

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В номере:

Переработка
окисленных
никелевых руд
на ферроникель

Интенсификация
процесса
автоклавного
выщелачивания
бокситов СУБР

Расчет
минимальной
длины контейнера
при непрерывном
прессовании
способом
«Конформ»



10.2010

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Интенсификация процесса автоклавного выщелачивания бокситов СУБР

УДК 669.712.1

© В. Г. Казаков, В. А. Липин, Е. Н. Митрофанова*

С помощью матрицы ротатбельного планирования эксперимента исследована зависимость одновременного влияния реакционной температуры, концентрации каустической щелочи в оборотном растворе и времени выщелачивания на извлечение глинозема из бокситов Североуральского бокситового рудника (СУБР).

Анализ результатов проведенных исследований позволяет заключить, что оптимальной температурой выщелачивания бокситов СУБР следует считать температуру 240–245 °С при 80 мин экспозиции в автоклавах и концентрации каустической щелочи оборотного раствора 240–260 г/л. В этих условиях длительность процесса автоклавного выщелачивания боксита может быть сокращена в 1,5 раза по сравнению с существующим производством.

Ключевые слова: глинозем, выщелачивание, температура, каустическая щелочь, матрица, планирование эксперимента, симплекс-метод.

Дальнейшее совершенствование технологии переработки бокситов направлено в первую очередь на интенсификацию основных технологических процессов, в том числе и на базе уже существующего оборудования. Достижение поставленной цели во многом зависит от научно обоснованного подхода к оптимизации технологических параметров переделов процесса Байера.

До недавнего времени повышение температуры выщелачивания диаспоровых бокситов (до 300 °С) считалось одним из важнейших, если не главных, факторов снижения расхода пара в процессе Байера. Положительной стороной высокотемпературного выщелачивания бокситов наряду с возможностью понижения концентрации каустической щелочи в реакции является снижение равновесного каустического модуля, повышение химического извлечения, сокращение времени выщелачивания. К недостаткам высокотемпературного выщелачивания относятся существенные капитальные затраты на теплообменную и реакционную аппаратуру. Эти затраты определяются высокой температурой нагрева сырой пульпы при высоком давлении, большим материальным потоком при снижении концентрации каустической щелочи в реакции и необходимостью задействования больших производственных площадей [1, 2].

В то же время эксергетический анализ тепловых схем переработки бокситов [3] показывает, что даже при существующих технологических параметрах переработки диаспоровых бокситов можно получить такой же эффект, как при использовании высокотемпературного выщелачивания боксита.

Более того, оптимизация технологических параметров автоклавной обработки бокситов позволяет

существенно интенсифицировать работу автоклавных батарей глиноземных заводов. В частности, сократить продолжительность выщелачивания, повысить извлечение глинозема и т. д.

Как известно [4], на кинетику и полноту извлечения оксида алюминия из бокситовой руды оказывают влияние следующие основные факторы: концентрация щелочи в растворе; температура реакции; химический и минералогический составы алюминийсодержащих минералов и сопутствующих им примесей в бокситовой породе, а также их взаимодействие с щелочеалюминатным раствором; гранулометрический состав измельченной руды (удельная поверхность).

Повышение температуры выщелачивания бокситов позволяет не только получить растворы с низкими каустическим модулем и концентрацией щелочи, но и существенно сократить время автоклавного процесса.

Возможность интенсификации процесса на основе снижения каустического модуля алюминатного раствора выщелачивания ограничена. Так, по данным работы [4] равновесный модуль при концентрации каустической щелочи 250 г/л и температуре 240 °С для бокситов СУБР составляет 1,41. Расчетный модуль после автоклавного выщелачивания должен превышать равновесный на 0,2 единицы. В противном случае резко замедляется растворение глинозема и снижается устойчивость алюминатного раствора разбавленной пульпы. Особенно значимой эта рекомендация становится для процесса автоклавного выщелачивания боксита диаспорового типа при пониженной реакционной температуре.

