

Elektrochemische Reinigung von Cyanidabwässern

B. Drábek und V. Komendová

Elektrochemische Verfahren werden vor allem zur Reinigung solcher Abwässer empfohlen, bei denen durch diese Verfahren einige Wertstoffe zurückgewonnen werden können.

Die chemischen Reaktionen des elektrochemischen Verfahrens zur Reinigung von Cyanidabwässern muß man in folgende Gruppen teilen:

- a) elektrochemische (anodische) Oxydation der freien und komplexen Cyanide,
- b) elektrochemische Oxydation in Verbindung mit der elektrochemischen Chlorung der Cyanidlösungen.

Angaben über die Versuchsbedingungen hinsichtlich der Anpassung der elektrochemischen Oxydation an die Konzentration der Abwässer sind in der Literatur zu finden.

Die elektrochemische Oxydation wird sowohl für konzentrierte Cyanidlösungen als auch für Lösungen von Cyanidkomplexen mit Kupfer empfohlen (1). Connard und Beardsley (2) beschreiben ein wirksames Verfahren der elektrochemischen Cyanidoxydation (20 bis 30 g/l CN); nach erfolgreicher Durchführung der Betriebsproben hat man von anderen Reinigungsverfahren, z. B. mit Natriumhypochlorid, abgesehen, da sich diese im Vergleich mit der elektrochemischen Oxydation als sehr teuer erwiesen. Zur elektrochemischen Oxydation werden Kohlenstoffanoden und Eisenkathoden bei erhöhter Temperatur während der Elektrolyse verwendet. Die Anwendung der elektrochemischen Oxydation für Spülwässer (50—200 mg/l CN) empfehlen sowjetische und polnische Verfasser (3, 4).

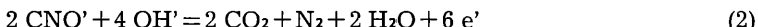
Starowski u. a. (5) führen optimale Bedingungen zur Entfernung der Cyanide bei einem elektrischen Energieverbrauch von 0,028 kWh/g HCN an. Der Vergleich ergibt, daß die Kosten der elektrochemischen Oxydation zu denen der alkalischen Chlorung im Verhältnis von 1 : 2,7 stehen (6). Byrne (7), Stemburski und Drogon (8) bemühten sich, die elektrochemische Oxydation mit der elektrochemischen Chlorung zu kombinieren und erreichten dadurch einen rascheren Verlauf der Elektrolyse und eine Verbesserung in wirtschaftlicher Hinsicht bei der Aufbereitung von Abwässern mit kleinen Cyanidkonzentrationen.

1. Elektrochemische Oxydation freier Cyanide

Bei der Elektrolyse der Cyanide in wässrigen Lösungen verläuft die anodische Oxydation der CN^- -Ionen unter Bildung von CNO^- der folgenden Reaktion nach:



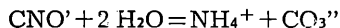
Das CNO^- -Ion kann weiter laut folgender Reaktion anodisch oxydiert werden.



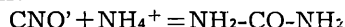
An der Anode entladen sich die Hydroxydionen, wobei gasförmiger Sauerstoff entsteht:



Bei der Elektrolyse entstehen Cyanate, die sich weiter hydrolysieren und Karbonate und Ammoniumsalze bilden:



Die entstehenden NH_4^+ -Ionen reagieren mit den Cyanaten und bilden Harnstoff:



Wie bekannt, wird der Harnstoff wieder in NH_4^+ - und CO_3^{2-} -Ion zerlegt. Folgende Faktoren beeinflussen den Verlauf der elektrochemischen Oxydation:

- a) die Stromdichte an der Anode,
- b) der Elektrodencharakter und das optimale Verhältnis der Anoden- und Kathodengröße,
- c) die Zeit,
- d) die Cyanidkonzentration,
- e) die Depolarisationswirkung.

Während der Elektrolyse der Cyanidlösungen entsteht eine Konzentrationspolarisation, die durch die Anhäufung der anodischen Cyanid-oxydationsprodukte in der Nähe der Anode bewirkt wird. Zur Entfernung bzw. zur Unterdrückung der Konzentrationspolarisation verwendet man:

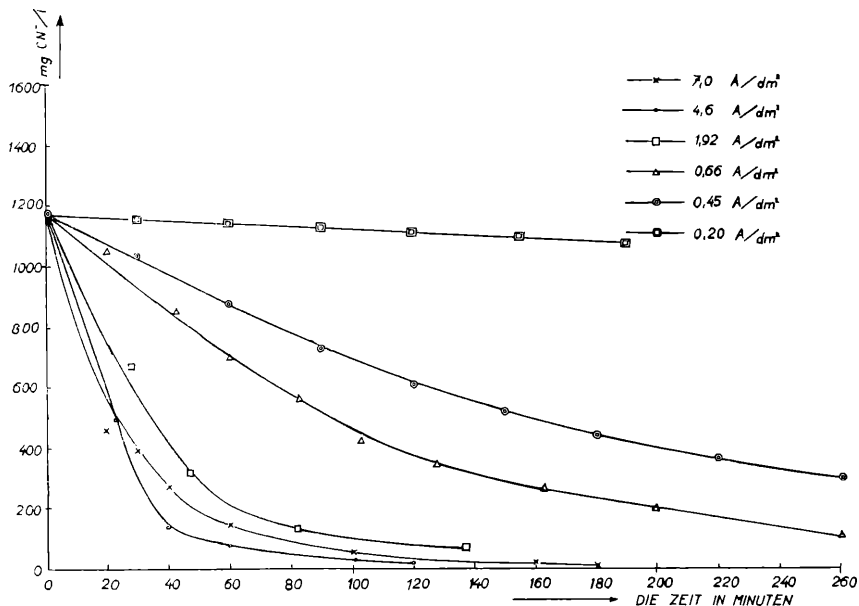
- a) erhöhte Temperatur, bei der die Diffusion, Ionenbewegung und Dissoziation beschleunigt wird;
- b) eine Durchmischung, durch welche die Konzentrationsunterschiede im Bad ausgeglichen werden.

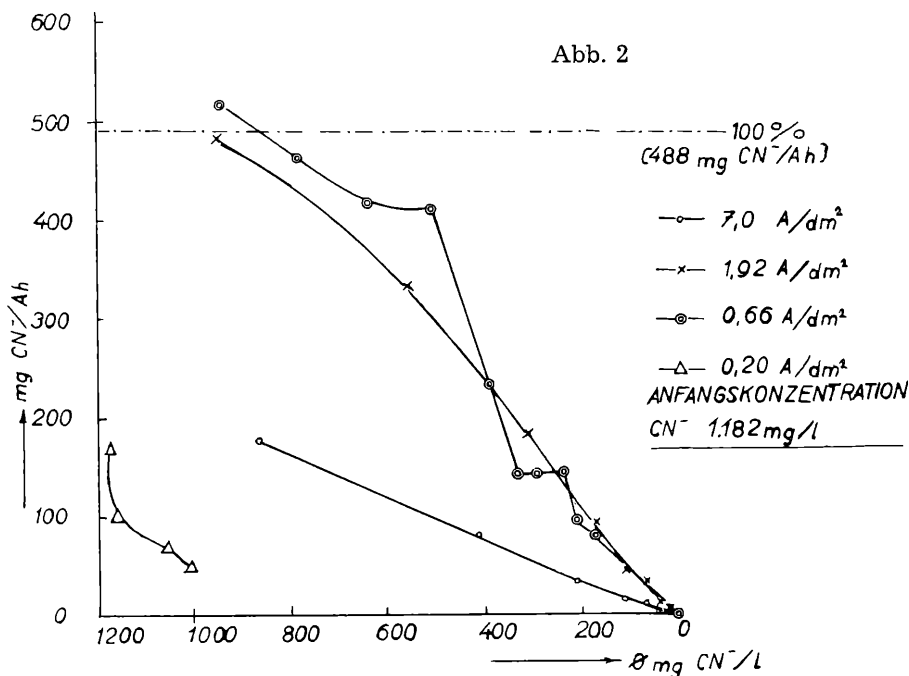
Laboratoriums- und Betriebsuntersuchungen wurden mit verschiedenen Cyanidkonzentrationen durchgeführt und alle den Effekt und die Wirtschaftlichkeit dieses Reinigungsverfahrens beeinflussenden Bedingungen studiert. Eine Lösung von freien und komplexen Cyaniden

wurde elektrolysiert und dabei verschiedene Elektroden und verschiedene Stromdichten verwendet. Während der Elektrolyse wurde die Senkung der Cyanidkonzentration in bezug auf die Zeit bei verschiedenen Temperaturen im Ruhezustand und bei der Mischung als auch Produkte der anodischen Cyanidoxydation beobachtet. Als Anoden- und Kathodenmaterial bewährte sich am besten Elektrographit, Marke „Bitterfeld“.

