

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 -3070

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.01.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.02.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10006862**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.08.2003**

(Věstník č. 8/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/00757**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/060747**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 01 C 3/08

C 01 C 3/10

(71) Přihlašovatel:

DEGUSSA AG, Düsseldorf, DE;

(72) Původce:

Jafeld Markus, Frechen, DE;
Schäfflein Stephan, Haltern, DE;
Steier Norbert, Euskirchen, DE;
Dickmann Annette, Rodenbach, DE;
Franke Stefan, Biedenkopf, DE;
Rubo Andreas Dr., Leihgestern, DE;
Sauer Manfred Dr., Rodenbach, DE;
Gail Ernst Dr., Egelsbach, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby výlisků anorganických kyanidů a
produkty získatelné tímto způsobem**

(57) Anotace:

Způsob výroby výlisků anorganických kyanidů, zejména kyanidů alkalických kovů a kyanidů kovů alkalických zemin lisováním anorganického zrnitého kyanidu získaného krystalizací. Vykrytalizovaný kyanid, oddělený v rámci krystalizace od matečného louhu pomocí zařízení pro oddělování tuhé látky od kapaliny s celkovým obsahem vody 2 až 15 % hmotn. se přivádí bez přídavku pomocných látek pro tvarování do zařízení pro tvarování a za tlaku se lisuje na výlisky s obsahem vody v rozmezí 0,1 až 12 % hmotn., přičemž obsah vody ve výliscích je vždy nižší než obsah vody v produktu krystalizace použitým pro jejich výrobu. Přednostně se produkt krystalizace z rotačního filtru nebo centrifugy lisuje nad 40 °C na výlisky s obsahem zbytkové vody 0,2 až 6 % hmotn. Výlisky anorganických kyanidů získatelné tímto způsobem, s výhodou s obsahem 0,2 až 0,7 % hmotn. hydroxidu kovu, který je základem kyanidu.

CZ 2002 - 3070 A3

01-1956-02-Če

Způsob výroby výlisků anorganických kyanidů a produkty získatelné tímto způsobem

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby výlisků z řady briket a tablet anorganických kyanidů, zejména výlisků kyanidů alkalických kovů a kyanidů kovů alkalických zemin, jako je například kyanid sodný, draselný a vápenatý. Způsob zahrnuje převedení zrnitého kyanidu, získaného krystalizací, lisováním v podstatě na bezprašné výlisky. Další předmět se týká briket a tablet vyrobitelných způsobem podle vynálezu.

Dosavadní stav techniky

Obvyklými obchodními formami anorganických kyanidů, které se využívají v rudném průmyslu, chemickém průmyslu, galvanizovnách a kalírnách, jsou téměř bezprašné granuláty s průměrem zrn v rozmezí 0,1 až 5 mm, brikety ve tvaru polštářků o hmotnosti přibližně 15 až 40 g a válcovité tablety o hmotnosti přibližně 20 až 40 g a průměru 20 až 40 mm.

Anorganické kyanidy, jako například kyanidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, se v současnosti vyrábějí neutralizačním procesem tak, že roztok hydroxidu kovu reaguje s kapalným nebo plynným kyanovodíkem. Reakce se provádí obecně při zvýšené teplotě a neutralizační teplota se využívá při následujícím opaření vody. Přes jednoduchost reakce je nutná důkladná kontrola procesu, aby se zabránilo polymeraci HCN, hydrolýze kyanidu a tvorbě formiátu a uhličitanu. Účelně se provádí zkoncentrování a vysrážení kyanidu v přítomnosti nízkého obsahu

hydroxidu alkalického kovu za sníženého tlaku při teplotě pod 100 °C, přednostně ve vakuovém krystalizátoru. Krystaly se oddělují v zařízení pro oddělování pevné látky od kapaliny, obvykle na filtru nebo v centrifuze, od matečného louhu, který se recykluje. Vlhký kyanid (filtrační koláč), jehož celkový obsah vody (adhezivní vlhkost a hydrátová voda) je podle podmínek oddělování pevné látky od kapaliny v rozmezí 2 až 15 % hmotn., většinou ale v rozmezí 4 až 13 % hmotn., se hned potom suší různými způsoby na obsah zbytkové vlhkosti nižší než 1 % hmotn., většinou nižší než 0,1 % hmotn., a převádí na formy obvyklé v obchodě.

