

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034660**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.04

(21) Номер заявки
201792523

(22) Дата подачи заявки
2016.06.02

(51) Int. Cl. **C01F 7/44** (2006.01)
C01B 13/18 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/26 (2006.01)
B01J 8/38 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)

**(54) СПОСОБ И СИСТЕМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ
ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

(31) **10 2015 108 722.7**

(32) **2015.06.02**

(33) **DE**

(43) **2018.06.29**

(86) **PCT/EP2016/062451**

(87) **WO 2016/193345 2016.12.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ОУТОТЕК (ФИНЛЭНД) ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:
**Штрёдер Михаэль, Штурм Петер,
Миссалла Михаэль, Клетт Корнелис
(DE)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(56) EP-B1-1575871
WO-A2-2008077462

(57) Изобретение относится к способу и соответствующей установке для термической обработки гранулированных твердых веществ, в частности для получения оксида алюминия из гидроксида алюминия, где твердые вещества нагревают по меньшей мере на одной стадии предварительного нагревания и затем обжигают в реакторе при 700-1400°C. Продолжительность указанной стадии предварительного нагревания составляет не менее 15 с, а средняя скорость увеличения температуры твердых веществ в течение указанной стадии предварительного нагревания составляет менее 15°C/с.

B1**034660****034660****B1**

Настоящее изобретение относится к способу термической обработки гранулированных твердых веществ, в котором твердые вещества сначала нагревают по меньшей мере в одной стадии предварительного нагревания и затем обжигают в реакторе при 700-1400°C. Изобретение также включает систему для проведения указанного способа.

В производстве металлов и их солей термическая обработка сырья часто является частью соответствующего способа производства, например способов обжига руд. Термическая обработка твердых веществ также необходима в производстве оксида металла, в частности, потому, что его часто производят путем обжига из другой соли металла, как например, в производстве смешанных рутиловых фаз из гидрата диоксида титана (см., например, DE 2605651 A1).

Производство оксида алюминия (Al_2O_3) из гидроксида алюминия, известное, например, из EP 0861208 B1, имеет важное экономическое значение. В этом способе влажный гидроксид алюминия сначала сушат в теплообменнике для первой суспензии и предварительно нагревают до температуры примерно 160°C. После отделения газов в сепараторе-циклоне твердые вещества после этого направляют в предварительный нагреватель для второй суспензии, в котором твердые вещества дополнительно сушат с помощью отходящих газов из циклона для рециклинга циркулирующего псевдоожиженного слоя. Далее твердые вещества загружают в реактор с псевдоожиженным слоем с циркулирующим псевдоожиженным слоем, в котором гидроксид алюминия обжигают до оксида алюминия при температуре примерно 1000°C. Отходящие газы из указанного псевдоожиженного слоя используют в качестве нагревающей среды в предварительном нагревателе для второй суспензии. Кроме того, часть потока предварительно нагретого гидроксида алюминия отводят после предварительного нагревателя для первой суспензии и смешивают с горячим оксидом алюминия, выпущенным из циклона для рециклинга циркулирующего псевдоожиженного слоя. Горячую смесь продукта затем охлаждают при непосредственном контакте с воздухом в многостадийном охладителе для суспензии и после этого направляют в охладитель с псевдоожиженным слоем для окончательного охлаждения. Так образуется оксид алюминия, который имеет высокое содержание гамма-оксида и может быть получен с минимальным потреблением энергии за то же время.

Способ, описанный в DE 10260739 B3, также включает циркулирующий псевдоожиженный слой в сочетании с двумя стадиями предварительного нагревания, где образуется высококачественный γ -оксид алюминия. Предварительно нагретый гидроксид алюминия отводят после предварительного нагревателя для второй суспензии и смешивают с горячим оксидом алюминия из псевдоожиженного слоя.

Одна из проблем, относящихся к этому способу, состоит в существенном разрушении гранул промежуточного и конечного продуктов, что определяют как увеличение содержания гранул с размером частиц меньше 45 мкм. Следовательно, это ведет к образованию взвешенной в воздухе пыли, которая должна быть удалена из процесса, что приводит к потере ценного продукта.

Кроме того, гораздо важнее, что пыль с частицами диаметром 10 мкм или менее способна проникать в дыхательные пути, следовательно, может поступать в легкие. Такая пыль может вызывать повреждение легких или рак, вот почему ее предельные значения на рабочих местах поддерживаются относительно низкими.

Наконец, желательным является наиболее узкое возможное распределение по размеру частиц, так как это улучшает качество продукта. Достижимая стоимость также возрастает с ростом качества продукта.

Таким образом, задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить способ, в котором разрушение гранул во время термической обработки гранулированных твердых веществ, в частности, включающем превращение гидроксида алюминия в оксид алюминия, может быть заметно снижено.

Эта цель достигается с помощью способа, имеющего признаки по п.1 формулы изобретения.

Согласно изобретению гранулированные твердые вещества сначала подают в предварительный нагреватель, где указанное предварительное нагревание включает по меньшей мере одну стадию предварительного нагревания, предпочтительно две стадии предварительного нагревания. Затем предварительно нагретые твердые вещества перемещают в реактор, который функционирует при 700-1400°C, предпочтительно при 800-1200°C, особенно предпочтительно при 950-1050°C. Разрушение гранул можно значительно уменьшить путем нагревания твердых веществ по меньшей мере в одной стадии предварительного нагревания, продолжительность (время выдержки) которой составляет не менее 15 с, причем средняя скорость увеличения температуры (средний температурный градиент) твердых веществ в течение указанной стадии предварительного нагревания составляет менее 15°C/с. Средний температурный градиент (TG) здесь следует понимать как среднее увеличение температуры (ΔT) за все время выдержки (Δt), а именно

$$TG = \frac{\Delta T}{\Delta t}.$$

Условия способа по изобретению основаны на открытии, что во время предварительного нагревания происходит изменение кристаллической решетки. Из-за изменения кристаллической решетки в ней встречаются нарушения устойчивости, так что отдельные гранулы становятся очень чувствительными к механическим напряжениям, таким как истирание, удары и т.д. Неожиданно было обнаружено, что мож-

но исправить дефекты в кристаллической решетке, если превращение кристаллической структуры происходит очень медленно, так что ряд возможных трещин в гранулах значительно уменьшается и, следовательно, разрушение гранул также значительно уменьшается.