Für die anfängliche Cyanidkonzentration von 1182 mg/l CN wurden verschiedene Anoden-Stromdichten von 0,20 bis 7,0 A/dm² verwendet. Die Senkung der Cyanidkonzentration während der Elektrolyse in bezug auf die Zeit ist in Abb. 1 angeführt. Aus den errechneten Werten der Cyanidabnahme auf 1 Ah nach 20 Minuten für jede Stromdichte und für die Durchschnittskonzentration in mg/l wurde die wirtschaftlichste Stromdichte auf der Anode bestimmt. Diese Beziehung ist in Abb. 2 dargestellt. Für die Cyanidkonzentration von 1182 mg/l CN beträgt diese Stromdichte 0,66 A/dm².

Abb. 1





Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß die anodische Oxydation bis zu 300 mg/l CN⁻ erträglich ist, die Fortsetzung der Elektrolyse bis zum Nullwert der Cyanidkonzentration erfordert eine sehr lange Zeit, die nicht wirtschaftlich ist.

Aus der Versuchsserie ging hervor, daß für die Anfangskonzentration der freien Cyanide von 1 bis 3 g/l eine Stromdichte von 1 bis 2 A/dm² mit Rücksicht auf gute Stromerträge empfohlen werden kann. Die Anwendung größerer Stromdichten ist für die Cyanidkonzentration weder nötig noch auch wirtschaftlich vorteilhaft.

2. Elektrochemische Oxydation der komplexen Cyanide

Cyanide in Abwässern von galvanischen Betrieben treten nicht nur als freie Cyanide (CN⁻-Ion), sondern auch in Form von komplexen Anionen, wie z. B. [Me^I(CN)₂]⁻, [Me^{II}(CN)₄]²⁻, [Me^{III}(CN)₆]³⁻, [Me^{II}(CN)₆]⁴⁻, auf.

Neben diesen komplexen Cyaniden befinden sich in galvanischen Bädern auch immer freie Cyanide, deren Konzentration einerseits von der Konzentration der komplex mit Metallen gebundenen Cyanide und andererseits von der Stabilität und Widerstandsfähigkeit dieses Komplexes abhängig ist. Die komplexen und freien Cyanide sind in einem bestimmten Gleichgewicht, das durch die Dissoziationskonstante K_D gegeben ist (9):

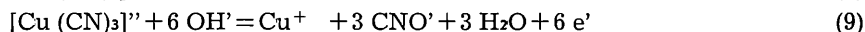
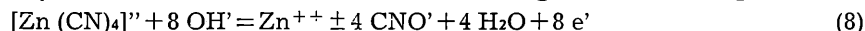
Komplex	K_D	CN ⁻ -frei in 10 ⁻³ mg/l bei einer Gesamt-CN ⁻ -Konzentration von 1000 mg/l
[Cu ₂ (CN) ₆] ^{'''}	5.10 ⁻²⁸	8,1
[Cd(CN) ₄] ^{''}	1,3.10 ⁻¹⁷	5.700
[Zn(CN) ₄] ^{''}	1,4.10 ⁻¹⁷	5.760

Das gegenseitige Verhältnis der freien und komplexen Cyanide stabilisiert sich in der Lösung im Dissoziationsgleichgewicht:



Bei der anodischen Oxydation der Cyanide wird das entsprechende Metall an der Kathode abgesetzt. Aus diesen Gründen ist die elektrochemische Aufbereitung wirtschaftlich den anderen Verfahren überlegen, da sie die Regeneration des entsprechenden Metalls ermöglicht.

