РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **37275**
(51) ***C22B 9/04*** (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ

(21) 2023/0906.1
(22) 27.12.2023
(45) 11.04.2025, бюл. №15
(72) Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич; Володин Валерий Николаевич; Требухов Сергей Анатольевич; Оспанов Ержан Арыстанбекович; Шахалов Александр Александрович
(73) Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»
(56) KZ 12098, 15.10.2002
Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена. Алма-Ата: Наука, 1975, с.60
KZ 32113, 30.05.2017
KZ 27273 A4, 15.07.2013
RU2151220 C1, 20.06.2000.

(54) **СПОСОБ РАФИНИРОВАНИЯ НЕКОНДИЦИОННОГО СЕЛЕНА ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ И АППАРАТ ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

(57) Изобретение относится к области цветной металлургии и химической промышленности, к способам и аппаратам для рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией в малотоннажном производстве, для переработки сплавов и может быть использовано в других областях промышленного производства.

Способ рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией, включающий периодическую загрузку исходного селена, дистилляцию при нагревании с переводом 70-90% селена от загруженного, жидкие продукты очистки паровой фазы возвращают на дистилляцию в паровую фазу, очистку паровой фазы в дистилляторе, обогреваемый вывод паровой фазы в конденсационное пространство, одновременную инерционную и фильтрационную очистку паровой фазы совмещаемую с конденсацией, эвакуацию газов из конденсационного пространства и периодический выпуск продуктов переработки, в котором паровую фазу дополнительно между дистилляционным и конденсационным пространствами подвергают инерционной очистке сменой направления движения потока пара от брызг исходного некондиционного селена с получением жидкой фазы при температуре, равной температуре в дистилляторе, самопроизвольный возврат жидкой фазы, полученной в процессе инерционной очистки, в дистилляционное пространство, причем интенсивность перемещения парового потока при инерционной очистке в 10 – 12 раз превышает интенсивность перемещения парового потока в дистилляторе

Аппарат для рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией, включающий обогреваемые дистиллятор и конденсатор, соединенные наклонным в сторону дистиллятора паропроводом, с соотношением площади поверхности конденсатора к площади сечения дистиллятора не менее 2, с устройствами для загрузки исходного некондиционного селена, выгрузки конденсата и эвакуации газов, в котором входное отверстие устройства расположено ниже входного отверстия паропровода в конденсатор, и обогреваемые устройства для периодического выпуска продуктов дистилляции, в котором в паропроводе без зазора с его стенками установлен уловитель брызг, представляющий собой полый корпус, повторяющий форму паропровода, в котором размещены вплотную и вертикально по отношению к корпусу сплошные перегородки, попеременно перекрывающие более половины сечения корпуса, образующие зигзагообразный проход, причем открытая площадь сечения между каждой перегородкой и корпусом уловителя брызг составляет не менее 8-10% площади дистиллятора, а количество перегородок не менее 3.

Технический результат заключается в разработка способа рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией и конструкции аппарата для его осуществления, обеспечивающего повышение интенсивности испарения селена и производительность аппарата.

(19) KZ (13) B (11) 37275

Изобретение относится к области цветной металлургии и химической промышленности, к способам и аппаратам для рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией в малотоннажном производстве, для переработки сплавов и может быть использовано в других областях промышленного производства.

Известен способ рафинирования селена вакуумной дистилляцией, включающий периодическую загрузку технического селена, нагрев с переводом его в паровую фазу, фильтрацию паров и вывод их на конденсацию, получение конденсата, последующее его плавление и вывод дистиллированного селена через выпускное устройство, осуществляемый в аппарате, состоящем из обогреваемых, соединенных паропроводом дистиллятора и конденсатора, снабженном фильтром, устройствами загрузки, слива конденсата и эвакуации газов (Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена, “Наука”, Алма-Ата, 1975, С.60). Способу и устройству свойственны недостатки, обусловленные возможностью попадания в конденсат- очищенный селен продуктов очистки паровой фазы из паропровода, увлечение в конденсат брызг обогащенного остатка, особенно, на последнем этапе дистилляции. Фильтрация паров селена от брызг исходного дистиллируемого материала, осуществляемого через металлическую сетку или термостойкую ткань сопровождается значительным уменьшением сечения проходных отверстий фильтра за счет уловленных брызг, повышением аэродинамического сопротивлению проходу пара и увеличением давления в дистилляционном пространстве, что снижает производительность аппарата вплоть до его остановки и является недостатком способа.

Известны способ и вакуумная печь для переработки промпродуктов, содержащих легкоплавкие компоненты (Патент Республики Казахстан №12003, кл. С22В 9/04, опубл. 16.09.2002, бюлл. №9), включающий контейнерную загрузку промпродукта в вакуумную печь, нагрев, дистилляцию компонентов с переводом их в пар, конденсацию пара, выпуск конденсата и выгрузку остатка от дистилляции, в котором одновременно с дистилляцией проводят зейгерование легкоплавких компонентов из промпродукта, пар конденсируют вне объема дистилляционного пространства, а конденсат объединяют с продуктом зейгерования.

Вакуумная печь для переработки промпродуктов включает плавильную камеру в виде герметичного футерованного корпуса, конденсатор, соединенный с камерой паропроводом, люк с герметичной крышкой для загрузки, устройства для выпуска жидких продуктов переработки и систему эвакуации газов, при этом внутри плавильной камеры размещен перфорированный сменный контейнер для загрузки исходного промпродукта, конденсатор размещен по отношению к плавильной камере таким образом, чтобы максимальный уровень расплава в конденсаторе ниже пода плавильной камеры, при этом один конец паропровода расположен на уровне пода плавильной камеры, а другой- в верхней части конденсатора. Этот способ и вакуумная печь для его осуществления не имеют узла очистки паровой фазы между дистиллятором и конденсатором, что сопровождается загрязнением конденсата – селена исходным материалом и требует повторной дистилляции конденсата, что снижает производительность процесса и оборудования.

Известен также аппарат для рафинирования селена (Патент Республики Казахстан № 32113, кл. С22В 9/04, опубл. 30.05.2017, бюлл. №10), включающий цилиндрические дистиллятор и конденсатор с трубой для эвакуации газов, соединенные наклонным в сторону дистиллятора паропроводом, снабженным устройством для фильтрации паровой фазы, устройства для загрузки исходного продукта, выгрузки конденсата и остатка от дистилляции, в котором в конденсаторе дополнительно установлены не менее трех съемных конденсационных поверхностей – обечаек, выполненных в виде прямого и обратного усеченного конуса, установленных поочередно, причем верхняя и нижняя обечайки – прямой усеченный конус, при этом обечайки в виде прямого усеченного конуса опираются на стенки трубы для эвакуации газов и образуют кольцевой зазор с конденсатором, обечайки в виде обратного усеченного конуса опираются на стенки конденсатора и образуют кольцевой зазор с трубой, а площадь сечения кольцевого зазора составляет не менее площади сечения паропровода. Способ рафинирования селена, реализуемый в аппарате указанной конструкции, также включает операцию фильтрации паровой фазы через металлическую сетку или кварцевую ткань, и имеет недостаток, обусловленный уменьшением сечения проходных отверстий фильтра, повышением аэродинамического сопротивления потоку пара и давления в дистилляторе и, как следствие, приводит к снижению производительности аппарата.

Наиболее близкими по технической сущности являются способ рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарат для его осуществления (Патент Республики Казахстан №12098, кл. С22В 9/04, опубл. 15.10.2002., бюлл. №10). Способ рафинирования легколетучих элементов вакуумной дистилляцией, включает периодическую загрузку исходного элемента, дистилляцию при нагревании с переводом элемента в паровую фазу, очистку паровой фазы с последующей конденсацией, осуществляемые раздельно, эвакуацию газов и периодический выпуск продуктов переработки, в котором легколетучий элемент переводят в паровую фазу в количестве 70-90% от загруженного, жидкие продукты очистки паровой фазы возвращают на дистилляцию, при этом дистилляцию элемента, очистку паровой фазы и возврат продуктов очистки проводят одновременно, осуществляют инерционную и фильтрационную очистку эвакуируемой газовой фазы, которую совмещают с конденсацией, а остаток от дистилляции

перерабатывают отдельно дистилляцией с получением конденсата, который объединяют с исходным элементом.

Аппарат для рафинирования легколетучих элементов вакуумной дистилляцией включает обогреваемые дистиллятор и конденсатор соединенные паропроводом, в котором со стороны дистиллятора размещено устройство для фильтрации паровой фазы, и содержащий устройства для загрузки исходного элемента, выгрузки конденсата и эвакуации газов, при этом паропровод выполнен наклонным в сторону дистиллятора, отношение площади поперечного сечения паропровода и площади поперечного сечения дистиллятора к площади отверстий устройства для фильтрации не превышает 3 и 30 соответственно, а площадь поверхности конденсатора не менее чем в 2 раза больше площади поперечного сечения дистиллятора, при этом входное отверстие устройства для эвакуации газов размещено ниже входного отверстия паропровода в конденсатор и снабжено фильтром, а дистиллятор снабжен обогреваемым устройством для периодического выпуска остатка от дистилляции.

Недостатком способа рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарата для его осуществления является наличие процесса фильтрации паров между дистиллятором и конденсатором, осуществляемого через фильтр с малым размером проходных отверстий, что сопровождается зарастанием их уловленными каплями, повышением давления в дистилляционном пространстве, снижением интенсивности процесса – скорости испарения селена и, соответственно, производительности аппарата.

Задачей и достигаемым техническим результатом предлагаемого изобретения является разработка способа рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией и конструкции аппарата для его осуществления, обеспечивающего повышение интенсивности испарения селена и производительности аппарата.

Указанный технический результат изобретения обеспечивается в способе рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией, включающем периодическую загрузку исходного селена, дистилляцию при нагревании с переводом 70-90% селена от загруженного, жидкие продукты очистки паровой фазы возвращают на дистилляцию в паровую фазу, очистку паровой фазы в дистилляторе, обогреваемый вывод паровой фазы в конденсационное пространство, одновременную инерционную и фильтрационную очистку паровой фазы совмещаемую с конденсацией, эвакуацию газов из конденсационного пространства и периодический выпуск продуктов переработки, в котором паровую фазу дополнительно между дистилляционным и конденсационным пространствами подвергают инерционной очистке сменой направления движения потока пара от брызг исходного некондиционного селена с получением жидкой фазы при температуре, равной температуре в дистилляторе, самопроизвольный возврат жидкой фазы, полученной в процессе инерционной очистки, в дистилляционное пространство, причем интенсивность перемещения парового потока при инерционной очистке в 10 – 12 раз превышает интенсивность перемещения парового потока в дистилляторе.

Технический результат изобретения достигается также в конструкции аппарата для рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией, включающего обогреваемые дистиллятор и конденсатор, соединенные наклонным в сторону дистиллятора паропроводом, с соотношением площади поверхности конденсатора к площади сечения дистиллятора не менее 2, с устройствами для загрузки исходного некондиционного селена, выгрузки конденсата и эвакуации газов, в котором входное отверстие устройства расположено ниже входного отверстия паропровода в конденсатор, и обогреваемые устройства для периодического выпуска продуктов дистилляции, в котором в паропроводе без зазора с его стенками установлен уловитель брызг, представляющий собой полый корпус, повторяющий форму паропровода, в котором размещены вплотную и вертикально по отношению к корпусу сплошные перегородки, попеременно перекрывающие более половины сечения корпуса, образующие зигзагообразный проход, причем открытая площадь сечения между каждой перегородкой и корпусом уловителя брызг составляет не менее 8-10% площади дистиллятора, а количество перегородок не менее 3.

Инерционная очистка паровой фазы позволяет отделить брызги некондиционного селена, увлекаемого паровым потоком, без увеличения аэродинамического сопротивления паровому потоку в паропроводе на протяжении всего дистилляционного процесса. Смена направления движения парового потока в сочетании с увеличением интенсивности перемещения в 10-12 раз по сравнению с таковой в дистилляторе позволяет за счет инерции соприкасаться увлеченным брызгам со стенками и за счет адгезии и оставаться на них, что приводит к очистке паровой фазы. Поддержание температуры инерционной очистки, равной таковой в дистилляторе способствует поддержанию уловленных брызг в жидком состоянии. При накоплении брызг на стенках происходит их слияние, стекание в нижнюю часть инерционного уловителя и самопроизвольный возврат в дистилляционное пространство. Кроме того, температура инерционного процесса очистки паровой фазы, равная таковой в дистилляционном пространстве предотвращает процесс конденсации пара селена до достижения конденсационного пространства и уменьшение сечения инерционного уловителя, то есть снижает аэродинамическое сопротивление проходу пара.

Очистка парового потока селена в инерционном уловителе позволяет в течение всего процесса дистилляции поддерживать заданный уровень разрежения – вакуума в дистилляционном пространстве, так как не создает аэродинамического

сопротивления проходу пара селена, что направлено на достижение технического результата.

Отсутствие зазора полого корпуса со стенками паропровода предотвращает неконтролируемый проход парового потока и вынос с ним брызг некондиционного селена в конденсационное пространство.

Вертикальные перегородки, установленные вплотную к корпусу и попеременно перекрывающих более половины сечения полого корпуса, образуют зигзагообразный проход паровом потоку с изменением направления на обратное и направляют брызги некондиционного селена на корпус уловителя брызг, где они из-за инерции и адгезии улавливаются.

Вертикальные перегородки, попеременно перекрывающие более половины сечения корпуса, организуют зигзагообразный проход стекающим вниз со стенок корпуса уловителя брызгам некондиционного селена в нижней его части в дистиллятор, что предотвращает накопление брызг некондиционного селена в уловителе и увеличение аэродинамического сопротивления паровому потоку.

Открытая площадь сечения между каждой перегородкой и корпусом уловителя брызг, равная 8-10% площади дистиллятора с одной стороны позволяет в 10-12 раз увеличить скорость парового потока, что необходимо для процесса инерционного улавливания брызг некондиционного селена, с другой – обеспечить приемлемый, не подавляющий испарение процесс вывода паровой фазы селена на конденсацию. Уменьшение открытой площади сечения менее 8% межу перегородкой и корпусом влечет за собой увеличение аэродинамического сопротивления прохождению пара и снижению производительности аппарата. Увеличение площади сечения более 12% нецелесообразно с конструкторской точки зрения.

Ограничение минимального количества перегородок 3 обусловлено минимально приемлемой полнотой улавливания брызг некондиционного селена между дистиллятором и конденсатором.

Таким образом, все указанные в изобретении признаки препятствуют образованию аэродинамического сопротивления проходу пара селена в конденсатор и способствуют достижению технического результата.

На фиг.1приведена схема предлагаемого аппарата, где дистиллятор 1 соединен с конденсатором 2 паропроводом 3, который выполнен наклонным в сторону дистиллятора 1. В паропроводе 3 смонтирован уловитель брызг 4 некондиционного селена, представляющий собой полый корпус 5 со сплошными вертикальными перегородками 6, образующими зигзагообразный проход 7 (фиг.2). Между сплошными вертикальными перегородками 6 и корпусом 5 уловителя брызг выполнена открытая площадь сечения 8 для прохождения потока пара, равная 8-10% площади дистиллятора 1.

Внизу конденсатор 2 снабжен устройством для выгрузки конденсата – рафинированного селена 9, а дистиллятор 1 –устройством для выпуска остатка от дистилляции некондиционного селена 10. В конденсаторе 2 установлено устройство для эвакуации газов11, входное отверстие которого размещено ниже уровня входного отверстия паропровода 3 в конденсатор 2 и снабжено фильтром 12. Дистиллятор 1 снабжен устройством для загрузки исходного некондиционного селена 13 и нагревателем 14. Конденсатор и паропровод снабжены нагревателями 15 и 16.

Аппарат работает следующим образом. Некондиционный селен через загрузочное устройство13 загружают в дистиллятор 1. Через устройство для эвакуации газов 11 в аппарате создают разрежение. Включением нагревателей 14 и 16 осуществляют нагрев дистиллятора 1 и паропровода 3.

При достижении температуры дистилляции селен переходит в паровую фазу, которую подвергают инерционной очистке в уловителе брызг 4, который нагревают до температуры, равной в дистилляторе 1. Паровой поток селена, проходя по зигзагообразному проходу 7 между корпусом уловителя 5 и вертикальными перегородками 6 через открытую площадь сечения 8, подвергается инерционной очистке от брызг некондиционного селена. Уловленные брызги некондиционного селена стекают вниз корпуса 5 уловителя брызг 4, установленного в паропроводе 3, наклонном в сторону дистиллятора 1, возвращаются зигзагообразно внизу корпуса 5 уловителя 4 в направлении, обратном направлению движения парового потока селена, в дистиллятор 1.

Очищенная в инерционном уловителе 4 от брызг паровая фаза селена поступает в конденсатор 2, где преимущественно на стенках происходит конденсация пара селена в твердую или частично жидкую фазу. Некоторая часть пара селена конденсируется в объеме конденсатора 2 и увлекается неконденсируемыми газами в фильтр 12, где происходит очистка от пылевидной фракции и возврат последней в основную массу конденсата. Неконденсируемые, очищенные от пылевидной фракции селена, газы эвакуируют через устройство 11.

После перевода 70-90% селена в паровую фазу процесс дистилляции прекращают, аппарат заполняют инертными по отношению к некондиционному селену газом и остаток от дистилляции, обогащенный менее летучими, чем селен элементами, через устройство 10 выводят из дистиллятора. При давлении инертного газа в дистилляторе, равном атмосферному, подачей электрической мощности на нагреватель 15 нагревают конденсатор 2 до температуры плавления селена, переводят его в расплавленное состояние и через устройство 9 выводят из конденсатора 2. После завершения всех операций технологический цикл повторяют.

Технологические показатели способа, работы аппарата предлагаемой конструкции и условия ведения процесса в сравнении с таковыми с фильтрацией паров селена приведены ниже

Пример. Рафинирование некондиционного селена, содержащего 95,1 масс. % Se, проводили в вакуумном аппарате, дистиллятор которого имел диаметр 30 см, что соответствует площади испарения 706,5 $см^2$, диаметр паропровода 15см, в котором установлен корпус инерционного уловителя с 5 перегородками с открытой для прохождения паров селена площадью 63,6 $см^2$, что составляет 9% от площади испарения. Длина инерционного уловителя брызг 20 см. Температуру дистилляции поддерживали равной 400 10°С давление в дистилляторе в начале процесса ~500 Па. Температуру инерционного уловителя брызг на протяжении всей его длины поддерживали равной 400 ± 10°С. Продолжительность процесса при разовой загрузке 40 кг составила 6 часов, степень отгонки рафинированного селена из некондиционного селена составила 70%. Давление в дистилляторе в конце процесса дистилляции селена 600 Па. Средняя скорость испарения селена составила величину $2,62\times10^{-2}$ кг/($м^2\times$с). Чистка инерционного уловителя брызг не требовалась, зарастание его конденсатом селена и тугоплавкой жидкой фазой не наблюдали. Для сравнения, при проведении процесса с фильтрацией паров (по прототипу) в этом же аппарате при аналогичных технологических условиях давление в дистилляторе в конце процесса составляло величину 1300 Па, а температура процесса повысилась до 450 ± 10°С. Здесь средняя скорость испарения селена найдена равной $2,19\times10^{-2}$ кг/($м^2\times$с), что на 16,4% меньше, чем в процессе рафинирования некондиционного селена с инерционной очисткой паровой фазы. То есть производительность аппарата предлагаемой в изобретении конструкции увеличена на 16,4%.

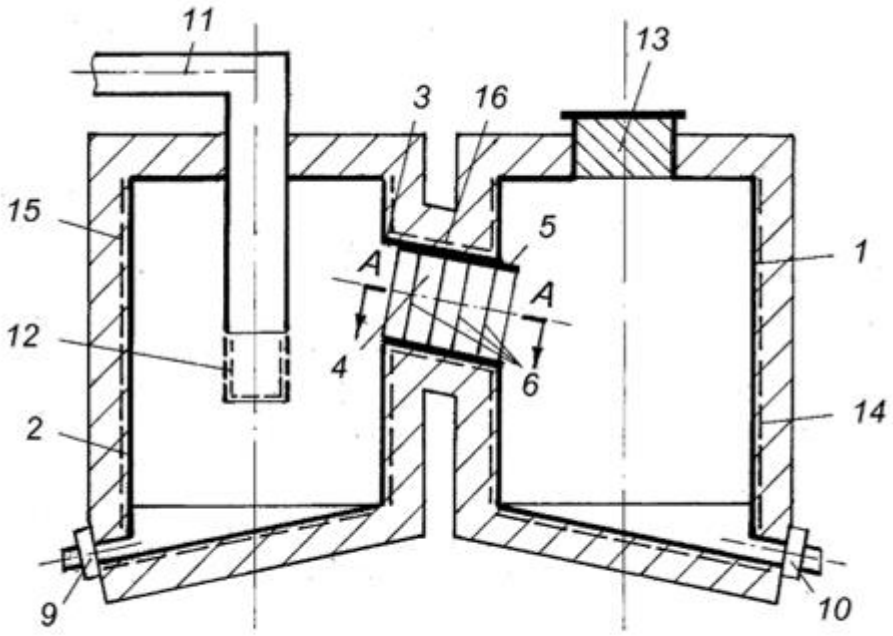
Рафинированный предлагаемы способом и в предлагаемом аппарате селен содержал примеси, масс. %: железо – 1×10^{-4}; медь – 2×10^{-4}; свинец – 1×10^{-4}; ртуть – 3×10^{-3}; теллур – 9×10^{-2}; мышьяк – 3×10^{-3}; сера – 1×10^{-2} алюминий – 1×10^{-4}. Состав извлеченного из некондиционного селена элемента по содержанию примесей соответствует требования к химическому составу селена марки СТ 1 по ГОСТ 10298-79.

Проведенные, таким образом, испытания по рафинированию некондиционного селена вакуумной дистилляцией предлагаемым способом в аппарате для его осуществления подтвердили повышение производительности оборудования.

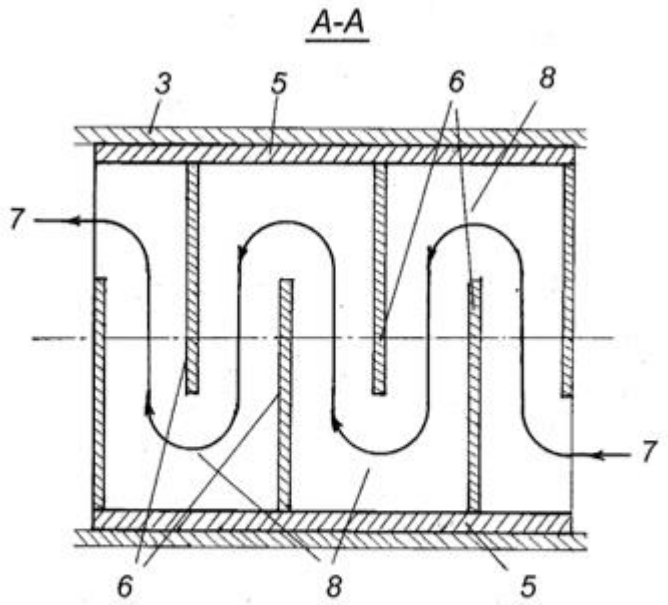
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией, включающий периодическую загрузку исходного селена, дистилляцию при нагревании с переводом 70-90% селена от загруженного, жидкие продукты очистки паровой фазы возвращают на дистилляцию в паровую фазу, очистку паровой фазы в дистилляторе, обогреваемый вывод паровой фазы в конденсационное пространство, одновременную инерционную и фильтрационную очистку паровой фазы совмещаемую с конденсацией, эвакуацию газов из конденсационного пространства и периодический выпуск продуктов переработки, ***отличающийся*** тем, что паровую фазу дополнительно между дистилляционным и конденсационным пространствами подвергают инерционной очистке сменой направления движения потока пара от брызг исходного некондиционного селена с получением жидкой фазы при температуре, равной температуре в дистилляторе, самопроизвольный возврат жидкой фазы, полученной в процессе инерционной очистки, в дистилляционное пространство.

2. Аппарат для рафинирования некондиционного селена вакуумной дистилляцией, включающий обогреваемые дистиллятор и конденсатор, соединенные наклонным в сторону дистиллятора паропроводом, с соотношением площади поверхности конденсатора к площади сечения дистиллятора не менее 2, с устройствами для загрузки исходного некондиционного селена, выгрузки конденсата и эвакуации газов, в котором входное отверстие устройства расположено ниже входного отверстия паропровода в конденсатор, и обогреваемые устройства для периодического выпуска продуктов дистилляции, ***отличающийся*** тем, что в паропроводе без зазора с его стенками установлен уловитель брызг, представляющий собой полый корпус, повторяющий форму паропровода, в котором размещены вплотную и вертикально по отношению к корпусу сплошные перегородки, попеременно перекрывающие более половины сечения корпуса, образующие зигзагообразный проход, причем открытая площадь сечения между каждой перегородкой и корпусом уловителя брызг составляет не менее 8-10% площади дистиллятора, а количество перегородок не менее 3.



Фиг. 1



Фиг. 2

Верстка Д. Женысова
Корректор Г. Косанова