

БЕЗ СЕКРЕТОВ И “ОТКРЫТИЙ”

Сегодня, пожалуй, сложно встретить больших фантазёров, чем учёные из бывшего СССР. Причина – отсутствие честной конкуренции и назначение в “умные” исключительно “своих” людей. Результат – откровенные провалы и нелепые “открытия”, противоречащие законам естествознания и логике здравого смысла.



Белорусские профессора с выходом товарного SOP, равным 90-92% http://rezonans39.ru/index.php?them=Dayosh_otkrytie_&menu=news&id=1001, и степенью извлечения калия в прекурсоры и конечный продукт 99% оказались не самыми успешными. Вот их коллеги из ВНИИГалургии действительно постарались (патент RU № 2161125), и у них выход SOP составил 99,5-99,7% от теоретически возможной величины. Такое впечатление, что учёные плохо владеют базовыми разделами химии, иначе они смогли бы заметить, что их технологические потери в целом или на отдельных стадиях сопоставимы с ошибкой гравиметрического (весового) анализа, а это один из наиболее точных аналитических методов, основанный на осаждении малорастворимых соединений избытком реагента-осадителя. Однако в нашем случае исходные вещества, прекурсоры и конечный продукт превращения хорошо растворимы

в воде, потому равновесия в солевых системах неустойчивы, а процессы легко обратимы, только учёные этого почему-то не замечают.

Задачу о реальном выходе товарного SOP будем решать, исходя из предположения, что технологические потери ценных компонентов при переработке нивенской карналлито-каинитовой руды минимальны:

$$0,9 \text{ (I)} \times 0,9 \text{ (II)} \times 0,9 \text{ (III)} \times 0,9 \text{ (IV)} = 0,656 \text{ или } 65,6\%$$

Показатель 0,9 (или 90%) это коэффициент извлечения калия и серы в промежуточный (прекурсор) и конечный продукт на каждой технологической стадии – обозначены римскими цифрами I-IV:

I – обогащение сырой руды, отделение галита (флотация);

II – выщелачивание хлорида магния из обогащённого сырья;

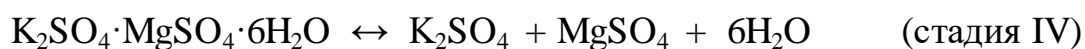
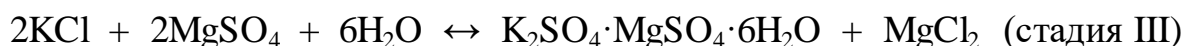
III – синтез шенита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

IV – разложение шенита и получение SOP.

При этом следует отметить, что выход продукта или полупродукта, равный 90%, в химическом производстве считается высоким. Вокруг указанного показателя $65 \pm 5\%$ и вертится сегодня промышленное производство SOP.

Похожая схема получения сульфата калия действует на предприятиях немецкого производителя «K+S». Там, где используются природные рассолы, основному технологическому процессу (стадии I-IV) предшествует садка исходного сырья в солнечных выпарных прудах.

Получение сульфата калия галургическими методами (стадии III-IV) основано на различной растворимости солей в системе $\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. При этом для обеспечения максимальной эффективности процесса его осуществляют постадийно с получением на первой стадии промежуточного продукта – шенита, который затем конвертируют в сульфат калия:



Практика действующих предприятий, включая мировые калийные гиганты, такова, что потери калия при флотационном обогащении сильвинитовых руд (стадия I) составляют до 13-15%. Более того, в ТЭО новых калийных проектов

заложен коэффициент извлечения калия в товарный продукт (хлорид калия, МОР), равный 85%. Это гарантированный показатель. Чтобы извлекать больше, необходимо либо увеличить производственные затраты, либо предложить принципиально иной процесс обогащения. Но пока весь мир пользуется тем, что когда-то было создано немецким производителем калийных удобрений – лучших вариантов до сих пор не нашли. При этом выход 83-85% товарного МОР касается бинарной солевой системы NaCl-KCl, т.е. сильвинита. Руды сложного состава обогащать труднее и дороже. Там суммарные потери ценных компонентов (калия и сульфатов) могут достигать 18-20%. Конечно, можно говорить о потерях калия 5% и даже 3% при флотации, только сказанное относится к химическому стакану и лабораторным условиям, когда поддерживать заданные параметры и обеспечивать гомогенность (однородность) солевой суспензии не составляет особого труда. Потому указанный коэффициент извлечения калия 0,9 (или 90%) при флотации в реальных условиях при разумных затратах можно считать подарком. Более того, патент на такое изобретение у учёных-передовиков с радостью купят мировые калийные гиганты.

