

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»
Березниковский филиал
(БФ ПНИПУ)
Тельмана ул., 7, г. Березники Пермского края, 618404
тел./факс (3424) 26-90-32, тел. (3424) 26-87-44, 26-82-93
e-mail: sekret@bf.pstu.ru, www.bf.pstu.ru
ОКПО 35217575, ОГРН 1025900513924
ИНН/КПП 5902291029/591102001

Председателю Экспертного
совета по химической
промышленности при
Федеральной
антимонопольной службе,
заместителю руководителя
ФАС России
Цыганову А.Г.

28.03.2016 г. № 23.1-58/58
На № _____ от _____

Об экспертном заключении

Уважаемый Андрей Геннадьевич!

В ответ на приглашение ФАС России размещенное на официальном сайте ФАС России к обсуждению проекта Маркетинговой политики ПАО «Уралкалий» по обеспечению недискриминационного доступа к приобретению карналлита обогащенного на внутреннем рынке Российской Федерации направляю Вам экспертное заключение о подобию процессов переработки обогащенного карналлита на ОАО «СМЗ» и ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА»

Приложение: Экспертное заключение на 10 л. в 1 экз.

Директор филиала



О.К.Косвинцев

Экспертное заключение о способах использования карналлита обогащенного в производственных процессах ОАО «СМЗ» и ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА».

Введение

На сайте Федеральной антимонопольной службы (ФАС России) 04.03.2016 было опубликовано приглашение ознакомиться с проектом маркетинговой политики ПАО «Уралкалий» по обеспечению недискриминационного доступа к приобретению карналлита обогащенного на внутреннем рынке Российской Федерации. После этого в адрес Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета поступило обращение эксперта RBB Economics В. Пружанского с предложением принять участие в общественном обсуждении проекта этого документа и высказать экспертное мнение о подобии процессов переработки обогащенного карналлита на ОАО «СМЗ» и ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА». Осознавая важность сбалансированного развития комплекса химико-металлургических производств Верхнекамья, БФ ПНИПУ посчитал необходимым высказать своё мнение по данному вопросу.

Экспертное заключение подготовлено коллективом преподавателей кафедры Химическая технология и экология под руководством директора филиала, доцента этой кафедры, к.т.н., Почетного работника высшего профессионального образования Косвинцева Олега Константиновича. В составе коллектива авторов специалисты в области химико-технологических и металлургических производств Верхнекамья, имеющих многолетний опыт решения производственных проблем по заявкам этих предприятий.

Общие сведения

Карналлит обогащенный – кристаллический продукт с розоватым или сероватым оттенком, не горюч, пожаро- и взрывобезопасен. Химическая формула: $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Химический состав: $MgCl_2$ не менее 31,5%, KCl 24,3±1,0%, $NaCl$ 6,5±1,5%, $CaSO_4$ не более 0,05%, $H_2O_{гигр}$ не более 3,0%.

Процесс обогащения природного карналлита основан на различной растворимости составляющих его компонентов и реализован, в частности на карналлитовой обогатительной фабрике ПАО «Уралкалий». Природный карналлит, равно как и обогащенный карналлит, является источником двух, составляющих его, компонентов - KCl и $MgCl_2$. Главными потребителями соединений магния являются металлургическая и строительная промышленности, а также производство огнеупоров.

В мировой практике известны технологии получения из карналлита хлорида калия (используемого как удобрение) и растворов хлорида магния. Последний рассматривается как основной источник для получения соединений магния. В России технология разложения природного карналлита на хлорид калия и хлормagneиевые растворы не нашла широкого применения. Обогащенный карналлит, в основном, используется в качестве сырья для производства металлического магния и, образующихся при этом, хлора и хлорида калия в виде отработанного электролита.

Основными потребителями карналлита обогащенного, производимого ПАО «Уралкалий», являются ОАО «СМЗ» (далее СМЗ) и филиал АВИСМА ПАО «Корпорация «ВСМПО - АВИСМА» (далее АВИСМА), использующие его как сырьевой источник магния и хлора в качестве основного компонента электролитов. При этом организация технологического процесса на этих предприятиях имеет как общие черты, так и индивидуальные особенности, связанные с различиями в производимой продукции.

