



ИнфоМайн 

исследовательская группа

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

Обзор рынка сульфата алюминия в СНГ

Демонстрационная версия

Москва
ноябрь, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	8
Введение.....	9
I. Технология производства сульфата алюминия.....	11
I.1. Способы производства сульфата алюминия.....	11
I.2. Сырье для производства сульфата алюминия в СНГ.....	17
I.3. Направления и объемы поставок сырья.....	23
II. Производство сульфата алюминия в странах СНГ.....	25
II.1. Качество выпускаемой продукции.....	25
II.2. Объемы производства сульфата алюминия в СНГ.....	27
II.3. Основные предприятия-производители сульфата алюминия в СНГ.....	29
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей сульфата алюминия в СНГ.....	32
II.4.1. <i>ОАО "Аурат" (Москва, РФ).....</i>	<i>32</i>
II.4.2. <i>ОАО "Пологовский химический завод "Коагулянт" (Пологи, Запорожская обл., Украина).....</i>	<i>39</i>
II.4.3. <i>ОАО "Сумыхимпром" (Сумы, Украина).....</i>	<i>42</i>
II.4.4. <i>ОАО "Алюминий Казахстана" (Павлодар, Казахстан).....</i>	<i>45</i>
III. Экспорт-импорт сульфата алюминия.....	48
III.1. Экспорт-импорт сульфата алюминия в России.....	48
III.1.1. <i>Объем экспорта-импорта сульфата алюминия в России.....</i>	<i>48</i>
III.1.2. <i>Тенденции и особенности экспорта-импорта сульфата алюминия в РФ.....</i>	<i>50</i>
III.1.3. <i>Основные направления российских экспортно-импортных поставок сульфата алюминия.....</i>	<i>53</i>
III.2. Экспорт-импорт сульфата алюминия на Украине.....	56
III.2.1. <i>Объем экспорта-импорта сульфата алюминия на Украине.....</i>	<i>56</i>
III.2.2. <i>Тенденции и особенности экспорта-импорта сульфата алюминия на Украине.....</i>	<i>57</i>
III.2.3. <i>Основные направления украинского экспорта сульфата алюминия.....</i>	<i>59</i>
III.3. Экспорт-импорт сульфата алюминия в Казахстане.....	60
IV. Обзор цен на сульфат алюминия.....	62
IV.1. Внутренние цены в России.....	62
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен на сульфат алюминия в РФ.....	63
IV.3. Динамика экспортных цен на сульфат алюминия на Украине.....	65
IV.4. Экспортно-импортные цены на сульфат алюминия в Казахстане.....	67
V. Потребление сульфата алюминия в России/СНГ.....	68
V.1. Баланс потребления сульфата алюминия в России.....	68

V.2. Баланс потребления сульфата алюминия на Украине	70
V.3. Баланс потребления сульфата алюминия в Казахстане.....	71
V.4. Структура потребления сульфата алюминия в России	72
V.5. Основные отрасли-потребители сульфата алюминия в России	75
V.5.1. Водоснабжение	75
V.5.2. Очистка сточных вод.....	78
V.5.3. Целлюлозно-бумажная промышленность.....	83
V.5.4. Водоподготовка на предприятиях энергетики	89
V.6. Основные предприятия-потребители сульфата алюминия в РФ.....	91
V.6.1. МГУП "Мосводоканал" (Москва)	95
V.6.2. ГУП "Водоканал Санкт-Петербурга"	100
V.6.3. ООО "ЛПК Континенталь Менеджмент" (Москва)	104
V.6.4. ОАО "Кировские коммунальные системы" (Киров).....	109

