

ИнфоМайн 

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

Обзор рынка сульфата натрия в СНГ

*Издание 9-ое
дополненное и переработанное*

Демонстрационная версия

*Москва
сентябрь, 2011*

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	8
Введение	9
I. Технология производства сульфата натрия	10
I.1. Способы производства сульфата натрия.....	10
I.1.1. Производство сульфата натрия из природного сырья.....	10
I.1.2. Химические способы производства сульфата натрия.....	16
I.2. Действующие мощности российских производителей сульфата натрия.....	22
II. Производство сульфата натрия в странах СНГ	23
II.1. Качество выпускаемой продукции.....	23
II.2. Объемы производства сульфата натрия в СНГ в 1995-2010 гг.	27
II.3. Основные предприятия-производители сульфата натрия в СНГ	32
II.3.1. Российские производители сульфата натрия.....	32
II.3.2. Украинские производители сульфата натрия	36
II.3.3. Производители сульфата натрия в других странах СНГ	37
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей сульфата натрия.....	38
II.4.1. ОАО "Кучуксульфат" (пос. Степное озеро, Алтайский край, РФ)	38
II.4.2. ОАО "Волжский оргсинтез" (Волжский, Волгоградская обл., РФ)	43
II.4.3. ЗАО "Русский хром 1915" (Первоуральск, Свердловская обл., РФ).....	46
III. Экспорт-импорт сульфата натрия	49
III.1. Объем экспорта-импорта сульфата натрия в РФ в 1997-2010 гг.	49
III.2. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок сульфата натрия	55
III.3. Основные направления экспортно-импортных поставок сульфата натрия в России	58
III.3.1. Основные направления экспортно-импортных поставок природного сульфата натрия в России	58
III.3.2. Основные направления экспортно-импортных поставок синтетического сульфата натрия в России	61
III.4. Импорт сульфата натрия Украины	65
IV. Обзор цен на сульфат натрия в России	70
IV.1. Внутренние цены на сульфат натрия	70
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен на сульфат натрия	71
V. Потребление сульфата натрия в России.....	78
V.1. Баланс потребления сульфата натрия.....	78
V.2. Структура потребления сульфата натрия	80
V.3. Основные отрасли - потребители сульфата натрия в России.....	81
V.3.1. Химическая промышленность. Производство синтетических моющих средств (СМС).....	81
V.3.2. Целлюлозно-бумажная промышленность.....	84
V.4. Основные потребители сульфата натрия в России.....	88
V.5. Текущее состояние основных потребителей сульфата натрия в России.....	95
V.5.1. ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск" (Тульская обл.)	95
V.5.2. Российские филиалы компании "Хенкель"	98
V.5.3. Филиалы ОАО "Группа "Илим" в г. Братск, г. Коряжма и г. Усть-Илимск (Архангельская, Иркутская обл.)	103

VI. Прогноз развития рынка сульфата натрия в СНГ на период до 2015 г.	107
Приложение 1. Потребность в сульфате натрия для производства порошкообразных СМС с учетом крупной фасовки по экономическим районам и предприятиям России в 2006-2007 гг., т.....	108
Приложение 2. Адресная книга предприятий-производителей сульфата натрия	111
Приложение 3. Адресная книга предприятий-потребителей сульфата натрия	112

Список таблиц

- Таблица 1. Модификации сульфата натрия
- Таблица 2. Сезонный состав рапы озера Кучук, %
- Таблица 3. Состав природного рассола залива Карабогазгол, г/л
- Таблица 4. Мощности российских предприятий по выпуску сульфата натрия, тыс. т
- Таблица 5. Разновидности сульфата натрия, выпускаемого российскими предприятиями
- Таблица 6. Требования к качеству технического сульфата натрия (согласно ГОСТ 6318-77)
- Таблица 7. Требования к качеству кристаллизационного технического сульфата натрия (согласно ГОСТ 21458-75)
- Таблица 8. Требования к качеству кристаллизационного технического сульфата натрия (согласно ТУ 21-249-00204168-92)
- Таблица 9. Требования к качеству технического сульфата натрия хромпикового производства (согласно ТУ 2141-028-00204854-95)
- Таблица 10. Требования к качеству десятиводного сульфата натрия (глауберовой соли) (согласно ГОСТ 4171-76)
- Таблица 11. Динамика производства сульфата натрия в странах СНГ в 1995-2010 гг., тыс. т
- Таблица 12. Производство сульфата натрия российскими предприятиями в 1995-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 13. Динамика производства сульфата натрия на Украине в 1998-2006 гг., т
- Таблица 14. Распределение производства сульфата натрия в СНГ в 2007-2010 гг. по типам исходного сырья, тыс. т, %
- Таблица 15. Структура поставок сульфата натрия ОАО "Кучуксульфат" в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 16. Структура поставок сульфата натрия ОАО "Волжский оргсинтез" в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 17. Структура поставок сульфата натрия ЗАО "Русский хром 1915" в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 18. Внешняя торговля природным сульфатом натрия в РФ в 1999-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 19. Внешняя торговля синтетическим сульфатом натрия в РФ в 1999-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 20. Экспорт синтетического сульфата натрия российскими предприятиями в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т
- Таблица 21. Импортёры природного сульфата натрия в РФ в 2006-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т
- Таблица 22. Крупнейшие импортёры синтетического сульфата натрия в РФ в 2006-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т
- Таблица 23. Основные направления поставок российского природного сульфата натрия в 1999-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т

