(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 002 101 T2** 2007.03.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 606 219 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 002 101.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/010042**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 758 731.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/089826**
(86) PCT-Anmeldetag: **31.03.2004**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **21.10.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.12.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.08.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.03.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C01C 3/10*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
404321 **01.04.2003** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
ROGERS, Marie, Janet, Beaumont, TX 77706, US;
GREEN, Albert, Daniel, Moylan, PA 19065, US

(54) Bezeichnung: **NATRIUM-CYANID-VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Kristallisieren von Natriumcyanid und auf ein Verfahren zum Herstellen von Natriumcyanid.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Für Natriumcyanid (NaCN) kennt man eine Vielfalt von Anwendungen. Zum Beispiel wird es verwendet bei dem Elektroplattieren, bei der Behandlung von Metalloberflächen, beim Extrahieren und beim Zurückgewinnen wertvoller Metalle aus deren Erzen und bei einer Anzahl anderer chemischer Anwendungen. Die Verwendung von NaCN beim Auslaugen von Erzen, welche wertvolle Metalle enthalten wie etwa Gold und Silber, ist nach dem Stand der Technik gut bekannt.

[0003] US 4083935 A offenbart ein Verfahren für die Herstellung von NaCN, welches den darin bestehenden Schritt enthält, HCN mit einer wässrigen Lösung von NaOH in Kontakt zu bringen. Dieses Verfahren wird in Gegenwart von Natriumformiat durchgeführt.

[0004] Um NaCN herzustellen, kann Wasserstoffcyanid (HCN) mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (NaOH) neutralisiert werden, gefolgt von einer Kristallisation durch Dampf, um eine Aufschlämmung von NaCN-Kristallen zu erzeugen, welche von der Aufschlämmung abgetrennt und getrocknet werden können. Während der Kristallisation von NaCN aus der wässrigen Lösung heraus kann etwas Flüssigkeit innerhalb der Kristalle eingeschlossen werden, wodurch ein unerwünschtes NaCN hergestellt wird. Die wässrige Lösung kann ebenfalls gewisse Verunreinigungen enthalten wie zum Beispiel Eisen. Die Verunreinigungen vermindern die Kristallqualität. Zusätzlich kann HCN während des NaCN-Verfahrens einer Polymerisation unterliegen, um ein HCN-Polymer zu ergeben, welches zum Beispiel die Ausrüstung beeinträchtigen und die NaCN-Qualität vermindern kann. Die NaCN-Kristalle werden gewöhnlich durch trockene Kompressionsverfahren zu Briketts geformt.

[0005] Die Briketts werden den Verbrauchern im Allgemeinen in Containern geliefert, welche derart ausgelegt sind, dass ein Aussetzen gegenüber der atmosphärischen Luft ausgeschlossen bleibt, denn NaCN ist sehr hygroskopisch und kann erhebliche Mengen an Wasser absorbieren, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Wenn dasselbe der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, dann können daraus aufgrund des Zusammenbackens ernsthafte Schwierigkeiten beim Transport und beim Lagern entstehen. Auch sind die zusätzlichen Kosten zu bedenken, welche für das Ausschließen von atmosphärischer Luft anfallen. Die Mehrheit der Verbraucher verwandelt die NaCN-Briketts im Allgemeinen in eine wässrige Lösung, manchmal nach dem Brechen der Briketts in kleinere Teilchen, um eine Lösung herzustellen, welche etwa 20 bis 25 Gewichtsprozent NaCN enthält. Um eine Hydrolyse mit der sich daraus ergebenden Entwicklung der gefährlichen Wasserstoffcyaniddämpfe zu vermeiden, wird ein Alkali wie etwa NaOH zu dem Verdünnungswasser hinzu gegeben, was ein Heraufsetzen des pH-Wertes der sich daraus ergebenden Lösung auf etwa 12 oder höher zur Folge hat.