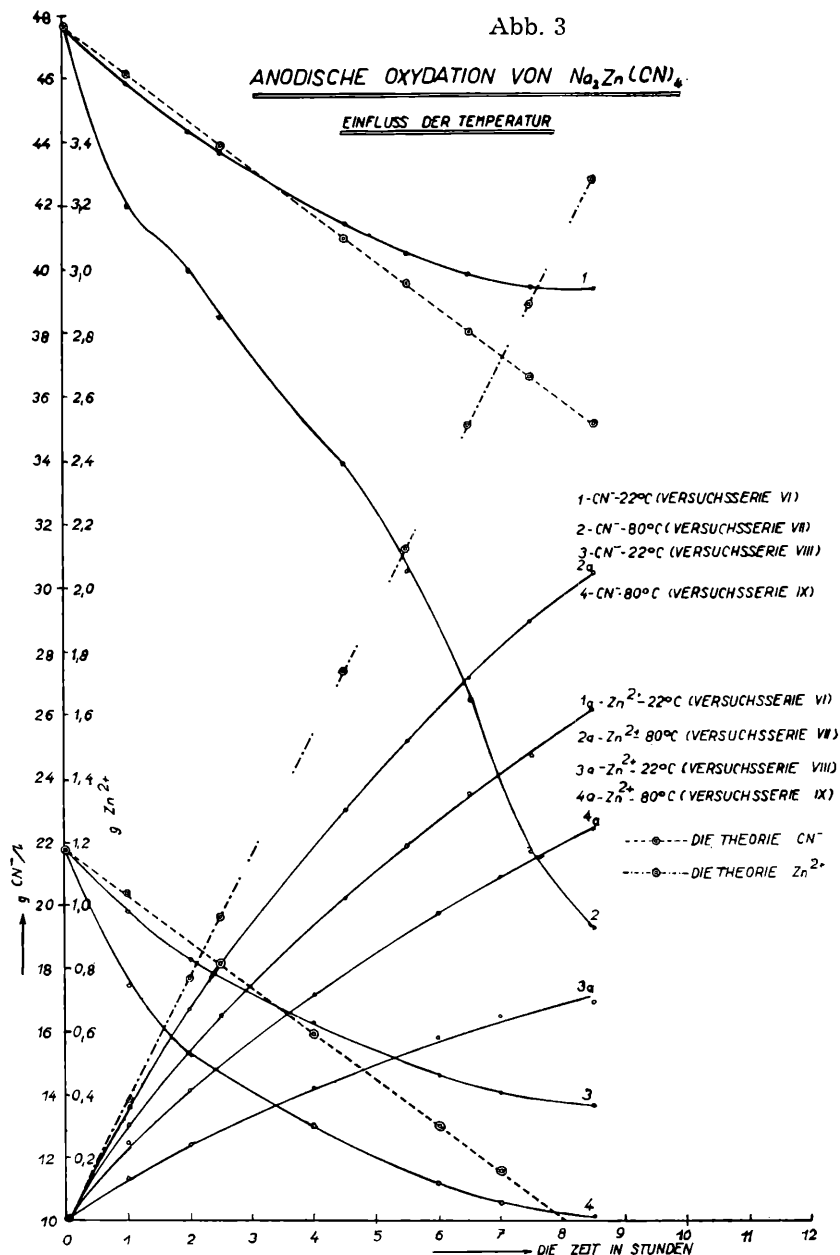
Bei der elektrochemischen Cyanidoxydation der Abwässer werden an der Anode neben den CN⁻-Ionen auch komplexe CNO⁻-Anionen oxydiert. Die Reaktion verläuft nach den folgenden Gleichungen:



Zu den Untersuchungen wurden Lösungen von Zink-Cyanidkomplexen (ausgenütztes Verzinkungsbad) mit verschiedenen Cyanidkonzentrationen, mit Stromdichte von 4 A/dm² und einer Spannung von 4,7 V benützt. Eine größere Stromdichte als 5 A/dm² hatte keine Wirkung auf einen besseren Elektrolysenverlauf.

Der Einfluß einer erhöhten Temperatur auf den Verlauf der anodischen Oxydation des Zn-CN-Komplexes mit Elektrographitelektroden wurde erprobt. Aus der festgestellten Cyanidkonzentrations-Abnahme wurden die Stromerträge und die Menge der zerlegten Cyanide in kg/kWh für eine Anfangscyanidkonzentration von 47,6 g/l und 21,8 g/l ausgerechnet. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

Abb. 3

ANODISCHE OXYDATION VON $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ EINFLUSS DER TEMPERATUR

Höhere Temperatur bei der Elektrolyse unterstützt die Geschwindigkeit des Cyanidabbaues; wenn die Menge der zerlegten Cyanide größer ist, als der Theorie entspricht, muß dies der Verdrängung von HCN aus der Lösung durch die erhöhte Temperatur zugeschrieben werden. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß sich nach 8,5 Stunden der Elektrolyse die elektrolysierte Lösung durch die gelösten als Produkt der anodischen Cyanidoxydation entstandenen Salze verdickt, und zwar sowohl bei 22° C als auch bei 80° C.

