



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 45 594 A1** 2005.05.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 45 594.9**  
(22) Anmeldetag: **29.09.2003**  
(43) Offenlegungstag: **04.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C02F 1/467**  
**C02F 1/58**

(71) Anmelder:  
**Hochschule Niederrhein, 47805 Krefeld, DE**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte Brandenburg, Dunkelberg & Franke, 53773 Hennef**

(72) Erfinder:  
**Nowack, Norbert, 47877 Willich, DE; Heger, Klaus, 47802 Krefeld, DE; Korneli, Dirk, 47051 Duisburg, DE; Rheindorf, Angela, 47918 Tönisvorst, DE**

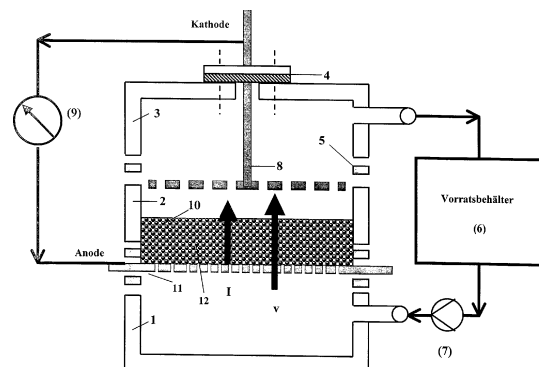
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 692 19 882 T2**  
**US 43 99 020 A**  
**WO 00/32 521 A1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Zelle zur elektrochemischen Oxidation von Cyaniden**

(57) Zusammenfassung: Verfahren und Zelle zur anodischen Oxidation von Cyaniden in wässrigen Lösungen, umfassend eine Festbettanode sowie eine Kathode, wobei das Partikelbett der Anode aus Partikeln gebildet ist, bestehend aus Mangan oder den Oxiden des Titans oder Mischungen dieser Partikel, wobei die Partikel, bestehend aus den Oxiden des Titans, in der Magneli-Phase vorliegen und die Mangan-Partikel eine Reinheit von wenigstens 95% aufweisen und das Verfahren mittels Gleichstrom durchgeführt wird.



### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zelle zur elektrochemischen Oxidation von Cyaniden in wäßrigen Lösungen sowie ein Verfahren zur Durchführung der Oxidation.

**[0002]** Cyanide in Wässern, insbesondere in industriellen Abwässern stellen ein großes Problem dar. Cyanide sind hoch toxisch und stark ökotoxisch. Dies gilt in unterschiedlichem Maße für Cyanide, die in den Lösungen als freie Ionen vorliegen oder als Metallkomplexe gebunden sind.

**[0003]** Ein besonderes Problem stellt die Belastung mit Cyaniden insbesondere in industriellen Abwässern dar. Diese fallen in den Bereichen der Oberflächentechnik, insbesondere bei der Metallabscheidung, Entmetallisierungsprozessen, sowie der Herstellung von Metallüberzügen an. Weitere Gebiete sind die Härtung von Stählen durch das Badnitrieren sowie das allgemeine Gebiet der Sonderabfallaufbereitung.

**[0004]** Ein häufig geforderter Grenzwert für die Belastung von Cyaniden in Abwässern liegt bei 1 mg/L. Aufgrund von nationalen oder regionalen Gesetzgebungen können die erlaubten Grenzwerte für Cyanidbelastungen in Abwässern noch unterhalb dieses Wertes liegen.

### Stand der Technik

**[0005]** Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Cyanidbelastung in wäßrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, zu verringern. Ein häufig gewählter Ansatz zur Verringerung der Cyanidkonzentration in wäßrigen Lösungen besteht in der Oxidation der Cyanidionen zur Kohlendioxid und Ammoniak.

**[0006]** Die Oxidation erfolgt dabei grundsätzlich in zwei Reaktionsschritten, wobei der erste Reaktionsschritt im Abbau des Cyanidions in alkalischer Lösung über die Oxidation zum Cyanat-anion gemäß der folgenden Redox-Halbreaktion (1) erfolgt:



**[0007]** Das gebildete Cyanatanion  $\text{OCN}^-$  wird dann in der alkalischen Lösung hydrolytisch gemäß Formel (2) zerlegt:



**[0008]** Die Übertragung der zwei Elektronen pro Formelumsatz kann durch Oxidationsmittel oder elektrochemischen Wege stattfinden.

**[0009]** Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Peroxide. Verfahren unter Verwendung von Peroxiden sind jedoch in der Regel unwirtschaftlich, da durch katalytische Effekte der in den Abwässern üblicherweise vorhandenen Metallkationen eine starke Zersetzung des Peroxides zu Sauerstoff einsetzt. Häufig muß daher Wasserstoffperoxid in rund 10-fachem Überschuß eingesetzt werden, um eine sichere Oxidation der Cyanide zu gewährleisten. Der kinetisch stabile Cyano-Komplex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  wird hierbei oft im nicht hinreichenden Maße zerstört.

**[0010]** Ein weiteres Verfahren besteht im Einsatz von UV-Strahlung in Verbindung mit Wasserstoffperoxid. Derartige Verfahren erfordern üblicherweise hohe Investitionskosten. Weiterhin zeigen Sie den Nachteil auf, daß die UV-Strahlung wegen der starken Absorption durch die in den Abwässern vorhandenen Metall-Kationen nur in dünnen Schichten wirksam ist. Es kommt hier zu sogenannten Charge-Transfer-Übergängen. In Folge hiervon ist die Leistung derartiger Reaktoren stark eingeschränkt.

**[0011]** Ein weiteres bekanntes Verfahren besteht in der Verwendung von Ozon. Diese Verfahren zeichnen sich ebenfalls durch hohe Investitionskosten aus. Hinzu tritt, daß der sichere Umgang mit ozonerzeugenden Apparaturen im Betrieb mit hohen Ozon-Konzentrationen äußerst problematisch ist. Ozon weist eine hohe Toxizität, geringe Haltbarkeit und insbesondere eine hohe Aggressivität gegenüber den Apparatebauteilen auf. Die Standzeiten von entsprechenden Apparaturen wird hierdurch stark vermindert.

**[0012]** Bekannt ist ebenfalls der Einsatz von salzartigen Peroxiden, wie z.B. Carot, als Oxidationsmittel. Neben den oben genannten Nachteilen, wie beim Einsatz von Wasserstoffperoxid tritt hier hinzu, daß es zu einer unerwünschten Aufsalzung der Abwässer kommen kann. Dies betrifft insbesondere die Sulfatanreicherung.

Hieraus ergeben sich wiederum die Folgen, daß z.B. die Betonröhren von Abwassersystemen aufgrund einer Umwandlung von Calcium-Verbindungen in Calciumsulfat-Dihydrat stattfindet, was eine zerstörende Wirkung auf die Betonröhren hat.

**[0013]** Die ebenfalls bekannte Verwendung von Natriumhypochlorit zur Cyanidoxidation weist ebenfalls Nachteile auf. Die in der Abwasserfracht vorhandenen organischen Stoffe, wie z.B. Tenside können durch den Einsatz von Hypochloriten zu organischen Halogenverbindungen umgesetzt werden. Derartige organische Halogenverbindungen sind ebenfalls häufig toxisch und ökotoxisch.

**[0014]** Die Summenparameter für derartige organische Halogenverbindungen ist der sogenannte AOX-Wert, definiert als an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen. Ein typischer tolerierbarer Grenzwert für den AOX-Wert beträgt für Abwässer 1 mg/L.

**[0015]** Die zuvor beschriebenen Verfahren sind z.B. bekannt aus der Monographie: Graef, R.; Taschenbuch der Abwasser-, Umwelttechnik in der Oberflächenveredelung; Verlag Karl Hansa; München (1998, Seiten 135–146) bekannt.

**[0016]** Bekannt sind ebenfalls elektrochemische Verfahren zur Cyanidoxidation. So beschreibt die DE 23 16 124 ein Verfahren zur Oxidation von Cyaniden unter Verwendung von zweidimensionalen Elektroden aus Graphit oder mit Platin beschichteten Titan-Anoden. Die dort beschriebene Vorrichtung weist jedoch den Nachteil auf, daß Graphit in alkalischen Medien zu Graphitoxiden und/oder Graphitsäuren oxidiert werden und die Elektroden deshalb nicht korrosionsstabil sind sowie nach kurzer Elektrolysezeit passiviert werden. Darüber hinaus ist die Sauerstoffüberspannung klein, so daß die Stromausbeuten auch bei hohen Cyanidkonzentrationen gering sind. Insbesondere letzteres ist unter wirtschaftlichen Aspekten abzulehnen.

**[0017]** Die Platinbeschichtungen von platinbeschichteten Titananoden lösen sich unter der Bildung des Tetracyano-Platinat-(II)-Komplexes langsam auf. Auch diese können sich deshalb in der Praxis nicht bewähren. Darüber hinaus ist das komplexierte Platin-(II)-Kation toxisch und schwer abbaubar.

**[0018]** Aus der DE 40 470 766 ist ebenfalls ein Verfahren zur anodischen Oxidation von Cyaniden bekannt. Dabei werden an der Anode parallel zur Cyanidoxidation Chloride zu Hypochloriten umgesetzt. Die Hypochloritbildung führt jedoch zur weiteren Bildung von AOX-Verbindungen und ist daher abzulehnen.