[0006] Um Schwierigkeiten und Kosten zu vermeiden, welche mit der Lagerung des wasserfreien Produktes sowie mit den industriellen Hygieneunfällen verbunden sind, welche auf die Erzeugung von Staub zurückzuführen sind, welcher eingeatmet werden kann, wenn man die wasserfreien NaCN-Briketts handhabt oder wenn man die Briketts in kleinere Teilchen zerbricht, haben einige Verbraucher auf eine direkte Lagerung von Lösungen umgestellt, entweder durch ein Auflösen der Briketts in dem Zuliefercontainer, gewöhnlich ein Tank für einen Lastwagen oder für ein Eisenbahnwaggon, oder in dem Lagertank und ein Entladen der resultierenden Lösung hinein in Lagertanks. Obwohl die Lieferung einer NaCN-Lösung eine Alternative darstellt, bringt sie doch hohe Transportkosten und ein hohes Umweltrisiko infolge von Verschmutzungen in dem Fall eines Unfalls während des Transportes mit sich.

[0007] Dementsprechend würde das Entwickeln eines Verfahrens zum Herstellen von NaCN, welches die oben offenbarten Unzulänglichkeiten aufhebt, einen großen Beitrag zum Stand der Technik leisten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Es wird ein Verfahren zum Herstellen von NaCN geliefert, welches den dahingehenden Schritt umfasst, HCN mit einer NaOH-Lösung in Kontakt zu bringen, um eine NaCN-Lösung oder eine NaCN-Aufschlämmung zu produzieren und ein Kristallisieren der NaCN-Lösung oder der NaCN-Aufschlämmung zu bewirken, wobei das Verfahren in der Anwesenheit einer Säure oder eines Metallsalzes der Säure durchgeführt wird, in welcher die Säure einen Wert von pKa ≤ 4,8 aufweist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren, welches dazu verwendet werden kann, NaCN herzustellen. Das Verfahren umfasst die Schritte, HCN mit einer NaOH-Lösung in Kontakt zu bringen, um eine NaCN-Lösung oder eine Aufschlämmung zu produzieren, sowie ein Kristallisieren der NaCN-Lösung zu

bewirken. Das Verfahren wird in Anwesenheit von Glykolsäure oder von einem Metallsalz der Glykolsäure durchgeführt. Die NaCN-Kristalle können von der Aufschlämmung getrennt und getrocknet werden.

[0010] Irgendein Metallsalz der Säure, welches oben offenbart worden ist, kann ebenfalls so lange verwendet werden, wie das Metallsalz leicht in die Säure umgewandelt werden kann. Das Metall kann zum Beispiel ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall sein. Das bevorzugte Metallsalz ist Natriumglykolat, denn es ist leicht verfügbar.

[0011] Die Menge der Säure oder des Metallsalzes kann irgendeine Menge sein, so lange wie die Menge den NaCN-Kristall wesentlich verbessern kann. Im Allgemeinen liegt das molare Verhältnis der Säure zu dem Wasserstoffcyanid in dem Bereich von etwa 0,001:1 bis etwa 1000:1.

[0012] Die Glykolsäure oder ein Metallsalz derselben kann während der Synthese von HCN eingeführt werden, ein Verfahren welches einem Experten auf diesem Gebiet gut bekannt ist, dies in Kombination mit HCN oder mit NaOH-Lösung, welche eingeführt werden, während HCN und NaOH miteinender in Kontakt gebracht werden, oder während der Kristallisation von NaCN eingeführt werden.

[0013] Das Verfahren kann allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 25 °C bis etwa 130 °C ausgeführt werden, vorzugsweise bei etwa 30 °C bis etwa 100 °C, unter einem Druck, welcher an den Temperaturbereich angepasst ist, und während einer Zeitdauer, welche ausreichend ist, um NaCN-Kristalle herzustellen, im Allgemeinen etwa 10 Sekunden bis etwa 2 Stunden.

[0014] Das Verfahren kann auch den darin bestehenden Schritt umfassen, HCN mit einer wässrigen NaOH-Lösung in Kontakt zu bringen, welche eine Base und ein rheologisches Veränderungsmittel enthält, dies in Anwesenheit von Glykolsäure oder von einem Metallsalz der Säure, so wie dies oben offenbart worden ist, um eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung zu produzieren, gefolgt von einem Abkühlen der Lösung oder der Aufschlämmung, um eine NaCN-Pastenzusammensetzung zu liefern. Die Herstellung einer NaCN-Lösung oder Aufschlämmung kann auch bei der oben offenbarten Temperatur ausgeführt werden.