Cyanide werden bei der anodischen Oxydation nur zu Cyanaten oxydiert. Die weitere Oxydation der Cyanate verläuft nicht quantitativ. Um die Produkte der elektrochemischen Cyanidoxydation zu ermitteln, wurde eine Analyse der elektrolysierten Lösung durchgeführt und deren Gehalt an Cyaniden, Cyanaten, NH_4^+ - und CO_3^{2-} -Ionen bestimmt. Es zeigte sich, daß die aus den Cyaniden entstandenen Cyanate zum größten Teil zu Ammoniumsalzen hydrolysiert wurden, was durch die wachsende Konzentration der NH_4^+ - als auch CO_3^{2-} -Ionen während der Elektrolyse bewiesen ist.

3. Elektrochemische Oxydation in Verbindung mit elektrochemischer Chlorung

Bei der Elektrolyse von Cl^- -Ionen enthaltenden Cyanidlösungen findet eine Entladung der Cl^- -Ionen an der Anode statt, und es entsteht Chlor in Gasform.



Die auf der Anode entstandenen Chloratome oxydieren in statu nascendi wesentlich wirkungsvoller freie als auch komplexe Cyanide.

Zur Beschleunigung des Verlaufes der anodischen Cyanidoxydation wurden Versuche unter Beigabe von NaCl zur wässrigen Lösung des alkalischen Cyanids durchgeführt. Zu diesen Versuchen wurde eine Konzentration von 2.455 mg/l CN^- , ferner Elektrographit-Elektroden bei einer Stromdichte von 1,0 A/dm² und einer Spannung von 4,2 V verwendet. Zur Cyanidlösung wurde NaCl im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 und 6 : 1 zur Anfangscyanidkonzentration zugegeben.

Nach einer bestimmten Elektrolysenzeit wurde die Abnahme der Cyanidkonzentration bestimmt. Der Verlauf dieser Versuche ist in Abb. 4 dargestellt. Die berechneten Werte der zerlegten Menge von CN^- /kWh sind in bezug auf die Zeit in Abb. 5 angegeben. Hier ist auch der Einfluß der NaCl-Zugabe (zur Anfangskonzentration der Cyanide) auf die Menge der zerlegten Cyanide in kg/kWh erkennbar.

