

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01C 3/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480009175.3

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100371247C

[22] 申请日 2004.3.31

[21] 申请号 200480009175.3

[30] 优先权

[32] 2003.4.1 [33] US [31] 10/404,321

[86] 国际申请 PCT/US2004/010042 2004.3.31

[87] 国际公布 WO2004/089826 英 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.8

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·M·罗杰斯 D·A·格林

[56] 参考文献

CN1032148A 1989.4.5

US4083935A 1978.4.11

US6183710B1 2001.2.6

CN1172071A 1998.2.4

US4847062A 1989.7.11

审查员 尹 力

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

氰化钠方法

[57] 摘要

本发明提供一种生产 NaCN 的方法。该方法包括使氰化氢和氢氧化钠接触以生产 NaCN 溶液，并结晶该 NaCN 溶液，其中该方法在一种酸或该酸的金属盐存在下进行，其中该酸的 $pK_a \leq 4.8$ ，从浆液中分离 NaCN 晶体并干燥。

1、 一种包括使 HCN 和含水 NaOH 接触以生产含 NaCN 的溶液并结晶所述 NaCN 以生产 NaCN 晶体浆液的方法，其中所述方法在乙醇酸或所述酸的金属盐的存在下进行，其中所述酸的 $pK_a < 4.8$ 。

2、 根据权利要求 1 的方法，其中所述方法在乙醇酸的存在下进行。

3、 根据权利要求 2 的方法，其中所述酸和所述氰化氢的摩尔比在 0.001: 1—1000: 1 的范围内。

4、 根据权利要求 1 的方法，其中所述方法在所述酸的所述金属盐的存在下进行，所述酸是乙醇酸。

5、 根据权利要求 4 的方法，其中所述金属盐是乙醇酸钠。

6、 根据权利要求 5 的方法，其中乙醇酸钠和氰化氢的摩尔比在 0.001: 1—1000: 1 的范围内。

7、 根据权利要求 1、2、3、4、5、或 6 的方法，其中所述 NaCN 晶体被从所述浆液中分离并干燥以生产干燥的 NaCN 晶体。

8、根据权利要求 7 的方法，进一步包括用水溶解该 NaCN 晶体以生产一种溶液，并使该溶液与矿石接触。

氰化钠方法

发明领域

本发明涉及氰化钠的结晶方法和氰化钠的生产方法。

发明背景

氰化钠 (NaCN) 有各种各样的用途。例如, 可用来电镀、处理金属表面、从矿石中提取和回收贵金属以及许多其他化学应用。在包含贵金属, 例如金或银的矿石的沥滤方面, 氰化钠的应用在该领域众所周知。

为生产氰化钠, 氰化氢 (HCN) 被氢氧化钠 (NaOH) 水溶液中和, 继之以生产氰化钠晶体浆液的蒸发结晶, 该晶体可与浆液分离并干燥。在从水溶液中结晶氰化钠期间, 一些液体留在晶体中从而生产出一种不需要的氰化钠。此外, 水溶液中可能包含某些杂质, 例如, 铁。杂质降低晶体的质量。另外, 在氰化钠方法中, 氰化氢可能经历聚合从而生产 HCN 聚合物, 其比如会沾污设备并使氰化钠质量降级。通常采用干压缩方法把氰化钠晶体压成坯块。

通常这些坯块装进设计成与空气隔绝的容器运送给消费者, 因为暴露在空气中时, 氰化钠非常容易吸湿并能吸收大量的水。如果暴露于空气, 坯块的结块会导致严重的海运和储藏问题。另外, 也存在增加排除空气费用的问题。通常, 多数消费者把 NaCN 坯块转化为水溶液, 有时在把坯块破碎成更小的颗粒之后, 生产出一种包含大约 20 到 25wt% NaCN 的溶液。为了避免与最后放出的有害氰化氢气体发生水解, 稀释水中会加入如氢氧化钠等碱把所得溶液的 PH 值提高到大约 12 或更高。

