



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57 044

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.VII.1966 (P 115 686)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.III.1969

Kl. 40 a, 19/32

MKP C 22 b 19/32

UKD 669.54

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zdzisław Radzikowski, inż. Mieczysław Kitala, inż. Zbigniew Ochmański

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice — Wełnowiec (Polska)

Sposób rafinacji cynku i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rafinacji cynku i innych stopów cynkowych w karborundowych kolumnach rektyfikacyjnych metodą redestylacji sposobem ciągłym, w którym proces deflegmacji głównie w ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej prowadzi się poprzez zmniejszenie szybkości par cynkowo-kadmowych w górnej części deflegmatora oraz przepuszczenie ich przez filtr na przykład złożony z prętów karborundowych.

Wynalazek dotyczy także urządzenia służącego do realizacji deflegmacji zanieczyszczonych par cynku przez zainstalowanie w górnej części deflegmatora komór umożliwiających zmniejszenie szybkości przepływających par oraz filtra.

Dotychczas cynk hutniczy otrzymany przez redukcję tlenkowych związków cynku na drodze ogniowej przeważnie w piecach destylacyjnych o muflach leżących oraz cynk otrzymany w obrotowych piecach „Thede” z kondensatorowych zgarów cynkowych oraz innych zgarów cynkowych lub popiołów cynkowych i metalicznego pyłu cynkowego jest rafinowany w kolumnach rektyfikacyjnych w celu otrzymania cynku co najmniej o czystości 99,99% Zn. Piec do rafinacji metodą redestylacji sposobem ciągłym składa się przeważnie z trzech kolumn rektyfikacyjnych. Kadmowa kolumna rektyfikacyjna jest usytuowana w środku dwu ołowiowych kolumn rektyfikacyjnych zainstalowanych na jednej linii prostej po obu stronach kadmowej kolumny rektyfikacyjnej. Cynk

2

wsadowy stapia się w temperaturze do 600°C w piecach do stapiania usytuowanych na górnym poziomie roboczym przy ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej i następnie przez skrzynkę pośrednią płynny metal nadaje się do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej.

W ołowiowej rektyfikacyjnej kolumnie w odparniku złożonym ze skrzynek karborundowych w kształcie litery „W” usytuowanych w komorze ogniowej następuje odparowanie cynku i kadmu od innych metali o wyższej temperaturze wrzenia od cynku. Pary cynku i kadmu zanieczyszczone niewielką ilością ołowiu wznoszą się ku górze i przechodzą do deflegmatora. Karborundowe skrzynki deflegmatora posiadają kształt prostokątny o dnie niemal płaskim. W skrzynce takiej nie gromadzą się duże ilości zanieczyszczonego metalu. Płynny metal spływa przez otwór skrzynki karborundowej w dół do niżej usytuowanej skrzynki gdzie zatrzymuje się na krótko nie podlegając zbytniemu odparowaniu. Karborundowe skrzynki w ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej przylegają do siebie z tym, że są obrócone w stosunku do siebie o kąt 180°, wskutek czego frakcje zarówno parowe jak i płynne muszą przechodzić przez kolumnę rektyfikacyjną torem zygzakowatym. W deflegmatorze w temperaturze obniżonej następuje kondensacja par metali stanowiących zanieczyszczenie par cynku i kadmu. Metale zanieczyszczające cynk i kadm posiadają wysoki punkt wrze-

nia jak na przykład ołów i zwykle są ośrodkiem kondensacji także dla par cynku. Z tego powodu im wyżej znajduje się karborundowa skrzynka deflegmatora tym mniej ołowiu zawierają pary cynku i kadmu a za tym w większym stopniu są uwolnione w ogóle od zanieczyszczeń.

Proces oczyszczania następuje głównie w wyniku zetknięcia się par cynkowo-kadmowych oraz mgły ołowiowej ze ściankami półek deflegmatora oraz z metalem uprzednio skroplonym, spływającym w dół kolumny. Stykanie się cząstek gazowej fazy ze stałą lub ciekłą fazą odnosi się w zasadzie do tych cząstek, które znajdują się w najbliższym sąsiedztwie ścianek półek deflegmatora, względnie ciekłego metalu. Jednak nie pozwala to na wydzielanie z par cynkowo-kadmowych mniejszych zawartości zanieczyszczeń metali o wyższym od cynku punkcie wrzenia a przede wszystkim ołowiu. Stan ten jest spowodowany tym, że pary cynku i kadmu przepływają przez deflegmator prawie że z jednakową prędkością, która nie sprzyja koagulacji mgieł cynkowo-ołowiowych.

Dotychczas deflegmację par cynku i kadmu dokonuje się w deflegmatorze stanowiącym górną część ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej. Deflegmator złożony jest z jednakowych skrzynek przy czym większą nieco pojemność posiada skrzynka górna do której podłączone jest korytko łączące deflegmator z kondensatorem. Deflegmatory są od góry obłożone wymurówką z cegły izolacyjnej. Wymurówka jest zwykle usztywniona konstrukcją stalową. Odległość między zewnętrznymi ściankami karborundowych skrzynek deflegmatora a wymurówką wynosi około 20 mm. Pomiędzy karborundowymi skrzynkami deflegmatora z wymurówką w czasie eksploatacji kadmu kolumny rektyfikacyjnej nie przepływa medium gazowe. Dolna część deflegmatora od jego podstawy do wysokości około 600 mm to jest do wymurówki izolacyjnej górnej części deflegmatora w czasie eksploatacji kolumny rektyfikacyjnej jest praktycznie pozbawiona izolacji, ponieważ prowizoryczne budowane przed uruchomieniem pieca ścianki izolacyjne po kilku lub kilkunastu dniach normalnej pracy pieca są usuwane.

W obu ołowiowych kolumnach rektyfikacyjnych w trzy kolumnowym piecu rektyfikacyjnym w wyniku procesu destylacji cynku i kadmu w odparniku oraz deflegmatorze par cynku i kadmu około 75% wagowych cynku wsadowego wraz z całą zawartością kadmu w postaci par przepływa do karborundowych kondensatorów skąd po skondensowaniu w postaci płynnego cynku spływa do kadmowej kolumny rektyfikacyjnej. W kadmowej kolumnie rektyfikacyjnej następuje sposobem ciągłym rozdział cynku i kadmu (redestylacja), przy czym cynk spływa w dół kolumny do zbiornika cynku czystego a głównie pary kadmu i część par cynku wędrują w górę kolumny gdzie cynk skrapla się na półkach deflegmatora a pary kadmu oraz nieznaczna część par cynku przechodzi przez korytko ceramiczne do ceramicznego kondensatora połączonego z kondensatorem — odpylnikiem i amortyzatorem ciśnień. Pozostałe 25% wagowych cynku wsadowego, który nie odparował na pół-

kach kolumny ołowiowej albo został skroplony w deflegmatorze wraz z zanieczyszczeniami o wyższej temperaturze wrzenia od cynku (Pb, Fe, Cu, Sn, Tl i inne) spływa do kotłiny każdej ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej a następnie do pieca rafinacyjnego usytuowanego obok ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej. Cynk ten zawiera wszystkie i niemal w pełnej ilości metale wyżej wrzące od cynku zawarte w cynku wsadowym. W piecu rafinacyjnym cynk pozbawiony kadmu poddaje się rafinacji metodą segregacji. W procesie tym otrzymuje się cynk rafinowany pozbawiony kadmu, ołów cynkowy i cynk twardy oraz zgary cynkowe.

Wadą dotychczas znanego i stosowanego sposobu rafinacji cynku w karborundowych kolumnach rektyfikacyjnych metodą ciągłej redestylacji było to, że proces ten nie pozwalał na utrzymanie niskich zawartości ołowiu w cynku rektyfikowanym, ponieważ znaczna jego część przedostawała się z przestrzeni deflegmatora kolumny ołowiowej do kondensatorów. W konsekwencji tego otrzymywano cynk o czystości 99,99% wagowych cynku przy zawartości ołowiu do 0,005% wagowych lub nawet powyżej tej granicy. Ołów mimo wysokiego punktu wrzenia przedostawał się do deflegmatora głównie w postaci mgły, która to mgła powstawała w czasie intensywnego wrzenia cynku w odparniku kolumny ołowiowej. Głównym powodem tego był fakt, że koagulacja mgieł ołowiu oraz wytrącanie cząstek ołowiu z par cynkowo-kadmowych była w poważnym stopniu ograniczona z powodu niezupełnego kontaktu mgieł ołowiu ze ściankami deflegmatora oraz z ciekłym cynkiem.

Dotychczas także jest znany sposób otrzymywania cynku o czystości około 99,999% wagowych cynku metodą redestylacji sposobem ciągłym w piecu rektyfikacyjnym cynku typu New-Jersey. Sposób ten polega na tym, że temperaturę w komorze ogniowej ołowiowej kolumny utrzymuje się w zakresie od 1080 do 1140°C natomiast temperaturę w kolumnie kadmowej w zakresie od 1040 do 1100°C przy dwukolumnowym układzie kolumn rektyfikacyjnych a przy układzie trzycolumnowym w zakresie od 1140 do 1220°C.

W celu wytrącenia mgieł cynkowo-ołowiowych podstawę deflegmatora zwłazsza kolumny ołowiowej izoluje się na takiej wysokości, aby spowodować wzrost kropelek mgły i zapobiec uniesieniu ich strumieniem par metali do skraplacza. Do kolumny ołowiowej oprócz cynku hutniczego wprowadza się cynk czysty o zawartości około 99,99% wagowych cynku w celu zmniejszenia zawartości ołowiu we wsadzie.

Wadą tego sposobu jest konieczność zawracania do kolumny ołowiowej cynku czystego i z tego powodu znacznie maleje wydajność pieca rektyfikacyjnego cynku przy jednoczesnym zwiększonym zużyciu paliwa na jednostkę produkcji cynku czystego.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności powstałych w czasie deflegmacji par cynku i kadmu w procesie rafinacji cynku metodą ciągłej redestylacji w kolumnach rektyfikacyjnych oraz opracowanie odpowiedniej konstrukcji deflegmatora umożliwiającej efek-

tywne zmniejszenie w cynku czystym głównie ołowiu.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że dopływające do górnej części deflegmatora zwłaszcza ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej stanowiącej część składową pieca do rektyfikacji cynku; pary metali zawierające mgłę cynkowo-ołowiową zmniejszają znacznie szybkość przepływu dzięki zastosowaniu jednej lub więcej komór złożonych ze skrzynek bez dna o większej pojemności od skrzynek (pótek) deflegmatora oraz następnie przepuszczeniu par metali przez jeden lub kilka ceramicznych filtrów, po czym niekroploną część par metali kieruje się w znany sposób do kondensatora. Pary metali skierowane przez komory o większej objętości od skrzynek deflegmatora posiadają zmniejszoną szybkość przepływu, która sprzyja intensywniejszej kondensacji nieco cięższej mgły cynkowo-ołowiowej. Zmniejszenie szybkości przepływu powoduje przemieszanie się strumienia par metali, co zwiększa ilość cząstek mgły cynkowo-ołowiowej stykającej się z ściankami pótek (skrzynek) i ciepłego metalu. Przez zastosowanie filtru ceramicznego na przykład w postaci kratownicy z prętów karborundowych, skrzynki wypełnionej koksem lub innymi materiałami zwiększa się powierzchnię styku fazy gazowej, płynnej i stałej co przyczynia się do osadzania się mgły cynkowo-ołowiowej na przykładach na prętach i jej koagulacji, która następnie spływa w postaci kondensatu do odparnika. Sposób oczyszczania par cynku z metali o wyższym punkcie wrzenia od punktu wrzenia cynku według wynalazku przyczynia się do poprawy jakości produkowanego cynku, szczególnie do zmniejszenia zawartości ołowiu bez ograniczenia wydajności pieca do rektyfikacji cynku.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, który przedstawia schemat ogólny w przekroju pionowym deflegmatora ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej stanowiącej część składową pieca do rektyfikacji cynku.

Jak uwidoczniono na rysunku deflegmator ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej składa się z karborundowych skrzynek 1 zamkniętych na całej lub części swej wysokości w niewidocznej na rysunku ceramicznej obudowie. Górna skrzynka 2 deflegmatora kolumny ołowiowej posiada większą pojemność i jest połączona korytkiem 3 z niewidocznym na rysunku kondensatorem. Nad skrzynkami (pótkami) 1 deflegmator został dodatkowo zaopatrzony w komorę 4 złożoną z dwóch skrzynek 5 nieposiadających dna oraz filtr ceramiczny 6 złożony z skrzynki 7 wypełnionej karborundowymi prętami 8 ułożonymi w skrzynce 7 w kilku warstwach w postaci kratownicy. Pręty 8 wypełniające ceramiczny filtr 6 są tak ułożone, że pierwsza górna warstwa złożona jest z prętów 8 usytuowanych równolegle do dwóch wewnętrznych ścianek skrzynki 7. W następnej niższej warstwie pręty 8 są usytuowane prostopadle do prętów 8 z pierwszej górnej warstwy. Pręty 8 w kolejnej warstwie są równoległe do pierwszej górnej war-

stwy i przeważnie usytuowane pod wolnymi przeszerzeniami warstwy pierwszej.

Zmieniając konstrukcję ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej zmieniamy warunki fizyczne pracy deflegmatora do tego stopnia, że pary cynkowo-kadmowe zawierające mgłę cynkowo-ołowiową po osiągnięciu komory 4 znacznie zmniejszają szybkość przepływu i tym samym przy jednoczesnym schłodzeniu powstają lepsze warunki do koagulacji w większe kropelki mgły cynkowo-ołowiowej i następnie do jej kondensacji. Pozostała ilość mgły cynkowo-ołowiowej wraz z parami cynkowo-ołowiowymi przepływa ku górze deflegmatora gdzie napotyka na dalszej swej drodze na ceramiczny filtr 6 wypełniony karborundowymi prętami 8 gdzie następuje kontakt mgły cynkowo-ołowiowej z prętami 8 i zmiana kierunku poszczególnych strumieni par cynkowo-kadmowych, która zwiela-krotnia kontakt mgły cynkowo-ołowiowej z prętami 8. Dzięki lepszej koagulacji mgły cynkowo-ołowiowej w komorze 4 w czasie zmniejszenia się szybkości przepływu par cynkowo-kadmowych oraz przez kontakt mgły z prętami 8 ceramicznego filtra 6 znaczna ilość mgły skrapla się i w postaci płynnej spływa w dół deflegmatora a następnie przez odparnik ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej do pieca rafinacyjnego na dolnym podęcie roboczym. Pary cynkowo-kadmowe przepływają z ceramicznego filtra 6 do górnej skrzynki 2 deflegmatora a następnie korytkiem 3 do niewidocznego na rysunku kondensatora.

Sposób według wynalazku i urządzenie do jego stosowania umożliwia praktycznie pozbawić znaczną ilość ołowiu z par cynkowo-kadmowych i z kolei otrzymać cynk po oddzieleniu kadmu w kadmowej kolumnie rektyfikacyjnej wysokiej czystości z zawartością ołowiu w granicach od 0,001 do 0,003% wagowych lub poniżej tej granicy. Sposób według wynalazku pozwala także na znacznie zwiększenie wydajności ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej, chociaż przy intensywniejszym odparowaniu cynku metale o wyższym punkcie wrzenia od cynku w większym stopniu mechanicznie porywane są przez powstające pary cynkowo-kadmowe w odparniku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinacji cynku metodą redestylacji, w którym z doprowadzonego płynnego cynku z pieca do stapiania część cynku wraz z prawie całym kadmem przeprowadza się w stan pary w odparniku ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej usytuowanym w komorze ołowiowej a następnie pary cynku i kadmu skrapla się w karborundowym kondensatorze a z kolei płynny cynk oczyszcza się z kadmu w kadmowej kolumnie rektyfikacyjnej, **znamienny tym**, że deflegmację par cynku i kadmu w kolumnie rektyfikacyjnej prowadzi się przez zmianę szybkości par a zwłaszcza znaczne zmniejszenie szybkości przepływu a następnie przepuszcza się pary metali przez ceramiczny filtr w którym dzięki kontaktowi par na przykład z karborundowymi prętami dokonuje się intensywną

koagulację i kondensację mgły cynkowo-ołowiowej i innych par metali o wyższym punkcie wrzenia od cynku.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, złożone z trzech kolumn rektyfikacyjnych, przy czym dwie z nich ołowiowe kolumny rektyfikacyjne usytuowane po obu stronach kadmowej kolumny rektyfikacyjnej wyposażone na górnym podeście roboczym w piec do stapiania, skrzynkę pośrednią, karborundowe kondensatory i korytka z których płynny metal poprzez skrzynkę pośrednią nadaje się do kadmowej kolumny rektyfikacyjnej zaopatrzonej w zbiornik cynku czystego oraz ceramiczny deflegmator przeważnie ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej jest zaopatrzonej w

jedną lub kilka komór (4) złożonych ze skrzynek (5) bez dna oraz jednego lub kilku ceramicznych filtrów (6) złożonych ze skrzynek (7) wypełnionych materiałem ceramicznym lub koksem.

3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że ceramiczny filtr (6) stanowi skrzynka (7) wypełniona karborundowymi prętami (8) ułożonymi w kilku warstwach w postaci kratownicy, przy czym pręty (8) stanowiące górną warstwę filtra usytuowane są równoległe do dwóch wewnętrznych ścianek skrzynki (7), pręty (8) w następnej warstwie są usytuowane prostopadle do prętów (8) z górnej warstwy a pręty (8) w kolejnej warstwie są równoległe do górnej warstwy prętów (8) i usytuowane są pod wolnymi przestrzeniami warstwy górnej.

