



ИнфоМайн 

исследовательская группа

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

Обзор рынка СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ в СНГ

*Издание 4-е
дополненное и переработанное*

Демонстрационная версия

*Москва
октябрь, 2011*

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	9
Введение.....	10
I. Технология производства соляной кислоты и используемое в промышленности сырье	13
I.1. Способы производства соляной кислоты	13
I.2. Основные поставщики сырья и направления поставок	18
II. Производство соляной кислоты в странах СНГ.....	21
II.1. Качество выпускаемой продукции	21
II.2. Объем производства соляной кислоты в СНГ	26
II.2.1. Объем производства соляной кислоты в России	31
II.2.2. Объем производства соляной кислоты на Украине	35
II.3. Текущее состояние крупнейших производителей соляной кислоты	38
II.3.1. ОАО "Каустик" (Волгоград).....	38
II.3.2. ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината" (Кирово-Чепецк, Кировская обл.).....	44
II.3.3. ОАО "Химпром" (Новочебоксарск, Республика Чувашия)	49
II.3.4. ВОАО "Химпром" (Волгоград).....	53
II.3.5. ООО "Новомосковский хлор" (Новомосковск, Тульская обл.).....	59
III. Экспорт-импорт соляной кислоты	62
III.1. Экспорт-импорт соляной кислоты в РФ в 1997-2010 гг.....	62
III.1.1. Объемы экспорта-импорта HCl в РФ в 1997-2010 гг.	62
III.1.2. Тенденции и особенности экспортных поставок соляной кислоты в РФ	63
III.1.3. Основные направления экспортных поставок соляной кислоты в РФ ..	65
III.1.4. Тенденции и особенности импортных поставок соляной кислоты в РФ	67
III.2. Экспортно-импортные поставки соляной кислоты на Украине в 1999-2010 гг.	69
III.3. Экспорт-импорт соляной кислоты в прочих странах СНГ в 2006-2010 гг.	73
IV. Обзор цен на соляную кислоту.....	74
IV.1. Внутренние цены на соляную кислоту в России	74
IV.2. Динамика российских экспортно-импортных цен	77
IV.3. Динамика украинских экспортных цен	80
V. Потребление соляной кислоты в России.....	82
V.1. Баланс потребления соляной кислоты в России	82
V.2. Структура потребления соляной кислоты в России	84

V.3. Баланс потребления соляной кислоты на Украине	86
V.4. Основные отрасли-потребители соляной кислоты в России	87
V.4.1. Химическая и нефтехимическая промышленность	87
V.4.2. Нефтедобывающая промышленность	91
V.4.3. Потребление соляной кислоты в металлообработке	96
V.5. Основные предприятия-потребители, их проекты.....	99
V.5.1. ОАО "Сургутнефтегаз" (г. Сургут, Тюменская обл.)	101
V.5.2. ОАО "Аурат" (г. Москва)	103
V.5.3. ОАО "Новолипецкий металлургический комбинат" (г. Липецк)	106
VI. Прогноз производства и потребления соляной кислоты в России до 2015 г.	109
Приложение 1. Адресная книга предприятий-производителей соляной кислоты	
Приложение 2. Адресная книга предприятий-потребителей соляной кислоты	

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1. Растворимость HCl в воде при 0,1 МПа	10
Таблица 2. Плотность и вязкость соляной кислоты при 20°С	10
Таблица 3. Свойства азеотропной смеси HCl-H ₂ O	11
Таблица 4. Производство электролитической щелочи, хлора и водорода в России и на Украине в 2008–2010 гг., тыс. т	19
Таблица 5. Марки и области применения соляной кислоты	21
Таблица 6. Технические характеристики синтетической технической соляной кислоты (согласно ГОСТ 857-95)	22
Таблица 7. Технические характеристики соляной кислоты из абгазов хлорорганических производств улучшенной (согласно ТУ 2122-106-05757587-95)	22
Таблица 8. Технические характеристики соляной кислоты из абгазов хлорорганических производств (согласно СТП 6-01-08-105-96)	22
Таблица 9. Технические характеристики синтетической реактивной соляной кислоты (согласно ГОСТ 3118-77, изм. 1)	23
Таблица 10. Технические характеристики ингибированной соляной кислоты (согласно ТУ 2122-205-00203312-2000, изм. 1)	23
Таблица 11. Технические характеристики ингибированной соляной кислоты марки НАПОР-HCl (согласно ТУ 2458-017-12966038-2002)	24
Таблица 12. Марки соляной кислоты, выпускаемой в СНГ	24
Таблица 13. Мощности по производству соляной кислоты в СНГ тыс.т. в год.....	27
Таблица 14. Производство соляной кислоты в СНГ в 1998-2010 гг., тыс. т.....	29
Таблица 15. Производство соляной кислоты предприятиями РФ в 1997-2010 гг., тыс. т	33
Таблица 16. Производство соляной кислоты на Украине в 1998–2010 гг., тыс. т ..	36
Таблица 17. Производство соляной кислоты ОАО "Каустик" (Волгоград) в 2000–2010 гг.	38
Таблица 18. Крупнейшие потребители соляной кислоты производства ОАО "Каустик" (Волгоград) в 2008–2010 гг., тыс. т	39
Таблица 19. Зарубежные потребители соляной кислоты производства ОАО "Каустик" (Волгоград) в 2008–2010 гг., т	41
Таблица 20. SWOT-анализ ОАО "Каустик" (Волгоград).....	43
Таблица 21. Крупнейшие потребители соляной кислоты производства ООО "Завод полимеров КЧХК" в 2008–2010 гг., тыс. т	46
Таблица 22. SWOT-анализ ОАО "Завод полимеров КЧХК" (Кирово-Чепецк)	48
Таблица 23. Производство соляной кислоты ОАО "Химпром" (Новочебоксарск) в 2000–2010 гг., тыс. т	50
Таблица 24. Крупнейшие потребители соляной кислоты производства ОАО "Химпром" (Новочебоксарск) в 2008–2010 гг., тыс. т	50
Таблица 25. SWOT-анализ ОАО "Химпром" (Новочебоксарск)	52
Таблица 26. Крупнейшие потребители соляной кислоты производства ВОАО "Химпром" в 2008–2010 гг., тыс. т	55

