



ИнфоМайн 

исследовательская группа

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

Обзор рынка коагулянтов в СНГ

Демонстрационная версия

Москва
сентябрь, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	10
Введение	11
I. Технология производства коагулянтов	16
I.1. Способы производства коагулянтов	16
I.2. Сырье для производства коагулянтов.....	25
I.3. Направления и объемы поставок сырья.....	32
II. Производство коагулянтов в странах СНГ	34
II.1. Качество выпускаемой продукции	34
II.2. Ассортимент коагулянтов, выпускаемых в СНГ.....	38
II.3. Объемы производства коагулянтов в СНГ в 2002-2007 гг.....	40
II.4. Основные предприятия-производители коагулянтов в СНГ	43
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей коагулянтов в СНГ	47
II.4.1. <i>ОАО "Аурат" (Москва, РФ)</i>	47
II.4.2. <i>ОАО Пологовский химический завод "Коагулянт" (Пологи, Запорожская обл., Украина)</i>	54
II.4.3. <i>ОАО "Сумыхимпром" (Сумы, Украина)</i>	59
II.4.4. <i>ОАО "Алюминий Казахстана" (Павлодар, Казахстан)</i>	63
II.4.5. <i>ОАО "Северсталь" (Череповец, Вологодская обл., РФ)</i>	66
III. Экспорт-импорт коагулянтов	70
III.1. Экспорт-импорт коагулянтов в России	70
III.1.1. <i>Объем экспорта-импорта коагулянтов в России</i>	70
III.1.2. <i>Тенденции и особенности экспорта-импорта коагулянтов в РФ</i>	71
III.1.3. <i>Основные направления экспортно-импортных поставок коагулянтов</i>	75
III.2. Экспорт-импорт коагулянтов на Украине	80
III.2.1. <i>Объем экспорта-импорта коагулянтов на Украине</i>	80
III.2.2. <i>Тенденции и особенности экспорта-импорта коагулянтов на Украине</i>	81
III.2.3. <i>Основные направления украинского экспорта коагулянтов</i>	84
III.3. Экспорт-импорт коагулянтов в Казахстане.....	85
IV. Обзор цен на коагулянты	87
IV.1. Внутренние цены в России.....	87
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен на коагулянты в России	89
IV.3. Динамика экспортных цен на коагулянты на Украине.....	93
IV.4. Экспортно-импортные цены на коагулянты в Казахстане	95
V. Потребление коагулянтов в России	97
V.1. Баланс потребления коагулянтов.....	97

V.2. Структура потребления коагулянтов в России.....	101
V.3. Основные отрасли-потребители коагулянтов в России	102
V.3.1. Водоснабжение	102
V.3.2. Очистка сточных вод.....	104
V.3.3. Водоподготовка на предприятиях энергетики	109
V.4. Основные предприятия-потребители коагулянтов в РФ.....	111
V.4.1. МГУП "Мосводоканал" (Москва)	112
V.4.2. ОАО "Кировские коммунальные системы" (Киров).....	117
V.4.3. ОАО "Генерирующая компания" (Республика Татарстан)	119
VI. Прогноз развития рынка коагулянтов до 2015 г.....	123
Приложение 1: Адресная книга предприятий-производителей коагулянтов	
Приложение 2: Адресная книга предприятий-потребителей коагулянтов	

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1: Алюминийсодержащие коагулянты
- Таблица 2: Состав нефелинового концентрата, %
- Таблица 3: Добыча нефелиновой руды (1) и производство нефелинового концентрата (2) в РФ в 2000-2007 гг., млн т
- Таблица 4: Технические характеристики каолина марок ПЛК ЗАО "Минерал"
- Таблица 5: Производители серной кислоты в РФ и на Украине в 2004-2007 гг., тыс. т
- Таблица 6: Производство соляной кислоты в России и на Украине в 2004-2007 гг., тыс. т
- Таблица 7: Направления и объемы железнодорожных поставок сырья в 2002-2007 гг., т
- Таблица 8: Техническая характеристика алюминия сульфата технического очищенного (согласно ГОСТ 12966-85)
- Таблица 9: Техническая характеристика коагулянта оксихлорида алюминия (согласно ТУ 216350-002-39928758-02)
- Таблица 10: Техническая характеристика железа хлорного водный раствор (согласно ТУ 6-01-1-88)
- Таблица 11: Техническая характеристика купороса железного технического (согласно ГОСТ 6981-94)
- Таблица 12: Техническая характеристика сульфата железа водный раствор (согласно ТУ У 24.1-05766356-043-2002)
- Таблица 13: Коагулянты, выпускаемые предприятиями СНГ
- Таблица 14: Производство коагулянтов в странах СНГ в 2002-2007 гг., тыс. т
- Таблица 15: Производство алюминийсодержащих коагулянтов в СНГ по предприятиям в 2002-2007 гг., тыс. т
- Таблица 16: Производство железосодержащих коагулянтов в СНГ по предприятиям в 2002-2007 гг., тыс. т
- Таблица 17: Техническая характеристика оксихлорида алюминия Аква-Аурат 10, 14, 18, 30 (согласно ТУ 6-09-05-1456-96)
- Таблица 18: Техническая характеристика оксихлорида алюминия Скиф 180, 300 (согласно ТУ 2163-014-00205067-00)
- Таблица 19: Железнодорожные поставки сырья на ОАО "Аурат" в 2002-2007 гг., т
- Таблица 20: Объем выручки от продажи коагулянтов (тыс. руб.) и доля от общего объема выручки (%) ОАО "Аурат" в 2001-2007 гг.
- Таблица 21: Железнодорожные поставки сырья ООО "Синтез" в 2002-2007 гг., т
- Таблица 22: Основные потребители коагулянтов производства ООО "Синтез" в 2004-2007 гг., тыс. т
- Таблица 23: Техническая характеристика гидроксохлорида алюминия Полвак 40, 68, 80
- Таблица 24: Техническая характеристика сухого водоочистителя производства ОАО ПХЗ "Коагулянт"
- Таблица 25: Страны-потребители коагулянтов производства ОАО ПХЗ "Коагулянт" в 2002-2007 гг., т