[0015] Eine Paste ist definiert als eine Suspension fester Partikel in einer flüssigen Phase. Sie kann eine Viskosität der Suspension von im Allgemeinen etwa 1 bis etwa 500 Pas bei 25 °C in dem Bereich einer Schergeschwindigkeit von etwa 1 s^{-1} bis etwa 10 s^{-1} aufweisen. Die Scherviskosität oder einfach die Viskosität ist die Proportionalitätskonstante zwischen der Scherbeanspruchung und der Schergeschwindigkeit für ein Material, und es handelt sich um eine gewöhnliche Messung, welche verwendet werden kann, um die Fluidität der Pastenzusammensetzungen dieser Erfindung zu kennzeichnen. Wie in "An Introduction to Rheology" von H.A. Barnes, J.F. Hutton und K. Walters, Elsevier, 1989, S. 26–31, beschrieben, kann die Viskosität in irgendeinem von mehreren Typen von Drehinstrumenten gemessen werden, welche verschiedene Sondenkonfigurationen einsetzen: Parallele Platten (oder Scheiben), ein Konus und eine Platte oder konzentrischer Zylinder. Natriumcyanid kann in der Pastenzusammensetzung mindestens etwa 45, vorzugsweise mindestens 55 und am stärksten bevorzugt 60 Gewichtsprozent ausmachen und es kann in dem Bereich von etwa 45 bis etwa 82, stärker bevorzugt von etwa 55 bis etwa 80 und am stärksten bevorzugt in dem Bereich von 60 bis 75 Gewichtsprozent vorhanden sein, bezogen auf das gesamte Gewicht der Zusammensetzung.

[0016] Das Verfahren zum Herstellen einer NaCN-Pastenzusammensetzung ist typischerweise frei von Natriumcyaniddihydrat ($NaCN\text{-}2H_2O$), sogar dann, wenn unter die wasserfreie NaCN/$NaCN\text{-}2H_2O$ Übergangstemperatur abgekühlt wird. Das NaCN in der Paste ist wasserfreies NaCN in Gegenwart von Wasser. Eine zu hohe Konzentration des Dihydrats, welches ein fester Feststoff ist, würde die rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzung beeinträchtigen. Eine Bildung von $NaCN\text{-}2H_2O$ würde die Menge des freien Wassers in der Pastenzusammensetzung vermindern. Das Vorhandensein oder das Nicht-Vorhandensein von $NaCN\text{-}2H_2O$ kann durch Beugungsanalyse am Pulver mittels Röntgenstrahlung bestätigt werden, da wasserfreies NaCN eine kubische Struktur aufweist und $NaCN\text{-}2H_2O$ eine monoklinische Struktur aufweist.

[0017] Wenn man eine Pastenzusammensetzung herstellt, dann enthält die NaOH-Lösung vorzugsweise auch eine Base in solch einer Menge, dass die Base in der endgültigen Paste in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 20 Gewichtsprozent vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Irgendeine organische oder anorganische Base, welche einen pH-Wert für die Zusammensetzung von etwa 12 oder höher liefern kann, kann verwendet werden, vorzugsweise ein Metalloxid, Metallhydroxid, Metallhydrosulfid, Metallcarbonat, Metallbicarbonat, hydriertes Metalloxid oder Kombinationen von zwei oder mehreren derselben, bei denen das Metall ein Gruppe IA Metall, Gruppe IIA Metall ist oder Kombinationen derselben aus der CAS Version des Periodensystems der Elemente, CRC Handbook of Physics and Chemistry, 67th Ausgabe, 1986–1987, CRC Press, Boca Raton, Florida. Beispiele der bevorzugten Basen sind, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Natriumoxid, Natriumhydroxid, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Cäsiumhydroxid, Berylliumhydroxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magne-