#### Aufgabenstellung

**[0019]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Verfahren und elektrochemischen Zelle zur leistungsfähigen und kostengünstigen Oxidation von Cyaniden in wäßrigen Lösungen bereit zu stellen und die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

**[0020]** Gelöst wird die Aufgabe nach den technischen Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen dargestellt.

#### Allgemeine Beschreibung des Erfindungsgedankens.

**[0021]** Die folgende Erfindung stellt eine elektrochemische Zelle bereit, umfassend eine Kathode und eine Anode in Form einer Festbettelektrode. Festbettelektroden sind im Grundsatz bekannt.

**[0022]** Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist es, daß die Schüttung der Festbettelektrode aus hochreinen Manganpartikeln und/oder aus Partikeln bestehend aus Oxiden des Titans besteht, wobei die Titanoxid-Partikel in der Magneli-Konfiguration vorliegen.

**[0023]** Die vorliegende Erfindung geht von den nachfolgenden bekannten Fakten aus:  
Die Stromdichte für die elektrochemische Oxidation von  $\text{CN}^-$  wird durch den Stofftransport an der Elektrode begrenzt. Imitierend wirkt hierbei die Diffusionsgrenzstromdichte, d.h. der konvektive Stofftransport, der wie folgt definiert ist:

$$i_g = k_s z F c_{(x=\infty)} \quad (3)$$

**[0024]** Die Parameter sind aus der Definitionenliste ersichtlich.

**[0025]** Aus der Formel (3) läßt sich abschätzen, mit welchen Grenzstromdichten und welchen Raum-Zeit-Ausbeuten in  $p$  zu rechnen ist, wenn die Cyanidoxidation mit konventionellen Elektroden, d.h. Ebenen 2-dimensionalen Elektroden durchgeführt wird. Bei derartigen 2-dimensionalen Elektroden ist die mikrokinetische gleich der makrokinetischen Stromdichte. Demgegenüber ist bei 3-dimensionalen Elektroden die makrokinetische Stromdichte wesentlich größer. Es zeigt sich, daß hier der Faktor 10–100 erreicht wird, je nach Eindringtiefe des elektrischen Stromes in das Festbett.

**[0026]** Anders ausgedrückt lassen sich mit 3-dimensionalen Elektroden bei gleichen Betriebsbedingungen ca. 20mal höhere Umsatzgeschwindigkeiten erzielen als bei der Verwendung von 2-dimensionalen Elektroden. Dementsprechend steigt die Raum-Zeit-Ausbeute um diesen Wert an, so daß vorteilhafter Weise 3-dimensionale Elektroden auch im Bereich niedriger Cyanidkonzentrationen außerordentlich wirtschaftlich betrieben werden können.

**[0027]** Ausgehend von den grundsätzlichen Vorteilen einer 3-dimensionalen Elektrode, d.h. einer Festbettelektrode ist für die Lösung der obigen Aufgaben die Auswahl des Anodenmaterials für die Festbettelektrode zur Oxidation von Cyaniden von entscheidender Bedeutung.

**[0028]** Überraschenderweise zeigte sich, daß ein Festbett aus Partikeln aus hochreinem Mangan mit einer Reinheit von wenigstens 95 % und/oder Partikeln aus den Oxiden des Titans, wobei die Partikel in der Magneli-Phase vorliegen, besonders geeignet sind.

**[0029]** Bei den Magneli-Phasen handelt es sich um unstöchiometrische Titanoxide der allgemeinen Formel  $Ti_nO_{2n-1}$  mit ( $n = 4 - 10$ ). In den Magneli-Phasen treten Sandwich-Strukturen auf. Diese können beispielsweise vom folgenden Typus sein:

.... $TiO_2/TiO_2/TiO_2/TiO/TiO_2/TiO_2/TiO_2$ ....

**[0030]** Die  $TiO$ -Einheit wird dabei durch benachbarte  $TiO_2$ -Einheiten vor Oxidation geschützt. Das Redoxpaar  $Ti^{4+}/Ti^{2+}$  stellt dabei ein Halbleitersystem dar, wodurch dem Material eine gute elektrische Leitfähigkeit verliehen wird. Diese liegt in ähnlichen Größenordnungen, wie die von Graphit. Weiterhin weisen derartige Phasen eine hohe chemische Beständigkeit auf.

**[0031]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind die Magneli-Phasen  $Ti_4O_7$  sowie  $Ti_5O_9$  besonders geeignet. Diese weisen überragende elektrische Halbleitereigenschaften auf. In Versuchen zu dieser Erfindung zeigte es sich, daß die Sauerstoffüberspannung in alkalischen wässrigen Lösungen hinreichend hoch lag, so daß Cyanide, auch komplexe Cyanide, gemäß der Reaktionsgleichung (1) mit hoher Effizienz im Bereich niedriger Konzentrationen, d.h. mit geringen Reaktionshemmungen und somit mit niedrigen Überspannungen für die Cyanide an den  $TiO_x$  Magneli-Phasen oxidiert werden können. Die Erkenntnis dieses Verhaltens der  $TiO_x$ -Magneli-Phasen gegenüber den alkalischen cyanidhaltigen Lösungen ist neu und wurde in dieser Erfindung zu einem technischen System umgesetzt. Überraschenderweise verhält sich reines Mangan analog.

**[0032]** Grundsätzlich weisen Magneli-Phasen in alkalischen Lösungen hohe Sauerstoffüberspannungen aus. Es wurde gefunden, daß derartige Festbettelektroden in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle bei den verwendeten alkalischen und cyanidischen Elektrolyten im Temperaturbereich von 20–40 Grad Celsius und hohen anodischen Strombelastungen über Monate hinweg beständig waren.

**[0033]** Verfahren zur Herstellung von Titanoxid-Partikeln in der Magneli-Phase sind z.B. in der EP 0 047 595 beschrieben.

**[0034]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Festbett aus Partikeln aus Mangan gebildet werden. Die Partikel unterliegen grundsätzlich keiner Einschränkung mit der Ausnahme, daß die Reinheit wenigstens 95 %, vorzugsweise 99% besonders bevorzugt 99.5%, beträgt.

**[0035]** Derartige Partikel aus hochreinem Mangan sind grundsätzlich bekannt.

**[0036]** Reines Mangan ist sehr spröde. Aus kommerziell verfügbaren hochreinen Manganplättchen können durch leichten mechanischen Druck und nachfolgendes Sieben die gewünschten Partikelfractionen gewonnen werden.

**[0037]** Beim Betrieb der erfindungsgemäßen Vorrichtung überziehen sich die Manganpartikel bei anodischer Polarisation in einer kurzen Anlaufphase mit  $MnO_2$ . Das  $MnO_2$  bildet die elektrochemische wirksame Oberflä-

che zur Cyanidoxidation. Zu beachten ist dabei, daß der elektrische Festbettwiderstand eines Festbettes aus Manganpartikeln höher ist als der eines Festbettes aus reinen  $\text{TiO}_x$ -Magneli-Partikeln. Die Zellspannung ist hier um rund 2 bis 5 V höher anzulegen.

#### Vergleichsbeispiel:

**[0038]** Es wurde eine Festbettanode mit anodisch polarisierten Bleipartikel zur Oxidation von Cyaniden in wässrigen Lösungen eingesetzt. Es zeigte sich, dass die elektrochemisch aktive  $\text{PbO}_2$ -Schicht langsam zu Blei(II)-Oxiden, -hydroxiden und/oder -carbonat umgewandelt wurde. Das Festbett wurde inaktiv und war nicht dimensionsstabil. Die voluminösen Pb-Korrosionsprodukte setzten das Festbett zu und der Strömungswiderstand wuchs stark an. Gleichzeitig wurde das Wasser mit hochtoxischen  $\text{Pb}^{2+}$ -Verbindungen kontaminiert.

**[0039]** Weiterhin wurden Festbettanoden aus Glaskohlenstoff, Mesokohlenstoff und kristallinem Graphit eingesetzt. Unter den harten oxidierenden Bedingungen wandelten sich diese zu Graphitverbindungen um, wie Graphitoxiden, Graphitsäuren. Das Festbettmaterial löste sich auf. Die Stromausbeuten und Umsatzgrade sanken auf nahezu Null ab.

#### Ausführungsbeispiel

##### Kurze Beschreibung der Figuren:

**[0040]** [Fig. 1](#) zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des grundsätzlichen Aufbaus einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur anodischen Oxidation von Cyaniden in wässrigen Lösungen.

**[0041]** [Fig. 2](#) zeigt die mittlere Stromausbeute in Abhängigkeit der Cyanidkonzentration bei einem Festbett mit  $\text{TiO}_x$ -Magneli-Partikel-Schüttung.

**[0042]** [Fig. 3](#) zeigt den Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration mit einem Festbett mit  $\text{TiO}_x$ -Magneli-Partikel-Schüttung.

**[0043]** [Fig. 4](#) zeigt den Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von der Anzahl der Durchläufe durch die Zelle mit einer  $\text{TiO}_x$ -Magneli-Partikel-Schüttung.

