



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 649 789 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 25 C 1/00
C 25 C 7/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	6011/81	㉗ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
㉑ Anmeldungsdatum:	17.09.1981		
㉓ Priorität(en):	29.09.1980 DE 3036684		
㉔ Patent erteilt:	14.06.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	14.06.1985	㉘ Erfinder:	Samhaber, Wolfgang, Dr., Basel

⑤④ **Elektrolytische Zelle.**

⑤⑦ Erfindungsgegenstand ist eine monopolare, vorzugsweise diaphragmalose elektrolytische Zelle zur Wiedergewinnung von Metallen aus wässrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, die Metalle in gelöster, auch komplexgebundener Form enthalten, mit einer oder mehreren zweidimensionalen Anoden und einer oder mehreren dreidimensionalen Kathoden, wobei die Kathoden relativ grosse, nach allen Seiten offene innere freie Volumina und relativ grosse spezifische Oberflächen aufweisen und aus einem nicht galvanisierbaren Material bestehen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Monopolare elektrolytische Zelle zur Wiedergewinnung von Metallen aus wässrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, die Metalle in gelöster Form enthalten, mit einer oder mehreren zweidimensionalen Anoden und einer oder mehreren dreidimensionalen Kathoden, wobei die Kathoden relativ grosse, nach allen Seiten offene innere freie Volumina und relativ grosse spezifische Oberflächen aufweisen und aus einem nicht galvanisierbaren Material bestehen und die Zelle eine Vorrichtung aufweist, die es ermöglicht, das in feinteiliger Form anfallende, abgeschiedene Metall auf hydraulischem Wege aus der Zelle zu entfernen.

2. Elektrolytische Zelle gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie diaphragmalos ist.

3. Elektrolytische Zelle gemäss Anspruch 1 oder 2, worin die Kathode(n) aus rostfreiem Stahl gefertigt ist (sind).

4. Elektrolytische Zelle gemäss Anspruch 3, worin die Kathode(n) (ein) mit technischen Füllkörpern beschickte(r) Behälter ist (sind).

5. Elektrolytische Zelle gemäss Anspruch 4, worin jeder der Katodenbehälter mit Füllkörpern unterschiedlicher spezifischer Oberfläche gefüllt ist, wobei die spezifische Oberfläche der Füllkörper in der Strömungsrichtung der zu behandelnden Flüssigkeit zunimmt.

6. Elektrolytische Zelle gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem trichterförmigen Zellenboden an dessen tiefer Stelle sich eine absperzbare Öffnung für das Austragen des in feinteiliger Form anfallenden, abgeschiedenen Metalles befindet.

7. Verfahren zur Wiedergewinnung des ausgeschiedenen Metalls aus einer Zelle gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass von Zeit zu Zeit elektrochemisch abgeschiedenes Metall durch kurze stossartige Rückführung der Elektrolysenflüssigkeit aus der Zelle ausgetragen wird.

8. Verwendung der elektrolytischen Zelle gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Abscheidung von Metallen aus Metallionen oder komplex gebundenes Metall enthaltenden, verdünnten, wässrigen Lösungen.

9. Verwendung der elektrolytischen Zelle gemäss Anspruch 8, zur Entsorgung von Farbstoff-Abwässern, die komplexgebundene Schwermetalle enthalten.

Die Abscheidung von Metallen, insbesondere Schwermetallen, aus Metallionen oder komplexgebundenes Metall enthaltenden, wässrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, die bei industriellen Prozessen anfallen, gewinnt mit den sich steigernden Anforderungen des Schutzes der Umwelt immer grössere Bedeutung. In konventionellen Abwasser-Reinigungsanlagen können diese Schwermetalle, die häufig komplexgebunden (also nicht in ionogener Form) vorliegen, nicht in ausreichendem Masse abgeschieden werden. Dazu kommt, dass einige dieser Metalle die biologischen Reinigungsprozesse empfindlich stören, wodurch eine Vorreinigung dieser Abwässer am Ort ihrer Entstehung erforderlich ist. Das Ausfällen der Metalle aus den Lösungen, das Filtrieren, das Trocknen der Niederschläge und das Deponieren dieser Abfälle stellt keine befriedigende Lösung dar.

Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist es darum, Metallionen und komplexgebundenes Metall enthaltende wässrige Lösungen weitgehend vom Metall zu befreien und dabei das Metall wiederzugewinnen.

Es wurden immer wieder Versuche unternommen, schwermetallhaltige Abwässer mit Hilfe elektrolytischer Zellen zu reinigen. Verwendet wurden monopolare, biopolare Fest- und Fliessbett-Systeme, Diaphragma- oder Membranen-

haltende Zellen etc. Keine der bisher verwendeten Methoden hat es jedoch erlaubt, die Abwasser-Reinigung in grosstechnischem Massstab durchzuführen.

Gegenstand der Erfindung ist nun eine monopolare, vorzugsweise diaphragmalose, elektrolytische Zelle mit einer oder mehreren zweidimensionalen Anoden und einer oder mehreren dreidimensionalen Kathoden, wobei die Kathoden relativ grosse, nach allen Seiten offene innere freie Volumina und relativ grosse spezifische Oberflächen aufweisen und aus einem nicht galvanisierbaren Material bestehen und die Zelle eine Vorrichtung aufweist, die es ermöglicht, das in feinteiliger Form anfallende, abgeschiedene Metall auf hydraulischem Wege, gegebenenfalls auch während des Betriebes, aus der Zelle zu entfernen. Unter nicht galvanisierbarem Material sind zum Beispiel rostfreie Stähle, das sind unter anderem martensitische, härtbare Chromstähle, ferritische, nicht warmbehandlungsfähige Chromstähle oder austenitische, nicht warmbehandlungsfähige Chrom-Nickel-Stähle zu verstehen. Wesentlich ist beim Kathodenmaterial, dass es sich von dem abzuschheidenden Metall nicht galvanisieren lässt und dass es für die Metallabscheidung eine ausreichend hohe Wasserstoff-Überspannung aufweist. Die Kathode(n) besteht (bestehen) aus einem oder mehreren, mit kleinen Öffnungen versehenen, vorzugsweise mit handelsüblichen, technischen Füllkörpern beschickten Behälter(n).

Die erfindungsgemässe Zelle ist ausgezeichnet für den kontinuierlichen Betrieb geeignet; so enthält das Zellgehäuse unterhalb und oberhalb der Elektroden je eine Vorrichtung für die Zufuhr und den Abfluss der Elektrolysenflüssigkeit. Dabei kann der Flüssigkeitsstrom sowohl von unten nach oben, als auch von oben nach unten gerichtet sein.

Um den Grad der Metallabscheidung zu steigern, kann es von Vorteil sein, die Kathodenbehälter mit Füllkörpern verschiedener spezifischer Oberfläche zu beschicken und zwar so, dass die spezifische Oberfläche der Füllkörper in der Strömungsrichtung der zu behandelnden Flüssigkeit zunimmt, das heisst, dass nach Massgabe der Verarmung an Metall in der Lösung, die Kathode mit Füllkörpern grösserer spezifischer Oberfläche beschickt ist. Eine solche Massnahme hat den Zweck, ein Maximum an Metall aus der zu behandelnden Lösung abzuschcheiden.

Der kontinuierliche Betrieb wird durch eine besondere Ausführungsform der Zelle wesentlich erleichtert: Der Boden der Zelle ist hier trichterförmig ausgeführt und weist an seiner tiefsten Stelle eine absperzbare Öffnung auf, die es ermöglicht, das in pulver- beziehungsweise schlammförmiger Form anfallende Metall aus der Zelle hydraulisch auszutragen.