- Таблица 26: Элементный состав отвального сульфата железа ОАО "Сумыхимпром"
- Таблица 27: Страны-потребители коагулянтов производства ОАО "Сумыхимпром" в 2002-2007 гг., т
- Таблица 28: Страны-потребители $Al_2(SO_4)_3$ производства ОАО "Алюминий Казахстана" в 2005-2007 гг., т
- Таблица 29: Основные потребители коагулянтов производства ОАО "Северсталь" в 2004-2007 гг., т
- Таблица 30: Внешняя торговля коагулянтами в РФ в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г., т
- Таблица 31: Доля экспорта различных марок коагулянтов (%) в общем объеме их производства в РФ в 2002-2007 гг.
- Таблица 32: Российские поставщики коагулянтов в 2002-2007 гг., т
- Таблица 33: Марочный ассортимент поставляемых в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г. в РФ коагулянтов, т
- Таблица 34: Российский экспорт коагулянтов по странам в 2002-2007 гг., т
- Таблица 35: Страны-поставщики коагулянтов в РФ в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г., т
- Таблица 36: Основные зарубежные производители коагулянтов и объемы их поставок в РФ в 2002-2007 гг., т
- Таблица 37: Основные российские потребители коагулянтов в 2005-2007 гг., т, %
- Таблица 38: Внешняя торговля коагулянтами на Украине в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г., т
- Таблица 39: Марочный ассортимент коагулянтов, экспортируемых Украиной в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г., тыс. т
- Таблица 40: Украинские поставщики коагулянтов в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г., т
- Таблица 41: Украинский экспорт коагулянтов по странам в 2002-2007 гг. и 1 полугодии 2008 г., т
- Таблица 42: Страны-поставщики коагулянтов в Казахстан в 2005-2007 гг., т и тыс. \$
- Таблица 43: Казахстанский экспорт сульфата алюминия по странам в 2005-2007 гг., т и тыс. \$
- Таблица 44: Цены на коагулянты основных российских производителей, без НДС
- Таблица 45: Цены на реагенты для химводоподготовки ООО "Аква-Кемикал" (на 01.09.2008 г.) с НДС
- Таблица 46: Цены на различные марки экспортируемых и импортируемых коагулянтов в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., \$/т
- Таблица 47: Цены основных зарубежных производителей коагулянтов при поставках в РФ в 2002-2007 гг., \$/т
- Таблица 48: Цены российских поставщиков коагулянтов в 2002-2007 гг., \$/т
- Таблица 49: Цены украинских поставщиков коагулянтов в 2002-2007 гг. и 1 половине 2008 г., гр./т

- Таблица 50: Экспортные цены на украинские коагулянты для стран-потребителей в 2002-2007 гг. и 1 половине 2008 г., гр./т
- Таблица 51: Импортные цены стран-поставщиков коагулянтов в Казахстан в 2005-2007 гг., \$/т
- Таблица 52: Экспортные цены на сульфат алюминия производства ОАО "Алюминий Казахстана" для стран-потребителей в 2005-2007 гг., \$/т
- Таблица 53: Баланс потребления коагулянтов в России в 2002-2007 гг.
- Таблица 54: Баланс потребления коагулянта-сульфата алюминия в России в 2002-2007 гг.
- Таблица 55: Баланс потребления оксихлорида алюминия в России в 2002-2007 гг.
- Таблица 56: Баланс потребления коагулянта-сульфата железа в России в 2002-2007 гг.
- Таблица 57: Основные российские потребители коагулянтов в 2007 г., т
- Таблица 58: Поставки коагулянтов на предприятия МГУП "Мосводоканал" в 2005-2007 гг., т
- Таблица 59: Совокупный годовой объем услуг ОАО "Кировские коммунальные системы" в 2004-2007 гг., тыс. руб.
- Таблица 60: Железнодорожные поставки коагулянтов ОАО "Кировские коммунальные системы" в 2005-2007 гг., т
- Таблица 61: Железнодорожные поставки коагулянтов на предприятия ОАО "Генерирующая компания" (Татарстан) в 2004-2007 гг., т

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1: Схема получения оксихлорида алюминия
- Рисунок 2: Принципиальная схема переработки ильменитового концентрата с получением диоксида титана и железного купороса сульфатным способом
- Рисунок 3: Динамика производства глинозема в РФ и Казахстане в 1996-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 4: Производство различных видов коагулянтов в СНГ в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 5: Доля стран в производстве коагулянтов в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 6: Динамика производства коагулянтов ОАО "Аурат" и ООО "Синтез" в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 7: Динамика производства коагулянтов (тыс. т) и загруженность мощностей (%) на ОАО ПХЗ "Коагулянт" в 2002-2007 гг.
- Рисунок 8: Динамика производства коагулянтов ОАО "Сумыхимпром" в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 9: Динамика производства $Al_2(SO_4)_3$ (тыс. т) и загруженность мощностей (%) на ОАО "Алюминий Казахстана" в 1999-2007 гг.
- Рисунок 10: Динамика производства железного купороса ОАО "Северсталь" и потребление купороса как коагулянта в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 11: Региональная структура потребления коагулянта производства ОАО "Северсталь" в 2007 г., %
- Рисунок 12: Объем производства коагулянтов в РФ и динамика экспортно-импортных поставок продукта в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 13: Структура российского импорта коагулянтов по маркам в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 14: Доля стран-потребителей российских коагулянтов в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 15: Доля поставщиков коагулянтов в РФ в 2004-2007 гг., %
- Рисунок 16: Динамика производства и экспорта коагулянтов (тыс. т) на Украине и доля экспорта (%) в 2002-2007 гг.
- Рисунок 17: Доля различных марок коагулянтов в общем объеме украинского экспорта в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 18: Доля предприятий в общем объеме украинского экспорта в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 19: Динамика экспортно-импортных цен на сульфат алюминия в РФ в 2002-2007 гг. и 1 половине 2008 г., \$/т
- Рисунок 20: Динамика экспортно-импортных цен на сульфат железа в РФ в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., \$/т
- Рисунок 21: Динамика экспортных цен на коагулянты на Украине в 2002-2007 гг. и 1 половине 2008 г., \$/т
- Рисунок 22: Изменение марочной структуры потребления коагулянтов в РФ в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 23: Структура потребления коагулянтов в РФ в 2007 г., %
- Рисунок 24: Технологическая схема обработки городских сточных вод

Рисунок 25: Прогноз производства и потребления коагулянтов в РФ на период до 2015 г., тыс. т

Аннотация

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка коагулянтов в странах СНГ и прогнозу его развития. Отчет состоит из 6 частей, содержит 127 страниц, в том числе 25 рисунков, 61 таблицу и приложения. Данная работа является кабинетным исследованием. В качестве источников информации использовались данные Федеральной службы государственной статистики РФ (ФСГС РФ), Государственного комитета по статистике стран СНГ, Федеральной таможенной службы РФ (ФТС РФ), официальной статистики железнодорожных перевозок РФ, отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, а также интернет-сайтов предприятий производителей и потребителей.