**[0044]** [Fig. 5](#) zeigt die mittlere Stromausbeute in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration bei einem Festbett mit Mn-Partikeln.

**[0045]** [Fig. 6](#) zeigt den Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration bei einem Festbett mit Mn-Partikeln.

**[0046]** [Fig. 7](#) ist eine zusammenfassende Darstellung der mittleren Stromausbeute in Abhängigkeit der Cyanidkonzentration mit einer Mn-Partikel-Schüttung sowie einer  $\text{TiO}_x$ -Magneli-Partikel Schüttung.

**[0047]** [Fig. 8](#) ist eine zusammenfassende Darstellung der mittleren Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Cyanidkonzentration und einer Mn-Partikel-Schüttung.

**[0048]** Weitere Vorteile der Erfindung werden anhand der detaillierten Beschreibung der Figuren verdeutlicht.

**[0049]** [Fig. 1](#) zeigt eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Zelle. Der Zellkörper besteht aus einem unteren Wannenkörper **1**, einem darüber angeordneten Mittelring **2**, sowie einem abschließenden Deckelkörper **3**. Ein geeignetes Material für die Zellkörper ist Polypropylen. Zwischen den einzelnen Zellkörperteilen **1**, **2** und **3** befinden sich Dichtungsringe **5** zur Abdichtung des Zellkörpers.

**[0050]** Im Inneren des Zellkörpers sind die Anode **10**, sowie die Kathode **8** angeordnet. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist die Kathode in Form eines Kupferbleches mit einer Kreisgeometrie von rund 280 mm Durchmesser ausgebildet. Das Kathodenblech ist weiterhin mit Bohrungen versehen, um ein Durchtritt des Elektrolyten, d.h. der zu reinigenden cyanidhaltigen Lösung, zu ermöglichen. Zur elektrischen Verbindung der Kathode **8** an die Spannungsquelle **9** ist die Kathode **8** mit einem Steg versehen, der durch den Deckelkörper **3** hindurchtritt und mittels Quetschverbindung **4** gehalten wird, wobei gleichzeitig die Quetschverbindung **4** einen gasdichten Abschluß herstellt. Ein weiteres geeignetes Material für die Kathode **8** ist Graphit.

**[0051]** In der dargestellten Ausführungsform ist die elektrochemische Zelle für das Batch-Verfahren ausgelegt. Die zu reinigende Lösung wird in dem Vorratsbehälter **6** zwischengespeichert und mittels Pumpe **7** durch die Zelle gespült. Dabei tritt die zu reinigende Lösung unterhalb der Anode **10** in den Wannenkörper **1** ein, durchdringt Anode und Kathode und wird im oberen Bereich abgepumpt. Der Volumenstrom  $v$  beträgt in der dargestellten Ausführungsform 100–300 L/h, für die dargestellte Ausführungsform mit einem Zellquerschnitt von 30 cm.

**[0052]** Der innerhalb der Zelle dargestellte Pfeil  $v$  zeigt die Volumenstromrichtung an. Der innerhalb der Zelle dargestellte Pfeil  $I$  die Zellstromrichtung.

**[0053]** Die Spannungsversorgung **9** ist in Form einer Gleichrichteranlage für Gleichstrom mit galvanostatischer Schaltung, d.h. Strom  $I = \text{konstant}$  ausgelegt. Typische Werte für den Betrieb der Zelle betragen bis zu 15 Volt Spannung und bis zu 30 Ampere Strom, für die dargestellte Ausführungsform mit einem Zellquerschnitt von 30 cm.

**[0054]** Die Anode **10** ist als Partikelbett **12** mit definierter Schichthöhe und definiertem Lückengrad ausgebildet. Die Schichthöhe, nachfolgend als Festbetttiefe  $h_F$  bezeichnet, beträgt 2–8 cm, bevorzugt 3–6 cm, besonders bevorzugt 5–6 cm. Der durchschnittliche Lückengrad  $\epsilon$  beträgt 0,4–0,65, bevorzugt 0,45–0,6, besonders bevorzugt 0,5–0,55.

**[0055]** Die Festbettanode **10** ruht auf der Feederelektrode **11**, durch die der elektrische Kontakt zur Spannungsquelle **9** bereitgestellt wird. In der dargestellten Ausführungsform wird die Feederelektrode durch ein gelochtes Pb-Blech mit rund 7000 1 mm Bohrungen bezogen auf den 30 cm Kreisdurchmesser gebildet. Die Feederelektrode **11** ist in der dargestellten Ausführungsform zwischen den Dichtungsringen **5** dichtend eingequetscht. Die Feederelektrode **11** kann auch aus weiteren geeigneten Materialien hergestellt werden, wie z.B. Graphit, Glaskohlenstoff oder sogenannten Mesographit. Bei der Auswahl des Materials für die Feederelektrode sind folgende Kriterien zu beachten. Das Material muss hinreichend korrosionsbeständig und mechanisch belastbar sein, um die Last der Anode **10** zu tragen; das Material muss hinreichend elektrisch leitfähig sowie hinreichend bearbeitbar sein, um Durchlässe für die aufzuarbeitenden Lösungen aufzunehmen, um somit wiederum den Volumenstrom sicherzustellen.

**[0056]** Es zeigte sich, dass die Feederelektrode keiner Korrosion durch die elektrochemische Wechselwirkung unterliegt. Es können somit in vorteilhafter Weise für die Feederelektrode **11** auch Materialien eingesetzt werden, die zur Bildung der Anode **10** nicht geeignet sind. Ohne sich auf eine Theorie festzulegen wird davon ausgegangen, dass die Feederelektrode **11** nicht oder nur gering polarisiert wird, wodurch eine elektrochemische Korrosion der Feederelektrode **11** nicht auftritt. Die Polarisation findet ausschließlich oder fast ausschließlich im Festbett **12** der Anode **10** statt.

**[0057]** Die Kathode **8** ist in der dargestellten Ausführungsform ein Kupferblech in Kreisgeometrie mit rund 280 mm Durchmesser, das als gelochtes Blech ausgeführt ist. Die gesamte Kathode ist in axialer Richtung verschiebbar. Während des Betriebes scheiden sich in Abhängigkeit der aufzuarbeitenden Lösung gegebenenfalls Metalle in schwammförmiger Form ab. Diese können ohne Weiteres von der Kathode entfernt werden. Hierzu wird die Kathode **8** durch Öffnen des Deckelkörpers entfernt.

**[0058]** Während des Betriebes wird an der Kathode **8** primär Wasserstoff gemäß der Formel 4 gebildet:



**[0059]** Hierbei wird ebenfalls in vorteilhafter Weise das Hydroxid-Ion gebildet, was zur Anhebung des pH-Wertes der Lösung führt.

**[0060]** In einer weiteren Reaktion der Kathode bei der Behandlung von metallionenhaltigen Abwässern, wie sie in der Oberflächentechnik/Galvanotechnik anfallen, werden die entsprechenden Metalle aus ihren Cyanidkomplexen abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt gemäß Gleichung 5:



**[0061]** Die an der Kathode gemäß Gleichung 6 freigesetzten Cyanidionen werden anschließend an der Festbettanode oxidiert. Im dargestellten Batch-Verfahren kann dies z.B. beim zweiten Durchlauf der aufzuarbeitenden Lösung durch die Zelle geschehen.

**[0062]** Grundsätzlich ist das Abscheiden von Metallkationen aus ihren Komplexen an den Kathoden von elektrochemischen Zellen bekannt. Nach dem Stand der Technik ist das Aufbrechen derartiger Komplexe jedoch auf weniger stabile Metallkomplexe beschränkt.

**[0063]** Es zeigte sich, dass der thermodynamisch und kinetisch sehr stabile Nickel(II)-Cyano-Komplex, der als besonders ökotoxisch gilt, nahezu vollständig in der erfindungsgemäßen Zelle abgebaut wird. Dies ist besonders von Vorteil, da der Nickel(II)-Cyano-Komplex nicht hinreichend durch starke Oxidationsmittel wie Peroxide oder Hypochlorite wirksam abgebaut wird. Entsprechendes gilt für die bekannten elektrochemischen Methoden. In der dargestellten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gelang es den Gehalt des Komplexes unterhalb von 0,05 mg-Ni<sup>2+</sup>/L zu senken.

**[0064]** Nach der vorliegenden Erfindung wird der Nickel(II)-Cyano-Komplex anodenseitig zerstört. Aufgrund der hohen selektiven Oxidationsfähigkeit der erfindungsgemäßen Zelle betreffs Cyanidionen ist es möglich, die im Komplex gebundenen Cyanidionen zu oxidieren. Die betreffenden Metallkationen werden hierdurch aus ihren Cyanidkomplexen befreit und sind der kathodischen Abscheidung zugänglich.

