



Исследовательская группа

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности

Обзор рынка сульфида и гидросульфида натрия в СНГ

*Издание 2-ое,
дополненное и переработанное*

*Москва
июнь, 2012*

Содержание

Аннотация	8
Введение	10
1. Технология производства сульфида натрия и гидросульфида натрия и используемое сырьё	11
1.1. Способы производства сульфида натрия.....	11
1.2. Способы производства гидросульфида натрия.....	15
1.3. Сырьё для получения сульфида натрия и гидросульфида натрия	16
2. Производство сульфида натрия и гидросульфида натрия в странах СНГ	17
2.1. Качество выпускаемой продукции.....	17
2.2. Объем производства сульфида натрия и гидросульфида натрия в СНГ в 2001-2011 гг.	20
2.3. Текущее состояние производителей гидросульфида натрия	23
2.3.1. <i>ОАО "Волжский Оргсинтез" (Волжский, Волгоградская обл., РФ)</i> ..	23
2.3.2. <i>ООО "Лукойл-Пермнефтегазпереработка" (Пермь, РФ)</i>	27
2.4. Предприятия, прекратившие выпуск сульфида натрия	30
2.4.1. <i>ОАО "Кучуксульфат" (пос. Степное Озеро, Алтайский край, РФ)</i> ..	30
2.4.2. <i>ОАО "Актюбинский завод хромовых соединений" (Актобе, Казахстан)</i>	34
3. Экспорт-импорт сульфида натрия и гидросульфида натрия в СНГ	35
3.1. Экспорт-импорт сульфида натрия и гидросульфида натрия в РФ	35
3.1.1. <i>Объемы экспорта-импорта сульфида натрия и гидросульфида натрия в РФ в 2001-2011 гг.</i>	35
3.1.2. <i>Тенденции и особенности экспортных поставок сульфида натрия и гидросульфида натрия в РФ</i>	37
3.1.3. <i>Основные направления экспортно-импортных поставок сульфида натрия и гидросульфида натрия в РФ</i>	39
3.2. Экспорт-импорт сульфида натрия и гидросульфида натрия на Украине в 2001-2011 гг.	45
3.3. Экспорт-импорт сульфида натрия и гидросульфида натрия в Казахстане в 2001-2011 гг.	47
3.4. Импорт сульфида натрия и гидросульфида натрия в других странах СНГ	48
4. Цены на сульфид натрия и гидросульфид натрия в СНГ	49
4.1. Цены на сульфид натрия и гидросульфид натрия в РФ	49
4.1.1. <i>Внутренние цены на гидросульфид натрия в РФ</i>	49

4.1.2. Динамика экспортно-импортных цен на сульфид натрия и гидросульфид натрия в РФ в 2001-2011 гг.	50
4.2. Цены на сульфид натрия и гидросульфид натрия в СНГ	53
5. Потребление сульфида натрия и гидросульфида натрия в СНГ	54
5.1. Баланс потребления сульфида натрия и гидросульфида натрия в России в 2001-2011 гг.	54
5.2. Структура потребления сульфида натрия и гидросульфида натрия в России	56
5.3. Основные отрасли-потребители сульфида натрия и гидросульфида натрия в России	58
5.3.1. Переработка руд цветных металлов	59
5.3.2. Химическая промышленность	62
5.3.2. Легкая промышленность.....	65
5.4. Основные российские предприятия-потребители, их проекты.....	66
5.4.1. ЗАО "УК "Союзметаллресурс"	69
5.4.2. ОАО "Учалинский ГОК"	76
(Республика Башкортостан).....	76
5.4.3. ОАО "Сода" (Стерлитамак, Республика Башкортостан) ОАО "Березниковский содовый завод" (Березники, Пермский край)	79
5.4. Потребители в СНГ	87
6. Прогноз развития российского рынка сульфида натрия и гидросульфида натрия до 2020 г.	94
Приложение: Адресная книга предприятий-производителей гидросульфида натрия в России	