Таблица 27. SWOT-анализ ВОАО "Химпром"	58
Таблица 28. Производство соляной кислоты ООО "Новомосковский хлор" в 2000–2010 гг., тыс. т	60
Таблица 29. Крупнейшие потребители соляной кислоты производства ООО "Новомосковский хлор" в 2008–2010 гг., тыс. т.....	60
Таблица 30. SWOT-анализ ООО "Новомосковский хлор"	61
Таблица 31. Внешняя торговля HCl в РФ в 1997–2010 гг., тыс. т.....	62
Таблица 32. Экспорт соляной кислоты российскими предприятиями в 2006–2010 гг., т	63
Таблица 33. Марки соляной кислоты, экспортируемые РФ в 2008-2010 гг., тыс. т, %	64
Таблица 34. Страны-потребители российской соляной кислоты в 2006-2010 гг., т65	
Таблица 35. Крупнейшие предприятия-импортеры российской соляной кислоты в 2006–2010 гг., т	66
Таблица 36. Импорт соляной кислоты в РФ в 2006-2010 гг., т	67
Таблица 37. Основные потребители импортной соляной кислоты РФ в 2007-2010 гг., т	68
Таблица 38. Внешняя торговля HCl на Украине в 1999-2010 гг., тыс. т.....	69
Таблица 39. Страны потребители украинской соляной кислоты в 2006–2010 гг., т	70
Таблица 40. Экспорт соляной кислоты украинскими предприятиями в 2006–2010 гг., т	71
Таблица 41. Крупнейшие предприятия-импортеры украинской соляной кислоты в 2006–2010 гг., т	72
Таблица 42. Внешнеторговые операции с соляной кислотой стран СНГ в 2006–2010 гг., т	73
Таблица 43. Цены на соляную кислоту российских производителей в 2011 г., руб./т без НДС.....	76
Таблица 44. Среднегодовые экспортные цены на российскую соляную кислоту для стран-потребителей в 2006–2010 гг., \$/т.....	78
Таблица 45. Среднегодовые экспортные цены на соляную кислоту российских производителей в 2006-2010 гг., \$/т	78
Таблица 46. Среднегодовые цены экспорта российской соляной кислоты различных марок в 2006-2010 гг., \$/т.....	79
Таблица 47. Среднегодовые цены на импортируемую Россией соляную кислоту в 2006–2010 гг., \$/т	79
Таблица 48. Среднегодовые экспортные цены на соляную кислоту украинских производителей в 2006-2010 гг., \$/т	81
Таблица 49. Объемы потребления соляной кислоты в России в 1997–2010 гг., тыс. т.....	83
Таблица 50. Потребление соляной кислоты в России по отраслям в 2008-2010 гг., тыс. т	84
Таблица 51. Объемы потребления соляной кислоты на Украине в 1999-2010 гг., тыс. т	86

Таблица 52. Химические предприятия – потребители соляной кислоты, в 2008-2010 гг., тыс. т	89
Таблица 53. Основные предприятия нефтегазодобывающей промышленности – потребители соляной кислоты в 2008-2010 гг., тыс. т.....	94
Таблица 54. Основные потребители соляной кислоты в металлургической и машиностроительной промышленности РФ в 2008-2010 гг., тыс. т.....	98
Таблица 55. Основные предприятия-потребители товарной соляной кислоты в 2008-2010 гг., тыс. т.....	99
Таблица 56. Производство основной продукции ОАО "Сургутнефтегаз" в 2004-2010 гг.	101
Таблица 57. Основные поставщики соляной кислоты ОАО "Сургутнефтегаз" в 2006-2010 гг., тыс. т.....	102
Таблица 58. Технические характеристики оксихлорида алюминия Аква-Аурат 10, 14, 18, 30 (согласно ТУ 6-09-05-1456-96).....	104
Таблица 59. Основные поставщики соляной кислоты ОАО "Аурат" в 2006-2010 гг., тыс. т	104
Таблица 60. Выпуск основных видов продукции ОАО "НЛМК" в 2004-2010 гг., тыс. т	107
Таблица 61. Поставки соляной кислоты ОАО "НЛМК" в 2006-2010 гг., т.....	107

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1. Схема распределения температур (кривая 1) и концентрации HCl (кривая 2) по высоте адиабатического абсорбера.....	15
Рисунок 2. Схема типовой адиабатической абсорбции соляной кислоты из абгазов	16
Рисунок 3. Схема типовой комбинированной абсорбции соляной кислоты из абгазов.....	17
Рисунок 4. Расположение крупнейших производителей соляной кислоты в СНГ .	26
Рисунок 5. Доля стран СНГ в производстве соляной кислоты в 1998-2010 гг., %	30
Рисунок 6. Динамика производства соляной кислоты в России в 1997–2010 гг., тыс. т	31
Рисунок 7. Доля предприятий в производстве соляной кислоты в России в 2006-2010 гг., %	34
Рисунок 8. Динамика производства соляной кислоты на Украине в 1998–2010 гг., тыс. т	35
Рисунок 9. Доля предприятий в производстве соляной кислоты на Украине в 2006-2010 гг., %	37
Рисунок 10. Производство соляной кислоты и хлористого кальция в ООО "Завод полимеров КЧХК" в 1997-2010 гг., тыс. т.....	45
Рисунок 11. Производство соляной кислоты и ПВХ в ВОАО "Химпром" в 2000-2010 гг., тыс. т	54
Рисунок 12. Динамика экспорта российской соляной кислоты (тыс. т) и доля экспорта в производстве (%) в 1997–2010 гг.....	62
Рисунок 13. Доля российских предприятий в общем объеме экспорта в 2006-2010 гг., %	64
Рисунок 14. Динамика экспорта украинской соляной кислоты (тыс. т) и доля экспорта в производстве (%) в 1999-2010 гг.....	69
Рисунок 15. Доля стран в общем объеме украинского экспорта в 2006-2010 гг., %	70
Рисунок 16. Динамика средних оптовых цен по России на соляную кислоту в 2008-2011 гг., руб./т без НДС	74
Рисунок 17. Динамика экспортных цен российской соляной кислоты в 1997-2010 гг., \$/т	77
Рисунок 18. Поквартальное изменение цен на украинскую соляную кислоту в 2005-2010 гг., \$/т.....	80
Рисунок 19. Структура потребления соляной кислоты в России в 2010 г., %	84
Рисунок 20. Изменение структуры потребления соляной кислоты в России в 2008-2010 гг., %	85
Рисунок 21. Прогноз производства и потребления соляной кислоты в России до 2015 г., тыс. т.....	109

