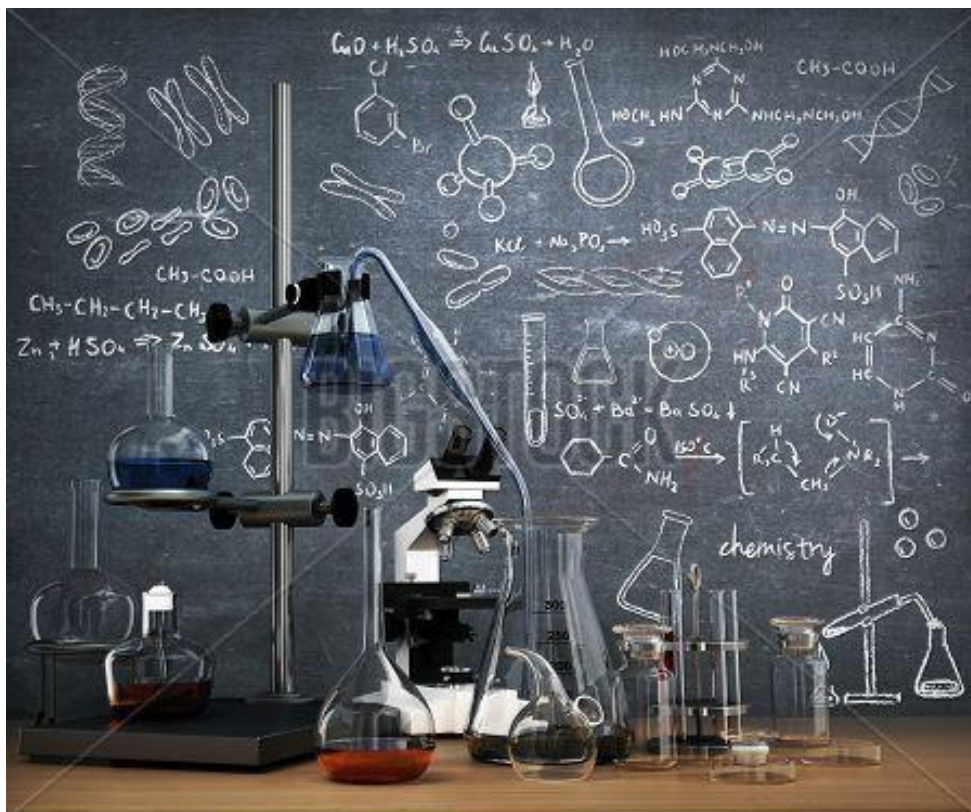


ХИМИКИ И ТЕХНОЛОГИ

Химики это те, кто на самом деле понимает мир – Лайнус Полинг.

Лайнус Полинг – американский химик, сын немецкого эмигранта, известный своим определением химической связи и теорией резонанса, открытием основных элементов вторичной структуры белка и первой идентификацией молекулярного заболевания, лауреат Нобелевской премии по химии 1954 года.



www.bigstock.com · 89882204

Эта статья не входила в мои планы. Не хотелось тратить время и силы на очередную попытку пробить брешь в железобетонной стене непонимания того, что кажется очевидным и логичным. Но порой иного выхода не остаётся.

Едва ли стоит доказывать, что химик и технолог это разные профессии. Кто-то может быть прекрасным технологом, а кто-то химиком от бога, но это не значит, что участники тандема могут полноценно заменять друг друга – в основу их подготовки изначально положена разная теоретическая и практическая база. К тому же не стоит путать наши постсоветские вузы и НИИ с их западными аналогами, где за похожей вывеской скрывается иная сущность,

где действуют совершенно иные критерии оценки деловых качеств работников, эффективности научных исследований и образовательного процесса. Конечно, и в наших условиях при наличии соответствующих способностей и благоприятном стечении обстоятельств упорным трудом можно добиться заметных успехов в смежных областях знаний. Однако если смотреть правде в глаза, в реальной жизни такое встречается крайне редко. Разумеется, речь идёт о собственных успехах, а не о номенклатурном праве присваивать себе чужие.