**[0065]** Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Aufarbeitung von galvanotechnischen, cyanid- und schwermetallhaltigen Abfalllösungen mittels der erfindungsgemäßen Zelle. Das Gesamtvolumen der aufzuarbeitenden Lösung betrug 14 Liter. Das Festbett wurde aus Mangan-Partikeln oder TiO<sub>x</sub>-Magneli-Partikeln gebildet. Die Reinheit der Mangan-Partikel-Schüttung betrug 99,5 %. Die Geometrie der Partikel war plättchenförmig mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Dicke von 1,5 bis 3 mm. Die TiO<sub>x</sub>-Magneli-Partikel hatten eine zylindrische Partikelform mit einem Durchmesser von 1,6 mm und einer Höhe von 1,6 mm. Die Zelle ist ungeteilt. Die Kathode ist in Form eines Kupferbleches ausgebildet. Die Federelektrode ist eine Pb-Lochscheibe.

**[0066]** Die Aufarbeitung der zu reinigenden Lösung erfolgt im Batch-Verfahren, wobei gleichzeitig die Lösung jeweils im Kreisprozeß durch die Zelle gefördert wird.

**[0067]** Die weiteren Betriebsbedingungen sind der Tabelle zu entnehmen.

**[0068]** [Fig. 2](#) ist eine graphische Darstellung der Ergebnisse der Aufarbeitung der zu reinigenden Lösung, wobei die mittlere Stromausbeute in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration im Bereich niedriger Cyanidkonzentrationen gezeigt ist.

**[0069]** Die Parameter sind wie folgt:

Das Festbett wurde mit der zu reinigenden Lösung kontinuierlich durchströmt. Als Partikelschüttung dienen Titanoxid-Magneli-Partikel (zylindrische Partikelform mit  $d = 1,6$  mm,  $h = 1,6$  mm);  $h_F = 3$  cm,  $pH = 13,5$ ,  $\epsilon = 0,54$ ,  $V' = 1,6$  L/(h·dm<sup>2</sup>),  $20$  °C,  $U_z = 10$  V,  $\Delta \approx 10$  mm, Parameter  $i_b$ . Die Zelle war ungeteilt und mit einer Graphitelektrode versehen. Als Federelektrode diente eine Pb-Lochscheibe. Die Konzentrationen wurden nach einem einmaligen Durchlauf durch die Zelle gemessen.

**[0070]** [Fig. 3](#) zeigt den Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration nach [Fig. 2](#).

**[0071]** Aus den [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) ist ersichtlich, dass eine wirkungsvolle Cyanidoxidation durch die Erfindung auch in niedrigsten Konzentrationsbereichen möglich ist.

**[0072]** [Fig. 4](#) zeigt die Ergebnisse eines Langzeitversuches. Aufgetragen ist der Umsetzungsgrad in Abhängigkeit der Anzahl der Durchläufe ( $n$ ) der zu reinigenden Lösung durch die Zelle. Ebenfalls im Bereich niedriger Cyanidkonzentrationen. Die Parameter sind identisch mit denen gemäß der [Fig. 1](#), wobei weiterhin  $i_b = 0,94 - 0,85$  A/dm<sup>2</sup> und  $\beta = 0,2 - 0,3$  betragen.

**[0073]** [Fig. 5](#) zeigt die mittlere Stromausbeute in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration im Bereich niedriger Cyanidkonzentrationen, bei Verwendung eines Festbettes mit Mn-Partikeln. Es galten folgende Parameter: Das Festbett aus Mn-Partikeln wurde kontinuierlich durchströmt. Die Reinheit des Mangans betrug 99,5 %, die Partikel waren als Plättchen von 1,5 mm Durchmesser mit einer Dicke von 1,5 bis 3 mm ausgeführt;  $h_F = 4$  cm,  $pH = 13,5$ ,  $\epsilon = 0,52$ ,  $V' = 1,6$  L/(h·dm<sup>2</sup>),  $20$  °C,  $U_z = 15$  V,  $\Delta \approx 10$  mm, Parameter  $i_b$ . Die Zelle war ungeteilt und mit einer Graphitelektrode versehen, als Federelektrode wurde eine Pb-Lochscheibe verwendet.

**[0074]** [Fig. 6](#) zeigt die Ergebnisse nach [Fig. 5](#) aufgetragen als Umsetzungsgrad in Abhängigkeit der Cyanidkonzentration.

**[0075]** Aus den [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) zeigt die überragende Eignung der erfindungsgemäßen Zelle mit Manganpartikeln zur Entfernung von Cyaniden aus Lösungen mit geringen Konzentrationen.

**[0076]** [Fig. 7](#) ist eine zusammenfassende Darstellung der mittleren Stromausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Cyanidkonzentration bei der Aufarbeitung von galvanotechnischen, cyanid- und schwermetallhaltigen Abfalllösungen mittels erfindungsgemäßer Zelle gemäß den Ergebnissen der Tabelle 1.

**[0077]** [Fig. 8](#) ist eine zusammenfassende Darstellung der mittleren Raum-, Zeitausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Cyanidkonzentration gemäß den Daten nach Tabelle 1.

**[0078]** Aus den [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) ist überragende Stromausbeute sowie Raum-, Zeitausbeute der erfindungsgemäßen Zelle, bez. des erfindungsgemäßen Verfahrens ersichtlich. Die Betriebskosten sowie die Dauer der Behandlung bei der Reinigung von wässrigen cyanidhaltigen Lösungen werden dadurch minimiert.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit.

**[0079]** Aus den obigen Ausführungen ist ersichtlich, dass die Erfindung eine Zelle sowie ein Verfahren zur effektiven und wirtschaftlichen von wässrigen cyanidhaltigen Lösungen bereitstellt.

#### Definitionen:

$A_p$	= Partikeloberfläche (=Reaktionsoberfläche)
$A_L$	= Leerrohrquerschnittsoberfläche
$A_S$	= spezifische Oberfläche (bezogen auf $A_L$ )
$c_o(\text{CN}^-)$	= Cyanid-Ausgangskonzentration (Eingang der Zelle)
$c(\text{CN}^-/t)$	= Cyanidkonzentration nach der Elektrolysezeit $t$
$c(\text{Me}^{n+})$	= Konzentration der Schwermetalle $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ und $\text{Cr}^{3+}$ und Veränderung durch kathodische Reduktion nach der Elektrolysezeit $t$
$c_{(x=\infty)}$	= Konzentration der umzusetzenden $\text{CN}^-$ -Menge vor der Reaktionsoberfläche, außerhalb der Diffusionsgrenzschicht (= "bulk concentration")
$c(\text{CN}^-)$	= mittlere Cyanidkonzentration in der Zelle zwischen der Eingangskonzentration $c_o$ und der Konzentration am Ausfluß der Zelle $c_A$ : $c(\text{CN}^-) = (c_o + c_A)/2$
$d, h$	= charakteristische Partikelgeometrie ( $d$ = Durchmesser, $h$ = Höhe)
$h_F$	= Festbetttiefe
$F$	= Faradaykonstante
$I_Z$	= Zellstrom der 14 L-Zelle
$i_b$	= Stromdichte bezogen auf den Leerrohrquerschnitt („bulk current density“)
$i_g$	= mikrokinetische Grenzstromdichte (bezogen auf die Partikeloberfläche)
$k_S$	= Stoffübergangskoeffizient
$M(\text{CN}^-)$	= Molmasse des Cyanidions
$t$	= Elektrolysezeit
$U_Z$	= Zellspannung
$u$	= Umsatzgrad nach der Elektrolysezeit $t$
$v$	= Volumenstromgeschwindigkeit
$V_o$	= aufzuarbeitende Gesamtvolumen des Abwassers ( $L$ = Liter)
$V'$	= Volumenstromdichte, bezogen auf den Leerrohrquerschnitt der Zelle
$V_Z$	= Volumen der elektrochemischen Zelle
$z$	= Ladungszahl
$\beta$	= mittlere Stromausbeute, bezogen auf $c(\text{CN}^-)$
$\vartheta$	= Elektrolytttemperatur
$\Delta$	= Abstand Festbettanode (Oberkante)-Kathode
$\varepsilon$	= Lückengrad
$\kappa$	= spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten
$\rho$	= mittlere Raum-Zeit-Ausbeute für den Cyanid-Abbau, hier bezogen auf die 14 L-Zelle; in der Zeit $\Delta t$ umgesetzte Cyanidmasse $\Delta m(\text{CN}^-)$ bezogen auf das Volumen der Zelle $V_Z$ $\rho = \{\Delta m(\text{CN}^-)/\Delta t\} \cdot 1/V_Z$