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

Вторая глава отчета посвящена производству коагулянтов в странах СНГ. В данном разделе отчета приводятся статистические и оценочные данные по объемам выпуска различных марок коагулянтов в России, на Украине и в Казахстане. Кроме того, приведены качественные показатели получаемой продукции.

В третьей главе отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях с коагулянтами в России и на Украине за период 2002-2007 гг. и 1 полугодие и в Казахстане в 2005-2007 гг.

В четвертой главе приведены сведения об уровне цен на различные марки коагулянтов на внутреннем российском рынке, а также проанализированы данные об изменениях экспортно-импортных цен на продукцию в России и на Украине с 2002 по 2007 гг.

В пятой главе отчета рассматривается потребление коагулянтов в России. В данном разделе приведен баланс производства – потребления этой продукции, отраслевая структура потребления, приведены основные потребители, а также описано текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-потребителей.

Оценка емкости рынка коагулянтов, используемых при водоочистке, затруднена из-за широкого разнообразия химических реагентов, применяемых в этой области. Тем не менее, проведенное экспертами "ИнфоМайн" исследование, позволяет оценить объемы производства и потребления коагулянтов в СНГ.

В шестой главе отчета приводится прогноз развития российского рынка коагулянтов на период до 2015 г.

В приложении приведены адреса и контактная информация предприятий, выпускающих и потребляющих коагулянты в странах СНГ.

Введение

Коагуляция (от латинского *coagulatio* – свертывание, сгущение) – объединение частиц дисперсной фазы в агрегаты при соударениях. Соударения происходят в результате броуновского движения частиц, а также седиментации, перемещения частиц в электрическом поле (электрокоагуляция), механического воздействия на систему (перемешивания, вибрации).

Характерные признаки коагуляции – увеличение мутности (интенсивности рассеиваемого света), появление хлопьевидных образований – флокул (отсюда термин флокуляция, часто используемый как синоним коагуляции), расслоение исходно устойчивой к седиментации системы (золя) с выделением дисперсной фазы в виде коагулята (осадка, сливок). При высоком содержании частиц дисперсной фазы коагуляция может приводить к отверждению всего объема системы вследствие образования пространственной сетки коагуляционной структуры. В относительно грубодисперсных системах (суспензиях) при отсутствии броуновского движения первичных частиц о коагуляции можно судить по изменению седиментации – от оседания независимых первичных частиц с постепенным накоплением осадка (бесструктурная седиментация) к оседанию агрегатов сплошным слоем; при достаточно высокой концентрации частиц в системе такой слой образует четкую границу (структурная седиментация). Кроме того, коагуляция приводит к увеличению конечного объема осадка.

Коагулянты – вещества, способные вызывать или ускорять коагуляцию. Введение в систему коагулянтов широко используют для облегчения процессов, связанных с необходимостью отделения вещества дисперсной фазы от дисперсионной среды (осаждение взвешенных частиц при водоочистке, обогащение минерального сырья, улучшение фильтрационных характеристик осадков и др.).

Коагуляция играет важную роль в процессах водоочистки для удаления взвешенных коллоидных частиц, которые могут придавать питьевой воде неприятные вкус, цвет, запах или мутность. Под действием коагулянтов дисперсные коллоидные частички объединяются в большие массы, которые затем, после флокуляции, можно удалить такими методами разделения твердой и жидкой фазы, как осаждение, флотация и фильтрация.

Эффективными коагулянтами для систем с водной дисперсионной средой являются соли поливалентных металлов (алюминия, железа и др.).

В водоподготовке применяют следующие алюминийсодержащие коагулянты: сульфат алюминия, оксихлорид алюминия, алюминат натрия и, в гораздо меньшей степени, хлорид алюминия (таблица 1).

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – неочищенный технический продукт, представляющий собой куски серовато-зеленоватого цвета, получаемые путем обработки бокситов, нефелинов или глин серной кислотой. Он должен иметь не менее 9% Al_2O_3 , что соответствует содержанию порядка

30% чистого сульфата алюминия. В нем также содержится около 30% нерастворимых примесей и до 35% воды.

Таблица 1: Алюминийсодержащие коагулянты

Коагулянт	Формула	Содержание, % по массе	
		Al ₂ O ₃	Нерастворимых примесей
Сульфат алюминия неочищенный	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	>9	<30
Сульфат алюминия очищенный	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	>13,5	<1
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·14H ₂ O	17-19	–
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·12H ₂ O	28,5	3,1
Оксихлорид алюминия	Al ₂ (OH) ₅ Cl·6H ₂ O	40-44	–
Алюминат натрия	NaAlO ₂	45-55	6-8

Источник: Фрог Б.Н., Левченко А.П. "Водоподготовка", 1996 г.

Очищенный сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85) получают в виде плит серовато-перламутрового цвета из неочищенного продукта или глинозема растворением в серной кислоте. Он должен иметь не менее 13,5% Al₂O₃, что соответствует содержанию 45% сульфата алюминия.

В России для обработки воды выпускается также 23-25% раствор сульфата алюминия. При его применении отпадает необходимость в специальном оборудовании для растворения коагулянта, а также упрощаются и удешевляются погрузочно-разгрузочные работы и транспортирование.

Помимо водоочистки сернокислый алюминий применяется в больших количествах в целлюлозно-бумажной промышленности для проклейки бумаги и других целей; его используют в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении хлопчатобумажных, шерстяных и шелковых тканей, при дублении кож, для консервирования дерева, в промышленности искусственных волокон. В связи с этим, в настоящем обзоре при оценке объемов производства коагулянтов будет учитываться потребление Al₂(SO₄)₃ в других областях промышленности, а затем эти данные будут исключены из структуры потребления.

Коагулирующие свойства Al₂(SO₄)₃ обусловлены образованием коллоидной гидроокиси алюминия и основных сульфатов в результате гидролиза. В процессе коагуляции Al(OH)₃ коллоидные частицы примесей, находящиеся в воде, захватываются и выделяются вместе с гидроксидом алюминия в виде студенистых хлопьев. Al(OH)₃ имеет повышенную чувствительность к рН и температуре обрабатываемой воды. Изoeлектрическая область для гидроксида алюминия, где у него наименьшая растворимость, соответствует рН = 6,5-7,5. При более низких значениях рН образуются частично растворимые основные соли, при более высоких – алюминаты. При температуре исходной воды ниже 4°С в результате возрастания гидратации гидроксида алюминия замедляются процессы коагулирования ее примесей и

декантации хлопьев, быстро засоряются фильтры, осадок гидроксида алюминия отлагается в трубах, остаточный алюминий попадает в фильтрат, а хлопья гидроксида образуются в воде уже после подачи потребителям.