Список таблиц

Таблица 1. Физико-химические свойства сульфида натрия и гидросульфида натрия	10
Таблица 2. Технические характеристики гидросульфида натрия в соответствии с ТУ 2153-296-00204168-2001	17
Таблица 3. Технические характеристики гидросульфида натрия технического из отходящих газов в соответствии с ТУ 2153-241-05763441-98	17
Таблица 4. Технические характеристики твердого гидросульфида натрия	18
Таблица 5. Марки и области применения сернистого натрия (сульфида натрия)	18
Таблица 6. Технические характеристики сернистого натрия (сульфида натрия) в соответствии с ГОСТ 596-89	19
Таблица 7. Производство сульфида натрия и гидросульфида натрия в СНГ по предприятиям в 2001-2011 гг., тыс. т	20
Таблица 8. Поставщики жидкого каустика на ОАО "Волжский Оргсинтез" в 2005-2011 гг., т	24
Таблица 9. Поставки гидросульфида натрия производства ОАО "Волжский Оргсинтез" на внутренний и внешний рынок в 2002-2011 гг., тыс. т, (в пересчете на твердый продукт)	25
Таблица 10. Поставщики жидкого каустика на ОАО "Пермнефтегазпереработка" в 2005-2011 гг., т	28
Таблица 11. Поставки гидросульфида натрия производства ООО "Пермнефтегазпереработка" на внутренний и внешний рынок в 2005-2011 гг., тыс. т	29
Таблица 12. Потребители сульфида натрия производства ОАО Кучуксульфат" в 2005-2008 гг., т	32
Таблица 13. Внешняя торговля сульфидом натрия и гидросульфидом натрия в РФ в 2001-2011 гг., т	35
Таблица 14. Доля экспорта сульфида натрия в общем объеме его производства в России в 2001-2008 гг., %	37
Таблица 15. Доля экспорта гидросульфида натрия в общем объеме его производства в России в 2001-2011 гг., %	37
Таблица 16. Основные страны-потребители российского сульфида натрия и гидросульфида натрия в 2001-2011 г., т	39
Таблица 17. Страны-поставщики сульфида натрия и гидросульфида натрия в Россию в 2001-2011 гг., т	40
Таблица 18. Основные поставщики сульфида натрия и гидросульфида натрия в Россию в 2005-2011 гг., т	41
Таблица 19. Основные российские покупатели импортного сульфида натрия и гидросульфида натрия в 2005-2011 гг., т	43
Таблица 20. Внешняя торговля сульфидом натрия и гидросульфидом натрия на Украине в 2001-2011 гг., т	45
Таблица 21. Страны-поставщики сульфида натрия и гидросульфида натрия на Украину в 2001-2011 гг., т	46

Таблица 22. Страны-потребители казахстанского сульфида натрия в 2000-2005 гг., т.....	47
Таблица 23. Основные страны-поставщики сульфида натрия и гидросульфида натрия в Казахстан в 2001-2011 гг., т.....	47
Таблица 24. Основные страны-поставщики сульфида натрия и гидросульфида натрия в Казахстан в 2005-2011 гг., т.....	48
Таблица 25. Среднегодовые экспортно-импортные цены на сульфид натрия и гидросульфид натрия в России в 2001-2011 гг., \$/т	51
Таблица 26. Основные страны-поставщики сульфида натрия и гидросульфида натрия в Россию в 2005-2011 гг. и цены на ввозимую продукцию, \$/т	52
Таблица 27: Показатели потребления сульфида натрия и гидросульфида натрия в России в 2001-2011 гг.; т, %	54
Таблица 28. Потребление сульфида натрия и гидросульфида натрия в РФ в 2011 г., т, %	58
Таблица 29: Предприятия цветной металлургии – потребители сульфида натрия и гидросульфида натрия в 2008-2011 гг., т.....	59
Таблица 30: Химические предприятия – потребители гидросульфида натрия в 2005-2011 гг., т	62
Таблица 31: Крупнейшие российские потребители сульфида натрия в 2005-2011 гг., т.....	67
Таблица 29: Крупнейшие российские потребители гидросульфида натрия в 2005-2011 гг., т*	68
Таблица 33. Основные производственные показатели работы ОАО "Учалинский ГОК" в 2005-2011 гг.	78
Таблица 34. Поставки гидросульфида натрия на ОАО "Сода" и ОАО "БСЗ" в 2003-2011 гг., т	80

Список рисунков

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема производства сульфида натрия	13
Рисунок 2. Динамика производства сульфида натрия и гидросульфида натрия в СНГ в 2001-2011 гг., тыс. т	21
Рисунок 3. Динамика производства гидросульфида натрия на ОАО "Волжский Оргсинтез" (тыс. т) и доля в общероссийском производстве (%) в 2001-20011 гг. (в пересчете на твердое вещество).....	24
Рисунок 4. Динамика производства гидросульфида натрия на ООО "Пермнефтегазпереработка" (тыс. т) и доля в общероссийском производстве (%) в 2005-2011 гг.	28
Рисунок 5. Динамика производства сульфида натрия на ОАО "Кучуксульфат" (тыс. т) и доля среди предприятий стран СНГ (%) в 2001-2008 гг.	30
Рисунок 6. Динамика производства сульфида натрия на ОАО "АЗХС" (тыс. т) и доля среди предприятий стран СНГ (%) в 2001-2005 гг.	34
Рисунок 7. Объем производства сульфида натрия в РФ и динамика экспортно-импортных поставок продукта в РФ в 2001-2011 гг., тыс. т	35
Рисунок 8. Динамика экспортно-импортных поставок гидросульфида натрия в РФ в 2001-2011 гг., т	36
Рисунок 9. Динамика импортных поставок сульфида натрия и гидросульфида натрия на Украине в 2001-2011 гг., т	45
Рисунок 10. Поквартальное изменение цен на сульфид натрия и гидросульфид натрия, поставляемые в Россию в 2006-2011 гг., \$/т.....	50
Рисунок 11. Объемы экспорта-импорта сульфида натрия (т) и динамика экспортно-импортных цен на него (\$/т) в 2001-2011 гг.....	51
Рисунок 12. Объемы экспорта-импорта гидросульфида натрия (т) и динамика экспортно-импортных цен на него (\$/т) в 2001-2011 гг.....	52
Рисунок 13. Динамика экспортно-импортных цен на сульфид натрия и гидросульфид натрия в 2005-2011 гг., \$/т	53
Рисунок 14. Динамика потребления сульфида натрия и гидросульфида натрия в России в 2001-2011 гг., тыс. т	55
Рисунок 15. Структура потребления сульфида натрия в РФ в 2011 г., %	56
Рисунок 16. Структура потребления гидросульфида натрия в РФ в 2011 г., %	56
Рисунок 17. Изменение структуры потребления сульфида натрия в РФ в 2005-2011 г., %	57
Рисунок 18. Изменение структуры потребления гидросульфида натрия в РФ в 2005-2011 г., %	57
Рисунок 19. Производство молибденового концентрата на Сорском и Жирекенском предприятиях в 2001-2011 гг., тыс. т.....	70
Рисунок 20: Динамика производства кальцинированной соды в ОАО "Сода" и ОАО "БСЗ" в 2001-2011 г., тыс. т.....	79
Рисунок 21. Динамика производства молибденового и цинкового концентрата в Армении и поставки сульфидов в 2004-2011 г., тыс. т	89
Рисунок 22: Прогноз производства и потребления сульфида натрия и гидросульфида натрия в РФ до 2020 г., тыс. т	94

Аннотация

Данное исследование посвящено анализу рынка сульфида и гидросульфида натрия в СНГ. Отчет состоит из 6 частей, содержит 90 страниц, в том числе 22 рисунка, 34 таблицы и приложения.

Методологически работа выполнялась в виде "кабинетных" исследований. Были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики РФ, ОАО "РЖД" (статистика железнодорожных перевозок), Федеральной таможенной службы РФ (данные по внешнеторговым операциям). Также были привлечены таможенная статистика Украины и Казахстана, данные предприятий, использована база данных "Инфолайн", материалы СМИ и Интернета.

Следует отметить, что не все предприятия предоставляют в органы государственной статистики данные о производстве этого вида продукции. Поэтому данные об объемах производства оценивались экспертами "Инфолайн" на основе статистики внутренних железнодорожных перевозок, экспортной статистики и отрывочных данных самих предприятий, "просочившихся" в СМИ.

Все это позволило экспертам "Инфолайн" выявить картину рынка сульфида и гидросульфида натрия в СНГ и его перспективы.

В первой главе отчета приведены сведения о сырье, необходимом для производства сульфида и гидросульфида натрия, его характеристика. Также в данной главе подробно рассмотрена технология производства. Кроме того, приведены данные об основных поставщиках сырья, направлениях и объемах поставок.

Вторая глава отчета посвящена производству продукции в странах СНГ. В данном разделе отчета приводятся данные по объемам выпуска продукции в России и в Казахстане. Кроме того, приведены качественные показатели получаемой продукции. Описаны действующие производители гидросульфида натрия, а также предприятия, которые недавно прекратили выпуск сульфида натрия.

В третьей главе отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях с сульфидом и гидросульфидом натрия в России и на Украине в 2001-2011 гг., а также в Казахстане и других странах СНГ в 2005-2011 гг.

В четвертой главе приведены сведения об уровне цен российских производителей на гидросульфид натрия на внутреннем рынке. Кроме того, проанализированы данные об экспортно-импортных ценах на сульфид натрия и гидросульфид натрия в России, и импортные цены в других странах СНГ.

В пятой главе отчета рассматривается потребление сульфида и гидросульфида натрия в России. В данном разделе приведен баланс производства – потребления этой продукции, отраслевая структура потребления, приведены основные потребители, а также текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-потребителей. Также дан краткий обзор потребителей в других странах СНГ.

В шестой главе отчета приводится прогноз развития российского рынка сульфида и гидросульфида натрия на период до 2020 г.

В приложении приведены адреса и контактная информация предприятий, выпускающих и потребляющих сульфид и гидросульфид натрия в странах СНГ.

Введение

Сульфид натрия (сернистый натрий) – бесцветные или слегка желтые кристаллы кубической сингонии. Плотность безводного сульфида $1,856 \text{ г/см}^3$, температура плавления $t_{\text{пл}}=1180^\circ\text{C}$ (1453 К), по химическому составу представляет собой соль общей формулой $\text{Na}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,9-2,4$). Сернистый натрий сильно гигроскопичен, его растворимость в воде повышается с ростом температуры (г в 100 г): 12,4 (при 0°C); 18,6 (при 20°C); 39,1 (при 60°C); 45,0 (при $97,5^\circ\text{C}$), образует кристаллогидраты. Сульфид натрия при взаимодействии с кислотами выделяет сероводород, легко окисляется кислородом воздуха до тиосульфата, а затем сульфита и сульфата натрия, а также образует политионовые кислоты. Он растворим также в низших спиртах (метанол, этанол), что используется на практике для получения чистого сульфида натрия. Na_2S является сильным восстановителем: разбавленная HNO_3 (азотная кислота) окисляет сульфид натрия до S (серы), концентрированная HNO_3 – до Na_2SO_4 (сульфата натрия). Сульфид натрия взаимодействует с галогеноводородными кислотами и разбавленной H_2SO_4 с выделением H_2S и гидроксида натрия. Водные растворы сульфида натрия растворяют серу с образованием полусульфидов Na_2S_x .

Гидросульфид натрия NaHS – бесцветные или желтые кристаллы. Температура плавления 350°C . Легко растворим в воде (43% по массе при 20°C) и в спирте. Растворы имеют щелочную реакцию. Известны два его кристаллогидрата: $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHS}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Твердый гидросульфид натрия гигроскопичен и способен окисляться кислородом воздуха. Более устойчив только в растворах, которые медленно окисляются в воздухе. Гидросульфид натрия выделяет H_2S (сероводород) при нагревании, гидролизе, действии кислот; является восстановителем. Гидросульфид получают взаимодействием H_2S с растворами Na_2S и NaOH .

Основные физико-химические свойства сульфида и гидросульфида натрия приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства сульфида натрия и гидросульфида натрия

Показатель	Обозначение	Сульфид натрия	Гидросульфид натрия
Химическая формула		Na_2S	NaHS
Молекулярная масса	M_m	78,01	56,06
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}$	1180	350
Плотность, г/см^3	ρ	1,856	1,790

Источник: "Справочник по неорганической химии" под ред. Лидина Р.А.

1. Технология производства сульфида натрия и гидросульфида натрия и используемое сырьё

1.1. Способы производства сульфида натрия

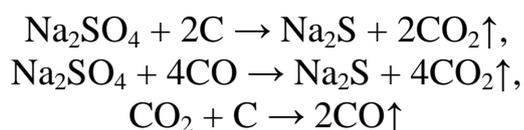
Сульфид натрия производят следующими способами:

1. восстановление сульфата натрия твердыми углеродистыми материалами;
2. восстановление сульфата натрия газообразными восстановителями;
3. абсорбция сероводорода гидроксидом натрия;
4. обменное разложение сульфида бария сульфатом, карбонатом и гидроксидом натрия;
5. электролитический (амальгамный) способ.

В связи с тем, что в СНГ для производства сульфида натрия использовались три способа (1, 3 и 4), в этом обзоре они и будут рассмотрены. Другие способы производства товарного сульфида натрия в России не применялись. Они встречаются на предприятиях США, Канады, Польши, Германии, Италии, Франции, Испании и др.

Восстановление сульфата натрия твердыми углеродистыми материалами

Традиционно в СНГ для производства сульфида натрия в промышленном масштабе применялся метод термического восстановления сульфата натрия твердыми углеродистыми материалами. Химизм процесса выражается следующими основными уравнениями:



Наряду с основными реакциями в процессе восстановления сульфата натрия происходят побочные, связанные с окислением и карбонизацией сульфида натрия. Побочные процессы приводят к повышению расхода сырья и загрязнению продукта балластными солями.

На протяжении всего времени существования производства сульфида натрия в СНГ менялось аппаратное оформление высокотемпературного процесса восстановления сульфата натрия твердыми углеродистыми материалами (уголь, кокс). Вначале это были подовые печи, затем вращающиеся барабанные и, наконец, шахтные печи непрерывного действия. **Подовые печи** характеризовались низкими показателями: съём сплава – 0,5-0,8 т/сутки, коэффициент использования тепла – 15%, календарного времени – 60-65%, степень превращения сульфата натрия – 70-77%.

Несколько выше были показатели работы вращающихся **барабанных печей** периодического действия. Производительность печей достигала 11 т/сутки, использования календарного времени – 74-78%, почти вдвое выше

коэффициент использования тепла. Одновременно удалось реализовать процесс горячего выщелачивания плава, обеспечивающий более полное извлечение сульфида натрия из печного плава.

На заводах органического синтеза проходила испытания опытно-промышленная *циклонная печь* ($D=2600$ мм, $L=2300$ мм) с использованием в качестве топлива природного газа. Съём плава с 1 м^3 объема печи был значительно выше, чем у вращающейся печи. Содержание Na_2S в плаве – 70-74%. Непрерывная работа печи обеспечивала спокойное горячее выщелачивание плава. Однако эффективное использование циклонной печи возможно при условии утилизации тепла высокотемпературных отходящих газов ($1200-1250^\circ\text{C}$). Эта возможность появляется в том случае, когда в качестве исходного сырья используются сульфатсодержащие промышленные стоки.

Для получения плава сульфида натрия в последние годы его производства в СНГ использовались *шахтные печи*.

Шахтная печь впервые была испытана в Казахстане на Балхашском ГМК. В качестве исходного сырья брали мирабилит Карачаганского месторождения с содержанием 51,8% H_2O . Из этого мирабилита путем подсушки получали сульфат натрия с низким содержанием воды. В качестве восстановителя и топлива употреблялся металлургический кокс с размером кусков 30-100 мм. Дозировка кокса составляла ~35-40% от веса натурального сульфата натрия.

На 1 т 63% Na_2S расходовалось 2 т натурального сульфата натрия и 0,7 т кокса. По заводским данным, среднее содержание Na_2S в плаве составляло 66,1%, а производительность печи – 24,1 т/сутки.

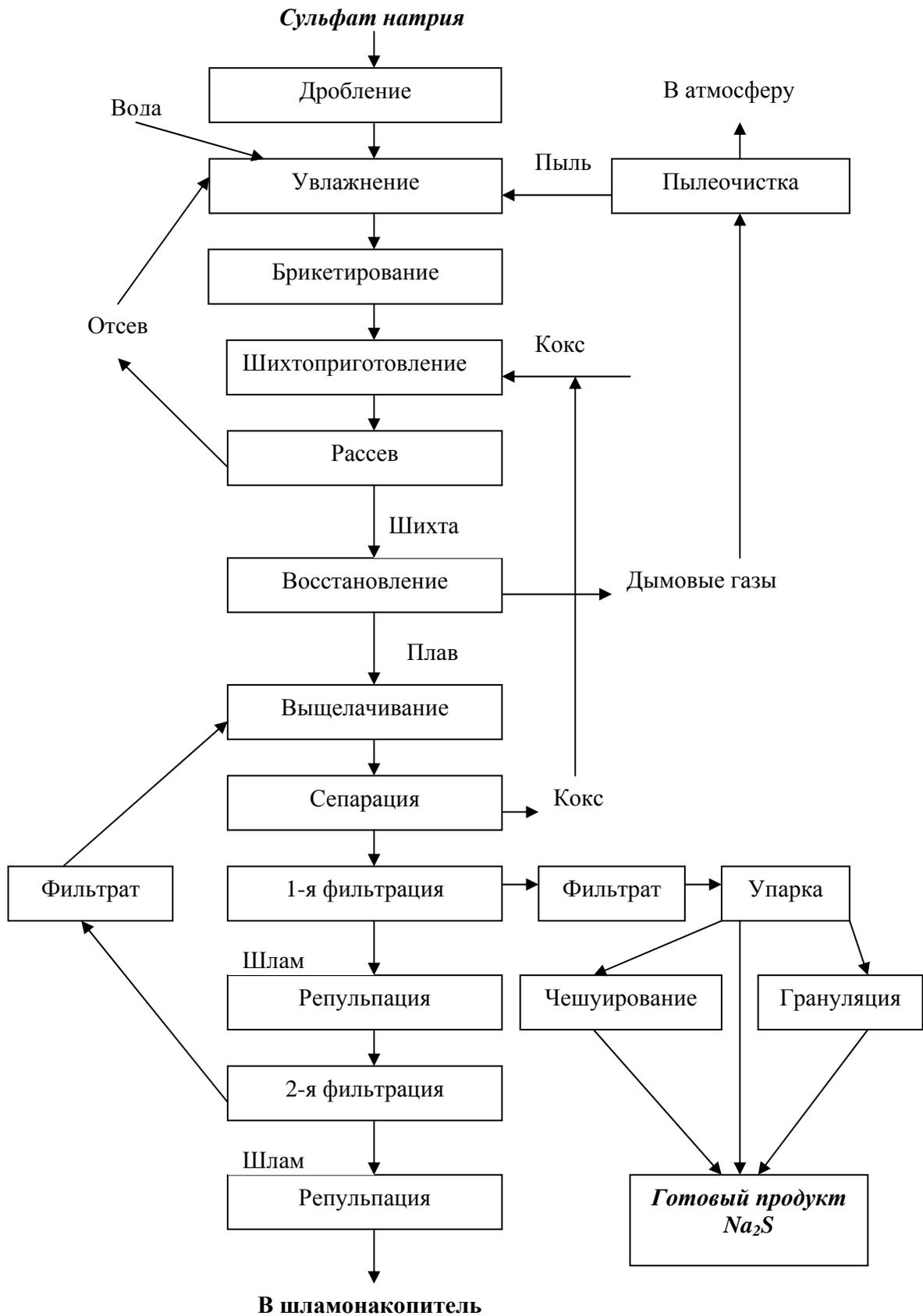
В начальный период эксплуатации шахтных печей на комбинат поступал сравнительно качественный кусковой сульфат натрия. В последние годы существования шахтных печей на БГМК в связи с выработкой запасов кускового сульфата натрия их работа происходила в исключительно неблагоприятных условиях. Содержание нерастворимого остатка в сульфате натрия достигало 4-10%, а влаги – 30%. Значительно повысилось содержание мелочи и пыли в шихте, иногда составляя 40% и более. Все это приводило к резкому падению производительности печи и снижению качества плава. В результате производство было остановлено.

На рисунке 1 представлена принципиальная технологическая схема производства сульфида натрия.

Процесс производства включает следующие стадии:

- брикетирование сульфата натрия
- приготовление шихты
- восстановительная плавка сульфата натрия
- очистка печных газов
- выщелачивание печного плава
- фильтрация шламовых пульп
- упарка продукционных растворов
- грануляция (чешуирование) продукта

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема производства сульфида натрия



Во многих производствах в значительных количествах образуются отходы, содержащие сульфат натрия. Попутным продуктом сульфат натрия является в производстве бихромата натрия. Как правило, такой сульфат натрия является низкосортным и вследствие этого имеет ограниченный сбыт. Поэтому в производстве бихромата натрия получаемый сульфат традиционно перерабатывался в сульфид натрия вследствие невозможности его другого использования из-за содержащегося в нем высокотоксичного шестивалентного хрома. Процесс восстановления сульфата натрия твердыми углеродистыми материалами был реализован на многих советских предприятиях.

Этот способ, реализованный в промышленном масштабе в середине 60-х годов, и являясь в то время прогрессивным, в настоящее время морально устарел. Он не обеспечивает соблюдение повышенных требований к охране окружающей среды и является неконкурентоспособным с зарубежными, как по технико-экономическим показателям, так и по качеству получаемого продукта. Это привело к прекращению производства сернистого натрия. Так, в 1994 году в связи с отсутствием спроса и неблагоприятной экологической ситуацией был закрыт цех по производству сернистого натрия мощностью 42 тыс. т на ЗАО "Русский хром 1915".

Также остановилось производство на "Новотроицком заводе хромовых соединений", где промышленная установка по получению плавленного сернистого натрия из отходов работала с 1964 г. по 2001 г. В 2005 г. остановлено производство и на "Актюбинском заводе хромовых соединений".

В начале 2000-х годов рассматривалась возможность переработки промышленных сульфатсодержащих растворов конверсионным способом без перевода раствора в твердый сульфат натрия. Была разработана технология, прошли опытно-промышленные испытания, но в условиях жесткой конкуренции с зарубежным продуктом, процесс в промышленном масштабе реализован не был.

Обменное разложение сульфида бария

Сульфид натрия также получается в качестве побочного продукта в производстве карбоната бария (ОАО "Сода"), однако он был промежуточным продуктом, т.к. для внутреннего потребления "Соде" необходим гидросульфид натрия. В данном процессе $BaSO_4$ обжигают с углем при температуре 750-1000°C во вращающейся печи: $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$.

Плав выщелачивают водой с получением пульпы сульфида бария (15-18% BaS). Осветленный раствор обрабатывают 30%-ным раствором кальцинированной соды: $BaS + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2S$.

Раствор сульфида натрия отфильтровывают. Можно остановиться на этой стадии и получить сульфид натрия упариванием полученного раствора. На ОАО "Сода" из полупродукта получали гидросульфид $NaHS$.