[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C01C 3/08 C01C 3/10

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97121712.2

[45]授权公告日 2002 年 10 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1092144C

[22]申请日 1997.12.12 [21]申请号 97121712.2

[30]优先权

[32]1996.12.21 [33]DE [31]19653957.9

[73]专利权人 德古萨－于尔斯股份公司

地址 德国马尔

[72]发明人 吕迪格·许特

汉斯·克里斯蒂安·阿尔特

斯特凡·舒尔策

[56]参考文献

US5674617 1997.10. 7 B32B5/16,C01C3/08

审查员 王金瑞

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

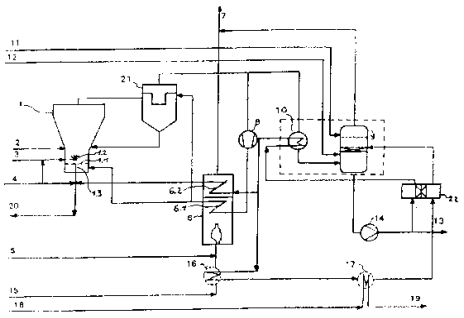
代理人 于 辉

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54]发明名称 制备碱金属和碱土金属氰化物颗粒的方法

[57]摘要

本发明涉及一种通过流化床喷雾造粒由氰化物的水溶液制备基本上由碱金属或碱土金属氰化物组成的颗粒的方法。根据本发明的方法，使用过热水蒸气作为干燥气体。水蒸气优选在一闭路循环中循环，并且仅仅排出和冷凝过量的水蒸气。该方法基本上不产生废气，并且得到高质量的颗粒。



ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1、一种通过流化床喷雾造粒制备氰化钠或氰化钾颗粒的方法，其中，在流化床喷雾造粒的设备中将含氰化钠或氰化钾的水溶液或悬浮液喷射到氰化钠或氰化钾晶核流化床上，在 110－350℃的流化床温度下借助于流过流化床的初始温度为 150－500℃的干燥气流蒸发掉水分和以已知的方式从该设备中排出颗粒，其特征在于，使用过热水蒸气作为干燥气体。

2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于过热水蒸气的温度为 200－450℃。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在 150－250℃的流化床温度下进行喷雾造粒。

4、根据权利要求 1 的方法，其特征在于过热水蒸气在闭路循环中循环，并且基本上仅仅是由蒸发形成的过量水蒸气从该循环中排出。

5、根据权利要求 4 的方法，其特征在于在通过除尘器之后，将离开流化床的水蒸气分为二支分流，其中第一支分流流过燃烧室，并且因此而产生的过热水蒸气被重新用作干燥气体，第二支分流基本上与所述的过量水蒸气的数量相同，被从该循环中排出并洗涤和/或冷凝。

6、根据权利要求 1 的方法，其特征在于，为了制备氰化钠或氰化钾颗粒，向欲喷射的氰化钠或氰化钾溶液中加入以氰化钠或氰化钾计为 1－5 重量%的碱金属氢氧化物。

说　　明　　书

制备氰化钠和氰化钾颗粒的方法

本发明涉及一种通过流化床喷雾造粒制备基本上包含碱金属或碱土金属氰化物的颗粒，特别是基本上包含氰化钠、氰化钾或氰化钙的颗粒，其中将碱金属或碱土金属氰化物的水溶液或悬浮液喷射到位于流化床中的碱金属氰化物晶核上，并且借助于流过流化床的干燥气体蒸发掉水。

碱金属氰化物特别是氰化钠和氰化钾被广泛地用在电镀浴中和作为制备有机氰化合物的原料；氰化钠或氰化钙被用于通过含金矿物的氰化物浸提制备金。

虽然迄今为止固体氰化钠和氰化钾主要是以压制品或无粉研磨的颗粒进行处理的，但所谓的流化床喷雾颗粒正日益引起人们的兴趣。这种一般呈球状的流化床喷雾颗粒可以按照在 EPA 0600211 和 EPA 0600282 中描述的方法制备。在这些方法中，在流化床喷雾造粒设备中将一种碱金属氰化物溶液，通常是含量为 20 ~ 45 %（重量）的这样一种溶液喷射到碱金属氰化物晶核流化床上。借助于干燥气体将所加入的水蒸发掉，该干燥气体同时是流化气体。已经形成的颗粒通常借助于具有分级作用的卸料装置从造粒装置中卸出。在这二种提及的方法中，使用加热空气作为干燥气体。

EPA 0600211 方法的一个不足之处是它提出分两个步骤进行该过程：除了流化床喷雾造粒设备外，还需要一种流化床干燥器。在 60 ~ 90 ℃的流化床温度下进行喷雾造粒。其他的不足之处是，由于碱金属氰化物的毒性，所有废气后处理所不可避免的费用和因此产生的能量损耗。正如重复再现该方法所证实的那样，在给定的操作