Вторым по важности фактором интенсификации процесса автоклавного выщелачивания боксита является концентрация каустической щелочи оборотного раствора. С повышением концентрации каустической щелочи до 400–450 г/л возможно эффективно выщелачивать бокситы при достижении каустического модуля до 1,2 при извлечении глинозема до 91 %. Сложность работы с высоковязкими растворами, про-

* В. Г. Казаков, проф. каф. промышленной теплоэнергетики, Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров; В. А. Липин, проф. каф. физ. химии, микро- и нанотехнологии, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, e-mail: vadim.lipin@rambler.ru; Е. Н. Митрофанова, ст. инженер науч.-техн. центра, Богословский алюминиевый завод.

Таблица 1

Факторы и уровни их варьирования при проведении эксперимента

Факторы	Нижний уровень -1	Основной уровень 0	Верхний уровень +1	Звездная точка -1,682	Звездная точка +1,682
Температура выщелачивания, °C	230	240	250	223	257
Концентрация каустической щелочи в оборотном растворе автоклавной пульпы, г/дм ³	220	250	280	200	300
Время выщелачивания τ , мин	40	70	100	20	120

блемы с коррозионным износом аппаратуры, а также большое потребление пара от внешнего источника налагают ограничения на увеличение концентрации.

Оптимальное сочетание повышения температуры и концентрации оборотного раствора для выщелачивания боксита позволяют существенно интенсифицировать процесс путем сокращения времени выщелачивания.

В выполненных ранее экспериментальных исследованиях [4] влияние различных факторов на показатели извлечения при выщелачивании исследовали отдельно друг от друга и в диапазонах, не позволяющих рекомендовать целесообразное соотношение температуры, концентрации оборотного раствора и продолжительности для практического использования на действующих глиноземных заводах.

Задачей данных исследований являлось получение зависимости, отражающей одновременное влияние реакционной температуры, концентрации каустической щелочи в оборотном растворе и времени выщелачивания на извлечение глинозема из бокситов СУБР.

Эксперимент был поставлен в соответствии с матрицей ротатабельного планирования эксперимен-

та [5] центрального композиционного плана. Результаты эксперимента обрабатывались квадратичной моделью (табл. 1, 2).

Исследование выщелачивания бокситов СУБРа при различных температурных и концентрационных режимах было проведено в лабораторных автоклавах по стандартной методике. Фракционный состав шихты, существующий в производственных условиях: 2,5 % класса +0,15 мм; 75 % класса -0,056 мм. Состав шихты, % (мас.): 51,8 Al_2O_3 ; 23,5 Fe_2O_3 ; 3,65 SiO_2 ; 3,7 CaO ; 0,79 SO_3 ; 3,89 CO_2 ; 2,25 TiO_2 ; 14,0 п. п. п.; $\mu_{Si} = 14,19$ (химический выход теоретический 92,95 %). Дозировка CaO — 2 % от массы боксита. Расчетный $\alpha_{к.у} = 1,65$.

Варьируемыми переменными являлись температура выщелачивания (X_1), концентрация каустической щелочи в оборотном растворе (X_2) и продолжительность процесса (X_3). Матрица планирования эксперимента составлена по симплекс-методу.

Анализ экспериментальных данных (табл. 3, рис. 1, 2) показал, что полученная модель не полностью адекватна физической модели. Для более полного соответствия необходима постановка двух-трех параллельных экспериментов в каждой точке. Возможно, необходимо составление математической модели более высокой размерности (три и более), либо нужно «сузить» интервалы варьирования переменных.

В первом случае (при увеличении размерности математической модели) потребовалась бы постановка большого числа опытов, во втором — получение ограниченной информации по совместному влиянию варьируемых переменных на извлечение глинозема.

Обработка экспериментальных данных показывает, что данные лабораторного эксперимента близки к известным опубликованным результатам для одних и тех же значений варьируемых параметров.

Для практического использования полученных результатов следует выбрать достаточно узкую область на кривых, полученных на основе исследований математической модели, и поставить в этой области дополнительные эксперименты по одному из алгоритмов оптимизации, например симплекс-план, метод крутого восхождения и др.

Как правило, для трех варьируемых экспериментов достаточно поставить 4–5 опытов. Такую настройку на оптимальный режим в любом случае необходимо делать в условиях промышленного эксперимента. Однако в этом случае возможный ущерб от настройки автоклавной батареи на оптимальный режим будет сведен к минимуму.