siumoxid, Magnesiumhydroxid, Natriumhydrosulfid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Kombinationen von zwei oder mehreren derselben. Die gegenwärtig am stärksten bevorzugte Base ist Natriumhydroxid, denn es ist leicht erhältlich und preiswert. Ein Verwenden von NaOH als Base ermöglicht die Herstellung der NaCN-Pastenzusammensetzung besonders dann, wenn die NaCN-Lösung hergestellt wird, indem man HCN-Reaktorgas in eine Lösung von NaOH hinein absorbiert, indem man die Anzahl der Schritte und die Anzahl der benötigten Reagenzien vermindert. Unter HCN-Reaktorgas ist das Produkt aus einem Verfahren gemeint, welches dazu dient HCN herzustellen. HCN-Reaktorgas kann durch irgendein nach dem Stand der Technik bekanntes Verfahren hergestellt werden, wie zum Beispiel durch das Andrussow-Verfahren, in welchem Methan, Ammoniak und Luft in Gegenwart eines Katalysators reagieren, und das BMA-Verfahren, in welchem ein Kohlenwasserstoff und Ammoniak in Keramikrohren reagieren, welche mit einem Katalysator ausgekleidet sind. Weil solche Verfahren einem Experten auf diesem Gebiet gut bekannt sind, wird deren Beschreibung hierin im Hinblick auf die Kürze des Textes unterlassen.

[0018] Wenn die Zusammensetzung ein hierin offenbartes rheologisches Veränderungsmittel enthält, dann kann eine Base in der Zusammensetzung in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 15, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 12 und am stärksten bevorzugt in dem Bereich von 3 bis 7 Gewichtsprozent vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wenn die Zusammensetzung jedoch kein rheologisches Veränderungsmittel enthält, dann ist die Base in der Zusammensetzung vorzugsweise in dem Bereich von etwa 7 bis etwa 20 Gewichtsprozent vorhanden.

[0019] Die Pastenzusammensetzung kann Wasser (reguläres Leitungswasser, deionisiertes Wasser, destilliertes Wasser, eine Lösung, welche eine aufgelöste Base enthält, oder Kombinationen von zwei oder mehreren derselben) irgendeiner Quantität enthalten, so lange wie die Menge ausreichend ist, um die Herstellung einer NaCN-Zusammensetzung mit einer Viskosität, wie sie durch das oben offenbarte Verfahren definiert und gemessen wird, von etwa 1 bis etwa 500 Pas zu bewirken, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 200 Pas bei 25 °C in dem Bereich der Schergeschwindigkeit von etwa 1 s^{-1} bis etwa 10 s^{-1}. Im Allgemeinen ist Wasser in der Zusammensetzung mit mindestens etwa 15 Gewichtsprozent vorhanden.

[0020] Irgendein Material, welches verhindern kann, dass sich das Natriumcyanid als einen "steinähnlichen " Feststoff während der Entwässerung der Zusammensetzung absetzt, kann als rheologisches Veränderungsmittel verwendet werden. Das gegenwärtig bevorzugte rheologische Veränderungsmittel besteht aus einem oder aus mehreren Metallcarboxylaten, in denen das Metall ein Gruppe IA Metall, Gruppe IIA Metall ist, so wie oben definiert, oder Kombinationen von zwei oder mehreren derselben. Beispiele geeigneter rheologischer Veränderungsmittel sind, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumlactat, Natriumcitrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumtartarat und Kombinationen von zwei oder mehreren derselben.

[0021] Das rheologische Veränderungsmittel kann in der Zusammensetzung in dem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10, vorzugsweise von 0,3 bis etwa 6 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt in dem Bereich von 1 bis 4 Gewichtsprozent vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wenn die Base jedoch in der Zusammensetzung in dem Bereich von etwa 7 bis etwa 20 Gewichtsprozent vorhanden ist, dann kann das rheologische Veränderungsmittel in der Zusammensetzung bis zu 1 Gewichtsprozent vorhanden sein, und Natriumcyanid kann in der Zusammensetzung in dem Bereich von etwa 45 bis etwa 78 Gewichtsprozent vorhanden sein. Ein Erhöhen der Basenkonzentration vermindert die erforderliche Menge an dem rheologischen Veränderungsmittel.

[0022] Eine Pastenzusammensetzung kann messbare Mengen an Verunreinigungen enthalten, insbesondere an Natriumcarbonat (Na_2CO_3), welches durch die Reaktion von Kohlenstoffdioxid (typischerweise in dem HCN-Reaktorgas vorhanden) mit einem NaOH-Neutralisationsmittel gebildet wird.