- Таблица 24. Основные направления поставок российского синтетического сульфата натрия в 1999-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т
- Таблица 25. Географическая структура импорта синтетического сульфата натрия Россией в 2004-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т, %
- Таблица 26. Географическая структура украинского импорта сульфата натрия в 1999-2010 гг., т
- Таблица 27. Импортёры сульфата натрия на Украине в 2008-2010 гг., т
- Таблица 28. Средние цены российских производителей сульфата натрия, реализуемого на внутреннем рынке в 2006-2011 гг., руб./т без НДС
- Таблица 29. Экспортные цены на российский синтетический сульфат натрия в январе-июне 2011 г., \$/т
- Таблица 30. Экспортные цены на российский природный сульфат натрия в 2010 г. и январе-июне 2011 г., \$/т
- Таблица 31. Экспортные цены российских производителей сульфата натрия в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., \$/т
- Таблица 32. Цены компаний-изготовителей синтетического сульфата натрия, поставляемого в Россию в 2008-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т, тыс. \$, \$/т
- Таблица 33. Баланс потребления сульфата натрия в России в 1999-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 34. Содержание сульфата натрия в синтетическом моющем средстве в зависимости от его назначения, %
- Таблица 35. Производство товарной продукции в целлюлозно-бумажной отрасли России в 1999-2010 гг., тыс. т
- Таблица 36. Основные потребители сульфата натрия в России в 2008-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т
- Таблица 37. Структура поставок сульфата натрия его крупнейшим российским потребителям в 2006-2010 гг. и январе-июне 2011 г., т
- Таблица 38. Структура поставок сульфата натрия в ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск" в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 39. Динамика производства СМС в российских филиалах Henkel в 1999-2010 гг., тыс. т
- Таблица 40. Структура поставок сульфата натрия в ООО "Хенкель Рус" в г. Энгельс в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 41. Структура поставок сульфата натрия в ООО "Хенкель Рус" в г. Тосно в 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 42. Структура поставок сульфата натрия в ООО "Хенкель Рус" в г. Пермь 2005-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Таблица 43. Производство основных видов продукции в филиалах ОАО Группа "Илим" в 2004-2010 гг., тыс. т

Список рисунков

- Рисунок 1. Технология получения сульфата натрия по методу "плавление-выпаривание"
- Рисунок 2. Технология получения сульфата натрия по методу "плавление-высаливание"
- Рисунок 3. Технология получения сульфата натрия комбинированным способом
- Рисунок 4. Динамика производства сульфата натрия в России, Казахстане, Туркмении и в СНГ в целом в 1995-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 5. Структура производства сульфата натрия в СНГ по странам в 1995-2010 гг., %
- Рисунок 6. Динамика производства сульфата натрия в ОАО "Кучуксульфат" в 1995-2010 гг. и январе-июне 2011 г., тыс. т
- Рисунок 7. Динамика экспортных поставок и доля экспорта в производстве сульфата натрия в ОАО "Кучуксульфат" в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 8. Динамика производства метионина и сульфата натрия в ОАО "Волжский оргсинтез" в 1995-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 9. Объем продаж ОАО "Волжский оргсинтез" в 2000-2010 гг., млрд руб.
- Рисунок 10. Динамика производства хромовых соединений и сульфата натрия в ЗАО "Русский хром 1915" в 2003-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 11. Динамика экспорта и объемы производства природного сульфата натрия в РФ в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 12. Динамика экспортно-импортных операций с синтетическим сульфатом натрия в РФ в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 13. Динамика экспорта и объемы производства синтетического сульфата натрия в РФ в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 14. Доля экспорта в объеме производства сульфата натрия в России в 1999-2011 гг., %
- Рисунок 15. Динамика российского экспорта сульфата натрия в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 16. Доля зарубежных поставок сульфата натрия в объеме его выпуска российскими производителями в 2006-2010 гг. и январе-июне 2011 г., %
- Рисунок 17. Динамика украинского импорта сульфата натрия в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 18. Динамика экспортных цен на природный и синтетический сульфат натрия в 2000-2010 гг. и январе-июне 2011 г., \$/т
- Рисунок 19. Изменение структуры потребления сульфата натрия в России в 2005-2011 гг., %
- Рисунок 20. Динамика производства СМС в России в 1997-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 21. Динамика производства порошкообразных СМС в ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск" в 1999-2010 гг., тыс. т
- Рисунок 22. Прогноз развития производства и потребления сульфата натрия в СНГ на период до 2015 г., тыс. т

Аннотация

Представленный отчет посвящен обзору рынка сульфата натрия в СНГ. Отчет подготовлен на основе изучения и анализа данных Федеральной службы государственной статистики РФ (ФСГС РФ), Федеральной таможенной службы РФ (ФТС РФ), статистики внутренних железнодорожных перевозок РФ, Госкомстата Украины, Государственной таможенной службы Украины, Агентства Республики Казахстан по статистике, а также данных "ИнфоМайн". Отчет состоит из 6 глав, содержит 112 страниц, в том числе 43 таблицы, 22 рисунка и приложения.

В первой главе отчета приведены сведения о существующих технологиях производства сульфата натрия, их особенностях, требуемом для производства сырье, его качестве.

Вторая глава отчета посвящена анализу производства сульфата натрия в СНГ. В этой главе приведены требования существующей нормативно-технической документации к качеству сульфата натрия, статистика производства этой продукции в 1995-2010 гг., оценена региональная структура производства, описаны основные производители сульфата натрия.

В третьей главе анализируются внешнеторговые операции с сульфатом натрия в России и на Украине. Приведены данные об объемах экспорта и импорта изучаемой продукции, оценена региональная структура поставок.

В четвертой главе приведены сведения об уровне цен на сульфата натрия на внутреннем российском рынке, а также проанализированы данные об изменениях экспортно-импортных цен на данную продукцию.

В пятой главе отчета приведен баланс производства-потребления сульфата натрия в России, оценена отраслевая структура потребления изучаемой продукции, проанализированы факторы, обуславливающие спрос на сульфат натрия на внутреннем рынке, описаны основные отрасли потребления и предприятия-потребители сульфата натрия.

Шестая глава отчета посвящена прогнозу развития производства и потребления сульфата натрия в СНГ на период до 2015 г. в условиях финансового кризиса.