Gegenüber herkömmlichen elektrolytischen Zellen besitzt die erfindungsgemässe Zelle den Vorteil, dass das durch elektrochemische Reduktion an der Kathode abgeschiedene Metall in Form kleiner, loser Partikel anfällt, die nicht an der Kathode haften, sondern die Tendenz haben, nach unten zu sinken. Im Laufe der Elektrolyse bilden sich in den Füllkörpern Ansammlungen von pulverigem, beziehungsweise schlammförmigen Metall, die sich durch einen nach unten gerichteten Flüssigkeitsstrom, insbesondere wenn dieser stossförmig ausgeführt wird, leicht ausspülen lassen. Es entfällt darum die Notwendigkeit, die Kathoden einzeln zu entnehmen und extern zu entladen. Die Anode der erfindungsgemässen Zelle besteht vorzugsweise aus Graphit, sie bedarf im allgemeinen ebenfalls keiner Wartung.

Im kontinuierlichen Betrieb der Zelle kann der Flüssigkeitsstrom nach Bedarf und den Gegebenheiten sowohl von unten nach oben, als auch von oben nach unten geführt werden. In den Abbildungen 1 und 2 ist ein von unten nach oben gerichteter Flüssigkeitsstrom vorgesehen, ohne grosse Änderungen aber kann die Strömungsrichtung auch umgekehrt werden.

In der Abbildung 1 ist eine Anlage zur Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen schematisch dargestellt. Durch die Leitung 1 kommt die Metall in gelöster Form enthaltende Lösung in ein Vorratsgefäß 2, aus dem sie durch eine weitere Leitung und eine Speisepumpe 3 kontinuierlich in den unteren Teil 4 der Elektrolysenzelle 15 eingebracht wird. Die Lösung steigt an der Anode 5 vorbei und durch die Kathode 6, in der das Metall reduziert und als solches abgeschieden wird. Bei 7 befindet sich der Flüssigkeitsabfluss. Wenn sich in den Hohlräumen der Kathode 6, genügend abgeschiedenes Metall angesammelt hat, wird die Speisepumpe 3 abgestellt und der Hahn 8, der beim Elektrolysenbetrieb ein Rohr 9 mit grossem Durchmesser abschliesst, geöffnet, so dass die in der Zelle vorhandene Flüssigkeit ruckartig in den Behälter 10, dessen unterer Abfluss 11 durch den Hahn 14 geschlossen ist, abfließt. Dabei wird ein Teil des abgeschiedenen Metallschlammes mitgerissen, der Rest des abgeschiedenen Metalls wird durch Spülung der Kathode von oben aus der Zelle in den Behälter 10 gefördert. In diesem Behälter sinkt das Metall zu Boden und wird, nachdem die überstehende Flüssigkeit mit Hilfe der Pumpe 12 durch das Rohr 13 in den Vorratsbehälter 2 zurückgepumpt wird, durch ein Rohr (bei 11) abgezogen.

Abbildung 2 zeigt den Vertikal-Schnitt durch eine erfindungsgemässe Zelle mit drei Anoden (16) und vier Kathoden (Behältern 17, gepunktet). Die Zufuhr der zu behandelnden Flüssigkeit erfolgt über die Speisepumpe 3. Mit 15 ist die Zellenwand angedeutet. Die übrigen Bezugsszahlen (4, 7 und 9) wurden schon oben (Abbildung 1) erläutert.

Abbildung 3 zeigt einen horizontalen Schnitt durch die Zelle gemäss Abbildung 2, für die Bezugsszahlen (3, 7, 15, 16, und 17) gelten die obigen Erläuterungen.

Um die Kapazität (das Volumen und damit den Durchsatz) der Zelle zu vergrössern, kann man die Zelle verbreitern, was entweder durch eine Vergrösserung der Anoden (horizontale Verbreiterung) und entsprechende Verbreiterung der Kathoden-Behälter oder durch Zuschalten weiterer Anoden-

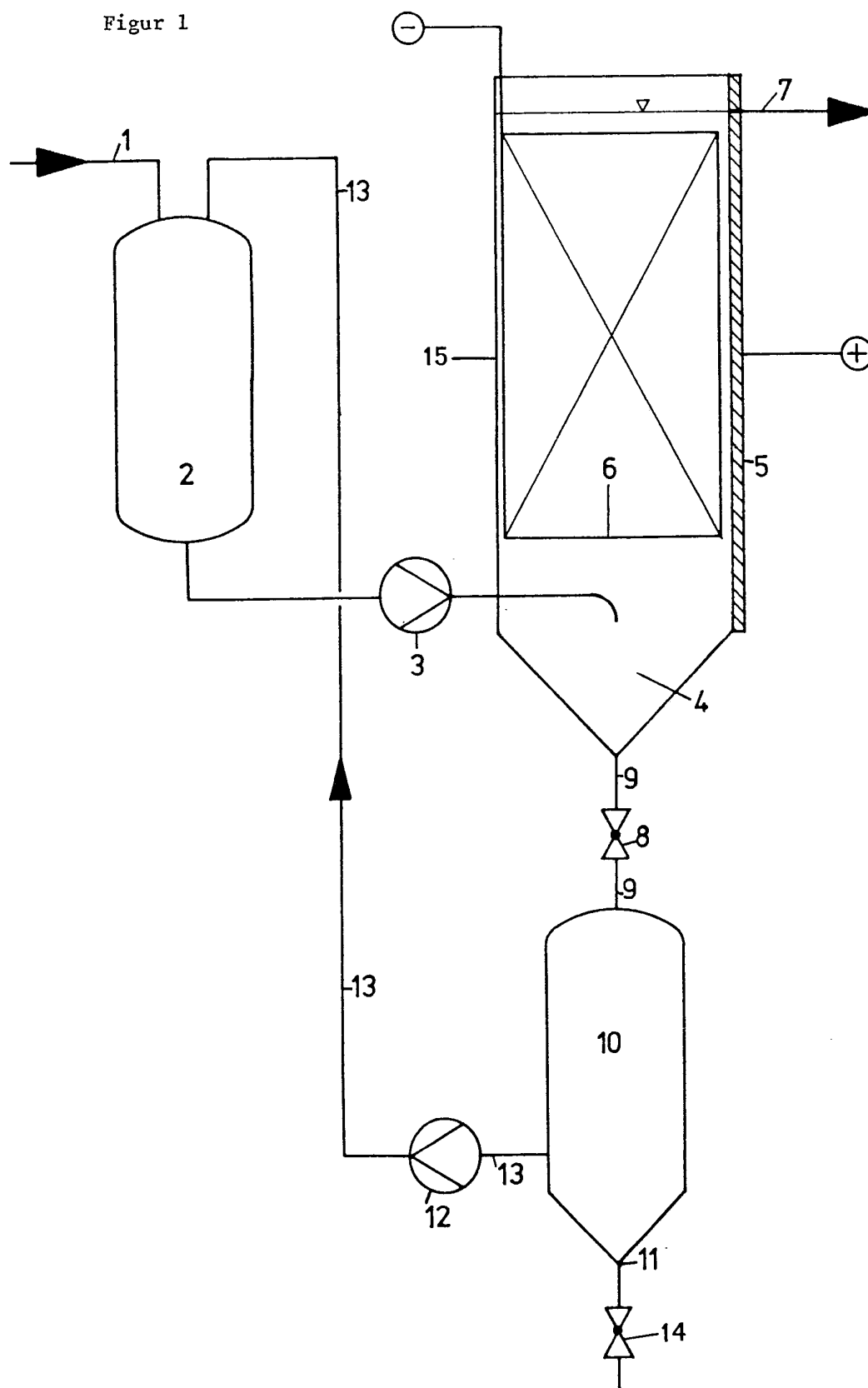
Kathoden-Einheiten erfolgen kann. Um den Metallabscheidungsgrad zu erhöhen, kann man die Höhe der Zelle (Anoden und Kathoden-Behälter) vergrössern. Diese, dem Fachmann geläufigen Massnahmen können zur Optimierung des Nutzens der Erfindung in Anpassung an die Gegebenheiten durchgeführt werden.

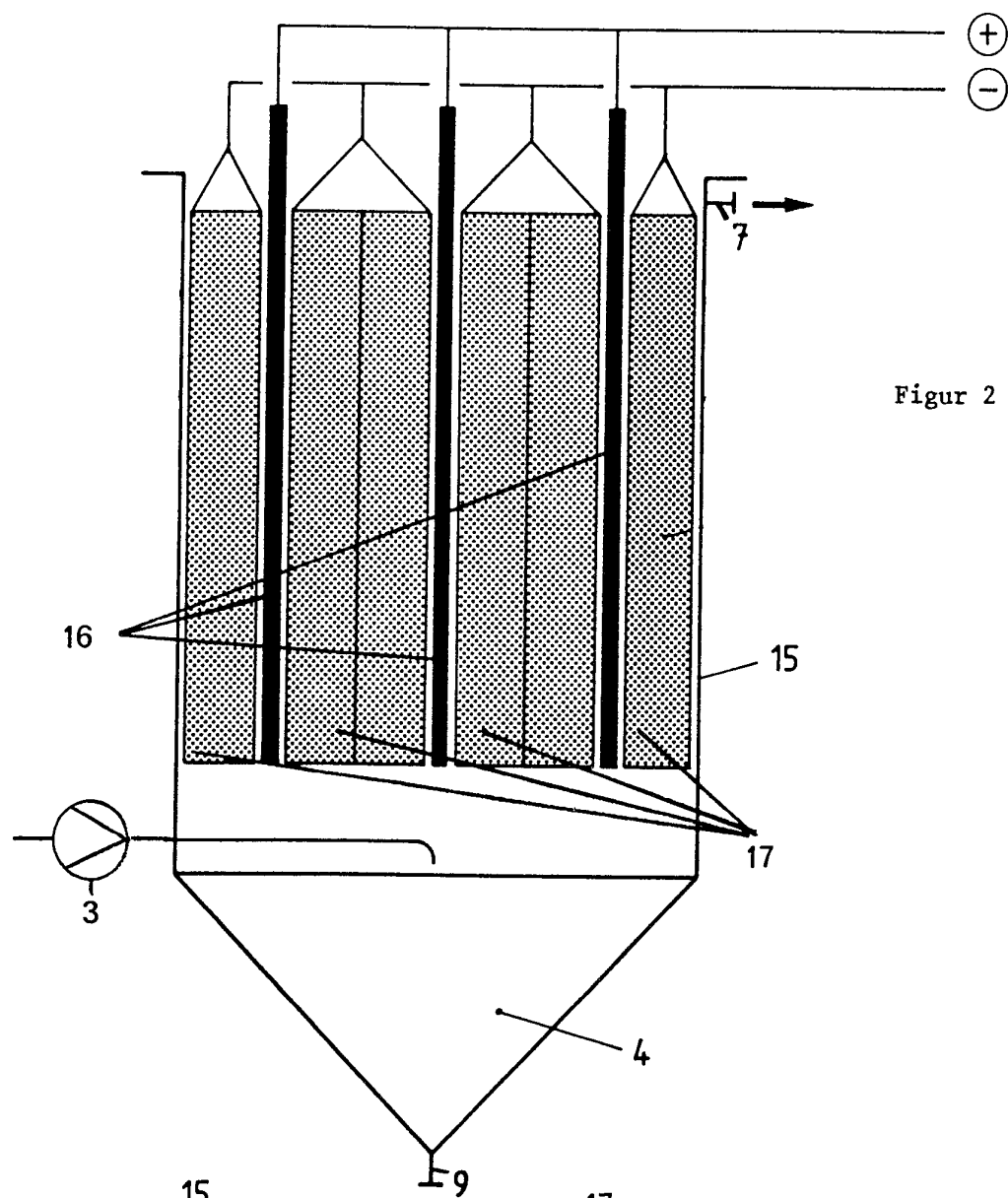
Der Querschnitt der Zelle wird praktisch vom Querschnitt der Kathoden bestimmt. Diese sind so ausgeführt, dass ihr Nutzvolumen maximal ist.