[0023] Die Höhe von Na_2CO_3 in dem Endprodukt sollte nicht nachteilig auf die Bildung einer stabilen Paste sein und sie liegt typischerweise bei weniger als 6 Gewichtsprozent.

[0024] Beim Abkühlen wird eine NaCN-Pastenzusammensetzung erzeugt, welche enthält bzw. welche im Wesentlichen besteht aus den folgenden Komponenten: aus NaCN, aus einer Base, aus einem wahlweisen rheologischen Veränderungsmittel und aus mindestens etwa 15 % Wasser. Wenn verdünntes NaOH oder eine verdünnte NaOH-Lösung verwendet wird, dann kann eine Aufschlämmung oder eine Lösung von NaCN ein Entwässern oder ein Konzentrieren erfordern, um die gewünschten Pastenzusammensetzungen herzustellen. Wenn es notwendig ist, dann kann das Entwässern ausgeführt werden entweder bevor oder nachdem das wässrige Medium, welches NaCN enthält, abgekühlt wird. Irgendein Verfahren aus einer Anzahl von Standardverfahren zum Konzentrieren von Aufschlämmungen, welche den Experten auf diesem Gebiet bekannt sind, kann verwendet werden wie zum Beispiel Verdampfen, Sedimentieren und Filtrieren.

[0025] Gemäß der Erfindung können der NaCN-Kristall oder die Pastenzusammensetzung, so wie oben offenbart worden sind, mit einem Erz in Kontakt gebracht werden, was die Metalle dazu veranlasst, aus den Erzen ausgelaugt zu werden. Im Allgemeinen kann das Behandeln von Erzen ein Auflösen des NaCN-Kristalls oder der Pastenzusammensetzung im Wasser mit einbeziehen, um eine wässrige Lösung durch irgendein Verfahren zu erzeugen, welches einem Experten auf diesem Gebiet bekannt ist. Weil das Auslaugen von Metallen aus Erzen einem Experten auf diesem Gebiet gut bekannt ist, wird dessen Beschreibung hierin der Kürze wegen unterlassen. Die folgenden Beispiele werden geliefert, um die Erfindung weiter zu illustrieren, aber sie dienen nicht dazu, um den Umfang der Erfindung unangemessen zu begrenzen.

BEISPIELE

BEISPIEL 1

[0026] Für dieses Beispiel wird Natriumcyanid aus Lösungen einer Zusammensetzung verwendet, welche typisch für eine kommerzielle Herstellung von Natriumcyanid sind. Die Herstellung wird offenbart in dem US Patent mit der Nummer 4847062.

[0027] Eine Kristallisation von NaCN wird in einer kleinen Zelle ausgeführt, welche einen optischen Zugang gewährt zu der Lösung und zu den Kristallen, die sich bilden. Die Zelle ist ähnlich derjenigen, welche von Garside und Larson (J. Garside, A. Mersmann & J. Nyvlt (Herausgeber) Measurement of Crystal Growth Rates, 1990, European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Crystallization, Seite 83) entwickelt worden ist. Die Zelle besteht aus einer 15 cm^3 großen Lösungskammer, welche zwischen zwei Glasplatten enthalten ist. Die obere Platte ist dicker, wobei sie eine isolierende Barriere bildet. Die untere Platte trennt die Kristallisationslösung von dem von einem Wärmeregler geregelten Wasser, welches aus einem Bad mit konstanter Temperatur durch die Vorrichtung zirkuliert. Das Wasser wandert zuerst durch eine kleine Metallspule, welche den mit Teflon® gefüllten Körper der Vorrichtung auf der gewünschten Temperatur hält. Indem man die Temperatur des zirkulierenden Wassers mit Hilfe des Bades steuert, wird eine gute Temperatursteuerung der Lösung aufrechterhalten. Kristalle wachsen auf einer kleinen "Plattform" aus Glas, welche sich gerade eben oberhalb der Bodenplatte befindet und auf mehreren kleinen Glasbeinen ruht. Die Kristalle, welche auf der Platte wachsen, weisen dann die durchschnittliche Lösungstemperatur auf und nicht die Temperatur der unteren Platte, welche größer oder kleiner sein kann als die Lösungstemperatur, wenn das Erwärmungs-/Abkühlungssystem verwendet wird, um die Zelltemperatur zu verändern. Die gesamte Zelle wird auf einer Platte eines Mikroskops im Hinblick auf eine visuelle Beobachtung und ein Photographieren angeordnet.