Аннотация

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка соляной кислоты в странах СНГ и прогнозу его развития. Отчет состоит из 6 частей, содержит 112 страниц, в том числе 21 рисунок, 61 таблицу и 2 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), Государственного таможенного комитета Украины (ГТК Украины), базы внешнеторговых операций ООН, статистики железнодорожных перевозок РФ. Кроме того, нами были использованы данные 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 соляной кислоты, его характеристики. Также в данной главе подробно рассмотрена технология производства соляной кислоты. Кроме того, приведены данные об основных поставщиках сырья, направлениях и объемах поставок.

Вторая глава отчета посвящена производству соляной кислоты в странах СНГ. В данном разделе отчета приводятся статистические и оценочные данные по объемам выпуска соляной кислоты в СНГ. Кроме того, приведены качественные показатели получаемой продукции. Также здесь дана характеристика крупнейших производителей кислоты.

В третьей главе отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях с соляной кислотой в России, на Украине и странах СНГ (объемы поставок, основные поставщики и потребители соляной кислоты).

В четвертой главе приведены сведения об уровне цен на внутреннем российском рынке, а также проанализированы данные об изменениях экспортно-импортных цен на продукцию в России и на Украине.

В пятой главе отчета рассматривается потребление соляной кислоты 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.

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

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

Введение

Соляная кислота (хлористоводородная кислота, хлороводородная кислота) – раствор хлористого водорода (HCl) в воде – является одним из важнейших продуктов химической промышленности.

Соляная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Растворение HCl в воде – сильно экзотермический процесс, для бесконечно разбавленного водного раствора ΔH^0 растворения HCl составляет 69,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{\text{обр}}$ иона Cl^- – 167,08 кДж/моль. Хлороводород в воде полностью ионизирован. Растворимость HCl в воде зависит от температуры (таблица 1) и парциального давления HCl в газовой смеси.

Таблица 1. Растворимость HCl в воде при 0,1 МПа

Температура, °С	Растворимость	
	% по массе	в 100 г H ₂ O
-18,3	48,98	96,00
-15	48,27	93,31
-10	47,31	89,79
0	45,15	82,32
10	44,04	78,70
20	42,02	72,47
30	40,22	67,28
40	38,68	63,08
50	37,34	59,59
60	35,94	56,10

Источник: Химическая энциклопедия

Плотность соляной кислоты различной концентрации и ее вязкость при 20°С представлены в таблице 2. С повышением температуры вязкость соляной кислоты понижается, например: для 23,05%-ной соляной кислоты при 25°С вязкость составляет 1,364 мПа·с, при 35°С – 1,170 мПа·с.

Таблица 2. Плотность и вязкость соляной кислоты при 20°С

Содержание HCl, % по массе	Плотность, г/см ³	Содержание HCl, % по массе	Вязкость, Па·с
0,36	1,000	5,00	1,080
2,36	1,010	7,36	1,125
6,43	1,030	10,89	1,187
10,52	1,050	14,29	1,251
12,51	1,060	17,59	1,323
14,49	1,070	20,00	1,360
16,47	1,080	22,37	1,452
20,39	1,100	25,43	1,555
31,14	1,155	29,95	1,779
40,00	1,198	32,80	1,870
		36,53	2,004
		40,61	2,266

Источник: Химическая энциклопедия

HCl образует с водой азеотропную смесь (таблица 3). В системе HCl-вода существуют три эвтектические точки: $-74,7^{\circ}\text{C}$ (23,0% по массе HCl), $-73,0^{\circ}\text{C}$ (26,5% HCl), $-87,5^{\circ}\text{C}$ (24,8% HCl, метастабильная фаза). Известны кристаллогидраты HCl·nH₂O, где n = 8, 6 (Тпл. -40°C); 4, 3 (Тпл. $-24,4^{\circ}\text{C}$); 2 (Тпл. $-17,7^{\circ}\text{C}$) и 1 (Тпл. $-15,35^{\circ}\text{C}$). Лед кристаллизуется из 10%-ной соляной кислоты при -20°C , из 15%-ной при -30°C , из 20%-ной при -60°C и из 24%-ной при -80°C .

Таблица 3. Свойства азеотропной смеси HCl-H₂O

Р, кПа	Содержание HCl, % по массе	Т кип., °C	Плотность при 25°C, г/см ³
6,7	23,42	48,724	1,1118
33	21,883	81,205	1,0420
66	20,916	97,578	1,0993
93	20,360	106,424	1,0966
101	20,222	108,584	1,0959
106	20,155	110,007	1,0955
133	19,734	116,185	1,0933

Источник: Химическая энциклопедия

Соляная кислота **химически** весьма активна. Растворяет с выделением водорода все металлы, имеющие отрицательный нормальный потенциал, со многими оксидами и гидроксидами металлов образует хлориды, выделяет свободные кислоты из таких солей, как фосфаты, силикаты, бораты и др.

