



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 201 895** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 01 C 3/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

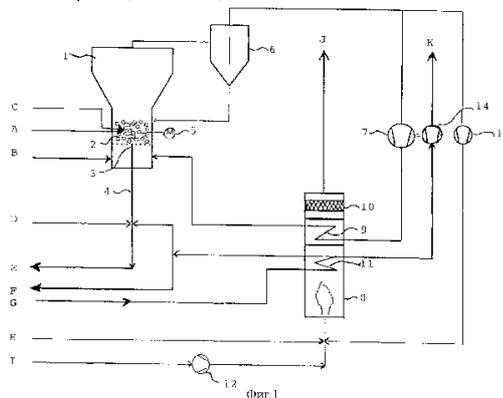
(21), (22) Заявка: 98101812/12, 04.02.1998  
(24) Дата начала действия патента: 04.02.1998  
(30) Приоритет: 05.02.1997 DE 19704180.9  
(43) Дата публикации заявки: 10.01.2000  
(46) Дата публикации: 10.04.2003  
(56) Ссылки: DE 3832883 A1, 29.03.1990. EP 0600282 A2, 08.06.1994. GB 320733 A, 24.10.1929. SU 39089 A, 31.10.1934. US 1909042 A, 16.05.1993. DE 4240318 A1, 09.06.1994. EP 0197216 A2, 15.10.1986. EP 0309126 A1, 29.03.1989.  
(98) Адрес для переписки:  
101000, Москва, Малый Златоустинский пер., 10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А. Веселицкой, рег.№ 0011

(71) Заявитель:  
ДЕГУССА АГ (DE)  
(72) Изобретатель: ШЮТТЕ Рюдигер (DE), АЛЬТ Ханс Кристиан (DE), БЕККЕР-БАЛЬФАНЦ Катрин (DE), ЗАУЭР Манфред (DE), ХИППЕЛЬ Лукас фон (DE), ФОЕР Оливер (DE), ЛОРЕШ Йюрген (DE)  
(73) Патентообладатель:  
ДЕГУССА АГ (DE)  
(74) Патентный поверенный:  
Веселицкая Ирина Александровна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦИАНИДА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА И ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ ГРАНУЛЯТЫ ЦИАНИДА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

(57) В заявке описан способ непосредственного получения гранулированного цианида щелочного металла из содержащего HCN газа и водного раствора или суспензии гидроксида щелочного или щелочно-земельного металла. Взаимодействие осуществляют в реакторе для распылительной грануляции в псевдооживленном слое, причем раствор распыляют на зародыши получаемого цианида и одновременно в реактор подают содержащий цианистый водород газ и испаряют воду с помощью оживающего газа. В качестве оживающего газа предпочтителен водяной пар. Реакционные газы из ВМА- и Andrussov-процесса могут быть подвергнуты резкому охлаждению водой, а газовая смесь может быть использована в качестве оживающего газа. При применении HCN-содержащего газа, свободного от CO<sub>2</sub>, могут быть получены грануляты цианидов щелочных металлов с превосходным сочетанием свойств, в том числе с

суммарным содержанием карбоната щелочного металла и формиата щелочного металла менее 0,4 мас.%. Изобретение позволяет сократить число стадий получения гранулированного цианида щелочного металла, уменьшить энергозатраты, использовать HCN-содержащие газы различного происхождения и состава. 2 с. и 14 з.п.ф-лы, 1 табл., 3 ил.



RU 2 201 895 C2

RU 2 201 895 C2



Изобретение относится к способу получения гранулированных цианидов щелочных металлов, в частности гранулятов преимущественно из цианидов натрия и калия. Способ основан на взаимодействии цианистого водорода с гидроксидом щелочного металла в псевдооживленном слое и в последующем обозначается как грануляция реакцией в псевдооживленном слое (ГРП). Изобретение относится к получаемым указанным способом гранулятам NaCN и KCN сферической формы, отличающимся высокой чистотой.

Цианиды натрия и калия находят широкое применение для приготовления гальванических ванн и закалочных соляных ванн, а также для синтеза органических соединений; цианид натрия, а также цианид кальция в больших количествах расходуются при добыче золота путем цианирования руд. Применение цианидов щелочных металлов для получения гальванических ванн дополнительно требует их высокой чистоты: в то время как небольшое содержание гидроксида щелочного металла в цианиде способствует стабилизации, содержание карбоната и формиата щелочного металла должно быть по возможности низким. Для безопасного обращения с ними цианиды щелочного металла должны быть представлены большей частью в форме беспылевых гранулятов.

Известно получение цианидов щелочных металлов путем нейтрализации цианистого водорода (HCN) гидроксидом щелочного металла в водных растворах с последующей кристаллизацией, разделением твердой и жидкой фаз и затем механическим формообразованием. Такого рода способы очень трудоемки, продукты имеют склонность к пылеобразованию и вследствие этого с ними трудно работать. Особый недостаток состоит в том, что для получения чистых продуктов часть маточного раствора необходимо выводить из процесса с целью предотвратить накопление побочных продуктов. Обычно с маточным раствором из процесса выводится от 10 до 30% цианида щелочного металла.

Применявшийся до настоящего времени весьма трудоемкий процесс формообразования цианидов щелочных металлов удалось существенно усовершенствовать за счет так называемой распылительной грануляции в псевдооживленном слое, как это описано в EP-A 0600282. Согласно этому способу раствор цианида щелочного металла распыляют на псевдооживленный слой, состоящий из зародышей цианида щелочного металла, и испаряют внесенную воду с помощью проходящего через псевдооживленный слой потока сушильного газа. При этом получают состоящий в основном из частиц сферической формы гранулят, который характеризуется очень низким истиранием и незначительным показателем спекания.

Поскольку для осуществления способа согласно EP-A 0600282 требуется водный раствор цианида щелочного металла, а последний получают известным образом путем нейтрализации HCN гидроксидом щелочного металла в водном растворе, этот раствор также содержит известные побочные продукты, в том числе, в частности,

соответствующий карбонат и формиат. В результате применения раствора цианида щелочного металла, содержащего побочные продукты, чистота получаемых из него гранулятов цианида щелочного металла не превышает чистоту самого раствора.

В результате взаимодействия углекислого газа, содержащегося в оживляющем/сушильном воздухе, с избытком гидроксида щелочного металла, содержащимся в растворе цианида щелочного металла, происходит дополнительное образование карбоната щелочного металла, и вследствие этого содержание карбоната щелочного металла в гранулятах цианида щелочного металла в принципе превышает содержание карбоната в цианидах щелочного металла, полученных кристаллизацией с последующим формообразованием.

Иной способ получения цианидов щелочного металла в виде твердых частиц известен из DE-A 3832883. При осуществлении этого способа газ, содержащий цианистый водород, непрерывно вводят в реакцию с тонкодиспергированными каплями водного раствора гидроксида щелочного металла, при этом одновременно введенная и образовавшаяся вода испаряется, а осажденные твердые частицы после их отделения подвергают формообразованию и/или последующей сушке.

Таким образом, этот способ представляет собой сочетание распылительной сушки с газожидкостной реакцией, в данном случае с реакцией нейтрализации. Этот способ позволяет получать продукты с высоким содержанием цианида щелочного металла лишь в том случае, если HCN применяется в большом избытке, а раствор щелочи - в незначительной концентрации.