VI. Прогноз развития российского рынка сульфата алюминия до 2015 г.111

Приложение 1: Адресная книга предприятий-производителей сульфата алюминия

Приложение 2: Адресная книга предприятий-потребителей сульфата алюминия

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1: Состав нефелинового концентрата, %
- Таблица 2: Добыча нефелиновой руды (1) и производство нефелинового концентрата (2) в РФ в 2000-2007 гг., млн т
- Таблица 3: Технические характеристики каолина марок ПЛК ЗАО "Минерал"
- Таблица 4: Производство серной кислоты в РФ и на Украине в 2004-2007 гг., тыс. т
- Таблица 5: Направления и объемы железнодорожных поставок сырья на предприятия, производящие сульфат алюминия в 2002-2007 гг., т
- Таблица 6: Технические характеристики неочищенного технического сульфата алюминия (согласно ГОСТ 5155-49)
- Таблица 7: Технические характеристики очищенного технического сульфата алюминия (согласно ГОСТ 12966-85)
- Таблица 8: Производство коагулянтов в странах СНГ в 2002-2007 гг., тыс. т
- Таблица 9: Производство сульфата алюминия в СНГ по предприятиям в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., тыс. т
- Таблица 10: Железнодорожные поставки сырья для производства сульфата алюминия ОАО "Аурат" в 2002-2007 гг., тыс. т
- Таблица 11: Объем выручки от продажи коагулянтов (млн руб.) и доля от общего объема выручки (%) ОАО "Аурат" в 2001-2007 гг.
- Таблица 12: Железнодорожные поставки сырья ООО "Синтез" в 2002-2007 гг., т
- Таблица 13: Основные потребители сульфата алюминия производства ООО "Синтез" в 2004-2007 гг., тыс. т
- Таблица 14: Страны-потребители коагулянтов производства ОАО ПХЗ "Коагулянт" в 2002-2007 гг., т
- Таблица 15: Страны-потребители коагулянтов производства ОАО "Сумыхимпром" в 2002-2007 гг., т
- Таблица 16: Страны-потребители сульфата алюминия производства ОАО "Алюминий Казахстана" в 2005-2007 гг., т, %
- Таблица 17: Внешняя торговля сульфатом алюминия в РФ в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 18: Российские поставщики сульфата алюминия в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 19: Основные российские потребители импортного сульфата алюминия в 2005-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т, %
- Таблица 20: Географическая структура российского экспорта сульфата алюминия в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 21: Страны-поставщики сульфата алюминия в РФ в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 22: Основные зарубежные производители сульфата алюминия и объемы их поставок в РФ в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 23: Внешняя торговля сульфатом алюминия на Украине в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 24: Украинские поставщики сульфата алюминия в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т

- Таблица 25: Украинский экспорт сульфата алюминия по странам в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., т
- Таблица 26: Внешняя торговля сульфатом алюминия в Казахстане в 2004-2007 гг., т
- Таблица 27: Казахстанский экспорт сульфата алюминия по странам в 2005-2007 гг., т и тыс. \$
- Таблица 28: Страны-поставщики сульфата алюминия в Казахстан в 2005-2007 гг., т и тыс. \$
- Таблица 29: Цены основных зарубежных производителей сульфата алюминия при поставках в РФ в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., \$/т
- Таблица 30: Цены российских поставщиков сульфата алюминия в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., \$/т
- Таблица 31: Цены украинских поставщиков сульфата алюминия в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., гр./т
- Таблица 32: Экспортные цены на украинский сульфат алюминия для основных стран-потребителей в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., гр./т
- Таблица 33: Импортные цены стран-поставщиков сульфата алюминия в Казахстан в 2005-2007 гг., \$/т
- Таблица 34: Экспортные цены на сульфат алюминия производства ОАО "Алюминий Казахстана" для стран-потребителей в 2005-2007 гг., \$/т
- Таблица 35: Баланс потребления сульфата алюминия в России в 2002-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 36: Баланс потребления сульфата алюминия на Украине в 2002-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 37: Баланс потребления сульфата алюминия в Казахстане в 2004-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 38: Основные российские потребители сульфата алюминия в 2005-2007 гг., т
- Таблица 39: Железнодорожные поставки сульфата алюминия на предприятия МГУП "Мосводоканал" в 2005-2007 гг., т
- Таблица 40: Железнодорожные поставки сульфата алюминия на предприятия ГУП "Водоканал Санкт-Петербурга" в 2005-2007 гг., т
- Таблица 41: Железнодорожные поставки сульфата алюминия на предприятия ООО "ЛПК "Континенталь Менеджмент" в 2005-2007 гг., т
- Таблица 42: Совокупный годовой объем услуг ОАО "Кировские коммунальные системы" в 2004-2007 гг., тыс. руб.
- Таблица 43: Железнодорожные поставки коагулянтов ОАО "Кировские коммунальные системы" в 2005-2007 гг., т