Art der Festbettelektrode	$c_0(C/N)$ [g/L]	$c(CN^-)/t$ [g/L]/[h]	$\beta$ [-]	$u$ [-]	$U_z$ [V]	$I_z/I_b$ [A]/ [A/dm <sup>2</sup> ]	$v$ [l/h] ( $V_0=140$ L)	pH	$\vartheta$ [°C]	$\kappa$ [S·cm <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g/(l·h)]	$c(Cu^{2+/H})$ Anfang/ Ende [mg/L]	$c(Ni^{2+})$ Anfang/ Ende [mg/L]	$c(Zn^{2+})$ Anfang/ Ende [mg/L]	$c(Cr^{3+})$ Anfang/ Ende [mg/L]	
Mangan-Partikel $h_F=4$ cm, $\varepsilon=0.52$	20.1	18.5 / 24 h	0.96	0.08	4.1	20/ 2.83	150	13.9- 13.5	30- 33	0.32- 0.30	0.67					
Mangan-Partikel $h_F=4$ cm, $\varepsilon=0.52$	18.5	16.7/ 24 h	~1	0.10	5.1	20.1/ 2.84	150	13.9- 13.5	30- 33	0.32- 0.30	0.75	5500/ 800	8.7/ 0.05	4500/ 800	0.23/ 0.28	
Mangan-Partikel $h_F=4$ cm, $\varepsilon=0.52$	2.35	1.96/ 6 h	0.93	0.17	9.5	20.1/ 2.84	150	13.9- 13.5	30- 33	0.32- 0.30	0.65					
Mangan-Partikel $h_F=4$ cm, $\varepsilon=0.52$	1.96	0.49/ 24 h	0.88	0.75	9.2	20.1/ 2.84	150	13.9- 13.5	30- 33	0.32- 0.30	0.61					
Mangan-Partikel $h_F=4$ cm, $\varepsilon=0.52$	0.49	0.051/ 24 h	0.26	0.90	9.2	20.1/ 2.84	150	13.9- 13.5	30- 33	0.32- 0.30	0.18	230/ 33	0.75/ 0.27	160/ 63	0.26/ 0.23	
TiO <sub>x</sub> -Magneli- Partikel, $h_F=3$ cm, $\varepsilon=0.54$	1.96	0.49/ 24 h	0.87	0.75	4.2- 6	20.2/ 2.86	150	13.9- 13.5	30	0.32- 0.30	0.61	450/ 48	1.9/ <0.05	98/ 2.4	0.18/ 0.08	
TiO <sub>x</sub> -Magneli- Partikel, $h_F=3$ cm, $\varepsilon=0.54$	0.49	<0.01/ 24 h	0.29	~1	6- 6.4	20.2/ 2.86	150	13.9- 13.5	30	0.32- 0.30	0.20					
TiO <sub>x</sub> -Magneli- Partikel, $h_F=3$ cm, $\varepsilon=0.54$	0.98	0.49/ 24 h	0.30	0.50	4.3- 4.4	20.1/ 2.84	150	13.6- 12.9	23- 24	0.247- 0.246	0.20					
TiO <sub>x</sub> -Magneli- Partikel, $h_F=4$ cm, $\varepsilon=0.54$	2.45	0.74/ 48 h	0.51	0.70	5.0- 4.9	20.2/ 2.86	150	13.0- 12.1	28- 26	190- 185	0.36					

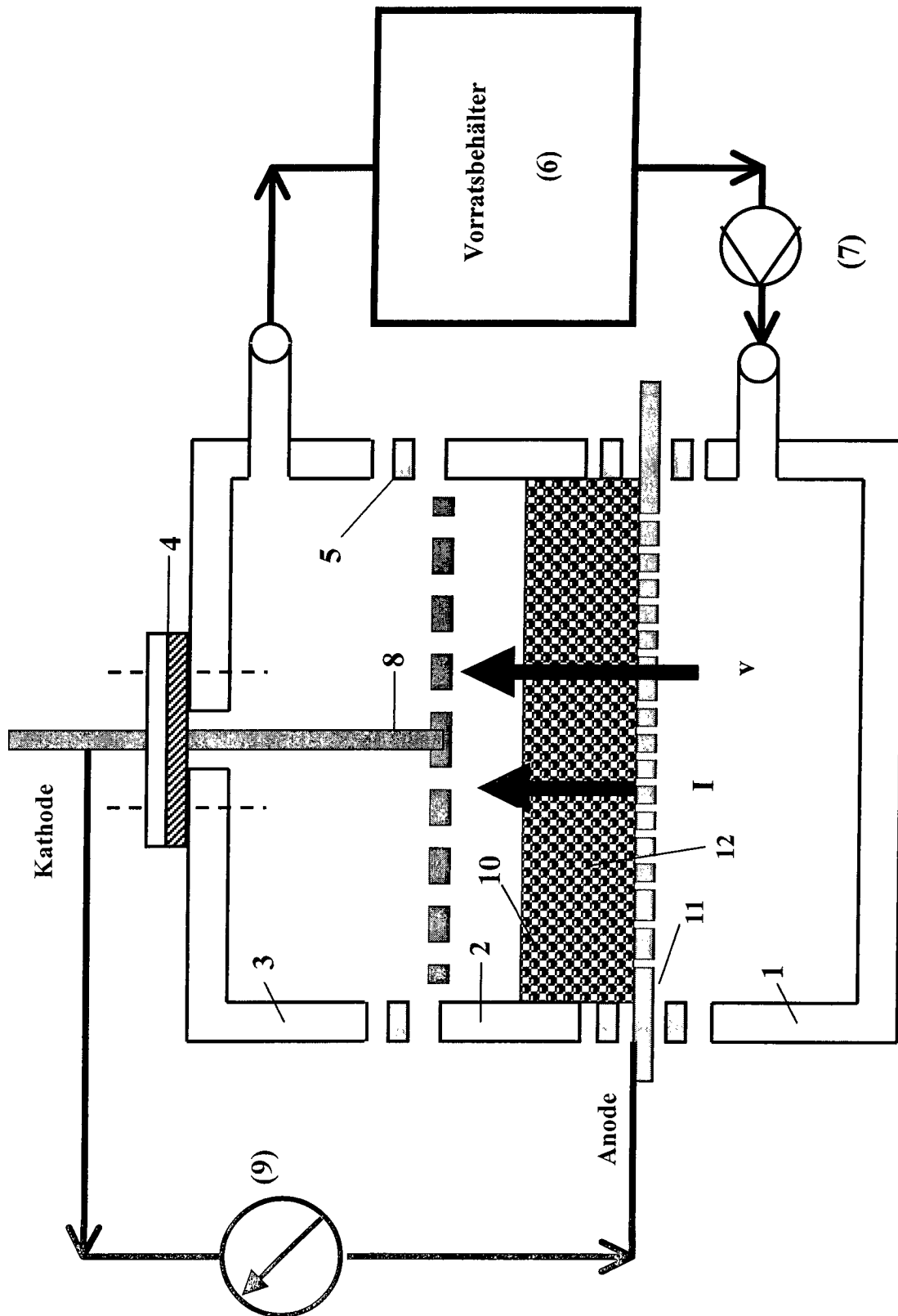
Tabelle 1: Ergebnisse zur Aufarbeitung von galvanotechnischen, cyanid- und schwermetallhaltigen Abfalllösungen (Entgiftung) mittels Festbettelektrolyse (14 L - Elektrolysezelle der Pilotanlage) mit verschiedenen Partikeln in der Festbetтанode: Mn-Partikelschüttung, Elektrolyt-Mn (99,5 %) {1.5 mm Mn-Plättchen mit  $d=1.5$  mm bis 3 mm} und alternativ mit TiO<sub>x</sub>-Magneli-Partikelschüttung {zylindrische Partikelform mit  $d=1.6$  mm,  $h=1.6$  mm}, ungeteilte Zelle mit Cu-Kathodenblech, Feederelektrode Pb-Lochscheibe,  $\Delta \approx 10$  mm, Kreisprozess, variable Betriebsbedingungen. Die Schwermetallkationen liegen in komplexierter Form als Cyano-Komplex vor.