Некоторые органические вещества, добавленные к соляной кислоте, сильно тормозят растворение ею металлов. Чем концентрированнее кислота, с тем меньшей скоростью она растворяет металл в присутствии незначительного количества ингибитора. К числу распространенных относятся ингибиторы ПБ – полимеры бутилимина. Тормозящее действие ингибиторов объясняется адсорбцией органического вещества на поверхности металла, в результате которой образуется защитный слой, повышающий перенапряжение выделения водорода на металле. Большинство ингибиторов проявляют свое защитное действие ниже $70-80^{\circ}\text{C}$. К ингибиторам, стойким при более высокой температуре ($100-110^{\circ}\text{C}$), относятся уротропин, акридин, "пенореагент" ПР-1.

Ингибированная соляная кислота растворяет сталь в десятки и в сотни раз медленнее, чем неингибированная. Средняя скорость растворения стали в ингибированной кислоте не превышает $0,15 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, что соответствует уменьшению толщины стенок резервуара всего на 0,16 мм в год. Ингибированную соляную кислоту применяют для травления. В процессах травления ингибированная кислота легко (с такой же скоростью, как и неингибированная) очищает поверхность черного металла от ржавчины, окалина, накипи и других отложений, растворимых в соляной кислоте. При этом не происходит разрушение самого металла.

Соляную кислоту **применяют** в химической промышленности для получения хлористых солей (цинка, кальция, бария, аммония и др.) и органических продуктов (анилина, дифениламина), для производства

синтетического каучука (хлоропрена), красителей, для омыления жиров и масел. Соляную кислоту используют для получения гидролизного спирта и глюкозы из крахмала, в производстве сахара, желатина и клея, при дублении и окраске кож, в производстве активированного угля, при крашении тканей, для травления металлов, при металлообработке, в различных гидрометаллургических процессах, в гальванопластике, в нефтедобыче (для увеличения дебита скважин) и пр.

Хлористый водород и соляная кислота токсичны, вызывают сильные ожоги слизистых оболочек, удушье, разрушают зубы и т.д. ПДК НС1 в воздухе рабочей зоны составляет 5,0 мг/м³.

I. Технология производства соляной кислоты и используемое в промышленности сырье

I.1. Способы производства соляной кислоты

Водный раствор хлористого водорода назвали соляной кислотой потому, что издавна его получали из поваренной соли, действуя на нее серной кислотой. Этот, так называемый сульфатный, способ производства соляной кислоты долгое время был единственным. Затем стали получать синтетический хлористый водород из хлора и водорода. Кроме того, значительные количества хлористого водорода получают в качестве побочного продукта при хлорировании органических веществ и других продуктов.

Таким образом, в промышленности соляную кислоту получают следующими способами:

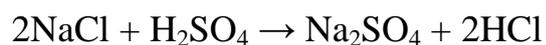
- сульфатным;
- синтетическим;
- из абгазов (побочных газов) ряда процессов.

Во всех случаях производство соляной кислоты (реактивной, полученной сульфатным способом, синтетической, абгазной) состоит из двух стадий:

- 1) получения хлористого водорода
- 2) поглощения (абсорбции) хлористого водорода водой.

В зависимости от способа отвода теплоты абсорбции, которая достигает 72,8 кДж/моль процессы разделяются на изотермические (при постоянной температуре), адиабатические (без теплообмена с окружающей средой) и комбинированные.

Сульфатный метод основан на взаимодействии хлорида натрия NaCl с концентрированной серной кислотой H₂SO₄ (92-93%) при 500–550°C.



Менее концентрированную серную кислоту не применяют, так как в этом случае хлористый водород был бы чрезмерно разбавлен парами воды, что затруднило бы получение концентрированной соляной кислоты. В технологическом процессе предпочтительнее применение крупнозернистой выварочной соли 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 CaSO₄, Fe₂O₃ и другими, переходящими в сульфат натрия. Помимо этого, применение каменной соли связано с необходимостью ее измельчения и более интенсивного перемешивания с серной кислотой.

Реакционные газы, отходящие из муфельных печей, содержат от 50–65% хлороводорода, а газы от реакторов с кипящим слоем до 5% HCl. В настоящее

время предложено заменить серную кислоту на смесь SO_2 и O_2 с использованием в качестве катализатора Fe_2O_3 и проведением процесса при температуре 540°C .

Данный метод в настоящее время в промышленном масштабе не используется.

Синтез хлористого водорода из элементов дает концентрированный хлористоводородный газ (содержащий 80-90% и больше HCl), легко поддающийся сжижению, а поглощение его дистиллированной водой позволяет получать чистую реактивную кислоту, концентрация которой при необходимости может достигать 38%.

В основе прямого синтеза соляной кислоты лежит цепная реакция горения:



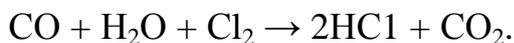
Реакция инициируется светом, влагой, твердыми пористыми веществами (древесный уголь, губчатая платина) и некоторыми минеральными веществами (кварц, глина). Абсолютно сухие хлор и водород не взаимодействуют между собой. Присутствие следов влаги ускоряет реакцию столь интенсивно, что она может произойти со взрывом. В производственных установках осуществляется спокойное, не взрывное горение водорода в токе хлора. Водород подается с избытком в 5–10%, что позволяет полностью использовать более ценный хлор и получить незагрязненную хлором соляную кислоту.

Сжигание смеси хлора и водорода производится в печах различных конструкций, представляющих собой небольшие камеры из огнеупорного кирпича, плавяного кварца, графита или металла. Наиболее современным материалом, предотвращающим загрязнение продукта, является графит, импрегнированный фенолоформальдегидными смолами. Для предотвращения взрывного характера горения реагенты смешивают непосредственно в факеле пламени горелки. В верхней зоне камер сжигания устанавливают теплообменники для охлаждения реакционных газов до $150\text{--}160^\circ\text{C}$. Мощность современных графитовых печей достигает 65 т/сут. (в пересчете на соляную кислоту содержащую 35% HCl).

