

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 573 743 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93104209.7**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 21/20**

22 Anmeldetag: **16.03.93**

30 Priorität: **10.06.92 DE 4218916**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.93 Patentblatt 93/50

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

71 Anmelder: **Heraeus Elektrochemie GmbH**
Heraeusstrasse 12 - 14
D-63450 Hanau(DE)

72 Erfinder: **Jakobs, Olaf**
Heiersche Strasse 21
W-5901 Wilnsdorf-Falmmersbach(DE)
Erfinder: **Ströder, Ulrich, Dr.**
Schluchtblick 7
W-8752 Johannesburg(DE)
Erfinder: **Schneider, Lothar**
Kutscherweg 15
W-6480 Wächtersbach 2(DE)

54 **Verfahren zur elektrolytischen Entgiftung oder Regeneration einer Cyanid enthaltenden wässrigen Lösung und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

57 Zur elektrolytischen Entgiftung oder Regeneration einer Cyanid enthaltenden wässrigen Lösung wird Cyanid mittels anodischer Oxidation in Kohlendioxid und/oder Stickstoff und/oder Ammoniak umgewandelt, wobei gleichzeitig der metallische Anteil der Cyanid-Verbindung kathodisch abgeschieden wird; zur Verbesserung des Wirkungsgrades der Cyanid-Oxidation werden in die Lösung ein auf kathodischem Potential liegendes Metall und/oder Metallionen eingebracht.

Als Anode wird eine dimensionsstabile Elektrode auf der Basis von Titan eingesetzt, die eine elektrokatalytische Beschichtung aus Oxiden von Platingruppenmetallen und/oder Titan sowie aus Platinmetallen aufweist; als Kathode dient eine Streckmetall-Elektrode aus verkupfertem oder versilbertem Titan.

EP 0 573 743 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Entgiftung oder Regeneration einer Cyanid enthaltenden wässrigen Lösung, wobei Cyanid mittels anodischer Oxidation in Kohlendioxid und/oder Stickstoff und/oder Ammoniak umgewandelt wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Aus der DE-OS 26 00 084 ist die elektrochemische Behandlung von verdünnten Metallcyanid-Lösungen, wie sie beispielsweise in Form von Waschlösungen in Galvanisierungsanstalten auftritt, bekannt, wobei Cyanid anodisch oxidiert wird unter gleichzeitiger kathodischer Metallabscheidung. Anode und Kathode sind dabei als Netze bzw. Maschenkörbe ausgebildet, wobei beide Elektroden aus platinisiertem Titan bestehen können; es ist jedoch auch möglich, eine aus Kupfer hergestellte Kathode einzusetzen. Gemäß einem Ausführungsbeispiel für die zu behandelnde Lösung sind neben Kupfercyanid auch Natriumcyanid und Natriumcarbonat sowie Rochelle-Salz als Bestandteile der Lösung angegeben.

Als problematisch erweist sich bei der elektrolytischen Oxidation in niedrigen Konzentrationsbereichen die unbefriedigende Stromausbeute, so daß bei den üblichen strengen behördlichen Einleiterbedingungen (Umweltauflagen) der Einsatz eines weiteren Verfahrens zur Entgiftung geringer Cyanid-Konzentrationen sich als unumgänglich erweist. Weiterhin entstehen an den platinisierten Titan-Elektroden hohe Abtragsraten (kurze Standzeiten), so daß das Verfahren der elektrochemischen Cyanid-Oxidation in der Praxis aufgrund der hohen Folgekosten (Anodenkosten) unter wirtschaftlicher Betrachtung wenig sinnvoll erscheint.

Weiterhin ist aus der DE-PS 28 36 720 ein Verfahren zur kontinuierlichen elektrolytischen Regenerierung einer Silbercyanid enthaltenden Waschlösung, wie sie bei Galvanisierungs-Prozessen anfällt, bekannt, wobei die Konzentration des Cyanid durch anodische Oxidation zu Ammoniak stark verringert und gleichzeitig das Silber in schwammiger Form auf der Kathode abgeschieden, von dort periodisch abgestreift und in einen am Boden der Regenerierzelle angeordneten Trichter gesammelt und abfiltriert wird. Gemäß einem Ausführungsbeispiel weist die Anode eine Titan-Platin-Plattierung auf, während die Kathode eine reine Silber-Plattierung enthält, so daß auch hier das Problem der hohen Abtragsraten von platinisierten Titan-Elektroden mit den in der Praxis hohen Folgekosten auftritt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die in der Metallindustrie, insbesondere in Galvanikbetrieben anfallenden hohen Frachten an cyanidischen Abwassern auf elektrochemischem Wege kostengünstig zu behandeln, wobei auch bei niedrigen Konzentrationen hohe Stromausbeuten mög-

lich sind und weitere Verfahren zur Entgiftung sich erübrigen; weiterhin soll eine Vorrichtung zur elektrolytischen Entgiftung oder Regeneration einer Cyanid enthaltenden wässrigen Lösung angegeben werden; weiterhin soll die Standzeit der Anoden erhöht werden.