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1: Динамика производства глинозема в РФ и Казахстане в 1996-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 2: Географическая структура производства сульфата алюминия в СНГ в 2007 г., %
- Рисунок 3: Динамика производства коагулянтов ОАО "Аурат" и ООО "Синтез" в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 4: Динамика производства продукции (тыс. т) и загруженность мощностей (%) ОАО ПХЗ "Коагулянт" в 2002-2007 гг.
- Рисунок 5: Динамика производства коагулянтов ОАО "Сумыхимпром" в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 6: Динамика производства сульфата алюминия (тыс. т) и загруженность мощностей (%) ОАО "Алюминий Казахстана" в 1999-2007 гг.
- Рисунок 7: Объем производства сульфата алюминия в РФ и динамика экспортно-импортных поставок продукта в 2002-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 8: Доли стран-потребителей российского сульфата алюминия в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 9: Географическая структура поставок сульфата алюминия в РФ в 2004-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., %
- Рисунок 10: Динамика производства и экспорта сульфата алюминия (тыс. т) на Украине и доля экспорта (%) в 2002-2007 гг.
- Рисунок 11: Доля предприятий в общем объеме украинского экспорта сульфата алюминия в 2002-2007 гг., %
- Рисунок 12: Динамика экспортно-импортных цен на сульфат алюминия в РФ в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., \$/т
- Рисунок 13: Динамика экспортных цен на сульфат алюминия на Украине в 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г., \$/т
- Рисунок 14: Структура потребления сульфата алюминия в РФ по областям применения в 2007 гг., %
- Рисунок 15: Отраслевая структура потребления сульфата алюминия в РФ в 2007 гг., %
- Рисунок 16: Технологическая схема обработки городских сточных вод
- Рисунок 17: Динамика производства картона и бумаги в России в 2000-2007 гг., млн т
- Рисунок 18: Прогноз производства и потребления сульфата алюминия в РФ на период до 2015 г., тыс. т

Аннотация

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка сульфата алюминия в странах СНГ и прогнозу его развития. Отчет состоит из 6 частей, содержит 116 страниц, в том числе 18 рисунков, 43 таблицы и 2 приложения. Данная работа является кабинетным исследованием. В качестве источников информации использовались данные Федеральной службы государственной статистики РФ (ФСГС РФ) и Украины (ГКС Украины), Государственного комитета по статистике стран СНГ, Федеральной таможенной службы РФ (ФТС РФ) и Украины (ГТС Украины), официальной статистики железнодорожных перевозок РФ, Агентства по статистике Республики Казахстан, 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 сернокислого алюминия, его характеристика. Также подробно рассмотрена технология производства исследуемого реагента. Кроме того, приведены данные об основных поставщиках сырья, направлениях и объемах поставок.

Вторая глава отчета посвящена производству сульфата алюминия в странах СНГ. В этом разделе отчета приводятся статистические и оценочные данные по объемам выпуска химиката в России, на Украине и в Казахстане. Кроме того, представлены качественные показатели получаемой продукции.

В третьей главе отчета содержатся данные о внешнеторговых операциях с сульфатом алюминия в России, на Украине за период 2002-2007 гг. и 1 пол. 2008 г. и в Казахстане в 2005-2007 гг.

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

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

Шестая глава содержит прогноз развития российского рынка сульфата алюминия на период до 2015 г.

В приложениях приведены адреса и контактная информация предприятий, выпускающих сернокислый алюминий в странах СНГ, а также российских предприятий-потребителей исследуемого химиката.

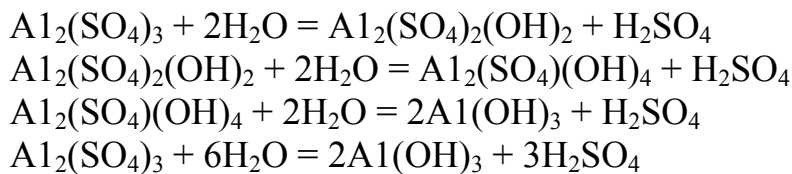
Введение

Безводный сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ представляет собой белые кристаллы с орторомбической решеткой, плотность – $2,71 \text{ г/см}^3$, C_p^0 – $259,6 \text{ Дж/(моль*К)}$; $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ – $-3444,1 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ – $-3102,9 \text{ кДж/моль}$, S°_{298} – $239,4 \text{ Дж/моль*К}$). Выше 580°C разлагается до $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и SO_3 . Хорошо растворим в воде (растворимость при 0°C равна $31,2$, при 100°C – 89 г в 100 г воды) плохо – в спиртах.