Кроме того, нужно учитывать, что при дегидратации гранулированных твердых веществ, например в превращении соответствующего тригидрата в моногидрат, как в случае обжига оксида алюминия, водяной пар, высвобождающийся из частиц, также создает механическое воздействие на частицы. Чем медленнее нагревание гранул, тем лучше водяной пар может высвободиться из гранулы без приведения к образованию трещин в гранулах из-за взрывов водяного пара.

В предпочтительном воплощении изобретения продолжительность стадии предварительного нагревания твердых веществ составляет не менее 30 с, предпочтительно не менее 60 с, особенно предпочтительно не менее 90 с и наиболее предпочтительно не менее 180 с для надежного обеспечения исправления дефектов в кристаллической решетке.

Преимуществом также является, если скорость увеличения температуры составляет менее 15°C/с, предпочтительно менее 13°C/с, особенно предпочтительно менее 10°C/с и наиболее предпочтительно менее 7°C/с, так как при этом предварительное нагревание и удаление кристаллизационной воды происходит особенно щадящим образом и, следовательно, без разрушения кристаллической решетки.

В соответствии с одним из воплощений концепции изобретения твердые вещества сначала быстро нагревают, что соответствует нагреванию со средней скоростью увеличения температуры, которая выше средней скорости увеличения температуры в течение всей продолжительности стадии предварительного нагревания. Скорость увеличения температуры в первые 10% общей продолжительности стадии предварительного нагревания больше, чем скорость увеличения температуры в течение всей продолжительности стадии предварительного нагревания. Предпочтительно, если она по меньшей мере в два раза больше, наиболее предпочтительно в три раза больше, чем скорость увеличения температуры в течение всей продолжительности стадии предварительного нагревания. Следовательно, материал очень быстро доводят до сравнительно высокой температуры без какой-либо существенной потери энергии, тогда как в то же время отдельные частицы стабилизируются путем постепенного нагревания и/или, в крайних случаях, стабилизируются даже в процессе термической обработки, проводимой при определенной температуре.

Эффект уменьшенного разрушения гранул в процессе превращения тригидрата алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) в моногидрат алюминия ($\text{AlO}(\text{OH})$), в частности, показывает, почему способ по изобретению особенно подходит для превращения гидроксида алюминия в оксид алюминия.

Отходящий газ можно, например, использовать в качестве нагревающей среды для предварительного нагревания. В то же время расплав соли также подходит в качестве нагревающей среды, потому что имеет очень высокую теплоемкость.

В соответствии с одним из воплощений изобретения обеспечивают по меньшей мере две, предпочтительно три или более стадий предварительного нагревания, на которых твердые вещества нагревают со средней скоростью увеличения температуры менее 15°C/с и продолжительностью (временем выдержки) не менее 15 с по меньшей мере на одной стадии предварительного нагревания.

Воплощение, в котором твердые вещества нагревают со средней скоростью увеличения температуры менее 15°C/с и продолжительностью (временем выдержки) не менее 15 с на всех стадиях предварительного нагревания, является особенно предпочтительным, потому что на каждой стадии обеспечивают щадящую температурную обработку.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения предварительное нагревание включает две стадии предварительного нагревания, на которых твердые вещества нагревают до температуры от 140 до 180°C, предпочтительно от 160 до 170°C на первой стадии предварительного нагревания и до температуры 200-400°C, предпочтительно 300-350°C на второй стадии предварительного нагревания, которая находится ниже по потоку относительно первой стадии предварительного нагревания.

В предварительном нагревании гидроксида алюминия, в частности, и в связи с превращением тригидрата алюминия в моногидрат алюминия целесообразно разделить предварительное нагревание на два указанных выше температурных диапазона. Это из-за того, что в процессе превращения тригидрата алюминия в моногидрат алюминия критическое изменение металлической решетки происходит преимущественно на второй стадии предварительного нагревания, так что в особенно предпочтительном воплощении твердые вещества нагревают до 200-400°C, предпочтительно 300-350°C на стадии предварительного нагревания, расположенной ниже по потоку относительно первой стадии предварительного нагревания, со средней скоростью увеличения температуры твердых веществ менее 15°C/с и продолжительностью (временем выдержки) не менее 15 с. Это дает возможность гарантировать, что дефекты кристаллической решетки, которые встречаются в процессе превращения, исправляются и что потенциальные трещины непременно уменьшаются.

Кроме того, доказано, что является преимуществом, если при использовании по меньшей мере двух стадий предварительного нагревания, когда одна расположена ниже по потоку относительно другой, твердые вещества нагревают в противотоке с нагревающей средой, так что разница температуры между твердыми веществами и нагревающей средой остается примерно постоянной и достигается особенно хороший перенос тепла. В частности, благодаря примерно одинаковой разнице температуры можно га-

рантировать, что скорость увеличения температуры твердых веществ остается менее 15°C/с.

Кроме того, согласно предпочтительному воплощению изобретения по меньшей мере одну стадию предварительного нагревания осуществляют в кольцевом псевдоожиженном слое. Стадию предварительного нагревания, продолжительность которой составляет не менее 15 с, а скорость увеличения температуры составляет менее 15°C/с, предпочтительно осуществляют в кольцевом псевдоожиженном слое. Конструкция в виде кольцевого псевдоожиженного слоя обладает преимуществом того, что кольцевой псевдоожиженный слой включает псевдоожиженный слой с камерой псевдоожиженного смешивания, расположенной выше него (см. DE 10269733 A2). По причинам, связанным с балансом тепла, действительный псевдоожиженный слой имеет более низкую температуру, чем камера псевдоожиженного смешивания предварительного нагревания того же кольцевого псевдоожиженного слоя. Температура кольцевого псевдоожиженного слоя составляет обычно 200-500°C, предпочтительно 280-310°C, а температура камеры псевдоожиженного смешивания составляет от 325 до 340°C, предпочтительно 330°C, но в некоторых случаях вплоть до 550°C. Температура в кольцевом псевдоожиженном слое всегда ниже, чем температура в камере псевдоожиженного смешивания из-за эндотермичности реакции. Когда твердые вещества вначале поступают в кольцевой псевдоожиженный слой, они медленно нагреваются там вплоть до выпуска, из-за потери воды, обратно в камеру псевдоожиженного смешивания, где твердые вещества нагреваются при более высоких температурах. Таким образом, в кольцевом псевдоожиженном слое достигается модифицированный температурный градиент во времени вследствие того, что нагревание каждой отдельной гранулы происходит более медленно.