В случае дефицита водорода применяют различные модификации процесса. Например, пропускают смесь Cl_2 с водяным паром через слой пористого раскаленного угля:



Температура процесса составляет $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$, зависит от типа угля и наличия в нем примесей, являющихся катализаторами, например Fe_2O_3 . Перспективным является также использование смеси CO с парами воды:

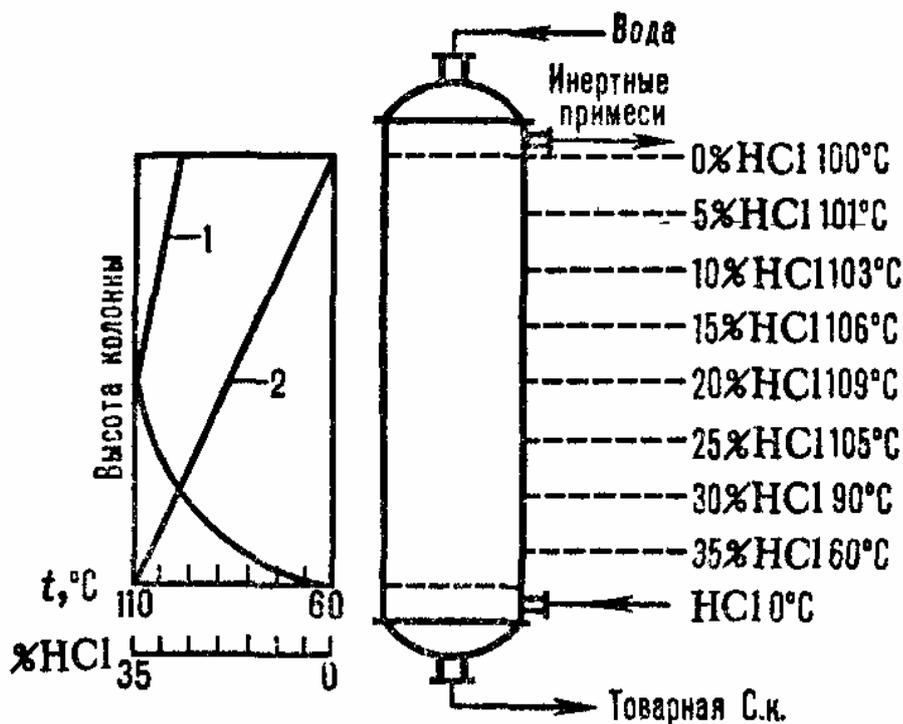


Самое значительное количество соляной кислоты в СНГ в настоящее время получают из **абгазного хлороводорода (HCl)**, образующегося при хлорировании

и дегидрохлорировании органических соединений, пиролизе хлорорганических отходов, хлоридов металлов, получении калийных нехлорированных удобрений и др. Абгазы содержат различные количества хлороводорода, инертные примеси (N_2 , H_2 , CH_4), малорастворимые в воде органические вещества (хлорбензол, хлорметаны), водорастворимые вещества (уксусная кислота, хлораль), кислые примеси (Cl_2 , HF , O_2) и воду. При содержании инертных примесей менее 40%, является целесообразным применение изотермической абсорбции HCl в абгазах. Наиболее перспективными являются пленочные абсорберы, позволяющие извлекать из исходного абгаза от 65% до 85% HCl .

В российской промышленности для получения соляной кислоты наиболее широко применяют схемы адиабатической абсорбции. Абгазы вводят в нижнюю часть абсорбера, а воду (или разбавленную соляную кислоту) – противотоком в верхнюю. Соляная кислота нагревается до температуры кипения благодаря теплоте растворения HCl . Зависимость изменения температуры абсорбции и концентрации HCl показана на рисунке 1. Температура абсорбции определяется температурой кипения кислоты соответствующей концентрации, максимальная температура кипения азеотропной смеси составляет около $110^\circ C$.

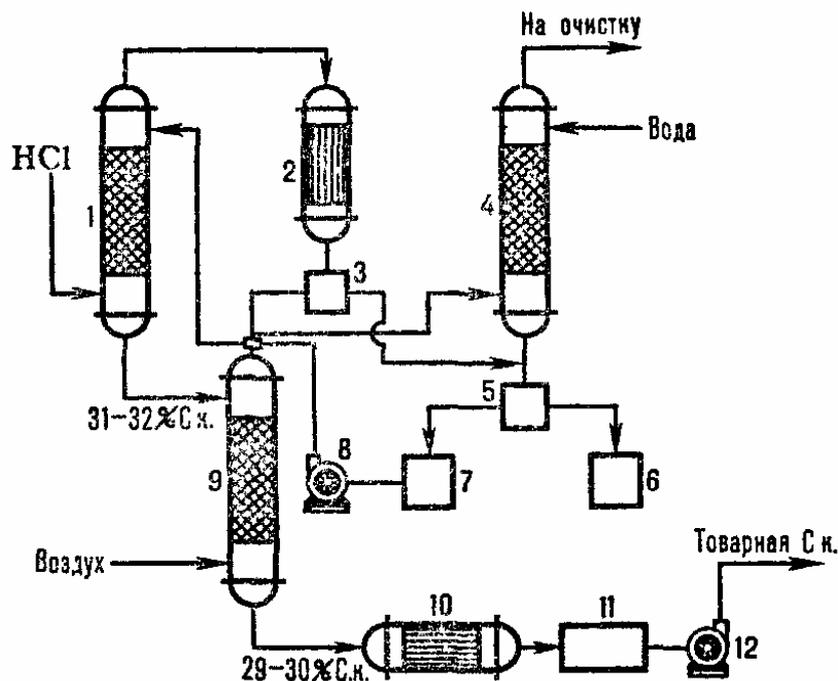
Рисунок 1. Схема распределения температур (кривая 1) и концентрации HCl (кривая 2) по высоте адиабатического абсорбера



Источник: Химическая энциклопедия

Типовая схема адиабатической абсорбции HCl из абгазов, образующихся при хлорировании (например, при получении хлорбензола), представлена на рисунке 2. Хлороводород поглощается в абсорбере 1, а остатки малорастворимых в воде органических веществ отделяют от воды после конденсации в аппарате 2, доочищают в хвостовой колонне 4 и сепараторах 3, 5 и получают товарную соляную кислоту.