Недостаток такого сочетания распылительной сушки с нейтрализацией заключается в том, что мелкие капли начинают сушиться снаружи, т.е. там, где образовался цианид щелочного металла. Диффузия HCN-газа в середину капли, где еще имеется жидкий раствор гидроксида щелочного металла, затрудняется по мере нарастания слоя твердой фазы в наружной сфере капли. Следовательно, для достижения высокой степени конверсии движущая сила диффузии должна быть высокой, чему благоприятствует большой избыток HCN и/или уменьшение времени сушки. Однако в данном способе это приводит к снижению выхода продукта с единицы объема в единицу времени. Другой недостаток способа состоит в том, что получаемый продукт представляет собой тонкий порошок, который на дополнительных стадиях процесса должен быть переработан в удобный для обращения гранулят.

В способе согласно вышеуказанной заявке DE-A 3832883 также предусматривается, что при температурах, пригодных для осуществления данного способа, практически не происходит взаимодействия между твердым тонкодиспергированным гидроксидом щелочного металла и газообразным цианистым водородом, причем для взаимодействия требуется присутствие воды и растворенного гидроксида щелочного металла.

У Trojosky и др. в Chem. Ing. Technik 9/95, стр. 184, описан способ полусухого обессеривания дымовых газов путем абсорбционной сушки в псевдооживленном слое. В этом способе в аппарате с псевдооживленным слоем на поверхность псевдооживленного материала с помощью соответствующих сопел для распыления двухкомпонентных материалов подают водную суспензию гидроксида кальция.

Хотя при добавлении абсорбента в количестве, превышающем стехиометрическое, и удается достичь удовлетворительной степени обессеривания дымового газа, однако доля гипса в выносимом гранулированном конечном продукте слишком низка, поскольку конечный продукт помимо гипса содержит значительное количество оксида, соответственно гидроксида кальция. Принимая во внимание неполноту конверсии и тем самым неудовлетворительную чистоту получаемого гранулята, описанный в этом документе способ не может быть использован как очевидное решение для получения цианидов щелочных и щелочно-земельных металлов, в частности щелочных цианидов высокой чистоты.

Ближайшим аналогом заявленной группы изобретений является способ, описанный в вышеуказанной заявке DE-A3832883.

В основу настоящего изобретения была положена задача усовершенствовать способ получения гранулированных цианидов щелочных металлов, который делает излишней отдельную стадию получения водного раствора цианида щелочного металла, а также задача устранить недостатки известного способа, основанного на сочетании распылительной сушки и нейтрализации.

Другая задача изобретения состоит в разработке способа получения гранулятов цианида натрия и цианида калия, которые помимо их хороших свойств имеют также высокую чистоту.

Кроме того, способ согласно изобретению должен обеспечить возможность применения содержащих цианистый водород газов различного происхождения и, следовательно, состава.

Поставленная задача решается с помощью способа получения гранулированного цианида щелочного металла, предусматривающего взаимодействие цианистого водорода с гидроксидом щелочного металла, причем гидроксид щелочного металла в виде водного раствора распыляют в реактор, где его подвергают взаимодействию с газообразным цианистым водородом, и испарение внесенной в реактор и образовавшейся воды, в котором согласно изобретению взаимодействие проводят в реакторе для распылительной грануляции в псевдооживленном слое при температуре псевдооживленного слоя в пределах от 100 до 250°C, а указанный раствор распыляют на псевдооживленный слой, состоящий в основном из зародышей получаемого цианида щелочного металла, одновременно в реактор подают газ, содержащий цианистый водород, в количестве по меньшей мере один моль HCN на эквивалент металла и испаряют воду с помощью протекающего через

псевдооживленный слой оживающего газа, температура которого на входе составляет от 110 до 500°C.

В качестве газа, содержащего цианистый водород, предпочтительно применяют реакционный газ из ВМА- или "Шовинигэн"-процесса, содержащий в качестве главных компонентов цианистый водород и водород.

Можно также в качестве газа, содержащего цианистый водород, применять реакционный газ из Andrussow-процесса, содержащий в качестве главных компонентов HCN, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO.

Предпочтительно получают гранулят цианида щелочного металла из группы, включающей NaCN- и KCN-грануляты, причем молярное отношение HCN к гидроксиду щелочного металла составляет от 1 до 5, а концентрация гидроксида щелочного металла в распыляемом растворе гидроксида щелочного металла составляет от 10 до 70 мас. %.

Содержащий цианистый водород газ можно примешивать к потоку оживающего газа под пористой подиной и/или вводить в реактор в пределах псевдооживленного слоя.

Предпочтительное взаимодействие проводят при температуре псевдооживленного слоя в пределах от 105 до 180 °C и температуре оживающего газа на входе в пределах от 120 до 400°C.

В качестве оживающего газа можно применять перегретый водяной пар или газовую смесь, содержащую перегретый водяной пар.

Выходящий из псевдооживленного слоя газовый поток предпочтительно разделяют на два отдельных потока, первый из которых снова нагревают и повторно применяют в качестве оживающего газа, а второй поток (избыточный газ) выводят из цикла.

К первому потоку до или после его нагревания можно примешивать газ, содержащий цианистый водород, и эту газовую смесь целесообразно использовать в качестве оживающего газа.

Более предпочтительно к первому частичному потоку добавляют содержащий в основном HCN и H<sub>2</sub> реакционный газ из ВМА-процесса или "Шовинигэн"-процесса с температурой в пределах от 1000 до 1500°C, причем реакционный газ охлаждают, а первый поток нагревают, и полученную газовую смесь используют в качестве оживающего газа.

Содержащий HCN реакционный газ, выходящий из реактора Andrussow-процесса с температурой выше 1000°C, обычно подвергают резкому охлаждению путем впрыскивания воды и при этом охлаждают до температуры ниже 400°C, а полученную газовую смесь используют в качестве оживающего газа.

Предпочтительно получают NaCN- или KCN-гранулят, распыляя на зародыши дополнительно к раствору NaOH или KOH водный раствор, содержащий NaCN или KCN, причем раствор NaCN или KCN может содержать таковой со стадии промывки потока отходящего газа, выходящего из реактора распылительной грануляции в псевдооживленном слое.

Предпочтительно выходящий из реактора для распылительной грануляции в

псевдооживленном слое газовый поток разделяют на два отдельных потока, первый из которых после отделения пыли возвращают в процесс в Andrussow-реактор, а второй поток выводят из цикла.

Способ согласно заявленному изобретению позволяет получать гранулят цианида щелочного металла на основе цианида натрия или калия, имеющий следующие характеристики:

частицы в основном сферической формы с гладкой или малинообразной структурой поверхности,

диаметр частиц в пределах от 0,1 до 20 мм для 99 мас.% гранулята,

насыпной вес не менее 600 г/дм<sup>3</sup>,

истирание менее 1 мас.%, измеренное в опыте по определению истирания обкатыванием (прибор для определения истирания TAR фирмы Etweka с 20 г образца, 60 мин, 20 об/мин),

показатель спекания максимально 4, измеренный после 14-суточной нагрузки 100 г в цилиндре с диаметром в свету 5,5 см под нагрузкой 10 кг,

в котором содержание карбоната щелочного металла составляет менее 0,5 мас.%, а содержание формиата щелочного металла составляет менее 0,3 мас.%, причем щелочной металл в указанных побочных продуктах идентичен щелочному металлу соответствующего цианида, и при этом получен гранулят цианида щелочного металла вышеописанным способом с использованием в качестве газа, содержащего цианистый водород, реакционного газа из ВМА- или "Шовингэн"-процесса.