为了避免与无水产品的贮藏有关的困难和费用以及处理无水氰化钠坯块或将其破碎成更小颗粒时产生的可吸入粉尘导致的工业卫生危害, 一些消费者通过把氰化钠坯块溶解在运输容器中直接选择溶液贮藏, 通常是油罐汽车或铁路车, 或是贮藏油罐, 并把最终的溶液卸进贮藏油罐。虽然运送氰化钠溶液是一种替代方法, 然而会带来高运输成本和运输过程中一旦发生事故泄漏的高环境风险。

因此, 发明一种消除以上缺陷的氰化钠生产方法对本领域将是巨大

贡献。

发明概述

提供一种生产氰化钠的方法。本方法包括使氰化氢和氢氧化钠溶液接触以生产氰化钠溶液或浆液，并结晶氰化钠溶液或浆液。其中，本方法在一种酸或该酸的金属盐存在下进行，其中该酸的 $pK_a < 4.8$ 。

发明详述

本发明提供一种生产氰化钠的方法。该方法包括使 HCN 和氢氧化钠溶液接触以生产 NaCN 溶液或浆液，并结晶该 NaCN 溶液。该方法在一种酸或该酸的金属盐存在的条件下进行，其中该酸的 $pK_a < 4.8$ 。NaCN 晶体可被从浆液中分离并干燥。

该酸优选 $pK_a < 4.8$ ，更优选 $pK_a < 4.4$ ，最优选 < 4.2 。一般地， pK_a 的下限是大约 1.9。任何酸都可使用，优选的酸是有机酸，合适的酸的例子包括但不限于：乙醇酸 (glycolic acid)、乙酸、琥珀酸、乳酸、甲酸、甘油酸、柠檬酸、富马酸、柠康酸、马来酸、氨基磺酸、这些酸的酯和其中两种或更多种的混合。优选的酸是乙醇酸，因为容易获取。

上述酸的任何一种金属盐都可使用，只要这种金属盐可容易转化为该酸。该金属可以是，比如，碱金属或碱土金属。优选的金属盐是甘醇酸钠，因为容易获取。

只要能充分增加 NaCN 晶体，酸或金属盐的用量可以是任何量。一般地，酸对氰化氢的摩尔比为在大约 0.001: 1—大约 1000: 1 范围内。本发明的方法中，优选地，乙醇酸钠和氰化氢的摩尔比在 0.001: 1—1000: 1 的范围内。

在 HCN 合成期间，酸或其金属盐可结合 HCN 或 NaOH 溶液引入，本领域技术人员熟知该方法。在 HCN 和 NaOH 接触期间引入或在 NaCN 结晶期间引入。

该方法通常在下述条件下进行：温度一般在大约 25℃—大约 130℃ 范围内，优选大约 30℃—大约 100℃，在可适应该温度范围的压力下，达足以生产 NaCN 晶体的时间，一般大约 10 秒—大约 2 小时。

该方法还包括将 HCN 和包含一种碱和一种流变改性剂的氢氧化钠水溶液接触。如上所述，在酸或其金属盐存在时，生产出一种水溶液或浆液。继之冷却本溶液或浆液以生产氰化钠糊状组合物。氰化钠溶液或浆液的生产也可在上述温度下进行。

糊状物定义为固体颗粒在液相中的悬浮液，在大约 $1S^{-1}$ —大约 $10S^{-1}$

的剪切速率以及 25℃, 该悬浮液粘度一般是大约 1-大约 500Pa·S. 该剪切粘度或简称粘度是一种材料的剪切应力和剪切速率之间的比例常数, 是一个普通的测量值, 其可用于表征本发明糊状组合物的流动性。如 H. A. Barnes, J. F. Hutton 和 K. Walters 的 "An Intruduction to Rheology", Elsevier 1989、26-31 页, 中描述的, 可在采用平行板 (或片)、圆锥体和板、或同心圆筒几种不同探头构型的任何一种旋转仪器中测量粘度。以组合物的总重量计, 糊状组合物中的氰化钠至少占大约 45, 优选至少 55 和最优选 60 wt%, 并可在大约 45-大约 82, 更优选大约 55-大约 80, 和最优选 60-75wt% 的范围内。