Введение

Сульфат натрия (сернокислый натрий) по химическому составу представляет собой соль общей формулой Na_2SO_4 . Химически чистое вещество, представленное белыми кристаллами, обладает плотностью $2,698 \text{ кг/дм}^3$ и характеризуется хорошей растворимостью в воде, составляющей 16,3% при 20°C и 29,8% при 100°C . При этом температура кипения насыщенного водного раствора, характеризуемого содержанием 29,7% Na_2SO_4 , достигает $102,88^\circ\text{C}$. В то же время сульфат натрия плохо растворим в водно-спиртовых средах: растворимость в этаноле при 20°C достигает 0,439% по массе, в метаноле – 2,40%. С сульфатами калия, лития и рядом других металлов соединение образует непрерывный ряд твёрдых растворов. С сульфатами скандия и иттрия вещество формирует двойные соли, а с сульфатом стронция – эвтектику.

Безводный сульфат натрия кристаллизуется из водного раствора при температуре, превышающей $32,4^\circ\text{C}$, тогда как ниже указанной температуры выделяется кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который именно при $32,4^\circ\text{C}$ плавится и теряет воду. В природе кристаллогидрат слагает минерал **мирабилит** (глауберову соль). Следует отметить, что температура плавления безводного сульфата натрия достигает 884°C .

Сульфат натрия известен в четырёх полиморфных модификациях, свойства которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Модификации сульфата натрия

Соединение	Сингония	Параметры решетки			Число единиц	Простр. группа
		a, нм	b, нм	c, нм		
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ I}$	Ромбическая	0,5863	1,2304	0,9821	8	F_{ddd}
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ II}$	Ромбическая	0,9330	0,548	0,7020	4	–
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ III}$	Гексагональная	0,5405	–	0,7240	2	$R_{\bar{3}m}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ IV}$	Ромбическая	0,6967	0,8951	0,5611	4	–

Сульфат натрия используется, главным образом, в целлюлозно-бумажной промышленности, в которой находит применение в процессе сульфатной варки целлюлозы. Кроме того, к разряду крупных потребителей соединения могут быть отнесены стекольная промышленность, в которой вещество рассматривается как компонент шихты, а также химическая промышленность, использующая Na_2SO_4 при выпуске сернистого натрия, красителей и различных моющих средств. В меньшей степени сульфат натрия востребован в текстильной, мыловаренной и кожевенной отраслях промышленности, в медицине и ветеринарии.

I. Технология производства сульфата натрия

I.1. Способы производства сульфата натрия

Промышленные методы получения сульфата натрия предусматривают использование как природного сырья, так и попутных или побочных продуктов химических производств.

Согласно оценке экспертов "ИнфоМайн", в структуре производства сульфата натрия в СНГ в 2009 г. 81,4% вырабатываемого соединения пришлось на долю его природных источников, в то время как 14% вещества выпускалось заводами по производству хромовых соединений, 0,3% – искусственных волокон, 4,3% – других химических продуктов, особое место среди которых занимают жирные кислоты.

I.1.1. Производство сульфата натрия из природного сырья

Природные запасы натрия представлены тремя типами месторождений:

Озерные месторождения хлорид-сульфатного типа, в которых соединение содержится в поверхностном рассоле (рапе) и донных отложениях. В подобных природных водоемах в условиях пониженных температур протекает реакция:



Образующийся таким образом природный сульфат натрия выделяется путем обезвоживания рапы при 100°C.

Подземные соляные источники, межкристальные и погребенные рассолы, обогащенные сульфатными соединениями и не меняющие температуру в течение года.

Залежи минералов сульфата натрия в твердом виде (прежде всего, мирабилита), встречающиеся в соляных (галогенных) толщах в виде пластов и линз.

На сегодня известно три основных метода получения сульфата натрия из его минеральной формы:

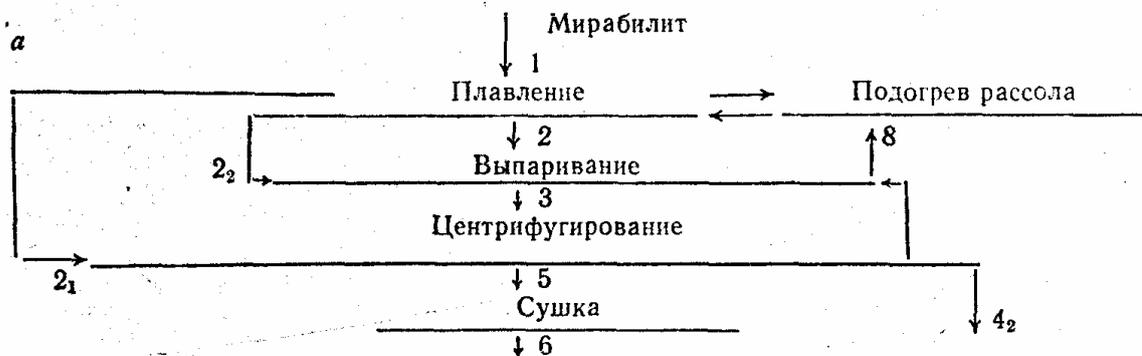
- а) "плавление-выпаривание";
- б) "плавление-высаливание";
- в) комбинированный.

Все эти методы основаны на плавлении мирабилита при температуре выше 32,4°C. При нагревании до температуры превращения (32,4°) мирабилит плавится – разлагается на Na_2SO_4 и H_2O ; освобождающаяся кристаллизационная вода растворяет часть сульфата натрия с образованием насыщенного раствора, а остальная часть его (35,8%) остается в твердой фазе и

может быть отделена отстаиванием, центрифугированием и т. д. В дальнейшем проводят ее выветривание при обычной температуре и малой влажности воздуха до образования порошкообразного Na_2SO_4 .

Технология получения сульфата натрия по методу "плавление-выпаривание" предусматривает плавление и последующую испарительную кристаллизацию минерала с использованием многокорпусных (обычно двухкорпусных) выпарных установок (рисунок 1). При этом плавление осуществляется за счет теплоты вторичного пара выпарной установки 8 с использованием суспензии в качестве теплоносителя. Важно отметить, что часть суспензии подается в операцию выпаривания 2, после чего разделяется на фильтрующих центрифугах. Жидкая фаза центрифугирования разделяется на оборотный и сбросной раствор.

Рисунок 1. Технология получения сульфата натрия по методу "плавление-выпаривание"



Источник: научно-техническая литература

Суспензия, полученная в результате плавления, разделяется на два потока: сгущенная часть 2_1 , идущая на центрифугирование, и разбавленная 2_2 , поступающая на выпарную установку. В случае переработки по данной технологии качественного мирабилита с содержанием в рассоле после плавления примерно 30% Na_2SO_4 , порядка 1% NaCl и около 0,7% MgCl_2 , достаточно использования двухкорпусной установки. При этом извлечение Na_2SO_4 в готовый продукт достигает 81%. Ухудшение качества мирабилита приводит к необходимости понижения температуры кипения в выпарной установке и требует перехода на трехкорпусную установку с использованием на третьей ступени вакуума. В этом случае извлечение соединения из рассола после плавления обеспечивается на уровне 88%. При этом необходимо подчеркнуть, что замена процесса плавления растворением минерала приводит к снижению выхода готового продукта.

На территории СНГ в настоящее время разрабатывается только два месторождения природного сульфата натрия, и выпускают его два завода – ОАО "Кучуксульфат" (Благовещенск, Алтайский кр., РФ) и ПО "Карабогазсульфат" (п. Бекдаш, Балканский велаят, Туркмения). Оба предприятия вырабатывают сульфат натрия из его минеральной формы – мирабилита по методу "плавление-выпаривание".

ОАО "Кучуксульфат". Озеро Кучук – крупнейшее сульфатное озеро, расположенное в наиболее низкой части Кулундинской степи (Западная Сибирь). Площадь озера – около 175 км², средняя глубина – 1,62 м. Запасы данного месторождения, разрабатываемого с 1960 г., оцениваются в 20 млн т. Сульфат натрия содержится как в рапе озера Кучук, так и в его донных отложениях. Около 80% площади дна озера покрыто пластом слежавшегося мирабилита-стеacleа толщиной 2,5-3,0 м. Количество его исчисляется сотнями миллионов тонн, но экономичные методы добычи донного мирабилита пока отсутствуют, и донные отложения не разрабатываются.

В засушливые годы концентрация солей в рапе повышается настолько, что она насыщается Na₂SO₄ и NaCl уже при +5°C и ниже этой температуры происходит совместная садка мирабилита и галита.

Из летней рапы озера Кучук мирабилит получают бассейным способом (естественное обезвоживание мирабилита) в осенне-зимний период (таблица 2).

Таблица 2. Сезонный состав рапы озера Кучук, %

Время года	Содержание, масс. доля, %		
	Сульфат натрия	Хлорид натрия	Хлорид магния
Зима	0,58	16,43	5,08
Весна	2,30	14,86	4,67
Лето	5,56	14,68	4,60
Осень	3,89	16,39	4,77

Источник: ОАО "Кучуксульфат"

После зимней садки мирабилита из бассейна сбрасывают маточный раствор с помощью системы дренажных устройств. Оставшийся в бассейне мирабилит слеживается в монолитный пласт, который затем подвергается обезвоживанию по методу "плавление-выпаривание" в заводских условиях. В качестве садочного бассейна используют котловину высохшего озера Селитренного, расположенного в 2,4 км от озера Кучук. Работу промысла ведут в двухгодичном цикле, т.е. накачку рапы в садочный бассейн производят один раз в два года (40 млн м³). Высота налива – 7 м. Выход мирабилита из 1 м³ рапы – 117-130 кг. В засушливые годы, в период наибольших концентраций кучукской рапы, для предотвращения совместной садки с мирабилитом NaCl и NaCl · 2H₂O рапу разбавляют менее концентрированной рапой из близрасположенного Кулундинского озера, уровень воды в котором выше, чем в озере Кучук.

Плавление мирабилита ведут при 60°C в горизонтальном реакторе с рамной и шнековой мешалками. Циркулирующий между плавителем и подогревателем раствор содержит некоторое количество взвешенных кристаллов Na₂SO₄, что предотвращает зарастание греющих поверхностей подогревателей, где температура раствора повышается до 100°C соковым паром из второго корпуса выпарной батареи. Пульпа из плавителя поступает на центрифуги, а слив из плавителя и фильтрат с центрифуг – в первый корпус выпарной батареи. Во избежание зарастания греющих поверхностей кристаллами в циркулирующем растворе в первом корпусе поддерживают

содержание твердой фазы 10-20%. Циркуляция осуществляется с помощью пропеллерных насосов. Пульпа, поступающая на центрифугу из второго корпуса, содержит 35% твердой фазы.

Отфугованный сульфат натрия высушивают во вращающихся барабанных сушилках дымовым газом, который затем очищается от сульфатной пыли в циклонах, мультициклонах и скрубберах.

В 2011 г. общая мощность ОАО "Кучуксульфат" по выработке сульфата натрия составляет порядка **XXX тыс. т.**

ПО "Карабогазсульфат". Месторождение в заливе Карабогазгол на восточном побережье Каспийского моря разрабатывается с начала 30^х годов XX века. Это месторождение уникально как по запасам сырья, так и по их накоплению, происходящему благодаря постоянному стоку каспийской воды, приносящей ежегодно около 100 млн т солей, в том числе 2,5 млн т сульфата натрия.

Запасы месторождения Карабогазгол представлены как твёрдыми смешанными сульфатными солями, так и рассолами, содержащими помимо сульфата натрия, магний, бром, калий и другие компоненты (таблица 3).

Таблица 3. Состав природного рассола залива Карабогазгол, г/л

Рассол	Содержание солей, г/л						
	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl	KCl	MgBr ₂	Na ₂ B ₂ O ₇	CaSO ₄
Межкристалльные растворы	201,0	72,1	69,5	3,05	0,38	1,7	0,7
Поверхностная рапа	64,6	106,0	148,3	10,8	0,53	22,7	–

Источник: ПО "Карабогазсульфат"

Изначально сульфат натрия на комбинате "Карабогазсульфат" (п. Бекдаш, Балканский велаят) получали из поверхностного рассола. Впоследствии, в связи с изменением состава рапы по причине понижения уровня Каспийского моря и сооружения дамбы на проливе между морем и заливом, получение соединения было переведено на переработку межкристалльных рассолов.

Согласно действующей технологии, после очистки от сероводорода межкристалльный рассол из скважин, расположенных в районе Кургузульской бухты карабогазского залива, с помощью двух насосных станций поступает на завод по чугунному трубопроводу диаметром 600 мм в два железобетонных резервуара емкостью по 1000 м³. Отсюда он подается в кристаллизаторы цеха мирабилита. Охлаждение рассола осуществляется в две ступени – в предкристаллизаторах до 10^oC сбросным маточным раствором, остающимся после отделения кристаллов мирабилита, и в кристаллизаторах до 0^oC испаряющимся жидким аммиаком аммиачной холодильной машины. Маточный раствор, нагретый в предкристаллизаторах до 8^oC, используют для охлаждения жидкого аммиака и для кондиционирования воздуха в производственных помещениях в жаркое время года.

Кристаллизаторы представляют собой вертикальные цилиндрические резервуары, снабженные внутри четырехсекционной системой трубчатых теплообменников и лопастными мешалками, а также скребками для очистки поверхности трубчатки от прилипшего мирабилита.

Параллельно работают две батареи кристаллизаторов. Каждая состоит из двух предкристаллизаторов и пяти кристаллизаторов, расположенных каскадом. Мирабилитовая пульпа поступает из них самотеком через мешалку в дисковые фильтры-сгустители, затем на центрифуги, откуда мирабилит ленточным транспортером передается в цех сульфата натрия.

Плавление мирабилита осуществляется в камере плавления циркуляционного плавителя в восходящем токе горячего щелока (около 70°C), который возвращается вниз через подогреватель, где используется соковый пар вторых корпусов выпарной станции. Из них щелок, содержащий около 30% сульфата натрия, направляется на выпарку в двухкорпусные выпарные батареи. Греющий пар в первом корпусе имеет давление 5,5 атм. Здесь выпаривается около 50% воды. Пульпа из первого корпуса поступает во второй, обогреваемый соковым паром первого. Сюда же подают маточный щелок после центрифуг для поддержания постоянного отношения Т:Ж. Сульфатная пульпа из вторых корпусов, пройдя самоиспарители и сгуститель, вместе со сгущенной пульпой, полученной при плавлении мирабилита, поступает на центрифуги.

Отфугованный сульфат, содержащий 5% влаги, высушивают топочным газом, разбавленным воздухом в аппарате кипящего слоя с мазутной топкой. Уносимая газом сульфатная пыль улавливается в циклонах и электрофильтре.

Итак, схема заводской переработки, осуществляемой ПО "Карабогазсульфат", включает удаление сероводорода из рассолов, кристаллизацию мирабилита и обезвоживание его методом "плавление-выпаривание".

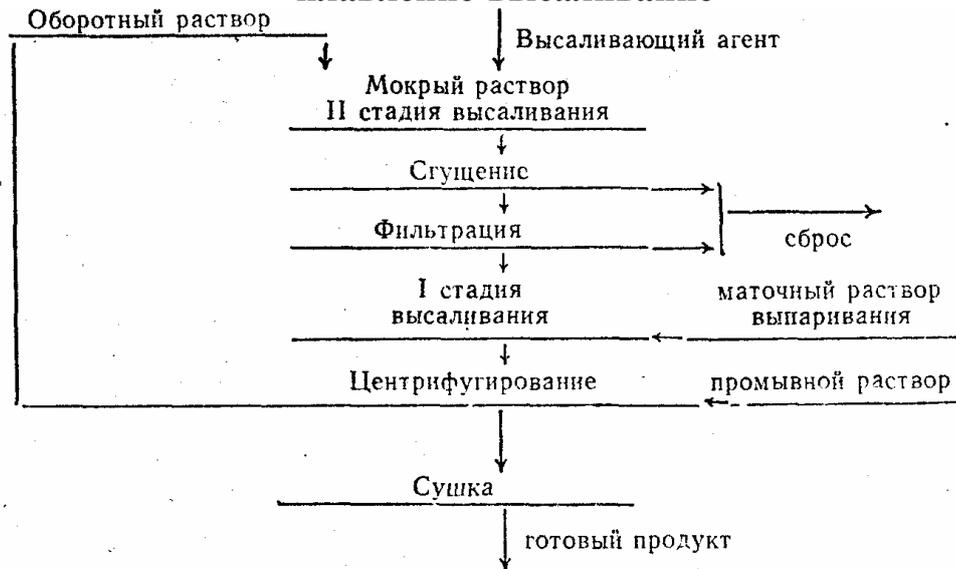
Согласно нашей оценке, годовая мощность ПО "Карабогазсульфат" составляет порядка **XX тыс. т/год**.

Помимо двух крупнейших природных источников сульфата натрия, разрабатываемых в настоящее время, в СНГ находится несколько крупных, но не разрабатываемых месторождений. К их числу можно отнести Джаксы-Клычское месторождение, расположенное в Кызылординской области Казахстана, озера Эбейты (Омская обл., РФ) и Анжбулат (Павлодарская обл., Казахстан).

Получение сульфата натрия по схеме "плавление-высаливание" основано на выделении соединения из рассолов, образующихся при плавлении, путём введения в них хлорида натрия или смешанных солей. Процесс высаливания лучше реализуется при использовании чистого галита (NaCl).

Оптимальная температура в процессе высаливания составляет 60-65°C. В случае использования подобной технологии практические результаты определяются степенью измельчения высаливающего агента. В связи с этим в технологические схемы вводятся две стадии высаливания, причем одна из них проводится в режиме мокрого измельчения (рисунок 2).

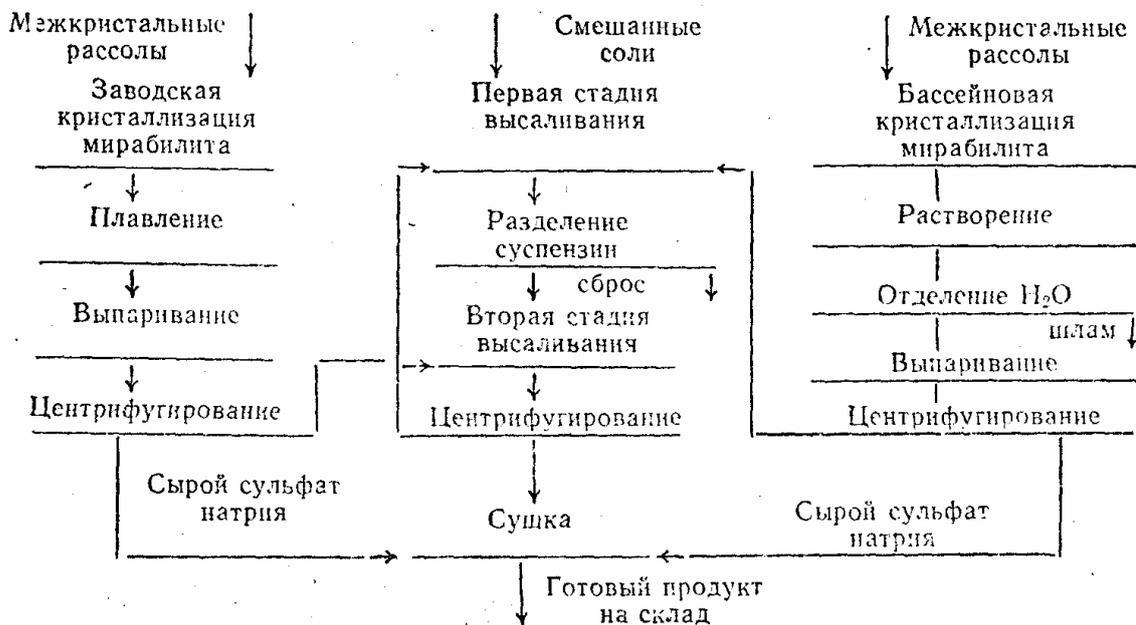
Рисунок 2. Технология получения сульфата натрия по методу "плавление-высаливание"



Источник: научно-техническая литература

Комбинированная схема включает плавление мирабилита и переработку получаемой жидкой фазы последовательно или параллельно способами выпаривания и высаливания, что определяется качеством мирабилита (рисунок 3).

Рисунок 3. Технология получения сульфата натрия комбинированным способом



Источник: научно-техническая литература

1.1.2. Химические способы производства сульфата натрия

Способ 1. Взаимодействие хлорида натрия с серной кислотой. Подобный процесс проводится в специальных сульфатных печах при температуре 500-550°C:



Следует отметить, что при сильном нагревании реакционной смеси образуется непосредственно сульфат натрия, тогда как при более умеренном (в лабораторных условиях) – гидросульфат натрия (NaHSO_4). Наряду с этими соединениями в ходе реакции образуется соляная кислота.

Итак, сырьем для получения сульфата натрия, а также хлороводорода в данном случае является поваренная соль (обычно измельченная каменная соль – бузун) и купоросное масло – 92-93%-ная серная кислота. Применение крупнозернистой поваренной соли предпочтительнее вследствие ее пористости – она легко пропитывается кислотой с образованием однородной массы. Однако выварочная соль содержит переменное количество влаги, что затрудняет дозировку сырья и регулирование температурного режима печей. Каменная соль характеризуется постоянной влажностью, но она более загрязнена примесями CaSO_4 , Fe_2O_3 и др., переходящими в сульфат натрия. Помимо этого, применение каменной соли связано с необходимостью ее измельчения и более интенсивного перемешивания с серной кислотой.

Реакцию между поваренной солью и серной кислотой осуществляют в механических или во вращающихся печах.

Механическая сульфатная печь представляет собой муфель, под (чаша) и свод которого сложены из фасонных огнеупорных и кислотостойких шамотных плит. Под муфелем и над ним расположены дымоходы. Под печью расположен привод мешалки. Наиболее распространены печи с диаметром муфеля 4,25 м; длина и ширина печи равны 5,7 м, высота – 5,2 м; поверхность нагрева свода – 14 м², реакционный объем – 1,8 м³. Поваренная соль через загрузочную воронку непрерывно поступает в центр муфеля с помощью шнекового питателя. Туда же по трубе подается купоросное масло. Оно поступает в укрепленный на головке вала и вращающийся вместе с ним распределитель кислоты – "гусек", имеющий форму чайника, через носик которого кислота сливается в муфель. Перемешивание поваренной соли и кислоты и передвижение реакционной массы по поду муфеля от центра к периферии производится укрепленной на чугунном валу мешалкой с четырьмя плечами, расположенными крестообразно, на каждом из которых имеется по два термосилидовых или чугунных гребка с керамическими или карборундовыми наконечниками (ножами, зубьями). Вращение вала (0,75-1,25 об/мин) производится через зубчатую передачу электромотором мощностью 4,5 кВт при диаметре муфеля 4,25 м и 6,8 кВт – при диаметре муфеля 5,5 м.

Обогрев муфеля, температуру в котором поддерживают в пределах 500-550°C, производят дымовыми газами, имеющими температуру 950-1100°C. Газы поступают из топки, примыкающей к муфельной печи. Дымовые газы уходят из-под чаши муфеля с температурой около 700°C через два бора. Образовавшийся в муфеле сульфат натрия попадает через люк в холодильно-размольный барабан или в трубчатую шаровую мельницу с водяной рубашкой. Измельченный и охлажденный сульфат натрия ссыпается на транспортер (или в вагонетку) и отправляется на склад. При нормальном режиме сульфат натрия перед выходом из печи имеет лимонно-желтый цвет, в отличие от сероватого цвета, характерного для "сырого" сульфата, образующегося при низкой температуре в муфеле.

Производительность сульфатной механической печи зависит от размеров муфеля, от числа оборотов вала, температуры в муфеле и других условий режима работы. При диаметре муфеля 5,5 м печь дает до 12-14 т сульфата натрия в сутки (4-5 тыс. т/год), а при диаметре муфеля 4,25 м – 9-10 т (3-3,5 тыс. т/год) сульфата натрия. Выработка сульфата натрия составляет 0,59-0,64 т на 1 т 27,5%-ной соляной кислоты.

Механические сульфатные печи работают в очень жестких условиях – их детали подвергаются действию агрессивной среды при высокой температуре. Это вызывает необходимость их ежегодной остановки на ремонт. Муфельный свод работает до 10 лет. Под муфеля перестилают чаще – он подвергается механическому износу под влиянием работы гребков и периодических чисток печи от сульфата натрия (через 2,5-3 месяца) и может служить без ремонта до 3 лет.

Недостаточно хорошие условия теплопередачи через стенку муфеля механической печи не обеспечивают интенсивного протекания последней стадии процесса – превращения тринатрийгидросульфата в сульфат, требующего высокой температуры. Интенсивно протекает лишь образование тринатрийгидросульфата, не требующее температуры выше 200-250°C. Процесс можно значительно интенсифицировать, осуществляя в механической печи только первую его стадию и перенеся вторую в *трубчатую вращающуюся печь* с противоточным нагревом массы непосредственно дымовыми газами до 600-700°C. Впервые вращающаяся печь была использована в соляно-сульфатном производстве именно для второй стадии процесса.

Получение сульфата натрия и хлористого водорода в одну стадию во вращающихся трубчатых печах с внутренним нагревом реакционной массы топочными газами осложнено образованием в зоне печи, где реакционная масса имеет температуру 186-270°C, налипающего на стенки твердого тринатрийгидросульфата. Сильный прогрев и хорошее перемешивание массы в той зоне печи, где степень превращения повышается от 50 до 75%, устраняет это налипание.

Преимуществом вращающихся печей является их большая производительность – при работе на 93%-ной серной кислоте печь, имеющая длину 12 м и диаметр 1,5 м, выдает **25 т сульфата натрия в сутки** (около 9 тыс. т/год). Кроме того, площадь печного цеха, оборудованного вращающимися

печами, в 3-3,5 раза меньше площади цеха равной производительности, оборудованного механическими муфельными печами.

На выработку 1 т сульфата натрия затрачивается порядка 0,8 т соли (97% NaCl), 0,7 т серной кислоты (93% H₂SO₄); расход условного топлива (7000 ккал/кг) в механических муфельных печах 0,3 т (во вращающихся печах 0,2 т), электроэнергии – около 70 квт · ч, воды – около 23 м³.

Способ 2. Утилизация сульфатных щелоков и переработка остаточных растворов производства соединений хрома, искусственного волокна и хлорида калия, содержащих ионы Na⁺, Mg²⁺ и Cl⁻ и SO₄²⁻. Рассмотрим переработку шлама хроматного производства.

Переработка шлама, получаемого при производстве хромата натрия окислительным разложением хромовых руд, направлена на извлечение хромата натрия и соединений магния и может быть использована на заводах хромовых соединений в процессе утилизации хроматного шлама, например, при производстве на его базе углекислой магнезии или оксида магния.

Один из способов переработки шламов хроматного производства включает разложение соединений магния и хрома (VI) шлама путем обработки его водной суспензии серной кислотой при массовом соотношении Ж:Т в суспензии в пределах 3-8, температуре 70-100°C, конечном значении рН среды 4-7, поддерживаемом введением кислоты со скоростью 2,5-7 л H₂SO₄/кг MgO шлама·ч. Образовавшийся раствор сульфата магния и хромовой кислоты отделяют от твердой фазы – обработанного шлама, который после довосстановления остаточного хрома (VI) до хрома (III), подвергают обработке при температуре 150-180°C. Очистку растворов сульфата магния от соединений хрома и кальция совмещают с восстановлением хрома (VI) и осаждением гидроксида хрома (III) путем последовательной обработки их при рН 4,8-7,8 и температуре 40-90°C серусодержащим восстановителем и карбонатом натрия. Из очищенного раствора сульфата магния осаждают карбонат или гидрокарбонат магния, термообработкой которых получают высококачественный оксид магния.

Известен способ переработки хроматных шламов, заключающийся в восстановлении содержащегося в них шестивалентного хрома до трехвалентного состояния путем обработки водных суспензий шлама серусодержащими восстановителями в щелочной среде при температуре 122-160°C. К недостаткам данного способа можно отнести то, что ни сам шлам, ни его компоненты полезно не используются.

Известен также способ переработки хроматных шламов, основанный на извлечении основной массы хрома путем обработки шламов соляной кислотой; продукт обработки складывают в отвалах, а извлеченный таким образом хром отправляют на дальнейшую переработку. Однако данный способ не обеспечивает полноты извлечения хрома, а шлам полезно не используется.

Кроме того, существует способ переработки хроматных шламов, основанный на обработке их углекислотой (диоксидом углерода) с

одновременным извлечением соединений хрома (VI) и магния. Техническая сущность способа состоит в двухстадийной обработке водной суспензии хроматных шлама с Т:Ж-1:(20-40) при температуре 20-40°C 30%-ной углекислотой в присутствии сернокислого кальция. К недостаткам этого способа следует отнести низкую степень извлечения хрома (VI) из хроматного шлама (48-60%), его многостадийность, необходимость использования концентрированного газообразного диоксида углерода и разбавленных по твердому веществу суспензий.

На сегодняшний день в целях упрощения самого процесса и его аппаратного оформления при одновременном повышении степени извлечения таких компонентов шлама, как соединения магния и хрома (VI), его обезвреживании и переработке водную суспензию хроматного шлама подвергают при повышенной температуре сернокислотной обработке с последующим ее разделением: из полученных магниевых- и хром (VI)-содержащих растворов последовательно осаждают гидроксид хрома (III) и углекислую соль магния, а обработанный шлам после восстановления остаточного хрома (VI) подвергают термической обработке, получая воздушное вяжущее.

Разложение соединений магния и хрома (VI) хроматного шлама и их извлечение в раствор осуществляется путем обработки предварительно приготовленной водной суспензии шлама при массовом соотношении Ж:Т в пределах (3:8):1 серной кислотой при температуре 70-100°C и конечном значении pH реакционной массы 4-7, поддерживаемом введением серной кислоты со скоростью 2,5-7 л H₂SO₄/кг MgO шлама·ч, отделения образовавшегося раствора сульфата магния и соли хромовой кислоты от твердой фазы обработанного шлама, очистки получаемого раствора от соединений хрома (VI) и кальция и термообработки осадка обработанного шлама при температуре 150-180°C, причем предварительно с помощью **серусодержащего восстановителя** (диоксид серы, сульфид, сульфит, тиосульфат натрия) переводят остаточный хром (VI) шлама в гидроксид хрома (III).

Очистку растворов сульфата магния от соединений кальция ведут одновременно с восстановлением хрома (VI) и осаждением гидроксида хрома (III) путем последовательной их обработки при pH 4,8-7,8 и температуре 40-90°C **серусодержащим восстановителем**, выбранным из указанной выше группы, и карбонатом натрия. Из очищенного раствора сульфата магния затем осаждают углекислую соль магния (карбонат или гидрокарбонат магния), термообработкой которой получают высококачественный оксид магния.

В случае использования предварительно обезвреженного хроматного шлама, т.е. шлама, не содержащего шестивалентного хрома, в процессе сернокислотного разложения получают растворы сульфата магния, не требующие очистки от хрома (VI): после осаждения кальция их концентрируют и непосредственно перерабатывают на товарный продукт.

Пример 1. Используют влажный шлам хроматного производства мас. 16,8 MgO, 19,2 CaO, 7,1 Fe₂O₃, 4,9 SiO₂ и 2,1 хрома (VI), в пересчете на CrO₃

(соединения хрома (VI) в шламе присутствуют в водо- и кислоторастворимой форме CrO_3 в.р. и CrO_3 к.р.).

1.1. 0,15 кг исходного шлама смешивают с $3,5 \cdot 10^{-4}$ м³ раствора *сульфата натрия* со стадии промывки карбоната магния, получая водную суспензию с Ж:Т = 4,0:1, которую нагревают и в течение 0,45 ч при перемешивании вводят серную кислоту до рН 5,0 со скоростью 5,2 л H_2SO_4 /кг MgO шлама·ч. Температуру в реакторе поддерживают в пределах 95-100°С.

После 30 мин. выдерживания реакционной массы при данных значениях рН и температуры ее фильтруют на вакуумной воронке со средней скоростью по фильтрату 1,13 м³/м²·ч. Осадок на фильтре промывают $1 \cdot 10^{-4}$ м³ горячей воды, получая при этом $4,2 \cdot 10^{-4}$ м³ фильтрата раствора сульфата магния состава (кг/м³): 185 MgSO_4 ; 6,5 CrO_3 ; 2 CaSO_4 ; 0,1 SiO_2 и 0,03 соединений алюминия и железа, в перерасчете на оксид алюминия и 0,185 кг осадка обработанного шлама с содержанием 0,21 мас. CrO_3 в.р. и 0,18 мас. CrO_3 к.р.

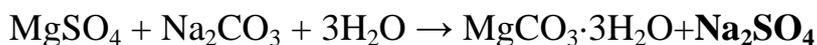
После восстановления остаточного хрома (VI) тиосульфатом натрия осадок подвергают термообработке при температуре 150-180°С. Степень разложения соединений магния при этом составляет 91%, степень извлечения хрома – 94,6 мас.

Аналогичный результат получают, осуществляя процесс сернокислотного разложения шлама при 80°С, вводя серную кислоту со скоростью 2,5 л H_2SO_4 /кг MgO шлама·ч до рН среды 6,8-7,0.

1.2. $3,5 \cdot 10^{-4}$ м³ полученного раствора сульфата магния смешивают с $9 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора тиосульфата натрия и полученную смесь с молярным отношением $\text{CrO}_3:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, равным 1,33, при 90°С обрабатывают серной кислотой до полного восстановления Cr(VI) до Cr(III). Степень восстановления хрома (VI) контролируют по индикатору дифенилкарбозиду. Затем вводят 1М раствор карбоната натрия до рН среды 5,4-5,6 и отфильтровывают выпавший осадок гидроксида хрома (III) и соединений кальция, который *направляют на переработку, например, в производство хромового дубителя*, а очищенный раствор сульфата магния – на осаждение карбоната магния.

Аналогичный результат получают, осуществляя очистку получающихся растворов сульфата магния от примесей хрома (VI) и кальция при температуре 60°С последовательно сульфитом и карбонатом натрия при конечном значении рН среды 7,5-7,8.

1.3. $3 \cdot 10^{-4}$ м³ очищенного раствора сульфата магния при температуре 50°С обрабатывают 1М раствором карбоната натрия, вводя последний до рН среды 8,4. Количество введенного карбоната натрия составило 98 мас. против теоретически необходимого в уравнении:



После 20 мин. выдерживания суспензии карбоната магния при данных температуре и рН среды, ее фильтруют; осадок отмывают от примесей на

фильтре с промежуточной репульпацией, затем подсушивают его и прокаливают при температуре 950-1000°C, получая целевой продукт – оксид магния с содержанием мас. 98,7 MgO; 0,47 CaO; 0,13 SiO₂ и 0,03 Fe₂O₃ + Al₂O₃.

Фильтрат, раствор сульфата натрия с содержанием 2 кг/м³ MgSO₄, направляют на переработку с целью получения кристаллического NaSO₄; а промывные воды возвращают в начало процесса (п. 1.1) для приготовления водной суспензии хроматного шлама для сернокислотного разложения.

Дополнительным преимуществом предлагаемого способа переработки хроматных шламов является получение высококачественного оксида магния специального назначения, например, для производства теплонагревательных элементов.