Die Aufgabe wird verfahrensgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 7 angegeben.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß aufgrund des hohen Wirkungsgrades ein rascher Reaktionsablauf erzielt wird, wobei sowohl die Stromkosten als auch die Elektrodenkosten (Beschichtungskosten) verhältnismäßig gering gehalten werden können.

Ein weiterer Vorteil wird durch die Wiederverwendung des kathodisch abgeschiedenen metallischen Anteils aus der Cyanid-Verbindung erzielt.

Die Erfindung wird vorrichtungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 8 gelöst.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Vorrichtung sind in den Ansprüchen 9 bis 15 angegeben. Der in Anspruch 10 genannte Begriff Streckmetallgitter bezieht sich auch auf eine Streckmetall-Folie.

Ein wesentlicher Vorteil der Vorrichtung ist darin zu sehen, daß die Anode aufgrund ihrer dimensionsstabilen Struktur und hohen Beständigkeit ihrer Beschichtung eine hohe Standzeit ermöglicht. Weiterhin lassen sich aufgrund des hohen Wirkungsgrades die Baugröße der Vorrichtung und somit die Anlagenkosten verhältnismäßig gering halten.

Im folgenden wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1

Zur elektrochemischen Entgiftung einer rein cyanidischen Lösung mit einem Anteil von 5-100 g/l Cyanid ist eine elektrochemische Zelle mit einem Lösungsbehälter vorgesehen, der ein aufgesetztes Zellengehäuse aufweist, in dem sich ein Elektrodenpaket mit langgestreckten plattenförmigen parallel und im Abstand angeordneten Elektroden befindet, wobei die Anoden mittig und die Kathoden endständig angeordnet sind. Die Kathode besteht dabei aus einem Streckmetallgitter aus verkupferten Titan (Kupferoberfläche), während die Anode als dimensionsstabile Anode auf der Basis von Titan ausgebildet ist, wobei deren elektrokatalytische Beschichtung aus Oxiden von Platingruppenmetallen und/oder Titan sowie aus Platingruppenmetallen besteht. Der prinzipielle Aufbau solcher Anoden ist beispielsweise aus der DE-PS 20 41 250 bekannt. Das Volumen des Lösungsbehäl-

ters liegt im Bereich von 50-1000 l; die anodische Stromdichte liegt im Bereich von 100-2500 A/m². Der Elektrodenabstand liegt im Bereich von 0,5-5 cm. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 20-50 °C. Die elektrolytische Entgiftung wird solange durchgeführt, bis eine Endkonzentration an Cyanid von 0,2 mg/l und an Kupfer von 0,1 mg/l erzielt ist.

Beispiel 2

Bei Behandlung einer dem Beispiel 1 entsprechenden Lösung mit Kupferzusatz im Bereich von 10-500 mg/l Kupferionen ist es auch möglich, die erste Behandlungsphase (I. Fahrt) mit einer Kathode aus Titanstreckmetall ohne verkupferte Oberfläche bzw. Kupferbeschichtung durchzuführen. Die Zugabe des Kupferzusatzes erfolgt dabei entweder in Form von Kupfersulfat (fest oder gelöst) oder in Form einer Kupfer-Ionen enthaltenden Abwasser-Lösung. Die übrigen Verfahrensparameter des Beispiels 1 sowie der daraus bekannte Aufbau der dimensionsstabilen Anode und Elektrodenabstand bleiben erhalten.

Beispiel 3

Zur Entmetallisierung einer cyanidischen Silberlösung mit 13,5 g/l Silber-Ionen und 1,8 g/l freien Cyanid-Ionen wird eine elektrochemische Vorrichtung mit einer dimensionsstabilen Anode gemäß den Beispielen 1 und 2 eingesetzt, die eine Kathode aus Kupferstreckmetall-Folie aufweist. Die elektrochemische Behandlung wird dabei solange betrieben, bis eine Silber-Ionen-Konzentration erreicht ist, die unterhalb von 0,1 mg/l liegt; die Cyanid-Restkonzentration liegt nach der Entmetallisierung bei 8,6 g/l freier Cyanid-Ionen. Die übrigen Verfahrensparameter, wie anodische und kathodische Stromdichte, Elektrodenabstand und Temperatur entsprechen denen des Beispiels 1.