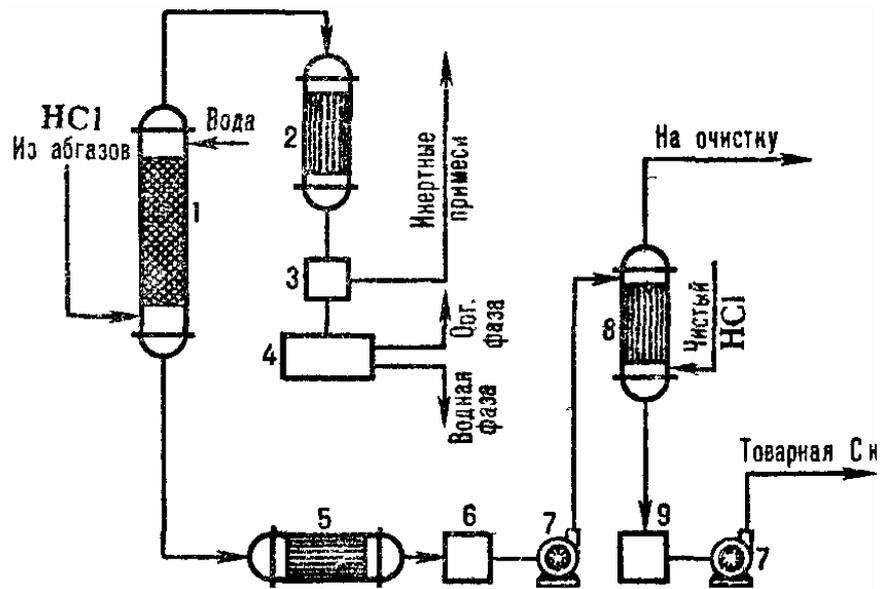
Рисунок 2. Схема типовой адиабатической абсорбции соляной кислоты из абгазов



1 – адиабатический абсорбер; 2 – конденсатор; 3, 5 – сепараторы; 4 – хвостовая колонна; 6 – сборник органической фазы; 7 – сборник водной фазы; 8, 12 – насосы; 9 – отдувочная колонна; 10 – теплообменник; 11 – сборник товарной кислоты

Получение соляной кислоты из абгазов с использованием комбинированной схемы абсорбции представлено в виде типовой схемы на рисунке 3. В колонне адиабатической абсорбции получают соляную кислоту пониженной концентрации, но свободную от органических примесей. Кислоту с повышенной концентрацией HCl производят в колонне изотермической абсорбции при пониженных температурах. Степень извлечения HCl из абгазов при использовании в качестве абсорбентов разбавленных кислот составляет 95-99%. При использовании в качестве абсорбента чистой воды степень извлечения почти полная.

Рисунок 3. Схема типовой комбинированной абсорбции соляной кислоты из абгазов



1 – колонна адиабатической абсорбции; 2 – конденсатор; 3 – отделитель газов; 4 – сепаратор; 5 – холодильник; 6, 9 – сборники кислоты; 7 – насосы; 8 – изотермический абсорбер

I.2. Основные поставщики сырья и направления поставок

В настоящее время в качестве основного сырья для получения синтетической соляной кислоты используется *газообразный хлор* и *водород*, которые выделяются при электролизе водного раствора хлорида натрия наряду с каустической содой:



В промышленности используется три метода электролиза раствора хлорида натрия:

1) ртутный метод, заключающийся в том, что в процессе производства хлора через закрытый, периодически наклоняемый электролизер со скоростью 15 см/с проходит ртуть, слой которой на дне агрегата служит катодом. Титановые аноды, покрытые слоем оксидов платиновых металлов, погружены в горячий (60–80°C) раствор NaCl. При этом на аноде выделяется газообразный хлор, в то время как на ртутном катоде разряжаются катионы натрия;

2) диафрагменный метод, при котором анодное и катодное пространства отделены друг от друга пористой перегородкой – диафрагмой (например, ионообменной мембраной, выполненной на основе фторопластов). Такая конструкция позволяет предотвратить взаимодействие щелочи с газообразным хлором.

3) мембранный метод, разработанный в 70-е годы XX века, является наиболее прогрессивным способом получения хлора и каустика. Метод предусматривает отделение катода электролизера от анода синтетической мембраной, пропускающей только ионы натрия. В мембранном электролизере водород получается при избыточном давлении до 0,5 атм, что в большинстве случаев исключает стадию его сжатия (компримирования). Получаемая в электролизере щелочь, содержащая до 35% гидроксида натрия и 30 ppm поваренной соли, требует доупарки, процесс которой значительно проще по сравнению с диафрагменным методом. Мембранные электролизеры значительно экономичней по расходу энергии (ртутных – на 25% и диафрагменных – на 15%), и только за счет энергосбережения полностью окупают себя за два года.

В настоящее время наиболее распространенным является диафрагменный метод получения хлора и каустика, поскольку он менее экологически опасен, нежели ртутный, а также позволяет экономить электроэнергию.

Мембранная технология до недавнего времени была реализована лишь на одном предприятии – ОАО "Navoiyazot" (Узбекистан) с 2001 г., а с 2006 г. и на иркутском ОАО "Саянскимпласт" (РФ). Кроме того, украинское ООО "Карпатнефтехим" заканчивает строительство нового производства хлора и каустической соды мембранным методом. В ноябре 2010 г. компания приступила к гарантийным испытаниям производства, а выход на полную мощность (XX тыс. т по каустису и XX тыс. т по хлору) планируется к концу 2011 г., в связке с новым производством поливинилхлорида.