Abb. 4

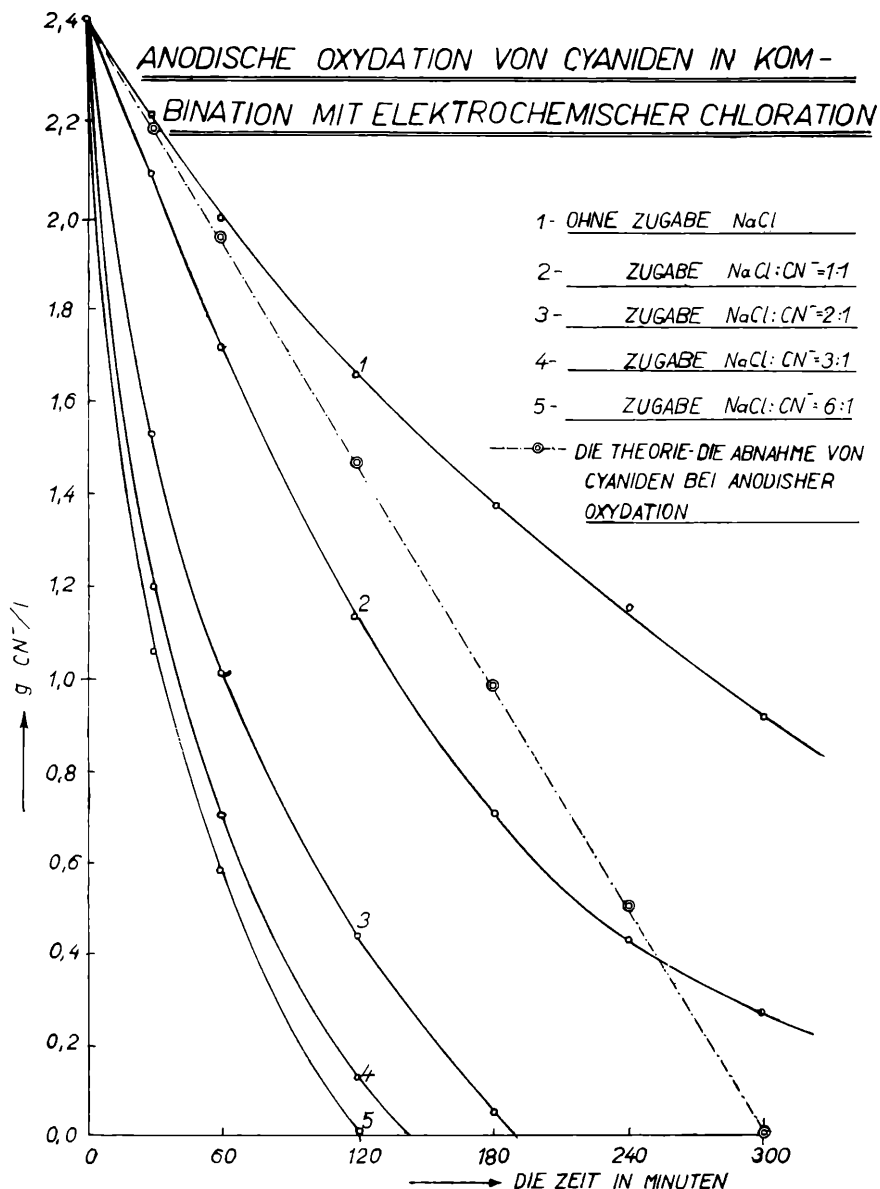
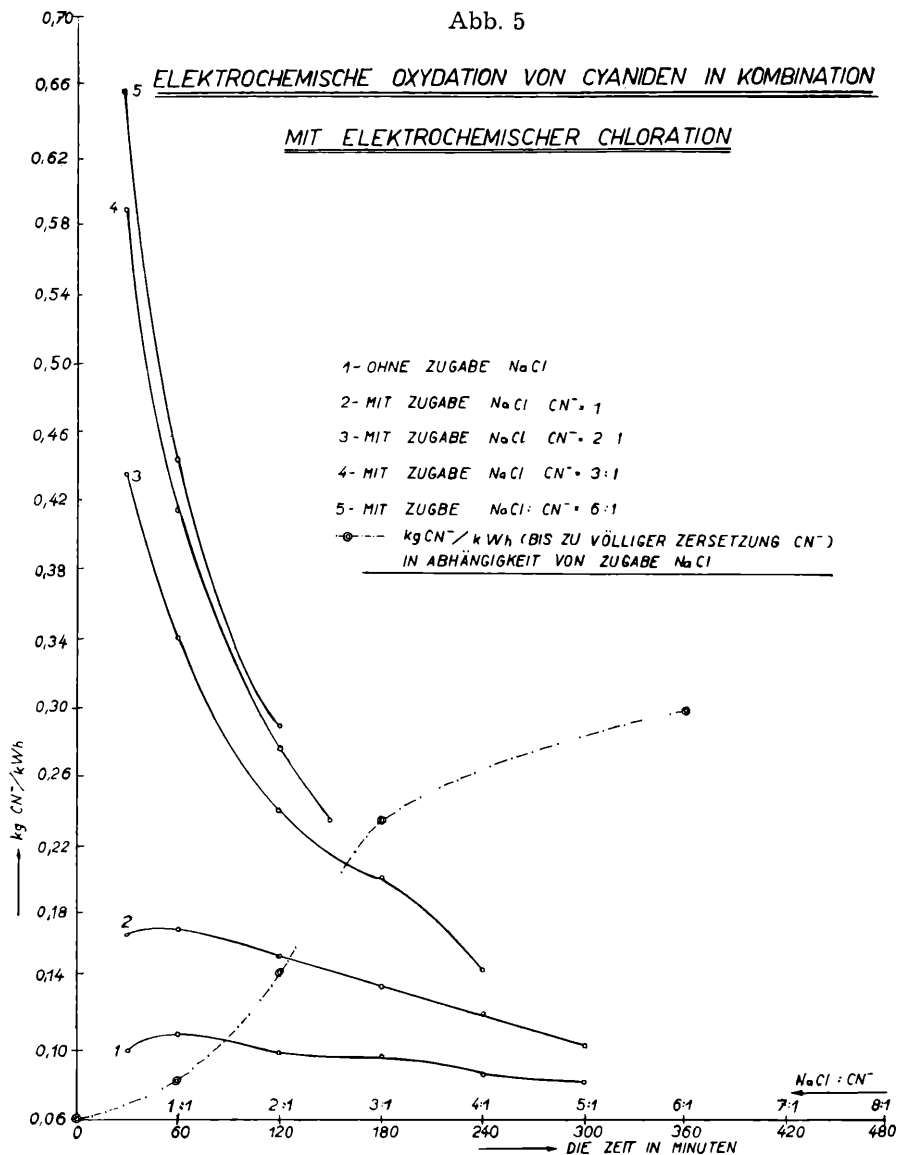


Abb. 5



Wie ersichtlich, erhöht der NaCl-Zusatz die Wirkung der anodischen Oxydation. Aus den Versuchsergebnissen kann man schließen, daß für eine Anfangscyanidkonzentration von 1 bis 5 g/l CN das optimale Verhältnis des NaCl : $\text{CN}^- = 3 : 1$ ist. Ein größerer Zusatz erhöht die Elektrolysenwirkung unbedeutend.

