

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 641 871 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94111823.4**

51 Int. Cl.⁶: **C25B 1/28**

22 Anmeldetag: **29.07.94**

30 Priorität: **07.08.93 DE 4326539**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.95 Patentblatt 95/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GR IT LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Habermann, Dr. Wolfgang**
Am Gonsenheimer Spiess 8
D-55122 Mainz (DE)
Erfinder: **Meyer, Dr. Joachim**
Kalmitstrasse 4
D-67133 Maxdorf (DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxidisulfaten.**

57 Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, Alkalilaugen und Peroxidisulfaten aus neutralen Ammonium- oder alkalisulfathaltigen Lösungen in einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle durch Oxidation des Sulfates an der Anode in Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbon-säureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten, wobei man die Ammonium- oder Alkalikationen mit hohen Stromausbeuten in den Kathodenraum überführt dabei Ammoniak oder Alkalilaugen bildet und das Sulfat weitgehend zu Peroxidisulfat umsetzt.

EP 0 641 871 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, Alkalilaugen und Peroxodisulfaten aus neutralen Ammonium- oder alkalisulfathaltigen Lösungen in einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle durch Oxidation der Sulfatlösungen an der Anode in Gegenwart von Thiocyanaten, Rhodanwasserstoffsäure, Dirhodan und organischen Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefelgruppen-haltigen Verbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten, wobei die Ammonium- oder Alkalikationen mit hohen Stromausbeuten in den Kathodenraum überführt werden und Ammoniak oder Alkalilaugen bilden.

Bei der Herstellung von Peroxodisulfaten sind Sulfatgehalte von ≥ 250 g/l erforderlich um Stromausbeuten von > 50 % zu erreichen, wodurch maximal 70 % des eingesetzten Sulfates umgesetzt werden können.

Die anodische Oxidation der Sulfate zu Peroxosulfaten kann nur an glatten Platinelektroden und nicht an Metalloxelektroden mit wirtschaftlichen Stromausbeuten durchgeführt werden. In verdünnten Natriumsulfatlösungen von ≤ 20 Gew.% werden Peroxosulfate je nach Temperatur auch an Platinanoden nur mit Stromausbeuten von ≤ 5 % erhalten. Eine Ausnahme bilden verdünnte Kalium- und Ammoniumsulfatlösungen in denen Peroxidsulfate mit Stromausbeuten bis zu 18 % erzeugt werden können. In der chemischen Industrie bestehen die meisten Abwässer in der Regel aus verdünnten Natriumsulfatlösungen oder sind schwefelsäurehaltig, so daß es bisher nicht möglich war Peroxosulfate mit hohen Stromausbeuten und gleichzeitig Alkalilaugen oder Ammoniak zu erzeugen und dadurch Sulfatlösungen oder Abwässer kostengünstig aufzuarbeiten. Die Elektrolyse von sauren Lösungen oder Abwässern führt durch die Hydroniumionenwanderung in der Kationenaustauschermembran zu niedrigen Stromausbeuten für die Alkali- und Ammoniumionenübertragung und wird damit unwirtschaftlich. Bei der Elektrolyse von neutralen Natriumsulfatlösungen, deren Wirtschaftlichkeit hohe Stromausbeuten für die Ammonium- oder Alkaliübertragung erfordert, können, bedingt durch die niedrigen Temperaturen von $\leq +35$ °C für die Peroxodisulfatbildung nur max. 20 Gew.-%ige Natriumsulfatlösungen eingesetzt werden. Hierdurch sinken die Stromausbeuten für die Peroxodisulfatbildung unter 5 %, da der Sulfatgehalt nicht ausreichend ist. Zusätze an den bekannten potentialerhöhenden Substanzen wie Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Thioharnstoff, Cyaniden und Rhodaniden, die in Konzentrationen von 1500 ppm in der Sulfatlösung verwendet werden, ergeben keine ausreichenden Stromausbeuten und bedingen erhebliche Korrosionsprobleme an den Anoden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfate aus niedrig konzentrierten Sulfatlösungen mit hohen Stromausbeuten und geringem Energieaufwand kostengünstig zu erzeugen und damit auch hoch konzentrierte Sulfatlösungen weitgehend umsetzen zu können, so daß der Restsulfatgehalt in der Peroxodisulfatlösung nach der direkten elektrochemischen Umsetzung möglichst gering ist.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Ammonium- oder Alkalisulfate im Anodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle mit einer glatten Platinanode, die eine hohe Sauerstoffüberspannung aufweist, elektrolysiert und die Elektrolyse der sulfathaltigen Lösungen oder Abwässer in Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten durchführt.