На СМЗ технология производства предполагает получение товарного магния из обогащенного карналлита методом электролиза, а образующийся при этом хлор используют для хлорирования лопаритового концентрата с последующим получением солей редкоземельных элементов (РЗЭ). Оставшуюся после хлорирования лопаритового концентрата избыточную часть хлора СМЗ реализует в сжиженном виде и в виде раствора хлорида кальция, получаемого на газоочистке.

На АВИСМА основной целью производства является получение титановой губки. Поэтому магний, производимый электролизом из обогащенного карналлита, в меньшей степени используется в качестве товарного продукта, а направляется на восстановление титана. Образующийся при электролизе хлор направляется в технологию получения титана для хлорирования ильменитового концентрата. Кроме того, на АВИСМА небольшое количество карналлита используется для восполнения потерь оборотного магния в технологии получения титана.

Таким образом, на обоих предприятиях в процессе переработки карналлита обогащенного используются однотипный процесс электролитического получения магния из расплавов, целью которого является получение магния-сырца и хлора.

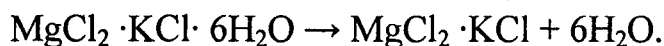
Производство магния-сырца.

На обоих названных предприятиях обогащенный карналлит в первую очередь используется для получения магния. Процесс электролитического получения магния из карналлитового сырья состоит из следующих трех стадий:

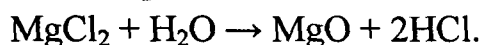
1. Обезвоживание обогащенного карналлита в печах кипящего слоя (1 этап) и в хлораторах (2 этап);
2. Электролиз;
3. Рафинирование.

Обезвоживание карналлита

Первый этап обезвоживания обогащенного карналлита проводится в печах кипящего слоя или барабанных печах и заключается в удалении молекул воды из шестиводного кристаллогидрата:



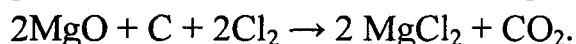
Побочной реакцией, протекающей в этот момент, является реакция гидролиза хлорида магния:



После печей обезвоженный карналлит имеет следующий состав:

MgCl_2 48%, KCl 36-40%, NaCl 7-10%, H_2O 2,5-5%, MgO 1,2-2%.

Получение безводного карналлита заканчивают в хлораторах. Помимо удаления оставшейся влаги, хлораторы предназначены для снижения потерь магния с MgO . Для этого в расплав обезвоженного карналлита подают нефтяной кокс и хлор из электролизного производства. Упрощенно реакцию хлорирования оксида магния можно представить в виде:



При этом хлор подается в избытке и поэтому в значительной степени непрореагировавший хлор попадает в отходящие газы сушки. Концентрация MgO в результате хлорирования снижается до 0,6 - 0,8%. Полное хлорирование оксида магния считается нецелесообразным ввиду возможного хлорирования других оксидов (кремния, железа, алюминия) и, как следствие, снижения качества магния. Непрохлорированные оксиды и другие примеси накапливаются в хлораторе в виде шлама (шлам карналлитовых хлораторов), который периодически выводится из аппарата.

Материальный баланс получения безводного карналлита на 1000 кг. обогащенного карналлита может быть представлен следующим образом.

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Карналлит обогащенный	1000	88,5	Карналлит безводный	535	47,2
Нефтяной кокс	70	6	Шлам	35	3,1
Хлор	62	5,5	Потери	8	0,7
			Отходящие газы	554	49
Всего	1132	100	Всего	1132	100

Электролиз

Безводный карналлит подается на стадию электролиза для формирования электролита и получения из него металлического магния, называемого магнием-сырцом. Электролиз проводится в бездиафрагменных электролизерах. Наибольшее распространение получили электролиты, состоящие из хлоридов магния, калия, натрия, а также небольших количеств фторидов кальция и натрия. Для приготовления электролита состав безводного карналлита, который состоит, в основном, из хлоридов магния и калия, корректируется добавлением соответствующих солей. Использование сложных по составу электролитов позволяет снизить температуру его плавления и вероятность протекания побочных реакций, что, в свою очередь, увеличивает выход целевых продуктов и снижает энергетические затраты. Хлорид магния (как основной компонент электролита) под действием электрического тока разлагается на магний-сырец и хлор. Остальные компоненты электролита накапливаются в электролизере и выводятся из процесса как отработанный электролит. При этом, в процессе электролиза в электролизерах образуется шламо-электролитная смесь (ШЭС), состоящая из оксидов металлов, и возгоны, состоящие из солей электролита.