В способе производства оксида алюминия кольцевой псевдоожиженный слой предпочтительно используют на стадии предварительного нагревания, расположенной ниже по потоку относительно первой стадии предварительного нагревания, для нагревания твердых веществ от 200 до 400°C, особенно предпочтительно от 300 до 350°C.

Кроме того, было доказано, что преимущественно, если по меньшей мере на одной стадии предварительного нагревания твердые вещества сначала подают в нагревающее устройство и затем в реактор выдерживания. Следовательно, также можно использовать устройства предварительного нагревания, конструкция которых принципиально обеспечивает отсутствие долгих времен выдержки, и в частности, отсутствие времен выдержки не менее 15 с. Затем твердые вещества сначала нагревают в нагревающем устройстве и затем направляют в реактор выдерживания, так что время выдержки твердых веществ и соответствующий температурный интервал предварительного нагревания можно существенно увеличить.

При использовании стадии из двух частей, состоящей из нагревания и выдерживания в реакторе, было доказано, что преимущественным является применение флэш-реактора или реактора с пробковым поршневым потоком в качестве нагревающего устройства, так как это относительно предпочтительные типы реакторов, которые стали устанавливать в рабочих проектах и которые обычно просты в эксплуатации.

При использовании флэш-реактора или реактора с пробковым поршневым потоком было обнаружено, что особенно преимущественно эксплуатировать это нагревающее устройство в противотоке, так как при этом разница температуры между твердыми веществами и нагревающей средой практически постоянна и, следовательно, возможен более хороший теплоперенос в целом. Теплоперенос предпочтительно происходит в флэш-реакторе или реакторе с пробковым поршневым потоком путем косвенного (непрямого) теплообмена с водяным паром высокого давления, расплавленной солью или горячими отходящими газами с других стадий способа в качестве нагревающей среды.

Реактор выдерживания может быть разработан в качестве простого реактора с псевдоожиженным слоем или в виде воронки, с предпочтительно изменяемым поперечным сечением, с заслонкой для твердых веществ, предназначенной для образования резервов, которая делает возможным регулирование их уровня.

Было обнаружено, однако, что особенно предпочтительно использовать так называемый погружной сосуд или уравнительную емкость. Тогда поток гранулированных твердых веществ отбирают из контейнера для твердых веществ или из самого предварительного нагревателя через направленную вниз линию (сливную трубу). В нижней части сливной трубы твердые вещества ожижают путем подачи ожижающего газа и перемещают на более высокий уровень через восходящую линию (подъемную трубу), отходящую от сливной трубы. Поток твердых веществ, выгружаемых из системы, и, следовательно, собственно время выдержки можно регулировать путем регулирования ожижающего газа. Это предоставляет особое преимущество, состоящее в том, что устройство для перемещения твердых веществ и реактор выдерживания можно одновременно реализовать в одном аппарате.

Реактор выдерживания также можно нагреть до конечной температуры. Это предоставляет преимущество, состоящее в том, что при этом конкретная конечная температура может быть достигнута целевым способом.

Однако в другом воплощении изобретения также можно эксплуатировать реактор выдерживания адиабатически, так что конструкция оборудования сильно упрощается. При адиабатическом режиме достигается равномерная температура всех частиц, так что вполне возможно охладить отдельные частицы.

Однако решающими факторами, влияющими на то, когда использовать реактор выдерживания, состоит в том, что частицы будут находиться в течение достаточно длительного периода времени для исправления дефектов в кристаллической решетке.

Предпочтительно, если температура реактора выдерживания составляет максимум $\pm 30^{\circ}\text{C}$ от температуры нагревающего реактора. Еще более предпочтительно, если разница между температурами обоих реакторов одной стадии предварительного нагревания составляет не более 20°C , еще более предпочтительно не более 10°C .

Сочетание нагревающего устройства и реактора выдерживания имеет преимущество, состоящее в том, что твердые вещества нагревают не равномерно, а вместо этого быстро нагревают в начале, а затем последующая термическая обработка в реакторе выдерживания приводит к стабилизации структуры гранул. Среднее время выдержки представляет собой сумму всех времен выдержки в системе нагревающего устройства и реакторе выдерживания.

Наконец, также можно объединить большое количество стадий в перемешиваемых сосудах для предварительного нагревания, так что твердые вещества там щадяще нагревают, стадия за стадией, при сохранении времени выдержки не менее 15 с в отдельных перемешиваемых сосудах, при этом средняя скорость увеличения температуры составляет менее $15^{\circ}\text{C}/\text{с}$ в отдельных перемешиваемых сосудах. В производстве оксида алюминия время выдержки не менее 15 с и среднюю скорость увеличения температуры менее $15^{\circ}\text{C}/\text{с}$ нужно предпочтительно регулировать только в случае предварительного нагревания при температуре от 280 до 400°C . В таком варианте нагревающую среду можно удерживать в противотоке в отдельных сосудах.

Более длительные времена выдержки, которые также приводят к более длительным временам технологического процесса в целом, можно компенсировать более высокими скоростями потока в других точках технологического процесса.

В частности, было обнаружено, что преимущественно разделять газ и твердые вещества один от другого с помощью сепаратора-центрифуги между отдельными стадиями предварительного нагревания, и/или стадией предварительного нагревания и реактором, и/или между реактором для подогрева и реактором выдерживания, тем самым избегая слишком высоких объемных потоков и связанных с этим очень больших и дорогостоящих размеров системы. Такие сепараторы-центрифуги обладают преимуществом высоких скоростей потока, предпочтительно от 20 до 50 м с^{-1} , так как таким образом можно увеличить эффективность разделения сепаратора-центрифуги.

Способность осаждения гидрата, например, при осаждении гидроксида алюминия из раствора алюмината также можно преимущественно увеличить как стадию процесса синтеза с помощью способа Байера. Гидроксид при этом осаждается быстрее, что также приводит к увеличенному разложению гранул в способе уровня техники, но это можно компенсировать с помощью способа по изобретению.

Кроме удлиненного времени выдержки твердых веществ в предварительном нагревании, производительность способа, в целом, на единицу времени может оставаться той же или даже может увеличиваться благодаря высоким скоростям потока в сепараторе-центрифуге и в сепараторе-центрифуге и/или благодаря повышенной скорости осаждения при осаждении гидрата.