Als Anodenmaterialien mit hoher Sauerstoffüberspannung kommen vorzugsweise glattes Platin auf Trägermaterialien aus Titan, Niob oder Tantal oder Platin auf Trägern aus Legierungen dieser Metalle in Betracht. Besonders bevorzugt ist glattes Platinblech auf Tantal oder Niob-Tantal-Legierungen.

Zur Bildung von Peroxosulfaten mit wirtschaftlichen Stromausbeuten bei niedrigen Sulfatgehalten von < 20 % bei der Verwendung von sulfathaltigen Lösungen und Abwässern sind Inhibitor-Kombinationen bestehend aus Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan mit den in Anspruch 1 beanspruchten erfindungsgemäßen Zusätzen unbedingt erforderlich.

Die Thiocyanate werden in Form ihrer Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalze verwendet, während die Rhodanwasserstoffsäure als wässrige Lösung eingesetzt wird.

Als Thioamide können Thioformamid, Thioharnstoff und Thiosemicarbazid verwendet werden.

Geeignete Thioaldehyde sind solche, die man aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff herstellt.

Als Thiocarbonsäuren, Thiocarbonsäureester, Thioalkanole, oder Thioketale sind bevorzugt aliphatische C_1 bis C_4 -Verbindungen geeignet, während man als Dithioverbindungen Thiokohlensäure und/oder Dimercaproalkanole verwendet.

Vorteilhafte organische Thioverbindungen sind die Abkömmlinge der Thiokohlensäure wie z. B. Thioharnstoff, Thiosemicarbazid, Thiocarbohydrazid, Bis-thioharnstoff, Thiosemicarbazon, Dithizon und S-Alkylisothiuroniumsalze, wobei sich Thiosemicarbazid als besonders geeignet erwiesen hat.

Neben diesen Verbindungen können Thioglykole, Thiomorpholin Thioether, Thiocysansäure, Thiocysansäureester, Thiocarbonsäureester und Rhodanin eingesetzt werden.

Als Stickstoff-haltige Heteroaromate sind, z. B. Pyridin und/oder Derivate des Pyridins und/oder kondensierte Ringsysteme des Pyridins und/oder Pyrimidin und/oder Pyrimidinderivate und/oder Pyridazinderivate und/oder Pyrazin und/oder Pyrazinderivate und/oder Pyrazon und/oder Pyrazonderivate geeignet. Bevorzugt kommen die benzolkondensierten Ringsysteme des Pyridins, oder ihre Abkömmlinge, wie z.B. Chinolin, Isochinolin, 1,2 Dihydrochinolin, Chinolin-8-Sulfonsäure, Aminochinoline, 3-Chlorchinolin, Chinolin-säure und Hydrochinoline in Betracht.

Weiterhin sind chlorierte Derivate des Pyridins und/oder Chinolins und/oder Pyrimidins und/oder Pyridazins und/oder Pyrazins und/oder Pyrazons in Kombination mit Thiocyanaten und/oder Dirhodan und/oder anderen organischen Thioverbindungen verwendbar, wobei man den Sulfatlösungen zusätzlich geringe Mengen an Chloriden zusetzen kann.

Zum Schutz der Anode und zur Verminderung der Korrosion des Platins verwendet man die chlorierten Derivate des Pyridins und/oder Pyrimidins und/oder Pyridazins und/oder Pyrazins und/oder Pyrazons in Kombination mit Hexamethylentetramin und Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan.

Das Hexamethylentetramin kann auch in Kombination mit allen anderen beanspruchten Inhibitorzusätzen verwendet werden, da es zu einer Verminderung der Platinverlusten führt.