10 Als Füllkörper für die Kathoden werden zum Beispiel im Handel erhältliche, aus rostfreiem Stahl, beziehungsweise Stahlblech gefertigte hohlzylinder- oder ringförmige Gebilde verwendet (Handelsnamen zum Beispiel Raschig- oder Pall-ringe).

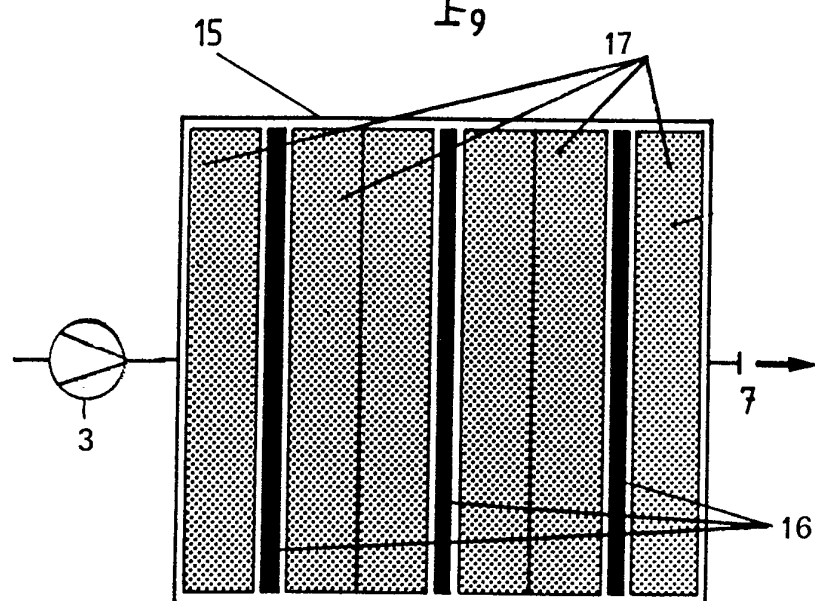
15 Die erfindungsgemässe Zelle ist besonders für Lösungen mit Leitfähigkeiten über 100 m S/cm geeignet. Es können sowohl saure als auch alkalische Lösungen behandelt werden. Enthält die Lösung Chlorionen, so wird an der Anode Chlorgas entwickelt. Ist die Lösung alkalisch, bilden sich Hypochlorit-Anionen. Dieses Hypochlorit baut eine Reihe etwa gleichzeitig vorhandener organischer Substanzen ab, was bei Abwässern aus der Farbstoffherstellung ein zusätzlicher, sehr erwünschter Effekt ist. In einer erfindungsgemässen elektrolytischen Zelle wurden zum Beispiel
20 Abwässer aus der Azo-Farbstoffherstellung mit einem Gehalt an komplex gebundenem Kupfer zwischen 1 und 5 g/l (auf reines Kupfer berechnet), bei einem pH von 9 behandelt. Die Zellspannung betrug dabei zirka 3 Volt. In der aus der Zelle austretenden Lösung war der Kupfergehalt schliesslich auf
25 0,1 g/l abgesunken, was einer Verminderung der Schwermetallkonzentration zwischen 90 und 98% entspricht. In der ursprünglich dunklen, praktisch völlig undurchsichtigen Lösung war nach der Behandlung der Farbstoffanteil soweit zerstört, dass eine 10 cm dicke Schicht noch durchscheinend
30 war. Auf analoge Weise können auch Zink-, Cadmium-, Cobalt, Nickel- und Blei- enthaltende Lösungen behandelt werden. Auch Lösungen die Silber oder Gold enthalten, sind auf diese Weise behandelbar.

Figur 1





Figur 2



Figur 3