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента

Опыт №	t	Na_2O_K	τ
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,682	0	0
10	+1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	+1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	+1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Извлечение Al_2O_3 , %

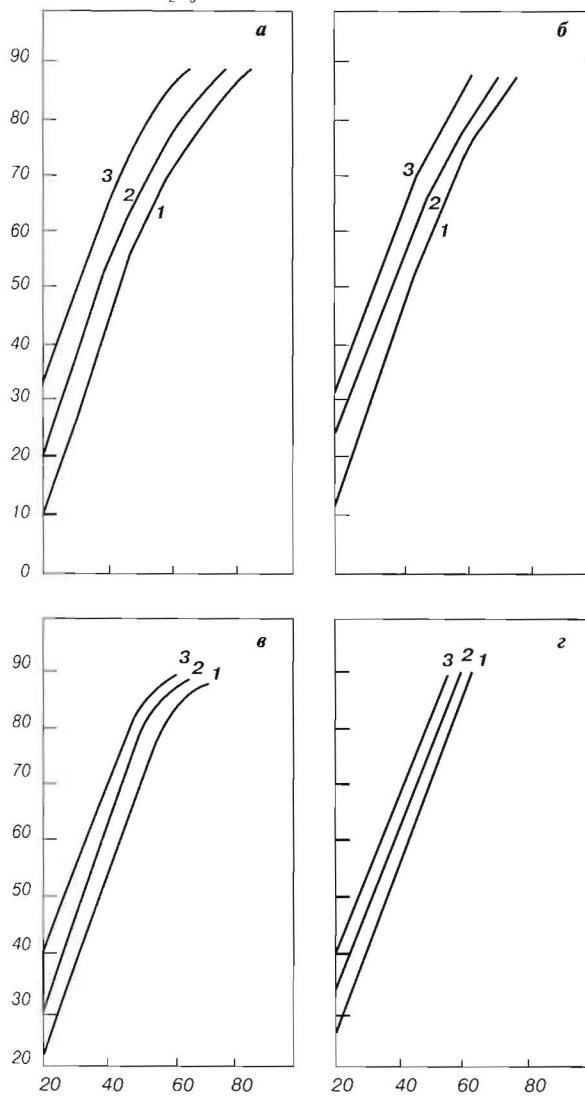


Рис. 1. Кинетика выщелачивания боксита при концентрации каустической щелочи в оборотном растворе 240 г/л (а), 260 г/л (б), 280 г/л (в), 300 г/л (г); температуре, °С: 1 – 235; 2 – 240; 3 – 245

В качестве функции отклика при обработке экспериментальных данных принято химическое извлечение глинозема из боксита (γ).

Обработка экспериментальных данных квадратичной моделью с учетом выявления значимых факторов в уравнении регрессии имеет вид:

$$\gamma = 89,68 + 8,89X_1 + 3,19X_2 + 16,89X_3 - 0,69X_1^2 - 3,57X_1X_2 - 9,4X_1X_3 + 0,37X_2^2 - 1,52X_2X_3 - 14,10X_3^2 \quad (\text{по шламу}), \quad (1)$$

$$\gamma = 92,18 + 9,65X_1 + 2,47X_2 + 18,69X_3 - 1,42X_1^2 - 2,71X_1X_2 - 10,64X_1X_3 - 1,35X_2^2 - 0,91X_2X_3 - 14,61X_3^2 \quad (\text{по раствору}). \quad (2)$$