Die Konzentration an Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan in der Sulfatlösung oder im Abwasser kann 0,5 bis 2000 ppm, vorzugsweise 50 bis 800 ppm betragen. Zur Stabilisierung der Stromausbeute kann diese Konzentration während der Elektrolyse kontinuierlich durch Thiocyanate und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan ergänzt werden.

Der Zusatz an Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefelgruppen-haltigen organischen Verbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten sollte zwischen 10 und 2000 ppm vorzugsweise 50 bis 500 ppm liegen und während der Elektrolyse kontinuierlich ergänzt werden. Der Ammonium- oder Alkalisulfatgehalt des Elektrolyten kann 5 bis 44 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 22 Gew.-% bei Alkalisulfaten und 5 bis 44 Gew.-% bei Ammoniumsulfat betragen. Besonders günstig sind Sulfatkonzentrationen zwischen 8 und 20 Gew.-% bei Alkalisulfat- und 8 bis 40 Gew.-% bei Ammoniumsulfatlösungen.

Geeignete Kathodenmaterialien sind Elektroden, die eine niedrige Wasserstoffüberspannung aufweisen. Es kommen mit Platinmetallen und/oder Platinmetallmischoxiden dotiertes Titan oder Nickel oder dotiertes Kupfer oder dotiertes metallisches Silber in Betracht. Bevorzugt eignet sich mit Raney-Nickel beschichtetes Nickel sowie auch mit Eisen-Nickel oder Eisen-Kobaltlegierungen beschichtetes Eisen oder Nickel gemäß DPB 3102306. Die Wasserstoffüberspannung der Kathoden sollte weniger als 200 mV vorzugsweise 10 bis 80 mV betragen um Energiekosten zu sparen.

Zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes der Elektrolysezelle werden Kationenaustauschermembranen oder Diaphragmen verwendet. Als Kationenaustauschermembranen werden bevorzugt Polymere auf Basis von perfluorierten Olefinen oder Copolymere aus Tetrafluorethylen mit ungesättigten perfluorierten Ethern oder Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol verwendet, die als ladungstragende Gruppen Sulfonsäure- und Carboxylgruppen oder nur Sulfonsäuregruppen enthalten. Kationenaustauschermembranen, die nur Sulfonsäuregruppen enthalten, sind wesentlich beständiger gegenüber Einlagerungen und Verschmutzungen durch mehrwertige Kationen und daher bei Verwendung sulfathaltiger Prozeß- und Abwässer bevorzugt geeignet.

Zur Trennung des Anoden und Kathodenraumes können auch Diaphragmen verwendet werden. Geeignete Diaphragmen sind solche aus hydrophilierten perfluorierten und/oder perchlorierten Kunststoffen oder Sinterkeramik auf Basis von Aluminiumoxid, und/oder Zirkonoxid. Bevorzugt eignen sich Diaphragmen, die aus Polymeren auf der Basis von perfluorierten Olefinen bestehen und mit Zirkonoxid hydrophiliert sind.

Die elektrochemische Synthese der Peroxodisulfate und des Ammoniaks bzw. der Alkalilaugen kann kontinuierlich oder im Batchbetrieb durchgeführt werden. Beim kontinuierlichen Betrieb werden die Elektrolysezellen als Kaskade in Reihe geschaltet. Die elektrochemische Umsetzung der neutralen Ammonium- oder Alkalisulfatlösungen führt man bevorzugt in der Weise durch, daß die Elektrolysezelle als kontinuierliche Kaskade betrieben wird, wobei die Sulfatlösung oder das sulfathaltige Abwasser die Anodenräume über die gesamte Kaskade durchströmt. Zur Stabilisierung der Stromausbeute werden in verschiedenen Abschnitten der Kaskade kontinuierlich die beanspruchten Zusatzstoffe zudosiert. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn man der Sulfatlösung oder dem sulfathaltigen Abwasser im letzten Drittel der Kaskade keine Zusatzstoffe wie Thiocyanate, Rhodanwasserstoffsäure, Dirhodan und organische Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefelverbindungen oder Heteroaromaten zusetzt. Bei dieser Betriebsweise erhält man reine Peroxodisulfate, die keine Verunreinigungen durch Inhibitoren enthalten. Auf der Kathodenseite verwendet man bevorzugt verdünnte Alkalilaugen als Zulauf zur Kaskade. Neben Alkalilaugen kann auch wässrige Ammoniaklösung als Leitelektrolyt eingesetzt werden. Die Zulaufkonzentrationen zur Kaskade können 0,25 bis 25 Gew.-% vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% betragen. Als Ablaufkonzentration sind 5 bis 40 Gew.-%ige

Lösungen, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%ige Lösungen geeignet.