Удаление хлорида магния из карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (стадия II) основано на большей растворимости хлорида магния и его избирательном выщелачивании из твёрдой фазы при недостатке растворителя. Учитывая состав нивенского сырья (эквимольная смесь $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), для снижения потерь и энергетических затрат извлечение хлорида магния лучше проводить методом холодного растворения. В соответствии с диаграммой состояния солевой системы $KCl - MgCl_2 - H_2O$, за один технологический цикл холодного выщелачивания в полезный продукт (МОР) можно извлечь около 56% калия. В промышленных условиях извлекают 50-52%. Так получают калийное удобрение на предприятиях компании ICL в Израиле. Вторая половина хлористого калия возвращается в Мёртвое море. Конечно, рассол первого цикла выщелачивания можно использовать в качестве растворителя в последовательной цепи кристаллизаторов вплоть до его насыщения хлоридом

магния и добиться извлечения в полезный продукт 80% калия из карналлита, но на практике этого не делают – неэффективно и слишком дорого. Тем не менее, оставим показатель извлечения калия из карналлитовой составляющей нивенского сырья равным 80%, чтобы добиться итогового значения 0,9 на стадии II. Это допущение предполагает, что каинит из солевой смеси не претерпевает никаких изменений. Разумеется, ничего подобного на практике не будет. Согласно немецким источникам, отработанные рассолы выщелачивания содержат около 280-290 г/л $MgCl_2$ и 80 г/л $MgSO_4$. Для того чтобы вернуть в основной процесс сульфаты, потерянные со щелоками, и сохранить заданное исходное отношение $K:SO_4 = 2:1$, рассолы необходимо перерабатывать, что требует значительных затрат энергии.

Как следует из имеющихся литературных данных, максимальный выход шенита из эквимольной смеси $KCl:MgSO_4 = 1:1$ за один рабочий цикл (стадия III) составляет 67-70%. Дальнейшее увеличение указанного параметра обеспечивает использование оборотных щелоков, что позволяет извлекать из обогащенного сырья в прекурсор до 87% калия. Увеличение концентрации хлорида магния в оборотных рассолах ограничивает возможности их повторного использования. В противном случае это сказывается на качестве готовой продукции. Тем не менее, оставим нивенским калийщикам показатель 90%.

В соответствии с диаграммой состояния системы $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$, в оптимальных условиях максимальная степень извлечения калия из шенита в SOP за один технологический цикл не превышает 46-48%, на практике около 40%. За счёт повторного использования шенитовых щелоков степень извлечения калия из шенита в SOP возрастает до 77-80%. Безусловно, существуют приёмы, позволяющие извлекать из шенита в товарный продукт до 90-95% калия, однако такие приёмы сложны, требуют значительных затрат энергии и хороши в лабораторных условиях.

Необходимо упомянуть еще одно важное обстоятельство. При переработке калийного сырья в SOP по описанной выше технологии содержание сульфата

магния в отработанных щелоках заметно превышает содержание хлорида калия, что связано с потерями сульфатов на стадиях II и IV и ограниченной возможностью их возврата в технологический процесс. Однако у германского производителя в исходной руде достаточно кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$), чем не может похвастаться “голландец”.

Расчёты показывают, что общий дефицит водорастворимых сульфатов относительно калия в нивенском сырье даже при том, что на переработку будет направлена эквимольная (1:1) смесь карналлита и каинита, означает снижение выхода товарного SOP с немецких 60% до нивенских 45%. Возникает закономерный вопрос, каким образом инвестор собирается закрывать указанную сырьевую брешь. Построит печь для прокаливания полигалита? Конечно, если “впервыевмире” да с дотациями из карманов российских налогоплательщиков...