Предпочтителен гранулят цианида щелочного металла, в котором суммарное количество карбоната щелочного металла и формиата щелочного металла составляет менее 0,4 мас.%.  
5

Наиболее предпочтителен гранулят цианида щелочного металла, полученный вариантом способа с применением реакционного газа из ВМА-процесса и перегретого водяного пара в качестве оживающего газа.  
10

Хотя способ согласно изобретению позволяет получать гранулированные цианиды всех щелочных металлов, этот способ особенно пригоден для получения гранулятов цианида натрия (NaCN) и цианида калия (KCN). Способ особенно пригоден для получения гранулятов NaCN и KCN прежде всего с высокой степенью чистоты.  
15

В способе согласно изобретению на отдельном зерне в псевдооживленном слое происходит следующий процесс. Введенный в реактор HCN-газ диффундирует в раствор гидроксида щелочного металла, которым смочены зародыши, и реагирует в них с образованием соответствующего цианида в растворенной форме. Этот раствор высушивается на поверхности частицы изнутри наружу, что обусловлено ростом зародышей. Рассматриваемый процесс отличается от известной "наращивающей" грануляции, при которой используются содержащие гранулообразующее вещество растворы, тем, что реакция нейтрализации происходит лишь на поверхности частицы, благодаря чему образуется ценный для роста частицы компонент.  
20

В этом способе процесс сушки уже не  
25

препятствует диффузии HCN-газа, благодаря чему высококонцентрированные щелок и HCN могут применяться в почти стехиометрическом соотношении.  
30

Образовавшаяся при реакции вода, а также вода, внесенная с раствором, испаряются за счет подвода энтальпии реакции нейтрализации и скрытой теплоты горячего оживающего газа. Таким образом, процесс согласно изобретению представляет собой грануляцию реакцией в псевдооживленном слое (ГРП).  
35

Способ согласно изобретению можно проводить в непрерывном или периодическом режиме в реакторах любой конструкции, пригодных для распылительной грануляции в псевдооживленном слое. Принципы распылительной грануляции в псевдооживленном слое, различные конструкции реакторов для ее проведения и варианты способов известны специалисту в данной области техники (см., например, Н. Uhlemann, Chem. Ing. Techn. 62 (1990), 10, стр.822-834).  
40

Например, реактор может быть выполнен в виде круглой емкости, снабженной пористой подиной, через которую вводят газ или жидкость для создания псевдооживленного слоя, или в виде поточного желоба. В реакторе расположены одно или несколько распылительных сопел, причем отверстия сопел целесообразно располагать в пределах псевдооживленного слоя. Ориентация сопел может обеспечивать распыление снизу вверх и/или сверху вниз или в основном параллельно пористой подине. Реакторы, пригодные для работы в непрерывном режиме, как правило, снабжены также устройством для непрерывной или периодической выгрузки гранулята, причем это устройство целесообразно выполнить таким образом, чтобы оно обеспечивало классификацию гранулята при выгрузке.  
45

Для проведения способа в реактор подают газ, содержащий цианистый водород. Этот газ может вводиться в реактор в смеси с потоком оживающего газа. Альтернативно либо в дополнение к этому газ, содержащий цианистый водород, можно вводить в реактор также сверху пористой подины, в частности, с помощью сопел, расположенных внутри псевдооживленного слоя. Если газ, содержащий цианистый водород, добавляется к потоку оживающего газа, то это добавление может происходить непосредственно под пористой подиной или еще раньше, например перед нагреванием оживающего газа.  
50

Введение раствора гидроксида щелочного металла в реактор осуществляют с помощью обычных распылительных устройств, например с помощью напорных сопел для распыления однокомпонентных материалов или сопел для распыления многокомпонентных материалов. При применении сопел для распыления двухкомпонентных материалов одним компонентом является раствор гидроксида щелочного металла, а другим компонентом - обычный газ-носитель, а именно N<sub>2</sub> или газ, содержащий цианистый водород. Распыляемый раствор гидроксида щелочного металла может иметь любую концентрацию этого гидроксида. Как правило, концентрация гидроксида щелочного металла в растворе находится в пределах от 10 до 70 мас.%,  
55  
60

предпочтительно от 20 до 50 мас.% и особенно предпочтительно от 30 до 50 мас.%.

Применяемый в способе согласно изобретению содержащий цианистый водород газ может быть либо чистым цианистым водородом либо газом, содержащим цианистый водород, например, таким, который образуется в виде реакционного газа в обычных способах получения HCN или который образуется в качестве побочного продукта в других процессах, в частности в процессе получения акрилонитрила по методу фирмы "Сохайо" (далее "Сохайо"-процесс).

Обычными способами получения цианистого водорода являются процесс по методу Andrussow (далее Andrussow-процесс), ВМА-процесс по методу фирмы "Дегусса" (далее ВМА-процесс) и процесс по методу фирмы "Шовинигэн" (далее "Шовинигэн"-процесс) (см. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд. (1987), т. А8, 161-163). Образующийся в Andrussow-процессе (аммоксидирование метана) реакционный газ (неочищенный газ) имеет обычно следующий состав (в мас.%): N<sub>2</sub> 53,7, H<sub>2</sub>O 31,4, HCN 8,4, CO<sub>2</sub> 3,6, H<sub>2</sub> 1,1, NH<sub>3</sub> 1,0, CO 0,7 и CH<sub>4</sub> 0,1. Неочищенный газ из ВМА-процесса, напротив, содержит в качестве главных компонентов HCN (около 23 об.%) и H<sub>2</sub> (около 72 об.%); наряду с этим неочищенный газ из ВМА-процесса содержит еще остатки непрореагировавшего аммиака и метана и небольшое количество азота. Неочищенный газ из "Шовинигэн"-процесса также содержит в качестве главных компонентов HCN (около 25 об.%) и H<sub>2</sub> (около 72 об.%).

В способе согласно изобретению HCN применяется в стехиометрическом или сверхстехиометрическом отношении к гидроксиду щелочного металла. Обычно соотношение моль HCN/эквивалент гидроксида металла находится в пределах от 1 до 5. При получении гранулятов NaCN и KCN молярное отношение HCN к гидроксиду щелочного металла составляет от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 1,5 и особенно предпочтительно от 1 до 1,1.

Температура псевдооживленного слоя обычно составляет приблизительно от 100 до 250°C. В принципе способ можно проводить и при температуре выше 250°C, однако в этом случае содержание цианида заметно снижается. Температура псевдооживленного слоя может быть и ниже 100°C, например от 90 до 95°C, если работать под пониженным давлением. Предпочтительно температура псевдооживленного слоя составляет от 105 до 180°C. Особенно предпочтительно поддерживать температуру псевдооживленного слоя в пределах от 105 до 150°C.

Температура на входе в реактор оживающего газа, в котором, как было указано выше, уже может присутствовать газ, содержащий HCN, предпочтительно составляет от 110 до 500°C, более предпочтительно от 120 до 400°C.

В качестве оживающего газа для способа по изобретению пригодны инертные газы, такие как азот, однако особенно предпочтителен перегретый водяной пар. Воздух не пригоден для применения в качестве оживающего газа, поскольку смесь

HCN с воздухом, которая могла бы рассматриваться как возможная смесь для промышленной установки, является взрывоопасной. (В ранее рассмотренном способе согласно DE-A 3832883 по этой причине работают в атмосфере инертного газа азота). В особенно предпочтительном варианте выполнения способа согласно изобретению с применением сухого водяного пара не происходит полимеризации непрореагировавшей синильной кислоты при температуре отходящего газа выше 100°C в сухой области пара, благодаря чему в процесс можно включить установку с рециркуляцией газа.

В таком варианте выполнения выходящий из псевдооживленного слоя газовый поток разделяют на два отдельных потока: первый поток (поток возвращаемого в процесс газа или рециркуляционного газа) после повторного нагревания снова вводится в качестве оживающего газа, второй поток (избыточный газ) выводится из цикла. Необходимое содержание водяного пара в рециркуляционном газе поддерживается с помощью реакционной воды и сушкой раствора в процессе. Благодаря рециркуляции затраты на обработку отходящего газового потока значительно снижаются, поскольку избыток пара может быть полностью сконденсирован и на дальнейшую обработку требуется подавать лишь летучие компоненты. Другие варианты выполнения способа согласно изобретению поясняются на примере фиг. 1-3.

На фиг. 1 показана технологическая схема получения гранулированного цианида щелочного металла с применением реакционного ВМА-газа согласно предлагаемой в настоящем изобретении грануляции реакцией в псевдооживленном слое (ГРП) с рециркуляцией и сжиганием избыточного газа.

На фиг. 2 показана технологическая схема другого варианта осуществления ГРП-процесса, в котором пылеотделение интегрировано в реактор, избыточный пар конденсируется, а отходящий газ промывается.

На фиг. 3 показана технологическая схема лабораторной установки для осуществления способа по изобретению, на которой производится моделирование Andrussow-процесса, резкое охлаждение реакционного Andrussow-газа путем впрыскивания воды из сопла, подача полученной газовой смеси в качестве содержащего HCN оживающего газа в реактор ГРП-процесса и отсасывание отходящего газа через скруббер.

На фиг. 1, 2 и 3 потоки материалов, входящие в систему и выходящие из нее, имеют общее буквенное обозначение: А - раствор едкой щелочи, В - газ, содержащий HCN, С - газ-носитель для двухкомпонентного сопла, D - классифицирующий газ, Е - гранулят цианида щелочного металла, F - избыточный пар, G - вода для парообразования, H - горючий газ (для пуска), I - воздух для поддержания горения, J - отходящий газ (газовый поток), K - отработавший пар, L - промывочный газ, M - сточная вода, N - раствор цианида щелочного металла, O - зародыши, P - водяной пар.

Изображенный на фиг. 1 вариант

выполнения пригоден, в частности, в том случае, когда газ, содержащий HCN, применяется с высокой долей горючего газа, в частности, когда применяются газы, содержащие HCN и водород, например, как получаемые в ВМА- и "Шовинигэн"-процессах. В этом случае отходящий газ может быть непосредственно направлен на сжигание, при котором одновременно обеспечивается выделение тепла для нагревания рециркуляционного газа.

При проведении грануляции в непрерывном режиме реакцией в псевдооживленном слое (ГРП) раствор едкой щелочи А с помощью сопел 2 для распыления одно- или многокомпонентных смесей распыляют в псевдооживленный слой в ГРП-реакторе 1. Если применяется сопло для распыления двухкомпонентной смеси, то газом-носителем С может служить либо инертный газ, например азот, либо газ, содержащий HCN.

Необходимые для работы зародыши вводят в реактор в начале процесса, и во время работы эти зародыши образуют псевдооживленный слой (на фигурах изображены в виде маленьких шариков). В процессе работы количество зародышей можно регулировать с помощью расположенной в псевдооживленном слое молотковой дробилки 5. По достижении заданного размера зерен гранулят Е выгружают из реактора через классифицирующее выпускное устройство 4, при этом в подробно не показанное классифицирующее устройство вводят классифицирующий газ D. Ввод неочищенного HCN-газа В из ВМА-процесса производится ниже пористой подины 3. Однако альтернативно этому или в дополнение в качестве газа-носителя С может применяться также и газ, содержащий HCN, или вводится непосредственно в псевдооживленный слой (не показано). Содержащий твердые вещества отходящий газ очищается в сепараторе 6, а отделенные твердые вещества возвращаются в реактор. Газовый поток, из которого удалены твердые вещества, разделяется на два отдельных потока, а именно на первый поток, называемый также рециркуляционным потоком, и второй поток, который содержит избыточный газ. Поток рециркуляционного газа насосом 7 через расположенный в камере 8 сгорания перегреватель 9 снова подается в ГРП-реактор 1. Избыточный газ отсасывается насосом 13, благодаря чему в этом варианте установка работает при слегка пониженном давлении. Всосанный насосом 13 богатый горючими компонентами избыточный газ подается в камеру 8 сгорания, в которой при сжигании образуется тепло, необходимое для перегрева 9 рециркуляционного газа. В фазе пуска и/или в дополнение к этому в камеру сгорания может быть также подведен горючий газ Н, а воздух I, необходимый для поддержания горения, подается в камеру сгорания воздуходувкой 12. Сама камера сгорания дополнительно имеет катализатор 10 для удаления азота из отходящего газа J. В зависимости от производительности реактора и камеры сгорания по содержащему HCN газу выделяется соответствующий избыток энергии, который, например, может быть использован для дополнительного

парообразования подводом воды G в камеру сгорания и испарением ее в перегревателе 11. Образовавшееся дополнительное количество пара может быть использовано для работы паровой турбины 14, которая приводит во вращение насос 7 для рециркуляционного газа, при этом отработавший пар К отбирается из паровой турбины. Кроме того, образовавшееся дополнительное количество пара может быть использовано в качестве классифицирующего газа или для других целей (F).

Показанная на фиг.2 установка для грануляции реакцией в псевдооживленном слое пригодна, в частности, для получения мелкозернистых, но мало пылящих гранулятов. Реактор 21 содержит одно или несколько распылительных сопел 22, пористую подину 23, устройство 24 в сочетании с подводом классифицирующего газа D для классифицирующей выгрузки гранулята Е, молотковую дробилку 25 для измельчения гранулятов, встроенные в реактор рукавные фильтры 26 и подробно не показанное струйное устройство 27, с помощью которого в сочетании с подачей промывочного газа L производится очистка рукавных фильтров. Газ В, содержащий HCN, вводится под пористой подиной, а водный раствор А гидроксида щелочного металла распыляется на псевдооживленный слой с применением газа-носителя С с помощью сопел 22, предназначенных для распыления двухкомпонентных материалов (на фиг.2 не изображено). Выходящий из реактора обеспыленный газовый поток снова разделяется на два отдельных потока. Рециркуляционный газ (первый поток) насосом 28 через перегреватель 29 снова нагнетается в реактор 21. Выведенный из цикла избыточный вторичный пар (второй поток) направляется в теплообменник 33, в котором водяной пар конденсируется. Остаточные газы непрореагировавшей синильной кислоты нейтрализуются в скруббере 30 раствором едкой щелочи А и отводятся со сточной водой М на дальнейшую обработку. Скрубберный цикл включает еще один теплообменник 31, а также циркуляционный насос 32. Летучие компоненты из скруббера пропускаются через каплеотделитель 34 и подаются насосом 35 для отходящего газа на установку сжигания. Насос 35 для отходящего газа регулирует давление в системе. Гранулированный цианид щелочного металла отводится из реактора через шлюз 36.

В изображенном на фиг. 3 способе скомбинированы Andrussow-процесс и грануляция реакцией в псевдооживленном слое, причем общим является охлаждение неочищенного газа из Andrussow-процесса. Как известно, в Andrussow-процессе метан/аммиачно-воздушную смесь пропускают в реакторе над решетками с катализатором, где она при устанавливаемой после воспламенения температуре свыше 1000°C дореагирует с образованием цианистого водорода и воды. Типичный состав реакционной газовой смеси был указан выше. Во избежание разложения HCN реакционный газ необходимо быстро охлаждать до температуры ниже 400°C. Это достигается тем, что непосредственно после реакции в реактор впрыскивают

охлаждающую воду или/и отводят тепло в котле-утилизаторе. В то время как при резком охлаждении, как правило, энергия теряется, неожиданно было установлено, что производственные параметры ГРП-процесса и Andrussow-процесса могут быть взаимно согласованы таким образом, чтобы стала возможной прямая комбинация процессов по реакционному газу. С этой целью охлажденный реакционный газ из Andrussow-процесса подают непосредственно в ГРП-реактор в качестве оживающего газа. При этом цианистый водород уже находится в потоке оживающего газа и определяет расход впрыскиваемого в псевдооживленный слой раствора гидроксида щелочного металла. Выбором соответствующего режима охлаждения реакционного газа можно точно согласовать количество тепла и состав потока оживающего газа с параметрами псевдооживленного слоя и регулировать их.

Как было отмечено выше, газ из Andrussow-процесса обычно подвергают резкому охлаждению и/или охлаждают прямым теплообменом. При предлагаемой согласно изобретению комбинации Andrussow-процесса с ГРП-процессом охлаждение используется для регулирования условий протекания реакции в псевдооживленном слое. Для установления температуры на входе газа в ГРП-реактор предпочтительно на уровне ниже 400°C можно, изменяя количество охлаждающей воды, воздействовать на массовый расход оживающего газа и тем самым на скорость псевдооживления в псевдооживленном слое. При этом чем большая доля приходится на резкое охлаждение, тем меньше должен быть косвенный отвод тепла с помощью теплообменников, и наоборот. Благодаря этому обеспечивается простое регулирование условий протекания процесса в псевдооживленном слое. Также можно полностью отказаться от применения косвенного теплообменника, а заданную температуру оживающего газа устанавливать исключительно путем резкого охлаждения реакционного газа в Andrussow-процессе.

Поскольку, с одной стороны, подвод энергии к ГРП-реактору можно регулировать путем выбора типа охлаждения реакционного газа из Andrussow-реактора, изменяя, например, массовый расход охлаждающей воды и поддерживая температуру газа постоянной с помощью котла-утилизатора, а с другой стороны, производительность ГРП-реактора является мерой разности температур между температурой газа на входе и температурой отходящего газа, то при данной степени превращения HCN и распылении с помощью сопла соответствующего количества раствора едкой щелочи устанавливается некоторая температура отходящего газа. Было установлено, что ГРП-процесс можно проводить в широком интервале температур отходящего газа, при этом предпочтительно температура отходящего газа, которая несколько выше температуры псевдооживленного слоя, составляет от 100 до 200°C. Если охлаждение реакционного газа в Andrussow-процессе производится преимущественно или полностью путем резкого охлаждения, то вследствие высокого массового расхода газа устанавливается

высокая температура отходящего газа. Имеющийся благодаря этому резерв производительности ГРП-реактора можно использовать путем впрыскивания в реактор также цианидного едкого щелока дополнительно к раствору гидроксида щелочного металла. Для этой цели можно использовать цианидный едкий щелок, отбираемый, например, со стадии промывки технологического отходящего газа, содержащего HCN.

Еще один вариант выполнения (на фиг. 3 не показан) предлагаемого в изобретении сочетания Andrussow-процесса с ГРП-процессом состоит в том, что часть отходящего газа из ГРП-процесса после его фильтрации в горячем состоянии с целью отделения пыли возвращают в Andrussow-реактор. Эта рециркуляция позволяет повысить выход продуктов процесса. Хотя при таком проведении процесса концентрация HCN в реакционном газе снижается, однако это не является недостатком, поскольку в последующем можно отказаться от впрыскивания воды в реакционный поток, потому что благодаря рециркуляционному потоку газа массовый расход для псевдооживления и для внесения тепла в ГРП-реактор повышается. Необходимое охлаждение реакционного газа в Andrussow-реакторе может происходить исключительно или преимущественно с помощью косвенного теплообменника.

Реакционный газ в Andrussow-процессе также может быть разделен на параллельные потоки для производства щелока и твердого вещества путем пропускания части потока через ГРП-реактор и подачи остаточного потока непосредственно в процесс производства щелока. Целесообразно при этом смешивать отходящий газ из ГРП-реактора, который может содержать остатки цианистого водорода и пыль цианида щелочного металла, с той частью газового потока, который подается в процесс производства щелока. Таким образом, затраты на обработку отходящего газа из ГРП-реактора могут быть сведены к минимуму или необходимость в такой обработке может полностью отпасть.

Благодаря такому разделению потока газа достигается высокая гибкость в получении продукта в виде щелока и гранулята.

При использовании газа из Andrussow-процесса в качестве источника HCN в ГРП-процессе происходит образование также карбоната щелочного металла вследствие содержания CO<sub>2</sub> в Andrussow-газе. Однако перед собственно конкурирующей реакцией газы HCN и CO<sub>2</sub> должны продиффундировать в раствор гидроксида щелочного металла, которым смочены зародыши: HCN диффундирует гораздо быстрее, чем CO<sub>2</sub>, вследствие чего лишь часть введенного CO<sub>2</sub> перед сушкой зерна может вступать в реакцию. Таким образом, содержание карбоната щелочного металла в гранулированном цианиде щелочного металла, полученном предлагаемым способом, существенно ниже по сравнению со способом получения гранулята путем абсорбции газа из Andrussow-процесса в растворе едкой щелочи с последующей распылительной грануляцией раствора щелочного цианида в псевдооживленном слое,

который без дополнительных мер по очистке содержал бы все количество  $\text{CO}_2$  из газа Andrussow-процесса в виде карбоната щелочного металла.

На изображенной на фиг.3 лабораторной установке применяется не газ из Andrussow-реактора, а типичный состав Andrussow-газа, синтезированный путем смешения отдельных компонентов на участке 48 смешения и нагревания газовой смеси в нагревательном агрегате 49, при этом исключительно по условиям эксперимента окись углерода была заменена азотом и дополнительно добавлено большее количество водяного пара P с целью исключить необходимость нагревания газовой смеси до слишком высокой температуры. В газовую смесь, нагретую до  $650^\circ\text{C}$ , впрыскивают воду G и на участке 51 смешения испаряют, при этом регулируют количество воды путем измерения объемного расхода реакционного газа 50. С помощью косвенного теплообменника 52 устанавливают постоянную температуру реакционного газа в пределах от  $350$  до  $380^\circ\text{C}$ . Газ вводят в нижнюю часть ГРП-реактора 41, и он протекает через перфорированный металлический лист 43 в псевдооживленный слой 44. Раствор A гидроксида щелочного металла распыляют снизу вверх в псевдооживленный слой с помощью пропущенного по центру через перфорированный металлический лист сопла для распыления двухкомпонентных материалов с применением азота в качестве газа-носителя C. В реакторе, у которого отношение высоты к диаметру составляет около 30, расположено еще одно сопло 46 для распыления двухкомпонентных материалов, с помощью которого можно альтернативно распылять в псевдооживленный слой сверху вниз раствор гидроксида щелочного металла или раствор цианида щелочного металла. В начале опытов в реактор вводят образующие псевдооживленный слой зародыши O, а гранулы E после окончания опыта удаляют отсасыванием через трубку 45. В верхней части реактора отходящий газ отсасывается через скруббер 53 после прохождения фильтра 47. Следовательно, промывной цикл включает скруббер, насос 55 и теплообменник 54. После прохождения каплеотделителя 56 отходящий газ (газовый поток) J выходит из системы.

Способ согласно изобретению позволяет получать гранулы цианидов щелочного металла с наиболее предпочтительным сочетанием свойств, а также с чрезвычайно высокой чистотой при использовании газа, бедного углекислым газом ( $\text{CO}_2$ ), преимущественно HCN-содержащего газа, в основном свободного от  $\text{CO}_2$ , например неочищенного ВМА-газа. В соответствии с этим был получен гранулы цианида щелочного металла на основе цианида натрия или цианида калия, имеющий следующие характеристики:

(I) частицы в основном сферической формы с гладкой или малинообразной структурой поверхности,

(II) диаметр частиц в пределах от 0,1 до 20 мм, предпочтительно от 1 до 20 мм, для 99 мас.% гранулята,

(III) насыпной вес не менее  $600 \text{ г/дм}^3$ ,

преимущественно более  $650 \text{ г/дм}^3$ ,

(IV) истирание менее 1 мас.%, измеренное в опыте по определению истирания обкатыванием (прибор для определения истирания TAR фирмы Egweka с 20 г образца, 60 мин, 20 об/мин),

(V) показатель спекания максимально 4, преимущественно 3 и менее 3, измеренный после 14-суточной нагрузки 100 г в цилиндре с диаметром в свету 5,5 см под нагрузкой 10 кг,

в котором, содержание карбоната щелочного металла составляет менее 0,5 мас. %, а содержание формиата щелочного металла составляет менее 0,3 мас.%, причем щелочной металл в указанных побочных продуктах идентичен щелочному металлу соответствующего цианида.

В предпочтительных гранулятах суммарное количество содержащихся в нем карбоната щелочного металла и формиата щелочного металла составляет менее 0,4 мас.%. Особенно предпочтительны NaCN- и KCN-грануляты, которые содержат менее 0,1 мас.% карбоната щелочного металла и менее 0,1 мас.% формиата щелочного металла. Грануляты цианида щелочного металла с указанным очень низким содержанием побочных продуктов, каковыми являются карбонат щелочного металла и формиат щелочного металла, могут быть получены, в частности, с помощью такого варианта предлагаемого способа, в котором применяется HCN-содержащий реакционный газ, в основном свободный от двуокиси углерода, а в качестве оживающего газа применяется водяной пар.

Грануляты цианида щелочного металла с характеристиками (I)-(V) могут быть получены, как известно из EP-A 0600282, путем непосредственной распылительной грануляции раствора цианида щелочного металла в псевдооживленном слое. Характеристики и методы определения этих показателей более подробно описаны в указанной публикации, которая включена в данное описание в качестве ссылки. В отличие от предлагаемого способа с применением HCN-содержащего газа, в основном свободного от  $\text{CO}_2$ , в известном способе постоянно получают продукты с высоким содержанием карбоната щелочного металла, которые тем самым практически не могут найти применение в гальванотехнике. Эту проблему позволяет решить настоящее изобретение.

Помимо получения гранулированных цианидов щелочных металлов с особенно предпочтительным сочетанием свойств способ по изобретению отличается и другими преимуществами, а именно способ характеризуется особенно высоким выходом продукта с единицы объема в единицу времени и малыми энергозатратами. Благодаря данному способу стало возможным отказаться от отчасти трудоемкой, приводящей к образованию побочных продуктов, отдельной стадии получения раствора цианида щелочного металла, соответственно цианида щелочно-земельного металла. Благодаря этому обеспечивается существенное снижение капиталозатрат на промышленную установку. Способ позволяет применять различные источники HCN-содержащих газов, в том числе

реакционный газ из ВМА-процесса и реакционный газ из Andrussow-процесса. В зависимости от применяемого HCN-содержащего газа возможны различные варианты осуществления способа, которые обеспечивают как высокую гибкость, так и низкое энергопотребление. Другие преимущества состоят в том, что как реакционный газ из ВМА-процесса, так и реакционный газ из Andrussow-процесса, получаемые в соответствующем реакторе с температурой свыше 1000°C, можно применять в предлагаемом способе, причем необходимое охлаждение реакционного газа может быть достигнуто или путем введения его в цикл или/и путем резкого охлаждения водой.

Непосредственное сочетание Andrussow-процесса с ГРП-процессом заметно улучшает экономичность получения твердых гранулятов цианида щелочного металла. Энергия реакционного газа из Andrussow-реактора используется непосредственно для испарения воды, внесенной с раствором гидроксида щелочного металла, а также образованной при нейтрализации без ее пропускания через аппараты для косвенного теплообмена. Для оживающего газа псевдооживленного слоя не требуется применение нагнетающих машин и отдельных нагревательных систем. Дополнительная возможность использования избыточной энергии состоит в том, что параллельно процессу согласно изобретению раствор цианида щелочного металла дополнительно распыляется в реакционном грануляторе с псевдооживленным слоем с целью образования гранулята.

Примеры 1 и 2

NaCN-грануляты получают из натрового щелока и неочищенного газа из ВМА-процесса по ГРП-способу согласно изобретению в устройстве и при условиях, которые описаны выше для варианта по фиг.1:

Диаметр днища ГРП-реактора - 250 мм

Оживающий газ - Рециркуляционный газ с H<sub>2</sub>O-парами

Температура - 270°C

Расход - 10 м<sup>3</sup>/ч

Подача ВМА-газа - Под пористой подиной

Температура - 150°C

Количество - 1,09 кг/ч HCN

NaOH-щелок (35 мас.%) - 2,33 кг/ч

Температура отходящего газа - 105 °C (пример 1) 110°C (пример 2)

Температура псевдооживленного слоя приблизительно на 10°C выше температуры отходящего газа.

В обоих примерах получают гранулят в основном сферической формы с гладкой поверхностью с диаметром частиц в пределах от 4 до 5 мм, насыпным весом в пределах от 700 до 750 г/л, истиранием менее 0,1 мас. % и показателем спекания ниже 3.

Химический состав приведен в таблице (см. в конце описания).

Содержание формиата натрия обусловлено в основном загрузкой зародышей: применяемые NaCN-зародыши имеют средний диаметр зерна 2 мм и содержат 0,72% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0,70% HCOONa.

