



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

Обзор российского рынка алюминий- и железосодержащих отходов производства, как потенциального сырья для выпуска коагулянтов

Демонстрационная версия

*Москва
июнь, 2010*

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
I. Алюминийсодержащие отходы	11
I.1. Объемы образования и использование алюминийсодержащих химических отходов предприятиями РФ	11
I.1.1. Переработка отработанных катализаторов	12
I.1.2. Переработка литейных шлаков.....	15
I.1.3. Переработка шлама, образующегося при производстве глинозема	17
I.1.4. Переработка минеральной части углей	19
I.1.5. Прочие виды алюминийсодержащих отходов	21
I.2. Потенциальные поставщики алюминийсодержащих отходов для производства коагулянтов (объемы, стоимость).....	23
I.2.1. Поставщики шламов, образующихся при производстве глинозема....	23
I.2.2. Поставщики отработанных катализаторов.....	25
I.2.3. Поставщики шлаков, образующихся при выплавке вторичного алюминия.....	26
II. Железосодержащие отходы.....	27
II.1. Объемы образования и использование железосодержащих химических отходов предприятиями РФ	27
II.1.1. Железосодержащие отходы производства диоксида титана (железный купорос).....	27
II.1.2. Травильные растворы (хлоридные и сульфатные) сталеплавильных предприятий	30
II.1.3. Растворы от производства оцинкованной стали сталеплавильных предприятий	38
II.1.4. Отработанные железосодержащие катализаторы предприятий органической химии.....	40
II.2. Потенциальные поставщики железосодержащих отходов для производства коагулянтов (объемы, стоимость).....	42
II.2.1. Сталеплавильные и сталепрокатные предприятия	42
II.2.2. Химические и нефтехимические предприятия, имеющие отработанные железосодержащие катализаторы.....	47
III. Российские потребители алюминий - и железосодержащих отходов.....	48
III.1. Производители коагулянтов	48
III.2. Прочие.....	50
IV. Выводы и прогноз развития рынка алюминий - и железосодержащих отходов	51
Приложение: Адресная книга производителей	

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1: Алюминийсодержащие коагулянты	7
Таблица 2: Характеристика алюминийсодержащих отходов	11
Таблица 3: Оценка объемов образования шлама на предприятиях, производящих глинозем в 2009 г.	23
Таблица 4. Производство вторичных алюминиевых сплавов основными производителями, тыс. т	26
Таблица 5: Области использования железосодержащих катализаторов	40
Таблица 6: Объем потребления соляной и серной кислоты сталеплавильными и сталепрокатными предприятиями России в 2009 г., тыс. т	42
Таблица 7: Основные технологические характеристики действующих оцинковочных мощностей в России	44
Таблица 8: Оценка поставок железосодержащих катализаторов на российские предприятия в 2009 г., т	47
Таблица 9: Производство железосодержащих коагулянтов в РФ по предприятиям в 2005-2009 гг., тыс. т	49

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1: Принципиальная технологическая схема переработки отработанных катализаторов гидроочистки	13
Рисунок 2: Принципиальная технологическая схема переработки литейного шлака.....	15
Рисунок 3: Принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов от бокситов Среднего Тимана	17
Рисунок 4: Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золы Подмосквовных углей	19
Рисунок 5: Принципиальная схема переработки ильменитового концентрата с получением диоксида титана и железного купороса сульфатным способом	28
Рисунок 6: Установка регенерации солянокислых растворов с большим реактором конструкции фирм Ruthner-Nordac Aman	32
Рисунок 7: Технологическая схема очистки сбросных солянокислых железосодержащих вентиляционных стоков	33
Рисунок 8: Схема купоросной установки	34
Рисунок 9: Технологическая схема повторного использования кислых железосодержащих ПВ травильных отделений	36
Рисунок 10: Динамика производства алюминий - и железосодержащих коагулянтов в РФ в 2002-2009 гг., тыс. т	48

АННОТАЦИЯ

Настоящий отчет посвящен исследованию алюминий – и железосодержащих отходов и возможности их использования в производстве коагулянтов. Отчет состоит из 4 частей, содержит 52 страницы, в том числе 10 рисунков, 9 таблиц и приложение.

Методологически работа выполнялась в два этапа. На первом этапе были проведены так называемые "кабинетные" исследования. Были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики РФ (ФСГС РФ), Федеральной таможенной службы РФ (ФТС РФ), статистики железнодорожных перевозок РФ. Кроме того, нами были использованы данные отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, интернет-сайтов предприятий, а также научно-техническая литература.

На втором этапе работы были проведены многочисленные интервью с целью выяснения возможных поставщиков отходов и получены конкретные результаты в виде нескольких потенциальных заинтересованных партнеров.

Во введении дана краткая характеристика алюминий- и железосодержащих коагулянтов: номенклатура, способы получения и применение.

В первой главе отчета дано описание алюминийсодержащих отходов. В данном разделе описаны виды и характеристика отходов, технология их переработки (в том числе с получением коагулянтов), потенциальные поставщики.

Вторая глава отчета посвящена железосодержащим отходам, их происхождению, переработке и потенциальным поставщикам.

В третьей главе отчета приведены сведения о потребителях отходов, главным образом о производителях коагулянтов.

В четвертой главе отчета приводится прогноз развития российского рынка алюминий – и железосодержащих отходов на период до 2015 г.

В приложении приведены адреса и контактная информация предприятий – потенциальных поставщиков отходов.

ВВЕДЕНИЕ

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_2O_3	Нерастворимых примесей
Сульфат алюминия неочищенный	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	>9	<30
Сульфат алюминия очищенный	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	>13,5	<1
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	17-19	–
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	28,5	3,1
Оксихлорид алюминия	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$	40-44	–
Алюминат натрия	$NaAlO_2$	45-55	6-8

Источник: специальная литература

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% Al_2O_3 , 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.

Основными потребителями сульфата алюминия являются предприятия водоканала, использующие его 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 гидрхлорид, 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 путем растворения гидроксида или оксида алюминия в растворе гидроксида натрия с последующей кристаллизацией алюмината 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 FeCl_3 (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) 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.