Изобретение также включает установку для термической обработки гранулированных твердых веществ, признаки которой указаны в п.13 формулы изобретения. В частности, такая установка подходит для проведения способа, описанного выше. Такая установка включает по меньшей мере одну ступень предварительного нагревания для предварительного нагревания твердых веществ и реактор для обжига твердых веществ при $700\text{--}1400^{\circ}\text{C}$. По меньшей мере одна ступень предварительного нагревания разработана так, что продолжительность предварительного нагревания твердых веществ составляет не менее 15 с, а средняя скорость увеличения температуры твердых веществ в течение предварительного нагревания составляет менее $15^{\circ}\text{C}/\text{с}$. С помощью такой конструкции можно обеспечить меньшее разрушение гранул, так как дефекты в кристаллической решетке, которые образуют предполагаемые точки разлома, можно исправить или даже можно вообще предотвратить их появление.

Было также показано, что преимущественно разработать реактор для обжига гранулированных твердых веществ при $700\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ в виде реактора с псевдоожиженным слоем, так как таким образом можно одновременно обеспечить хороший массоперенос и теплоперенос.

В одном из воплощений изобретения предложена разработка ступени предварительного нагревания в виде кольцевого реактора с псевдоожиженным слоем. С одной стороны, это обеспечивает возможность гарантии длительных времен выдержки, и в то же время, с другой стороны, твердые вещества поступают в кольцевой псевдоожиженный слой, который находится при более низкой температуре, чем камера псевдоожиженного смешивания, по причинам, относящимся к балансу тепла. Следовательно, скорость увеличения температуры твердых веществ во время нагревания уменьшается, так что превращение происходит медленнее, и кроме того, потеря воды вследствие испарения кристаллизационной воды не происходит внезапно, а происходит медленнее, что уменьшает разрушение, вызванное выбросами водяного пара.

Согласно другому воплощению изобретения по меньшей мере одну ступень предварительного нагревания образуют с помощью реактора подогрева и реактора выдерживания, причем подогревание происходит в данном случае за относительно короткое время выдержки, и затем твердые вещества остаются

в реакторе выдерживания до окончания общего времени выдержки, составляющего не менее 15 с при соответствующей целевой температуре, так что разрушение в отношении кристаллической решетки также может быть исправлено.

Циклон можно использовать для разделения частиц и газа между нагревающим реактором и реактором выдерживания, так что в реакторе выдерживания не нужно поддерживать очень высокие общие объемные скорости потока.

Дополнительные признаки, преимущества и возможные применения изобретения вытекают из дальнейшего описания приведенных в качестве примера воплощений и чертежей. Все признаки, описанные и/или проиллюстрированные графически в данной заявке, образуют предмет изобретения, отдельно или в любом желательном сочетании, независимо от того, как они объединены в пунктах формулы изобретения или как указана зависимость на предшествующие пункты.

На чертежах схематично показано

на фиг. 1 схематично показана система по изобретению,

на фиг. 2 показана ступень предварительного нагрева по изобретению,

на фиг. 3 схематично показана система по изобретению с флэш-реактором и реактором выдерживания,

на фиг. 4 схематично показан первый системный комплекс по изобретению,

на фиг. 5 схематично показан второй системный комплекс по изобретению, и

на фиг. 6 схематично показан третий системный комплекс по изобретению.

На фиг. 1 схематично показана система по изобретению для производства оксида алюминия. Исходный материал представляет собой гидроксид алюминия, который подают в виде гранулированного твердого вещества с помощью подачи 11, например, шнековым конвейером, который направляет его в первую ступень 10 предварительного нагрева, где он нагревается до 160°C. Нагретые твердые вещества затем направляют по линии 12 во вторую ступень 20 предварительного нагрева.

Во второй ступени 20 предварительного нагрева гидроксид алюминия дополнительно нагревают до температуры 400°C. Например, предварительное нагревание происходит здесь со временем выдержки 15 с и скоростью увеличения температуры 13°C/с. Для обеспечения этого ступень 20 предварительного нагрева тоже может быть разработана в виде двух ступеней, а именно состоящей из устройства предварительного нагрева и реактора выдерживания.

Затем частично дегидратированный гидроксид алюминия направляют в сепаратор-центрифугу 22 по линии 21. Если ступень 20 предварительного нагрева разработана в виде двух ступеней, то показано, что преимущественно, в частности, расположить реактор выдерживания ниже по потоку относительно сепаратора-центрифуги 22, так как при этом реактор выдерживания можно разработать меньших размеров.

Затем нагретые твердые вещества направляют в реактор 30 с псевдоожиженным слоем, в который подают газ по линии 31, так что гидроксид алюминия обжигают до оксида алюминия в псевдоожиженном слое 32 при температуре 950°C.

Было показано, что преимущественно разрабатывать реактор 30 с псевдоожиженным слоем в качестве циркулирующего псевдоожиженного слоя. Чтобы это осуществить, поток газа, несущий горячие твердые вещества, подают по линии 33 в циклон, в котором твердые вещества отделяют от газов. Некоторые из твердых веществ из циклона 34 удаляют из процесса по линии 35 и направляют, например, в секцию охлаждения (не показана). Оставшиеся твердые вещества направляют рециклом по линии 36 обратно в псевдоожиженный слой 32 в реакторе 30 с псевдоожиженным слоем.

Вместо реактора 30 с псевдоожиженным слоем, можно также применять другой реактор для обжига, например флэш-реактор.

Горячий газ, отделенный в циклоне 34, можно удалить через линию 37 и использовать в качестве нагревающей среды на стадии предварительного нагрева. Применение его во второй ступени 20 предварительного нагрева оказалось преимущественным, в частности, из-за того, что здесь необходимы большие количества тепла, чем в первой ступени 10 предварительного нагрева.

Чтобы увеличить энергоэффективность системы, горячий газ можно также направить из циклона 22 по линии 24 в первую ступень 10 предварительного нагрева, и/или тепло, генерируемое при охлаждении продукта, (не показано) может быть использовано по меньшей мере в одной из ступеней 10, 20 предварительного нагрева.

Одна проблема с возвратом нагретых газов рециклом в ступень предварительного нагрева, разработанную по изобретению, состоит в том, что температуры там могут сильно изменяться. Например, при производстве алюминия необходимо учитывать флуктуации температуры от 970 до 1100°C. Таким образом, регулировка температуры очень существенна.

Ступень 20 предварительного нагрева по изобретению, показанная на фиг. 2, разработана в виде реактора с кольцевым псевдоожиженным слоем.

Гранулированные твердые вещества вводят в ступень 20 предварительного нагрева путем подачи 201. Твердые вещества поступают там в псевдоожиженный слой 202.

