе составляло 90,90–92,60 %.

В дальнейшем были проведены исследования по возврату оборотного раствора, содержащего различное количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , на конверсию КСl и фосфогипса. Установлено (табл. 4), что уменьшение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в оборотном растворе повышает содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в готовом продукте. Так, при содержании ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в оборотном растворе, равном 1,89 %, концентрация  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в готовом продукте составляет 50,23 %, тогда как при содержании их 0,92 и 0,49 % этот показатель повышается до 91,68 и 91,01 % соответственно. В результате исследований установлено, что качественно-количественные показатели конверсий КСl и фосфогипса, проведенных в оборотных растворах, содержащих низкие количества (0,92 и 0,49 %) ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , практически такие же, как и при содержании их равном 0,02 %, что соответствует стехиометрической норме расхода компонентов по уравнению (5) (табл. 3). Отсюда следует, что нет необходимости полностью очищать раствор ТЭА от ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Еще один положительный фактор использова-

ния  $K_2CO_3$  для осаждения ионов  $Ca^{2+}$  заключается в том, что  $KCl$ , полученный по реакции (5), переходит в оборотный раствор и будет возвращен на первую стадию конверсии  $KCl$  и фосфогипса, что позволит снизить его первоначальный расход. ТЭА также будет возвращаться с оборотным раствором. Его количество будет только частично обновляться.

Т а б л и ц а 3. Качественно-количественные показатели, полученные при осаждении ионов  $Ca^{2+}$ , на второй стадии технологического процесса при различных нормах расхода  $K_2CO_3$  от стехиометрии по реакции  $CaCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2KCl + \downarrow CaCO_3$

Table 3. Qualitative and quantitative indexes obtained during the deposition of  $Ca^{2+}$  ions in the second stage of the technological process with different stoichiometry consumption rates of  $K_2CO_3$  by reaction  $CaCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2KCl + \downarrow CaCO_3$

№ п/п	Норма $K_2CO_3$ от стех., %	Фаза	Ионный состав, мас.%					Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
			$K^+$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$CO_3^{2-}$	$KCl$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	
1	100	Исходный р-р	1,66	1,81	4,63	0,09	–	3,16	6,63	0,10	–	33,31
		Очищенный р-р	4,26	0,02	3,86	0,04	–	8,13	–	0,05	–	37,41
		Твердая	1,06	36,35	0,96	0,20	54,50	2,01	–	2,86	90,90	–
2	70	Исходный р-р	1,98	1,88	4,89	0,29	–	3,77	4,85	0,42	–	–
		Очищенный р-р	3,28	0,49	3,72	0,18	–	6,25	1,13	0,26	–	34,26
		Твердая	1,72	36,70	0,37	1,22	55,20	0,77	–	–	91,65	–
3	50	Исходный р-р	2,30	2,17	5,80	0,13	–	4,38	5,86	0,18	–	50,55
		Очищенный р-р	3,89	0,92	5,09	0,10	–	7,41	2,44	0,11	–	37,13
		Твердая	1,63	37,8	0,81	1,73	56,08	1,69	–	2,45	92,6	–

Т а б л и ц а 4. Влияние концентрации ионов  $Ca^{2+}$ , содержащихся в растворе ТЭА, на конверсию  $KCl$  и фосфогипса

Table 4. Influence of the concentration of  $Ca^{2+}$  ions contained in the solution of TEA on the conversion of  $KCl$  and phosphogypsum

Номер опыта	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	Исходный р-р	1,91	1,89	0,08	5,95	3,64	4,95	0,10	–	54,45
	Твердая	32,48	7,31	44,6	9,44	19,89	–	24,83	50,23	–
2	Исходный р-р	1,98	1,45	0	4,35	3,77	4,01	–	–	48,70
	Твердая	40,33	2,32	54,09	0,75	1,57	–	7,88	88,03	–
3	Исходный р-р	3,89	0,92	0,10	5,09	7,41	2,44	0,14	–	37,13
	Твердая	41,67	1,23	53,46	0,49	1,03	–	4,19	91,68	–
4	Исходный р-р	3,28	0,88	0,11	4,43	6,25	2,30	0,26	–	36,73
	Твердая	41,79	1,40	53,52	0,85	1,80	–	4,75	91,01	–
5	Исходный р-р	3,28	0,49	0,18	3,72	6,25	1,13	0,26	–	34,26
	Твердая	41,02	1,38	53,27	0,32	0,67	–	4,68	90,63	–

При использовании на второй стадии данного процесса карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ) в качестве осадителя иона  $Ca^{2+}$  из раствора ТЭА по реакции (4) установлено, что этот реагент также полностью осаждает его из раствора. Так, если после первой стадии содержание кальция в фильтрате составило 1,50 % (табл. 5), то после второй стадии эта величина понизилась до 0,05 %. Однако присутствие в этой системе иона  $Na^{2+}$  оказывает отрицательное действие на качество продукта (первая стадия), так как наряду с  $K_2SO_4$  в твердой фазе обнаружен и глазерит  $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ . Следует отметить, что из цикла в цикл происходит накопление  $NaCl$  как в жидкой, так и в твердой фазах. Так, если в первом цикле его содержание в твердой фазе составило 5,40 %, то в третьем – уже 6,79 %, а глазерита – 23,97 и 33,90 % соответственно, что и вызвало понижение содержания  $K_2SO_4$  с 74,98 до 70,30 % соответственно.

Таким образом, на основании полученных данных  $Na_2CO_3$  не может быть использован как осадитель из раствора ТЭА ионов  $Ca^{2+}$ . Для очистки раствора ТЭА от примесей, в частности от  $CaCl_2$ , намного эффективнее в качестве осадителя использовать карбонат калия.

Таблица 5. Качественно-количественные показатели конверсии KCl и CaSO<sub>4</sub>, используя оборотный раствор ТЭА, очищенный от иона Ca<sup>2+</sup> раствором карбоната натрияTable 5. Qualitative and quantitative indexes of the conversion of KCl and CaSO<sub>4</sub>, using TEA working solution purified from Ca<sup>2+</sup> ions with sodium carbonate solution

Номер цикла	Номер стадии	Фаза	Ионный состав, мас.%						Солевой состав, мас.%									Глазеприт, %
			K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ТЭА	KCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	CaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
1	1	Исходный р-р	1,65	2,31	0,08	4,99	0,07	0,13	45,77	3,15	0,23	0,14	0,10	–	5,61	–	–	–
		Фильтрат	1,74	1,30	1,50	6,14	0,09	–	–	3,31	–	4,03	0,14	–	3,30	–	–	–
		Твердая	33,66	4,25	1,34	7,03	43,92	–	–	7,89	–	–	4,58	74,98	5,40	–	6,56	23,97
	2	Исходный р-р	1,74	1,30	1,50	6,14	0,09	–	–	3,31	–	4,03	0,14	–	3,30	–	–	–
		Фильтрат	1,41	2,52	0,05	2,32	0,00	–	36,73	2,68	–	0,14	–	–	6,40	–	–	–
		Твердая	0,21	1,26	36,33	0,53	0,10	55,69	–	0,40	2,39	–	0,14	–	0,55	90,63	–	–
2	1	Исходный р-р	1,41	2,52	0,05	2,32	0,00	–	36,73	2,68	–	0,14	–	–	6,40	–	–	–
		Фильтрат	1,43	1,39	1,44	2,15	0,06	–	–	1,09	–	0,14	–	–	1,77	–	–	–
		Твердая	33,12	4,79	1,81	8,45	40,98	–	–	8,89	–	–	6,20	71,02	6,97	–	8,46	30,91
	2	Исходный р-р	1,43	1,39	1,44	2,15	0,06	–	–	1,09	–	0,14	–	–	1,77	–	–	–
		Фильтрат	1,13	2,51	0,07	5,98	0,08	–	42,85	2,15	–	1,80	–	–	6,38	–	–	–
		Твердая	0,18	1,31	36,99	0,50	0,21	56,68	–	0,34	2,51	–	0,30	–	0,56	92,87	–	–
3	1	Исходный р-р	1,13	2,51	0,07	5,98	0,08	–	42,85	2,15	–	1,80	–	–	6,38	–	–	–
		Фильтрат	1,41	1,19	1,44	5,64	0,03	–	–	2,68	–	3,93	0,04	–	3,03	–	–	–
		Твердая	33,00	5,24	1,09	6,77	44,85	–	–	2,76	–	–	3,69	70,30	5,79	–	9,28	33,90
	2	Исходный р-р	1,41	1,19	1,44	5,64	0,03	–	–	2,68	–	3,93	0,04	–	3,03	–	–	–
		Фильтрат	1,59	1,34	0,03	3,55	0,00	–	45,27	3,02	–	0,07	–	–	3,40	–	–	–
		Твердая	0,36	1,75	33,57	1,31	0,00	51,72	–	0,69	2,56	–	–	–	1,62	83,84	–	–

**Заключение.** В результате исследований установлено, что содержащаяся в растворе триэтаноламина примесь в виде хлорида кальция оказывает отрицательное действие на конверсию фосфогипса и хлорида калия. Показано, что для успешного проведения этого процесса необходимо использовать чистый триэтаноламин или очищенный от ионов кальция.

Установлено, что для осаждения иона кальция необходимо использовать углекислый калий в количестве, соответствующем 50–70 % от стехиометрической нормы по реакции (5). Обратные растворы могут быть возвращены на основную конверсию с минимальными затратами.

#### Список использованных источников

1. Ющенко, И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) / И. С. Ющенко // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий. – 2017. – № 5. – С. 99–102.
2. Букша, Ю. В. Конверсионные способы получения сульфата калия / Ю. В. Букша, Г. В. Осипова, Ю. С. Сафрыгин // Горный журнал. – 2007. – № 8. – С. 83–85.
3. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2017. – № 3. – С. 98–103.
4. Способ производства оксида магния или продуктов его гидратации: пат. 1599304 СССР: МПК CS 248963/CS PV 9911-83/27.12.83/ 3. Мирослав, М. Венделин, Г. Честмир; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт для петрохимии Приевидза. – № 7774229/23-26; заявл. 09.07.86; опубл. 15.10.90, Бюл. № 38.
5. Способ определения триэтаноламина в воде: пат. 1649395 СССР: МПК А1 (19) (11) (5) 4 G 01 N 21/78 / Л. Н. Демущая, 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.

#### References

1. Yushchenko I. S. Characteristics of bulk soil (phosphogypsum). *Geology, geo-ecology and resource potential of the Urals and adjacent territories*, 2017, no. 5, pp. 99–102 (in Russian).
2. Buksha Y. V., Osipova G. V., Safrygin Y. S. Conversion methods for producing potassium sulfate. *Gornyi Zhurnal*, 2007, no. 8, pp. 83–85 (in Russian).
3. Goncharik I. I., Shevchuk V. V., Kudina O. A. (eds.) Preparation of potassium sulfate in a reaction of potassium chloride and calcium sulfate. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no 3, pp. 98–103 (in Russian).
4. Miroslav Z., Vendelin M., Chestmir G. *The method of production of magnesium oxide or products of its hydration*. Institute for petrochemistry, Prievidza, no 159930, 1990 (in Russian).
5. Demutskaya L. N., Onola N. V., Falendysh N. F. *The method for determining triethanolamine in water*. Patent USSR, Institute of colloid chemistry and water chemistry by A. V. Dumansky, no 1649395, 1991 (in Russian).

### Информация об авторах

*Готто Земфира Акифовна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zima.gotto@bk.ru

*Гончарик Инна Иосифовна* – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: igiclpns@rambler.ru

*Шевчук Вячеслав Владимирович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

*Навныко Анна Леонидовна* – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna.navnyko.86@mail.ru

*Осипова Елена Олеговна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osipovaelena@gmail.ru

*Остапенко Юлия Константиновна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yuliya77@mail.ru

### Information about the authors

*Zemfira A. Hotto* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zima.gotto@bk.ru

*Ina I. Hancharyk* – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: igiclpns@rambler.ru

*Viacheslau V. Shevchuk* – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

*Anna L. Navnyko* – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna.navnyko.86@mail.ru

*Elena O. Osipova* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: osipovaelena@gmail.ru

*Yuliya K. Ostapenko* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya77@mail.ru