[0028] In diesem Beispiel werden Kristalle aus einer Lösung gebildet, welche hergestellt worden ist durch ein Sättigen einer "Mutterlauge" von einem sich im Arbeitszustand befindlichen, kommerziellen Natriumcyanidkristallisator mit festem Natriumcyanid bei 80 °C. Die Mutterlauge ist die Lösung, aus welcher sich die Kristalle in einen arbeitenden Kristallisator bilden. Sie umfasst Wasser, Natriumcyanid und einen Bereich von Verunreinigungen, welche typisch sind für diejenigen, die man während des kommerziellen Arbeitsbetriebs eines Kristallisators findet. Die Lösung wird gesättigt, indem man die Mutterlauge nimmt, einen Überschuss an NaCN hinzu gibt, welches man von Aldrich erhalten hat, und dann die Suspension auf 80 °C bringt, während man dabei umrührt. Die Lösung wird unter einem mäßigen Umrühren bei dieser Temperatur während einer Zeitdauer von mehr als 50 Minuten gehalten, um ein Gleichgewicht zwischen der Lösung des aufgelösten NaCN und des festen NaCN zu erreichen. Die vorerwärmte Zelle wird mit dieser Lösung gefüllt, welche durch einen Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert wird. Die Zelle wird dann schnell bis auf 5 °C oberhalb der gewünschten Kristallisationstemperatur abgekühlt, indem man die Kühlung durch das Bad mit der konstanten Temperatur verwendet. Die Temperatur nimmt um annähernd weitere 5 °C ab, nachdem die Kühlung abgeschaltet worden ist; es ist bei dieser Temperatur, wo die Keimbildung für die Kristallisation eingeleitet wird und wo das Kristallwachstum beginnt. Die Keimbildung für die Kristallisation wird eingeleitet durch ein Ziehen einer kleinen Masse von Natriumcyanidkristallen, von "Eltern"-Kristallen, welche an einem rostfreien Stahlstab quer über die Glasplattform hinweg befestigt sind. Eine große Anzahl von sehr kleinen Partikeln löst sich von den Elternkristallen ab und lagert sich auf der Wachstumsplattform ab. Diese sehr kleinen Partikel dienen dann als Kristallkerne. Ein Gleiten und Schieben der Elternkristalle leitet das Kristallwachstum in der Zelle ein.

[0029] Wenn das Kristallwachstum erst einmal begonnen hat, dann wird eine Stelle ausgewählt, um ein Abschätzen der Geschwindigkeit des Kristallwachstums zu vollziehen. Ein Sichtfeld mit mehreren gut getrennten Kristallen wird gewählt. Deren Wachstumsgeschwindigkeit wird geschätzt, indem man bewegungslose Bilder und Videobildaufzeichnungen von ihnen als eine Funktion der Zeit aufnimmt. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums verlangsamt sich eventuell, weil die Übersättigung bzw. die Unterkühlung sich von ihrem Anfangswert ausgehend in dem Maße erschöpft, wie die Kristalle in der jetzt isothermen Zelle wachsen. Die Bilder des Kristallwachstums werden nur für die ersten paar Minuten des Wachstums verwendet, wenn die Zelle sich bei oder in der Nähe der anfänglichen Übersättigung befindet.

Wachstumsgeschwindigkeiten werden als Flächengeschwindigkeiten wiedergegeben, welche 1/2 so groß sind wie die Geschwindigkeit, mit welcher die Breite des Kristalls wächst. Dieses Verfahren gibt eine Abschätzung der repräsentativen Geschwindigkeiten des Kristallwachstums. Unterschiede von 2–3 µm/min sind nicht bedeutend, aber Unterschiede von 4 µm/min oder mehr werden als wesentlich betrachtet.