## Patentansprüche

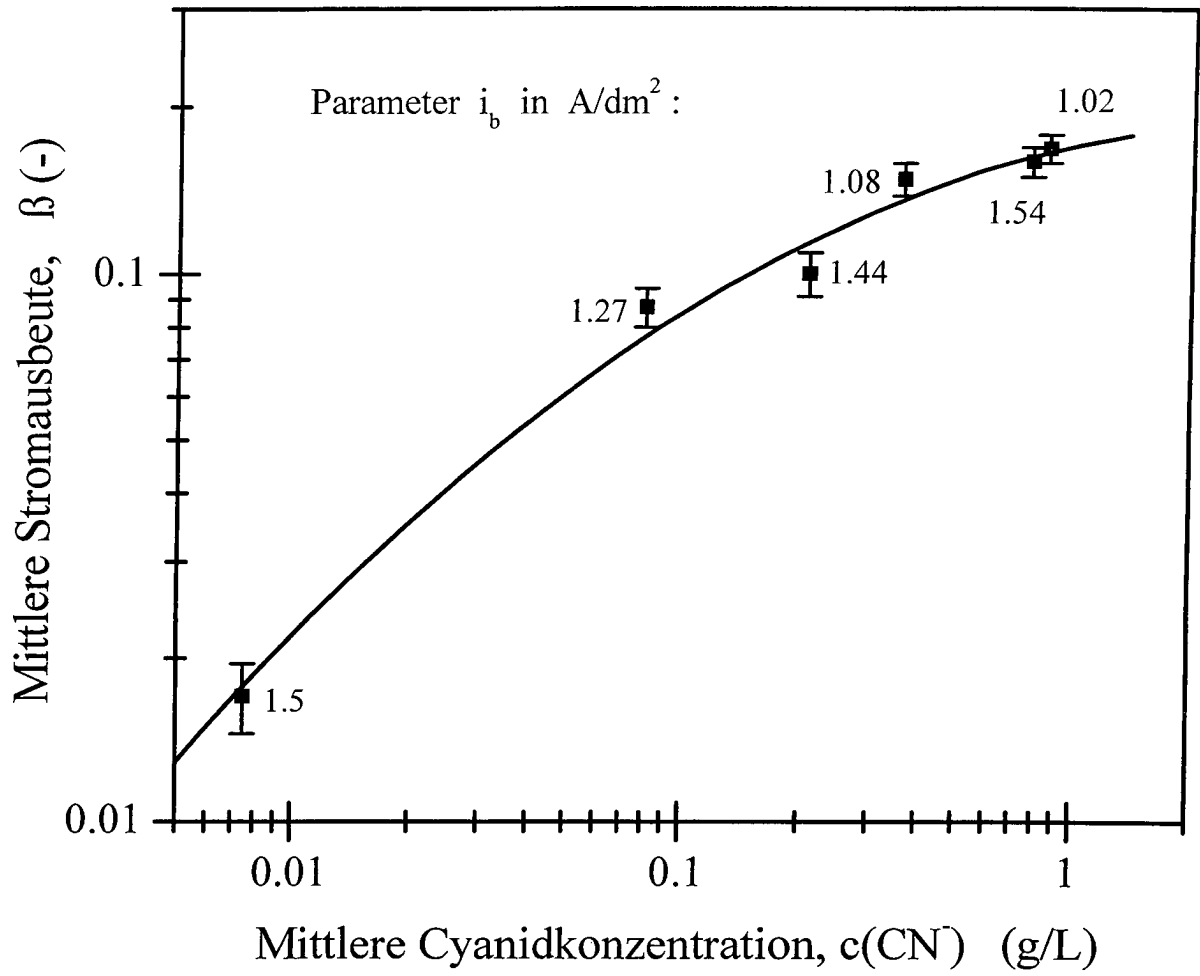
1. Zelle zur anodischen Oxidation von Cyaniden in wässrigen Lösungen, umfassend eine Festbetтанode (10) sowie eine Kathode (8), **dadurch gekennzeichnet**, dass das Partikelbett (12) der Anode (10) aus Partikeln gebildet ist, bestehend aus Mangan oder den Oxiden des Titans oder Mischungen dieser Partikel, wobei die Partikel, bestehend aus den Oxiden des Titans, in der Magneli-Phase vorliegen und die Manganpartikel eine Reinheit von wenigstens 95% aufweisen, bevorzugt 99%, besonders bevorzugt 99.5%, wobei weiterhin gilt, dass an die Zelle ein Gleichstrom angelegt wird.
2. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Partikelbett (12) eine Festbettiefe  $h_F$  im Bereich von 2 bis 8 cm, bevorzugt 3 bis 6 cm, besonders bevorzugt 5 bis 6 cm und einen durchschnittlichen Lückengrad  $\epsilon$  im Bereich von 0,4 bis 0,65, bevorzugt 0,45 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,5 bis 0,55 aufweist.
3. Zelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße 0,5 bis 4 mm, vorzugsweise 1,0 bis 3,5 mm, besonders bevorzugt 1,6 bis 3.0 mm beträgt.
4. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung an die Festbetтанode mittels einer Feederelektrode (11) angelegt wird.
5. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode (8) in Form einer Lochscheibe ausgebildet und oberhalb der Festbetтанode angeordnet ist.
6. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode (8) aus Kupfer oder Graphit besteht.
7. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die cyanidhaltige wässrige Lösung so geleitet wird, dass sie zuerst durch die Festbetтанode (10) hindurchtritt und anschließend die Kathode (8) kontaktiert.
8. Verfahren zur anodischen Oxidation von Cyaniden in wässrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die zur reinigende Lösung durch Partikelbett (12) einer Festbetтанode (10) hindurchgeleitet sowie an einer Kathode (8) vorbeigeleitet wird, wobei das Partikelbett (12) aus Partikeln aus Mangan mit einer Reinheit von wenigstens 95 %, bevorzugt 99%, besonders bevorzugt 99.5%, Oxiden des Titans in der Magneli-Phase oder Mischungen hieraus gebildet ist und weiterhin eine Gleichstromspannung an Anode und Kathode angelegt ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Partikelbett (12) eine Festbettiefe  $h_F$  im Bereich von 2 bis 8 cm, bevorzugt 3 bis 6 cm, besonders bevorzugt 5 bis 6 cm und einen durchschnittlichen Lückengrad  $\epsilon$  im Bereich von 0,4 bis 0,65, bevorzugt 0,45 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,5 bis 0,55 aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die cyanidhaltige wässrige Lösung so geleitet wird, dass sie zuerst durch die Festbetтанode (10) hindurchtritt und anschließend die Kathode (8) kontaktiert.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass pH-Wert der cyanidhaltigen wässrigen Lösung auf einen im Bereich von 8 bis 14, vorzugsweise 13 bis 14, eingestellt ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Cyanid aus in der zu reinigenden Lösung vorliegenden, kinetisch und thermodynamisch stabilen Metall-Cyanid-Komplexe, an der Festbetтанode (10) oxidiert wird und die freigeworden Metallkationen an der Kathode abgeschieden werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall-Cyanid-Komplex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ist.
14. Verwendung einer Festbetтанode (10) mit einer Partikelschüttung zur elektrochemischen Oxidation von Cyaniden in wässrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Partikelbett (12) der Anode aus Partikeln gebildet ist, bestehend aus Mangan oder den Oxiden des Titans oder Mischungen dieser Partikel, wobei die Partikel, bestehend aus den Oxiden des Titans, in der Magneli-Phase vorliegen und die Manganpartikel eine Reinheit von wenigstens 95%, bevorzugt 99%, besonders bevorzugt 99.5%, aufweisen.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