Проблемы местечковой химии начинаются в тот момент, когда технологи начинают подминать под себя химиков, чтобы заставить последних видеть мир так, как первые себе его представляют. Поскольку “руководители” обладают неограниченным ресурсом во всех отношениях, исчезает последний оплот сопротивления для проталкивания абсурдных идей под лозунгом “пионерских”. Да и сопротивляться подобным идеям у нас весьма опасно – можно стать “тунеядцем”. В итоге повторяем старые ошибки и делаем новые. Впрочем, совсем недавно меня пытались убедить в том, что белорусские технологи самостоятельно осваивают сложнейшие разделы неорганической и физической химии. На деле – не более чем пыль в глаза!

Серия научных статей, вышедших в 2012 году в ЖПХ и касающихся грубых методических ошибок действующего стандарта определения реакционной способности фосфатного сырья (ГОСТ 20851.2-75), так и осталась незамеченной белорусскими учёными. От понравившейся примитивной идеи “активировать” фосфатное сырьё путём его разбавления посторонними веществами они не отказались, и новая серия “научных” статей [1-4] увидела свет. Материалы находятся в открытом доступе, так что ознакомиться с ними не составит большого труда.

Упомянутые выше статьи, разумеется, не прошли независимую анонимную экспертизу, тем не менее, они опубликованы в печатных изданиях, пусть даже не рецензируемых. Потому авторы рассматривают сей факт как весомый аргумент в свою пользу. Некоторые из них даже позволяют себе насмехаться

над “лаборанткой”, вынужденной в силу обстоятельств размещать результаты своей работы на общественном сайте.

Проанализируем статьи [1-4] и сделаем очередную работу над ошибками, чтобы показать разницу между технологами и химиками, которых некоторые технологи с удовольствием называют “лаборантами”.

В научных публикациях принято подробно описывать методику выполнения измерений или давать ссылку на соответствующий документ. Ничего подобного в случае [1-4] не найти. Независимый эксперт рецензируемого журнала тут же отправил бы такие опусы на доработку, требуя внести необходимые уточнения. Хотя для тех, кто в теме, секрета нет. Новые “пионерские” результаты примерно тридцатилетней (!) давности позволяют понять, что речь идёт всё о том же ГОСТ 20851.2-75, благодаря которому учёные-технологи не первое десятилетие “активируют” фосфориты методом их разбавления нейтральными веществами (песок тоже сойдёт), не обременяя себя лишней головной болью: разбавил – перемешал – измерял и снова по кругу. Проходят годы, меняются названия учреждений и авторские коллективы, но желания задать вопрос, **как такое возможно**, ни у кого не возникает.

В работе [1] состав смесей (левая колонка таблиц 1 и 2) представлен таким образом, что читатель никогда не догадается, что речь идёт о мольном соотношении фторапатит:добавка. Мольном, а не весовом! Иначе результаты лимоннокислой экстракции в обоих случаях были бы практически одинаковыми. Но благодаря большей молярной массе сульфата аммония в сравнении с хлоридом калия (132 против 74,5) первая добавка обеспечивает большее разбавление фосфорита посторонним веществом с соответствующими последствиями.

Обращает на себя внимание взаимосвязь между фактором разбавления и изменившейся “активностью” фосфатного сырья: чем ниже содержание фосфора в испытуемой смеси, тем выше **относительный** показатель его экстракции для каждой из фракций (таблица 2). Однако если воспользоваться данными строк третьей и пятой колонок и перейти к **массе** извлеченного в рас-

твор фосфора, то от успешной “активации” ничего не останется, особенно если учесть довольно значительную ошибку таких опытов.

Что касается кислотности фосфата аммония и хлорида калия, то говорить об этом можно только в случае, когда речь идёт о реальных почвенных условиях, а не химическом стакане. При этом источником кислоты (свободных ионов H^+) является почвенный поглощающий комплекс, природный **ионообменник**, с которым контактируют и обмениваются катионами сульфат аммония и хлорид калия.

Разумеется, в списке литературных источников вы не найдёте ни одной ссылки на статьи “лаборантки” за 2012 год, хотя все авторы работы [1] – сотрудники отдела минеральных удобрений ИОНХ, включая двух докторов и двух кандидатов химических наук. А ведь и сам отдел, и Институт наверняка отчитались перед Президиумом НАН упомянутыми работами как научными достижениями. Избирательная целесообразность?