[0030] Ein Urteil über die Kristallmorphologie wird erzielt, indem man eine breitere Probe der in der Zelle gewachsenen Kristalle beobachtet und photographiert. Nachdem ein paar Minuten mit der Beobachtung der gewählten Messfläche des Kristallwachstums verbracht worden sind, wird die Zelle mit einem Mikroskop gescannt (abgetastet) und die beobachteten Kristalle werden sowohl mit der Videophotographie als auch mittels der Photographie bewegungsloser Bilder aufgezeichnet.

[0031] Drei getrennte Kristallisationen werden durchgeführt. In zwei davon wird Natriumcyanid von einer Fabrikmutterlauge kristallisiert ohne eine Zugabe von Natriumglykolat. Zwei Kristallisationstemperaturen werden verwendet: 50 °C und 60 °C (ein Unterkühlen von 30 bzw. von 20 °C).

[0032] Bei der dritten Kristallisation wird während ihrer Zubereitung Natriumglykolat zu der Lösung hinzu gegeben (schlussendlich 2 Gewichtsprozent). Dieses Experiment wird bei etwa 67 °C durchgeführt.

[0033] Die typische kubische Morphologie von NaCN hat man für diejenigen Kristalle festgestellt, welche man durch die Kristallisation in Abwesenheit von Natriumglykolat erhalten hat. Diese Kristalle entwickeln allgemein mehr Fehler als solche, welche man aus der Kristallisation in Anwesenheit von Glykolat erhalten hat. Diese Fehler bestehen aus rechtwinkligen Oberflächenaushöhlungen. Einige ausgedehnte Kristalle, die Bildung von Agglomeraten und die Variation in dem Grad der Fehler von Kristall zu Kristall werden ebenso erfasst.

[0034] Die durchschnittlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallfläche, die man für Kristalle schätzt, welche ohne Zugabe von Glykolat und bei 20 °C Unterkühlung gewachsen sind, liegen bei 8 µm/min, und die Geschwindigkeiten für Kristalle mit einer Zugabe von 2 Gewichtsprozent Natriumglykolat und bei 13 °C Unterkühlung liegen bei 8 µm/min. Die Ergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein von Glykolat die Geschwindigkeit des Kristallwachstums nicht verzögert.

BEISPIEL 2

[0035] Dieses Beispiel zeigt NaCN-Kristalle, welche in Gegenwart von Eisen mit und ohne Glykolat gewachsen sind.

[0036] Mit der Ausnahme der Zugabe von Eisen, so wie unten beschrieben, wird demselben Verfahren gefolgt, wie es in dem Beispiel 1 beschrieben worden ist. Die Lösung wird mit NaCN bei 80 °C gesättigt. In diesem Fall wird die Kristallisation bei 60 °C eingeleitet. In diesem Beispiel wird zusätzliches Eisen zu der Fabrikmutterlauge in der Form von Eisenchlorid $FeCl_3$ hinzu gegeben. Die abschließende Konzentration des hinzu gegebenen Eisens beträgt 30 ppm (parts per million, bezogen auf Fe). Nach der Lösungszubereitung setzen sich kleine braune Flecken auf dem Boden des Containers ab, was $FeCl_3$ zu sein scheint. Daher ist die Mutterlauge mit Eisen gesättigt und es gibt noch 30 ppm zusätzliches Eisen über der Sättigungskonzentration von Eisen in der Mutterlauge.

[0037] Ein Experiment wird mit Eisen und ohne Natriumglykolat durchgeführt und ein anderes Experiment wird mit derselben Eisenkonzentration und mit einer Zugabe von 2 Gewichtsprozent Natriumglykolat durchgeführt.

[0038] Die Geschwindigkeiten des Kristallwachstums beider Experimente beträgt 6 µm/min. Das Vorhandensein von Natriumglykolat schwächt das Kristallwachstum nicht ab. Diese Werte liegen niedriger als jene, über die berichtet worden ist für ähnliche Bedingungen in Abwesenheit von Eisen. Zusätzliches Eisen scheint das Kristallwachstum zu vermindern. Diese Verminderung ist jedoch vermutlich nicht wesentlich, weil die Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit an der erwarteten Auflösungsgrenze der Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit liegt.