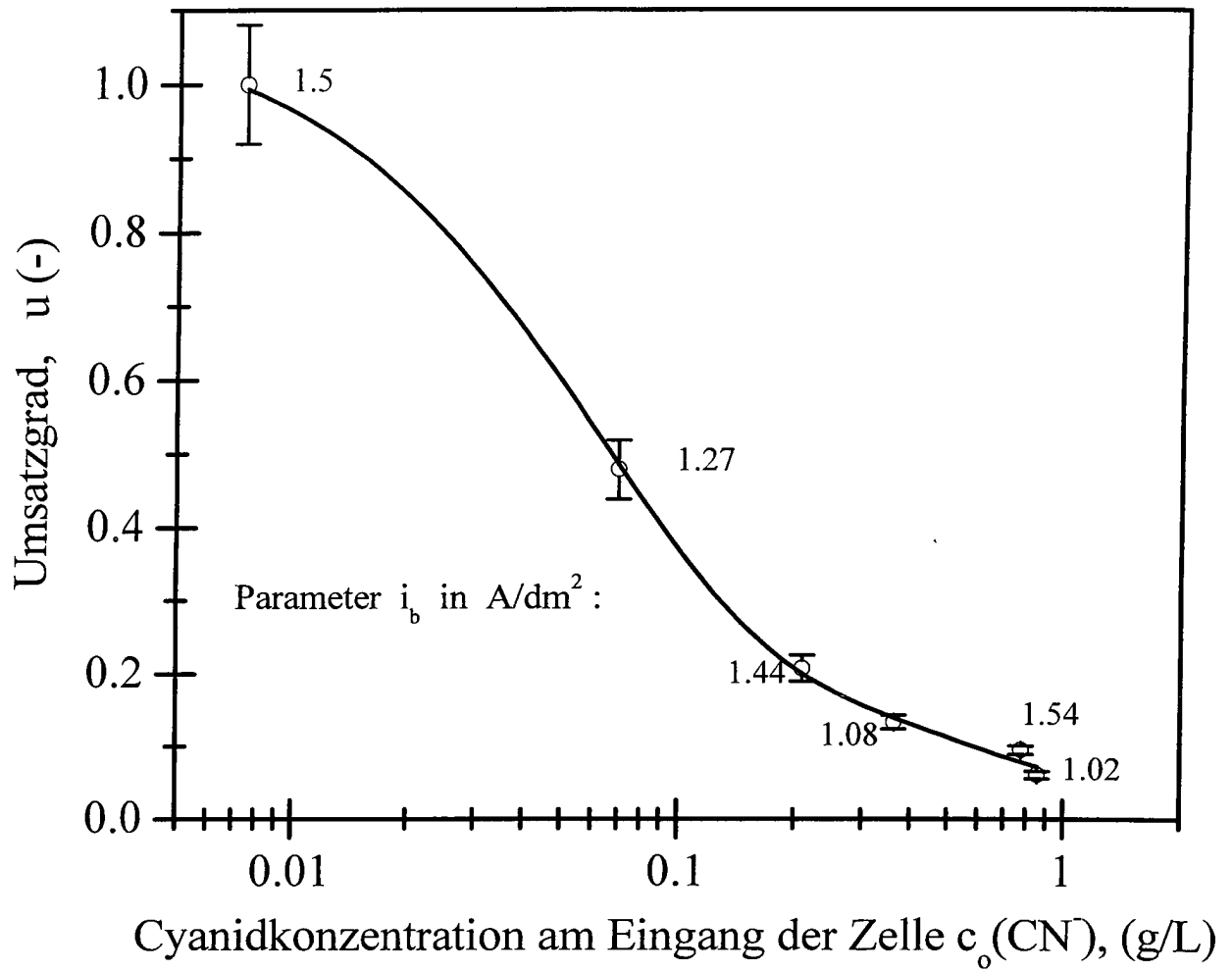
Anhängende Zeichnungen



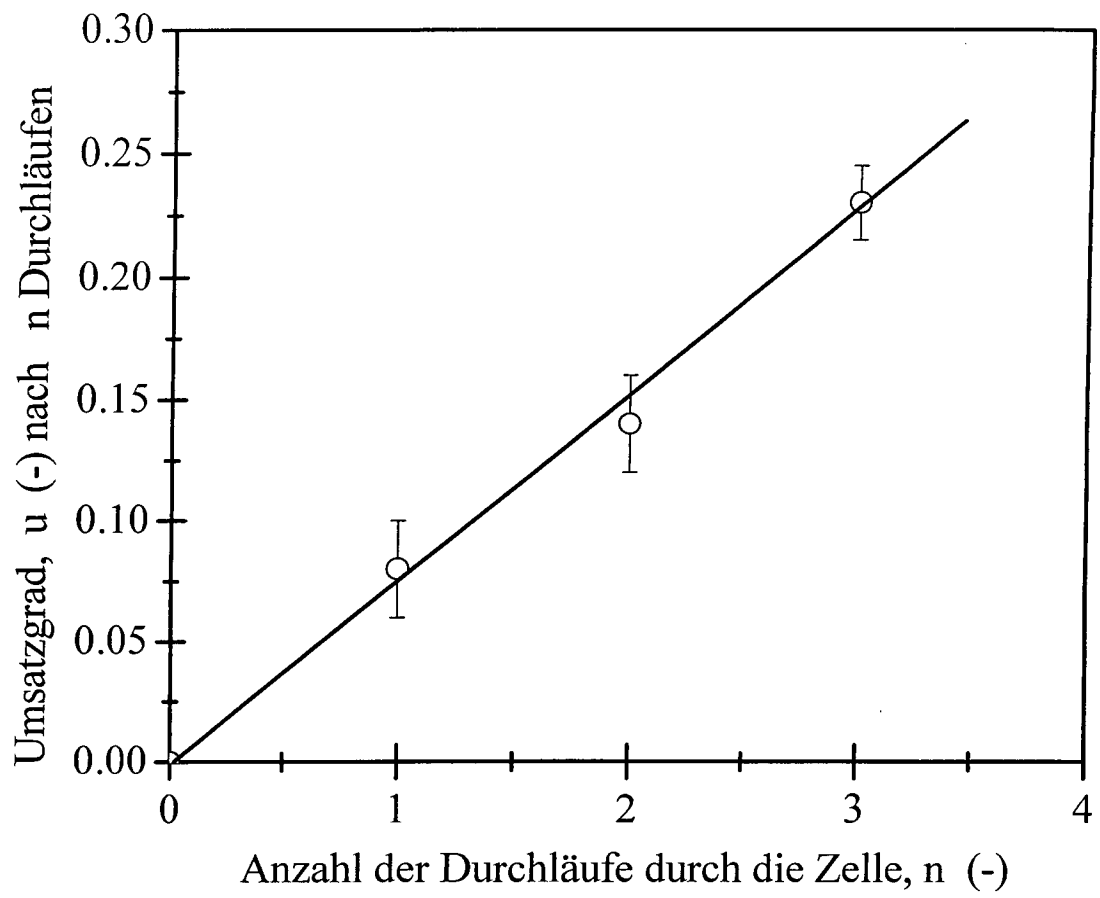
Figur: 1



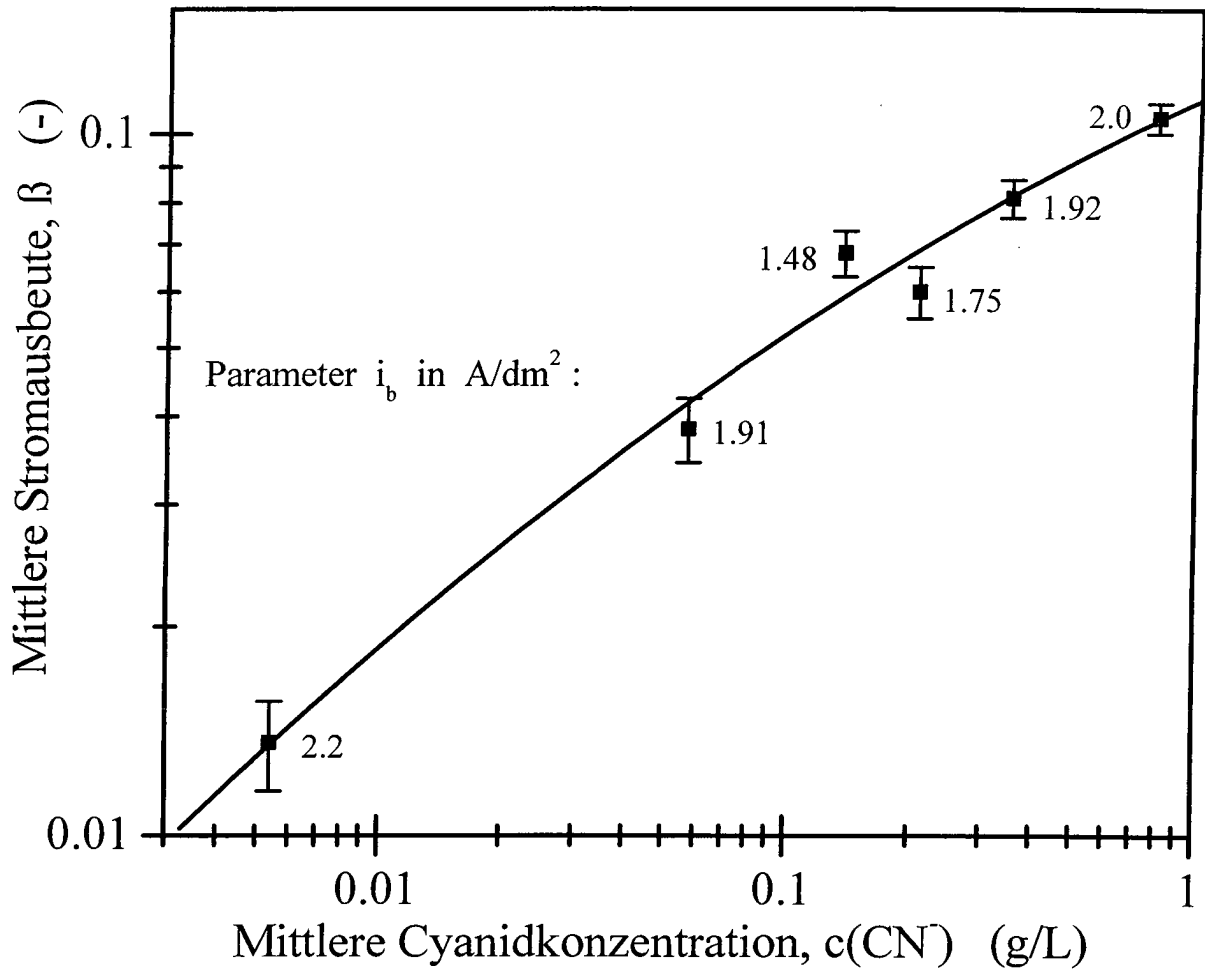
Figur 2