Твердые вещества доводят до температуры, требуемой для реакции в этом псевдоожиженном слое

202 с помощью газа, введенного по линии 203 в центральную трубу 204. Предварительно нагретые твердые вещества повторно поступают в кольцеобразный псевдоожиженный слой 202 в камеру 205 псевдоожиженного смешивания, образованную выше псевдоожиженного слоя, где их частично удаляют из ступени 20 предварительного нагревания через выпуск 206. Оставшееся количество твердых веществ падает обратно в псевдоожиженный слой 202.

Ступень 20 предварительного нагревания предпочтительно разрабатывают с двойным кожухом 208 для предотвращения потери тепла.

Центральная труба 204 имеет самую тонкую из возможных толщину стенки 100 или 150 мм для обеспечения наилучшего теплообмена.

Если имеется нехватка гидрата, на твердые вещества также можно воздействовать с помощью воды из форсунки 207 в камере 205 псевдоожиженного смешивания.

Обычно в камере 205 псевдоожиженного смешивания проходит эндотермическая реакция: тригидроксид алюминия превращается в моногидроксид алюминия. Это вызывает сильное охлаждение отходящего газа из реактора 30. Если затем уменьшить массовый поток 201 гидрата, поступающий в реактор, соответственно тратится меньше реакционного тепла, отходящий газ из реактора 30 не охлаждается в значительной степени, и оборудование и трубопроводы, расположенные ниже по потоку, не подвергаются разрушению. Следовательно, воду распыляют через форсунку 207, которая полностью испаряется при температуре второй стадии предварительного нагревания. Затем тепло от испарения воды полностью или частично заменяет сниженное потребление тепла для химической реакции.

Крышка ступени 20 предварительного нагревания соединена с реактором с помощью сварных фланцевых соединений 209, так что реактор может быть открыт относительно легко и центральная труба 204 может быть заменена.

Наконец, фиг. 3, по существу, соответствует фиг. 1 и также показывает схему установки для обжига по изобретению. Отдельная ступень 20 предварительного нагревания, разработанная в виде кольцевого псевдоожиженного слоя, заменена здесь нагревающим реактором 40 и реактором 42 выдерживания, расположенным ниже по потоку.

Материал для предварительного нагревания перемещают по линии 12 в нагревающий реактор 40. Этот нагревающий реактор 40 можно эксплуатировать с горячими газами из циклона 34 или каким-либо другим способом. Предпочтительным является быстрое нагревание в нем твердых веществ, т.е. со скоростью увеличения температуры в первые 10% общего времени выдержки, превышающей скорость увеличения температуры в течение всего общего времени выдержки.

Скорость увеличения температуры, полученная в виде отношения разницы температур к общему времени выдержки, называют средней скоростью увеличения температуры за общее время выдержки. Разница температур представляет собой разницу между температурой впуска твердых веществ при поступлении в нагревающий реактор 40 и температурой выпуска твердых веществ при выгрузке твердых веществ из реактора 42 выдерживания. Общее время выдержки соответствует времени выдержки между поступлением и выпуском твердых веществ из реактора 42 выдерживания.

Материал, нагретый таким образом, предпочтительно уже при достижении температуры, отличающейся от конечной температуры предварительного нагревания на 20°C, предпочтительно только на 10°C, удаляют из нагревающего реактора 40, который предпочтительно разработан в виде флэш-реактора, по линии 41 и направляют в реактор 42 выдерживания. Реактор 42 выдерживания разрабатывают особенно предпочтительно, так что он одновременно служит в качестве устройства перемещения твердых веществ, что реализуется, например, с помощью погружной емкости.

Затем предварительно нагретые твердые вещества проходят по линии 21 в части системы, расположенные ниже по потоку, известные из фиг. 1.

Согласно схеме способа по изобретению, показанного на фиг. 4, влажный гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) загружают по линии 101 в гидратный фильтр 100, где его очищают с помощью промывной воды.

Гидратный фильтр предпочтительно снабжен пароулавливающим колпаком, так что гидрат уже частично высушен в процессе фильтрования. Фильтрат направляют по линии 102, предпочтительно с помощью конвейерного шнека (не показан) в первую ступень 106 предварительного нагревания, где его предварительно нагревают до температуры от 100 до 200°C.

Затем гидрат направляют по линиям 107, 107' в сопло 110 Вентури, из которого отходящие газы направляют по линии 112 на электростатическую очистку газа (ESP) 108. Оттуда отходящие газы направляют при температуре 110-170°C, предпочтительно 120-140°C, по линии 109 в трубу (не показана). Твердые вещества, выходящие из электростатической очистки газа 108, затем проходят по линии 111 прямо к продукту обжига.

Твердые вещества перемещают из сепаратора 110 для твердых веществ по линии 119 во вторую ступень 128 предварительного нагревания. В этой ступени твердые вещества нагревают до температуры 150-300°C и направляют в циклон 115 для разделения по линии 113. Поток отходящего газа из циклона 115 разделения направляют в теплообменник 106 для нагревания гидрата и перемещения его в электростатический фильтр 108.

Твердые вещества из циклона 115 разделения направляют по линиям 116 и 118 в реактор 120 с псевдоожиженным слоем, где твердые вещества обжигают при температуре 850-1100°C, в частности примерно 950°C, и дегидратируют в оксид алюминия (Al_2O_3).

Подача топлива, необходимого для обжига, происходит по линии 151, которая расположена несколько выше относительно решетки реактора 120 с псевдоожиженным слоем.

Потоки газа, содержащие кислород, необходимый для сжигания, направляют по линии 154 подачи в качестве оживающего газа и по линии 132 в качестве вспомогательного воздуха. В результате подачи газа в нижней зоне реактора между решеткой и подачей 132 вторичного газа образуется относительно высоко плотная суспензия, в то время как выше подачи 132 вторичного газа преобладает суспензия сравнительно низкой плотности. Без дальнейшего нагревания первичный воздух подают при температуре приблизительно 80°C в реактор 120 с псевдоожиженным слоем после обычного сжатия, где температура вторичного воздуха составляет приблизительно 550°C.

Суспензия типа газ-твердые вещества поступает в циклон 122 для рециркуляции циркулирующего псевдоожиженного слоя по линии 123, где возобновляется разделение твердых веществ и газа. Твердые вещества, выходящие из циклона 122 для рециркуляции по линии 124 при температуре приблизительно 950°C, подают в контейнер 125 для смешивания. Твердые вещества, отделенные в электростатической очистке газа 108, и твердые вещества из линий 116, 117 тоже смешиваются в контейнере 125 для смешивания по линии 111. Контейнер 125 для смешивания предпочтительно имеет псевдоожиженный слой для достижения полного и тщательного смешивания. Длительные времена выдержки в 30 мин или более здесь также являются преимущественными.