Материальный баланс электролиза можно представить в следующем виде

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Карналлит безводный	1000	100,0	Магний-сырец	120	12,0
			Хлор	367	36,7
			Отработанный магниевый электролит	474	47,4
			ШЭС	26	2,6
			Возгон	13	1,3
Всего	1000	100	Всего	1000	100

Отработанный магниевый электролит содержит порядка 75% хлорида калия и реализуются производителями магния после измельчения как удобрение или противогололедный материал¹. Хлор подается на хлорирование титанового или лопаритового концентрата в процессах получения титана (АВИСМА) или РЗЭ (СМЗ). Таким образом, сводный материальный баланс всего производства магния-сырца после объединения ранее приведенных таблиц материального баланса отдельных стадий можно представить в следующей таблице.

¹ Как следует из официального веб-сайта компании, СМЗ реализует данную продукцию, см http://смз.рф/index/produkcija_magnievogo_proizvodstva/0-42

Сводная (обобщенная) таблица материального баланса производства магния-сырца представлена ниже.

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Карналлит обогащенный	1000	93,5	Магний-сырец	64,2	6,0
Нефтяной кокс	70	6,5	Хлор	134,3	12,6
			Отработанный электролит	253,6	23,7
			ШЭС	13,9	1,3
			Шлам хлораторов	18,7	1,8
			Возгон	7,0	0,7
			Отходящие газы сушки	554,0	51,8
			Потери	24,3	2,3
Всего	1070,0	100,0	Всего	1070,0	100,0

Как видно, из 1 000 кг обогащенного карналлита получается 64,2 кг магния (или 15,58 тонн обогащенного карналлита необходимо для получения 1 тонны магния-сырца – т.н. расходный коэффициент на 1 тонну продукции), 253 кг ОМЭ (3,95 т/т) и 134 кг хлора (2,09 т/т).

Следует иметь в виду, что дополнительно к вышеуказанным продуктам, образующимся при получении магния-сырца из обогащенного карналлита, СМЗ реализует как самостоятельные продукты карналлит обезвоженный и шлаки магниевое производство². Отработанный магниевый карналлит отпускается обоими предприятиями в качестве удобрения, но под различными наименованиями - калия хлорид (СМЗ) и калий хлористый электролитный по ТУ 2180-472-05785388-2015 (АВИСМА).

Рафинирование.

Магний-сырец содержит более 99% основного металла. Но для доведения качественных показателей по содержанию примесей его подвергают рафинированию путем переплавки с флюсами. Традиционные флюсы содержат 34-43% $MgCl_2$, а также хлориды калия и натрия. Расход флюса 5-6 кг/т Mg. После проведения рафинирования получается готовый продукт под общей торговой маркой «Первичный магний»³.

² См. официальный сайт ОАО «СМЗ» http://смз.рф/index/produkcija_magnievogo_proizvodstva/0-42

³ См. официальный сайт ОАО «СМЗ» http://смз.рф/index/produkcija_magnievogo_proizvodstva/0-42

Технология производства титана

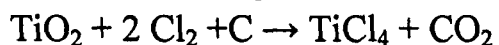
На АВИСМА после получения магния-сырца по выше приведенной технологии карналлит в титановом переделе напрямую не используется. Первоначально титан путем хлорирования титансодержащего сырья (используя, в том числе хлор, полученный при электролизе) переводится в тетрахлорид титана. Затем для восстановления титана из тетрахлорида используется магний, который получают электролизом из расплава, содержащего хлорид магния. Последний, в свою очередь, образуется на стадии восстановления титана. Т.е. оборот магния в титановом производстве происходит по внутреннему замкнутому циклу и по магнию не сопряжен с производством магния-сырца.

Технологическая схема производства титана на АВИСМА состоит из шести основных переделов.

1. Восстановительная плавка ильменитовых концентратов в руднотермической печи. Продуктами плавки являются чугун и титансодержащие шлаки (содержание TiO_2 составляет 90-92%), которые после соответствующей подготовки поступают на следующий передел.

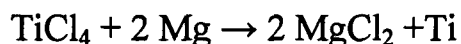
2. Хлорирование титановых шлаков и очистка получаемого при этом четыреххлористого титана.

Реакцию хлорирования можно представить следующей реакцией:



Хлор для хлорирования шлаков поступает в виде анодного газа из магниевых электролизеров, где он образуется при электролитическом разложении безводного карналлита. При этом, в связи с тем, что хлор на этой стадии необходим в избытке, то его потребность больше стехиометрической на 35-40%. Отходящую парогазовую смесь подвергают конденсации для отделения жидкого $TiCl_4$, который далее очищается путем ректификации.