Die anodische Oxydation mit NaCl-Zugabe arbeitet nur bei verdünnten Cyanidlösungen wirtschaftlich; bei sehr hohen Konzentrationen, z. B. 50—100 g/l, treten wegen Verdickung der Lösungen Schwierigkeiten auf (erschwerter Ionen-Wanderung). Es ist notwendig zu wissen, daß eine Temperatur von mehr als 40—50° C zur Bildung von Chloraten führen könnte.

Kritisch betrachtet geht aus den Versuchsergebnissen hervor, daß die elektrochemische Oxydation der freien und im Metallkomplex gebundenen Cyanide am günstigsten bei einer Konzentration von 1 bis 5 g/l CN mit Elektrographit-Elektroden stattfinden kann. Am wirksamsten bewährte sich eine Anodendichte bis zu 5 A/dm². Erhöhte Temperatur während der Elektrolyse unterstützt die Cyanidzersetzung.

Die Anwendung der elektrochemischen Oxydation zur Senkung hoher Cyanidkonzentrationen in Abwässern (Unschädlichmachung ausgenutzter oder verdorbener galvanischer Bäder) gab nicht so gute Ergebnisse wie in der Literatur beschrieben wird. Viele Verfasser empfehlen die elektrochemische Oxydation hauptsächlich aus dem Grunde, da bei dieser Aufbereitung der Cyanide kein Schlamm entsteht, wie z. B. bei der Fällung mit Eisenvitriol. Die im Laboratoriums- und Betriebsmaßstab durchgeführten Versuche bewiesen, daß die Cyanidlösung mit hoher Cyanidkonzentration sich während der Elektrolyse durch die Produkte der anodischen Oxydation eindicken. Hauptsächlich sind es Karbonate, Ammoniumsalze, qualitativ wurde auch Oxalat nachgewiesen. Die Eindickung der elektrolysierten Lösung bei größerer Stromdichte ist so groß, daß durch den entstandenen Schlamm alle elektrolytischen Vorgänge an den Elektroden eingestellt werden.

Aus den angeführten Gründen ist es angezeigt, zur elektrochemischen Oxydation großer Cyanidkonzentrationen solche Einrichtungen zu verwenden, welche die Beseitigung der Produkte der anodischen Oxydation (Schlamm) ermöglichen. Der Entwurf einer solchen Einrichtung ist in Abb. 6 dargestellt.

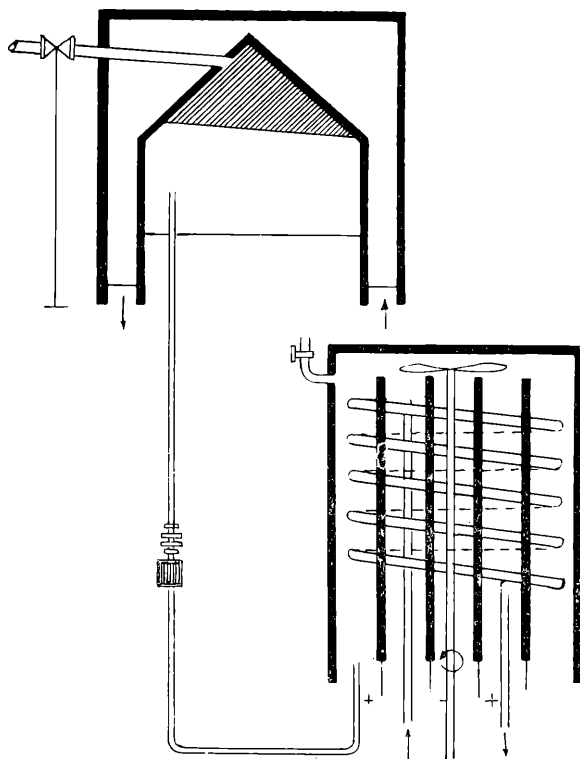


Abb. 6 Entwurf des Elektrolyseurs zur elektrochemischen Oxydation von Cyaniden mit kontinuierlicher Abschlammung

In dem abgebildeten Gerät verläuft die anodische Oxydation der Cyanide mit kontinuierlicher Entschlammung während der Elektrolyse. Die durch die Oxydationsprodukte verdickte Lösung wird in ein Gefäß mit einem Schlammraum, der mit einem Kühlwassermantel versehen ist, abgelassen, und das abgesetzte Wasser (ohne Schlamm) wird in das Elektrolysengerät zurückgeschöpft. Der durch Verdampfen verursachte Verlust des Elektrolyten wird durch frisches Abwasser ergänzt.