В статье [2] похожие казусы. Никаких методических ссылок и описаний. Куцый литературный список. Ничего не читаем, не думаем, не задаём неудобных вопросов даже самим себе. Итог – “активация” одного из самых устойчивых природных соединений путём его разбавления индифферентными веществами. Корреляция между меняющимся составом смеси и коэффициентом извлечения фосфора подтверждает сказанное (таблица 1). И ни малейшей попытки авторов задуматься о природе химических превращений, обеспечивших примитивное “чудо”. Два доктора наук и два кандидата наук среди авторов статьи [2]. Это – наука?

Работа [3] не выпадает из общего потока. Слегка изменился состав авторского коллектива, расширился список литературных ссылок, сформулированы цели и задачи. Более того, авторы указали ТУ (аналог ГОСТ) объекта исследований, без чего вполне можно было обойтись. Однако опять ни слова о методике выполнения измерений, хотя явно использовался упомянутый выше ГОСТ 20851.2-75, и ни одного намёка на критические статьи иного содержания. Результаты авторов [3], по сути, не отличаются от «накатанного стандар-

та». По мере разбавления фосфатного сырья добавками индифферентных веществ растёт **относительный** показатель его химической активности. И хотя отдельные цифры порой выпадают из общего потока (таблица 4), причиной таких отклонений могут быть случайные и методические ошибки. Поскольку речь идёт о вузе, нельзя исключить, что практическая работа выполнялась разными экспериментаторами. Отсюда – возможные отклонения в условиях проведения экстракции, например, некоторые различия в температуре растворов, условиях перемешивания фосфатной пульпы, плотности фильтров (эффект «проскока»), которые использовались при разделении жидкой и твёрдой фаз, и т.д.

В действительности так называемые “активирующие” добавки играют роль нейтральных разбавителей. При использовании ГОСТ 20851.2-75 “активация” фосфорита, наблюдаемая при его разбавлении, это школьная математика – свойство дроби с фиксированным числителем (возможности экстрагента) и переменным знаменателем (содержание фосфора в навеске), а не изменение химической природы фосфатного вещества под действием хлорида калия или песка [5]. Ни одна из добавок [1-3] поставщиком активных ионов водорода не является, свойствами комплексообразователя не обладает и потому не может быть реагентом, способным разлагать фторапатит или влиять на его реакционную способность. К сожалению, авторы работ [1-3] не ставят перед собой задачу выяснить, каким образом хлорид калия, сульфат аммония или мочевины меняют растворимость – **термодинамическую константу** – одного из самых трудно растворимых химических соединений в природе.

Кроме всего прочего, устойчивость добавок при механической активации, а также их индифферентности к экстрагенту нужно доказывать, прежде чем делать какие-то выводы. С хлоридом калия всё просто – устойчив. Но мочевины, например, в растворе лимонной кислоты может подвергаться гидролизу и образовывать аддукт – цитрат мочевины. Указанные побочные процессы требуют расхода кислоты, что может сказаться на способности кислого экстрагента извлекать фосфор из твёрдого вещества. И даже если указанные

факторы не существенны из-за ограниченного времени экстракции, это нужно подтверждать экспериментально – в химии мелочей нет! Что касается совместной механической активации фосфатного сырья с сульфатом аммония [3], то последний при интенсивной механической нагрузке способен разлагаться с выделением аммиака, что приводит к увеличению массового отношения фосфорит:добавка. В итоге показатель экстракции фосфора из механически активированной смеси может оказаться ниже, чем у исходной, что и наблюдают авторы [3] при высоком содержании такой добавки (таблица 4).

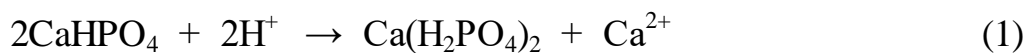
К сожалению, учёные лишь описывают наблюдаемые явления [1-3], не обременяя себя лишними вопросами и поиском ответов на них. К слову, у авторского коллектива [1] при всей нелепости “теоретической” базы, фактор разбавления фосфорита нейтральными веществами всегда (речь не об одной статье) хорошо коррелирует с показателем экстракции – практический опыт сказывается.

ГОСТ 20851.2-75, с которым учёным так сложно расстаться и признать правоту “лаборантки”, может стать источником недоразумений при анализе фосфатного сырья, частично разложенного кислотой. Однако исследователи продолжают пользоваться всё тем же проблемным нормативом, старательно избегая ссылок на него [4]. Новые ошибки – отдельная тема. С них и начнём.