条件下，会发生相当多的操作故障，此外，不能完全避免形状不规则的附聚物的形成。

EPA0600282 的方法不同于先前提到的方法，它可以得到极好的球形氰化钠和/或氰化钾颗粒，该颗粒具有极小的结块倾向，该方法优选在 130 ~ 300 ℃的流化床温度下进行，它也是分两步进行，但是该方法没有必要对所有废气进行脱毒。

因此，本发明的目的是提供一种通过使用碱金属和/或碱土金属氰化物溶液进行流化床喷雾造粒来制备碱金属和碱土金属氰化物颗粒的改进方法。根据优选的实施方案，该方法与已知的方法相比，废气尽可能地少并且能量消耗尽可能地低。此外，对颗粒的质量、特别是对副产物的范围没有不利的影响。

本发明的目的是通过根据流化床喷雾造粒制备基本上包含碱金属或碱土金属氰化物的颗粒，特别是氰化钠、氰化钾和氰化钙颗粒的方法而达到的，这里，在流化床喷雾造粒的设备中将含碱金属或碱土金属氰化物的水溶液或悬浮液喷射到碱金属或碱土金属氰化物晶核的流化床上，在 110 ~ 350 ℃的流化床温度下借助于流过流化床的干燥气流（初始温度是 150 ~ 500 ℃）蒸发掉水分，以已知的方式从该设备中排出颗粒，其特征在于使用过热的水蒸气作为干燥气体。

从属权利要求涉及本发明优选的实施方案。

虽然使用水蒸气操作流化床在其他领域是已知的，如煤的干燥－参见煤加工和应用的研究（ Coal Handling and Utilization Conference,Sydney,19.-21.06.1990 s.184-188,C.J.Hamilton “ Steam Fluidized Bed Drying of Coal ” ）,但是迄今为止没有提出将这样的工艺用于由碱金属氰化物或碱土金属氰化物的溶液制备它们的颗粒，

艺用于由碱金属氰化物或碱土金属氰化物的溶液制备它们的颗粒，其理由是害怕通过氰化物的水解大量形成甲酸盐，例如在氰化钠结晶时这是一个棘手的问题。但是令人惊奇地发现，在本发明的方法中，在造粒期间碱金属或碱土金属颗粒的甲酸盐含量没有发生改变。因为，在本发明的方法中，使用过热水蒸气代替空气作为干燥气体或流化气体，所以不会产生二氧化碳问题，因此无碳酸盐含量过高的问题。本发明制备的颗粒的组成基本上与所使用的溶液中溶解的物质的组成相对应。

优选地，将温度为 200 ~ 450 ℃、特别是 300 ~ 400 ℃的过热水蒸气加入喷雾造粒器中。这里，喷雾水蒸气不但作为干燥气体而且作为流化气体使用。另外，过热水蒸气可以借助于双喷嘴作为欲喷射的溶液的推进剂，以及在具有带分级作用的颗粒卸料装置的造粒器中用作分离气体。

根据优选的实施方案碱金属氰化物水溶液的的含量优选是 10 ~ 45 %（重量）、特别是 20 ~ 45 %（重量），更特别是 40 ~ 45 %（重量），和以这样的比例在造粒器中加入过热水蒸气，以保持流化床中的温度是 150 ~ 250 ℃、特别是 180 ~ 220 ℃。为了调节使用性能，欲喷射的溶液可以包含有效量的外加剂和/或助剂。

已经发现在流化床喷雾造粒期间可以简单地通过在欲喷射的碱金属氰化物溶液中加入以碱金属氰化物计约 1 ~ 5 %（重量）、特别是 1.5 ~ 3 %（重量）的碱金属氢氧化物来控制碱金属氰化物的平均颗粒尺寸。颗粒尺寸随着碱金属氢氧化物数量的提高而增大。在颗粒直径为 1 ~ 2 毫米的氰化钠颗粒中，如果欲喷射的氰化钠溶液中氢氧化钠的数量相对于氰化钠计从 1.5 %（重量）提高到 2.5 %（重

量），那么该颗粒尺寸升高到约 3 ~ 4 毫米。为了防止颗粒的脱色（灰至黑），已经确定在欲喷射的碱金属氰化物溶液中应该存在少量的碱金属氢氧化物，其量相对于碱金属氰化物至少是约 1 %（重量）。

关于流化床喷雾造粒的实际应用可以参阅 H.Uhlemann in Chem.-Ing.Technik 62 （1990），822 - 834 页的内容和 EPA 0600282。为了毫无问题地形成颗粒，应该相互调整流化床温度、喷射速度和流化床中晶核的体积密度－通过优选法确定这些参数。当晶核的数目基本上保持稳定时，可以得到稳定的流化床。在晶核数目太小的情况下，通过加入细分散的材料，例如从安装在造粒器下游的除尘器中得到灰尘，和/或通过在造粒器内部产生的晶核来提高晶核数目。前面已经探讨了其他的控制可能性，即通过改变碱金属氢氧化物的含量。当优选地借助于和造粒器成为整体或连接在其后的具有分级作用的卸料装置连续或至少是间歇地从造粒器中取出颗粒时，合适的是连续地操作造粒器。