Гигроскопичен, известны кристаллогидраты $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n=6, 10, 16, 18$). При обычной температуре устойчив $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – бесцветные кристаллы с моноклинной решеткой; $T_{\text{пл.}}$ – $86,5^\circ\text{C}$ (с разложением), плотность – $1,69 \text{ г/см}^3$. При 150°C теряет 4 молекулы воды, при 160°C – 8, при 250°C – 15, полностью обезвоживается при 420°C .

Обычно используют частично дегидратированный (из-за выветривания) сульфат алюминия, содержащий 14-14,5 молекул воды.

В результате гидролиза сульфата алюминия из водных растворов вначале выделяются промежуточные основные соли, а затем гидроокись алюминия:



При этом гидролиз $Al_2(SO_4)_3$ даже при высоких температурах в интервале $200\text{-}300^\circ\text{C}$ (при повышенном давлении) протекает с малой скоростью и не превышает 50%. Гидроокись алюминия является коагулирующим агентом (веществом, способным вызывать или ускорять коагуляцию). Также при взаимодействии сульфата алюминия с содержащимися в естественных водах бикарбонатами кальция и магния в результате гидролиза образуется осадок гидроокиси алюминия и основных сульфатов, чем обусловлены коагулирующие свойства $Al_2(SO_4)_3$.

В процессе коагуляции $Al(OH)_3$ коллоидные частицы примесей, находящиеся в воде, захватываются и выделяются вместе с гидроксидом алюминия в виде студенистых хлопьев. $Al(OH)_3$ имеет повышенную чувствительность к рН и температуре обрабатываемой воды. Изоэлектрическая область для гидроксида алюминия, где у него наименьшая растворимость, соответствует рН = 6,5-7,5. При более низких значениях рН образуются частично растворимые основные соли, при более высоких – алюминаты. При температуре исходной воды ниже 4°C в результате возрастания гидратации гидроксида алюминия замедляются процессы коагулирования ее примесей и декантации хлопьев (что осложняет практическое использование сульфата алюминия в качестве коагулянта).

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.). 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.

В частности в процессах водоочистки для удаления взвешенных коллоидных частиц, которые могут придавать питьевой воде неприятные вкус, цвет, запах или мутность в больших объемах применяется сульфат алюминия. Поэтому основными потребителями реагента являются предприятия водоканала. 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 для очистки сточных вод.

С сульфатами щелочных металлов, M^+ и NH_4^+ сульфат алюминия дает алюминиевые квасцы $MA_1(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (наиболее важны алюмокалиевые квасцы), являющиеся комплексными соединениями и используемые в промышленности в качестве протравы при крашении тканей, при проклеивании бумаги, а также для "белого" дубления кож. В медицине алюмокалиевые квасцы применяются для остановки кровотечения при мелких порезах, а "жжёные" (т.е. обезвоженные нагреванием) квасцы применяются в фармацевтической промышленности как средство от потения.

Кроме того, сернокислый алюминий применяется в производстве древесно-волоконистых плит, для консервирования дерева, в промышленности красителей и искусственных волокон. В производстве строительных материалов сульфат алюминия относится к минеральным добавкам класса "регуляторы структуры". Основным видом воздействия данной добавки является уплотнение бетонных и других строительных растворов с целью повышения водонепроницаемости готовых строительных материалов.

Получают сульфат алюминия обработкой алюминийсодержащего сырья серной кислотой при 100-250°C. При этом ассортимент выпускаемой продукции включает очищенный сернокислый алюминий в твердом виде и в растворе, получаемый из $Al(OH)_3$ или глинозема (Al_2O_3), и неочищенный нефелиновый коагулянт из нефелинового концентрата. Кроме того, $Al_2(SO_4)_3$ получают из бокситов и каолинов, а алюмокалиевые квасцы – из алунитов $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$.