На стр. 113 работы [4] представлены уравнения химических процессов, которые, с точки зрения авторов, протекают между кислотой и фосфатной компонентой сырья. Две записи – фантазия.

При действии кислоты на фторапатит гидрофосфат кальция CaHPO_4 не образуется, даже если кислота слабая вроде лимонной или муравьиной, а в статье речь вообще идёт о сильных кислотах – азотной и соляной. Первичный продукт такого химического превращения даже при ограниченном расходе кислоты – дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Гидрофосфат кальция CaHPO_4 является вторичным продуктом и образуется при нарушении температурного режима сушки дигидрофосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ вследствие его термического распада. Это классика!

Началу разложения CaHPO_4 кислотой отвечает показатель $\text{pH} \sim 5$, процесс протекает по схеме:



Верхним пределом разложения природного фосфатного сырья (фосфориты, апатиты) можно считать $\text{pH} \sim 3$, когда появляются следовые количества фосфора в растворе. Процесс протекает в соответствии с уравнениями:



Очевидно, что при $\text{pH} < 3$ гидрофосфат кальция CaHPO_4 существовать не может, учитывая верхний порог $\text{pH} \sim 5$ начала его разложения. И хотя велик соблазн последовательно пришить к аниону PO_4^{3-} сначала один ион H^+ , а потом второй, природа поступает так, как считает нужным. Достаточно в мягких условиях ($40\text{-}50^\circ\text{C}$) высушить фосфатную пульпу и снять ИК-спектр полученного продукта, чтобы убедиться в том, что характеристические полосы поглощения группы HPO_4^- в спектре отсутствуют. Впрочем, приведенные в статье рентгенограммы Н-активированного сырья говорят сами за себя. Дополнительно можно сделать количественный фазовый анализ, чтобы окончательно развеять сомнения.

Из статьи [4] сложно понять, какой смысл имеет термин «количество кислоты по соотношению» – подпись к рисунку 1. Что имеют в виду авторы, весовое соотношение реагирующих компонентов в пересчёте на сухое вещество или нечто иное? К сожалению, в тексте отсутствуют какие-либо пояснения к термину «соотношение». Читатели должны или сами догадаться или ознакомиться с работой [1], чтобы понять, что речь, скорее всего, идёт о стехиометрии разложения фосфатного сырья.

Обращают на себя внимание данные таблицы 2 [4]. Содержание P_2O_5 и CaO , равное, соответственно, 18,9% и 29,4% позволяет сделать вывод, что сырьё содержит ~44,7% собственно фосфатного вещества в пересчёте на фторапатит и ~9,5% карбонатных примесей, преимущественно кальцита, что эквивалентно мольному отношению $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{CaCO}_3 \sim 1:1$. Не остаётся сомне-

ний, что при Н-активации такого сырья кислотами преимущественно будет разлагаться менее стабильный карбонат, что и наблюдается [4]. Активация в таком случае сводится, прежде всего, к распаду основной массы карбонатных примесей. Фторапатит остаётся вторым в очереди.

При указанном в [4] соотношении фосфора и карбонатов для полного разложения фосфатной компоненты минимальный расход кислоты (стехиометрия) должен приближаться к соотношению $H^+ : PO_4^{3-} \sim 2,67:1,0$.

Обычно посторонние примеси при обогащении фосфоритов и апатитов (песок, карбонаты и т.д.) отделяют флотацией. Другое дело, что при глубоком вращении микрокристаллов карбонатной примеси в решетку фторапатита флотация бессильна. Такие руды отправляют в отвал. Их активация кислотами неэффективна, поскольку конечный продукт содержит слишком много водорастворимого кальция, а рынок в таком удобрении не нуждается.

Вернемся к данным, представленным на рисунке 1 работы [4]. По горизонтальной оси отложено **соотношение** (доля от стехиометрии разложения) между реагирующими компонентами, по вертикальной – **относительная** величина извлечения того или иного элемента в раствор. Учёные снова пытаются сравнивать половину яблока с половиной арбуза?!