即使冷却到无水 NaCN/NaCN·2H₂O 的转变温度下, 制备 NaCN 糊状组合物的方法通常不产生二水合氰化钠 (NaCN·2H₂O)。糊中的 NaCN 在有水存在下是无水氰化钠。太高浓度的二水合物是一种刚性固体, 将对该组合物的流变特性产生不利影响: NaCN·2H₂O 的生成会降低糊状组合物中自由水的量。由于无水 NaCN 具有立方结构而 NaCN·2H₂O 具有单斜结构, 因此, NaCN·2H₂O 的存在或缺少可通过 X-射线粉末衍射分析确定。

生产糊状组合物时, 氢氧化钠溶液优选也包含一种碱, 以该组合物的总重量计, 该碱在最后糊中的量为大约 2—约 20%。采用任何可使该组合物的 PH 值为大约 12 或更高的有机或无机碱, 优选金属氧化物、金属氢氧化物、金属氢硫化物、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐、水合金属氧化物或其两种或更多种的组合, 其中该金属是元素周期表 CAS 版本的第 IA 族金属、IIA 族金属或其组合, CRC 物理化学手册, 第 67 版, 1986-1987, CRC 出版社, Boca Raton, Florida。优选的碱的例子包括, 但不限于: 氧化钠、氢氧化钠、氧化钾、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化铍、氧化钙、氢氧化钙、氧化镁、氢氧化镁、氢硫化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、以及其两种或更多种的组合。由于容易获取并且廉价, 目前最优选采用氢氧化钠作为碱。采用氢氧化钠作为碱通过减少步骤和所需试剂的数目, 从而有利于氰化钠糊状组合物的制备。特别是当把 HCN 反应气体吸入氢氧化钠溶液制备氰化钠溶液时。HCN 反应气体是 HCN 生产方法的产物。HCN 反应气体可通过本领域公知的任何方法生产, 例如其中甲烷、氨和空气在催化剂存在下反应的 Andrussov 法, 其中烃和氨在衬有催化剂的陶瓷管中反应的 BMA 方法。

由于这些过程为本领域熟练技术人员公知，为简短起见此处省略其描述。

如果该组合物包含在此公开的流变改性剂，以该组合物的总重量计，碱在组合物中的存在范围是大约 2-大约 15，优选大约 3-大约 12，和最优选 3-7wt%。然而，如果该组合物不包括流变改性剂，该碱在该组合物中的优选存在范围是大约 7-约 20wt%。

该糊状组合物可包含任何量的水（通常的自来水、去离子水、蒸馏水、包含溶解碱的溶液或其中两种或多种的组合）。只要该量足以生产具有以下粘度的氰化钠组合物，如以上公开的方法定义和测量的，在剪切速率是大约 1S^{-1} -大约 10S^{-1} ，该粘度在 25°C 为大约 1-大约 500，优选大约 3-大约 200 Pa·S。一般地，存在于该组合物中的水至少是大约 15wt%。

任何在该组合物脱水过程中能防止氰化钠沉淀成“岩石状”固体的物质都可被用作流变改性剂。目前优选的流变改性剂是一种或更多种金属羧酸盐，其中金属是如上所述的第 IA 族金属、IIA 族金属，或其两种或更多种的组合。适合的流变改性剂例子包括，但不限于，甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、乳酸钠、柠檬酸钠、甲酸钾、乙酸钾、酒石酸钾和其两种或更多种的组合。

以该组合物的总重量计，流变改性剂以大约 0.01-大约 10，优选大约 0.3-大约 6%，和最优选 1-4 wt% 存在于组合物中。然而，如果存在于组合物中的碱是大约 7-大约 20 wt%，则存在于组合物中的流变改性剂可高达 1%，氰化钠可以大约 45%-大约 78 wt% 存在于组合物中。提高碱的浓度会降低所需流变改性剂的量。

糊状组合物可能含有可测量出的量的杂质，特别是碳酸钠(Na_2CO_3)，其通过二氧化碳（一般存在于 HCN 反应气体中）与氢氧化钠中和剂反应形成。最终产物中碳酸钠的量不应影响稳定浆液的形成产生不利影响，并通常少于 6wt%。

通过冷却，氰化钠糊状组合物包含以下成分、基本上由以下成分组成或由以下成分组成： NaCN 、碱、任选的流变改性剂和至少产生大约 15% 的水。假如使用稀氢氧化钠或氢氧化钠溶液，氰化钠浆液或溶液可能需要脱水或浓缩以生产所需糊状组合物。如果必要的话，可在包含氰化钠的含水介质被冷却之前或之后进行脱水过程。可采用任何本领

域技术人员公知的许多浓缩浆液的标准方法中的任何一种。例如蒸发、沉降和过滤。

根据本发明，以上公开的 NaCN 晶体或糊状组合物可与一种矿石接触，使得金属从矿石中沥滤出来。一般地，处理矿石可包括采用本领域技术人员公知的任何方法将氰化钠晶体或糊状组合物溶解于水形成水溶液。因为从矿石中沥滤金属为本领域技术人员公知，为简短起见此处省略其描述。提供以下实施例将进一步举例说明本发明，但并非不当地限制本发明的范围。

实施例

实施例 1

本实施例中使用来自氰化钠商业生产方法的典型组合物溶液的氰化钠。本生产方法公开于美国专利 4847062，在此处引用作为参考。

氰化钠结晶在为溶液和形成的晶体提供光学路径的小室中进行。本室与 Garside 和 Larson 所发明的类似。(J. Garside, A. Mersmann & J. Nyvlt (eds.) Measurement of Crystal Growth Rates, 1990, European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Crystallization, P. 83), 为简短起见，其公开内容在此引用作为参考。本室由在两块玻璃板之间所含的 15cm³ 溶液槽组成。上层板比较厚，形成绝缘屏障，下层板把结晶的溶液与从恒温浴中循环通过该设备的恒温水分离开。该水首先通过一个金属小线圈，该线圈把该设备填充的 Teflon[®] 体保持在所需温度。通过该浴控制循环水的温度，从而保持溶液中良好的温度控制。晶体在底板上方由几个小玻璃支架支撑的小玻璃“平台”上生长。平板上生长的晶体的温度是溶液的平均温度而不是下层板的温度，当采用加热/冷却系统改变室温时，底板温度可能高于或低于溶液温度。整个小室放在显微镜下便于观察和照相。

在本实施例中，晶体从溶液中形成，该溶液通过在 80℃ 用固体氰化钠饱和和来自于运行的市售氰化钠结晶器的“母液”而制备。母液是运行的结晶器中晶体从中形成的溶液。它包括水、氰化钠、和在市售结晶器运行过程中通常发现的一些杂质。通过以下方法溶液被饱和：取母液，加过量的 NaCN，其来自 Aldrich，使该悬浮液达到 80℃，同时搅拌。在该温度下保持溶液 50 分钟以上，同时轻轻搅拌，从而在溶

解的 NaCN 溶液和固体 NaCN 之间达到平衡。将该溶液装满预热槽，该溶液已用一个孔径大小为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的过滤器过滤。通过恒温浴制冷作用将该槽迅速冷却到所需结晶温度以上 5°C 。关掉制冷作用以后温度大约再降 5°C ；这就是引发成核作用和晶体开始生长的温度。取少量的氰化钠晶体作为“母”晶体，其附着在穿过玻璃平台的一根不锈钢棒上，引发晶体成核。大量非常小的颗粒从母晶体上脱落，沉积在生长平台上。然后这些非常小的颗粒被作为晶核。滑动母晶体引发槽中晶体的生长。

一旦晶体开始生长，为了评估晶体生长率，选择一个样点。几个分开较远的晶体作为观察范围。通过随时间摄取其静止和录像图像，估计其生长速率。现在当晶体在等温槽中生长时，由于过饱和偏离其初始值，晶体生长速率最终变慢。当等温室达到或接近初始过饱和状态时，采用晶体生长最初几分钟的图象。报告晶体生长速率为面速率，它是晶体生长宽度速率的一半。本方法提供一种有代表性的晶体生长速率的估测。 $2\text{--}3\ \mu\text{m}/\text{min}$ 的差别是不重要的，但是 $4\ \mu\text{m}/\text{min}$ 或更大的差别被认为是关键的。

通过观察和拍照槽中生长的更宽的晶体生长样品来判断晶体的形态。观察选定的晶体生长测量区域几分钟后，用显微镜扫描该室，同时用动态或静态照相术记录观察到的晶体。

开始三种独立的结晶。在两种中，不加入甘醇酸钠，氰化钠从工厂母液 (plant mother liquor) 中结晶。采用 50°C 和 60°C (分别过冷却 30°C 和 20°C) 两个结晶温度。

在第三种中，制备该溶液时加入甘醇酸钠 (最终 $2\text{wt}\%$)，本实验在大约 67°C 进行。

在缺少甘醇酸钠的情况下，通过结晶获得的氰化钠晶体发现具有典型立方形态。这些晶体一般比甘醇酸钠存在下结晶获得的晶体具有更多缺陷。这些缺陷是长方形的表面纹孔、一些拉长的晶体、附聚物的形成，同时检测到从晶体到晶体缺陷水平的变异。

没有加甘醇酸盐，过冷却 20°C ，平均晶体面生长速度估计是 $8\ \mu\text{m}/\text{min}$ ；加入 $2\text{wt}\%$ 的甘醇酸钠，过冷却 13°C ，平均晶体面生长速度也是 $8\ \mu\text{m}/\text{min}$ ；结果表明甘醇酸盐的存在并没阻滞晶体的生长速率。

实施例 2

本实施例显示铁存在下,加甘醇酸盐和不加甘醇酸盐情况下氯化钠晶体的生长。

除了以下描述加入铁外,实施与实施例1中描述的相同的过程。在80℃用氯化钠饱和该溶液。本实施例中,所有结晶开始温度是60℃。本实施例中,额外的铁以氯化铁的形式添加到工厂母液中。加入的铁的最终浓度是30ppm(ppm,基于铁)。溶液制备后,褐色小斑点沉降在容器底部,似乎是 FeCl_3 。因而母液用铁饱和,30ppm加入的铁超过了该母液的铁饱和浓度。

加入铁,不加甘醇酸钠,进行一次实验。铁浓度相同并加入2wt%的甘醇酸钠进行第二次实验。

两次实验的晶体生长速率都是 $6\mu\text{m}/\text{min}$ 。甘醇酸钠的存在并未减缓晶体生长。这些值比铁不存在的相似条件下报告的要低,加入的铁似乎减缓晶体的生长。然而,降低很可能不明显,这是因为生长速率的降低值是在生长速率测量的期望分析限度内。

以氯化铁形式向母液中加入另外30ppm铁,从该母液中生长的晶体与实施例1生产的晶体具有截然不同的质量。本实施例中,基本所有晶体的中部都会发现有大的缺陷。在一些情况中,这些缺陷已经生长成填充液体的夹杂物或晶体生长过程中它们在晶体中心存在的其他痕迹。在较大晶体中,同样似乎有明显的表面皱纹。

另一方面,从含甘醇酸钠的溶液中获得晶体明显地质量较好。大中心缺陷的深度和严重度大大下降。它们仍存在在几块晶体中,但它们的深度和缔合的夹杂物的数量却明显下降。或者是因为表面粗糙度确实增加,或者是表面粗糙度仅仅是由于大中心缺陷的减少而更加显著,表面粗糙度更明显。然而,晶体形态和附聚程度则没有变化。

实施例3

本实施例中,加入10ppm的氯化铁(铁基)和2%的甘醇酸钠,溶液制备后,如实施例2一样,小褐斑点留在烧瓶中,这很可能是未溶解的氯化铁。本发明人再次预料在母液中 FeCl_3 的饱和度决定铁的实际浓度。然而,本发明人预期各种情况下多余的铁的实际浓度少于10ppm,并且不管是加入10ppm或是30ppm,该值相同。

结果表明，晶体的质量与实施例 2 中加入甘醇酸盐获得的非常相近。测定的晶体生长速率是 $4\text{ }\mu\text{m/min}$ ，比实施例 2 中获得的稍低，但在预期的测量准确度内大致相同。