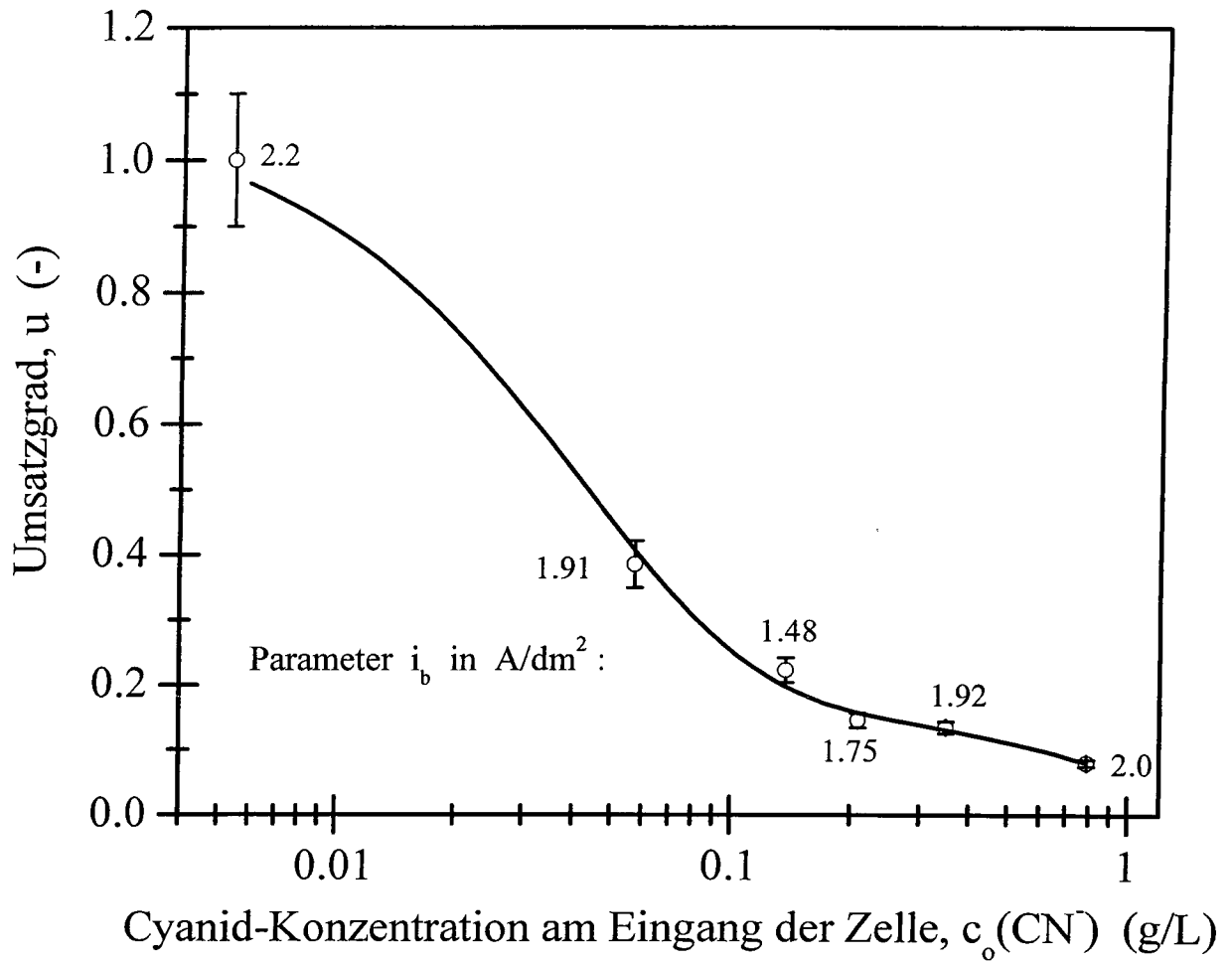
Figur 3



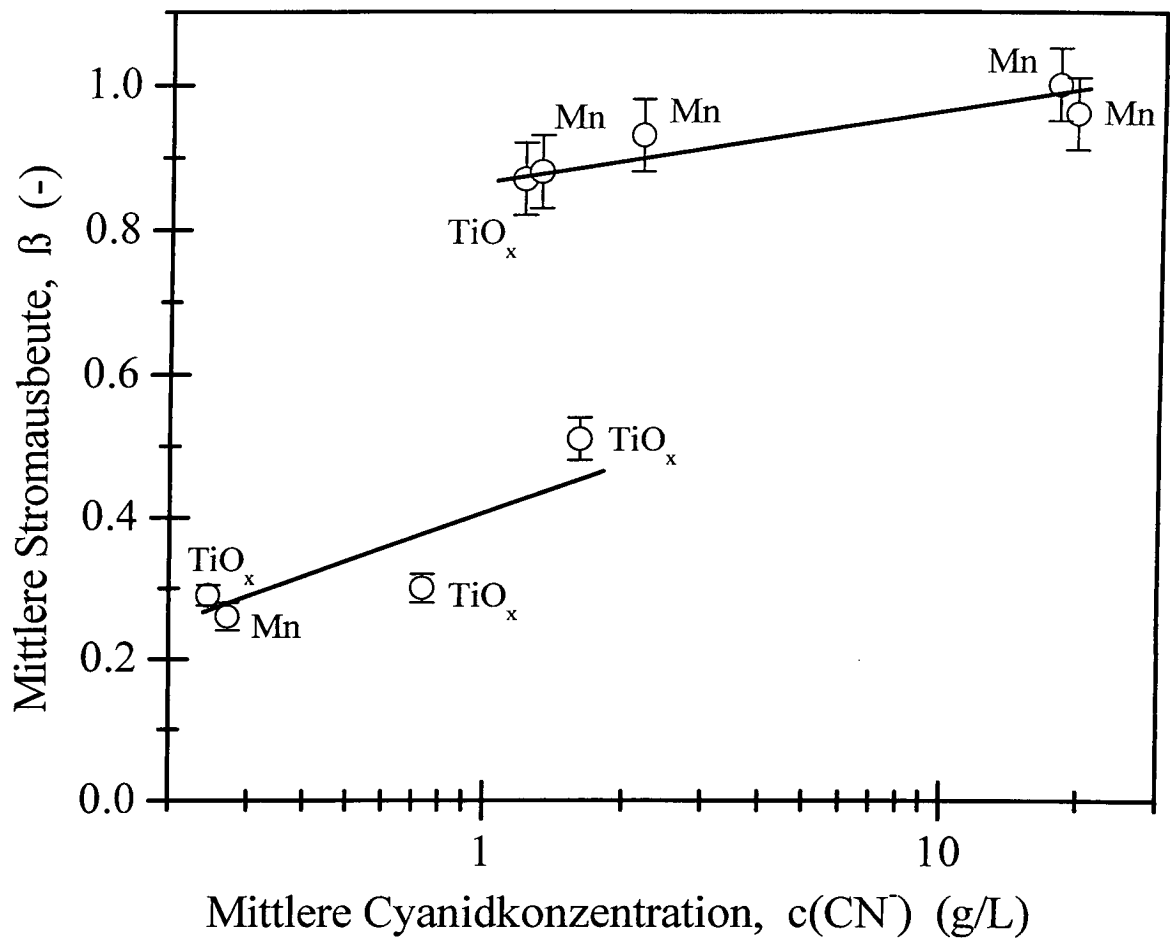
Figur 4



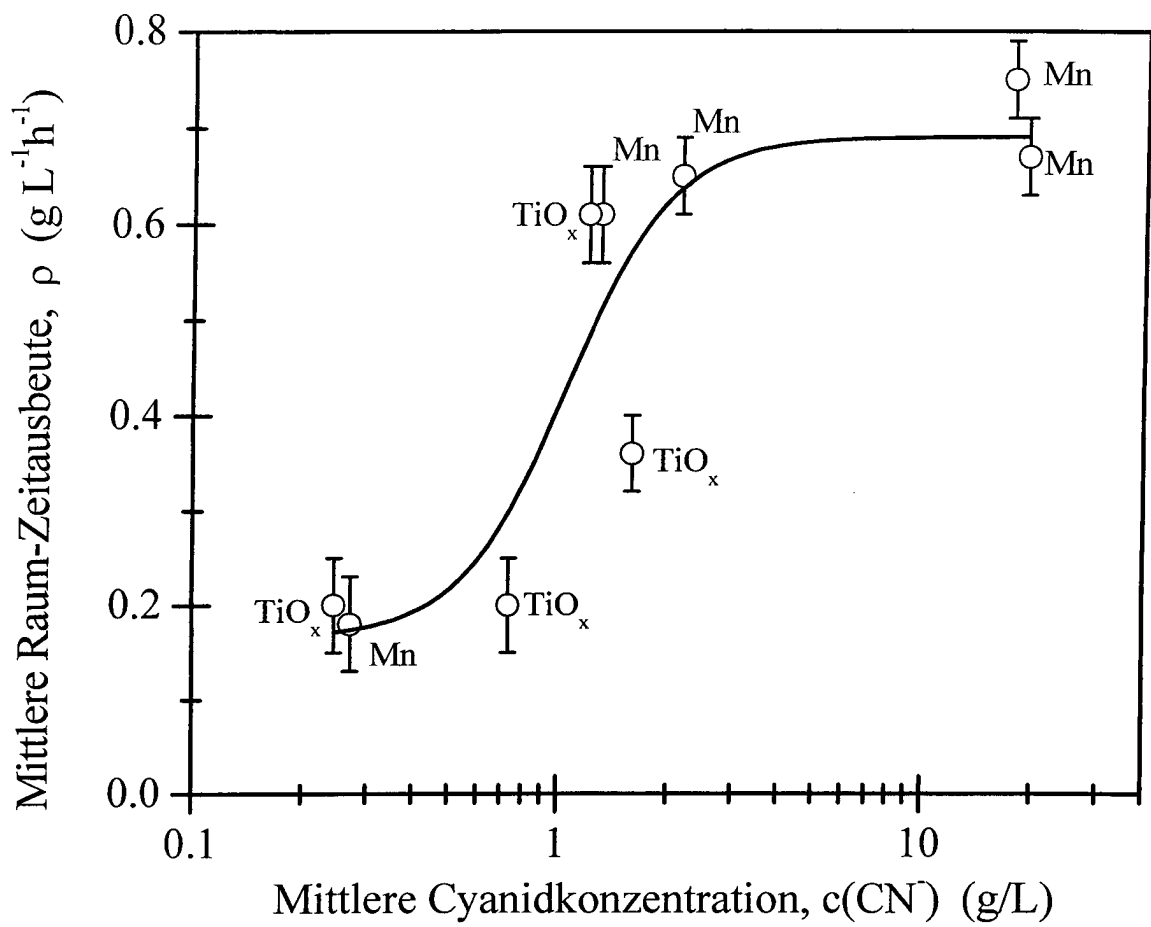
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8