Немецкий производитель SOP в результате внесения значительных изменений в технологию обогащения калийно-магниевых руд и частичной переработки жидких отходов производства добился значительного сокращения объёма стоков. В январе 2018 года на калийной фабрике в городке Хатторф (Верра) введена в действие новая кристаллизационная установка, которая позволит извлекать из отработанных щелоков дополнительно 260 тысяч т полезных продуктов (хлорид калия и сульфат магния) и сократить ежегодный объём стоков до 5,5 млн кубометров. Однако 560 тысяч тонн ценных компонентов по-прежнему останутся жидкими отходами калийного производства, и это без учёта потерь при обогащении руды флотацией и электросепарацией.

Очевидно, что даже максимальные уступки и допущения не позволяют согласиться с тем, что в Нивенском случится чудо и не слишком радужная перспектива из 65% превратится в 92% или хотя бы 85%. Немцы, перерабатывающие сильвит и кизерит в SOP, на выходе теряют до 40% калия, потери сульфатов еще выше. Предприятия, работающие на природных рассолах, добиваются 70-75%-ого выхода калия в товарный продукт за счёт использования солнечных выпарных бассейнов. Значительная экономия энергии (2/3) оправ-

дывает глубокую переработку отработанных щелоков и делает её вполне эффективной, но избежать потерь всё равно невозможно.

А патенты бывают разные, как и их авторы. Одни безудержно фантазируют, другие признают законы естествознания и смотрят на вещи трезво. Тут многое зависит от влияния откровенных глупостей “первопроходцев” на их карьерное благополучие. В некоторых “научных” моделях предпочтение отдают как раз незнайкам – с ними проще “активировать” и “осваивать”.

И в заключение в качестве примера – патент WO2016180692 A1. Его заявитель и владелец Yara Dallol BV, «дочка» норвежской компании Yara, крупнейшего производителя азотных и сложный удобрений в Европе. Компания владеет лицензионным участком в пустыне Данакиль (Эфиопия). Хотя калийный проект Yara Dallol пока приостановлен, отработка технологии получения SOP не прекращается. Добычу сырья планируют вести методом подземного выщелачивания каинита. Для упаривания рассолов будут использоваться солнечные пруды. По предварительным данным осаждённое сырьё будет иметь следующий состав, в %: каинит - 57; галит - 18; сульфат магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) - 22; бишофит - 6. В пересчёте на безводные соли это соответствует содержанию KCl - 17,1%, $MgSO_4$ - 38,2%, $MgCl_2$ - 2,8% и мольному отношению $KCl:MgSO_4:MgCl_2 = 2,0 : 2,76 : 0,25$. Избыток сульфатов в сырье относительно стехиометрии K_2SO_4 составляет 176% при довольно низком начальном содержании хлорида магния.

При флотационном обогащении сырья (отделение галита) в лабораторных условиях потери калия, согласно указанному патенту, составляют 10%, а итоговый выход товарного SOP с содержанием K_2O 50% и хлора менее 1% – 48%. И это несмотря на значительный избыток сульфатов в исходном сырье! При этом авторы разработки отмечают, что оптимизация технологической схемы позволит извлекать до 60% калия из сырья в кондиционный продукт. Надо полагать, что еще 10-15% добавит частичная переработка жидких отходов в выпарных прудах и получится как раз то, что имеют другие производители SOP, использующие в качестве сырья природные рассолы.

Когда речь идёт о производстве сульфата калия по технологии галургии, наполеоновские планы учёных и инвесторов корректирует объективная реальность. Именно об этом без претензий на «впервые в мире» пишут авторы патента US20140072507. Разработка касается технологии переработки полигалита ($K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$). Кратко мысль авторов можно выразить так. Известные способы переработки полигалита требуют значительных затрат энергии, что ограничивает технические возможности производства. Можно извлечь 86% калия в SOP, однако чистота полученного продукта окажется неудовлетворительной. Можно получать чистый продукт с выходом 74% при довольно высоких, но разумных затратах. Можно добиться выхода K_2SO_4 более 95%, однако затраты при этом будут соответствующие.

В свете сказанного становится очевидной причина практически нулевой публикационной активности разработчиков “безотходной” SOP-технологии “впервые в мире” – рецензируемые журналы к фантазиям относятся строго, а не рецензируемые... зачем оставлять в истории такие вещдоки?

P.S. Мне показалось лишним давать подробные ссылки на источники информации, поскольку на спонсорских условиях я и так продолжаю оказывать неоценимую помощь разработчикам нивенского “впервые в мире”.

Автор: Наталья Шульга.