



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203365

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 11 04 79
/21/ /PV 2487-79/

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/46

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

RUML VLADIMÍR RNDr. CSc., SOUKUP MILOSLAV ing. CSc.
a TENYGL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob elektrolytické destrukce kyanidů a jiných oxidovatelných látek

1

Vynález se týká způsobu destrukce kyanidů a jiných oxidovatelných látek elektrolýzou. Je zvláště vhodný pro destrukci zředěných roztoků kyanidů o koncentraci $500 \text{ mg.l}^{-1} \text{CN}^-$ a nižších.

Elektrolytická destrukce roztoků kyanidů patří mezi běžně používané metody. Dochází při ní k oxidaci a tvoří se nejedovatější produkty, hlavně kysličník uhličitý, dusík a amoniak. Elektrolytická destrukce se provádí elektrolýzou roztoku kyanidů mezi dvěma elektrodami, zhotovenými z vodivého a chemicky odolného materiálu. Anody jsou obvykle zhotoveny z uhlíku nebo poplatinovaného titanu, katody z uhlíku nebo železa. Do roztoku kyanidů se před elektrolýzou přidávají chloridy, obvykle ve formě chloridu sodného. K destrukci kyanidů dochází na anodě vlivem několika dějů. Je to především chemická oxidace kyanidů chlorem nebo chlornanem, vzniklým oxidací chloridových iontů na anodě. Dále je to přímá elektrochemická oxidace kyanidů na anodě. Kyanidy se rovněž oxidují plynným kyslíkem, který se na anodě současně vyvíjí. Průběh jednotlivých reakcí a jejich podíl na oxidaci kyanidů závisí na způsobu provádění elektrolýzy, složení roztoku, materiálu elektrod, proudové hustotě a dalších faktorech. Na katodě dochází k redukci protonů za tvorby plynného vodíku. Katodický děj se proto na destrukci kyanidů nepodílí.

Elektrolytické metody jsou zvláště vhodné pro destrukci koncentrovaných roztoků kolem $10 \text{ g.l}^{-1} \text{CN}^-$ a vyšších. Při destrukci zředěných roztoků o koncentraci zhruba $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{CN}^-$ a nižších se snižuje účinnost anodického děje a neúměrně stoupá spotřeba elektrické energie.

Nového a vyššího účinku a snížení spotřeby elektrické energie i při elektrolýze zředěných roztoků kyanidů lze dosáhnout použitím způsobu podle vynálezu, jenž je vyznačen tím, že se roztok destruované látky podrobí elektrolýze mezi alespoň jednou katodou a alespoň jednou anodou, jež jsou částí svých povrchů ve styku s roztokem destruované látky a částí svých povrchů ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík, přičemž se katoda/y/, anoda/y/ a roztok destruované látky uvádějí do vzájemného pohybu například tím, že se elektro-

dy natřásají, vibrují, nadzdvíhují, kývají, otáčejí, nebo i tím, že se uvádí do pohybu roztok destruované látky, čímž se částí povrchu elektrod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík ovlhčují a omývají roztokem destruované látky a současně se i promíchává roztok.

Dalším význakem způsobu podle vynálezu je, že částí povrchu katody /katod/ a anody /anod/ ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík jsou navzájem vodivě spojeny elektrolytickým mostem, vytvořeným porézním nebo kapalinu zadržujícím materiálem, jako je např. porézní polyvinylchlorid, keramika, textil, skleněná vata, v nichž je nasát nebo absorbován roztok destruované látky.

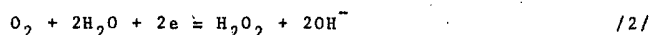
Nového a vyššího účinku je dosaženo při použití způsobu podle vynálezu tím, že se k destrukci kyanidů nebo jiných oxidovatelných látek využívá vedle anodického procesu a katodického děje a oxidace vzdušným kyslíkem.

Na anodě probíhají při provádění způsobu podle vynálezu obdobné děje jako u dříve popsaných metod. K oxidaci kyanidů nebo jiných oxidovatelných látek dochází kombinovaným působením dějů, jimiž jsou přímý styk destruované látky s anodou, chemická oxidace chlorem nebo chloranem a dále chemická oxidace kyslíkem, jenž se vyvíjí na anodě.