Die Anoden und Kathoden, an denen sich Gase entwickeln, kann man in Form von Gasliftelektroden verwenden. Bei diesen Elektroden werden die Auftriebskräfte genutzt, die sich im Elektrolyten durch die Gasbeladung einstellende Dichteunterschiede gegenüber den gasfreien Elektrolyten einstellen. Die Auftriebskräfte werden durch konstruktive Gestaltung der Elektroden und Umlaufsysteme so gelenkt, daß eine gerichtete Elektrolytströmung mit minimalem Gasanteil im Elektrodenraum entsteht. Die Strömungsgeschwindigkeiten sollten $\geq 0,15$ m/s und ≤ 10 m/s, vorzugsweise 2 bis 5 m/s betragen. Besonders günstig ist dabei die Unterteilung der Elektrodenzwischenräume in vertikale, vom Elektrolyten durchströmte Kanäle. Auf diese Weise wird eine Minimierung des gasblasenbedingten Spannungsabfalls erreicht.

Die Elektrolyse der Ammonium- oder Alkalisulfatlösungen kann bei Stromdichten von 0,3 bis 25 kA/m² durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man bei Stromdichten von 1 bis 8 kA/m².

Die Temperatur bei der elektrochemische Synthese sollte -5 bis 45 °C, vorzugsweise 10 bis +30 °C betragen. Es ist aber auch möglich, insbesondere bei höheren Sulfatkonzentrationen die Elektrolyse mit den beanspruchten Zusatzstoffen bei höheren Temperaturen durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur elektrochemischen Umsetzung von neutralen oder schwach alkalischen Lösungen oder sulfathaltigen Abwässern, die Ammonium- oder Alkalisulfate enthalten, zu Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten. In Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten erhält man in verdünnten sowie in hochkonzentrierten Lösungen hohe Stromausbeuten für die Peroxodisulfat- und Ammoniak- oder Alkalilaugen-Bildung. Mit der beanspruchten Kombination von Inhibitoren, die in wesentlich geringeren Konzentrationen eingesetzt werden können, ist es möglich, verdünnte neutrale Ammonium- oder Alkalisulfatlösungen wirtschaftlich zu Ammoniak, Alkalilaugen und Peroxodisulfaten und hoch konzentrierte Lösungen weitgehend umzusetzen, so daß die erzeugten Peroxodisulfatlösungen nur geringe Restsulfatgehalte aufweisen.

Beispiel 1

In einer zweigeteilten Elektrolysezelle, deren Anoden- und Kathodenraum durch eine Kationenaustauschermembran vom Typ Neosepta CMH/2 (Tokuyama Soda) getrennt ist, wird eine Anode aus Platinblech auf einem Tantalträger und eine Kathode aus Nickel eingebaut.

Im Kathodenraum der Elektrolysezelle wird wässrige 5 Gew.-%ige Natronlauge eingesetzt, während im Anodenraum die folgenden Elektrolyte getestet werden:

1. 15 Gew.-%ige wässrige Natriumsulfatlösung
2. 15 Gew.-%ige wässrige Natriumsulfatlösung + 500 ppm Natriumthiocyanat
3. 15 Gew.-%ige wässrige Natriumsulfatlösung mit 500 ppm Natriumthiocyanat und 100 ppm Thioharnstoff
4. 15 Gew.-%ige wässrige Natriumsulfatlösung mit 500 ppm Natriumthiocyanat + 100 ppm Thiosemicarbazid
5. 11 Gew.-%ige wässrige Kaliumsulfatlösung
6. 11 Gew.-%ige wässrige Kaliumsulfatlösung mit 500 ppm Kaliumthiocyanat
7. 11 Gew.-%ige wässrige Kaliumsulfatlösung mit 500 ppm Kaliumthiocyanat und 100 ppm Thioharnstoff
8. 15 Gew.-%ige Ammoniumsulfatlösung
9. 15 Gew.-%ige Ammoniumsulfatlösung mit 500 ppm Ammoniumthiocyanat
10. 15 Gew.-%ige Ammoniumsulfatlösung + 500 ppm Ammoniumthiocyanat + 100 ppm Thioharnstoff
11. 15 Gew.-%ige Ammoniumsulfatlösung mit 500 ppm Thiocyanat und 100 ppm Thiosemicarbazid