Полученный продукт подают в охладитель 130 для суспензии по линиям 126, 131' из контейнера 125 для смешивания. Отходящий газ из охладителя 130 для суспензии проходит по линии 132 в качестве вспомогательного воздуха в реактор 120 с псевдоожиженным слоем. Твердые вещества из охладителя 130 для суспензии вводят в охладитель 137 для суспензии по линиям 133, 139. Отходящий газ возвращается в охладитель 130 по линиям 131, 131', тогда как твердые вещества удаляют по линии 138.

Оксид алюминия из линии 138 подвергают конечному охлаждению в охладителе с псевдоожиженным слоем, имеющем множество охлаждающих камер, в которые загружают оживающий воздух по линии 153. Оксид алюминия поступает в первую камеру при температуре приблизительно 300°C, где его охлаждают жидкой охлаждающей средой, в частности водой, до температуры 140-195°C. Во второй охлаждающей камере оксид алюминия также охлаждают водой, которую подают по линии 155 и снова удаляют по линии 156. Газ предпочтительно используют для охлаждения в одной или двух последующих камерах охладителя 140 с псевдоожиженным слоем.

На фиг. 5 показана система аналогичной конструкции для обжига, но в некоторых отношениях отличающаяся от способа, показанного на фиг. 4.

Во-первых, от линии 102 ответвляется линия 103, которая сообщается с гидратной сушилкой 104. Гидрат нагревают до температуры 100-110°C в гидратной сушилке путем косвенного теплообмена с жидкой нагревающей средой, в частности водой, и затем сушат практически полностью, начиная с содержания влаги приблизительно 6 мас.%. Затем его известным способом направляют в ступень 106 предварительного нагревания по линии 105.

Вода для нагревания гидрата выходит из охладителя 140 с псевдоожиженным слоем для продукта и подается по линии 141 и затем снова удаляется по линии 142, тем самым образуя замкнутый цикл между гидратной сушилкой 104 и первой камерой охладителя 140 с псевдоожиженным слоем.

Кроме того, способ по фиг. 5 включает другую стадию предварительного нагревания, так что в данном случае показаны ступени 106, 114 и 115 предварительного нагревания. Следовательно, материал подают сначала по линии 111 во вторую ступень 114 предварительного нагревания, из которой он проходит по линии 118' в секцию 110 центрифугирования. Отходящие газы из секции 110 центрифугирования подают известным способом по линии 112 только в первую ступень 106 предварительного нагревания и, следовательно, служат в качестве нагревающей среды. Твердые вещества направляют по линии 119 во вторую ступень 128 предварительного нагревания и оттуда по линии 113 на участок 115 центрифугирования.

Наконец, фиг. 5 показывает другой теплообменник для суспензии, так что всего существует три теплообменника 130, 134 и 137 для суспензии ниже по потоку относительно реактора 120.

На фиг. 6 показан сильно упрощенный способ производства Al_2O_3 , где материал загружают через линию 301 и гидратный фильтр 300. Реагент удаляют по линии 302 и направляют в первую ступень 304 предварительного нагревания. Предварительно нагретый материал направляют в сепаратор-центрифугу 310 по линии 305.

Отходящий газ направляют по линии 311 во второй сепаратор-центрифугу 312. Твердые вещества выгружают в линию 317 по линиям 314 и 315.

Собранный отходящий газ направляют по линии 313 на электростатическую очистку газа 318, из которой очищенные отходящие газы выходят по линии 319, в то время как твердые вещества выгружают по линии 336.

Твердые вещества, достигшие второй ступени 320 предварительного нагревания по линии 317, до-

полнительно нагревают там в течение подходящего времени выдержки способом по изобретению и затем направляют по линии 321 во второй сепаратор-центрифугу 322, который переносит твердые вещества по линии 324 в реактор 330 с псевдооживленным слоем и соответствующий ему сепаратор-центрифугу 331. Твердые вещества отделяют путем дополнительной подачи оживающего газа по линии 335 и удаления твердых веществ по линии 338.

Отходящий газ из сепаратора-центрифуги 322 направляют в качестве нагревающей среды по линии 323 в первую ступень 304 предварительного нагревания.

Топливо подают в реактор 330 по линии 333 для создания необходимой температуры. Оживающий воздух поступает в реактор по линии 334. Дополнительный газ перемещают в реактор по линии 335, при этом перемещая твердые вещества из линии 336.

Кроме того, вспомогательный воздух из линии 341 проходит через циклон 340 и линию 342 в реактор 330.

Пример 1.

В системе, оборудованной в соответствии со схемой на фиг. 6, 50000 кг/ч гидрата алюминия с содержанием влаги 7 мас.% воды подают в систему при обычной температуре без нагревания. В первой ступени 304 предварительного нагревания гидрат доводят до температуры 170°C. Затем его нагревают до 370°C во второй ступени 320 предварительного нагревания, перед тем как обжечь его при 1000°C в реакторе 332. Во второй ступени предварительного нагревания получают следующие фракции частиц размером менее 45 мкм в зависимости от метода нагревания от 170 до 370°C в течение заданного времени.

Испытание	Время выдержки	Скорость нагревания (n)	Фракция частиц менее 45 мкм
V1	10 с	20°C/с	39 % масс.
V2	30 мин	0,111°C/с	33 % масс.
V3	60 мин	0,056°C/с	29 % масс.
V4	90 мин	0,037°C/с	29 % масс.
V5	60 мин	1 мин при 3°C/с + 59 мин при 0,0056°C/с	29 % масс.

Испытание V1 представляет обычное нагревание: по сравнению с ним испытания V2, V3 и V4 показывают, что фракция частиц может быть заметно уменьшена при заметно более медленном нагревании. Испытание V5 показывает, что даже первое быстрое нагревание с первой скоростью и последующая стабилизация при второй скорости нагревания, которая значительно более медленная, еще приводит к достижению результата по изобретению, что можно понимать как воздействие скорости нагревания и времени выдержки.

Пример 2.

В системе, оборудованной в соответствии со схемой на фиг. 1, 250000 кг/ч гидрата алюминия с содержанием влаги 7 мас.% воды подают в систему при обычной температуре без нагревания. В первой ступени 10 предварительного нагревания гидрат доводят до температуры 165°C. Затем его нагревают до 330°C во второй ступени 20 предварительного нагревания, перед тем как обжечь его при 1000°C в реакторе 30.

При первом проходе время выдерживания частиц во второй ступени 20 предварительного нагревания составляет не более 2-5 с. Вследствие роста температуры от 165°C (330-165°C) скорость нагревания составляет 33 и 82,5°C/с и, следовательно, более 15°C/с. В результате получают около 5 мас.% частиц с диаметром не более 10 мкм.

Для сравнения используют систему в соответствии с фиг. 3. И здесь 250000 кг/ч гидрата алюминия с содержанием влаги 7 мас.% воды подают в систему при обычной температуре без нагревания. В первой ступени 10 предварительного нагревания гидрат доводят до температуры 165°C. Во второй ступени 40 предварительного нагревания его нагревают до 330°C со средним временем выдерживания от 2 до 5 с (аналогично указанному выше) и после этого подают в реактор 42 выдерживания (реактор удерживания), перед тем как обжечь его при 1000°C в реакторе 30. В реакторе выдерживания предварительно нагретый материал выдерживают при температуре от 280 до 350°C, предпочтительно при той же температуре, что и целевая температура второй ступени 40 предварительного нагревания (в данном случае 330°C) таким образом, что сумма средних времен выдерживания во второй ступени 40 предварительного нагревания и в последующем реакторе выдерживания составляет 15 с, что дает среднюю скорость увеличения температуры 11°C/с. По сравнению с описанной выше системой количество частиц с диаметром не более 10 мкм снижено с 5 до 3 мас.%.

При дальнейшем увеличении среднего времени выдерживания в реакторе выдерживания до общего среднего времени выдерживания 180 с разлом частиц можно дополнительно уменьшить вследствие исправления дефектов в кристаллической решетке путем выдерживания частиц при температуре второй стадии предварительного нагревания. Средняя скорость увеличения температуры в такой системе составляла бы 0,92°C/с. В результате только 1-2 мас.% частиц демонстрируют диаметр не более 10 мкм для способа на фиг. 3 при заданных значениях.

В результате можно заметно уменьшить разлом частиц путем удлинения времен выдерживания и, следовательно, также и среднюю скорость увеличения температуры в процессе как самого предвари-

тельного нагрева, так и в последующем реакторе выдерживания. Таким образом, можно увеличить годовой объем продаж предприятий по обжигу оксида алюминия.

Список ссылочных обозначений.

10 - ступень предварительного нагрева,
 11, 12 - линия,
 20 - ступень предварительного нагрева,
 21 - линия,
 22 - циклон,
 23, 24 - линия,
 30 - реактор,
 31 - линия,
 32 - псевдоожиженный слой,
 33 - линия,
 34 - циклон,
 35-37 - линия,
 40 - нагревающий реактор,
 41 - линия,
 42 - реактор выдерживания,
 100 - гидратный фильтр,
 101-103 - линия,
 104 - гидратная сушилка,
 105 - линия,
 106 - ступень предварительного нагрева,
 108 - электростатическая очистка газа,
 109 - линия,
 110 - сепаратор твердых веществ,
 111-113 - линия,
 114 - ступень предварительного нагрева,
 115 - сепаратор твердых веществ,
 116-118 - линия,
 120 - реактор с псевдоожиженным слоем,
 121 - линия,
 122 - сепаратор твердых веществ,
 123, 124 - линия,
 125 - контейнер для смешивания,
 126 - линия,
 130 - охладитель для суспензии,
 131-133 - линия,
 134 - охладитель для суспензии,
 135, 136 - линия,
 137 - охладитель для суспензии,
 138, 139 - линия,
 140 - охладитель с псевдоожиженным слоем,
 141-143 - линия,
 151-158 - линия,
 201 - подача,
 202 - кольцевой псевдоожиженный слой,
 203 - линия,
 204 - центральная труба,
 205 - камера псевдоожиженного смешивания,
 206 - выпуск,
 207 -форсунка,
 208 - двойной кожух,
 209 - сварные фланцевые соединения,
 300 - гидратный фильтр,
 301, 302 - линия,
 304 - ступень предварительного нагрева,
 305 - линия,
 310 - сепаратор-центрифуга,
 311 - линия,
 312 - сепаратор-центрифуга,
 313-317 - линия,

- 318 - электростатическая очистка газа,
- 319 - линия,
- 320 - ступень предварительного нагрева,
- 321 - линия,
- 322 - сепаратор-центрифуга,
- 324 - линия,
- 330 - реактор с псевдоожиженным слоем,
- 331 - циклон для рециклинга,
- 333-338 - линия,
- 340 - сепаратор-центрифуга,
- 341, 342 - линия.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ термической обработки гранулированных твердых веществ, в котором твердые вещества нагревают по меньшей мере на одной стадии предварительного нагрева и затем обжигают в реакторе при 700-1400°C, отличающийся тем, что продолжительность указанной стадии предварительного нагрева составляет не менее 15 с, а средняя скорость увеличения температуры твердых веществ в течение указанной стадии предварительного нагрева составляет менее 15°C/с.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что способ применяют для производства оксида алюминия из гидроксида алюминия.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что твердые вещества нагревают до 140-180°C на первой стадии предварительного нагрева и нагревают до 200-400°C на второй стадии предварительного нагрева, расположенной ниже по потоку относительно первой стадии предварительного нагрева.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что средняя скорость увеличения температуры твердых веществ в первые 10% продолжительности стадии предварительного нагрева выше средней скорости увеличения температуры твердых веществ в течение всей продолжительности стадии предварительного нагрева.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что средняя скорость увеличения температуры твердых веществ в первые 10% продолжительности стадии предварительного нагрева более чем в два раза превышает среднюю скорость увеличения температуры твердых веществ в течение всей продолжительности стадии предварительного нагрева.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что твердые вещества нагревают в противотоке с нагревающей средой по меньшей мере на двух последовательных стадиях предварительного нагрева.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере одну стадию предварительного нагрева осуществляют в кольцевом псевдоожиженном слое.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что твердые вещества сначала направляют в нагревающий реактор по меньшей мере на одну стадию предварительного нагрева и затем направляют в реактор выдерживания.