Связь кодированных значений с натуральными определяется из выражений

Извлечение Al_2O_3 , %

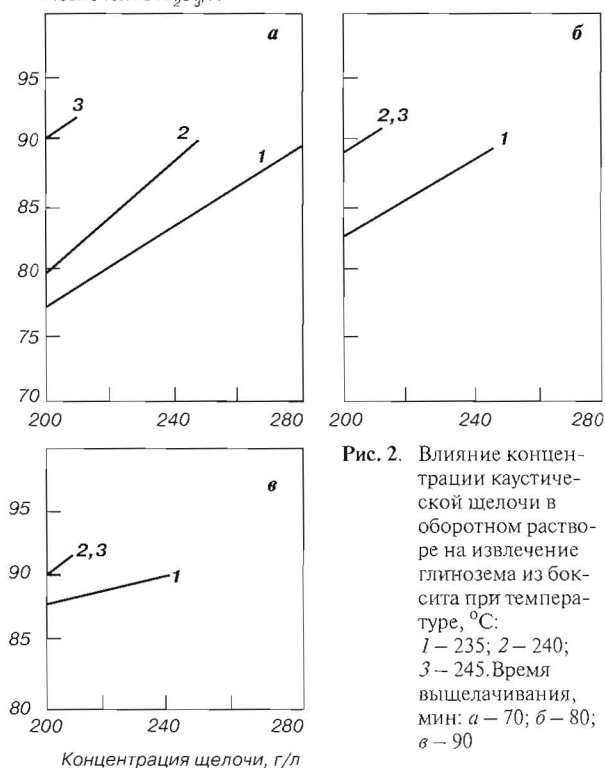


Рис. 2. Влияние концентрации каустической щелочи в оборотном растворе на извлечение глинозема из боксита при температуре, °С: 1 – 235; 2 – 240; 3 – 245. Время выщелачивания, мин: а – 70; б – 80; в – 90

$$X_1 = (X_i - X_0) / \Delta X = (X_i - 240) / 10,$$

$$X_2 = (X_i - X_0) / \Delta X = (X_i - 250) / 30,$$

$$X_3 = (X_i - X_0) / \Delta X = (X_i - 70) / 30.$$

Исследования модели показали, что при линейных эффектах наиболее значимый коэффициент (16,89) при X_3 (времени выщелачивания). Однако он существенно ослаблен коэффициентом при квадратичном эффекте (14,10). Существенное влияние продолжительности выщелачивания на извлечение глинозема из боксита оказывает также коэффициент взаимного влияния температуры и времени выщелачивания (9,4). Следует отметить, что последний коэффициент оказывает неоднозначное влияние на химический выход: при отрицательном произведении кодовых значений температуры и времени извлечение растет, при положительных — падает.

Из остальных линейных эффектов наибольший коэффициент (8,89) отражает влияние температуры, несколько меньший — влияние концентрации каустической щелочи в оборотном растворе (3,19). При этом квадратичные эффекты малозначимы по сравнению с продолжительностью выщелачивания. Исключение составляет коэффициент, отражающий совместное влияние температуры и концентрации щелочного оборотного раствора на извлечение глинозема (3,57).

Исследование кинетики выщелачивания боксита (см. рис. 1) показало, что при температуре 235 °С извлечение глинозема 90 % достигается за 100 мин, при 240 °С — за 80 мин, а при 245 °С — за 70 мин. Повышение концентрации оборотного раствора ведет к дальнейшему сокращению продолжительности выщелачивания: при концентрации 260 г/л (см. рис. 1, б) на ~10 мин, при 280 г/л (см. рис. 1, в) — на 10 мин, при 300 г/л (рис. 1, г) — еще на 10 мин.