Na katodě dochází při provádění způsobu podle vynálezu ke dvěma dějům. Na části povrchu katody ve styku s roztokem látky dochází k vylučování vodíku podle sumární rovnice /1/



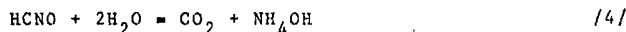
Na části povrchu katody ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík dochází k redukci plynného kyslíku za tvorby peroxidu vodíku podle reakce /2/



Na katodě se tedy vytváří peroxid vodíku, který je účinným oxidačním činidlem. K tvorbě peroxidu vodíku se využívá elektrického náboje procházejícího katodou, jenž se u dosavadních metod ztrácí na neúčelné vylučování vodíku, čímž se zvyšuje energetická účinnost metody podle vynálezu. Peroxid vodíku oxiduje kyanidy na kyanatany podle reakce /3/



Vzniklá kyselina kyanatá dále hydrolyzuje podle reakce /4/



Peroxid vodíku oxiduje i meziprodukty sumárních rovnic /3, 4/ a jiné látky přítomné v roztoku. Jsou to například i redox látky, které jsou v roztoku destruované látky přítomny nebo jsou do něj úmyslně přidány a které působí jako katalyzátory oxidace kyanidů, například ionty Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} a další. Vedle již zmíněného účinku dochází i k oxidaci kyanidů a jiných oxidovatelných látek na části povrchu elektrod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík chemickou reakcí s plynným kyslíkem.

K redukci a tvorbě peroxidu vodíku dochází hlavně na části povrchu katody ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík. Je tomu tak proto, že zmíněná část povrchu katody je pokryta vlivem kapilární elevace a pohybem elektrod nebo hladiny roztoku tenkým filmem roztoku destruované látky. Tímto filmem roztoku rychle difunduje kyslík k povrchu katody a redukuje se na ní podle rovnice /2/. Rychlost tvorby peroxidu vodíku na části povrchu katody ve styku se vzduchem je asi tisíckrát vyšší, než je na části povrchu katody ve styku s roztokem i přes to, že je tento roztok nasycen vzdušným kyslíkem. Je to způsobeno větší tloušťkou difúzní vrstvy na povrchu části katody ve styku s roztokem destruované látky.

Peroxid vodíku vytvořený na části povrchu katody ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík se převádí do roztoku zneškodňované látky difúzí. Tento děj lze urychlit a transport peroxidu vodíku do roztoku podstatně zvýšit tím, že se zmíněná část povrchu katody ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík omývá roztokem destruované látky, čímž se na ní současně i obnovuje film roztoku.

Omývání části povrchu elektrod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík

a obnovování filmu roztoku na jejím povrchu lze dosáhnout několika způsoby. Prvním z nich je mechanický pohyb elektrod. Katodu nebo obě elektrody, katodu a anodu, lze pomocí mechanických zařízení, poháněných například elektromotorem, vyzdvihnout a opětně ponořovat nad hladinu roztoku destruívané látky. Elektrody mohou i vibrovat působením elektromagneticky poháněného vibrátoru, vykonávat kývavý pohyb nebo se v roztoku otáčet. Pohybem elektrod dochází rovněž i k míchání roztoku destruívané látky a k rušení koncentrační polarizace na povrchu elektrod.

Obdobného výsledku lze dosáhnout i druhým způsobem, v němž se namísto elektrod pohybuje roztok destruívané látky. Vlněním hladiny roztoku lze dosáhnout intenzivního omývání části povrchu elektrod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík a současně i rušení koncentrační polarizace uvnitř roztoku. Roztok destruívané látky lze uvádět do intenzivního pohybu spojeného s vlněním hladiny pomocí míchadla, probublávání proudů vzduchu nebo jiného plynu, kolébáním nádoby s roztokem destruívané látky, pohybem pístu ve styku s destruívaným roztokem a dalšími způsoby.

Elektrolytické spojení mezi částí povrchu katody ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík a anodou je dosaženo filmem roztoku destruívané látky ulpívajícím na povrchu katody. Toto spojení lze zlepšit tím, že se částí povrchu katod a anod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík na několika místech spojí elektrolytickým můstkem, vytvořeným například z písku plsti či vaty, provazcem z textilu, kotoučky z porézního polyvinylchloridu a dalších látek, které jsou nasáklé roztokem destruívané látky. Lze použít i elektrolytických můstků vytvořených z gelů kyseliny křemičité, polyakrylamidu a dalších látek. Elektrolytickým můstkem se sníží odporová polarizace části povrchu elektrod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík a zvýší se tak účinná část povrchu elektrod, na níž dochází k redukci vzdušného kyslíku a k tvorbě peroxidu vodíku.

Natvaru katody a anody nezáleží a destrukce kyanidů nebo jiných oxidovatelných látek lze dosáhnout s použitím elektrod libovolných tvarů, například z desek, disků, tyčí, drátů, sítí a jiných tvarů. Elektrody mohou být zhotoveny z celistvého materiálu nebo s výhodou z materiálu s velkým povrchem. Elektrody s velkým povrchem lze například vytvořit slisováním granulí, spřádáním vláken a jinými způsoby. Lze použít i více katod a anod, elektricky spojených vedle sebe nebo za sebou v bipolárním uspořádání.