Основными потребителями сульфата алюминия являются предприятия водоканала, в качестве коагулянта для очистки питьевой воды от механических взвесей, бактерий, солей жесткости. Важно отметить, что в условиях оптимального дозирования очищенная вода не содержит остаточный алюминий. Коагулирующие свойства сульфата алюминия позволяют использовать его также при химводоподготовке на предприятиях ТЭЦ и ГРЭС. Кроме того, сульфат алюминия применяется предприятиями по очистке сточных вод и в качестве химического реагента на ЦБК.

В холодное время года при обработке воды с повышенным содержанием природных органических веществ используется *оксихлорид алюминия (ОХА)*. ОХА известен под различными наименованиями: полиалюминий гидрохлорид, хлоргидроксид алюминия, основной хлорид алюминия и др. и имеет общую формулу $Al(OH)_mCl_{3n-m}$. При обработке воды указанные соединения могут образовывать мономерные, полимерные и аморфные структуры.

Неорганический катионный коагулянт ОХА обладает способностью образовывать комплексные соединения с широким спектром органических и неорганических веществ в воде. Принципиально отличается от обычных солей алюминия тем, что имеет так называемую поверхностную кислотную оболочку, что обеспечивает максимально высокую эффективность очистки воды от взвешенных веществ и металлов.

Практика применения оксихлорида алюминия продемонстрировала ряд преимуществ, напрямую влияющих на экономические показатели его использования (в том числе и в сравнении с традиционно используемым сульфатом алюминия):

- представляя собой частично гидролизованную соль, оксихлорид алюминия обладает большей способностью к полимеризации, что ускоряет хлопьеобразование и осаждение коагулированной взвеси;
- подтверждена работа оксихлорида алюминия в более широком диапазоне рН по сравнению с сульфатом алюминия;
- снижение щелочности при коагулировании оксихлоридом алюминия существенно меньше. Это, наряду с отсутствием добавления сульфатов, приводит к снижению коррозионной активности воды, исключению стабилизационной обработки, улучшению состояния водопроводов городской распределительной сети и сохранению потребительских свойств воды при транспортировании, а также позволяет полностью отказаться от использования щелочных агентов и приводит к экономии таковых на средней станции водоочистки до 20 тонн ежемесячно;
- низкое остаточное содержание алюминия при высоких вводимых дозах;
- снижение рабочей дозы коагулянта в 1,5-2 раза по сравнению с серноокислым алюминием;

- поставка в готовом рабочем растворе, что позволяет отказаться от процесса растворения коагулянта, приводя к экономии электроэнергии на размешивании на средней станции до 100 тыс. кВт/час ежегодно;

- снижение трудоемкости и эксплуатационных затрат по хранению, приготовлению и дозированию реагента, улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

Алюминат натрия NaAlO_2 представляет собой твердые куски белого цвета с перламутровым блеском на изломе, получаемые растворением гидроксида или оксида алюминия в растворе гидроксида натрия. Сухой товарный продукт содержит 55% Al_2O_3 , 35% Na_2O и до 5% свободной щелочи NaOH . Растворимость NaAlO_2 – 370 г/л (при 20°C). Насыпная масса 1,2-1,8 т/м³.

Хлористый алюминий AlCl_3 – белый кристаллический порошок плотностью 2,47 г/см³, с температурой плавления 192,4°C. Растворимость хлорида алюминия в 100 г воды при 20°C составляет 46 г, в горячей воде соединение разлагается. Из водных растворов кристаллизуется $\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с плотностью 2,4 г/см³, расплывающийся на воздухе. При нагревании отщепляет воду и HCl с образованием Al_2O_3 . Хлористый алюминий применяется, главным образом, в качестве катализатора при крекинге нефтепродуктов, а также для ряда органических синтезов. Однако, в ряде случаев, используется как коагулянт.

При низких температурах воды в паводковый период в качестве коагулянта возможно использование гидроксида алюминия.

В водообработке применяют также железосодержащие коагулянты: хлорное железо, сульфаты железа (II) и железа (III), хлорированный железный купорос.

Хлорное железо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 11159-86) представляет собой темные с металлическим блеском кристаллы, очень гигроскопичные, поэтому транспортируют его в железных герметичных бочках. Получают безводное хлорное железо хлорированием стальной стружки при температуре 700°C, а также как побочный продукт при производстве хлоридов металлов горячим хлорированием руд. Содержит в товарном продукте не менее 98% FeCl_3 . Плотность 1,5 г/см³.

Сульфат закиси железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос по ГОСТ 6981-85) представляет собой прозрачные зеленовато-голубые кристаллы, легко буреющие на воздухе в результате окисления железа (II). Товарный продукт выпускается двух марок (А и Б), содержащих соответственно не менее 53% и 47% FeSO_4 , не более 0,25-1% свободной H_2SO_4 и не более 0,4-1% нерастворимого осадка. Плотность реагента – 1,5 г/см³.

Промышленность выпускает также и 30%-ный раствор сульфата железа (II), содержащий до 2% свободной серной кислоты. Транспортируют его в гуммированной таре.

Окисление гидроксида железа (II), образующегося при гидролизе железного купороса при рН воды менее 8, протекает медленно, что приводит к неполному его осаждению и неудовлетворительному коагулированию. Поэтому перед вводом железного купороса в воду добавляют известь или хлор, либо оба реагента вместе,

усложняя и удорожая тем самым водообработку. В связи с этим, железный купорос используют, главным образом, в технологии известкового и известково-содового умягчения воды, когда при устранении магниевой жесткости значение рН поддерживают в пределах 10,2-13,2 и, следовательно, соли алюминия неприменимы.

Железный купорос используют в качестве коагулянта в основном при водоподготовке на предприятиях энергетики, а также при очистке промышленных стоков.

Сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают растворением оксида железа в серной кислоте. Продукт кристаллический, очень гигроскопичный, хорошо растворяется в воде. Плотность его – 1,5 г/см³. Использование солей железа (III) в качестве коагулянта предпочтительнее сульфата алюминия. При их применении улучшается коагуляция при низких температурах воды, на процесс мало влияет рН среды, ускоряется декантация скоагулированных примесей и уменьшается время отстаивания (плотность хлопьев гидроксида железа (III) в 1,5 раза больше, чем гидроксида алюминия). К числу недостатков солей железа (III) относится необходимость их точной дозировки, так как ее нарушение приводит к проникновению железа в фильтрат. Хлопья гидроксида железа (III) осаждаются неравномерно, в связи с чем в воде остается большое количество мелких хлопьев, поступающих на фильтры. Эти недостатки в значительной мере устраняются при добавлении сульфата алюминия.