3. Восстановление четыреххлористого титана магнием.



При этом образуется реакционная масса (~60% Ti, 15% $MgCl_2$ и 25% Mg) и хлористый магний, отделяющийся в течение всего процесса. Образовавшийся $MgCl_2$ поступает в цех электролиза для производства магния и хлора, а реакционная масса поступает на следующий передел. Следует иметь в виду, что образующийся на стадии электролиза хлор, не может полностью покрыть потребность в нем на стадии хлорирования титановых шлаков.

4. Вакуумная сепарация. Титановую губку отделяют от магния и хлористого магния. Магний возвращают на восстановление, хлористый магний

— в электролиз или вместе с магнием в следующий процесс, блок титановой губки поступает на следующий передел.

5. Дробление, разделка на определенные сорта и фракции и сортировка титановой губки.

6. Плавка слитков в электродуговых печах.

Таким образом, магний в производстве титана является возвратным потоком. Т.е. металлический магний, восстановив титан, переходит в хлорид магния, который подвергается электролизу расплава (состав которого идентичен электролитам в производстве магния-сырца) с образованием снова металлического магния. Пополнение его количества требуется в незначительных количествах и обусловлено технологическими потерями. А потребность в хлоре, ввиду его значительных потерь с отходящими газами при хлорировании титановых шлаков, лишь частично удовлетворяется за счет возвращаемого в процесс хлора после электролиза обратного хлорида магния. Вместе с тем, процесс электролитического получения магния в титановом производстве полностью идентичен этому же процессу в титановом переделе. Поэтому таблицы материального баланса для электролиза магния полностью совпадают с выше приведенными.

Дебаланс по хлору в титановом производстве составляет порядка 500 кг на 1000 кг ильменитового концентрата и может быть покрыт (возможно частично) только из производства магния-сырца, сырьем для которого является обогащенный карналлит. По данным годового отчета ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» за 2014 г.⁴ выручка от реализации магниевой продукции составила 617 млн. руб. При средней цене на магний 95 995 руб. производство металлического магния могло составить около 6 500 тонн, что обусловило потребность в 2014 году порядка 100 000 тонн обогащенного карналлита. Более детальное представление материальных балансов по титановому производству сделать не представляется возможным ввиду отсутствия развернутых данных по внутренним пределам в открытых источниках. Однако нужно подчеркнуть, что приведенные выше ориентировочные расчеты согласуются с фактическими данными по рынку. В частности, по сведениям ПАО «Уралкалий» объемы реализации карналлита в адрес «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» в 2014 г. составили 99 798 тонн.

⁴ См. официальный сайт ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» http://www.vsm-po.ru/ru/pages/Godovoj_otchet

Технология переработки лопаритового концентрата.

Лопарит - комплексное сырье, перерабатываемое на СМЗ с целью получения оксидов редкоземельных элементов, тантала и ниобия. Лопаритовый концентрат содержит 39-40% TiO_2 , 5-10% $(Ta, Nb)_2O_5$ и оксиды РЗЭ до 50%. Технология переработки лопаритового концентрата на первых этапах очень похожа на технологию переработки ильменитового концентрата. Здесь так же одной из ключевых стадий является хлорирование оксидного сырья с целью получения хлоридов, которые далее разделяются ректификацией. Далее хлориды титана и тантала подвергаются гидролизу с целью получения оксидов, а хлориды РЗЭ осаждаются в виде нерастворимых солей.

Потребность в хлоре при переработке лопаритового концентрата покрывается хлором, образующимся при получении магния-сырца. Последняя схема как раз и реализована на СМЗ. Основным технологическим потоком, образующимся при электролитическом получении магния и определяющим извлечение РЗЭ из лопаритового концентрата, является хлор. Образующийся при электролизе обезвоженного карналлита магний непосредственно в извлечении РЗЭ из лопаритового концентрата не участвует. В случае снижения объемов производства магния, количество образующегося хлора уменьшается. Но для хлорирования лопаритового концентрата в этом случае может быть использован привозной сжиженный хлор, покупаемый на других предприятиях.