根据本发明方法的优选实施方案，在闭路循环中加入过热水蒸气，并且基本上仅仅由随喷射的溶液或悬浮液引入的水的蒸发所产生的过量水蒸气从该循环中排出。离开流化床的水蒸气经过除尘器后，被分为二支分流，其中第一支分流流过燃烧室，并且因此而产生的过热水蒸气被重新用作干燥气体，第二支分流基本上与所述的过量水蒸气的数量相同，被从该循环中排出并洗涤和/或冷凝。在本发明的实施方案中，因为无甲酸盐和碳酸盐形成，不仅可以得到高质量的碱金属氰化物颗粒，而且产生特别少的废气，并且在能量消耗方面是特别令人满意的。另外，投资费用比使用干燥空气时低许

多。附图 1/1 表示上述方法的特别合适的实施方式，其中用图表示设备的主要部分。

通过管道（ 2 ）在流化床喷雾造粒器（ 1 ）中加入欲制备颗粒的晶核。借助于在流化床底部（ 1.1 ）的下方加入的过热水蒸气在反应器中形成流化床之后，通过管道（ 3 ）将欲喷射的碱金属或碱土金属氰化物溶液加入在流化床内部或上方安装的喷射设备（ 1.2 ）中并喷射，其中该设备通常是单或双喷嘴。通过管道（ 4 ）加入的过热水蒸气优选作为推进剂用于借助于双喷嘴进行喷射。已经形成的颗粒通过与反应器成为一体的分级器（ 1.3 ）和卸料管道（ 20 ）排出。离开造粒器（ 1 ）的水蒸气在除尘器（ 21 ），通常是在过滤器和旋风分离器中除去灰尘。然后，水蒸气成功地通过离心气体吹管（ 8 ）进入安装在燃烧室（ 6 ）中的蛇形管加热器（ 6.1 ）中，在这里它被加热，然后又返回流化床喷雾造粒器（ 1 ）中。通过管道（ 5 ）和管道（ 15 ）分别在燃烧室（ 6 ）中 加入燃烧气体和借助于空气加热器（ 16 ）预热的燃烧空气；烟道气通过管道（ 7 ）离开燃烧室。在附图 1/1 描述的实施方案中，在燃烧室的内部具有另一个用于由冷凝物产生蒸汽的加热器（ 6.2 ）；该蒸汽作为分离气体加入分级器（ 1.3 ）中（另外也可以通过管道（ 4 ）加入）。由闭路循环排出的过热水蒸气在由冷凝器（ 10 ）和洗涤装置（ 9 ）组成的组合中洗涤和冷凝。通过管道（ 11 ）和管道（ 12 ）分别供给洗涤机（ 9 ）冷凝物或水和氢氧化钠溶液；氢氧化钠溶液用于吸收氰化氢。洗涤用碱液通过泵（ 14 ）和热交换器（ 22 ）循环。含氰化物的冷凝物通

过管道（ 13 ）从洗涤循环中排出。通过管道（ 18 ）加入的冷却水流过冷却器（ 17 ）和通过管道（ 19 ）离开该体系。用于过热水蒸气使冷凝的水循环包括预热器（ 16 ）、冷却器（ 17 ）、热交换器（ 22 ）和冷凝器（ 10 ）。

该方法的唯一废气是烟道气，其能量在燃烧室中用于过热循环水蒸气。在需要时，可以产生附加的水蒸气并将其例如用于运转真空蒸发设备的蒸汽喷射器。该方法的能量消耗可以通过使用来自安装在喷雾反应器之后的用于由相应氢氧化物的水溶液或悬浮液和气态或液态的氰化氢或含氰化氢的气体制备碱金属或碱土金属氰化物溶液的设备中的中和热来进一步地被降低。通过这种无废气的作用原理，该方法的能量需求和投资需求与已知的方法相比被显著地降低。此外，该方法不仅不会导致副产物的提高，而且得到具有优良材料性能的颗粒。

实施例

在根据附图 1/1 的设备中制备氰化钠颗粒。

使用氰化钠含量是 430 克/升的氰化钠溶液。附加地，首先在该溶液中加入 7 克/升的氢氧化钠。喷射速度是 120 千克/小时。借助于过热水蒸气运转造粒器：初始温度 380 ℃，数量 1000 - 1200 立方米/小时。

离开造粒器的水蒸气的温度为约 200 ℃；流化床的温度是 200 ~ 220 ℃（取决于温度计的位置）。

得到无色的氰化钠颗粒，其甲酸盐含量和碳酸盐含量与所使用的溶液中的数值相比无变化。 90 %以上的颗粒的直径是 1 ~ 2 毫

米。

氰化钠溶液中氢氧化钠的含量提高到 10 克/升，则颗粒的直径提高到 3 ~ 4 毫米。

说 明 书 附 图

图 1