«Соотношение» 0,8 (рисунок 1а) означает разбавление исходного фосфатного сырья как минимум в полтора раза с соответствующим уменьшением концентрации фосфора – кислая добавка “переформатируется”, но никуда не исчезает. Потому показатели экстракции, отложенные по вертикальной оси, должны быть скорректированы в соответствии с содержанием фосфора в конечном продукте. Коэффициент извлечения фосфора лимонной кислотой, равный 76,31% для «соотношения» 0,8, соответственно, должен быть уменьшен в ~1,5 раза, чтобы свойства сырья, исходного и активированного, можно было измерять одним “аршином”. И тогда станет очевидно, что при грамотном анализе экспериментального материала авторы [4] согласятся с “лаборанткой” [5, 6]. Сказанное касается и азотной кислоты (рисунок 1б), тем более что её молярная масса больше соляной (63 против 36,5), при том, что обе

кислоты одноосновные. Однако сравнивать их активность в отношении фосфорита при такой разнице в концентрациях (55,7% – азотная и 21,8% – соляная) неверно хотя бы потому, что речь идёт о разном жидко-твёрдом отношении при кислотной активации, разной степени диссоциации кислот и концентрации свободных ионов водорода в растворе и разном диффузионном режиме в фосфатной пульпе.

Обращает на себя внимание то, как в статье [4] представлены данные агрохимических испытаний (таблица 1). Не в центнерах с гектара – в процентах! Снова относительные величины? Зачем, если так не принято в агрохимии? Затем, что базовая урожайность на самом деле наверняка была низкой, и внимательный читатель, если написать правду, догадается, что “новым” данным, скорее всего, несколько десятков лет и используют их уже не в первый раз.

Что касается стиля изложения экспериментального материала [4], то он весьма громоздкий: перечисление цифр и несущественных деталей, хотя всё это можно было выразить кратко и лаконично. А главного нет. В целом складывается впечатление, что авторы работ [1, 4] свои “новые научные” результаты таскают из старых отчётов отдела минеральных удобрений по договорным работам. Статьи написаны явно для галочки.

Жаль, конечно, что в белорусской “научной модели” технологи вытеснили грамотных химиков на обочину, при том, что удобно-упрощенный взгляд на мир веществ и их превращений это не наука, а всего лишь способ “активации” чужих денег. И многие грамотные химики смирились, чтобы не вылететь за ворота “науки” в продавцы или дворники. Разумеется, с такими “трудами” дорога в серьёзные научные журналы закрыта. Зато всегда к услугам – местечковые «вестники» и «сборники». И эту неприятную данность наши начальники сознательно строили сами, договорившись назначать в “умные” только “своих” людей и оставив грамотным “лаборантам” единственное право – сидеть тихо, работать молча, желательно безымянно и задаром.

Технолог это не диплом, а образ мышления. Химики те, кто понимает мир.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] – Фосфоритная мука: способы её получения и применения / Ф.Ф. Можейко; И.И. Гончарик; З.А. Готто; Т.Н. Поткина; В.В. Шевчук // Труды БГТУ. 2014. №3. С. 84-88.
- [2] – Исследование влияния минеральных солей на активацию фосфоритов Каратау / О. И. Ларионова [и др.] // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной научно-технической конференции, 18-20 ноября 2015 г. / Белорусский государственный технологический университет; [редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.)]. - Минск: БГТУ, 2015. С. 187-190.
- [3] – Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А.Ф.Минаковский; В.И. Шатило; О.И. Ларионова и др. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 8. С. 43-49.
- [4] – Активация фосфоритной муки путём частичного разложения минеральными кислотами / З.А. Готто; В.В. Шевчук Т.Н.; Ф.Ф. Можейко; Л.К. Островский // Весці НАН Беларусі, сер. хім. навук. 2014. № 3. С. 110-116.
- [5] – http://rezonans39.ru/index.php?them=REACTIVITY_OF_PHOSPATE_ROCKS_kak_oboiti_grabli&menu=news&id=852.
- [6] – http://rezonans39.ru/index.php?them=Novyj_material_v_razdele_Stati&menu=news&id=705.

Р.С. Можно не сомневаться, что в местечковой “научной модели” Нобелевского лауреата Л.Полинга ждала бы участь “лаборанта”. Во-первых, основные результаты его работы не имеют никакого отношения к производству минеральных удобрений или привесам крупного рогатого скота – теоретик, если коротко, а не практик. Во-вторых, несмотря на отсутствие сиюминутного экономического эффекта, “руководителям” и самим нужны шикарные теоретические работы: к большим деньгам неплохо иметь славу гениев, а “лаборантам” достаточно обязанности работать.

Потому появление «Полингов» в подобных “моделях” исключено.

Автор: Наталья Шульга