В 2010 г. производственные мощности по выпуску щелочи, хлора и водорода действовали на XX российских и X украинском предприятиях. Суммарный потенциал этих производителей оценивается экспертами "ИнфоМайн" на уровне XX млн т хлора в год. Но осенью 2010 г. в связи с убыточностью было остановлено хлорщелочное производство (мощностью XX тыс. т по хлору) на российском ООО "Усольехимпром".

Данные по производству щелочи, хлора и водорода российскими и украинскими предприятиями представлены в таблице 4.

Таблица 4. Производство электролитической щелочи, хлора и водорода в России и на Украине в 2008–2010 гг., тыс. т

Предприятие	2008			2009			2010		
	NaOH	Cl ₂	H ₂	NaOH	Cl ₂	H ₂	NaOH	Cl ₂	H ₂
Россия									
ОАО "Каустик", Волгоград									
ОАО "Саянскхимпласт", Иркутская обл.									
ОАО "Каустик", Стерлитамак									
ОАО "Химпром", Новочебоксарск, Чувашия									
ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого ХК", Кирово-Чепецк	NaOH								
	КОН								
	всего								
ВАО "Химпром", Волгоград									
ЗАО "Илимхимпром", Братск, Иркутская обл.									
ОАО "Сибур-Нефтехим", Дзержинск, Нижегородская обл.									
ООО "Новомосковский хлор", Новомосковск, Тульская обл.									
ООО "Усольехимпром", Иркутская обл.									
ООО ПО "Химпром", Кемерово									
ОАО Заполярный Ф-л ГМК "Норильский никель", Норильск									
ООО "Сода-Хлорат", Березники, Пермский край	NaOH								
	КОН								
	всего								
Украина									
ОАО "ДнепрАзот", Днепропетровск									
ООО "Карпатнефтехим", Калуш									

При получении 1 т электролитического NaOH выделяется около XX кг H₂ и XXX кг Cl₂

При получении 1 т электролитического КОН выделяется около 18 кг H₂ и 634 кг Cl₂

Источник: ФСГС РФ и Госкомстат Украины (щелочь), оценка "ИнфоМайн" (хлор и водород)

Кроме того, небольшие мощности по выпуску хлора имеются в Азербайджане, Узбекистане, Таджикистане и Армении.

В Азербайджане хлор получают ртутным методом на производственном объединении "Сумгайтский завод ПАВ", объединившем два промышленных предприятия – "Химпром" и "Сумгайтбытхим". До начала 90х годов XX века

выработка каустика и хлора велась на трех производственных линиях (двух по диафрагменному методу и одной – по ртутному). В настоящее время диафрагменные мощности не эксплуатируются, а выпуск хлора осуществляется только ртутным электролизом, мощность которого, по данным "ИнфоМайн", составляет порядка 30 тыс. т хлора в год.

В *Армении* хлор ртутным методом производит ЗАО "Наирит" (Ереван), располагающее мощностями, оцениваемыми в 14 тыс. т/год.

В *Узбекистане* выработка продукта ведется по мембранной технологии: в 2001 г. была введена в эксплуатацию технологическая линия производства каустической соды и хлора на ОАО "Navoiyazot" мощностью 23 тыс. т/год по хлору.

Производство хлора в *Таджикистане* ведется на совместном таджикско-кипрском предприятии "Кимие", образованном на базе ПО "Таджикхимпром". Мощность цеха по выпуску хлора составляет около 9 тыс. т/год.

Перенасыщение российского рынка каустической содой является сдерживающим фактором в процессе получения хлора. Альтернативным методом получения Cl_2 является электролиз хлористого калия. В частности, подобный процесс осуществляется на ООО "Сода-Хлорат":



Кроме того, на "Заводе полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината" с 2007 г. начался процесс перевода электролизеров на выпуск гидроксида калия. Предполагается, что на выпуск этой продукции будут переведены около трети имеющихся электролизеров, а мощности по выпуску КОН будут составлять 35 тыс. т/год.

На выработку 1 тонны синтетической соляной кислоты требуется хлора (100%-ного) 0,305-0,312 т, водорода – 13 м³ (около 1,07 кг).

Почти все предприятия СНГ, производящие соляную кислоту, имеют собственное производство хлора и водорода.

Среди производителей HCl на привозном хлоре работают: ОАО "Галоген" (Пермский край), ОАО "Авиабор" (Нижегородская обл.) и "Константиновский государственный химический завод" (Донецкая область). На "Галоген" хлор поставляет ООО "Сода-Хлорат" (Березники), на "Авиабор" – ОАО "Сибур-Нефтехим" (Дзержинск), на "Константиновский ГХЗ" – ОАО "Днепроазот" (Днепродзержинск).

II. Производство соляной кислоты в странах СНГ

II.1. Качество выпускаемой продукции

В настоящее время качество соляной кислоты выпускаемой предприятиями СНГ, нормируется государственными стандартами и техническими условиями. Марки соляной кислоты и соответствующие им технические условия представлены в таблице 5.

Таблица 5. Марки и области применения соляной кислоты

Марка	Применение	Техническая документация
Кислота соляная из абгазов хлорорганических производств	Используется в химической промышленности для подкисления рассола в производстве каустической соды, для получения регенерированного хлористого водорода, для получения хлоридов металлов, в черной и цветной металлургии для снятия окисной плёнки с поверхности металла, в процессе выщелачивания металла из руд; в других отраслях промышленности – для очистки котлов и для химводоочистки, не связанной с питьевым водоснабжением	СТП 6-01-08-105-96, ТУ предприятий
Кислота соляная синтетическая техническая	Применяется в химической, медицинской, пищевой промышленности, цветной и чёрной металлургии	ГОСТ 857-95
Кислота соляная синтетическая реактивная	Применяется в качестве реактивов, в радиотехнической, электронной и пищевой промышленности	ГОСТ 3118-77, изм.1
Кислота соляная ингибированная	Применяется для травления черных и цветных металлов и изделий из них, кислотной обработки нефтяных скважин, химической очистки котлов и аппаратов от отложений различного состава, в том числе карбонатных	ТУ 2122-205-00203312-2000, изм. 1

Источник: "ИнфоМайн" на основе анализа данных предприятий и ФГУП "Стандартинформ"

Технические характеристики выпускаемых марок соляной кислоты представлены в таблицах 6-11.