Таблица 3

Результаты лабораторных работ по автоклавному выщелачиванию бокситов СУБР

№ опыта	Условия выщелачивания		Состав оборотного раствора, г/дм ³				Состав автоклавной пульпы						
	t, °C	время, мин	Na ₂ O _{об}	Na ₂ O _{к.у}	Al ₂ O ₃	α _{к.у}	жидкая фаза, г/дм ³				твердая фаза, %		
							Na ₂ O _{об}	Na ₂ O _{к.у}	Al ₂ O ₃	α _{к.у}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	230	40	234,0	220,6	102,0	3,55	220,1	199,9	137,7	2,39	4,1	41,6	28,35
2	250	40	234,0	220,6	102,0	3,55	218,5	199,4	190,7	1,72	6,8	13,9	47,0
3	230	40	299,1	280,0	130,6	3,53	286,7	260,9	199,9	2,15	4,6	34,35	33,85
4	250	40	299,1	280,0	130,6	3,53	283,6	256,5	243,8	1,73	6,8	10,9	49,4
5	230	100	234,0	220,6	102,0	3,55	218,5	199,2	187,7	1,75	6,9	13,3	47,2
6	250	100	234,0	220,6	102,0	3,55	213,9	192,4	191,2	1,66	7,3	10,2	51,0
7	230	100	299,1	280,0	130,6	3,53	279,0	250,2	241,2	1,71	7,0	11,0	48,8
8	250	100	299,1	280,0	130,6	3,53	277,4	148,2	242,8	1,68	7,3	10,2	52,0
9	223	70	266,6	251,8	118,8	3,49	246,4	223,5	211,2	1,74	6,3	18,6	42,6
10	257	70	266,6	251,8	118,8	3,49	241,8	217,1	219,3	1,63	7,4	9,9	49,8
11	240	70	212,3	199,4	93,8	3,50	201,5	184,0	174,4	1,74	6,9	13,9	46,0
12	240	70	320,8	300,2	142,8	3,46	297,6	265,0	261,1	1,67	6,9	10,0	50,1
13	240	20	266,6	251,8	118,8	3,49	249,5	229,1	127,5	2,96	3,4	48,75	23,2
14	240	120	266,6	251,8	118,8	3,49	243,4	218,3	218,3	1,65	7,3	10,2	49,7
15	240	70	266,6	251,8	118,8	3,49	249,5	226,0	221,8	1,68	7,2	10,9	48,7
16	240	70	266,6	251,8	118,8	3,49	260,4	235,1	229,5	1,69	7,2	11,3	48,6
17	240	70	266,6	251,8	118,8	3,49	252,6	228,5	221,8	1,69	7,35	10,8	49,6
18	240	70	266,6	251,8	118,8	3,49	246,4	223,5	219,8	1,67	7,25	10,8	49,5
19	240	70	266,6	251,8	118,8	3,49	248,0	225,8	222,4	1,67	7,2	11,01	48,4
20	240	70	266,6	251,8	118,8	3,49	249,5	226,8	221,3	1,69	7,3	11,1	48,4

Примечание. Н/д – нет данных.

Отметим, что при повышении концентрации оборотного раствора влияние реакционной температуры ослабевает и при 300 г/л при всех используемых в эксперименте температурах извлечение глинозема до 90 % достигается за 50–60 мин против 120 мин в настоящее время.

Выполнена оценка (см. рис. 2) влияния концентрации оборотного раствора на химический выход при различных времени и температуре выщелачивания в диапазоне варьируемых параметров, представляющих интерес для практики интенсификации действующих автоклавных батарей. Извлечение глинозема 90 % достигается за 70 мин при концентрации оборотного раствора выше 280 г/л (см. рис. 2, а) и при $t = 235^\circ\text{C}$, а при температуре 245°C — меньше, чем при 200 г/л. За 80 мин выщелачивания (см. рис. 2, б) извлечение 90 % может быть достигнуто при 270 г/л и $t = 235^\circ\text{C}$, при 240°C — при 240 г/л, а $t = 245^\circ\text{C}$ — меньше, чем при 200 г/л. При 90 мин выщелачивания (см. рис. 2, в) тот же эффект по извлечению глинозема достигается при 240 г/л и $t = 235^\circ\text{C}$ и <200 г/л для температур 240 и 245°C .

Анализ результатов проведенных исследований позволяет заключить, что оптимальной температурой выщелачивания бокситов СУБР следует считать температуру $240\text{--}245^\circ\text{C}$ при 80 мин экспозиции в автоклавах и концентрации каустической щелочи оборотного раствора $240\text{--}260$ г/л. В этих условиях длительность процесса автоклавного выщелачивания боксита может быть сокращена в 1,5 раза по сравнению с существующим

производством без изменения существующих аппаратурно-технологических схем. При этих параметрах применение современных приемов регенерации теплоты выщелоченной пульпы на действующих автоклавных батареях также позволяет сократить расход греющего пара в автоклавные батареи в 8–10 раз.