Хлорированный железный купорос $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$ получают непосредственно на водоочистных комплексах обработкой раствора железного купороса хлором, вводя на 1 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,16-0,22 г хлора.

Смешанный алюможелезный коагулянт готовят из растворов сульфата алюминия и хлорного железа в пропорции 1:1 (по массе). Рекомендуемое соотношение может изменяться в конкретных условиях работы очистных сооружений. Максимальное отношение FeCl_3 к $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при применении смешанного коагулянта по массе равно 2:1. Вода, обработанная смешанным коагулянтom, как правило, не дает отложений даже при низких температурах, так как формирование и седиментация хлопьев заканчивается в основном до фильтров; хлопья осаждаются равномерно, и достигается более полное осветление воды. Применение смешанного коагулянта позволяет существенно сократить расход реагентов. Составные части смешанного коагулянта можно вводить как отдельно, так и предварительно смешав растворы. Первый способ более гибок при переходе от одного оптимального соотношения реагентов к другому, однако, при втором проще осуществлять дозирование.

I. Технология производства коагулянтов

I.1. Способы производства коагулянтов

Сульфат алюминия является наиболее распространенным коагулянтом, применяемым в водоочистке для обработки питьевых и промышленных вод.

Наиболее простым и наиболее старым способом получения неочищенного сернокислого алюминия является варка непрокаленного, но подсушенного каолина с серной кислотой. Степень превращения Al_2O_3 глины в сульфат не превышает 70-80%.

Получающиеся по этому способу продукты – неочищенный сернокислотный алюминий или коагулянты – после варки затвердевают и не подвергаются дополнительной обработке. Они содержат все примеси сырья. Для получения очищенного сернокислого алюминия производят отделение нерастворимых примесей, что значительно усложняет производственный процесс. Усовершенствованием этого метода явились разложение каолина избытком серной кислоты для повышения степени извлечения Al_2O_3 и нейтрализация избыточной кислоты нефелином. Успешное применение нефелина в качестве добавки к каолину послужило основанием для производства нефелинового коагулянта из одного нефелина (без каолина):



Нефелиновый коагулянт

При смешении нефелинового концентрата с башенной серной кислотой без последующего разбавления водой смесь быстро загустевает, так как находящаяся в ней вода связывается с образовавшимися солями в твердые кристаллогидраты. Это сопровождается сильным повышением температуры, вызывающим значительное парообразование, что приводит к резкому увеличению объема смеси, которая превращается в твердую пористую массу, легко рассыпающуюся в порошок. Этот продукт, состоящий из смеси сульфата алюминия, калиевых, натриевых квасцов, SiO_2 и прочих примесей, находившихся в нефелине и образовавшихся при обработке его серной кислотой, называется нефелиновым коагулянтом. Его правильней было бы назвать неочищенным нефелиновым коагулянтом в отличие от очищенного нефелинового коагулянта, которым является смесь продуктов, полученная кристаллизацией раствора после отделения от него кремнеземистого осадка.

Температура реакции, количество испарившейся воды, выход и свойства коагулянта зависят от концентрации исходной кислоты. В продукте, полученном при разложении нефелина 63-84,5%-ной кислотой, обнаружен бисульфат алюминия. Это объясняется неполной нейтрализацией серной кислоты. Наличие в коагулянте гигроскопичных кислых солей обуславливает поглощение им влаги из воздуха. В результате обводнения продукта происходит дальнейшее разложение непрореагировавшего нефелина. Этот процесс "дозревания" протекает на воздухе медленно, около 12 суток, вследствие покрытия зерен непрореагировавшего нефелина кристаллами

коагулянта. При растворении кристаллов в воде процесс дальнейшего разложения ускоряется и завершается в холодной воде в течение часа, а в горячей воде – в течение 5 минут. Таким образом, замедление взаимодействия нефелина с концентрированной серной кислотой (выше 63% H_2SO_4) объясняется недостатком воды в жидкой фазе. С наибольшей скоростью нефелин разлагается 47-73%-ной серной кислотой.

Получение неочищенного нефелинового коагулянта производится смешением нефелинового концентрата с башенной серной кислотой в котлах с мешалками и выливанием полученной пульпы до ее загустевания в аппараты для "созревания", т.е. затвердевания массы. Твердая масса подвергается измельчению. При смешении нефелина с 92% серной кислотой реакция идет очень медленно и незагустевшая пульпа может легко перетекать в желоб со шнеком, куда добавляется вода для разбавления кислоты. После этого реакция идет очень быстро, и масса, интенсивно перемешиваемая шнеком и передвигаемая им вдоль аппарата, быстро затвердевает, превращаясь в мелкие зерна.

Процесс смешения ведется в двух аппаратах, соединенных последовательно. В один из смесителей подают непрерывно кислоту и нефелиновый концентрат. Образующаяся пульпа перетекает во второй смеситель, откуда выходит из нижней части его через гидравлический затвор в ковшевой дозатор. В выходящей пульпе должно содержаться от 1,5 до 4% избыточной серной кислоты (в зависимости от качества нефелина). Под избыточной понимают кислоту, содержащуюся в пульпе сверх того количества, которое может прореагировать к концу процесса при гидратации. Из ковшевого дозатора пульпа поступает в шнек реактор, куда добавляют воду из расчета разбавления кислоты до 70-73% H_2SO_4 . Продолжительность пребывания массы в шнеке-реакторе составляет 28-30 сек и степень разложения нефелина за это время достигает 85-88%. Из реактора сухая рассыпчатая масса с температурой 80-100°C поступает на склад, где происходит дозревание и охлаждение продукта в течение 2-4 суток. На производство этим методом 1 т нефелинового коагулянта требуется: 0,32 т нефелиновой муки (до 1% влаги) или 0,105 т Al_2O_3 (100%), 0,378 т серной кислоты (100%).

Технология производства нефелинового коагулянта реализована в ОАО "Святогор", а также в ОАО "Апатит", где получаемый реагент используется при сгущении апатитового и нефелинового концентратов.

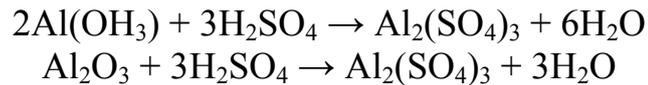
Промышленный процесс комплексной переработки нефелинов, был разработан советскими специалистами и опробован на "Волховском алюминиевом заводе" в 1952 г. Сущность процесса заключается в спекании нефелина с известняком при температуре 1250-1300°C. Полученную массу выщелачивают водным щелочным раствором, раствор алюмината натрия отделяют от шлама, затем освобождают от SiO_2 , осаждая его в автоклаве при давлении около 0,6 МПа, а затем известью при атмосферном давлении, и разлагают алюминат газообразным CO_2 . Полученный $Al(OH)_3$, отделяют от раствора, а затем используют по назначению: при взаимодействии с серной кислотой получают сульфат алюминия, при прокаливании ($t \sim 1200^\circ C$) –

глинозем. При таком способе переработки нефелина помимо глинозема и сульфата алюминия получают кальцинированную соду, поташ и цемент.