Schl u ß f o l g e r u n g

Die oft in der Literatur beschriebene Oxydation von Cyanidabwässern zur Unschädlichmachung der Cyanidkonzentrate erwies sich als ein Verfahren, das nicht entsprechende Voraussetzungen zur erfolgreichen Anwendung in der Praxis aufweist. Freie als auch gebundene Cyanide in der Konzentration von 30 bis 100 g/l werden zwar anodisch oxydiert, aber bei hohen Cyanidkonzentrationen wird der Elektrolysenverlauf durch die große Menge der als Oxydationsprodukt entstandenen gelösten Salze gehemmt. Darum wurde eine Einrichtung, die die Beseitigung der anodischen Oxydationsprodukte (Schlamm) ermöglicht, vorgeschlagen.

Zur Bewertung der wirtschaftlichsten Stromdichte wurden aus der Abnahme der Cyanidkonzentration während der Elektrolysenzeit die Abnahme der Cyanide bestimmt in g/Ah berechnet. Aus den graphischen Darstellungen dieser Abnahme wurde die wirtschaftlichste Stromdichte festgestellt; für eine Konzentration von 1 bis 5 g/l Cyanide beträgt sie 1 bis 5 A/dm². Größere Stromdichten erhöhen den Effekt der anodischen Oxydation nicht mehr.

Zur Beschleunigung der Elektrolysendauer der Cyanidlösungen von 50 mg/l bis 5 g/l kann man die Kombination der anodischen Oxydation mit elektrochemischer Chlorung anwenden. Der beste NaCl-Zusatz zu der elektrolysierten Cyanidlösung erwies sich als 3 : 1 im Verhältnis zur anfänglichen Cyanidkonzentration. Ein größerer NaCl-Zusatz erhöht den Elektrolyseneffekt in keinem größeren Maße.

L i t e r a t u r

1. Smith, P. B., Dykes, C. H.: Modern methods of waste treatment. Chem. Process Engng. 40, 6, 200—203 (1959).
2. Connard, J. M., Beardsley, G. P.: Electrolytic Destruction of Cyanide Residues. Metal Finishing 5, 54—55 (1961).

3. Lurje, Ju., Genkin, B.: Primenenie metodov anodnogo okislenija i katodnogo vosstanovlenija dlja očistki promyšlennych stočnych vod. Očistka promyšlennych stočnych vod. Moskva, GASTROJIZDAT, S. 61 (1960).

4. Lurje, Ju., Genkin, B.: Elektrochimičeskaja očistka stočnych vod, soderžaščich cyanistyje soedinenija. Žurnal prikladnoj chimii, 33, 384—389 (1960).

5. Sztafrowski, P., Kotulski, B.: Badania nad elektrochemicznym utlenianiem cyjanków w sciekach. Przem. Chem. 40, 6, 339—341 (1961).

6. Electrolytic oxidation of cyanide. Report of the Water Poll. Res. Board for the year 1961. La Tribune du CEBEDEAU 1963, 230, S. 35.

7. Byrne, L. T., Turnley, W. S., Williams, A. K.: Destruction of cyanide wastes by electrolytic chlorination. J. Electrochem. Soc. 105, 607—609 (1958).

8. Stemburski, S., Drogoń, J.: Elektrolityczne oczyszczanie zużytych cyjanowych kąpieli galwanicznych. Gaz, woda, technika sanitarna 36, 4, 158—159 (1962).

9. Milne, D.: Disposal of cyanides by complexation. Sew. and Ind. Wastes, 22, 1192—1199 (1950).

Anschrift der Verfasser: Dr. Borivoj Drábek, Ing. Vlasta Komen-
dová, Vyzkumny ustav vodohospodársky, Brno, Drevarská ul. 12, ČSSR.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1964

Band/Volume: [1964](#)

Autor(en)/Author(s): Drábek Borivoj, Komendová V.

Artikel/Article: [Elektrochemische Reinigung von Cyanidabwässern 184-196](#)