Обоснованием рекомендуемого диапазона концентраций оборотного раствора является тот факт, что при этом создаются оптимальные условия по выводу соды и органических примесей из оборотных растворов. Из условий растворимости соды в алюминатных растворах в рекомендуемом диапазоне концентраций каустической щелочи в оборотном растворе в последнем будет некоторое увеличение содержания карбонатов. Увеличенное содержание карбонатов в растворе способствует стабилизации алюминатного раствора и, следовательно, позволит уменьшить потери от гидролиза разбавленной автоклавной пульпы и выщелачивать боксит на более низкий расчетный модуль. Даже при температуре выщелачивания бокситов 235°C извлечения глинозема до 90 % можно достичь при концентрации каустической щелочи $240\text{--}260$ г/л за 90–100 мин и таким образом интенсифицировать процесс выщелачивания.

Установленные в эксперименте и на модели технологические режимы позволяют обеспечить сокращение времени выщелачивания по сравнению с существующим производством, по крайней мере, в 1,5 раза.

Выводы

Интенсификация процесса автоклавного выщелачивания боксита позволит сократить время выщелачивания в 1,5–2,0 раза по сравнению с действующим производством путем:

– повышения температуры выщелачивания до 240–245 °С при концентрации каустической щелочи в оборотном растворе 250–260 г/л;

– использования греющих автоклавов в качестве реакционных при переносе зоны нагрева с греющих автоклавов в высокоинтенсивные теплообменники смешивания;

– организации высокой степени регенерации теплоты выщелоченной пульпы, благодаря чему поток конденсата греющего пара может быть заменен эквивалентным потоком сырой пульпы при одном и том же времени выщелачивания.

				Химический выход, %	
				фактический	от теоретического
CaO	SO ₃	Na ₂ O	п. п. п.		
7,35	2,55	1,8	10,7	33,4	36,0
11,9	4,5	2,9	6,8	86,6	93,2
8,55	2,89	1,95	9,65	54,0	58,1
13,0	4,2	2,9	6,4	90,0	96,8
11,7	3,8	3,1	6,5	78,2	93,8
12,3	3,4	3,0	5,3	90,9	97,8
12,7	4,1	2,9	5,0	89,8	96,6
12,4	3,4	2,8	4,9	91,1	98,0
11,2	3,6	2,6	7,45	80,2	86,3
12,7	3,45	3,05	5,1	91,0	97,9
12,1	3,57	Н/д	7,3	86,3	92,8
12,9	3,9	2,9	5,6	90,9	97,8
6,1	2,07	1,35	11,7	4,67	5,1
12,95	3,8	2,95	4,55	90,7	97,6
12,6	4,11	Н/д	5,3	89,8	96,6
12,7	4,05	Н/д	5,6	89,5	96,3
12,0	4,08	Н/д	5,3	90,1	96,9
12,0	4,15	Н/д	5,3	90,1	96,9
12,4	4,0	3,1	5,9	89,7	96,5
12,4	4,0	3,2	5,7	89,6	96,4

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Липухин Е. А., Ланкин В. П., Казаков В. Г. // Цветные металлы. 2005. № 6. С. 43–48.
2. Ляпцева Т. С., Анашкин В. С., Фомин Э. С., Кузнецов И. А. // Техничко-экономический вестник «Русского алюминия». 2007. № 18. С. 35–38.
3. Казаков В. Г., Липин В. А. Энергетический анализ тепловых схем глиноземного производства // Цветные металлы. 2010. № 1. С. 52–57.
4. Бернштейн В. А. // Труды ВАМИ. 1957. № 40. С. 3–20.
5. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента в исследованиях технологических процессов. — М.: Мир, 1977. — 552 с.

INTENSIFICATION OF AUTOCLAVE LEACHING PROCESS OF BAUXITE FROM "NORTH URALS BAUXITE MINE"

V. G. Kazakov, V. A. Lipin, E. N. Mitrophanova

By matrix rotatable planning of experiment dependence of simultaneous influence of reactionary temperature, caustic concentration in spillage liquor and time of digestion for extraction of alumina from SUBR bauxite is investigated. The analysis of results of the lead researches allows to conclude it is necessary to consider as optimum temperature of SUBR bauxite digestion temperature 240–245 °C at 80 minutes of an exposition in autoclaves and caustic concentration of spillage liquor 240–260 g/dm³. In these conditions duration of bauxite autoclave digestion can be reduced in 1,5 times in comparison with existing production.

Key words: alumina, leaching, temperature, caustic alkali, matrix, planning of experiment, simplex method.

UM