Die Elektrolyse der Elektrolyte wird unter den folgenden Prozeßbedingungen durchgeführt:

- Temperatur	+ 28 bis 30 °C
- anodische Stromdichte	5 kA/m ²
- Stromangebot	30 Ah/l
- Strömungsgeschwindigkeit an der Anode	1,2 m/s

Nach der Elektrolyse wurden in den einzelnen Elektrolyten die aufgeführten Gehalte an S₂O₈²⁻ und Stromausbeuten ermittelt:

Elektrolyt Nr.	$S_2O_8^{--}$ -Gehalt g/l	Stromausbeute %
1	< 1	< 1
2	~ 32	~ 30
3	~ 53,7	50
4	55	~ 52
5	19,3	~ 18
6	35	33
7	62	58
8	9,6	9
9	35	32
10	58	56
11	55	57

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß ohne Zusätze bei der Elektrolyse verdünnter, neutraler Natriumsulfatlösungen kaum Peroxoverbindungen entstehen (Versuch 1), während in Ammonium- und Kaliumsulfatlösungen Peroxoverbindungen mit Stromausbeuten von ≤ 20 % erhalten werden (Versuche 5 und 8). Die Zusätze von Thiocyanat führen zu einer Erhöhung der Stromausbeute in der Natriumsulfatlösung auf ~ 30 % (Versuch 2) in der Kaliumsulfatlösung auf 33% (Versuch 6) und in der Ammoniumsulfatlösung auf ~ 32 % (Versuch 9), während der gleichzeitige Zusatz von Thioharnstoff oder Thiosemicarbazid Stromausbeuten von ≥ 50 % für die $S_2O_8^{--}$ -Bildung ergibt (Versuche 3, 4, 7, 10 und 11).

Verwendet man an Stelle einer Platinanode Elektroden aus Zinndioxid, Bleidioxid und Mangandioxid erhält man ohne Zusätze zu den Elektrolyten sowie mit den in den Versuchen 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10 und 11 aufgeführten Zusätzen Stromausbeuten für die $S_2O_8^{--}$ -Bildung, die deutlich unter 1 % liegen.

Dieses Beispiel zeigt, daß Peroxoverbindungen nur an glatten Platinanoden und nicht an Metalloxidelektroden bei Abwesenheit und in Gegenwart von Kohlenstoff-Stickstoff-Schwefelgruppen-haltigen Verbindungen mit technisch interessanten Stromausbeuten gebildet werden.

Beispiel 2

In einer Elektrolysezelle wie in Beispiel 1 wird in den Anodenraum 43 Gew.-%ige Ammoniumsulfatlösung eingesetzt, während als Leitelektrolyt im Kathodenraum wässrige 5 Gew.-%ige Natronlauge verwendet wird. Der pH-Wert Lösung beträgt etwa 6.

Die Elektrolyse wird bei einer Zellspannung von 4,1 V und einer Stromdichte von 5 kA/m² Anodenfläche durchgeführt. Im Anodenraum beträgt die Strömungsgeschwindigkeit 1,2 m/s. Die Temperatur wird zwischen + 28 und + 30 °C gehalten. Während der Elektrolyse werden der Sulfatlösung nach unterschiedlichen Stromangeboten Proben entnommen und die Stromausbeuten für die Peroxosulfatbildung und Ammoniakübertragung bestimmt.

In Abhängigkeit vom Stromangebot werden folgende Stromausbeuten für die Peroxodisulfatbildung und Ammoniumionenübertragung erhalten.