Кроме того, при реализации схемы получения губчатого титана (а не оксида титана для пигментов) часть магния-сырца может использоваться для восстановления титана. При этом, образующийся при восстановлении титана безводный хлорид магния, возвращается на стадию электролиза и смешивается с обезвоженным карналлитом. Вместе с тем, в случае необходимости, хлорид магния безводный легко может быть изъят из технологии и реализован как самостоятельный продукт (в перечне продуктов СМЗ – Магния хлорид безводный⁵).

На переработку 1000 кг. лопаритового концентрата требуется 1 200-1 500 кг. хлора, сырьем для которого так же является карналлит обогащенный. По данным годового отчета СМЗ за 2014 г. ⁶ произведено 13 744 тонны магния и переработано 7699 тонны лопаритового концентрата. При таком соотношении этих потоков количество хлора, образующегося при производстве магния-сырца, превышает потребность в нем при хлорировании лопаритового концентрата. Избыточный хлор реализуется СМЗ в виде сжиженного хлора и

⁵ См. официальный сайт ОАО «СМЗ» http://смз.пф/index/produkcija_magnievogo_proizvodstva/0-42

⁶ См. официальный сайт ОАО «СМЗ» http://смз.пф/index/godovye_otchety/0-11

раствора хлорида кальция⁷. По данным этого же годового отчета СМЗ за 2014 г. было реализовано 1 384 тонны жидкого хлора и 53 885 тонн 32% раствора хлорида кальция. Кроме того, реализовано 36 404 тонны калия хлорида (ОМЭ). Товарный баланс переработки лопаритового концентрата, полученный из того же годового отчета показывает, что из 7 699 тонны лопаритового концентрата на СМЗ получено 2 133,8 тонны соединений РЗЭ, 1 981,8 тонны титановой продукции, 580,7 тонны соединений Nb (в пересчете на Nb₂O₅), 39,9 тонны соединений Ta (в пересчете на Ta₂O₅).

Выводы.

Таким образом, карналлит обогащенный, получаемый на ПАО «Уралкалий», перерабатывается на производствах ОАО «СМЗ» и ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» по принципиально схожим технологиям. Эти технологии предусматривают получение безводного карналлита с последующим электролизом полученного из него расплава.

Дальнейшее использование полученного магния и хлора различается лишь особенностями каждого предприятия, обусловленными различным ассортиментом и соотношениями объемов выпускаемой продукции. Вместе с тем, первоначальные стадии переработки ильменитового и лопаритового концентратов, непосредственно сопряженные с переработкой обезвоженного карналлита, имеют много общих принципов.

Из 1 тонны обогащенного карналлита, производимого на ПАО «Уралкалий» на титано-магниевых производствах можно получить:

64,2 кг магния первичного,

253 кг отработанного магниевое электролита,

134 кг хлора.

Первые два потока (торговые названия – магний первичный и калия хлорид⁸ или калий хлористый электролитный) реализуются как самостоятельные продукты, а указанное количество хлора может быть использовано для переработки 109,7 кг ильменитового концентрата (на АВИСМА) с получением 27,5 кг титановой губки или на переработку 89,8 кг лопаритового концентрата (на СМЗ) с получением 24,88 кг соединений РЗЭ, 23,11 кг титановой продукции, 6,77 кг соединений Nb (в пересчете на Nb₂O₅), 0,47 кг соединений Ta (в пересчете на Ta₂O₅). Кроме того, в результате технологических процессов переработки обогащенного карналлита эти

⁷ См. официальный сайт ОАО «СМЗ» (http://смз.пф/index/khimicheskaja_produkcija/0-54)

⁸ См. официальный сайт ОАО «СМЗ» (http://смз.пф/index/produkcija_magnievogo_proizvodstva/0-42)

предприятия реализуют такие побочные продукты как карналлит обезвоженный, шлаки магниевоего производства, магния хлорид безводный⁹.

Все это указывает на то, что карналлит используется не только как сырье для производства магния, но также участвует в производстве множества иных продуктов (непосредственно - в производстве карналлита обезвоженного, калия хлорида, хлора жидкого, раствора хлорида кальция и косвенно – в производстве РЗЭ, титана), имеющих самостоятельную экономическую ценность на рынке и реализуемых потребителями карналлита обогащенного (СМЗ и АВИСМА).

Директор БФ ПНИПУ, к.т.н., доцент



О.К. Косвинцев

⁹ См. официальный сайт ОАО «СМЗ» http://смз.пф/index/produkcija_magnievogo_proizvodstva/0-42