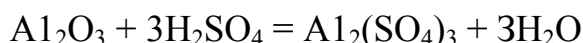
I. Технология производства сульфата алюминия

Сырье, используемое для производства сульфата алюминия, должно содержать значительное количество глинозема (Al_2O_3) и легко разлагаться кислотами. Таким требованиям удовлетворяют нефелиновые породы и каолиновые глины. Эти глины содержат 15-40% Al_2O_3 , 55-75% SiO_2 , 1-2% Fe^{3+} и 0,5-1% Fe^{2+} . Обычно используют глины, содержащие после обезвоживания 30-40% Al_2O_3 . Бокситы, хотя и содержат большие количества глинозема, труднее разлагаются кислотами. Трудно разлагаются кислотами и глины, содержащие значительные количества полевошпатовых пород. Для решения вопроса о пригодности того или иного сорта глины обычно производят пробную варку сернокислого алюминия.

I.1. Способы производства сульфата алюминия

Производство неочищенного сульфата алюминия из глин и каолина

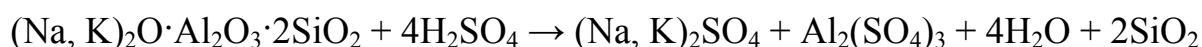
Глина – наиболее дешевый и доступный вид природного материала для производства сульфата алюминия. Разложение обожженной глины производят серной кислотой, которая растворяет содержащуюся в глине окись алюминия по реакции:



При этом степень превращения Al_2O_3 глины в сульфат не превышает 70-80%. Получающиеся по этому способу продукты – неочищенный сернокислотный алюминий или коагулянты – после варки затвердевают и не подвергаются дополнительной обработке. Они содержат все примеси сырья. Для получения очищенного сернокислого алюминия производят отделение нерастворимых примесей, что значительно усложняет производственный процесс. Усовершенствованием этого метода явилось разложение каолина избытком серной кислоты для повышения степени извлечения Al_2O_3 и нейтрализация избыточной кислоты нефелином. Успешное применение нефелина в качестве добавки к каолину послужило основанием для производства нефелинового коагулянта из одного нефелина (без каолина).

Производство нефелинового коагулянта

Нефелиновый концентрат подвергают обработке серной кислотой. При этом протекает следующая реакция:



При смешении нефелинового концентрата с башенной серной кислотой без последующего разбавления водой смесь быстро загустевает, так как находящаяся в ней вода связывается с образовавшимися солями в твердые

кристаллогидраты. Это сопровождается сильным повышением температуры, вызывающим значительное парообразование, что приводит к резкому увеличению объема смеси, которая превращается в твердую пористую массу, легко рассыпающуюся в порошок. Этот продукт, состоящий из смеси сульфата алюминия, калиевых, натриевых квасцов, SiO_2 и прочих примесей, находившихся в нефелине и образовавшихся при обработке его серной кислотой, называется нефелиновым коагулянт. Его правильней было бы назвать неочищенным нефелиновым коагулянт в отличие от очищенного нефелинового коагулянта, которым является смесь продуктов, полученная кристаллизацией раствора после отделения от него кремнеземистого осадка.

Температура реакции, количество испарившейся воды, выход и свойства коагулянта зависят от концентрации исходной кислоты. В продукте, полученном при разложении нефелина 63-84,5%-ной кислотой, обнаружен бисульфат алюминия. Это объясняется неполной нейтрализацией серной кислоты. Наличие в коагулянте гигроскопичных кислых солей обуславливает поглощение им влаги из воздуха. В результате обводнения продукта происходит дальнейшее разложение непрореагировавшего нефелина. Этот процесс "дозревания" протекает на воздухе медленно, около 12 суток, вследствие покрытия зерен непрореагировавшего нефелина кристаллами коагулянта. При растворении кристаллов в воде процесс дальнейшего разложения ускоряется и завершается в холодной воде в течение часа, а в горячей воде – в течение 5 минут. Таким образом, замедление взаимодействия нефелина с концентрированной серной кислотой (выше 63% H_2SO_4) объясняется недостатком воды в жидкой фазе. С наибольшей скоростью нефелин разлагается 47-73%-ной серной кислотой.

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

Процесс смешения ведется в двух аппаратах, соединенных последовательно. В один из смесителей подают непрерывно кислоту и нефелиновый концентрат. Образующаяся пульпа перетекает во второй смеситель, откуда выходит из нижней части его через гидравлический затвор в ковшевой дозатор. В выходящей пульпе должно содержаться от 1,5 до 4% избыточной серной кислоты (в зависимости от качества нефелина). Под избыточной понимают кислоту, содержащуюся в пульпе сверх того количества, которое может прореагировать к концу процесса при гидратации. Из ковшевого дозатора пульпа поступает в шнек реактор, куда добавляют воду из расчета разбавления кислоты до 70-73% H_2SO_4 . Продолжительность пребывания массы

в шнеке-реакторе составляет 28-30 сек. и степень разложения нефелина за это время достигает 85-88%. Из реактора сухая рассыпчатая масса с температурой 80-100°C поступает на склад, где происходит "дозревание" и охлаждение продукта в течение 2-4 суток. На производство этим методом 1 т нефелинового коагулянта требуется: 0,32 т нефелиновой муки (до 1% влаги) или 0,105 т Al_2O_3 (100%), 0,378 т серной кислоты (100%).

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

Промышленный процесс комплексной переработки нефелинов, был разработан советскими специалистами и опробован на "Волховском алюминиевом заводе" в 1952 г. Процесс заключается в спекании нефелина с известняком при температуре 1250-1300°C. Полученную массу выщелачивают водным щелочным раствором, раствор алюмината натрия отделяют от шлама, затем освобождают от SiO_2 и разлагают газообразным CO_2 . Полученный осадок $Al(OH)_3$ отделяют от раствора, а затем используют по назначению: при взаимодействии с серной кислотой получают сульфат алюминия, при прокаливании ($t \sim 1200^\circ C$) – глинозем. При таком способе переработки нефелина помимо глинозема и сульфата алюминия получают кальцинированную соду, поташ и цемент.

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

Получение коагулянта из глин и каолина методом спекания

Спеканием можно получить сульфат алюминия и из каолиновых глин. При варке неочищенного сернокислого алюминия или коагулянта из сырой глины в ряде случаев получаются сравнительно низкие выходы Al_2O_3 и низкое содержание Al_2O_3 в продукте при повышенной его кислотности, что связано с содержанием в глинах полевошпатовых пород. В этом отношении большими преимуществами обладает способ получения коагулянта из сырых глин спеканием с серной кислотой, дающий возможность получать коагулянт с более высоким содержанием Al_2O_3 и лучшим выходом его, не содержащий свободной кислоты.

По этому способу сырую глину смешивают с 75%-ной серной кислотой, взятой в количестве 50-70% от того, которое требуется для связывания в сернокислые соли Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O . Смешение производят в глиномялках или в аппаратах шнекового типа. Затем смесь прокаливают в течение 2-5 ч в подовых или вращающихся печах при 300-500°C. Получается рассыпчатый продукт, содержащий до 15% R_2O_3 . На 1 т такого продукта расходуют: около 1 т низкосортной сырой глины (содержащей 20% Al_2O_3 и 12% Fe_2O_3) и 0,48 т серной кислоты (100%-ной).

Помимо того, что метод спекания позволяет получать коагулянт из необожженной низкосортной глины, он имеет и другие преимущества по сравнению с методом варки коагулянта из глины. К ним относятся возможность

легкого осуществления процесса непрерывным способом в шнеке или вращающейся печи, получение рассыпчатого продукта и возможность получать продукт с любой свободной кислотностью, вплоть до отсутствия кислотности, что имеет, большое значение для ряда потребителей, например для бумажной промышленности. Полученный этим методом из каолина или белых глин неочищенный коагулянт, не содержащий свободной серной кислоты, пригоден для частичной замены в бумажной промышленности более дорогого очищенного сернокислого алюминия.

Спек, изготовленный описанным выше способом, можно подвергнуть выщелачиванию. После фильтрования получается сравнительно чистый раствор сульфата алюминия, содержащий лишь небольшое количество соединений железа и сульфатов щелочных металлов. Вследствие термической диссоциации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в печи основная масса железа в виде окиси железа переходит в шлам вместе с кремнеземом и отделяется при фильтровании.

Другие методы получения коагулянта и сернокислого алюминия

Сернокислый алюминий или содержащие его коагулянты получают также из других глиноземистых материалов – высококремнистых бокситов, золы от сжигания некоторых углей.

Разложение **боксита** производят в стальном реакторе, футерованном кислотоупорными плитками или покрытом стекловидной эмалью. В реактор вначале загружают 93%-ную серную кислоту, которую разбавляют слабыми растворами от промывки шлама и нагревают до кипения. Боксит вводят в реактор периодически небольшими порциями во избежание обильного вспенивания. Варку осуществляют при $\sim 135^\circ\text{C}$. По окончании варки пульпа поступает в отстойники, где раствор отделяется от нерастворимых примесей. Осветленный раствор или выпаривают с получением твердого продукта, или используют непосредственно.

В последнем случае, когда установка для получения раствора сульфата алюминия соединена с системой очистки воды, продолжительность реакции и объем реактора меньше, чем в случае получения раствора при стехиометрическом соотношении реагентов, предназначенного для переработки в твердый продукт. При загрузке в раствор боксита, 93%-ной кислоты и воды приблизительно в весовом соотношении 1:2:1 уже в течение 3-минутного перемешивания массы без внешнего подогрева достигается 92% извлечение Al_2O_3 .

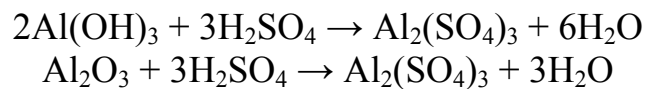
Коагулянт также может быть получен из **золы** некоторых углей, содержащей много Al_2O_3 . В золе подмосковных углей, например, имеется 25-35% Al_2O_3 , 8-15% Fe_2O_3 , 43-60% SiO_2 . Из такой золы получают коагулянт, содержащий 8-10% R_2O_3 . Извлечение Al_2O_3 из золы, однако, ниже (60-80%), чем из специально обожженной глины, так как при сгорании топлива развиваются значительно более высокие температуры и часть окиси алюминия в золе связывается в алюмосиликаты и другие соединения, не растворяющиеся в серной кислоте.

Существует способ получения сульфата алюминия при утилизации *правильных растворов*, содержащих до 10% H_2SO_4 и ~25% FeSO_4 . Эти растворы упаривают, продувают воздухом для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} и обрабатывают ими глиноземсодержащий материал (глину и др.) в автоклаве при 100-350°C и давлении 200-350 ат. При этом в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ заменяется на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а в шламе остаются SiO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Профильтрованный раствор подкисляют и обрабатывают сернистым газом для восстановления небольшой примеси Fe^{3+} в Fe^{2+} , после чего из него кристаллизуют сульфат закиси железа, а оставшийся раствор сульфата алюминия перерабатывают в твердый продукт. Очистка раствора сульфата алюминия от FeSO_4 достигается при нагревании его выше 50°C (до температуры кипения). Это приводит к значительному выделению в осадок сульфата закиси железа, что позволяет использовать полученный раствор в качестве коагулянта для сточных вод. Осуществляя вторую стадию кристаллизации сульфата железа при температуре ниже 50°C, получают чистый сульфат алюминия.

Отметим, что описанные способы не нашли широкого применения для получения сульфата алюминия на предприятиях СНГ.

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

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



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

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

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

Кристаллизацию ведут также на охлаждаемой изнутри наружной поверхности горизонтального вращающегося барабана – на холодильных или кристаллизационных вальцах. Барабан частично погружен в находящийся в поддоне плав, имеющий температуру 90-100°C. Кристаллизация на вальцах облегчает условия труда, обеспечивает непрерывный режим производства, улучшает товарные свойства продукта. Снимаемый с вальцев чешуйчатый продукт, содержащий 13,5-14% Al_2O_3 , при хранении слеживается. Неслеживающийся продукт получают, повышая содержание Al_2O_3 до 15,3-15,8% (15,3% соответствует концентрации Al_2O_3 в кристаллогидрате $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$). При длине барабана вальцев 2,2 м и диаметре 1,8 м (поверхность теплообмена 12,4 м²), при выпуске продукта с содержанием 13,5-14% Al_2O_3 , число оборотов барабана составляет 4,3 в минуту и средняя рабочая производительность вальцев равна 2,4 т/ч; при выпуске продукта, содержащего 15,3-15,8% Al_2O_3 , барабан делает 1-1,2 об/мин и производительность снижается до 1 т/ч.

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

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