Подобная технология получения сульфата алюминия из нефелина применяется в настоящее время на "Ачинском глиноземном комбинате".

Получение очищенного сульфата алюминия из гидроксида алюминия или оксида алюминия (глинозема)

Большинство российских производителей сульфата алюминия в качестве сырья используют гидроксид алюминия или окись алюминия (глинозем).



При производстве очищенного сернокислого алюминия растворением в серной кислоте гидроксида алюминия (или окиси алюминия) процесс осуществляют следующим образом. В реакционный котел (стальной резервуар, футерованный кислотоупорным кирпичом по слою диабазовой плитки) одновременно загружают гидроксид алюминия, серную кислоту и воду в приблизительно стехиометрическом соотношении, соответствующем содержанию в продукте примерно 90% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и 10% свободной воды. Перемешивание ведут острым паром, поддерживая температуру на уровне 110-120°C, и заканчивают его через 20-30 минут, когда количество свободной серной кислоты в пробе реакционной массы станет меньше 0,1%.

Реакционную массу, содержащую 13,5-15% Al_2O_3 (в виде сульфата алюминия), для ускорения последующей кристаллизации охлаждают в реакторе до 95°C, продувая через нее в течение 10 мин воздух. Затем ее сливают на кристаллизационный стол, оборудованный автоматической машиной для срезки застывшего продукта. Кристаллизация плава на столе продолжается около 50 мин и столько же времени занимает извлечение продукта из кристаллизатора, имеющего площадь 32-34 м² (емкость примерно 6 т).

Расход материалов на 1 т продукта составляет: 0,142 т гидроксида алюминия (в пересчете на Al_2O_3) и 0,4 т серной кислоты (100%).

Кристаллизацию ведут также на охлаждаемой изнутри наружной поверхности горизонтального вращающегося барабана – на холодильных или кристаллизационных вальцах. Барабан частично погружен в находящийся в поддоне плав, имеющий температуру 90-100°C. Кристаллизация на вальцах облегчает условия труда, обеспечивает непрерывный режим производства, улучшает товарные свойства продукта. Снимаемый с вальцев чешуйчатый продукт, содержащий 13,5-14% Al_2O_3 , при хранении слеживается. Неслеживающийся продукт получают, повышая содержание Al_2O_3 до 15,3-15,8% (15,3% соответствует концентрации Al_2O_3 в кристаллогидрате $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). При длине барабана вальцев 2,2 м и диаметре 1,8 м (поверхность теплообмена 12,4 м²), при выпуске продукта с содержанием 13,5-14% Al_2O_3 , число оборотов барабана составляет 4,3 в минуту и средняя рабочая производительность вальцев равна 2,4 т/ч; при выпуске продукта, содержащего

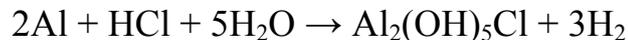
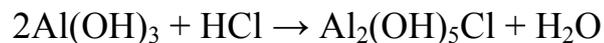
15,3-15,8% Al_2O_3 , барабан делает 1-1,2 об/мин и производительность снижается до 1 т/ч.

Для получения неслеживающегося продукта предложено также смешивать пульпу гидроокиси алюминия с 60%-ной серной кислотой, взятой в количестве 95-97% от стехиометрического и образующийся раствор с температурой $100^{\circ}C$ направлять для кристаллизации на холодные вальцы. Продукт содержит примесь основной соли.

Запатентован непрерывный способ получения сульфата алюминия, в котором водная суспензия $Al(OH)_3$ и серная кислота в стехиометрическом отношении подаются с большой скоростью дозирующими насосами в смесительные форсунки реактора, в котором масса находится не менее 30 секунд. Затем она охлаждается до температуры ниже 100° в проточном холодильнике и продавливается через сопла или прорези для образования мелкогранулированного продукта.

Получение оксихлорида алюминия

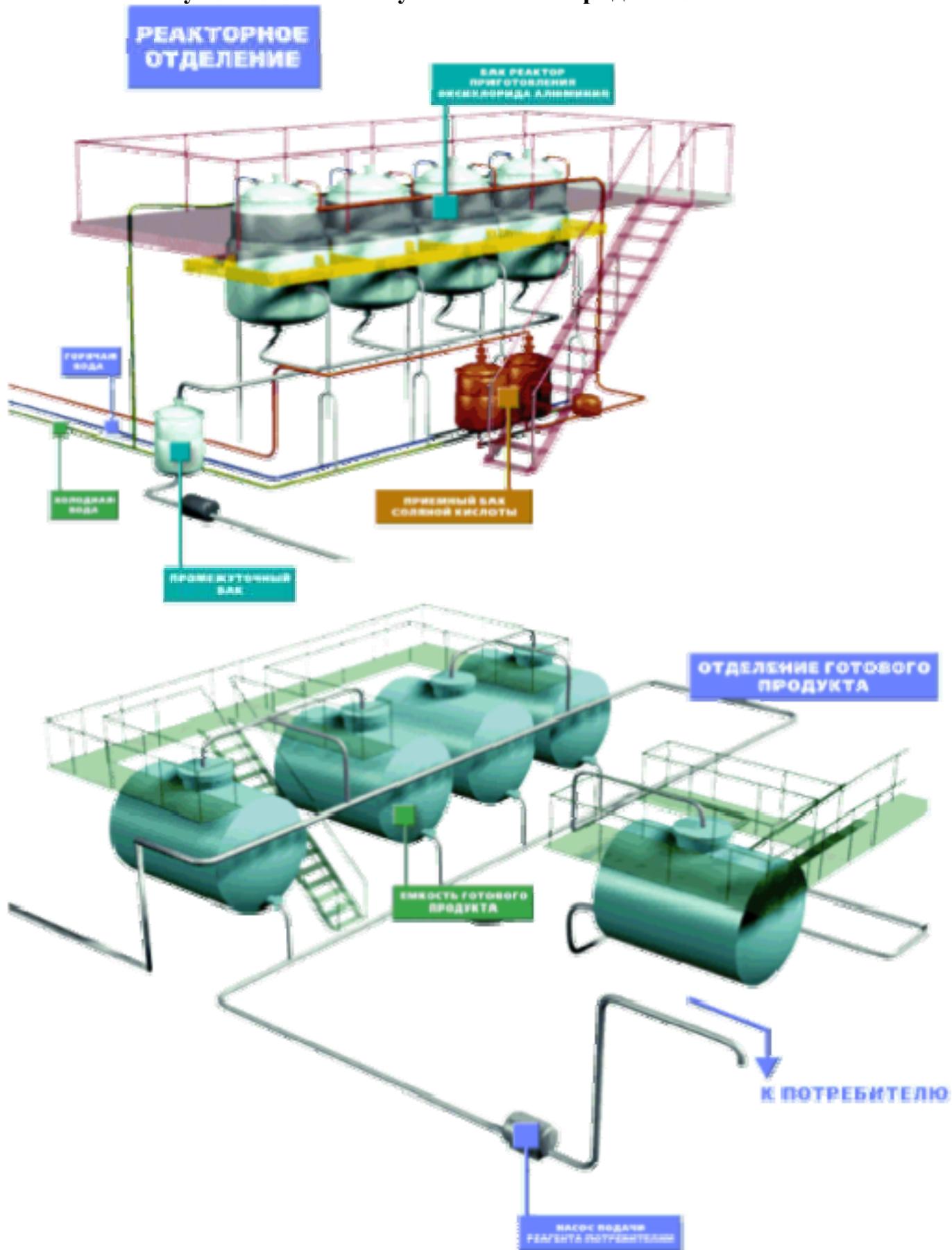
Кристаллы оксихлорида алюминия $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$ получают растворением свежесажженного гидроксида алюминия в 0,5-1% растворе соляной кислоты. Реагент содержит 40-44% Al_2O_3 и 20-21% $NaCl$. Выпускается в виде 35%-ного раствора. Кроме того, полиоксихлорид алюминия получают при взаимодействии HCl с чистым алюминием:



Промышленное производство оксихлорида алюминия реализовано на ОАО "Химпром" (Волгоград), ОАО "Сибур-Нефтехим" (завод "Капролактан", Нижегородская обл.), ОАО "Сорбент" (Пермь), ЗАО "Коагулянт" (Ярославль), в МУП "Мосводоканал", в Екатеринбурге (ЗАО "Реагенты водоканала"), в Азове и в других городах.

Схема производства коагулянта ОХА ("Бопак-Е"), применяемая в Екатеринбурге, представлена на рисунке 1.

Рисунок 1: Схема получения оксихлорида алюминия



Источник: данные предприятия

Получение железного купороса из травильных растворов

Классический способ получения железного купороса специальным растворением железа в серной кислоте в настоящее время утратил свое значение в связи с тем, что на металлургических и металлообрабатывающих заводах в числе отходов производства имеются большие количества травильных растворов, которые легко могут быть переработаны в железный купорос. Травильные растворы получают при обработке (травлении) серной кислотой стальных изделий с целью удаления с них окалины (окислов) железа перед дальнейшей обработкой поверхности. Для травления применяют разбавленную 20-25%-ную серную кислоту. Отбросные травильные растворы содержат, главным образом, железный купорос (15-20% FeSO_4) и несколько процентов свободной серной кислоты (2-10%).

С развитием металлургии и металлообработки проблема утилизации отбросных травильных растворов стала очень острой. Удаление больших количеств кислых жидкостей в естественные водоемы невозможно. Очистка сточных травильных растворов нейтрализацией их известью представляет большие трудности вследствие образования объемистых трудно отстаивающихся осадков. В связи с этим на многих заводах утилизируют травильные растворы, выделяя из них сульфат железа кристаллизацией с получением товарного продукта – железного купороса, при одновременном возврате остающейся маточной жидкости – H_2SO_4 – в травильные ванны.

Такой способ получения сульфата железа используется на российских заводах: ОАО "Северсталь" (Вологодская обл.), ООО "ВИЗ-Сталь", ОАО "Ревдинский метизный завод" (Свердловская обл.), ОАО "Волжский трубный завод" (Волгоградская обл.), а также на украинских предприятиях: ЗАО "Завод Метиз" (Днепродзержинск), ОАО "Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича".

Кристаллический железный купорос может быть выделен из травильных растворов при охлаждении их до -5 , -10°C или выпаркой с последующей кристаллизацией при охлаждении до $20-25^\circ\text{C}$. Можно также производить высаливание железного купороса из травильной жидкости серной кислотой и после отделения кристаллического осадка возвращать маточный раствор на травление железа.

Обычно выделение железного купороса из травильных растворов производят охлаждением их воздухом (водой) или в вакуум-кристаллизационных установках. Предназначенную для травления металла серную кислоту часто используют при этом предварительно в качестве высаливающего агента. Вымораживание железного купороса при охлаждении травильного раствора холодильным рассолом или выпаривание его с последующим вымораживанием являются менее экономичными способами.

Воздушное охлаждение травильного раствора, предварительно отстоявшегося в течение 2-3 ч от окалины и других примесей, осуществляют иногда в установленных вне здания под навесом баках-кристаллизаторах. Кристаллы железного купороса оседают на стенках кристаллизаторов и на опущенных в них щитах. Степень извлечения FeSO_4 составляет 48%.

Перемешивание раствора способствует его охлаждению и ускоряет кристаллизацию. Воздушное охлаждение протекает медленно и может быть использовано лишь на установках малой производительности. Поэтому во многих случаях осуществляют кристаллизацию с применением водяного охлаждения.

Наиболее эффективным методом выделения сульфата железа из травильных растворов является вакуум-кристаллизация. При остаточном давлении в кристаллизаторе 25-10 мм рт. ст. раствор кипит при 5-10°C. Охлаждение раствора достигается за счет его самоиспарения. Вакуум создается в аппаратах при помощи пароструйных инжекторов, в которых смешиваются пар высокого и низкого давлений. Применение многоступенчатых эжекторов повышает их коэффициент полезного действия и значительно сокращает расход пара. Другим способом сокращения расхода пара является ступенчатое испарение раствора при разных температурах.

В растворах, поступающих на кристаллизацию из травильных ванн с температурой 63-65°C, содержится приблизительно 10% H₂SO₄ и 18% FeSO₄. В кристаллизатор добавляют серную кислоту в количестве, необходимом для получения маточного раствора с концентрацией 23% H₂SO₄. Получающийся маточный раствор содержит 6,9-7% FeSO₄. При этом на 1 т расходуемой на травление 76%-ной серной кислоты получается 8,7-8,8 т травильного раствора, из которого испаряется при кристаллизации 0,73 т воды. Теоретический выход железного купороса на 1 т перерабатываемой кислоты равен 2,16 т. Вследствие потерь раствора с металлом, с парами воды и других, практический выход составляет 1,8-2 т.