Při způsobu podle US patentu 3,615,176 se kyanid odděluje od matečného louhu na rotačním filtru, přičemž do filtračního krytu se přivádí horký vzduch s teplotou 250 až 450 °C, čímž se způsobí předsušení a obsah vlhkosti klesne pod 5 % hmotn. Předsušený produkt se potom adiabaticky suší v dále zařazené sušárně horkým vzduchem až na obsah zbytkové vlhkosti nižší než 0,05 % hmotn. Suchý prášek se potom zhutňuje mezi zhutňujícími válci za vysokého tlaku a získaný poloplastický pás se rozlamuje a granulát se frakcionuje pomocí síta. Tento vícestupňový proces sušení a tvarování je velmi nákladný z hlediska energie a vyžaduje odpovídající zařízení nákladné na investici a údržbu. Kromě toho dochází ke vzniku značného množství prachu, který se musí spolehlivě oddělovat a recyklovat.

Při způsobu podle EP-A 0 197 216 navazuje na dvoustupňové sušení předtím hodnoceného způsobu briketování suchého kyanidu a pomocí zařízení pro konečnou úpravu briket se odstraňují podíly prachu přilnuté na povrchu. Rovněž tento způsob je technicky velmi nákladný a vyžaduje podobnou spotřebu energie jako způsob podle US patentu 3,615,176.

Další, rovněž velmi nákladný způsob výroby granulátů kyanidu sodného uvádí CN 1172071 A. Po neutralizační reakci se při nízké teplotě (-6 až -12 °C) vykrystaluje dihydrát kyanidu sodného. Krystaly se roztaví, smíchají s předem vysušeným granulátem a potom granulují. Granulát se pomocí mikrovlnného sušení vysuší na zbytkovou vlhkost menší než 0,5 % hmotn. Tento způsob vyžaduje vysokou spotřebu energie, protože na t vysušeného granulátu NaCN se musí odpařit přibližně 0,7 t vody a kromě toho je potřebná chladicí solanka.

Konečně podle patentu ES 538,296 se vyrábějí výlisky anorganických kyanidů tak, že se produkt krystalizace s obsahem vody 2 až 8 % hmotn. smíchá se síťovacím nebo bobtnajícím pojivem a stabilizátorem a směs se při teplotě přibližně 35 °C granuluje a potom lisuje na válcovité tablety. Namísto kombinace granulace a lisování se může podle patentu ES 446,317 vykrystalizovaný NaCN obsahující pojivo prostřednictvím výtlačného lisu převádět rovněž na provazce. Tyto provazce se suší na zbytkový obsah vody přibližně 0,2 % hmotn. Tyto způsoby mají jako výhodu nižší investiční náklady a nižší spotřebu energie. Nevýhodou je však použití 0,1 až 10 % hmotn. cizorodého pojiva, jako je například monosacharid, disacharid, polysacharid, agar-agar nebo želatina, čímž se snižuje čistota produktu.

Úkolem předloženého vynálezu je proto ukázat další, vzhledem k hospodárnosti zlepšený způsob převedení anorganického zrnitého kyanidu, získaného krystalizací, s obsahem zbytkové vody (součet hydrátové vody a adhezivní

vody) v rozmezí 2 až 15 % hmotn. na stabilní, v podstatě bezprašné výlisky. Tento způsob by měl být proveditelný bez použití pomocných látek pro tvarování, a tedy kvalita produktů by se neměla v důsledku přítomnosti pomocných látek snižovat. Podle dalšího úkolu by tento způsob přednostně neměl vyžadovat žádný oddělený stupeň sušení, a tím by měla být potřebná pouze nízká spotřeba energie. Podle dalšího úkolu by se výlisky získatelné způsobem podle vynálezu měly vyznačovat dostatečně velkou tvrdostí pro praxi, rychlou rozpustností ve vodě a rovněž vysokou stabilitou při skladování.

Podstata vynálezu

Tyto úkoly se řeší prostřednictvím způsobu výroby výlisků anorganických kyanidů, zejména kyanidů alkalických kovů a kyanidů kovů alkalických zemin, zahrnujícího tvarování anorganického zrnitého kyanidu, získaného krystalizací, pomocí zařízení pro tvarování za lisování zrnitého kyanidu, který se vyznačuje tím, že se vykrystalizovaný kyanid oddělený během krystalizace od matečného louhu pomocí zařízení pro oddělování pevné látky od kapaliny, s celkovým obsahem vody 2 až 15 % hmotn. bez přídavku pomocných látek pro tvarování přivádí do zařízení pro briketování nebo tabletování a pod tlakem se lisuje na výlisky s obsahem vody v rozmezí 0,1 až 6 % hmotn., přičemž obsah vody ve výliscích je vždy nižší než obsah vody v produktu krystalizace použitým pro jejich výrobu. Vedlejší patentové nároky se týkají přednostních forem provedení.

Tento způsob se týká výroby výlisků anorganických kyanidů kovů, nikoliv však kyanokomplexů. Tento způsob se týká zejména kyanidů alkalických kovů a kyanidů kovů

alkalických zemín, jako je například kyanid sodný, draselný a vápenatý, přičemž v této řadě se obzvláště upřednostňuje kyanid sodný jako technicky nejvýznačnější produkt.

Vlastnímu způsobu podle předloženého vynálezu je předřazena běžná výroba kyanidu neutralizací hydroxidu kovu kyanovodíkem a krystalizací tohoto kyanidu. Vykrytalizovaný kyanid se pomocí běžného zařízení pro oddělování pevné látky od kapaliny, zejména pomocí filtračního zařízení, jako je například rotační filtr, nebo pomocí centrifugy oddělí od matečného louhu. Oddělování vykrytalizovaného kyanidu a částečné odstranění vody se provádí přednostně kontinuálně. Obecně se oddělování fází provádí při teplotě v rozmezí 20 až 80 °C, zejména však při teplotě 40 až 70 °C. V důsledku teploty, která je vyšší než teplota skupenské přeměny dihydrátu kyanidu sodného (34,7 °C), se zabraňuje příliš vysokému obsahu vody v odděleném vykrytalizovaném NaCN. Podle krystalizačních podmínek, použitého oddělovacího zařízení a provozních podmínek je obsah vody v produktu krystalizace v rozmezí 2 až 15 % hmotn. Pomocí běžného rotačního filtru se dá obecně získat produkt krystalizace s obsahem vody v rozmezí 4 až 15 % hmotn., zejména 8 až 13 % hmotn., a pomocí centrifugy se dá získat produkt krystalizace s obsahem vody 2 až 10 % hmotn.

Takto získaný produkt krystalizace, který podle podmínek výroby za účelem stabilizace obsahuje přednostně malé množství (0,1 až 1 % hmotn., zejména 0,2 až 0,74 % hmotn.) hydroxidu kovu, který je základem kyanidu, se bez dalšího sušení a bez přídavku pojiva přivádí do zařízení pro tvarování a tam se lisuje. Pokud je to potřebné, může se k produktu krystalizace přidat také další stabilizátor. Zpravidla se však nepřidává žádný stabilizátor nebo jiná

pomocná látka, aby se dosáhlo nejvyšší možné čistoty produktu.

Zařízení pro tvarování může být vytvořeno různým způsobem, ve všech případech se provádí zhutňování vloženého materiálu za použití tlaku. Vhodná zařízení jsou odborníkům známa, odkazuje se například na následující dokumenty: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th ed. (1988), sv. B2, 7-28 až 7-32; Lehrbuch für Mechanische Verfahrenstechnik, Springer (1994), kap. Pressagglomeration, s. 210-224. Vhodnými zařízeními jsou šnekové a válcové zhutňovací stroje, výtlačné lisy, briketovací zařízení, pěchovací lisy a tabletovací stroje. Obzvláště přednostní se ukázala kontinuálně pracující briketovací zařízení, u kterých zhutňovací válce mají strukturu odpovídající formě vyráběných výlisků. Používaný zhutňující tlak se řídí podle požadovaného zhutnění a tvrdosti výlisků. Síla používaná v běžném briketovacím zařízení je obecně v rozmezí 10 až 140 N/cm při průměru válců 1000 mm.

Při zhutňování a zejména briketování dochází při použití produktu krystalizace s obsahem vody podle nároků u výtlačné šterbiny k unikání kalné kapaliny (suspenze kyanidu kovu ve vodě), která se po odvedení do krystalizátoru recykluje. Zhutňováním tedy dochází k odstraňování vody z tvořícího se výlisku, takže není potřebné sušení horkým plynem nebo mikrovlnami. Jak vyplývá z příkladů, produkt krystalizace s obsahem vody 8 až 13 % hmotn. se může v briketovacím zařízení zpracovávat na brikety s obsahem vody 0,5 až 6 % hmotn. Při nižším obsahu vody použitého materiálu, přibližně 2 až 10 %, zejména 3 až 8 %, kterého možno dosáhnout centrifugováním produktu krystalizace,

se mohou získat brikety s obsahem vody v rozmezí 0,1 až 5 % hmotn.

Při způsobu podle vynálezu, zejména při výrobě briket a tablet jednotné velikosti, se zabraňuje znečištění prachem. Stupeň sušení není potřebný před ani po tvarování. Teplota zhutňovaného materiálu, jeho obsah vody a zhutňující tlak jsou parametry, které ovlivňují vlastnosti výlisků.

Předmětem vynálezu jsou rovněž brikety anorganických kyanidů získatelné způsobem podle vynálezu, zejména brikety kyanidu sodného, s jejich mimořádnou kombinací vlastností.

Zhutňováním produktu krystalizace obsahujícího 2 až 15 % hmotn. vody se překvapivě získají výlisky, jejichž obsah vody se zhutňováním sníží, obecně na hodnotu 6 % hmotn. nebo nižší, přednostně na hodnotu 5 % hmotn. nebo nižší, a které se během několika minut po zhutnění dotvrzují. Tento dotvrzovací účinek se projevuje velmi silně zejména u kyanidu sodného. Pravděpodobně je to následek vytváření dihydrátu se zbytkovou vodou.

Výlisky vyrobené podle vynálezu mají překvapivě přes značně nižší tlak při lisování ve srovnání s běžným vysušeným produktem postačující tvrdost pro prodejné, a tedy bezprašné zboží. Kromě toho se dále zjistilo, že výlisky podle vynálezu se ve vodě rozpouštějí alespoň stejnou rychlostí a částečně rychleji než výlisky vyrobené z vysušeného kyanidu.

Výlisky podle vynálezu se vyznačují vysokou čistotou produktu, protože k tvarování se nepoužívají žádné pomocné látky jako pojiva. Jediným pojivem se zdá být zbytková voda zůstávající ve výliscích. Přes jistý obsah zbytkové vody ve výliscích podle vynálezu, který se rovná nebo je nižší než 6 % hmotn. až přibližně 0,2 % hmotn., překvapivě nemají tyto výlisky vyšší obsah formiátu a uhličitanu než výlisky vyrobené doposud známými způsoby, jejichž obsah vody se snížil na hodnoty pod 0,1 % hmotn. před, během nebo po tvarování sušením. Přes jistý obsah zbytkové vody a nízký obsah hydroxidu kovu 0,1 až 1 % hmotn., zejména přibližně 0,5 % hmotn. nebo nižší, nedochází za běžných podmínek skladování při tříměsíčním skladování v podstatě k žádné tvorbě formiátu ani amoniaku a k žádné nežádoucí polymeraci HCN, a tím k žádnému zbarvování. Nepředvídatelný byl rovněž snížený sklon ke shlukování výlisků kyanidu kovu podle vynálezu, zejména výlisků kyanidu sodného, ve srovnání s výlisky vyrobenými z předtím intenzivně vysušeného kyanidu ve formě částec.

Následující příklady objasňují způsob podle vynálezu a také produkty, které se dají tímto způsobem získat.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Zhutňování vykrytalizovaného kyanidu sodného izolovaného pomocí rotačního filtru

Použil se vykrytalizovaný kyanid sodný, který se dá získat z běžného rotačního filtru, se zbytkovou vlhkostí 8 až 13 % hmotn. Obsah NaCN byl v rozmezí 86 až 91 %. Jako vedlejší složky se ve vykrytalizovaném NaCN nacházelo ještě:

0,2 až 0,7 % NaOH, 0,1 až 0,4 % Na_2CO_3 a 0 až 0,2 % formiátu. Teplota produktu krystalizace použitého pro zhutňování byla v rozmezí 20 až 70 °C.

Briketovací zařízení běžné konstrukce pro výrobu polštářkovitých výlisků o hmotnosti 15 g (popřípadě 7 g u zkušebního briketovacího zařízení) se pomocí šneku naplnilo filtračním koláčem kyanidu sodného. Získaly se brikety, které po době dotvrzování maximálně 30 minut měly pevnost 200 až 300 (síla, při které se polštářek rozbije). Vlhký vykrytalizovaný NaCN, který se zhutňuje při teplotě v rozmezí 50 až 70 °C, ukázal při následujícím ochlazení dotvrzování briket, které je způsobeno pravděpodobně následkem navázání části ještě se vyskytující vody jako krystalové vody dihydrátu. Složení briket (% hmotn.) bylo v následujícím rozmezí: 93 až 99 % NaCN; 0,2 až 0,7 % NaOH; 0,1 až 0,4 % Na_2CO_3 ; 0 až 0,2 % NaHCO_2 . Obsah vody byl v rozmezí 0,5 až 3 %.

Příklad 2

Briketování kyanidu draselného

Podobně jako v příkladu 1 se z vykrytalizovaného KCN získaného z běžného rotačního filtru (88 až 90 % KCN; 0,3 až 0,6 % KOH; 8 až 10 % vody) vyrobily brikety. Pevnost získaných briket byla nižší než pevnost briket NaCN, avšak pro skladování, přepravu a bezprašnou manipulaci byla zcela postačující. Zhutněný materiál měl průměrné složení: 97 až 99 % KCN, 0,2 až 0,6 % KOH a 0,2 až 2 % vody. Tabulka obsahuje údaje o látkách z některých příkladů.

Příklady 3.1 až 3.4

Zhutňování vykrytalizovaného NaCN izolovaného pomocí centrifugy

Z běžné centrifugy se získal vykrytalizovaný NaCN se zbytkovou vlhkostí 2 až 10 % hmotn. H₂O. Obsah NaCN v produktu krystalizace byl v rozmezí 90 až 96 %. Koncentrace vedlejších složek (NaOH, uhličitan a formiát) byly ve stejných rozmezích jako v příkladu 1. Teplota použitého produktu krystalizace byla v rozmezí 15 až 50 °C. Dotvrzování materiálu získaného po zhutňování probíhalo u produktu krystalizace z centrifugy stejně jako u NaCN izolovaného pomocí rotačního filtru. Získané brikety měly obsah NaCN 97 až 99 % a koncentraci vody 0,2 až 5 %. Zvýšení koncentrace formiátu a uhličitan se nedalo zjistit ani v tomto případě.

Příklad 4

Zhutňování vykrytalizovaného KCN izolovaného pomocí centrifugy vedlo ke srovnatelným výsledkům jako za použití materiálu získaného z rotačního filtru podle příkladu 2.

Tabulka

Příklad č.	Vsázkový krystalizát			Briketovací zařízení		Výliscky			
	NaCN (%)	Formiát (%)	H ₂ O (%)	Teplota kryst. (°C)	Lisovací tlak	NaCN (%)	Formiát (%)	H ₂ O (%)	Pevnost ³⁾
1.1	90,7	0,1	7,0	60	17 MPa ¹⁾	98,9	0,1	0,5	300
1.2	90,8	0,2	8,3	70	35 kN ²⁾	93,7	0,2	5,5	250
2.1	KCN			60	30 kN ²⁾	KCN			90
Centri-fuga	NaCN					NaCN			
3.1	93,4	0,2	5,5	50	35 kN ²⁾	94,8	0,2	4,4	200
3.2	95,0	0,1	3,0	55	40 kN ²⁾	99,0	0,1	0,2	180
Srovnávací příklad	99,5	0,1	0,1	200	17 MPa ¹⁾	99,5	0,1	0,1	1000

³⁾ Údaj v N, protože v důsledku geometrie polštářků briket je údaj na plochu problematický.

¹⁾ Při tomto pokusu se použilo provozní briketovací zařízení (flexibilní válce, hydraulika); přítlak v MPa; nedá se přepočítat na zkušební briketovací zařízení (rigidní válce, vytváření tlaku působením předběžně zhutňujících šneků, údaj v kN).

²⁾ Zkušební briketovací zařízení

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby výlisků anorganických kyanidů, zejména kyanidů alkalických kovů a kyanidů kovů alkalických zemin, zahrnující tvarování anorganického zrnitého kyanidu, získaného krystalizací, pomocí zařízení pro tvarování za lisování zrnitého kyanidu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vykrytalizovaný kyanid oddělený od matečného louhu během krystalizace pomocí zařízení pro oddělování pevné látky od kapaliny, s celkovým obsahem vody 2 až 15 % hmotn. bez přídavku pomocných látek pro tvarování přivádí do zařízení pro briketování nebo tabletování a pod tlakem se lisuje na výlisky s obsahem vody v rozmezí 0,1 až 6 % hmotn., přičemž obsah vody ve výliscích je vždy nižší než obsah vody v produktu krystalizace použitém pro jejich výrobu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že lisování v zařízení pro tvarování se provádí při teplotě v rozmezí 40 až 70 °C a výlisky se nedosuší.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tvarování se provádí pomocí briketovacího zařízení, jehož zhutňovací válce mají strukturu výlisků.

4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že do zařízení pro tvarování se přivádí vykrytalizovaný kyanid z rotačního filtru s obsahem vody 4 až 13 % hmotn. nebo z centrifugy s obsahem vody 2 až 10 % hmotn.

5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vykrystalizovaný kyanid sodný z rotačního filtru nebo centrifugy převádí na výlisky, přičemž tento produkt krystalizace se při teplotě nad teplotou skupenské přeměny dihydrátu kyanidu sodného ($T_u = 35,7 \text{ } ^\circ\text{C}$) lisuje a zároveň se alespoň částečně zbavuje vody.

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tvarování kyanidu sodného se provádí při teplotě nad $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ za tlaku, který umožňuje odstranění vody na obsah zbytkové vody ve výliscích (adhezivní vlhkost a hydráty) 0,5 až 5 % hmotn.

7. Brikety anorganických kyanidů, zejména kyanidů alkalických kovů a kyanidů kovů alkalických zemin a zejména brikety kyanidu sodného, získatelné způsobem podle jednoho z nároků 1 až 6.

8. Brikety podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují 0,1 až 1 % hmotn., zejména 0,2 až 0,7 % hmotn. hydroxidu kovu, který je základem kyanidu.