Es ist jedoch auch möglich, an Stelle einer Kupferstreckmetall-Folie eine Silberstreckmetall-Folie einzusetzen.

Die so erhaltene entmetallisierte Lösung kann sowohl nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 oder nach dem nachfolgend als Beispiel 4 angegebenen Verfahren entgiftet werden.

Beispiel 4

Es wird eine Silbercyanidlösung mit ausgearbeitetem Silber (Silber-Ionen-Konzentration unterhalb 0,1 mg/l) und 8,6 g/l freiem Cyanid einer entsprechend aufgebauten elektrochemischen Zelle zugeführt, deren Kathode aus verkupferten Titanstreckmetall besteht. Stromdichte und Elektrodenabstand sowie Betriebstemperatur werden dabei

entsprechend den vorgenannten Beispielen aufrechterhalten. Die elektrolytische Entgiftung (anodische Oxidation) wird solange durchgeführt, bis ein Cyanidgehalt von 0,1 mg/l zu messen ist.

In einer Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren der Beispiele 1 bis 4 wird mittels Umwälzvorrichtung dem Zellengehäuse im Bereich seines Gehäusebodens Lösung zugeführt und nach Durchlaufen des Elektrodenpakets mittels Überlauf über die Seitenwände des Zellgehäuses einem kaskadenartig angeordneten Ablaufbehälter mit einem eigenen Überlauf zwecks Entgasung zugeführt; nach Passieren eines zweiten Überlaufs wird die nunmehr weitgehend entgaste Lösung wieder in den Lösungsbehälter geleitet und erneut umgewälzt und einer elektrochemischen Behandlung bis zum Erreichen der gewünschten bzw. gesetzlich vorgeschriebenen Restkonzentration weiter zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Entgiftung oder Regeneration einer Cyanid enthaltenden wässrigen Lösung, wobei Cyanid mittels anodischer Oxidation in Kohlendioxid und/oder Stickstoff und/oder Ammoniak umgewandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung des Wirkungsgrades der Cyanid-Umwandlung in die Lösung ein auf kathodischem Potential liegendes Metall und/oder Metallionen eingebracht werden und daß die Oxidation an einer dimensionsstabilen Anode vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanid-Umwandlung bei einer anodischen Stromdichte im Bereich von 100-2500 A/m² und bei einer kathodischen Stromdichte im Bereich von 50-1500 A/m² durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in die Lösung ein Metall, dessen Oberfläche wenigstens aus Kupfer besteht, eingebracht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung Kupferionen zugegeben werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in die Lösung ein Metall, dessen Oberfläche wenigstens aus Silber besteht, eingebracht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung Silberionen zugegeben werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanid-Umwandlung solange durchgeführt wird, bis eine Endkonzentration der Lösung von 0,2 mg/l Cyanid erreicht wird. 5
8. Vorrichtung zur elektrolytischen Entgiftung oder Regeneration einer Cyanid enthaltenden wässrigen Lösung mittels anodischer Oxidation, wobei wenigstens zwei Elektroden in die Lösung tauchen, von denen wenigstens eine im wesentlichen aus Ventilmaterial besteht, wobei die Anode in ihrer Oberfläche wenigstens Edelmetall und/oder Edelmetalloxid enthält und die Kathode wenigstens in ihrer Oberfläche Silber oder Kupfer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode eine dimensionsstabile Elektrode ist, die eine elektrokatalytische Beschichtung aus Oxiden von Platingruppenmetallen und/oder des Ventilmaterials sowie aus Platinmetallen aufweist und daß der Abstand zwischen Anode und Kathode im Bereich von 5-50 mm liegt. 10
15
20
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ventilmaterial Titan ist. 25
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Streckmetallgitter besteht. 30
11. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus einem Metallblech mit einer Dicke im Bereich von 0,5-2,5 mm besteht. 35
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus verkupferten Titan besteht. 40
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode im wesentlichen aus Kupfer besteht.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus versilbertem Titan besteht. 45
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode im wesentlichen aus Silber besteht. 50