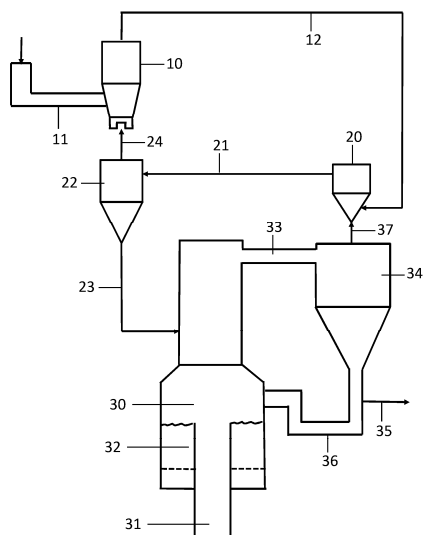
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что реактор выдерживания эксплуатируют таким образом, что поток твердых веществ удаляют через вертикальный стояк, причем поток твердых веществ, удаленный из контейнера для твердых веществ, псевдоожижают в нижней части отводящего стояка путем подачи транспортирующего газа и перемещают на более высокий уровень с помощью вертикальной трубы, ответвляющейся от отводящего стояка, а время выдержки варьируют с помощью потока твердых веществ, пропускаемых через вертикальную трубу, путем изменяемой подачи транспортирующего газа.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что нагревающее устройство представляет собой флэш-реактор или реактор с пробковым поршневым потоком.

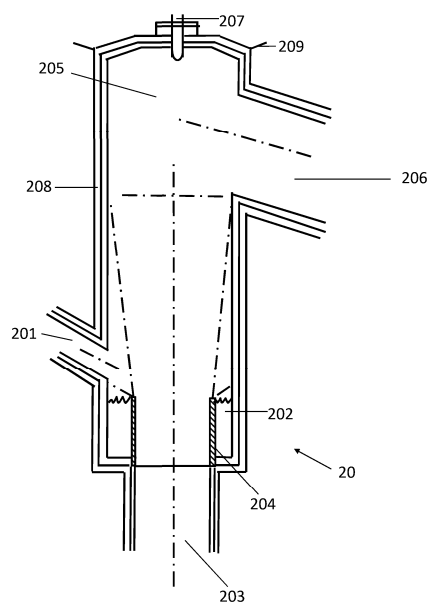
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что нагревающий реактор эксплуатируют в противотоке.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что разница температуры между нагревающим устройством и реактором выдерживания составляет не более 30°C.

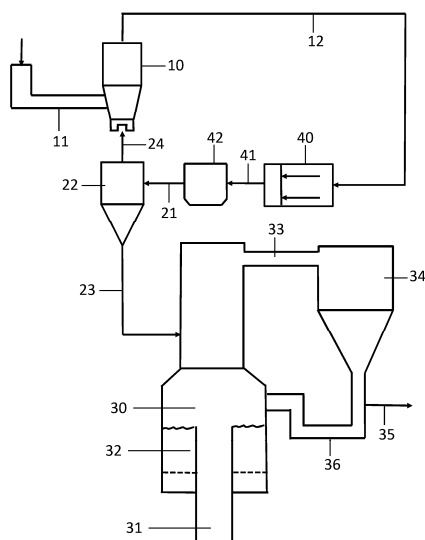
13. Установка для обжига гранулированных твердых веществ для проведения способа по любому из пп.1-12, имеющая по меньшей мере одну ступень (10, 20) предварительного нагрева для предварительного нагрева твердых веществ и один реактор (30) для обжига твердых веществ при 700-1400°C, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна ступень (10, 20) предварительного нагрева разработана так, что продолжительность предварительного нагрева составляет не менее 15 с, а средняя скорость увеличения температуры твердых веществ в течение предварительного нагрева составляет менее 15°C/с, и тем, что по меньшей мере одна ступень (10, 20) предварительного нагрева представляет собой комбинацию нагревающего реактора (40) и реактора (42) выдерживания, где нагревающий реактор (40) представляет собой флэш-реактор или реактор с пробковым поршневым потоком.



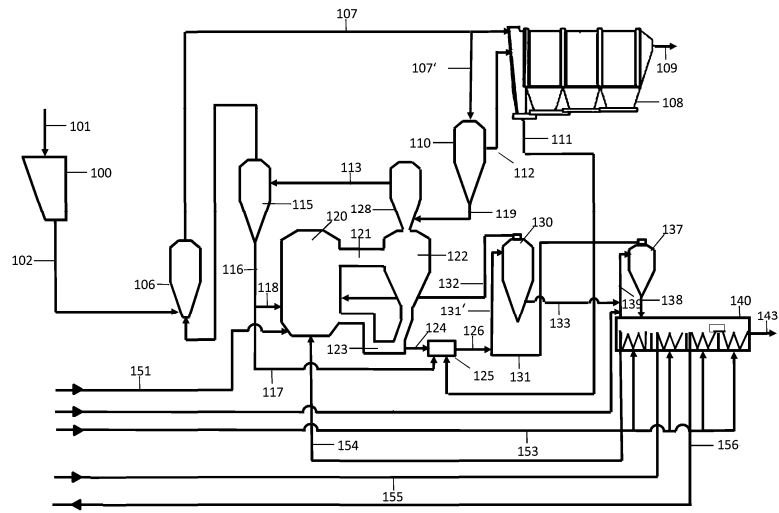
Фиг. 1



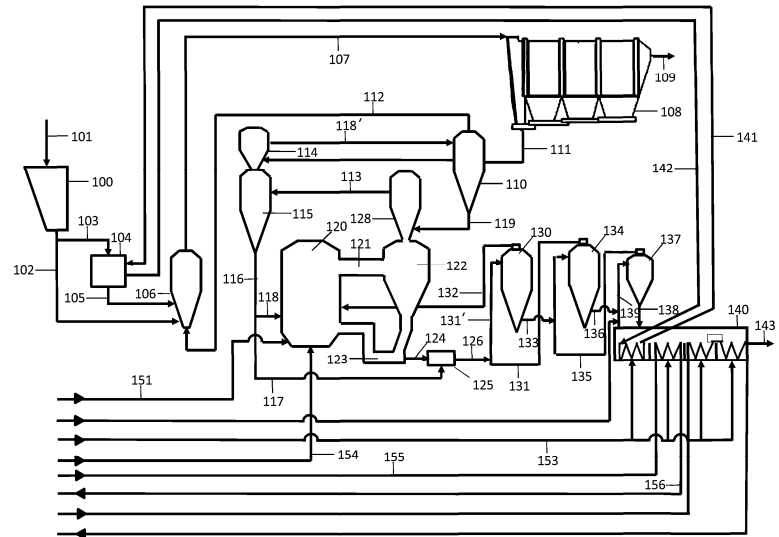
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