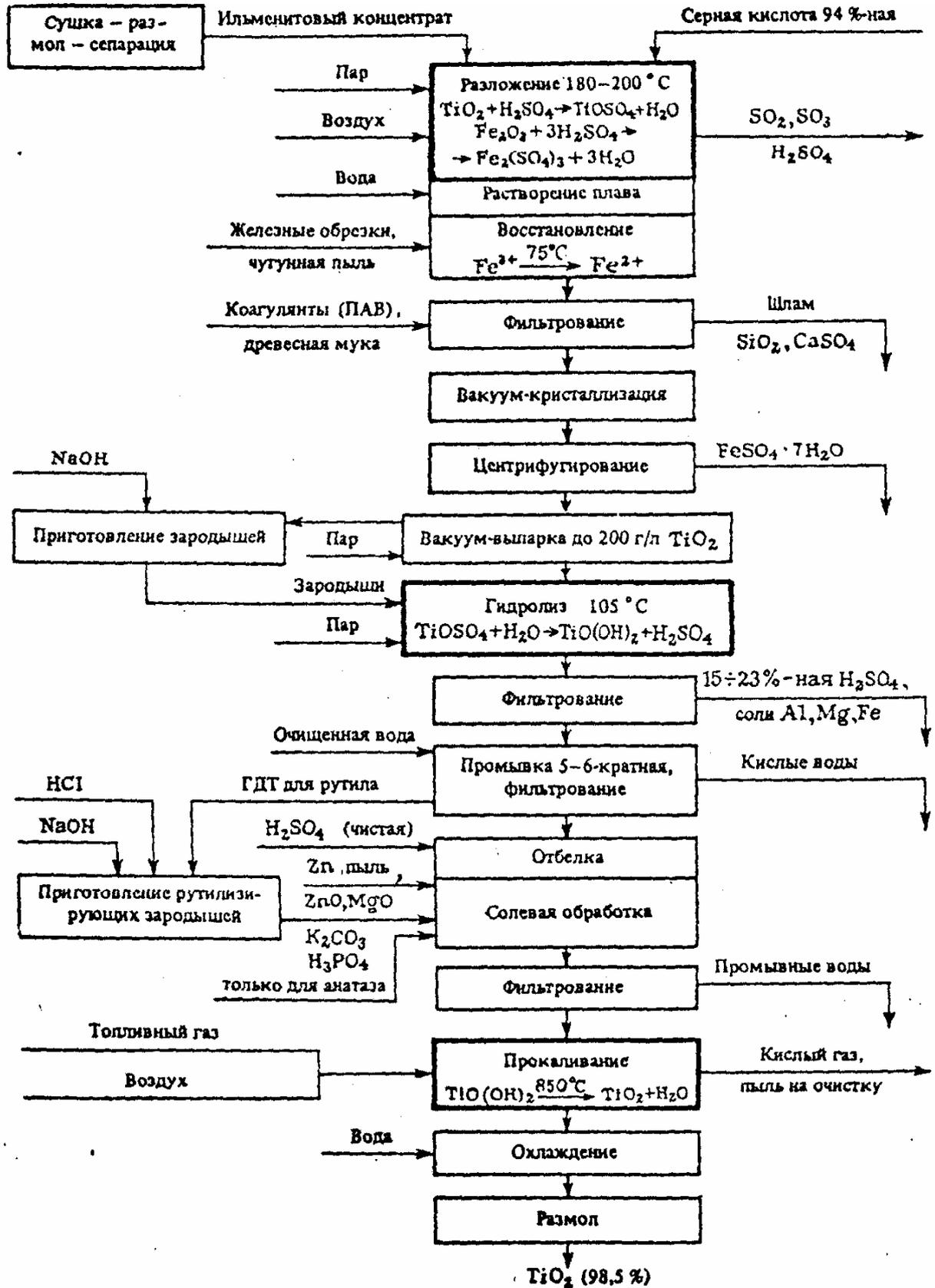
Вакуум-кристаллизационные установки периодического действия позволяют выдерживать раствор в кристаллизаторе в течение любого времени. Их используют в травильных цехах небольшой производительности при расходе на травление металла до 2000 т 76%-ной серной кислоты. Расход пара на эжекцию составляет 0,825 т на 1 т железного купороса.

При непрерывном процессе вакуум-кристаллизации расход пара значительно сокращается. Он зависит от числа корпусов установки. В четырехкорпусной установке он составляет примерно 0,5 т на 1 т железного купороса. Однако установки непрерывного действия более сложны в эксплуатации.

Получение железного купороса при переработке титанового концентрата

Железный купорос FeSO₄ является побочным продуктом при производстве двуокиси титана из титанового концентрата. Этот метод – основной способ получения сульфата железа на Украине (производители – ОАО "Сумыхимпром" и ЗАО «Крымский Титан»). Ильменитовый концентрат разлагают серной кислотой. Образующийся в процессе сульфат железа выделяется как товарный продукт. Принципиальная технологическая схема сульфатной переработки ильменитовых титановых концентратов представлена на рисунке 2.

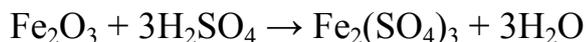
Рисунок 2: Принципиальная схема переработки ильменитового концентрата с получением диоксида титана и железного купороса сульфатным способом



Источник: данные предприятия

Получение сульфата окиси железа

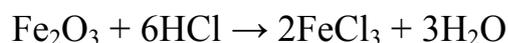
Сульфат окиси железа $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ обычно получают растворением окиси железа в 75-85%-ной серной кислоте.



Растворы сульфата окиси железа могут быть получены также окислением серного колчедана азотной кислотой:

Получение хлорного железа

Самый простой способ получения хлорного железа – это растворение окиси железа в соляной кислоте при повышенной температуре:



Хлорное железо можно получить из хлористого хлорированием суспензии или раствора FeCl_2 или окислением его кислородом воздуха. Получаемый раствор FeCl_3 выпаривают до концентрации, при которой он при остывании затвердевает в кристаллический продукт $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Такой продукт получается и в качестве отхода некоторых производств, в частности в производстве брома в процессе очистки бром-воздушной смеси от примеси хлора раствором бромида железа (Красноперекоепское ОАО "Бром" (Украина), ОАО "Алтайхимпром", ОАО "Йодобром" (Пермь)).

Хлорное железо может быть извлечено из солянокислых растворов (с целью их очистки от железа) некоторыми сложными эфирами и кетонами, в частности трибутилфосфатом и диэтиловым эфиром.

На волгоградском ОАО "Каустик" хлорное железо получают взаимодействием жидкого хлора и железной стружки:

