



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl. 3: C 25 C 7/00



11

619 272

**Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 8080/76

73 Inhaber:  
Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf  
Aktiengesellschaft, Braunau am Inn-Ranshofen  
(AT)

22 Anmeldungsdatum: 24.06.1976

72 Erfinder:  
Erich Wacha, Braunau am Inn (AT)

30 Priorität(en): 27.06.1975 AT 4946/75

74 Vertreter:  
Hans A. Troesch, Zürich

24 Patent erteilt: 15.09.1980

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 15.09.1980

54 Verfahren zum thermischen Cyanid-Abbau verbrauchter Kathodenauskleidungen von  
Aluminiumelektrolysezellen.

57 Das Verfahren dient der Zerstörung bzw. Entgiftung des in alten Ofenböden vorhandenen Cyanids. Durch dieses Verfahren werden die Schwierigkeiten beseitigt, die sich aus der Tatsache der Anwesenheit von Cyaniden in der gebrauchten Bodenkohle bei deren Auslaugung bzw. Deponie ergeben. Zur Lösung des Problems wird die Cyanid enthaltende Bodenkohle nach entsprechender Zerkleinerung einer thermischen Behandlung unterzogen, bei der sowohl freies als auch komplexes Cyanid zerstört wird. Die Erhitzung der Kohle erfolgt vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 300 - 500°C. Dabei erfolgt noch keine Freisetzung von Fluorwasserstoff bzw. anderer Fluorverbindungen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum thermischen Cyanid-Abbau verbrauchter Kathodenkleidungen von Aluminiumelektrolysezellen, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyanid enthaltende Bodenkohle nach entsprechender Zerkleinerung einer thermischen Behandlung unterzogen wird, bei der sowohl freies als auch komplexes Cyanid zerstört wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung der Bodenkohle in Anwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff bei einer Temperatur von unter 700 °C, vorzugsweise bei 300–500 °C, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungszeit der Bodenkohle 0,25–3 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde, beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung der Bodenkohle in einem Reaktor, zum Beispiel einem Drehrohrofen oder einem Wirbelschichtreaktor, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bodenkohlenausbruch vor der thermischen Behandlung bis zu 20 Gew.-% Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat in fester Form oder als Lösung zugegeben wird.

Die Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumoxid wird in Elektrolysezellen ausgeführt, wobei sich der Aufbau der Auskleidung der Kathodenwanne weitgehend einer Standardkonstruktion angenähert hat. Die Sohle besteht meist aus gebrannten, amorphen Bodenkohlen, in welchen die stählernen Kathodenschienen entweder mittels Gusseisen eingegossen, oder mit Kohlestampfmasse eingestampft werden. Der Rand ist entweder aus gebrannten Kohleplatten oder aus Kohlestampfmasse aufgebaut, wobei alle Fugen mit Stampfmasse verkittet sind.

Im Laufe des mehrere Jahre andauernden Betriebes eines Ofenbodens treten nun in der Auskleidung bedeutende Veränderungen ein. Es findet die Bildung von Aluminiumcarbid und -nitrid statt. Fluoride, insbesonders Natriumfluorid sickern in die Auskleidung ein. Metallisches Natrium wird in das Kohlenstoffgitter eingebaut, und es bildet sich durch Totalsynthese aus dem metallischen Natrium und Kohlenstoff in Gegenwart des Stickstoffes der Luft, Natriumcyanid. Die Gehalte an so gebildetem Cyanid können einige Zehntel Prozent, gerechnet auf den gesamten Ofenboden ausbruch, betragen.

Bei ausser Betrieb genommenen Öfen wird die Auskleidung der Kathodenwanne zunächst unter Zusatz von Wasser ausgebrochen. Dabei tritt eine heftige Reaktion mit dem in der Auskleidung vorhandenen Natrium und den Carbiden und Nitriden ein, wodurch aber das Ausbrechen wesentlich erleichtert wird. Das primär in dem Ofenboden gebildete freie Cyanid wird dabei durch Eisen bzw. Eisenverbindungen bei der vorherrschenden alkalischen Reaktion zum Teil in Hexacyanoferat übergeführt. Bei einer Deponie des so gewonnenen Ofenausbruches besteht eine latente Gefahr von Grundwasserunreinigungen durch Cyanide. Freie, wie auch komplexe Cyanide, werden durch Niederschlagswässer vollständig extrahiert und dem Grundwasser zugeführt. Bei einer etwaig stattfindenden Sonnenbestrahlung werden nun bekanntlich komplexe Eisen-cyanide grösstenteils in toxisches Cyanid gespalten. Eine Deponie nicht ausgelaugter Ofenböden auf anderen als Spezialdeponien ist deshalb problematisch. Soll das in den Böden enthaltene Fluorid rückgewonnen werden, erfolgen weitere Zerkleinerungen mit Backenbrechern, Prall- und Kugelmühlen, woran sich eine Extraktion der so zerkleinerten Kohle mit Natriumhydroxidlösung anschliesst. Dabei wird Cyanid voll-

ständig herausgelöst, während Fluoride, die zum Teil als Kryolith vorliegen, je nach der Natriumhydroxidkonzentration wirtschaftlich nur zum Teil gelöst werden können.

Infolge des Cyanidgehaltes stellen diese Bodenkohlenlau-  
gen ein Problem dar, im besonderen natürlich dann, wenn sie durch Kreislaufführung eine Aufkonzentrierung an Cyanid erfahren. Diese dargelegten Fakten machen somit eine Zerstörung von Cyanid dringend notwendig. Betrachtet man zunächst die Cyanidbeseitigung in den Bodenkohlenextrakten, so bieten sich Verfahren einer oxidativen Zerstörung mit Stoffen, wie Chlor bzw. Hypochlorit, Persauerstoffverbindungen (Wasserstoffperoxid, Peroxosulfate usw.), Ozon oder eine elektrolytische Oxidation an. Alle in dieser Richtung durchgeföhrten Versuche schlugen fehl, weil einmal die erwähnten Extrakte Kohle bzw. Kohlenstoffverbindungen enthalten, die somit selbst bevorzugt oxidiert werden, und zweitens weil die bei der Extraktion bevorzugt gebildeten Eisencyanidkomplexe nur äusserst schwierig oxidierbar sind.

Für die Entgiftung fester, cyanidhaltiger Stoffe, finden sich im Schrifttum bzw. in der Patentliteratur einige Hinweise. So beschreibt H. Wulf (Gas- und Wasserfach, Ausg. Wasser-Abwasser 109, 326 (1968) ein Verfahren, bei dem die Cyanidzerstörung durch Verbrennung bei Temperaturen oberhalb 1300 °C erfolgt. Dabei sind Spezialöfen notwendig, die nur eine kurze Lebensdauer haben. Die Anwendung von Temperaturen über 700 °C bei der Erhitzung des Ofenkohlenausbruchs ist problematisch, da das in der Kohle vorhandene Fluorid Fluorwasserstoff bildet und damit Abgas- und Korrosionsprobleme auftreten. Eine Anwendung fand diese sogenannte Pyrohydrolyse bei Verfahren zur Rückgewinnung von Fluor aus kohlenstoffhaltigen Abfallstoffen (z. B. OE-PS 290 463). Eine andere Methode zur Cyanidentgiftung, allerdings für Härtereisalze, wurde von U. Schindewolf (Chem.-Ing.-Tech. 45, 641/1973) beschrieben. Hierbei wird Wasserdampf in das geschmolzene Abfallsalz bei Temperaturen oberhalb 700 °C geblasen.

Alle beschriebenen thermischen Cyanid-Entgiftungs-Methoden finden bei Temperaturen über 700 °C statt, bei der also bei besagtem Ofenkohlenausbruch mit Fluorverlusten und damit im Zusammenhang stehenden Korrosionsproblemen zu rechnen ist. Es wurde nur überraschenderweise gefunden, dass eine thermische Behandlung der Bodenkohle unter 700 °C, vorzugsweise bei 300–500 °C, zu einer vollständigen Zerstörung sowohl der freien als auch der komplex gebundenen Cyanide führt.

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Zerstörung bzw. Entgiftung des in alten Ofenböden vorhandenen Cyanids. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Schwierigkeiten beseitigt, die sich aus der Tatsache der Anwesenheit von Cyaniden in der gebrauchten Bodenkohle bei deren Auslaugung bzw. Deponie ergeben.

Die Entgiftung wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Cyanid enthaltende Bodenkohle nach entsprechender Zerkleinerung einer thermischen Behandlung unterzogen wird, bei der sowohl freies als auch komplexes Cyanid zerstört wird.

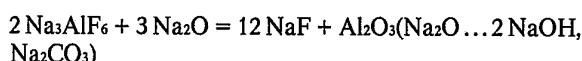
Ferner ist es vorteilhaft, die Erhitzung der Kohle auf eine Temperatur unter 700 °C, vorzugsweise im Bereich von 300–500 °C vorzunehmen, wobei zwar noch keine Freisetzung von Fluorwasserstoff bzw. anderer Fluorverbindungen erfolgt, es aber überraschenderweise gelingt, die in der Kohle anwesenden Cyanide, und zwar freie, wie auch komplex gebundene, zu zerstören. Der thermische Prozess wird zweckmässigerweise in einem Reaktor – der einen guten Kontakt der Kohle mit Sauerstoff bzw. Luft gewährleistet, also zum Beispiel ein Wirbelschichtofen oder Drehrohrofen – ausgeführt. Die Zeitspanne der Behandlung ist von der angewandten Temperatur und der Korngrösse abhängig und kann 0,25–3 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde betragen.

Die Anwesenheit von freiem Sauerstoff (Luft) während der

thermischen Behandlung ist von Vorteil. Die so behandelte Bodenkohle weist Cyanidgehalte in der Größenordnung von kleiner als 0,01 % auf und ist somit praktisch cyanidfrei.

Die thermische Behandlung kann mithin bei Temperaturen durchgeführt werden, die weit unter den bisher bekannten liegen, wobei vor allem auch komplexe Cyanide (Hexacyanoferate) praktisch restlos zerstört werden können.

Findet nach der thermischen Behandlung der Bodenkohle eine alkalische Extraktion des in ihr vorhandenen Fluoride statt, so ist es zweckmäßig der Bodenkohle vor der thermischen Behandlung Alkali in Form von feinverteiltem Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat, zum Beispiel als Lösung zuzusetzen. Dabei tritt durch eine Reaktion im festen Zustand nach der Formel



eine Umwandlung des Kryoliths in das im Wasser wesentlich leichter lösliche Natriumfluorid ein.

#### Beispiele:

Die beschriebenen Versuche wurden in einem elektrisch beheizten Röhrenofen durchgeführt, wobei sich die Bodenkohle in einem in ein Quarzrohr eingeschobenen Porzellanschiffchen befand. Während der Versuche wurde durch das Quarzrohr schwach Luft durchgeleitet.

Bodenkohlenausbruch nach Zerkleinern in Kugelmühle.

Korngrößenanalyse:

Korngrößen (mm) %

> 1,0	0,1
0,25-1,0	10,0
0,16-0,25	17,5
0,10-0,16	20,6
0,05-0,10	29,7
< 0,05	22,1

Ausgangsanalyse:

CN frei	0,22
CN kompl.	0,10

Versuch-Nr.	Glüh-temperatur °C	Glühzeit Min.	Analysen n. d. CN frei %	Behandlung CN kompl. %
5 1	500	60	0,002	0,000
2	400	60	0,001	0,001
3	300	60	0,007	0,015
4	500	30	0,001	0,000

10 Bodenkohlenausbruch nach Zerkleinerung in Prallmühle. Korngrößenanalyse:

Korngröße (mm) %

15 > 3,0	5,5
2,0-3,0	13,6
1,0-2,0	31,7
0,5-1,0	28,2
0,2-0,5	17,7

20 0,075-0,2	2,1
< 0,075	1,2

Ausgangsanalyse:

CN frei	0,36
CN kompl.	0,11

Versuch-Nr.	Glüh-temperatur °C	Glühzeit Min.	Analysen n. d. CN frei %	Behandlung CN kompl. %
30 1	500	15	0,02	0,01
2	500	30	0,01	0,005
3	500	60	0,005	0,004

Bestimmung von Cyanid im Bodenkohlenausbruch.

Prinzip:

Eine genau eingewogene Menge an Bodenkohle wird mit Wasser extrahiert, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquot filtriert. Aus dieser Lösung erfolgt die Bestimmung der freien Cyanide durch Titration mit Silbernitrat oder besser photometrisch mit Pyridin-Barbitursäure nach Asmus. Zur Bestimmung des komplexbundenen Cyanids wird ein aliquoter Teil der Stammlösung einer Destillation mit Schwefelsäure unterworfen, wobei der überdestillierende Cyanwasserstoff in Natronlauge aufgefangen wird. Die Cyanidbestimmung erfolgt in diesem Destillat wie oben angegeben. Zieht man von dem so bestimmteten Gesamtcyanid den Wert des freien Cyanids ab, so erhält man den Gehalt an komplexbundenem Cyanid.

40 Eine genau eingewogene Menge an Bodenkohle wird mit Wasser extrahiert, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquot filtriert. Aus dieser Lösung erfolgt die Bestimmung der freien Cyanide durch Titration mit Silbernitrat oder besser photometrisch mit Pyridin-Barbitursäure nach Asmus. Zur Bestimmung des komplexbundenen Cyanids wird ein aliquoter Teil der Stammlösung einer Destillation mit Schwefelsäure unterworfen, wobei der überdestillierende Cyanwasserstoff in Natronlauge aufgefangen wird. Die Cyanidbestimmung erfolgt in diesem Destillat wie oben angegeben. Zieht man von dem so bestimmteten Gesamtcyanid den Wert des freien Cyanids ab, so erhält man den Gehalt an komplexbundenem Cyanid.

45 Eine genau eingewogene Menge an Bodenkohle wird mit Wasser extrahiert, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquot filtriert. Aus dieser Lösung erfolgt die Bestimmung der freien Cyanide durch Titration mit Silbernitrat oder besser photometrisch mit Pyridin-Barbitursäure nach Asmus. Zur Bestimmung des komplexbundenen Cyanids wird ein aliquoter Teil der Stammlösung einer Destillation mit Schwefelsäure unterworfen, wobei der überdestillierende Cyanwasserstoff in Natronlauge aufgefangen wird. Die Cyanidbestimmung erfolgt in diesem Destillat wie oben angegeben. Zieht man von dem so bestimmteten Gesamtcyanid den Wert des freien Cyanids ab, so erhält man den Gehalt an komplexbundenem Cyanid.