[0039] Kristalle, welche aus einer Mutterlauge mit 30 ppm zusätzlichem Eisen, das als $FeCl_3$ hinzu gegeben worden ist, gewachsen sind, weisen eine eindeutig verschiedene Kristallqualität gegenüber denjenigen Kristallen auf, die in dem Beispiel 1 erzeugt worden sind. Große Fehler, welche in der Mitte einer jeden Kristallseite zentriert sind, findet man im Wesentlichen bei allen Kristallen in diesem Beispiel. In einigen Fällen sind diese Fehler darüber hinaus gewachsen, um mit Flüssigkeit gefüllte Einschließungen zu bilden oder andere Spuren ihres Vorhandenseins während des Kristallwachstums in dem Mittelpunkt der Kristalle zu hinterlassen. Es erscheinen auch deutliche Oberflächenrillen auf den größeren Kristallen.

[0040] Andererseits weisen die Kristalle, welche man aus der Natriumglykolat enthaltenden Lösung erhält, eine deutlich bessere Qualität auf. Die Tiefe und Schwere der großen, zentralen Fehler wird beträchtlich vermindert. Sie sind noch in einigen Kristallen vorhanden, aber ihre Tiefe ist deutlich vermindert, so wie es auch die Anzahl der damit verbundenen

Einschließungen ist. Die Oberflächenrauheit ist offensichtlicher, entweder wegen eines tatsächlichen Anstieges in der Oberflächenrauheit oder weil diese Oberflächenrauheit lediglich besser wahrgenommen werden kann, wenn die großen, zentralen Fehler abnehmen. Andererseits bleiben die Kristallbeschaffenheit und der Grad der Agglomeration unverändert.

BEISPIEL 3

[0041] In diesem Beispiel werden 10 ppm $FeCl_3$ (Eisenbasis) zusammen mit 2 % Natriumglykolat hinzu gegeben. Wie in dem Beispiel 2 bleiben nach der Zubereitung der Lösung kleine braune Flecken in dem Glaskolben zurück. Es ist wahrscheinlich, dass dies nicht aufgelöstes $FeCl_3$ ist. Wir erwarten wieder, dass die tatsächliche Konzentration des Eisens bestimmt wird durch die $FeCl_3$-Sättigung in der Mutterlauge. Daher erwarten wir, dass die tatsächliche Konzentration des hinzu gegebenen Eisens in einem jeden Fall kleiner als 10 ppm ist und derselbe Wert wird hinzu gegeben ohne Rücksicht darauf, ob 10 oder 30 ppm vorliegen.

[0042] Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallqualität sehr ähnlich zu derjenigen ist, die man aus dem Beispiel 2 für die Kristalle mit Natriumglykolat erhalten hat. Die gemessene Geschwindigkeit des Kristallwachstums beträgt 4 µm/min, etwas niedriger als der in dem Beispiel 2 gefundene Geschwindigkeitswert, aber annähernd derselbe Wert innerhalb der erwarteten Messgenauigkeit.

Patentansprüche

1. Verfahren, welches die Schritte umfasst, HCN mit wässriger NaOH in Kontakt zu bringen, um eine Lösung zu produzieren, welche NaCN enthält, und dieses NaCN zu kristallisieren, um eine Aufschlämmung von NaCN Kristallen zu erzeugen, wobei dieses Verfahren in Anwesenheit von Glykolsäure oder eines Metallsalzes dieser Säure durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das Verfahren in Anwesenheit von Glykolsäure durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem das molare Verhältnis der Säure zu dem Wasserstoffcyanid in dem Bereich von etwa 0,001:1 bis etwa 1000:1 liegt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das Verfahren durchgeführt wird in Anwesenheit des Metallsalzes der Säure, welche Glykolsäure ist, oder aus Kombinationen von zwei oder mehreren derselben; und das Metallsalz der Säure vorzugsweise Natriumglykolat ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei welchem das molare Verhältnis des Natriumglykolats zu dem Wasserstoffcyanid in dem Bereich von etwa 0,001:1 bis etwa 1000:1 liegt.

6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, bei welchem der NaCN Kristall von der Aufschlämmung getrennt und getrocknet wird, um einen trockenen NaCN Kristall herzustellen.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, welches weiterhin ein Auflösen des NaCN Kristalls mit Wasser umfasst, um eine Lösung herzustellen, und In-Kontakt-Bringen eines Erzes mit der Lösung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen