УДК 662.74:552

К.И. Наумов, И.М. Шведов, А.С. Малолетнев

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОАГУЛЯНТА (СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ) ИЗ УГЛЕОТХОДОВ

Приведены результаты исследований по получению коагулянта (сульфата алюминия) для очистки шахтных и сточных вод методом сернокислотного выщелачивания из вскрышных пород Львовского участка угольного разреза Кимовский ОАО «Тулауголь». Рассчитан материальный баланс производства 50 тыс.т кристаллического сульфата алюминия в год, разработаны принципиальная технологическая схема и аппаратурное оформление процесса для реализации в промышленном масштабе.

Ключевые слова: отходы добычи и обогащения угля, сернокислотное выщелачивание.

В связи с увеличением производства алюминия и производных на его основе, уменьшением запасов сырья (бокситов) с высоким содержанием алюминия в России и за рубежом проводятся исследования и опытно-промышленные работы по разработке и применению новых технологий производства глинозема из сырья как традиционного, так и техногенного происхождения с пониженным содержанием алюминия (зольные отходы электростанций, отходы добычи угля, содержащие минералы глин с высокой концентрацией алюминия). Один из перспективных источников производства соединений алюминия – золы углей с повышенным содержанием Al_2O_3, в частности угли Подмосковного угольного бассейна, в золе которых содержится до 35% оксида алюминия.

В [1] приведены результаты получения коагулянта методом серно-кислотного выщелачивания из вскрышных пород угольных разрезов Кимовский и Ушаковский Подмосковного бассейна. На основании проведенных исследований были разработаны рекомендации и определены оптимальные параметры осуществления отдельных технологических стадий для разработки технологической схемы и аппаратурного оформления процесса в промышленном масштабе, которые сводятся к следующему:

• в качестве исходного сырья применяют углеотходы влажностью 10–15%, содержащие 30–40% Al_2O_3 (в пересчете на массу органических веществ после прокаливания) в форме каолинита (С = 8–10%);

• обжиг исходной породы осуществляют при 650–700 °С в течение 1,5–2 ч в зависимости от содержания в сырье органических веществ, чтобы избежать образования соединений алюминия, не разлагаемых в 20%-ной серной кислоте;

• для выщелачивания алюминия из обожженной породы в форме сульфата алюминия применяют техническую серную кислоту 20%-ной концентрации;

• при выщелачивании соотношение твердая фаза углеотходов: жидкость (Т:Ж) должно быть = 1:4;

• для промывки твердого остатка (кека) выщелачивания применяют 80% воды от объема остатка;

• после выпаривания раствора получают ~80% твердого кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ – целевой товарный продукт.

Таблица 1

Характеристика вскрышных Бобриковских глин Львовского участка Кимовского углеразреза ОАО «Тулауголь»

№ пробы	Технический анализ, мас. %				Плавкостные характеристики				Пластичность, % по ГОСТ 21216–81
	W^a	A^d	S^d_t	C^{daf}	t_s	t_a	t_b	t_c	
1	3,6	69,7	0,88	14,90	1010	1190	>1600	>1600	20,9
2	3,12	75,9	0,72	8,86	–	1240	>1600	>1600	23,1
3	4,45	75,4	0,51	8,10	–	1250	>1600	>1600	19,7

Для разработки промышленной технологической схемы производства коагулянта методом сернокислотного выщелачивания на Жилевской ОПОФ выполнены опытные работы по апробации технологии, результаты которых приведены в настоящей статье.

В качестве исходного сырья исследовали три укрупненные пробы вскрышных пород (межугольные Бобриковские глины) Львовского участка угольного разреза Кимовский ОАО «Тулауголь», характеристика которых приведена в табл. 1. Проба № 1 – глина между 0 и 1 угольной пачкой, M = 0,7 м; проба № 2 – глина между I и II угольной пачкой, M = 0,9 м; проба № 3 – глина между II и III угольной пачкой, M = 1,05 м.

Все образцы глин пластичные. Зола проб тугоплавкая. Основной минерал всех исследованных проб глин – каолинит. В пробе № 1 помимо каолинита присутствует кварц. Вследствие особенностей минералогического состава в золе отмечено высокое содержание алюминия, которое для проб № 1–3 соответственно составляет 30,9; 37,6 и 39,1% (в пересчете на Al_2O_3). Во всех пробах содержание выщелачиваемых кислотой примесей кальция и магния не превышало 1,5% (табл. 2). Все пробы малосернистые, и по своему составу и физико-химическим свойствам отвечают требованиям, предъявляемым к углеотходам как сырью для производства коагулянта [2].

Исходная порода (смесь проб № 1–3) была предварительно подсушена на воздухе до воздушно-сухого состояния и затем измельчена на щековой дробилке до крупности 0–3 мм. Гранулированием на тарельчатом грануляторе были получены гранулы диаметром 3–5 мм. Обжиг гранул проводили во вращающейся печи карбонизации, которая представляет собой обогреваемую снаружи наклонную металлическую трубу диаметром 300 мм и длиной 6 м. Обожженные и затем измельченные до крупности минус 1 мм гранулы выщелачивали 20%-ной серной кислотой при 90–95°С в течение 2 ч в

Таблица 2

Химический состав золы вскрышных Бобриковских глин Львовского участка Кимовского углеразреза ОАО «Тулауголь»

№ пробы	Содержание компонентов, мас. %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
1	61,8	30,9	3,20	0,75	0,62	1,6
2	52,7	37,6	3,25	1,34	0,10	1,4
3	50,8	39,1	4,06	1,17	0,10	1,7

Таблица 3

Состав золы обожженных гранул и промытого водой осадка после получения коагулянта из углеотходов Кимовского углеразреза

Зола	Содержание компонентов в золе,%				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Зола обожженных гранул	50,60	40,54	2,70	0,49	0,68
Зола осадка после выщелачивания	78,20	12,00	3,10	0,52	0,67

эмалированном реакторе объемом 100 *л* с рамным перемешивающим устройством при соотношении твердая фаза углеотходов : жидкость (Т:Ж) = 1:4. Расход серной кислоты на 1 кг гранул составлял 4,2 *л*. Полученную суспензию фильтровали под вакуумом на нутч-фильтре диаметром 0,8 м. Высота слоя осадка на фильтре составляла 8 см, разрежение фильтрации 0,7 атм, скорость фильтрации 15–20 *л* фильтрата в час. Характеристики золы обожженных гранул и промытого водой осадка, полученного после выщелачивания гранул смеси проб № 1–3, приведены в табл. 3.

Результаты определения качества коагулянта по ГОСТ 5155–74 (табл. 4) показали потенциально высокие возможности получения из углеотходов ОАО «Тулауголь» коагулянта улучшенного качества (марка А) при выходе 1 т из 1,38 т исходной породы.

Полученные результаты экспериментальных исследований применены при разработке промышленной технологической схемы (рис.) и аппаратурного оформления процесса производства коагулянта методом сернокислотного выщелачивания, согласно которой переработку углеотходов предлагается осуществлять следующим образом.

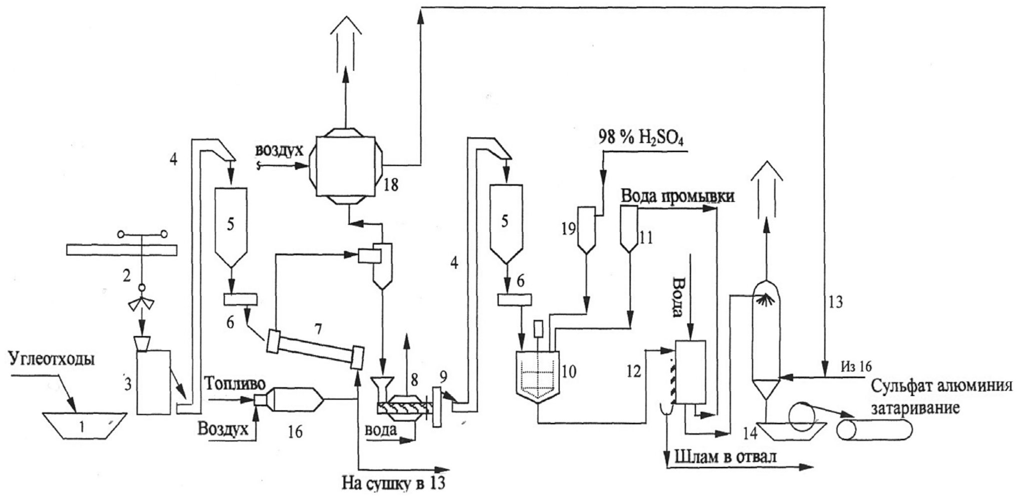
Углеотходы (глинистая порода) автотранспортом доставляются на склад *1*, представляющий собой железобетонное открытое корыто, защищенное от атмосферных осадков навесом. На складе происходит естественная подсушка глины, исключающая ее налипание при дроблении, а также разрушение крупных кусков работающим на складе погрузчиком. Далее глина грейфером *2*, установленном на обслуживающем склад мостовом кране, подается в бункер дробилки *3*. Измельченная до класса 0–5 мм глина ссыпается в элеватор *4*, откуда поступает в накопительный бункер *5*.

Из бункера *5* дозатором *6* глина направляется в прокалочную печь *7*, где при 600–650 °С осуществляется ее прокалка в течение 30–60 мин дымовыми газами (или сжигание в кипящем слое), поступающими из топки *16*. Прокаленная глина ссыпается в приемную воронку шнека-охладителя *8*. При перемещении по шнеку глина охлаждается до 100–150 °С подаваемой в рубашку шнека технической водой.

Таблица 4

Качество коагулянта из вскрышных пород Кимовского углеразреза Подмосковного бассейна

Характеристики качества	Содержание свободной H_2SO_4, мас. %	Содержание компонентов, мас. %				
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Коагулянт	1,80	<0,001	14,80	0,27	0,09	0,13
Требования ГОСТ 5155–74	<2	<0,003	>9,5	<0,5	–	–



Технологическая схема получения очищенного сульфата алюминия [3]: 1 – склад углеотходов; 2 – мостовой кран с грейфером; 3 – дробилка; 4 – элеватор; 5 – накопительный бункер; 6 – дозатор; 7 – прокалочная печь; 8 – шнек-охладитель; 9 – диспергатор; 10 – реактор с мешалкой; 11 – мерная емкость для воды; 12 – фильтр-пресс; 13 – сушилка; 14 – кристаллизатор; 15 – транспортер; 16 – топка; 17 – циклон; 18 – воздухоподогреватель; 19 – мерная емкость для кислоты

Из шнека глина выталкивается в диспергатор *9*, в котором происходит дальнейшее измельчение глины. Степень измельчения глины подбирается с учетом возможности транспортировки суспензии после кислотной обработки глины и ее фильтруемости на фильтре. В воронку шнека поступает также пыль, уловленная в циклоне *17* из дымовых газов, выходящих из печи *7*.

Из шнека-охладителя *8* охлажденная глина поступает в бункер-накопитель *5*, из которого периодически дозатором *6* подается в реактор *10*. В реактор также подаются вода и 20%-ная серная кислота. Порядок работы реактора: залив воды – залив кислоты – загрузка глины – перемешивание при 90–95 °С в течение 1 ч.

Суспензия из реактора подается на фильтр-пресс *12*, в котором выделяются фильтрат, содержащий целевой продукт – сульфат алюминия, и шлам, который промывается свежей водой и вывозится в отвал. Вода с незначительным количеством сульфата алюминия направляется в мерную емкость *11* для приготовления 20%-ного раствора H_2SO_4. Раствор сульфата алюминия с фильтр-пресса подается в сушильный аппарат *13*. Сушка проводится воздухом, предварительно нагретым в воздухоподогревателе *18* дымовыми газами, выходящими из прокалочной печи *7*. Полученный расплав сернокислого алюминия направляется в кристаллизатор *14*, в котором при охлаждении образуются кристаллы $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$. Товарный сернокислый алюминий конвейером *15* подают в упаковочный агрегат для затаривания в полиэтиленовые мешки. Получаемый сульфат алюминия моно поставлять по согласованию с потребителями также в жидком виде. В этом случае фильтрат доводят до требуемой концентрации и наливают в железнодорожные или автоцистерны.

В табл. *5* приведен общий материальный баланс производства 50 тыс. т кристаллического сульфата алюминия в год.

Таблица 5

Общий материальный баланс производства 50 тыс.т кристаллического сульфата алюминия [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$] в год

Наименование	Количество	
	мас. %	**т/год**
Поступило		
1. Вскрышная порода,	69,8	34 900
в том числе сухая	(62,8)	(31 400)
2. Серная кислота 98%-ная	44,2	22 100
3. Вода техническая	174,0	87 000
Итого	288,0	144 000
Получено		
1. Кристаллический сульфат алюминия	100,0	50 000
2. Отходы,	187,4	93 700
в том числе:		
кек в отвал	(50,6)	(25 300)
влага в атмосферу	(137,8)	(68 400)
3. Потери	0,6	300
Итого	288,0	144 000

Таким образом, разработанный и проверенный в опытно-промышленном масштабе способ прямого выделения соединений алюминия из природного сырья (глинистых углеотходов добычи и обогащения угля Подмосковного бассейна) позволяет получать коагулянт (сульфат алюминия) высокого качества, потребность в котором для очистки шахтных, сточных и питьевых вод в Европейской части России превышает 200 тыс. т в год. Это количество может быть получено в результате утилизации текущих углеотходов добычи угля в Подмосковном угольном бассейне, что будет одновременно способствовать снижению себестоимости добываемого угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шпирт М.Я.* Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1986. – 256 с.

2. *Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я.* // Химия твердого топлива. – 1998. – № 3. – С. 69.

3. *Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Наумов К.И., Шведов И.М. и др.* // Химия твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 17. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Наумов Константин Игоревич – кандидат технических наук, профессор,
e-mail: knaumov@mail.ru,
Шведов Игорь Михайлович – кандидат технических наук, доцент, e-mail: svirell@mail.ru,
Малолетнев Анатолий Станиславович – доктор технических наук, профессор,
e-mail: Anatoly-Maloletnev@rambler.ru,
Московский государственный горный университет.

UDC 662.74:552

APPLICATION OF NEW TECHNOLOGIES FOR COAGULANT (ALUMINUM SULFATE) FROM UGLEOTHODOV

Naumov K.I., Candidate of Engineering Sciences, Professor, e-mail: knaumov@mail.ru,
Shvedov I.M., Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor, e-mail: svirell@mail.ru,
Maloletnev A.S., Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: Anatoly-Maloletnev@rambler.ru,
Moscow State Mining University.

The results of research aimed at producing coagulanta (aluminum sulfate) to clean up the mine and waste water by sulfuric acid leaching of the overburden of the L'viv region coal mine Kimovsk of OAO «Tulaugol». Calcu-lated material balance for production of 50 tonnes of crystalline aluminum sul-fate per year, developed process flow diagram and hardware process for imple-mentation on an industrial scale.

Key words: coal extraction and washing waste, sulfuric-acid leaching.

REFERENCES

1. Shpirt M.Ja. *Utilizacija othodov dobychi i pererabotki tverdyh gorjuchih iskopaemyh* (Utilization of solid combustible mineral extraction and processing waste), Moscow, Nedra, 1986, 256 p.
2. Zekel' L.A., Krasnobaeva N.V., Shpirt M.Ja. *Himija tverdogo topliva*, 1998, no 3, pp. 69.
3. Maloletnev A.S., Shpirt M.Ja., Naumov K.I., Shvedov I.M. *Himija tverdogo topliva*, 2010, no 6, pp. 17.

Р У К О П И С И, ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ГОРНАЯ КНИГА»

УПРАВЛЕНИЕ ГОРНЫМ ДАВЛЕНИЕМ И ВЫБОР СИСТЕМ РАЗРАБОТКИ ПРИ ОТРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОАО «ППГХО»

(1005/05-14 от 27.12.13, 12 с.)

Кузьмин Евгений Викторович – доктор технических наук, профессор,
Московский государственный горный университет, e-mail: ud@msmu.ru,
начальник лаборатории моделирования производственных процессов подземных горных работ ВНИПИпромтехнологии.

THE MANAGEMENT OF ROCK PRESSURE AND THE CHOICE OF SYSTEMS DEVELOPMENT WHEN DEVELOPING DEPOSITS OF JSC «PPGHO»

Kuzmin E.V., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Moscow State Mining University, e-mail: ud@msmu.ru,
Head of Laboratory of Modeling of Production Processes Underground Mining of Time VNIPIpromtechnologii.