Způsob podle vynálezu lze provádět elektrodami zhotovenými z materiálů, běžně používaných při elektrolytické destrukci, poplatinovaného titanu, cínu, cínu pokrytého vrstvou SnO_2 , olova, olova pokrytého vrstvou PbO_2 , mědi, stříbra nebo jejich slitin. Katoda může být vyrobena například z uhlíku, oceli nerez, mědi, amalgamované mědi, železa a jiných kovů. Elektrody z těchto materiálů jsou zvláště výhodné proto, že na nich nedochází ke katalytickému rozkladu vzniklého peroxidu vodíku.

Podmínkou vzniku peroxidu vodíku na katodě je přítomnost kyslíku v plynu ve styku s částí katody nad roztokem. Tímto plynem je v nejjednodušším případě vzduch, který může být obohacen kyslíkem vyvíjejícím se například na anodě nebo kyslíkem přiváděným ze zásobníku.

Způsob podle vynálezu lze použít i k destrukci jiných oxidovatelných látek. Jsou to například organické látky, které jsou přítomny v pitných, povrchových a odpadních vodách. Jsou to jednak látky přirozeného původu vzniklé například rozkladem biologického materiálu nebo produktů metabolismu savců a dále látky uměle vyrobené, jako jsou fenoly, kresoly a jiné látky. Peroxid vodíku tyto látky jednak oxiduje, jednak roztoky i desinfikuje.

Výhodou metody podle vynálezu je vyšší účinnost elektrolytické destrukce a snížení spotřeby elektrické energie.

Příklady využití metody podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

V pokusném zařízení byla prováděna elektrolytická destrukce oplachových vod z provozu tepelného zušlechťování kovů, které obsahovaly 0,5 g/l NaCN. Před elektrolytickou destrukcí byl do oplachovaných vod přidán NaCl na výslednou koncentraci 10 g/l. Elektrolyza se prováděla v elektrolyzáru s grafitovými elektrodami. Elektrody byly zhotoveny ve formě disků a připevněny na ose, umístěné horizontálně těsně nad hladinou oplachové vody. Elektrody společně s osou rotují a brodí se zneškodňovanou oplachovou vodou. Asi jednou polovinou svých povrchů jsou ve styku s výše zmíněnou vodou, druhou polovinou svých povrchů jsou ve styku se vzduchem.

Elektrolýza byla prováděna proudovými hustotami 3,5 až 40 mA/cm². Koncentrace kyanidů a volného chloru v oplachové vodě byla sledována polarograficky. Za všech uvedených proudových hustot bylo dosaženo úplné destrukce kyanidů a ke konci elektrolýzy byl v roztoku destruované oplachové vody vyroben v nadbytku chlornan sodný a peroxid vodíku.

Spotřeba elektrické energie závisela na použité proudové hustotě a činila: 5,71; 11,0; 15,0 Wh na 1 g NaCN při proudové hustotě 3,5; 15; 40 mA/cm².

P ř í k l a d 2

V pokusném zařízení byla prováděna elektrolytická destrukce oplachových vod z průmyslu povrchových úprav kovů o složení: 0,15 g/l NaCN, 0,5 g/l NaNO₂ + NaNO₃ v proměnlivém poměru v rozmezí 0,5:1,5, 0,3 g/l NaCl. Pokusné zařízení a experimentální podmínky byly stejné jako v předchozím případě až na to, že oplachová voda systémem protékala.

Bylo dosaženo úplné destrukce dusitanů a kyanidů a oplachová voda po průchodu elektrolyzérem obsahovala přebytek chlornanu a peroxidu. Byla uváděna do retenční nádrže a po samovolném rozložení přebytku peroxidu vodíku a chlornanu sodného byla takové čistoty, že mohla být vypuštěna do vodotače. Spotřeba elektrické energie závisí na poměru koncentrací NaCN a NaNO₂ a činí v průměru na 1 g zneškodňovaných solí /směsi NaNO₂, NaNO₃ a NaCN/ 8 až 30 Wh při proudové hustotě 0,35 až 40 mA/cm².

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob elektrolytické destrukce kyanidů a jiných oxidovatelných látek, vyznačený tím, že se roztok destruované látky podrobí elektrolýze mezi alespoň jednou katodou a alespoň jednou anodou, jež jsou částí svých povrchů ve styku s roztokem destruované látky a částí svých povrchů ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík, přičemž se katoda/y/, anoda/y/ a roztok destruované látky uvádějí do vzájemného pohybu například tím, že se elektrody natřásají, vibrují, nadzdvihují, kývají, otáčejí, nebo i tím, že se uvádí do pohybu roztok destruované látky, čímž se částí povrchu elektrod ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík ovlhčují a omývají roztokem destruované látky a současně se i promíchává roztok.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že částí povrchu katody /katod/ a anody /anod/ ve styku se vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík jsou navzájem vodivě spojeny elektrolytickým mostem vytvořeným porézním nebo kapalinu zadržujícím materiálem, jako je například porézní polyvinylchlorid, keramika, textil, skleněná vata, v nichž je nasát nebo absorbován roztok destruované látky.