Stromangebot Ah/kg	$(NH_4)_2S_2O_8$ g/kg	Stromausbeute $S_2O_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
20	58,7	69	10,6	79
40	114	67	19,1	71
60	168	66	22,6	56
80	207,7	61	25,8	48

Setzt man der Ammoniumsulfatlösung bei der Oxidation zusätzlich 135 ppm Ammoniumthiocyanat zu erhält man folgende Ergebnisse.

Stromangebot Ah/kg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/kg	Stromausbeute $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
20	63,8	75	10,9	81
40	126	74	19,9	74
60	183,8	72	27	67
80	231,5	68	32,8	61

Elektrolysiert man die Ammoniumsulfatlösung mit einem Zusatz an 135 ppm Natriumthiocyanat und 100 ppm Thiosemicarbazid werden folgende Resultate erhalten.

Stromangebot Ah/kg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/kg	Stromausbeute $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
20	74,9	88	11,7	87
40	150,7	88,5	23,6	88
60	222,2	87,3	34,3	85
80	279,2	82	43,5	81

Das Beispiel zeigt, daß der gleichzeitige Zusatz von Thiocyanat und Thiosemicarbazid zu einer wesentlichen Verbesserung der Stromausbeuten bei der elektrochemischen Oxidation führt. Senkt man die Temperatur auf + 20 bis + 21 °C ab, dann erhöhen sich die Stromausbeuten für die Peroxodisulfatgewinnung um 5 bis 8 %, während die Stromausbeute für die Ammoniumübertragung um 2 bis 3 % sinkt.

Beispiel 3

In einer Elektrolysezelle wie in Beispiel 1 wird 20 Gew.-%ige Natriumsulfatlösung im Anodenraum eingesetzt.

Im Kathodenraum wird wässrige 5 Gew.-%ige Natronlauge als Leitelektrolyt verwendet. Die Elektrolyse wird bei einem pH-Wert von 6,2, einer Stromdichte von 5 kA/m² und einer Zellspannung von 4,08 V und einer Temperatur von + 28 und + 30 °C durchgeführt.

Es werden folgende Resultate erhalten.

Stromangebot Ah/kg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/kg	Stromausbeute $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
10	0,8	< 2	7,3	85
20	0,9	< 1	12,2	71
30	0,9	< 1	16,7	65
40	0,95	< 1	17	50

Elektrolysiert man die Natriumsulfatlösung mit einem Zusatz von 500 ppm Natriumthiocyanat in der Elektrolysezelle so erhält man in Abhängigkeit vom Stromangebot folgende Ergebnisse.

Stromangebot Ah/kg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/kg	Stromausbeute $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
10	14,2	32	7,3	85
20	27,5	31	13,2	77
30	41,3	31	17,5	68
40	53,3	30	19,9	58

Aus dem Beispiel wird deutlich, daß der Zusatz von Thiocyanat die Stromausbeute deutlich erhöht.

Setzt man der Sulfatlösung zusätzlich 200 ppm Thiosemicarbazid zu, so ergeben sich folgende Veränderungen in den Stromausbeuten.

Stromangebot Ah/kg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/kg	Stromausbeute $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
10	23,5	53	7,4	86
20	47,2	53	13,9	81
30	69,3	52	19,8	77
40	90,6	51	24,7	72

Hierbei zeigt sich, daß die Stromausbeute für die $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ -Bildung fast verdoppelt und für den Na^+ -Übertrag zusätzlich erhöht wird.

Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit auf 4,3 m/s an der Anode, so ändern sich die Ergebnisse wie folgt.