Таблица 6. Технические характеристики синтетической технической соляной кислоты (согласно ГОСТ 857-95)

Показатель	Марки		
	А	Б	
		высший сорт	1 сорт
Внешний вид	прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость		прозрачная жёлтая жидкость
Массовая доля хлористого водорода, %, не менее	35,0	33,0	31,5
Массовая доля железа, %, не более	0,001	0,002	0,015
Массовая доля остатка после прокаливании, %, не более	0,01	0,015	0,1
Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,002	0,002	0,002
Массовая доля мышьяка, %, не более	0,0001	0,0001	0,0002
Массовая доля ртути, %, не более	0,0003	0,0004	0,0005

Источник: ФГУП "Стандартинформ"

Таблица 7. Технические характеристики соляной кислоты из абгазов хлорорганических производств улучшенной (согласно ТУ 2122-106-05757587-95)

Показатель	Значение
Внешний вид	прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость
Массовая доля хлористого водорода, %, не менее	32
Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,00005
Массовая доля органически связанного хлора, %, не более	0,001
Массовая доля железа, %, не более	0,001

Источник: данные ОАО "Сибур-Нефтехим"

Таблица 8. Технические характеристики соляной кислоты из абгазов хлорорганических производств (согласно СТП 6-01-08-105-96)

Показатель	Высший сорт	1 сорт	2 сорт
Внешний вид	прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость		
Массовая доля хлористого водорода, %, не менее	31,5	30,0	27,5
Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,005	0,005	0,02
Массовая доля органически связанного хлора, %, не более	0,003	0,008	0,2

Источник: данные ОАО "Каустик" (Стерлитамак)

Таблица 9. Технические характеристики синтетической реактивной соляной кислоты (согласно ГОСТ 3118-77, изм. 1)

Показатель	Марки		
	ХЧ	ЧДА	Ч
Внешний вид	прозрачная бесцветная жидкость, без взвешенных частиц		допускается желтоватая окраска
Массовая доля соляной кислоты, %	35–38	35–38	35–38
Массовая доля остатка после прокаливания в виде (сульфатов), %, не более	0,0005	0,001	0,002
Массовая доля сульфитов (SO ₃), %, не более	0,0002	0,0005	0,001
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,0002	0,0002	0,0005
Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,00005	0,00005	0,0001
Массовая доля аммонийных солей, %, не более	0,0003	0,0003	0,0003
Массовая доля железа, %, не более	0,00005	0,0001	0,0003
Массовая доля мышьяка, %, не более	0,000005	0,000005	0,00001
Массовая доля тяжелых металлов, %, не более	0,00005	0,0001	0,0002

Примечание: Ч – чистая, ХЧ – химически чистая, ЧДА – чистая для анализа
 Источник: ФГУП "Стандартинформ"

Таблица 10. Технические характеристики ингибированной соляной кислоты (согласно ТУ 2122-205-00203312-2000, изм. 1)

Показатель	Значение
Внешний вид	жидкость от светло-желтого до коричневого цвета
Массовая доля хлористого водорода, %, в пределах	20–27
Массовая доля железа, %, не более	0,03
Скорость растворения стали Ст3 кп или 0,8 кп при 20°С, г/м ² час, не более	0,20

Источник: данные ОАО "Каустик" (Стерлитамак)

Таблица 11. Технические характеристики ингибированной соляной кислоты марки НАПОР-НСІ (согласно ТУ 2458-017-12966038-2002)

Показатель	Значение
Внешний вид	жидкость от бесцветного до желтого цвета
Плотность НАПОР-НСІ, кг/м ³	1108–1119
Скорость коррозии стали в НАПОР-НСІ при 20°С, г/м ² час, не более	0,25

Источник: данные ООО ПО "Химпром" (Кемерово)

Синтетическая реактивная соляная кислота поставляется в полиэтиленовых бочках, в полиэтиленовых канистрах по 31,5 дм³, в вагонах по 40 т, в стальных гуммированных железнодорожных цистернах по 42–60 т, а также в таре потребителя. Остальные марки соляной кислоты поставляются в специальных гуммированных цистернах по 42–70 т.

В настоящее время на большинстве российских предприятий соляная кислота получается как из абгазного хлороводорода, так и синтезом из хлора и водорода. Марки кислоты, получаемой на предприятиях СНГ, представлены в таблице 12.

Таблица 12. Марки соляной кислоты, выпускаемой в СНГ

Предприятие	Марки
ОАО "Каустик", Волгоград	синтетическая соляная кислота марок А, Б; кислота соляная из абгазов хлорорганических производств марок А, Б ингибированная и неингибированная; кислота соляная реактивная марки Ч
ОАО "Каустик", Стерлитамак	синтетическая техническая соляная кислота марок А, Б; соляная кислота из абгазов хлорорганических производств ингибированная и неингибированная; реактивная соляная кислота марок Ч, ХЧ, ЧДА
ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината", Кировская обл.	соляная кислота из абгазов хлорорганических производств ингибированная и неингибированная
ВОАО "Химпром", Волгоград	соляная кислота из абгазов хлорорганических производств 2 сорта; ингибированная; синтетическая техническая соляная кислота
ОАО "Химпром", Новочебоксарск	очищенная соляная кислота из абгазов хлорорганических производств марок А, Б, В; ингибированная соляная кислота из абгазов хлор- и фосфорорганических производств марок А, Б
ОАО "Сибур-Нефтехим" (завод "Капролактамы"), Дзержинск	соляная кислота из абгазов хлорорганических производств (марки Б, улучшенная 32% и ингибированная); синтетическая соляная кислота
ООО "Новомосковский хлор", Новомосковск	синтетическая техническая соляная кислота марки Б, 1 сорт