Пример 3

В устройстве согласно фиг.2 получают KCN-гранулят из калийного щелока (40 мас.

%) и HCN-газа из ВМА-реактора с типичным ВМА-составом.

Температура псевдооживленного слоя - 107 °C

5 Расход рециркуляционного газа - 10 м<sup>3</sup>/ч  
Температура рециркуляционного газа на входе - 150°C

Молярное отношение HCN/КОН - 1,08

10 Получают гранулят сферической формы с насыпным весом в пределах от 700 до 750 г/л, который совершенно не содержит пыли и устойчив к истиранию, а также не спекается.

Данные анализа по составу гранулята, %:

KCN - 99,1

КОН - 0,2

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 0,1

15 HCOOK - 0,1

H<sub>2</sub>O - 0,5

Пример 4

20 Способ согласно изобретению проводят в изображенной на фиг.3 лабораторной установке при описанных условиях. Пример 4, а также примеры 5 и 6 представляют собой комбинацию Andrussow- процесса с ГРП-процессом.

25 Состав газа из Andrussow-процесса моделируют путем смешения HCN, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>. Из-за инертной СО-доли Andrussow-газа долю азота повышают. Дополнительно примешивают с потоком Р около 3-4 кг/ч водяного пара, благодаря чему общий расход составляет около 18-19 кг/ч.

30 Газовую смесь нагревают в нагревательном агрегате 49 до приблизительно 650°C, а затем снова охлаждают для моделирования резкого охлаждения путем впрыскивания 3-4 кг/ч воды G, благодаря чему расход на входе в ГРП-реактор составляет около 21-23 кг/ч. С

35 помощью косвенного теплообменника 52 температуру газа устанавливают приблизительно 350°C и при этом значении вводят в ГРП-реактор. В сопло 42 подают предварительно подогретый 50%-ный натровый щелок, распыление осуществляют

40 снизу вверх. В качестве газа-носителя используют подогретый азот. В реактор загружают 1,5 кг NaCN-гранулята с размером зерна от 0,2 до 0,3 мм. Гранулят предварительно подогревают, а затем начинают смешивать газ. После этого

45 добавляют натровый щелок в почти стехиометрическом отношении к доле HCN. В потоке отходящего газа в стационарном состоянии измеряют температуру, которая составляет от 105 до 125 °C. Из реактора отсасывают около 4 кг гранулята. Продукт содержит 92,3% NaCN. Остаток содержит в основном NaOH, соду и остаточную влагу.

Пример 5

55 Для газа устанавливают те же опытные условия, что и в примере 4. Теплообменник 52 не включают и поэтому расход G охлаждающей воды повышают до 4-4,5 кг/ч, благодаря чему температура газа на входе в ГРП-аппарат составляет около 380 °C. При сравнимых количествах распыляемого натрового щелока температура отходящего газа устанавливается в пределах от 105 до 145°C.

Пример 6

60 Работу осуществляют в тех же опытных условиях, что и в примере 4. Дополнительно через сопло 46 распыляют 20%-ный щелочной

раствор цианида натрия. Нагрузку на сопло 46 медленно повышают, пока температура отходящего газа не понизится до приблизительно 110°C. В этом состоянии дополнительно впрыскивают 20%-ный цианидный щелок с расходом до 0,4 кг/ч. Содержание цианида в продукте составляет 95%.

### Формула изобретения:

1. Способ получения гранулированного цианида щелочного металла, предусматривающий взаимодействие цианистого водорода с гидроксидом щелочного металла, причем гидроксид щелочного металла в виде водного раствора распыляют в реактор, где его подвергают взаимодействию с газообразным цианистым водородом, и испарение внесенной в реактор и образовавшейся воды, отличающийся тем, что взаимодействие проводят в реакторе для распылительной грануляции в псевдооживленном слое при температуре псевдооживленного слоя в пределах от 100 до 250°C, а указанный раствор распыляют на псевдооживленный слой, состоящий в основном из зародышей получаемого цианида щелочного металла, одновременно в реактор подают газ, содержащий цианистый водород, в количестве, по меньшей мере, один моль HCN на эквивалент металла и испаряют воду с помощью протекающего через псевдооживленный слой оживающего газа, температура которого на входе составляет от 110 до 500°C.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве газа, содержащего цианистый водород, применяют реакционный газ из ВМА- или "Шовинигэн"-процесса, содержащий в качестве главных компонентов цианистый водород или водород.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве газа, содержащего цианистый водород, применяют реакционный газ из Andrussow-процесса, содержащий в качестве главных компонентов HCN, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что получают гранулят цианида щелочного металла из группы, включающей NaCN- и KCN-грануляты, причем молярное отношение HCN к гидроксиду щелочного металла составляет от 1 до 5, а концентрация гидроксида щелочного металла в распыляемом растворе гидроксида щелочного металла составляет от 10 до 70 мас. %.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержащий цианистый водород газ примешивают к потоку оживающего газа под пористой подиной и/или вводят в реактор в пределах псевдооживленного слоя.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что взаимодействие проводят при температуре псевдооживленного слоя в пределах от 105 до 180 °C и температуре оживающего газа на входе в пределах от 120 до 400°C.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что в качестве оживающего газа применяют перегретый водяной пар или газовую смесь, содержащую перегретый водяной пар.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что выходящий из

псевдооживленного слоя газовый поток разделяют на два отдельных потока, первый из которых снова нагревают и повторно применяют в качестве оживающего газа, а второй поток (избыточный газ) выводят из цикла.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что к первому потоку до или после его нагревания примешивают газ, содержащий цианистый водород, и эту газовую смесь используют в качестве оживающего газа.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что к первому частичному потоку добавляют содержащий в основном HCN и H<sub>2</sub> реакционный газ из ВМА- или "Шовинигэн"-процесса с температурой в пределах от 1000 до 1500°C, причем реакционный газ охлаждают, а первый поток нагревают и полученную газовую смесь используют в качестве оживающего газа.

11. Способ по п.3, отличающийся тем, что содержащий HCN реакционный газ, выходящий из реактора Andrussow-процесса с температурой выше 1000°C, подвергают резкому охлаждению путем впрыскивания воды и при этом охлаждают до температуры ниже 400°C, а полученную газовую смесь используют в качестве оживающего газа.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что получают NaCN- или KCN-гранулят, распыляя на зародыши дополнительно к раствору NaOH или KOH водный раствор, содержащий NaCN или KCN, причем раствор NaCN или KCN может содержать таковой со стадии промывки потока отходящего газа, выходящего из реактора распылительной грануляции в псевдооживленном слое.

13. Способ по п.11 или 12, отличающийся тем, что выходящий из реактора для распылительной грануляции в псевдооживленном слое газовый поток разделяют на два отдельных потока, первый из которых после отделения пыли возвращают в процесс в Andrussow-реактор, а второй поток выводят из цикла.

14. Гранулят цианида щелочного металла на основе цианида натрия или калия, имеющий следующие характеристики: (I) частицы в основном сферической формы с гладкой или малинообразной структурой поверхности, (II) диаметр частиц в пределах от 0,1 до 20 мм для 99 мас. % гранулята, (III) насыпной вес не менее 600 г/дм<sup>3</sup>, (IV) истирание менее 1 мас. %, измеренное в опыте по определению истирания обкатыванием (прибор для определения истирания TAR фирмы Egweka с 20 г образца, 60 мин., 20 об/мин), (V) показатель спекания максимально 4, измеренный после 14-суточной нагрузки 100 г в цилиндре с диаметром в свету 5,5 см под нагрузкой 10 кг, отличающийся тем, что содержание карбоната щелочного металла составляет менее 0,5 мас. %, а содержание формиата щелочного металла составляет менее 0,3 мас. %, причем щелочной металл в указанных побочных продуктах идентичен щелочному металлу соответствующего цианида, и при этом получен гранулят цианида щелочного металла способом по п.1 с использованием в качестве газа, содержащего цианистый водород, реакционного газа из ВМА- или "Шовинигэн"-процесса.

15. Гранулят цианида щелочного металла по п.14, отличающийся тем, что суммарно

количество карбоната щелочного металла и формиата щелочного металла составляет менее 0,4 мас. %.

16. Гранулят цианида щелочного металла по п.14 или 15, отличающийся тем, что он

получен способом по любому из пп.1, 2, 4-10 с применением реакционного газа из ВМА-процесса и перегретого водяного пара в качестве оживающего газа.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

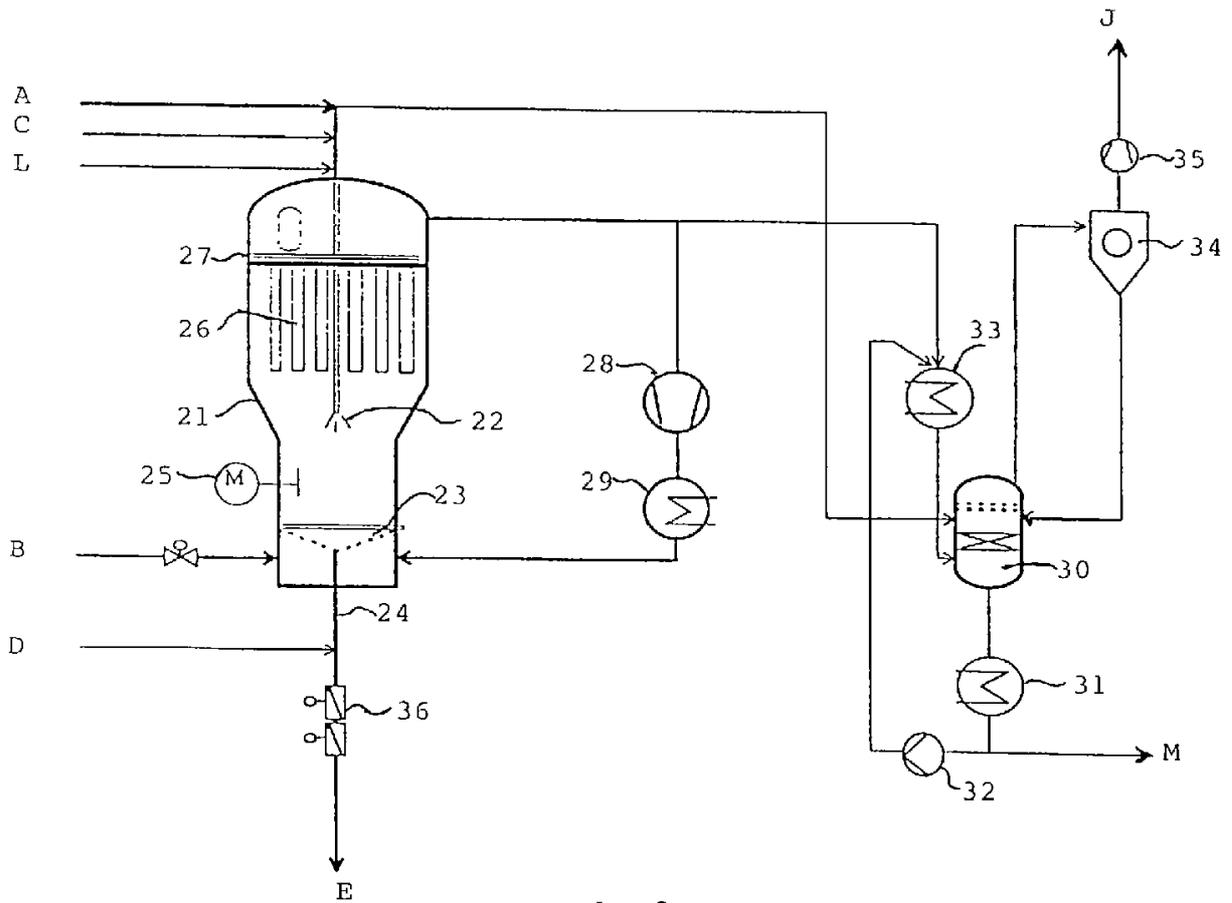
55

60

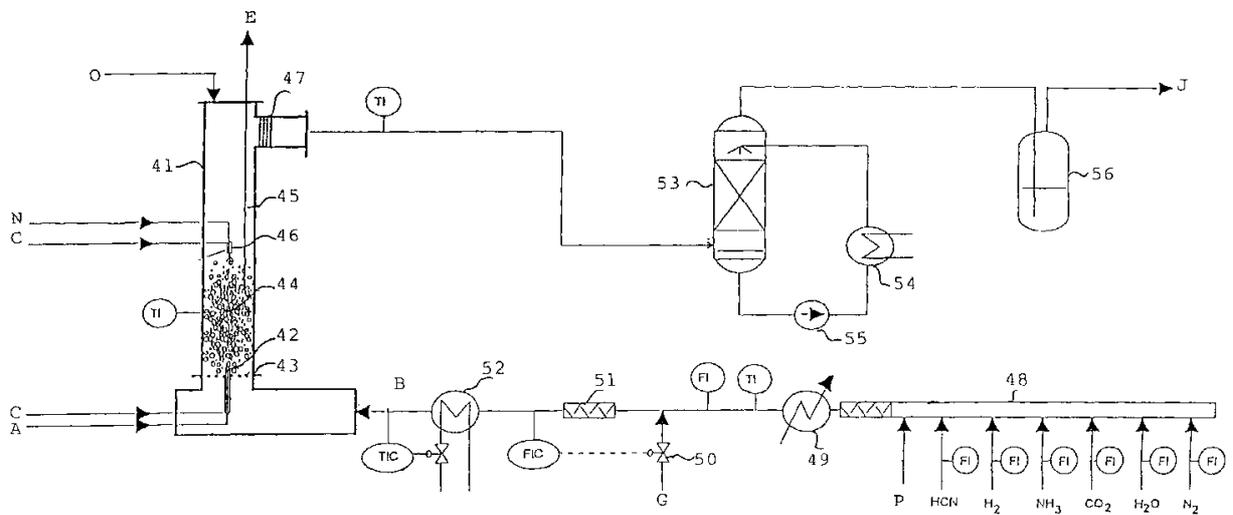
RU 2201895 C2

RU 2201895 C2

	Пример 1	Пример 2
температура отходящего газа, °С	105	110
NaCN	98,30	98,07
NaOH	1,01	1,12
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,18	0,08
Na-формиат	0,18	0,11
H <sub>2</sub> O	0,33	0,62



Фиг.2



Фиг.3