Stromangebot Ah/kg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/kg	Stromausbeute $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ %	NH_4^+ -Übertrag g/kg	Stromausbeute für NH_4^+ -Übertrag %
10	28,9	65	7,4	86
20	56,9	64	14,4	83
30	82,8	64	20,9	81
40	108,1	63	26,1	76

Bei einer Absenkung der Temperatur auf + 15 bis + 18 °C ergibt sich eine Steigerung der Stromausbeute für die Peroxodisulfatbildung von 5 bis 6 %, während die Stromausbeute für die Natriumübertragung um 4 bis 5 % absinkt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten aus Ammonium- oder alkalisulfathaltigen Elektrolyten durch Elektrolyse der Ammonium- oder Alkalisulfate im Anodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle mit einer glatten Platinanode, die eine hohe Sauerstoffüberspannung aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfathaltige Lösungen oder Abwässer in Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten elektrolysiert.
- Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anodenmaterial glattes Platinblech auf Titan und/oder Niob und/oder Tantal verwendet wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man neutrale sulfathaltige Lösungen oder Abwässer bei Temperaturen bis zu +45 °C elektrolysiert.
- 5 4. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 44 Gew.-%ige Ammonium- oder alkalisulfathaltige Lösungen oder Abwässer elektrolysiert.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thioamide Thiosemicarbazid und/oder Thioformamid und/oder Thioharnstoff verwendet.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thioaldehyde Verbindungen aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff verwendet.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thiocarbonsäuren, Thiocarbonsäureestern, Thioalkanolen oder Thioketalen aliphatische C₁ bis C₄-Verbindungen verwendet.
8. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dithioverbindungen Thiokohlensäuren und/oder Dimercaprolkanole verwendet.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als stickstoffhaltige Heteroaromate Pyridin und/oder Derivate des Pyridins und/oder Chinolin und/oder Derivate des Chinolins und/oder kondensierte Ringsysteme des Pyridins und/oder Pyrimidin und/oder Pyrimidinderivate und/oder Pyridazin und/oder Pyridazinderivate und/oder Pyrazon und/oder Pyrazonderivate und/oder Pyrazin und/oder Pyrazinderivate verwendet.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die sulfathaltigen Lösungen oder Abwässer in Gegenwart von Natrium-, und/oder Kalium- und/oder Ammoniumthiocyanat und/oder Rhodanwasserstoffsäure und Thiosemicarbazid und/oder Thioformamid und/oder Thioharnstoff elektrolysiert.
- 35 11. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Thiocyanat und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan in den sulfathaltigen Lösungen oder Abwässern 3 bis 2000 ppm vorzugsweise 100 bis 800 ppm beträgt und während der Elektrolyse kontinuierlich ergänzt wird.
- 40 12. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der in den Anprüchen 1 und 5 bis 10 beanspruchten Zusatzstoffe 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, neben dem Gehalt an Thiocyanat und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan beträgt und während der Elektrolyse kontinuierlich ergänzt wird.
- 45 13. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kathodenraum der Elektrolysezelle oder der Elektrolysezellenkaskade wässrige 0,25 bis 25 Gew.-%ige Ammoniaklösung oder Alkalilauge als Leitelektrolyt zugeführt wird.
- 50 14. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ablaufkonzentration der Ammoniaklösung oder der Alkalilauge aus dem Kathodenraum der Elektrolysezelle oder Elektrolysezellenkaskade 8 bis 30 Gew.% beträgt.
- 55 15. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte bei der Elektrolyse 1 bis 8 kA/m² beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezellen als Kaskade geschaltet werden, wobei in der letzten Zelle die Zusatzstoffe zur Elektrolyse der Sulfatlösung durch anodische Oxidation eliminiert werden.

5

17. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalilaugen und Peroxodisulfaten nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß im Anodenraum die Strömungsgeschwindigkeit 1 bis 8 m/s, vorzugsweise 2 bis 4 m/s beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 1823

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	DD-A-150 226 (MATSCHINER H.) 19. August 1981 * Seite 3, Zeile 26 - Zeile 29 * * Seite 6 - Seite 7; Beispiele 3,4 * ---	1,2	C25B1/28
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 18, 2. Mai 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 151827, 'ELECTROLYTIC PRODUCTION OF PERHALO ACIDS OR THEIR SALTS' Seite 15525 ; * Zusammenfassung * & JP-A-57 194 280 (ASAHI GLASS CO.) 29. November 1982 ---	1,2	
A	GB-A-2 030 178 (L'AIR LIQUIDE) 2. April 1980 * Seite 4; Ansprüche 1,5 * ---	1	
A	FR-A-2 597 509 (L'AIR LIQUIDE) 23. Oktober 1987 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C25B
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9. Dezember 1994	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			