



Institut für Verfahrenstechnik  
des industriellen Umweltschutzes  
**Montanuniversität Leoben**  
Vorstand: O.Univ.-Prof. Dr.mont. W.L. Kepplinger



## Masterarbeit

# Cyanid-Entfernung bei der Gichtgaswäsche im Hochofen

**Vorgelegt von:**

Thomas Hesch  
0335041

**Betreuer/Gutachter:**

O.Univ.-Prof. Dr.mont. Werner. L. Kepplinger  
Rainer Bernert

Leoben, 12.02.2010

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## **Danksagung**

Im Zuge dieser Arbeit möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir während meiner Ausbildung zur Seite gestanden sind. Besonders möchte ich meinen Eltern Dank sagen, die mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

In weiterer Folge bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit mit O.Univ.Prof. Dr. mont. Werner L. Kepplinger bei der Erstellung dieser Masterarbeit.

Des weiteren möchte ich mich bei der Universität Leoben und ihren Dozenten bedanken, für einen reibungslosen Studienablauf.

## **Kurzfassung**

### **Cyanid-Entfernung bei der Gichtgaswäsche im Hochofen**

Cyanide entstehen bei vielen industriellen Prozessen. Die Wahrscheinlichkeit einer Cyanid-Entstehung ist in der Eisenmetallurgie besonders hoch. Beim Hochofenprozess werden Cyanide durch Stoffe gebildet, die während des Prozesses vorhanden sind. Durch die Gichtgaswäsche gelangen die Cyanide anschließend ins Waschwasser.

Da Cyanide eine schädliche Auswirkung auf die Umwelt besitzen, müssen diese aus dem Waschwasser wieder entfernt werden. Hierfür gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren. Das Verfahren der biologischen Behandlung stellt eine gute Methode zur Cyanid-Entfernung dar. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt jedoch darin, dass es im Falle einer zu hohen Cyanid-Konzentration nicht anwendbar ist.

Neben der biologischen Behandlung stellen der INCO-Prozess, der Degussa-Prozess, das Membranverfahren und die Entfernung von Cyaniden mittels Caroscher Säure gute Alternativen dar.

## **Abstract**

### **Cyanide-removal by blast furnace blow down**

Cyanide are formed by many industriell processes. The chance of cyanide formation is highly in the iron metallurgy. In the blast furnace process, cyanide is formed by the substances, which are available during the process. Cyanide deteminate the waste water by the blast furnace blowdown.

Because its adverse effect on the environment, cyanide must be removed from the waste water. Therefore many different processes are available. One of them is the biological treatment. The disadvantage of this process is that the process it's not applicable on all waste waters.

In addition to the biological treatment, the INCO-process, the Degussa-process, the membrane process and the removal of cyanide with caro's acid are also good alternative methods for the cyanide removal.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
1 Einleitung.....	3
1.1 Problemstellung .....	3
1.2 Zielsetzung .....	3
2. Grundlagen.....	4
2.1 Cyanid-Entstehung im Hochofen.....	4
2.2 Cyanid im Gichtgaswaschwasser.....	6
3. Verfahren zur Cyanid-Entfernung.....	8
3.1 Zugabe von Eisen.....	8
3.2 Chemische Behandlung .....	13
3.2.1 Alkalische Chlorierung.....	13
3.2.2 Ozonisation .....	17
3.2.3 Degussa-Prozess.....	18
3.2.4 INCO-Prozess.....	20
3.2.5 Carosche Säure .....	23
3.3 Photolyse .....	25
3.4 Biologische Behandlung.....	30
3.5 Adsorption.....	34
3.6 Anodische Oxidation .....	36
3.7 Säuerung/Verflüchtigung.....	37
3.8 Abtrennung von Cyanid mittels Membranverfahren.....	39
3.9 Electrowinning .....	39
3.10 Hydrolyse/Destillation.....	40
3.11 Flotation.....	41
4. Cyanid-Analysemethoden .....	42
4.1 Fließinjektionsanalyse.....	42
4.2 Potentiometrische Bestimmung mittels Fließinjektionsanalyse.....	44
4.3 Indirekte Bestimmung mittels einer Fließinjektionsanalyse und Flammen- Atomabsorptionsspektroskopie.....	47
4.3.1 Cadmiumkarbonat-Festbettreaktor .....	48
4.3.2 Silberkarbonat-Festbettreaktor .....	49
4.4 Spektrophotometrie mittels Fließinjektionsanalyse.....	49

---

4.4.1	Phenolphthalein-Methode .....	50
4.4.2	Spektrophotometrische Bestimmung mittels Nickel .....	52
4.4.3	Aquacyanocobester .....	53
4.5	Cyanid-Bestimmung mittels Chromatographie .....	53
5.	Bewertung der Cyanid-Entfernungsverfahren .....	56
6.	Ergebnisse / Diskussionen .....	63
7.	Verzeichnisse .....	71
7.1	Literaturverzeichnis .....	71
7.2	Abkürzungsverzeichnis .....	75
7.3	Abbildungsverzeichnis .....	80
7.4	Tabellenverzeichnis .....	81

# 1 Einleitung

Abwässer von industriellen Prozessen enthalten viele Stoffe, unter anderem Cyanide, die eine schädliche Auswirkung auf die Umwelt ausüben. [5 S.104]

Cyanide stellen in einigen Formen sehr starke und schnell wirkende Gifte dar, wobei das Wasserstoffcyanid (HCN) zu den Tödlichsten zählt. Unter hoher Konzentration können alle Arten an Cyaniden giftig wirken. [2 S.2]

Die Auswirkungen der Cyanide hängen von deren Exposition ab. Kurzzeitexpositionen verursachen eine erhöhte Atmungsfrequenz, Tumore und andere neurologische Effekte. Langzeitexpositionen hingegen können Nervenschädigungen verursachen, sich negativ auf die Schilddrüse auswirken und zu Gewichtsverlusten führen. Die Auswirkungen können sogar bis zum Tode führen. Die letale Dosis eines erwachsenen Menschen liegt bei 50 – 200mg. [5 S.104] Hautkontakte mit Flüssigkeiten die Cyanide enthalten, können des Weiteren Irritationen und Schmerzen verursachen. [2 S.2]

Cyanide fallen bei vielen verschiedenen industriellen Prozessen an, wie etwa bei der Kunstfasernerzeugung, der Koksherstellung und der Galvanisierung. [3 S.183]

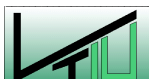
In der Eisenmetallurgie ist die Wahrscheinlichkeit, dass Cyanide während des Prozesses entstehen sehr hoch. Die Cyanide werden dabei durch jene Stoffe gebildet, die während des Hochofenprozesses vorhanden sind. Durch eine anschließende Gichtgaswäsche gelangen die im Hochofen entstandenen Cyanide ins Waschwasser. [1, S.5]

## 1.1 Problemstellung

Cyanide, die durch den Hochofenprozess entstehen und durch die Gichtgaswäsche ins Waschwasser gelangen, müssen aus dem Waschwasser wieder entfernt werden, damit das verunreinigte Waschwasser keine schädliche Auswirkung auf die Umwelt ausübt. Dafür gibt es viele verschiedene Verfahren.

## 1.2 Zielsetzung

Da es viele verschiedene Verfahren zur Cyanid-Entfernung aus dem Gichtgaswaschwasser gibt, besteht das Ziel der Arbeit darin, das beste Verfahren für die Cyanid-Entfernung aufzuzeigen, sowie einen Einblick in die Cyanid-Messung zu ermöglichen.





## 2. Grundlagen

Bevor mit der Beschreibung der unterschiedlichen Cyanid-Entfernungsprozesse begonnen werden kann, wird zuerst kurz auf die Entstehung der Cyanide beim Hochofenprozess eingegangen. Hierbei wird gezeigt, von welchen Faktoren die Cyanid-Entstehung abhängt und welche Cyanide dabei entstehen.

Des Weiteren wird darauf eingegangen, in welchen Formen das Cyanid schlussendlich im Gichtgaswaschwasser vorliegt.

### 2.1 Cyanid-Entstehung im Hochofen [1 S.5,6]

Bei der Entstehung von Cyaniden im Hochofen sind im Wesentlichen die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sowie Alkalimetalle, wie etwa Natrium oder Kalium beteiligt. Andere Elemente, wie etwa Silizium oder Aluminium haben nur eine geringe Beteiligung an der Cyanid-Entstehung.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich im Hochofen der größte Anteil an Cyaniden sich aus folgenden Arten zusammensetzt: HCN, Kaliumcyanid (KCN) und Natriumcyanid (NaCN).

Aufgrund thermodynamischer Bedingungen ist die Cyanid-Entstehung von mehreren Faktoren abhängig.

Einer dieser Faktoren ist Temperatur bei der Reaktion abläuft. Da im Hochofen unterschiedliche Temperaturzonen vorherrschen, gibt es auch bestimmte Zonen in denen sich Cyanide bevorzugt bilden.

Ein weiterer Faktor von dem die Cyanid-Entstehung abhängt, ist das Redoxpotential des Mediums, welches durch das Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnis (C/O-Verhältnis) gegeben ist. Zu guter letzt hängt die Cyanid-Entstehung noch vom Anteil an Cyanid bildenden Komponenten ab. Im Normalfall ist dies der Anteil an Wasserstoff und Alkalimetallen, da Kohlenstoff und Stickstoff normalerweise immer im Überschuss vorhanden sind.

Es hat sich gezeigt, dass es unterhalb von 1000°C zu keiner nennenswerten Cyanid-Bildung kommt.

Im Temperaturbereich von 1000-1300°C entstehen Cyanide, wenn eine reduzierende Atmosphäre, das heißt ein C/O-Verhältnis von größer gleich 1, vorliegt. Der Anteil der sich bildeten Cyanide steigt dabei auf den maximal möglichen Anteil an.



In der Abbildung 1, ist am Beispiel von KCN die Abhängigkeit des Cyanid-Anteils vom C/O-Verhältnis dargestellt. Diese Abhängigkeit ist bei drei verschiedenen Temperaturen gezeigt, bei 1800 °C, 2000 °C und 2500 °C. Das Kaliumangebot beträgt dabei 12 kg/t Roheisen.

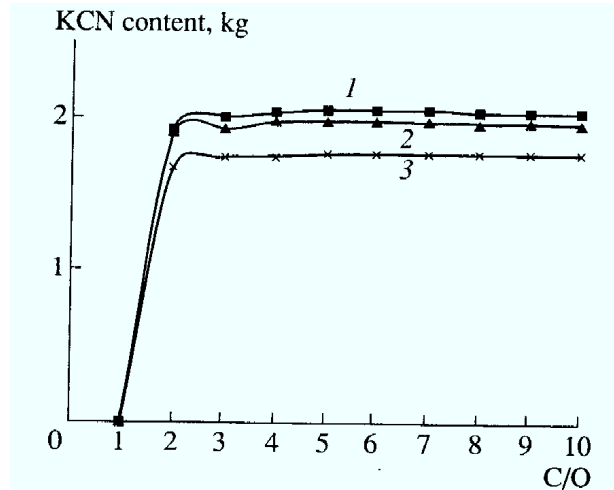


Abbildung 1: Abhängigkeit des KCN-Anteils vom C/O-Verhältnis bei 1800 (1), 2000 (2) und 2500 °C (3)

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass der Cyanid-Anteil oberhalb eines C/O-Verhältnisses von 2 konstant bleibt. Unterhalb eines C/O-Verhältnisses von 1 kommt es zu keiner nennenswerten Cyanid-Bildung. Des Weiteren kann man sehen, dass der Cyanid-Anteil oberhalb der Temperatur von 1800 °C abnimmt.

In der Abbildung 2, ist am Beispiel von NaCN der Einfluss der Temperatur und der Alkalimetallmenge auf die Cyanid-Bildung dargestellt. Wie man sehen kann, steigt mit der Erhöhung des Natriumangebotes die Ausbeute an NaCN.

Es hat sich gezeigt, dass pro kg Natrium rund 0,6kg NaCN entstehen. Die Ausbeute liegt somit bei rund 60%. Bei KCN liegt die Ausbeute signifikant niedriger als bei NaCN. Sie liegt bei maximal 17%. Die Ausbeute an HCN liegt unter optimalen Bedingungen (1200 °C – 1300 °C, C/O-Verhältnis  $\geq 2$ ) über 80%. Somit entsteht 0,8kg HCN pro kg Wasserstoff. Das bedeutet, dass rund 3% des eingebrachten Wasserstoffes an der Entstehung von HCN beteiligt sind.

HCN liegt im Hochofen in gasförmigem Zustand vor, da die Siedetemperatur von HCN nicht mehr als 100 °C beträgt. Das gebildete HCN wird aus diesem Grund schnell aus der Entstehungszone entfernt, wodurch die Bildung an HCN aufrecht erhalten wird. HCN macht den Hauptanteil an Cyaniden aus, die beim Hochofenprozess als Gas ausgetragen werden.

Die Alkalicyanide werden im Gegensatz zu HCN im flüssigen Zustand aus dem Hochofen ausgetragen, da ihr Siedepunkt bei atmosphärischem Druck über 1500°C liegt.

Durch die Gichtgaswäsche gehen die Cyanide in gelöster Form in das Waschwasser über.

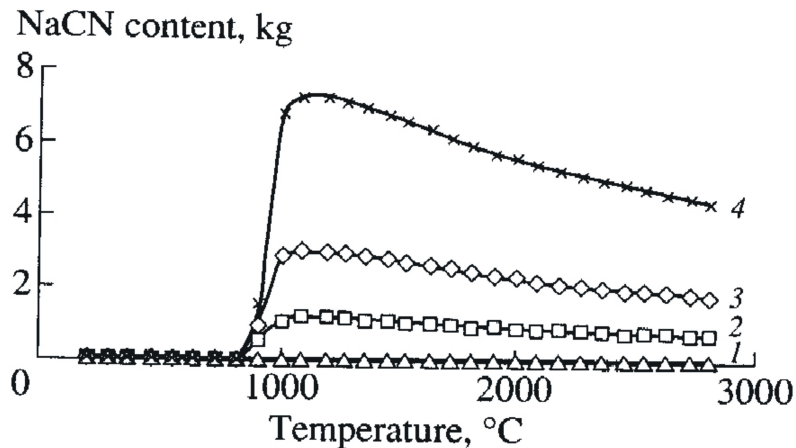


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit des NaCN-Anteils bei der Anwesenheit einer Natriummenge von 0,1 (1), 2 (2), 5 (3), und 12 (4) kg/t Roheisen

## 2.2 Cyanid im Gichtgaswaschwasser

Cyanide weisen eine hohe Affinität zu Metallionen auf. [12 S.408] Aus diesem Grund treten Cyanide im Wasser in zwei unterschiedlichen Formen auf: Zum einen als freie Cyanide, zu denen das Cyanid-Anion ( $\text{CN}^-$ ) und das HCN gehören und zum anderen als Metall-Cyanid-Komplexe. Unter diesen Cyaniden weisen die freien Cyanide die größte Toxizität auf. [3 S.184]

Obwohl die Cyanid-Salze, wie etwa NaCN oder KCN, sich im Wasser zum  $\text{CN}^-$  und HCN aufspalten, weisen die Metall-Cyanid-Komplexe einen großen Bereich an chemischer und biologischer Beständigkeit auf. [3 S.184]

Die Metall-Cyanid-Komplexe werden je nach der Bindungsstärke des Komplexes in zwei Arten eingeteilt: In leicht säure-dissoziierbare Metall-Cyanid-Komplexe (WADs – weak-acid dissociables), zu denen Komplexe mit Metallen wie etwa Cadmium, Kupfer, Zink und Nickel zählen und in schwer säure-dissoziierbare Metall-Cyanid-Komplexe (SADs – strong-acid dissociables), zu denen Komplexe mit Metallen wie etwa Eisen zählen. Obwohl Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ) zu den WADs zählt, wird diese Verbindung in einer eigenen Kategorie behandelt. [5. S104]

Diese Einteilung ist in der Abbildung 3 nochmals graphisch dargestellt. [10 S.2]

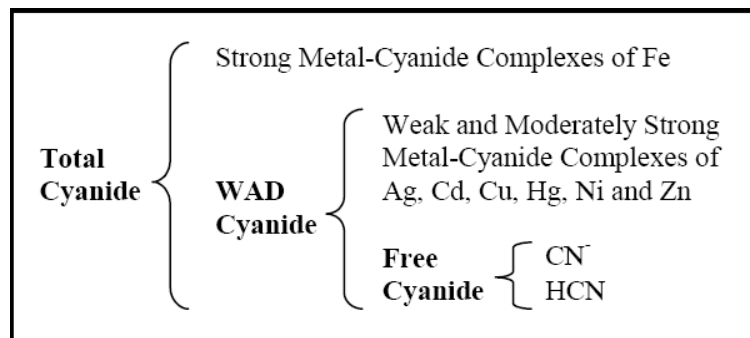


Abbildung 3: Cyanid-Arten im Abwasser [10 S.2]

Die Metall-Cyanid-Komplexe weisen im Vergleich zu den freien Cyaniden zwar eine geringere Toxizität auf, können jedoch durch Dissoziation freie Cyanide und Metallionen, die ebenfalls toxisch sein können, freisetzen. Die Stabilität der Cyanid-Komplexe ist dabei vom pH-Wert abhängig. [12 S.408]

### 3. Verfahren zur Cyanid-Entfernung

Für die Entfernung von Cyanid gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren. Die einzelnen Verfahren beruhen dabei auf physikalischen Prozessen, Adsorptionsprozessen, Komplexbildungen und/oder auf Oxidationsprozessen. [5, S.105]

Die einzelnen Cyanid-Entfernungsverfahren lassen sich in zwei verschiedene Gruppen einteilen: In die Gruppe der Trennprozesse und in die Gruppe der Zerstörungsprozesse. Bei den Trennprozessen wird das Cyanid aufkonzentriert und aus dem Abwasser entfernt, während bei den Zerstörungsprozessen das Cyanid in nicht toxische oder in zumindest weniger toxische Produkte zerlegt wird. [5, S.105]

#### 3.1 Zugabe von Eisen [4, S.1-10]

Durch die Zugabe von Eisen lässt sich neben Cyanid auch zusätzlich Zink entfernen. Das Verfahren setzt sich dabei aus mehreren Prozessschritten zusammen, auf die im nachfolgenden näher eingegangen wird. Das prinzipielle Verfahrensschema ist in der Abbildung 4 dargestellt.

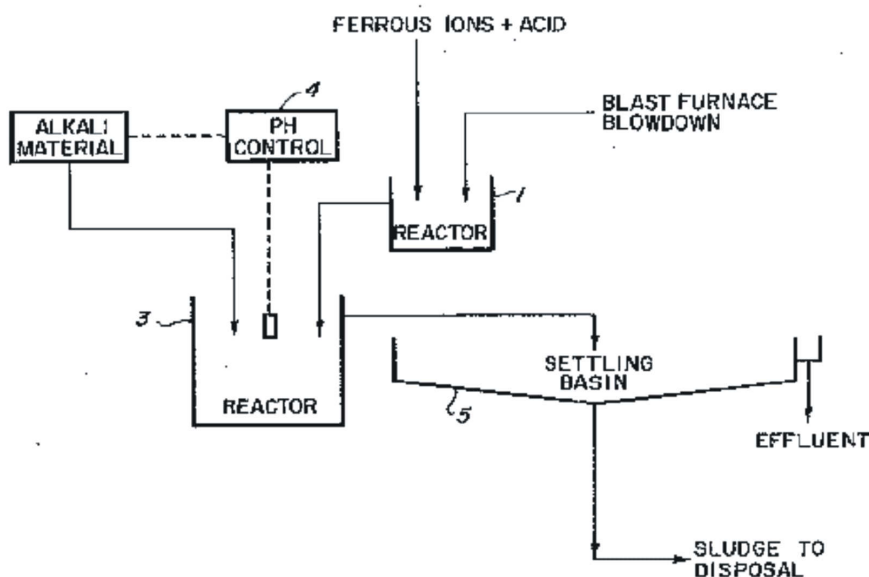


Abbildung 4: Verfahrensschema der Cyanid-Entfernung mittels Eisenzugabe

Zink reagiert mit freiem Cyanid unter der Bildung eines löslichen Zink-Cyanid-Komplexes, der nicht mit einer bloßen pH-Wertanpassung entfernt werden kann. Aus diesem Grund werden im ersten Prozessschritt Eisenionen ins Abwasser eingebracht um die Konzentration an freien Cyaniden zu senken. Eisenionen werden dabei bis zu einer kritischen Minimalkonzentration von 250 – 400ppm eingebracht.

Cyanid reagiert mit den Eisenionen unter Bildung eines Eisen-Cyanid-Komplexes gemäß den beiden folgenden Reaktionsgleichungen. Die erste Reaktionsgleichung läuft bei einem pH-Wert größer als 8,5 ab und die zweite Reaktionsgleichung läuft bei einem pH-Wert von 5 – 6 ab. [32 S.749]



Aufgrund der Eisenionenzugabe sinkt die Konzentration der freien Cyanide, die mit Zink reagieren können. Diese Beziehung ist in der Abbildung 5 dargestellt.

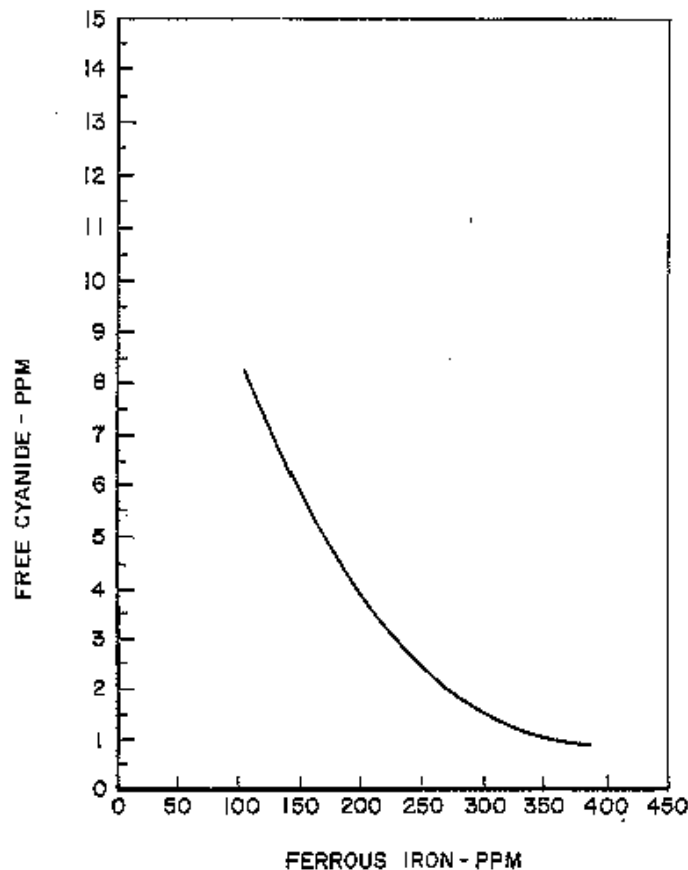


Abbildung 5: Abhängigkeit der Konzentration an freien Cyaniden von der Eisenionenkonzentration

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Konzentration von freien Cyaniden bei einer Eisenionenkonzentration von 250 – 400ppm einen Wert von rund 1 – 2ppm einnimmt.

Mit der Verringerung der Konzentration an freien Cyaniden verkleinert sich auch die Konzentration an löslichem Zink, da der Zink-Cyanid-Komplex durch die eingebrachten Eisenionen zerlegt wird. Diese Beziehung ist in der Abbildung 6 dargestellt. Der Zink-Cyanid-Komplex wird gemäß folgender Gleichung zerlegt. Dabei entsteht freies Zink und ein löslicher Eisen-Cyanid-Komplex.

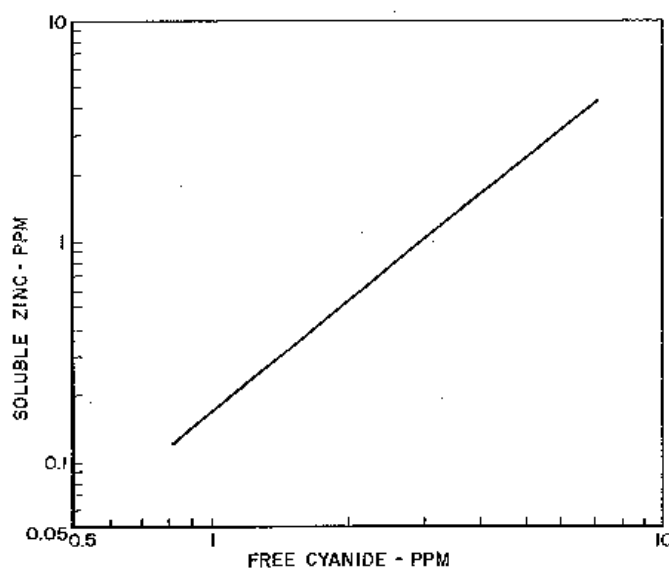


Abbildung 6: Abhängigkeit der Konzentration des löslichen Zink-Cyanid-Komplexes von der Konzentration an freien Cyaniden

Während der Eisenzugabe muss der pH-Wert unter 7 gehalten werden, damit alle Eisenionen in gelöstem Zustand bleiben. Dies geschieht durch die Zugabe einer Mineralsäure wie etwa Schwefelsäure oder Salzsäure. Die Eisenionen können als wässriges Eisensulfat, wässriges Eisenchlorid oder als ein sonstiges wässriges Eisensalz eingebracht werden.

Nach der Reaktion wird das Abwasser in einen zweiten Reaktor transportiert, in dem der pH-Wert auf einen Wert von 9,5 – 10 durch die Zugabe eines alkalischen Materials, wie etwa Natriumhydroxid oder Natriumkarbonat, erhöht wird.

Durch diese pH-Wertanpassung scheiden sich Zink als schwer lösliches Zinkhydroxid und der lösliche Eisen-Cyanid-Komplex als schwer lösliches Eisen(II)-Hexacyanoferrat(II) aus, welches auch als Preußisch Blau bekannt ist.



Zusätzlich scheiden sich auch die überschüssigen Eisenionen, die in das Wasser eingebracht wurden, als Eisenhydroxid aus.



Während dieser Reaktionen werden die Inhalte der beiden Reaktoren ständig gerührt um ein Absetzen der Feststoffteilchen zu verhindern.

Abhängig vom pH-Wert können die Eisen-Cyanid-Komplexe auch als Eisen(III)-Hexacyanoferrat(II), als Eisen(III)-Hexacyanoferrat(III) und als Eisen(II)-Hexacyanoferrat(III) ausgeschieden werden. [32 S.749]



Anschließend wird das Wasser in einen Sedimentationstank geleitet, in dem die erzeugten Feststoffe absedimentieren. Da der Absetzvorgang der Teilchen nur langsam verläuft, kann der Sedimentationstank auch durch einen Filter ersetzt werden, um diesen Vorgang zu beschleunigen.

Der dabei entstehende Schlamm wird anschließend einer sachgemäßen Entsorgung zugeführt. Die Cyanidkonzentration des Überlaufes liegt bei diesem Verfahren unter 3ppm. Die Konzentration an Zink liegt unter 0,45ppm.

Obwohl der pH-Wert des Schlammes bei seiner Entstehung hoch ist, kann er sich auf der Deponie auch wieder senken. Dadurch können sich dabei Eisen und andere Metalle herauslösen und damit das Grundwasser kontaminieren.

Deshalb wird bei einer alternativen Verfahrensvariante das Eisen(II)-Hydroxid, das den Großteil der Teilchen ausmacht, zum Eisen(III)-Hydroxid aufoxidiert, das eine geringere Löslichkeit aufweist als das Eisen(II)-Hydroxid. Diese Verfahrensalternative ist in der Abbildung 7 dargestellt.



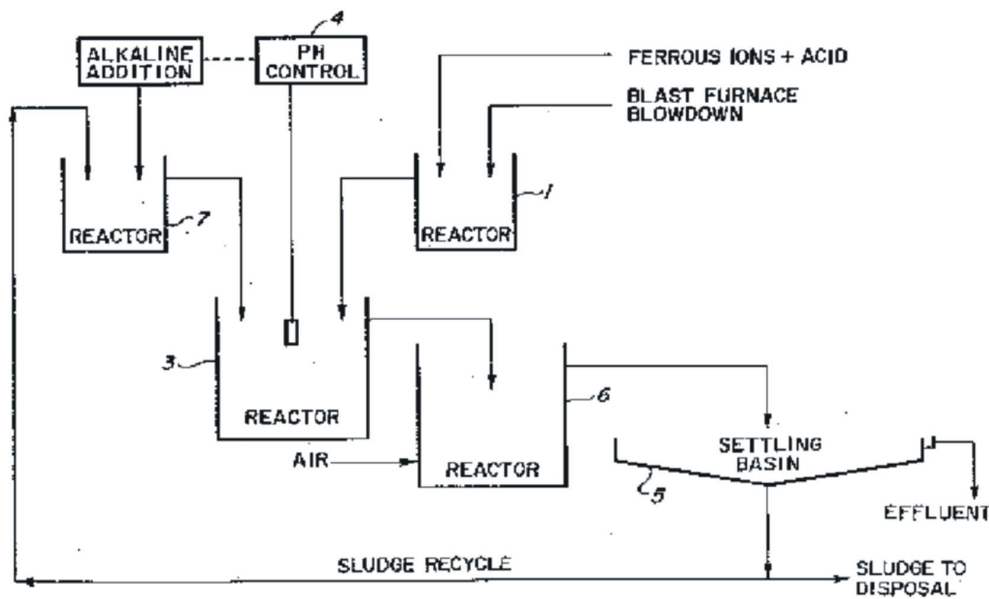


Abbildung 7: Verfahrensschema der Cyanid-Entfernung mittels Eisenzugabe mit Kreislaufführung und Oxidationsreaktor

Bei dieser Variante wird das Abwasser nach der pH-Wertanpassung in einen dritten Reaktor geführt, in welchem das Abwasser belüftet wird, bevor das Abwasser in den Sedimentationstank geleitet wird. In diesem Reaktor wird das Eisen(II)-Hydroxid nach folgender Gleichung aufoxidiert.



Durch diese Belüftung erhält man einen viel stabileren Schlamm, der besser deponiert werden kann. Dieser Zwischenschritt hat dabei keine negativen Auswirkungen auf die Entfernung von Zink und Cyanid.

Um den Schlamm einfacher deponieren zu können, ist es empfehlenswert den Schlamm zu verdichten. Dazu wird der suspendierte Schlamm vom Sedimentationstank zu einem weiteren Reaktor transportiert, in welchem der Schlamm mit einem alkalischen Material vermischt wird. Nach einer ausreichenden Reaktionszeit wird der Schlamm wieder in den zweiten Reaktor eingebracht.

Bei dieser Verfahrensvariante wird im zweiten Reaktor der pH-Wert auf einen Wert von 8,8 – 9,4 eingestellt um die Entfernung von Zink zu optimieren. Dieser Kreislauf wird so eingestellt, dass die Feststoffteilchen 20 – 100mal im Kreis laufen.

Der große Nachteil dieses Prozesses liegt darin, dass der gesamte Schlamm einer sachgemäßen Entsorgung zugeführt werden muss. [2, S.5] Zusätzlich ist die Aufrechterhaltung des benötigten pH-Wertes nur schwer zu bewerkstelligen. [2, S.5] Des

Weiteren hat die Eisenzugabe nur einen geringen Einfluss auf die Entfernung von  $\text{SCN}^-$ .  
[5 S.108]

## 3.2 Chemische Behandlung

Alle chemischen Behandlungsverfahren zur Entfernung von Cyaniden beruhen auf der chemischen Oxidation. [3 S.184] Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid, Chlor, Hypochlorid und Schwefeldioxid sind dabei die gebräuchlichsten Oxidationsmittel. [5 S.112]

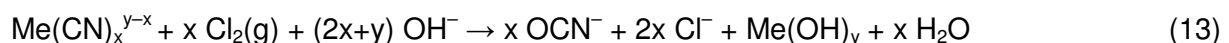
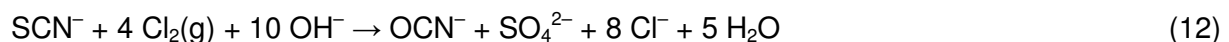
Der Nachteil der chemischen Behandlung liegt darin, dass sie einen Überschuss an anderen Chemikalien hinterlassen, die ebenfalls unangenehm sein können. Einige Prozesse sind darüberhinaus noch mit hohen Kosten verbunden. [3 S.184,185]

### 3.2.1 Alkalische Chlorierung [5 S.113,114]

Die Alkalische Chlorierung beruht auf der Behandlung von Cyanid mittels Chlorgas. Dabei wird das Cyanid durch das Chlorgas zum Cyanat gemäß folgender Gleichung aufoxidiert.

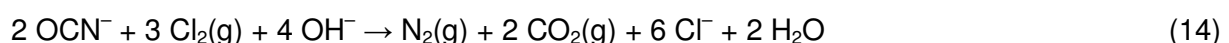


Auch  $\text{SCN}^-$  und WADs reagieren mit dem Chlorgas, wobei ebenfalls Cyanat gebildet wird.

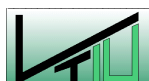


Die theoretisch benötigte Chlorgasmenge liegt bei 2,73g pro Gramm Cyanid. In der Praxis liegt die verwendete Menge bei ca. 3 – 8g pro Gramm Cyanid. [10 S.5]

Liegt das Chlorgas im Überschuss vor, so wird das Cyanat weiter zu Stickstoff und Kohlendioxid aufoxidiert. Bei dieser weiterführenden Reaktion wird der Bedarf an Chlor und Hydroxid jedoch relativ groß.



Der pH-Wert muss bei diesen Reaktionen über 10 gehalten werden, um ein Entgasen von HCN und Chlorcyanid zu verhindern. Die Metalle werden aufgrund des hohen pH-Wertes als Metallhydroxid ausgefällt.



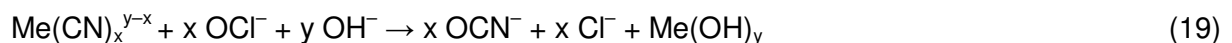
Um den hohen Bedarf an einer Base zu vermindern, kann mittels einer Hydrolyse aus Chlor Hypochlorid hergestellt werden.



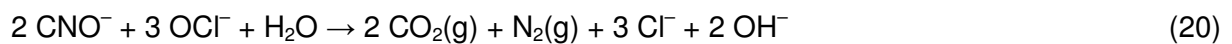
Dieses Hypochlorit wird anschließend zum Abbau des Cyanides verwendet, wodurch sich wieder Cyanat bildet.



$\text{SNC}^-$  und Metall-Cyanid-Komplexe reagieren ebenfalls mit dem Hypochlorid unter der Bildung von Cyanat.



Bei einem Überschuss an Hypochlorit wird das Cyanat, wie bei der Verwendung von Chlorgas, weiter zu Stickstoff und Kohlendioxid umgewandelt.



Bei der Oxidation von Cyaniden mittels Hypochlorit ist der Bedarf an Hydroxid am geringsten und ist nur bei einer hohen Konzentration an  $\text{SNC}^-$  und WADs hoch.

Hypochlorid wird hauptsächlich in Form von Natrium- oder Calcium-Salzen ins Wasser eingebracht, da diese Metallkationen eine natürliche Pufferfunktion besitzen.

Eine weitere Möglichkeit Cyanid abzubauen besteht in der Verwendung von Chlordioxidgas als Oxidationsmittel. Mit Chlordioxid können selbst bei hohen Konzentrationen sowohl freie Cyanide als auch Cyanid-Komplexe entfernt werden. Es hat sich gezeigt, dass auf diesem Weg 99% der freien Cyanide entfernt werden können. [3 S.184 – 187]

Das Chlordioxidgas kann dabei mittels eines begasten Hydrozyklons eingesetzt werden. Ursprünglich wurde dieser für die schnelle und effektive Flotation von feinen Partikeln entwickelt. Das Schema eines solchen begasten Hydrozyklons ist in der Abbildung 8 dargestellt. [3 S.184 – 186]



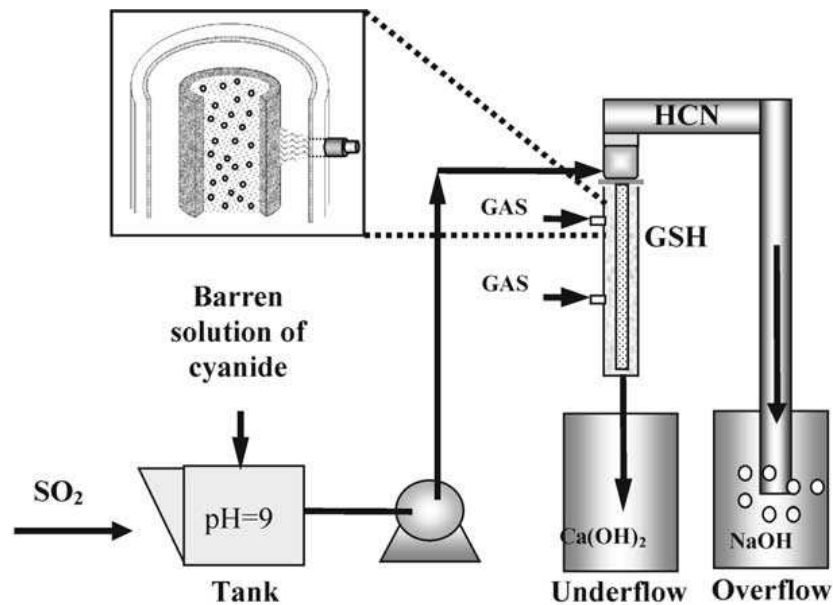
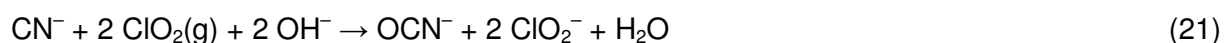


Abbildung 8: Begaster Hydrozyklon [3 S.186]

Der begaste Hydrozyklon besteht aus zwei konzentrischen, genau lotrechten Rohren und einem konventionellen Zyklonkopf. Das innere Rohr ist porös und besteht aus einem geeigneten Material, wie etwa aus rostfreiem Stahl, Kunststoff oder Keramik. Die Porosität des Rohres ermöglicht das Durchblasen von Luft oder eines anderen Gasstromes. Das äußere Rohr ist nicht porös. Es dient als Gashülle und gewährt eine gute Verteilung des Chlordioxidgases, das durch das poröse Rohr durchgeblasen wird. [3 S.186]

Das Abwasser wird am Zyklonkopf tangential eingebracht, wodurch ein Wirbelstrom erzeugt wird. Dieser Wirbelstrom liegt an der Innenseite des porösen Rohres an und besitzt in seinem Inneren einen Luftkern. Der Wirbelstrom weist eine hohe Fließgeschwindigkeit auf, wodurch das eingeblasene Chlordioxidgas in eine Vielzahl von sehr kleinen Chlordioxidblasen aufgespaltet wird. [3 S.186]

Es kommt anschließend im Abwasser zu einer Wechselwirkung zwischen Chlordioxidblasen und dem Cyanid. Das Cyanid wird dabei durch Chlordioxid gemäß folgender Reaktion zerlegt. [3 S.187]



Aus der Stöchiometrie der Gleichung kann man erkennen, dass man für die Zerlegung von 1kg Cyanid unter idealen Bedingungen 5,2kg Chlordioxidgas benötigt. [3 S.187]

Die entstehenden gasförmigen Produkte werden dabei radial zur Rohrmittte transportiert. Der Großteil der Gasphase bewegt sich entgegen der Flüssigphase zum Zyklonkopf, wo es in eine geeignete Nachbehandlungsanlage entgast. [3 S.186]

Der wichtigste Einflussfaktor auf die Reaktion ist der pH-Wert des Abwassers, denn das Oxidationspotential des Chlordioxidgases ist vom pH-Wert abhängig. Dieser Effekt ist in der Abbildung 9 dargestellt. [3 S.187]

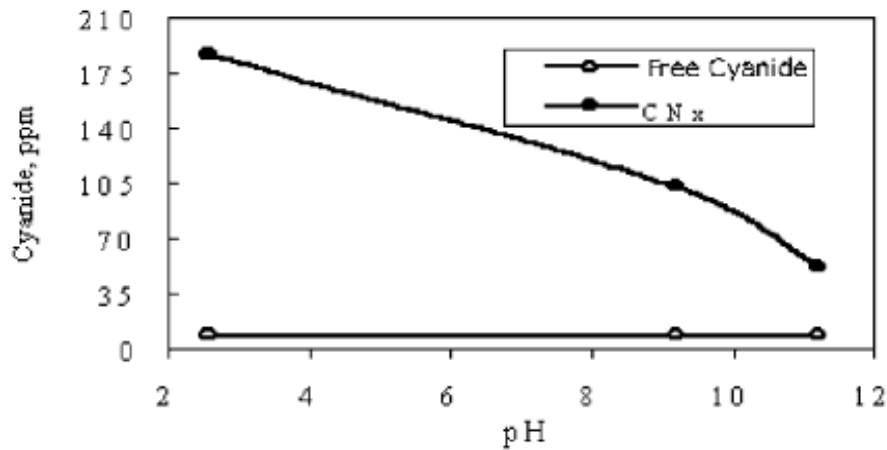
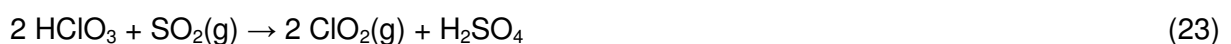


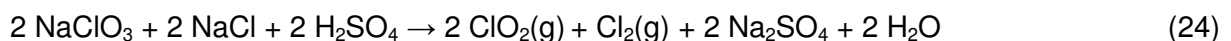
Abbildung 9: Abhängigkeit der Cyanid-Entfernung vom pH-Wert unter Verwendung von Chlordioxid [3 S.187]

Wie man aus der Abbildung erkennen kann, werden die freien Cyanide bei allen pH-Werten zerstört. Die Cyanid-Komplexe, in der Abbildung als CN<sub>x</sub> bezeichnet, werden jedoch bei hohen pH-Werten besser abgebaut, als bei niedrigen pH-Werten. [3 S.187]

Das für den Abbau von Cyanid benötigte Chlordioxidgas lässt sich über eine Behandlung von Natriumchlorat mittels Schwefelsäure und Schwefeldioxid herstellen. [3 S.187]



Um das Risiko einer Explosion zu minimieren kann man das Chlordioxidgas auch mittels Natriumchlorid herstellen. Die Basisreaktion für diesen Prozess sieht dabei folgendermaßen aus. [3 S.187]



Das dabei entstehende Chlordioxid/Chlor-Gasgemisch wird anschließend in den begasten Hydrozyklon eingebracht. [3 S.187]

Das Cyanid wird dabei gemäß der folgenden Reaktionsgleichung und der Reaktionsgleichung 16 in Chlorcyan umgewandelt. [3 S.187]



Chlorcyan reagiert anschließend gemäß Reaktionsgleichung 17 weiter zu Cyanat. Das Cyanat wird anschließend weiter zu Stickstoff und Hydrogenkarbonat aufoxidiert. [3 S.187]



Bei der Alkalischen Chlorierung handelt es sich zwar um eine gut etablierte Technologie, sie hat jedoch eine Reihe von Nachteilen. [2 S.4]

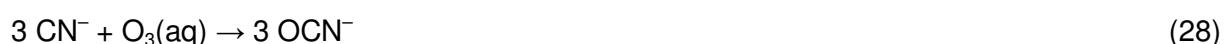
Mittels dieses Verfahrens ist es zwar möglich freie Cyanide und WADs schnell und komplett zu entfernen, aber SADs können mit dieser Methode jedoch nicht abgebaut werden. Ein weiterer Nachteil von Chlor besteht darin, dass es mit organischen Stoffen reagieren kann, wodurch chlorierte organische Stoffe entstehen können. [2 S.4] Nachteilig wirkt sich bei der Alkalischen Chlorierung auch die hohe Konzentration an Chlorid- und Hypochlorit-Anionen im Abwasser aus, da diese Stoffe ebenfalls wie Cyanide toxisch sind.

Des Weiteren können bei einer schlechten Prozesskontrolle giftige Zwischenprodukte entstehen. [2 S.4] Erschwerend kommt hinzu, dass viele der kostengünstigeren Hypochlorid-Quellen eine spezielle Handhabung benötigen. [2 S.4] Zu erwähnen ist auch, dass Chlor vorzugsweise mit  $\text{SCN}^-$  reagiert. [2 S.4] Weiters ist dieses Verfahren ist zusätzlich mit hohen Chemikalienkosten verbunden.

### 3.2.2 Ozonisation [5 S.112,113]

Eine weitere Möglichkeit Cyanide zu entfernen, besteht in der Verwendung des Oxidationsmittels Ozon anstelle von Chlorgas.

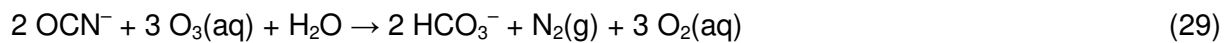
Bei der Verwendung von Ozon wird Cyanid gemäß der beiden folgenden Reaktionsgleichungen zu Cyanat aufoxidiert. Unter diesen beiden Reaktionsgleichungen beschreibt dabei die Gleichung 27 die einfache und die Gleichung 28 die katalytische Ozonisation.



Der bei der einfachen Ozonisation entstehender Sauerstoff kann dabei zusätzliches Cyanid aufoxidieren. Die katalytische Ozonisation hat einen hohen Wirkungsgrad und tritt, wenn auch nur selten, bei einer hohen Ozonzugabe auf.



Wird zusätzliches Ozon aufgegeben, oxidiert Ozon das entstandene Cyanat weiter zu Stickstoff und Hydrogenkarbonat.



Dadurch wird verhindert, dass Cyanat durch Hydrolyse in Ammonium und Hydrogenkarbonat umgewandelt wird. Diese Umwandlung ist in der folgenden Reaktionsgleichung dargestellt.



Ozon bietet den Vorteil, dass keine unerwünschten Nebenprodukte bei der Oxidation entstehen. [7 S.117] Zusätzlich oxidiert Ozon das Cyanat nicht zu Nitrit oder Nitrat auf, wodurch weder eine Nitrifikation noch eine Denitrifikation benötigt wird.

Die Ozonisation ist zwar effektiv bei der Zerstörung von  $\text{SNC}^-$  und WADs, sie ist jedoch nicht effektiv bei der Entfernung von SADs. Zusätzlich ist die Herstellung von Ozon mit hohen Kosten verbunden.

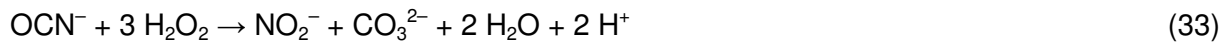
### 3.2.3 Degussa-Prozess [5 S.113]

Beim Degussa-Prozess wird als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid verwendet. Wasserstoffperoxid ist zwar ein stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff, es ist jedoch schwächer als Ozon. Durch das Wasserstoffperoxid wird das Cyanid zum Cyanat gemäß folgender Reaktionsgleichung oxidiert.

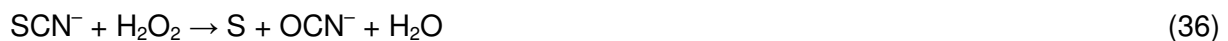


Für 1g Cyanid werden theoretisch 1,31g Wasserstoffperoxid benötigt. In der Praxis verwendet man 2 – 8g Wasserstoffperoxid. Im Regelfall wird diese Reaktion bei einem pH-Wert von 9 – 9,5 durchgeführt. [10 S.3]

Liegt ein Überschuss an Wasserstoffperoxid vor, so wird das entstehende Cyanat weiter zu Nitrit und Karbonat oxidiert, wobei das Nitrit weiter zu Nitrat reagiert. Andernfalls erfolgt gemäß Gleichung 31 eine Hydrolyse des Cyanates.



Metalle werden beim Degussa-Prozess als Hydroxide ausgefällt, wobei der Metall-Cyanid-Komplex durch das Wasserstoffperoxid nach folgender Gleichung aufgebrochen wird. Auch  $\text{SNC}^-$  reagiert mit Wasserstoffperoxid. [8 S.522]



Die Oxidation von Cyanid mit Wasserstoffperoxid allein verläuft sehr langsam. [6 S.51] Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Zugabe von Kupferkationen erreicht. Die Kupferionen wirken dabei als Katalysator für die oben beschriebenen Reaktionen. Üblicherweise wird Kupfer als Kupfersulfatlösung bis zu einer Konzentration von 10 – 20% der anfänglichen Konzentration an WADs aufgegeben. [10 S.3] Versuche haben gezeigt, dass die Abbaurrate von Cyanid zusammen mit der Erhöhung der Kupferkonzentration steigt. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 10 dargestellt.

[6 S.51,52]

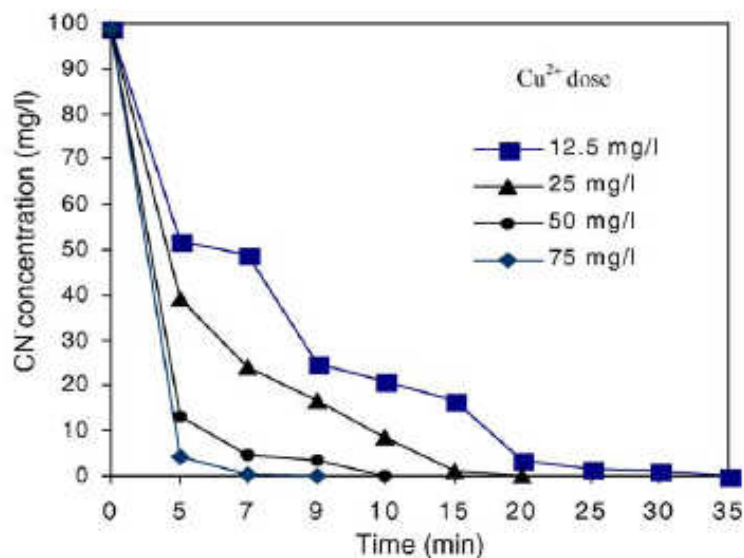


Abbildung 10: Abbaugeschwindigkeit von Cyanid in Abhängigkeit der Kupferkonzentration  
[6 S.51]

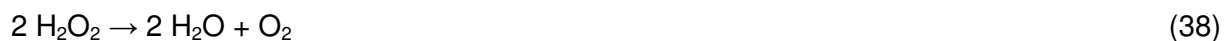
Mittels Wasserstoffperoxid können zwar die freien Cyanide und die meisten WADs oxidiert werden, der Effekt auf  $\text{SNC}^-$  und SADs ist jedoch gering oder nicht vorhanden.



Eisen-Cyanid-Komplexe sind dabei so stabil, dass diese vom Wasserstoffperoxid nicht aufgebrochen werden können. Aus diesem Grund werden Eisen-Cyanid-Komplexe beim Degussa-Prozess mittels Schwermetallionen, wie etwa mit Kupferionen, in der Nähe des neutralen pH-Wertes ausgefällt. [8 S.522]



Der Degussa-Prozess besitzt einige Vorteile gegenüber anderen Prozessen. Einer dieser besteht darin, dass bei der Oxidation von Cyanid keine schädlichen Nebenprodukte entstehen. Des Weiteren kommt es beim Degussa-Prozess zu keiner zusätzlichen Aufsalzung des Wassers. Ein Überschuss an Wasserstoffperoxid bewirkt darüberhinaus keine negative Auswirkung auf das Wasser, da sich das Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff gemäß folgender Reaktionsgleichung zersetzt. [8 S.521,522]



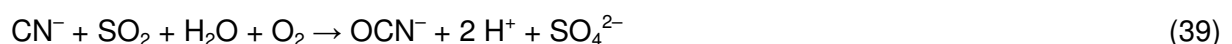
Ein weiterer Vorteil von Wasserstoffperoxid besteht darin, dass es relativ kostengünstig ist. Darüberhinaus ist es wasserlöslich, einfach zu handhaben und zu lagern.

Nachteilig ist zu erwähnen, dass das Fällungsprodukt der Eisen-Cyanid-Komplexe einer sachgemäßen Entsorgung zugeführt werden muss. Des Weiteren ist bei diesem Prozess eine exakte Messung der Chemikaliendosis von Nöten. [2 S.4]

### 3.2.4 INCO-Prozess [9 S. 327 – 333]

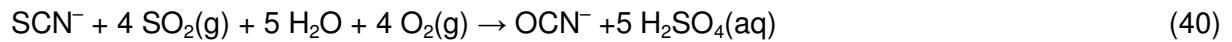
Eine weitere Möglichkeit Cyanid zu entfernen besteht in der Verwendung des INCO-Prozesses. Der INCO-Prozess beruht auf der Oxidation von Cyaniden mittels Schwefeldioxid und Sauerstoff in der Gegenwart eines gelösten Kupferkatalysators bei einem kontrollierten pH-Wert.

Freie Cyanide werden durch Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Cyanat aufoxidiert. [5 S.114]



$\text{SCN}^-$  und WADs werden ebenfalls zu Cyanat aufoxidiert. SADs reagieren bei diesem Verfahren jedoch nicht mit dem Schwefeldioxid. [5 S.114]





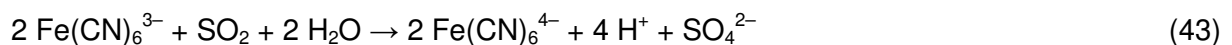
Die theoretische Schwefeldioxidmenge für die Oxidation beträgt 2,46g pro Gramm Cyanid. In der Praxis liegt die Menge bei 3,5 – 4,5g pro Gramm Cyanid. [10 S.3]

Das entstehende Cyanat wird durch das Wasser beim INCO-Prozess gemäß folgender Gleichung in Ammonium und Hydrogenkarbonat hydrolysiert.



Die Metalle die aufgrund der Oxidation der WADs frei werden fallen bei diesem Prozess als Hydroxide aus.

Beim Eisen-Cyanid-Komplex wird das Eisen zuerst durch das Schwefeldioxid vom 3-wertigen Zustand zum 2-wertigen Zustand reduziert.



Dieser Eisen-Cyanid-Komplex kann anschließend mittels Kupfer, Nickel oder Zink ausgefällt werden.



Im Regelfall wird diese Oxidation bei einem pH-Wertbereich von 8 – 9 durchgeführt. Da während der Reaktion Schwefelsäure entsteht, wird zur pH-Wertkontrolle Kalk dazugegeben, da sich bei einer Änderung des pH-Wertes der Cyanid-Abbau verschlechtert. Abbildung 11 stellt diese Abhängigkeit des Cyanid-Abbaus vom pH-Wert dar.

Der optimale pH-Wert muss experimentell bestimmt werden, da es für die Entfernung von Cyaniden und Metallen unterschiedliche pH-Optima gibt.

Die benötigte Kalkmenge, die für die Pufferung des pH-Wertes benötigt wird, kann über die entstehende Menge an Schwefelsäure kalkuliert werden. Im Regelfall liegt die benötigte Kalkmenge bei 3 – 5g pro Gramm Cyanid. [10 S.3] Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Effektivität.

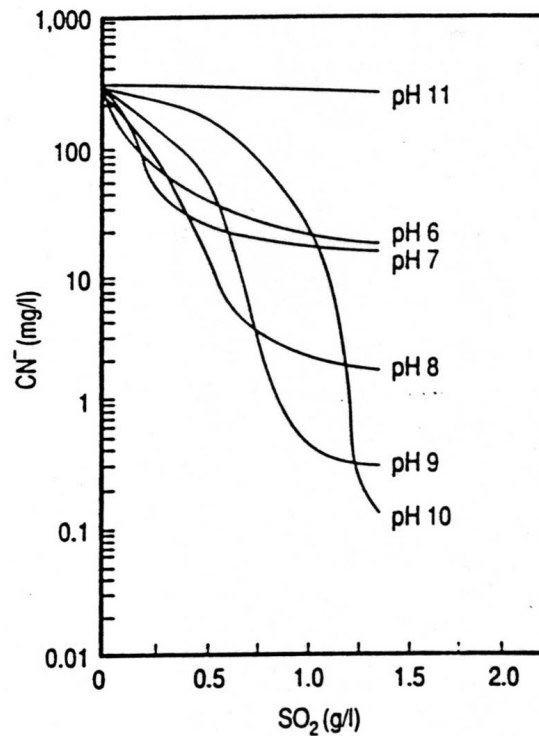


Abbildung 11: Cyanid-Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten beim INCO-Prozess

Das benötigte Schwefeldioxid kann in verschiedenen Formen in den Prozess eingebracht werden, entweder als flüssiges Schwefeldioxid, als Natriumsulfit oder als Natriummetabisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ).

Der benötigte Reaktionssauerstoff wird mittels Durchblasen von Umgebungsluft in den Reaktor eingebracht.

Der Kupferkatalysator wird meistens in Form einer Kupfersulfatpenthhydratlösung ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) bis zu einer Konzentration von 10 – 20% der anfänglichen Konzentration an WADs eingebracht. Wenn bereits genügend Kupfer im Abwasser vorliegt, kann auf die Zugabe des Kupferkatalysators verzichtet werden.

Beim INCO-Prozess handelt es sich um ein bewährtes Verfahren zur Cyanid- und Metallentfernung. Dabei kann das Verfahren in kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Weise ausgeführt werden.

In der folgenden Abbildung ist ein typischer Zweistufenprozess dargestellt. In diesem Prozess wird im ersten Reaktor Schwefeldioxid, Kalk und Kupfersulfat zur vollständigen Oxidation der Cyanide aufgegeben.

In einem zweiten Reaktor werden zur besseren Abscheidung von Metallen zusätzliches Kalk und andere Chemikalien wie etwa Eisenchlorid dazugegeben, da man bei der vollständigen Oxidation der WADs einen niedrigeren pH-Wert benötigt als zur Abscheidung der Metalle.

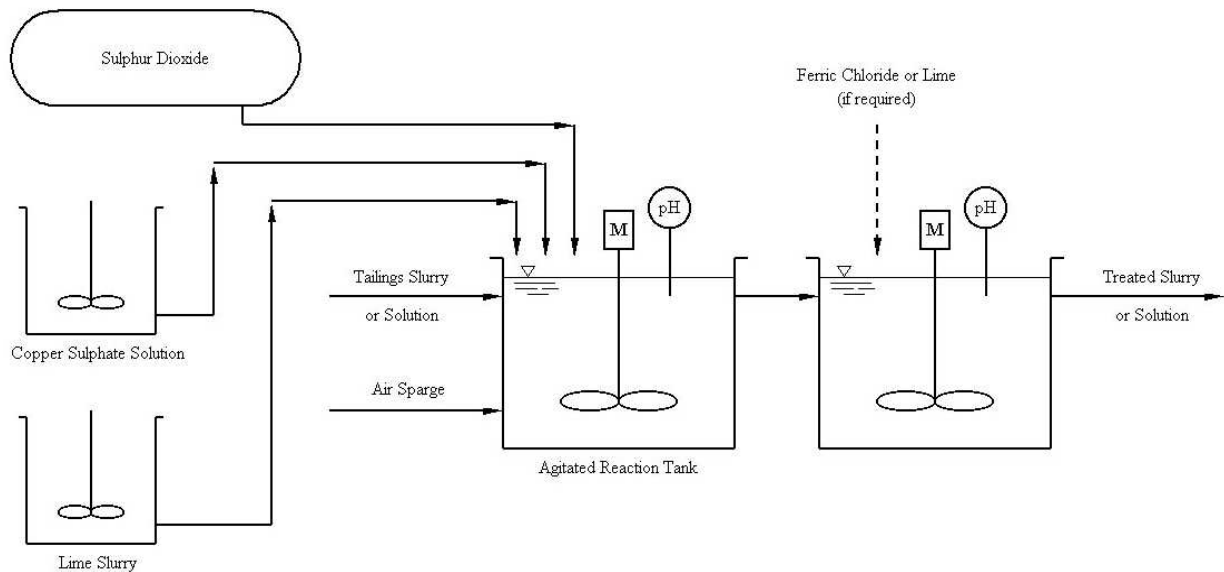


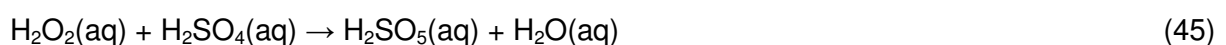
Abbildung 12: INCO-Prozessschema

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass man alle Formen von Cyaniden aus dem Abwasser entfernen kann, selbst die stabilen Eisencyanide. Dieser Prozess kann dabei über einen weiten pH-Wertbereich angewendet werden. [2 S.4] Die Kapital- und Operationskosten liegen dabei im Bereich der anderen chemischen Oxidationsverfahren.

Bei hohen Cyanid-Konzentrationen können jedoch die Kosten für die Chemikalien und der elektrischen Energie hoch werden. Nachteilig ist zu erwähnen, dass das Fällungsprodukt, welches bei der Entfernung von Eisen-Cyanid-Komplexe entsteht einer sachgemäßen Entsorgung zugeführt werden muss. [2 S.4] Des Weiteren kann dieses Verfahren zu einer hohen Sulfat-Konzentration führen. Dazu kann eine zusätzliche Behandlung des Abwassers nötig werden, um es von Eisencyanide,  $\text{SCN}^-$ , Cyanate, Ammoniak, Nitrate und/oder Metalle zu reinigen.

### 3.2.5 Carosche Säure [13 S.1 – 8]

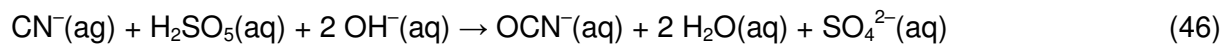
Mittels der Peroxomonoschwefelsäure, die auch unter dem Namen Carosche Säure bekannt ist, können ebenfalls Cyanide oxidierend entfernt werden. Hergestellt wird diese Säure durch das Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit konzentriertem Wasserstoffperoxid. Die Carosche Säure entsteht dabei gemäß folgender Reaktionsgleichung.



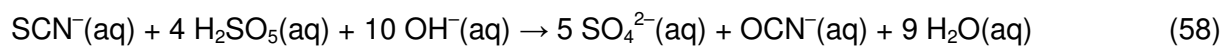
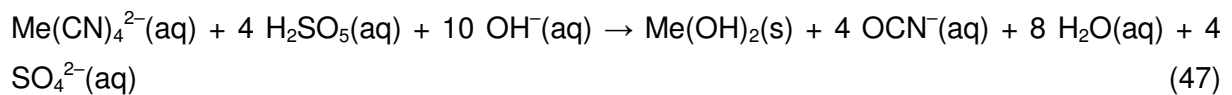
Hierbei handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Das Produkt kann dabei Temperaturen von bis zu 120 °C erreichen.

Da sich diese Säure leicht in Schwefelsäure und Sauerstoff zersetzt, ist es notwendig die Säure erst dort zu produzieren wo sie verwendet wird. Das bedeutet, dass die Säure on-site, vor deren Verwendung hergestellt werden muss. [5 S.113]

Carosche Säure reagiert mit Cyanid unter der Bildung von Cyanat.

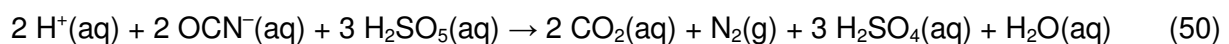
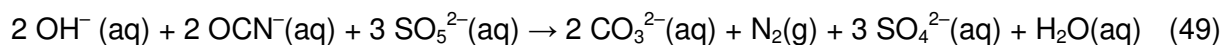


Die Oxidation von WADs erfolgt auf ähnlicher Weise gemäß folgender Reaktionsgleichung. Auch  $\text{SCN}^-$  wird oxidiert.



Die theoretische Menge an benötigter Säure liegt bei 4,39g pro Gramm Cyanid. In der Praxis liegt sie bei 5 – 15g pro Gramm Cyanid. [10 S.4]

Das entstandene Cyanat hydrolysiert langsam zu Ammoniak und Karbonat. Die zusätzliche Zugabe an Carosche Säure verhindert die Entstehung von Ammoniak und oxidiert das Cyanat stattdessen, abhängig vom pH-Wert, zu Stickstoff auf.



Obwohl WADs durch die Perschwefelsäure oxidiert werden, werden SADs nicht oxidiert. [5 S.113].

Deswegen werden die SADs als Metall-Cyanid-Komplexsalze ausgefällt. Dazu können Kupfer, Zink und/oder Eisen verwendet werden. Diese Abscheidung ist am Beispiel von Eisen-Cyanid-Komplex gemäß der Gleichung 44 dargestellt.

Als Vorteil ist dabei zu erwähnen, dass die Carosche Säure dort anwendbar ist wo der INCO-Prozess nicht mehr anwendbar ist. [2 S.5]



### 3.3 Photolyse [5 S.115 – 118]

Bei der Photolyse werden Reduktions-/Oxidationsreaktionen durch die Bereitstellung an Energie von elektromagnetischer Strahlung, die den Elektronentransfer katalysieren, verbessert.

Dabei wird elektromagnetische Energie von einer Verbindung absorbiert. In diesem Fall geht ein Elektron vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über, wodurch 2 Elektronen eines Elektronenpaares voneinander getrennt werden können. Auf diese Weise werden die Elektronen für eine chemische Reaktion besser zugänglich.

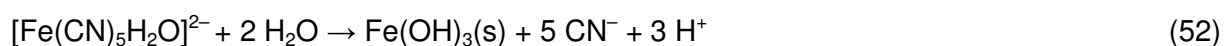
Photolyse passiert, wenn das angeregte Elektron von der Verbindung, die die Energie absorbiert hat, auf eine andere Verbindung übergeht, wobei die andere Verbindung ihre Elektronenlücken füllt. Letztendlich geht das angeregte Elektron wieder auf seinen Grundzustand zurück.

Die Energie wird normalerweise in Form von ultravioletter Strahlung bereitgestellt. Viele Redoxreaktionen können durch die Belichtung mit künstlichen Lichtquellen oder durch natürliches Licht katalysiert werden. Höher energetische Strahlung, wie etwa Gammastrahlung oder niedriger energetische Strahlung kann zwar auch für die Photolyse verwendet werden, deren Anwendung ist jedoch eingeschränkter.

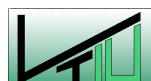
Photolyse-Reaktionen können direkt oder indirekt induziert werden. Bei der direkten Photolyse ist die absorbierende Verbindung gleichzeitig die zu entfernende und bei der indirekten Photolyse überträgt die absorbierende Verbindung die absorbierte Energie auf jene Verbindung, die entfernt werden soll.

Die direkte Photolyse ist nicht auf freie Cyanide anwendbar. Sie ist aber auf einige WADs und SADs anwendbar, insbesondere auf 3-wertige und 2-wertige Hexa-Cyanid-Komplexe.

Als ein Beispiel für die direkte Photolyse wird der Abbau der Eisen-Cyanid-Komplexe dargestellt. Folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben den Abbau des 3-wertigen Eisen-Cyanid-Komplexes. Diese Reaktionen sind dabei reversibel.



Das dabei gebildete Eisenhydroxid kann anschließend weiter mit freien Cyaniden und dem 3-wertigen Eisen-Cyanid-Komplex reagieren und dabei Preußisch Blau bilden, das ausgefällt wird. Die direkte Photolyse wurde auch bei Kobalt-Hexa-Cyanid beobachtet, dem stärksten Metall-Cyanid-Komplex.



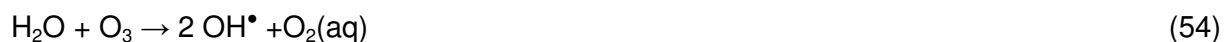
Der 3-wertige Eisen-Cyanid-Komplex kann zum Beispiel durch die direkte Photolyse des 2-wertigen Eisen-Cyanid-Komplexes gebildet werden.



Direkte Photolyse baut zwar Metall-Cyanid-Komplexe ab, sie hat jedoch den Nachteil, dass freie Cyanide freigesetzt werden, wie man an den Reaktionsgleichungen 51 und 52 sehen kann.

Die homogene Photolyse kann in Kombination mit einem chemischen Oxidationsverfahren verwendet werden. Dabei wird die Effektivität, durch die Minimierung des Oxidationsmittelbedarfs und der verbesserten Zugänglichkeit der SADs zum Abbau, verbessert.

Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel. Die Reaktionen 27 – 30 spielen bei der homogenen Photolyse nur eine untergeordnete Rolle. Stattdessen werden Hydroxylradikale gebildet, die anschließend mit den Cyaniden unter der Bildung von Cyanat reagieren.



Da das Hydroxylradikal eine hohe Elektronenaffinität besitzt, kann es im Grunde jeder chemischen Verbindung, wie etwa  $\text{SCN}^-$ , WADs oder SADs, Elektronen entziehen, wodurch sie deren Oxidation verursacht. Das gebildete Cyanat hydrolysiert entweder gemäß Gleichung 31 oder es reagiert mit weiteren Hydroxylradikalen unter der Bildung von Hydrogencarbonat sowie Stickstoff, Nitrat und Nitrit.



Pro Mol Cyanid wird 1 Mol Ozon benötigt um das Cyanid zu Cyanat zu oxidieren. Wird das Cyanat weiter zu Nitrat oxidiert steigt dieser Bedarf auf 5 Mol Ozon pro Mol Cyanid an. Ein solch hoher Ozonbedarf kann die Photolyse teuer machen.

Verbessert wird der Cyanid-Abbau durch eine Erhöhung der UV-Intensität, der Ozonkonzentration oder der Temperatur.



Eine zweite Möglichkeit zur homogenen Photolyse besteht in der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Auch hierbei entstehen durch die Photolyse Hydroxylradikale.



Diese Hydroxylradikale reagieren anschließend mit den Cyaniden gemäß den Gleichungen 55 – 58, wobei das gebildete Cyanat gemäß Gleichung 31 hydrolysiert werden kann.

Der Abbau von freien Cyaniden,  $\text{SCN}^-$ , SADs und WADs beträgt bei diesem Verfahren fast 100%, unabhängig von der Anfangskonzentration. Da die Reaktion 59 sehr schnell von statten geht, reagiert das Wasserstoffperoxid nicht nach den Gleichungen 32 – 34.

Wie bei der Photolyse mit Ozon verbessert sich der Cyanid-Abbau durch die Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration, der UV-Intensität oder der Temperatur. Der Verbrauch an Oxidationsmittel beträgt 1 Mol Wasserstoffperoxid pro Mol Cyanid, bei der Bildung von Cyanat und 5 Mol Wasserstoffperoxid pro Mol Cyanid, bei der Bildung von Nitrat.

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid ist attraktiver als Ozon, da Wasserstoffperoxid kostengünstiger ist. Darüberhinaus ist es leichter zu handhaben und zu lagern.

Der Nachteil der homogenen Photokatalyse mit Ozon, Wasserstoffperoxid oder einem anderen wässrigen Oxidationsmittel liegt darin, dass das Oxidationsmittel im Regelfall im Überschuss verwendet werden muss um eine komplette Oxidation zu gewährleisten. Dadurch ist der Verbrauch an Oxidationsmittel hoch, was dazu führt, dass die Photolyse teuer ist.

In weiterer Folge muss das Wasser weiter bezüglich des Oxidationsmittel-Überschusses behandelt werden. Bei Ozon und Wasserstoffperoxid wird den im Wasser vorhandenen Hydroxylradikale genügend Zeit gelassen, damit sie sich in Wasser und Sauerstoff umwandeln können. Dies kann in einem Haltebecken erfolgen. Eine derartig einfache Lösung ist jedoch nicht für alle Oxidationsmittel möglich.

Dieses Problem kann verringert werden, indem man katalytische Oxidationsmittel verwendet, die wiederverwendet werden können. Die homogene Photokatalyse mit katalytischen Oxidationsmittel wird kaum verwendet, da eine Abtrennung der wässrigen Spezies fürs Recycling schwierig ist. Die heterogene Photokatalyse ist dagegen praktikabler, da standardisierte Fest-Flüssig-Trennprozesse oder Festbettsysteme verwendet werden können.

Der feste Photo-Sensibilisator ist in der Regel kostengünstiger und nicht toxisch. Normalerweise handelt es sich dabei um einen inerten Halbleiter.





Bei der heterogenen Photokatalyse befördert die UV-Strahlung Elektronen vom Valenzband über die Bandlücke ins Leitungsband, wodurch ein Loch ( $h^+$ ) im Valenzband und ein angeregtes Elektron im Leitungsband entstehen. Die Energie der UV-Strahlung muss dabei gleich groß oder größer sein als die Bandlücke des Halbleiters.

Das Elektronenlochpaar kann anschließend Redoxreaktionen induzieren, wobei die reagierende Spezies auf der Oberfläche des Halbleiters adsorbiert wird. Die Reaktionsprodukte sind inert gegen die Umkehrreaktion und desorbieren schnell von der Oberfläche des Halbleiters.

Für die heterogene Photokatalyse wurden drei Mechanismen für die Oxidation von Cyaniden aufgestellt.

Beim ersten Mechanismus werden Hydroxylradikale gebildet. Dazu wird adsorbiertes Wasser oder Hydroxid durch die Elektronenlöcher im Valenzband reduziert.



Beim zweiten Mechanismus werden ebenfalls Hydroxylradikale gebildet, wobei gelöster Sauerstoff mit den angeregten Elektronen reagiert. Dabei entsteht in einem ersten Schritt Superoxid, das anschließend in Hydroxylradikale umgewandelt wird.

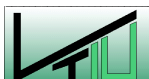


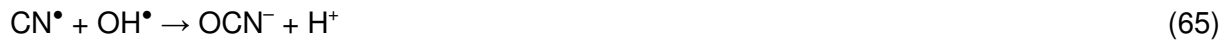
Bei beiden Mechanismen wird Cyanid gemäß den Gleichungen 55 – 58 durch Hydroxylradikale zu Cyanat, Stickstoff, Nitrit oder Nitrat oxidiert. Diese beiden Mechanismen sind auch effektiv bei der Entfernung von  $\text{SCN}^-$  und Metall-Cyanid-Komplexe. Durch die Hydrolyse von Cyanat nach Gleichung 31 kann auch Hydrogenkarbonat und Ammoniak entstehen. Ammoniak wird in diesem System jedoch aufoxidiert.

Beim dritten Mechanismus wird Cyanid durch die Elektronenlöcher im Valenzband zum Cyanid-Radikal reduziert.



Die Cyanid-Radikale reagieren anschließend mit den Hydroxylradikalen, die durch die Reaktion 60 – 63 gebildet wurden, unter der Bildung von Cyanat.





Das entstehende Cyanat reagiert anschließend weiter mit den Hydroxylradikalen gemäß den Gleichungen 56 – 58.

Diese Mechanismen sind dabei anscheinend unabhängig vom Halbleiter, der für die Photokatalyse verwendet wird. Als Halbleiter können Titandioxid, Zinkoxid, Siliziumdioxid, Zinksulfid, etc. verwendet werden. Die Metalloxide arbeiten dabei aufgrund ihrer chemischen Stabilität am besten.

Anatas, ein Polymorph von Titandioxid, wird aufgrund seiner hohen Mengeneffektivität für die Photoumwandlung bevorzugt verwendet. Anatas besitzt ein stabiles Gebilde an Elektronen-Loch-Paarungen und eine hohe Bandlücke von 3.2eV.

Die Abbildung 13 zeigt den Unterschied zwischen der homogenen Photolyse mit Wasserstoffperoxid und der heterogenen Photolyse mit Titandioxid. Bei diesem Beispiel beträgt die Anfangskonzentration an freiem Cyanid 20mg/l, der pH-Wert 12, der Luftdurchsatz 20/h und die Titandioxidmenge 1g/l. Die Temperatur beträgt 20°C. [33 S.241]

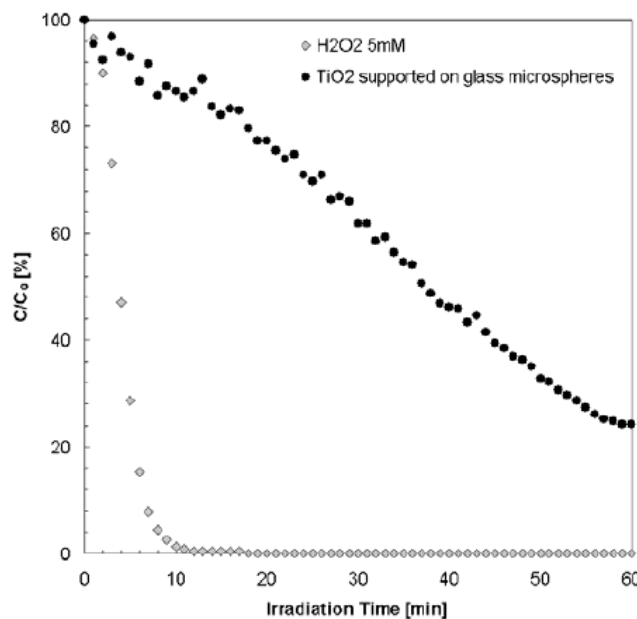


Abbildung 13: Photolyse von freien Cyaniden in homogenen und heterogenen Systemen [33 S.241]

Wie man aus der Abbildung sehen kann, ist eine Photolyse mit Wasserstoffperoxid 15mal effektiver als eine Photolyse mit Titandioxid. Dies ist auf eine höhere Konzentration an Hydroxylradikalen zurückzuführen, die bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid vorliegt. Obwohl Wasserstoffperoxid effektiver und schneller im Cyanid-Abbau ist, kann Titanoxid

jedoch aus ökonomischer Sicht günstiger sein. Dies gilt vor allem bei großen Abwassermengen. [33 S.239 – 241]

Die Photolyse ist ein effektiver Prozess mit dem man Cyanide komplett entfernen kann. Des Weiteren entstehen bei diesem Verfahren keine unerwünschten Nebenprodukte. [2 S.5]

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt jedoch darin, dass es einen hohen Energiebedarf benötigt. Darüberhinaus ist die Photolyse kostenintensiv und nur schwer zu betreiben. [2 S.5]

### 3.4 Biologische Behandlung [2, S.1 – 11]

Die biologische Behandlung stellt zwar eine natürliche Herangehensweise zur Entfernung von Cyaniden dar, dabei handelt es sich jedoch um kein gut etabliertes Verfahren.

Bei der biologischen Behandlung werden die freien Cyanide und die Metall-Cyanid-Komplexe durch Mikroorganismen in Bikarbonate und Ammoniak umgewandelt. Dabei werden die frei werdenden Metalle entweder im Biofilm absorbiert oder werden aus der Lösung ausgefällt.

Die Leichtigkeit mit der die Cyanid-Metall-Komplexe abgebaut werden, hängt von deren chemischen Stabilität ab. Somit werden die freien Cyanide am besten und die Eisen-Cyanid-Komplexe am schlechtesten abgebaut.

Die Mikroorganismen, die in der Behandlung von Cyaniden involviert sind, bestehen aus einem heterogenen Gemisch an Bodenbakterien. Die Mikroorganismen können dabei in zwei große Gruppen aufgeteilt werden: In Bakterien und Pilze.

Für die aerobe biologische Behandlung der Cyanide gibt es eine Vielzahl an verfügbaren Prozessen. Dazu gehören unter anderem rotierende biologische Destillationstürme, biologische Filter, etc.

Der Abbau der Cyanide hängt von mehreren Faktoren ab. Einer dieser Faktoren ist der pH-Wert. Das Optimum des pH-Wertes liegt für Bakterien bei 6 – 8 und für Pilze bei 4 – 5. Für Cyanid abbauende Enzyme liegt das pH-Optimum zwischen 6 – 9. Extreme pH-Werte haben daher einen signifikanten Einfluss auf den Abbau von Cyaniden.

Des Weiteren ist der Cyanid-Abbau von der Temperatur abhängig. Da Cyanid abbauende Enzyme generell von mesophilen Bakterien produziert werden, soll die Temperatur zwischen 20 und 40°C gehalten werden.



Zusätzlich ist die Abbaurate von der Verfügbarkeit der benötigten Nährstoffe und des Sauerstoffanteiles abhängig. Zusätzlich können Verunreinigungen den Cyanid-Abbau hemmen.

Für den Abbau von Cyaniden gibt es generell vier verschiedene Möglichkeiten: Hydrolyse, Oxidation, Reduktion und Substitution/Transfer.

In einigen Organismen können Cyanide dabei auf mehreren Wegen abgebaut werden. Der Weg nach dem Cyanide abgebaut werden, ist dabei von den äußeren Bedingungen, wie etwa pH-Wert, Sauerstoff- und der Cyanid-Konzentration, abhängig. [11 S.231]

Die Hydrolyse wird durch einige verschiedene Enzyme katalysiert, wobei Cyanid über unterschiedliche Reaktionswege abgebaut wird.

Eine Möglichkeit des Abbaus besteht mittels der Cyanid-Hydratase. Diese wird bei Pilzen am häufigsten angetroffen. Dabei wird Cyanid irreversibel zu Formamid umgewandelt, das anschließend weiter in Kohlendioxid und Ammoniak umgewandelt wird.

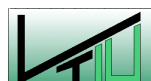


Cyanidase ist ein weiteres Enzym mit dem Cyanid abgebaut werden kann. Dabei handelt es sich prinzipiell um ein bakterielles Enzym. [11 S.231] Cyanid wird mittels dieses Enzyms zu Ameisensäure umgewandelt:

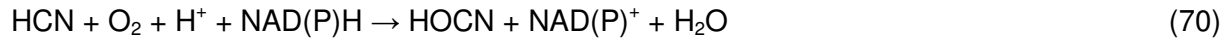


Es hat sich gezeigt, dass die beiden Enzyme Cyanid-Hydratase und Cyanidase Ähnlichkeiten mit der Aminosäure sowie dem strukturellen Aufbau der Nitril-Hydratase und Nitrilase aufweisen. [11 S.231]

Nitril-verwertende Enzyme wurden bei einer großen Vielfalt an Bakterien, Pilzen und Pflanzen nachgewiesen. [11 S.231] Mittels der Nitril-Hydratase werden aliphatische und aromatische Nitrile in die dazugehörigen Amide umgewandelt. Durch die Nitrilase werden die Cyanide zu den jeweils entsprechenden Säuren abgebaut. Die Nitril-Hydratase und die Nitrilase weisen dabei eine geringere Substratspezifität auf als die Cyanid-Hydratase und die Cyanidase.

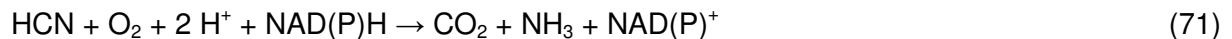


Bei den Oxidationsreaktion werden die Cyanide in Kohlendioxid und Ammoniak umgewandelt. Cyanid wird dabei mittels der Cyanide-monoxygenase in Cyanat umgewandelt.

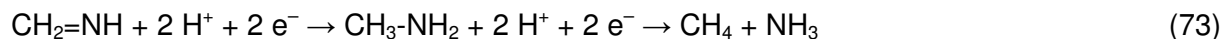
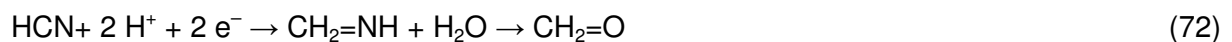


Das Cyanat wird anschließend, durch die Cyanase katalysiert und in Ammoniak und Kohlendioxid umgewandelt. Die Cyanase wurde in vielen Bakterien, Pilzen und Pflanzen nachgewiesen.

Eine zweite Oxidationsmöglichkeit besteht mittels der Cyanid-dioxygenase, bei dem Cyanid direkt zu Kohlendioxid und Ammoniak umgesetzt wird.



Die Reduktion von Cyaniden ist nicht weit verbreitet. Die dafür benötigten Enzyme besitzen nur wenigen Spezies. Bei der Reduktion entsteht Methan und Ammoniak. Die Reduktion erfolgt dabei über zwei Stufen.

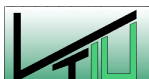


Bei der Substitution-Transfer-Reaktion wird das Cyanid in  $\beta$ -cyanoalanine oder  $\alpha$ -aminonitrile umgewandelt. Die Reaktion wird dabei durch die  $\beta$ -cyanoalanine-synthase katalysiert. Anschließend erfolgt eine Hydrolyse bei der Ammoniak und eine Säure frei werden.



Während dieses Prozesses besteht kein direkter Bedarf an Sauerstoff oder Nicotinamid-adenin-dinukleotid(-phosphat) (NAD(P)H). Es wird auch kein Kohlendioxid frei.

Bei einem anderen Reaktionsweg wird Cyanid durch die Thiosulfat-Cyanid Sulfurtransferase katalysiert und in  $\text{SCN}^-$  umgewandelt.



Das Produkt kann in weiterer folge über den Carbonylweg oder dem Cyanateweg abgebaut werden, wobei Carbonyl-Sulfid oder Sulfat und Kohlendioxid gebildet werden. In beiden Fällen bildet sich Ammoniak.

Diese Reaktionswege sind in der folgenden Abbildung noch einmal zusammengefasst.

[11 S.232]

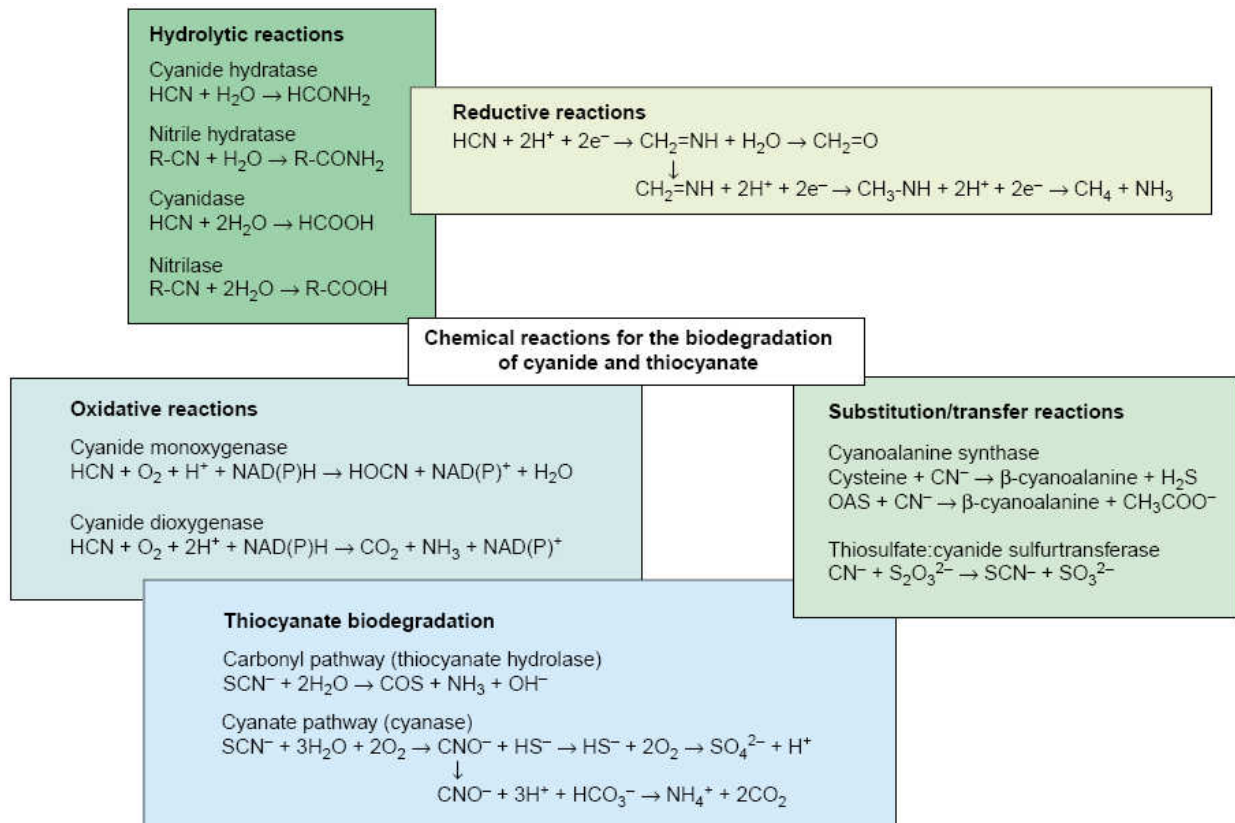


Abbildung 14: Biologisch Abbauwege von Cyanid [11 S.232]

Der Vorteil der biologischen Behandlung besteht darin, dass nicht nur freie Cyanide und WADs, sondern auch SADs entfernt werden können. Darüberhinaus stellt die biologische Behandlung eine relativ kostengünstige Alternative zur Cyanid-Entfernung dar.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass keine zusätzlichen Abfallströme entstehen, die entsorgt werden müssen. Darüberhinaus benötigt dieses Verfahren kein Equipment für die Handhabung von Chemikalien. Auch teure Kontrolleinrichtungen sind für dieses Verfahren nicht von Nöten. Da bei diesem Verfahren keine toxischen Nebenprodukte entstehen, handelt es sich um ein umweltfreundliches Verfahren.

Ein weiterer Vorteil der biologischen Behandlung liegt darin, dass der biologische Abbau von Cyanid unter anaeroben Bedingungen das Wachstum von methanbildenden Organismen unterstützen kann, wodurch man Biogas gewinnen kann.

Ein Nachteil der biologischen Behandlung liegt darin, dass viele Organismen die Cyanid abbauen können, sensibel auf die Cyanidkonzentration reagieren, wodurch die Abbaurate, Wachstumsrate oder beides reduziert wird. Da das Abwasser eine höhere Cyanidkonzentration als die Organismen vertragen können, ist die biologische Behandlung nicht immer anwendbar. Die Abbauprodukte, wie etwa Ammoniak können ebenfalls die Wirksamkeit limitieren. [11 S.234]

Die Biogasproduktion besitzt den Nachteil, dass methanbildende Bakterien durch eine zu hohe Cyanidkonzentration gehemmt werden, was somit den limitierenden Faktor darstellt. [11 S.234]

### 3.5 Adsorption

Cyanid kann durch Aktivkohle, Mineralien und Harze adsorbiert werden. Dazu können verschiedene Arten von Kontaktbehältern, wie zum Beispiel Packungskolonnen verwendet werden. Nachdem das Cyanid adsorbiert wurde, wird das verwendete Adsorptionsmaterial aus dem Abwasser entfernt und in einen zweiten Behälter geleitet. In diesem wird das Cyanid in eine Lösung mit geringerem Volumen desorbiert, wodurch das Cyanid aufkonzentriert wird. Nach der Desorption wird das Adsorptionsmaterial wieder in den Reaktionsbehälter zurückgeführt. [5 S.109]

Aktivkohle besitzt aufgrund ihrer hohen Porosität und Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität. Die Adsorption mit Aktivkohle ist dabei nicht sehr selektiv. Kationen, Anionen und neutrale Spezies können gleichzeitig adsorbiert werden. Granulare Aktivkohle ist dabei das gebräuchlichste Adsorptionsmittel. [34 S.388] Generell verwendet man Aktivkohle in Festbettsystemen. Aktivkohle ist besonders für Lösungen mit einer geringen Cyanidkonzentration geeignet. [5 S.109, 110]

Versuche haben gezeigt, dass die Cyanid-Adsorption vom jeweiligen pH-Wert abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist in der folgenden Abbildung am Beispiel von granularer Aktivkohle dargestellt. [12 S.410]

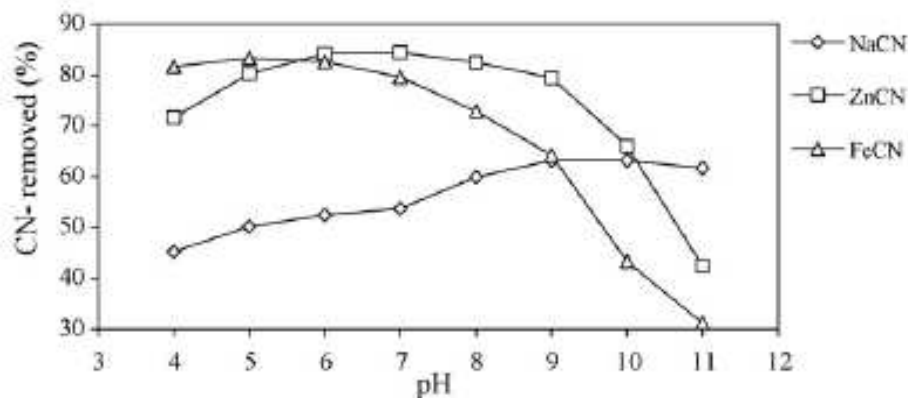


Abbildung 15: pH-Wert-Abhängigkeit der Cyanid-Adsorption an granularer Aktivkohle  
[12 S.410]

Wie man aus der Abbildung erkennen kann, ist die Adsorption von freien Cyaniden bis zu einem pH-Wert von 10 nicht vom pH-Wert abhängig. Der pH-Wert spielt jedoch eine wichtige Rolle bei der Adsorption von Metall-Cyanid-Komplexen. Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Adsorption. [12 S.410]

Weiter kann Cyanid auch mittels Aktivkohle oxidiert werden. Cyanid wird dabei in Cyanat umgewandelt. Bei der Oxidation muss das Abwasser mit Luft oder Sauerstoff begast werden. Aktivkohle agiert dabei als Adsorptionsmittel und als Katalysator für die Oxidation von Cyanid. [12 S.409]

Harze bieten ebenfalls eine effektive Methode um Cyanid zu entfernen. Es ist jedoch schwer ein geeignetes Harz zu finden. Bei der Verwendung von Harzen ist zusätzlich noch eine Vorbehandlung notwendig. [2 S.5]

Mittels der Adsorption können zwar WADs und SADs entfernt werden, die Entfernung der freien Cyanide und des  $\text{SCN}^-$  ist jedoch eingeschränkt. [2 S. 5]

Aktivkohle bietet den Vorteil, dass sie eine sehr effektive Methode zur Cyanid-Entfernung darstellt. Die Behandlung mit Aktivkohle ist jedoch teuer und benötigt eine gut behandelte Aktivkohle. Deswegen wird sie nur für die Behandlung von geringen Konzentrationen an Cyanid verwendet. In einigen Fällen ist eine Vorbehandlung notwendig. [2 S.5]



### 3.6 Anodische Oxidation [14 S.1851 – 1856]

Cyanide können auch auf dem elektrochemischen Weg entfernt werden. Dafür gibt es zwei verschiedene Methoden.

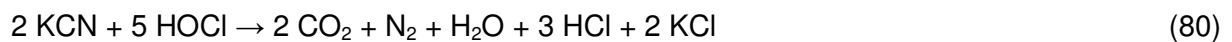
Bei der ersten Methode handelt es sich um eine indirekte Methode, bei der lokal Hypochlorit durch die Elektrolyse eines Cyanid verunreinigten Abwassers, dem Natriumchlorid dazugegeben wurde, entsteht. Diese Methode ist besonders für Abwasser mit einem maximalen Cyanid-Gehalt von 500ppm geeignet. An der Anode und der Kathode treten dabei folgende Reaktionen auf.



Das Chlor reagiert anschließend mit dem Wasser unter der Bildung von Hypochlorid.



Anschließend wird das Cyanid durch das gebildete Hypochlorid abgebaut, wie am Beispiel von KCN dargestellt.

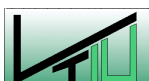


Die zweite Methode ist für starke Cyanid-Lösungen mit mehr als 1000ppm Cyanid geeignet. Hierbei handelt es sich um eine direkte Oxidation an der Anode, bei der Cyanid zu Cyanat aufoxidiert wird. Anschließend wird das Cyanat abhängig vom pH-Wert, weiter in Kohlendioxid und Stickstoff, Ammonium und Karbonat oder Ammonium und Oxalat umgewandelt.

In stark alkalischen Lösungen (pH = 12) wird Kohlendioxid und Stickstoff, gemäß folgender Reaktionen gebildet.



Bei einem neutralen pH-Wert und einer leicht alkalischen Lösung (pH = 7,0 – 11,7) bilden sich aus Dicyan, gemäß folgender Gleichungen, Karbonat und Ammonium.





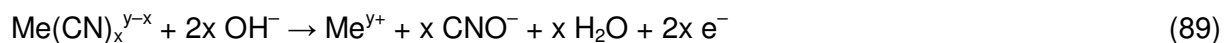
Das Dicyan bildet sich über Radikale aufgrund der anodischen Oxidation. [15 S.257]



In schwach saurer Lösung (pH = 5,2 – 6,8) bilden sich aus Dicyan Oxalat und Ammonium.



Für den Abbau von Komplexen werden zwei verschiedene Mechanismen angenommen. Beim ersten Mechanismus werden die Metall-Cyanid-Komplexe durch direkte Oxidation an der Anode zu Cyanat abgebaut.



Der zweite Abbaumechanismus beinhaltet die Zersetzung der Metall-Cyanid-Komplexe, wodurch freies Cyanid entsteht, das anschließend zum Cyanat aufoxidiert wird.

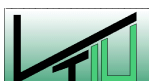


Die Anodische Oxidation bietet den Vorteil, dass alle Cyanid-Bäder unabhängig von ihrer Konzentration behandelt werden können. Sie ist jedoch nicht in der Lage SADs abzubauen. Des Weiteren benötigt dieses Verfahren eine Nachbehandlung durch eine Anzahl an Oxidationsprozessen. [2 S.4]

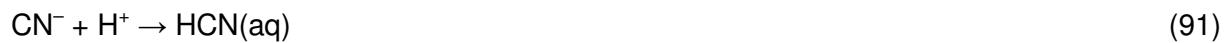
### 3.7 Säuerung/Verflüchtigung [5 S.106 – 107]

Dieser Prozess ist unter dem Namen AVR-Prozess oder unter dem Namen Mills-Crowe-Prozess bekannt und beruht auf der Tatsache, dass sich Cyanid bei niedrigen pH-Werten verflüchtigt.

Cyanid hydrolysiert normalerweise in Wasser, wodurch gelöstes HCN entsteht. Das Gleichgewicht dieser Reaktion befindet sich bei einem pH-Wert von 9,3. Aus diesem Grund



liegt das Cyanid über diesem pH-Wert hauptsächlich als freies Cyanid und unter diesem pH-Wert als gelöstes HCN vor.



Aus diesem Grund bleibt bei einem hohen pH-Wert das Cyanid in Lösung, während es bei einem kleinen verdampft. Je niedriger der pH-Wert ist, desto größer ist die Verdampfungsrate. Ist der pH-Wert geringer als 2 verdampft sogar das Cyanid aus den WADs.



$\text{SCN}^-$  und SADs reagieren auf ähnliche Weise, die Lösung muss jedoch auf einen pH-Wert kleiner 0 angepasst werden, wodurch sie nur mäßig abgebaut wird. Da der Säurebedarf dabei relativ groß ist, werden typische Säuerung-/Verdampfungsprozesse bei einem pH-Wert von 1,5 – 2 durchgeführt.

Die Verdampfungsrate kann auf ähnliche Weise wie bei der Destillation erhöht werden. Verdampfung geschieht auch natürlich durch das Auflösen von Kohlendioxid, wobei Kohlensäure entsteht.

Nach der Säuerung ist das Wasser zwar vom Cyanid befreit, muss jedoch nun wieder neutralisiert werden, wobei man eine Base wie etwa Kalziumhydroxid verwendet. Durch diese Rückneutralisierung werden die Metallionen als Hydroxide ausgefällt.

Wenn man für die Säuerung Schwefelsäure und für die Rückneutralisation Kalziumhydroxid verwendet entsteht Gips, das bei der Rückneutralisation ebenfalls ausgefällt wird.

Schlämme aus Gips und Metallhydroxiden sind schwer zu trennen. Dieses Problem kann jedoch umgangen werden indem man andere Säuren, wie etwa Salpetersäure, für die Säuerung oder andere Basen, wie etwa Natronlauge, für die Rückneutralisation verwendet.

Das Verfahren besitzt nur einen geringen Energiebedarf, benötigt jedoch eine große Menge an Säure. Des Weiteren entsteht bei diesem Verfahren eine große Mengen an Gipsschlamm. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es speziell designte Reaktoren benötigt. [2 S.5]



### 3.8 Abtrennung von Cyanid mittels Membranverfahren [5 S.105 – 106]

Cyanid kann vom Abwasser mittels einer Membran abgetrennt werden. Es gibt dazu zwei verschiedene Verfahren: die Elektrodialyse und die Umkehrosmose.

Bei der Elektrodialyse wird eine Spannung zwischen zwei Elektroden aufgebaut. Zwischen den Elektroden befindet sich eine Membran, die für Cyanid durchlässig ist. Das Abwasser wird in die Kathodenhalbzelle bzw. die negativen Elektrode eingeleitet. Da Cyanid negativ geladen ist, diffundiert es durch die Membran und sammelt sich in der Anodenhalbzelle bzw. der positiven Elektrode.

Bei der Umkehrosmose wird im Gegensatz zur Elektrodialyse eine für Cyanid undurchlässige Membran verwendet. Auf das Abwasser wird Druck ausgeübt wodurch es durch die Membran gedrückt wird. Da es dem Cyanid nicht möglich ist durch die Membran zu wandern, wird es durch dieses Verfahren aufkonzentriert.

Beide Verfahren sind sowohl auf freie als auch auf in Komplexen gebundene Cyanide anwendbar.

Des Weiteren stellen beide Verfahren eine effiziente Behandlungsmethode für die Entfernung von Cyanid dar.

Ein Nachteil der Verfahren liegt darin, dass die beiden Verfahren nur auf einige bestimmte Abwasserarten anwendbar sind. Darüberhinaus ist die Behandlung des Abwassers bei diesem Verfahren mit hohen Kosten verbunden. [2 S.4]

### 3.9 Electrowinning [5 S.106]

Beim Electrowinning ist es möglich WADs und SADs aus dem Abwasser zu entfernen. Bei diesem Verfahren wird dabei eine Spannung zwischen zwei Elektroden aufgebaut, die in das Abwasser eingetaucht werden. Die Cyanide werden dabei gemäß folgender Gleichung abgebaut.



Hierbei werden freie Cyanide freigesetzt, die dadurch leichter zugänglich für andere Entfernungungsverfahren sind.  $\text{SCN}^-$  reagiert bei diesem Verfahren nicht.

Der Reduktionsprozess an der Kathode wird durch einen Oxidationsprozess an der Anode vervollständigt wofür die folgenden zwei Reaktionen in Frage kommen.



Da dieses Verfahren die Reduktion eines Anions an der Kathode beinhaltet, sind Metallausbeute und Stromausbeute gering. Diese Nachteile werden durch die Verwendung von Stahlwolle als Kathode ausgeglichen, da sie eine hohe spezifische Oberfläche besitzt. Weitere Möglichkeiten um diese Nachteile zu kompensieren, beruhen auf der Erhöhung der Temperatur oder der Rührintensität. Letztere führt zu einer Erhöhung des Massentransportes.

Der Electrowinning-Prozess wird hauptsächlich in der Goldindustrie eingesetzt, wo er zur Regeneration von Cyaniden eingesetzt wird. Bei hohen Cyanid-Konzentrationen ist der Prozess gut anwendbar. Bei niedrigen Konzentrationen ist der Prozess nicht mehr so gut anwendbar, da sich an der Kathode bevorzugt Wasserstoff bildet.

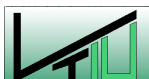


Beim Electrowinning-Prozess handelt es sich um keine gut etablierte Technologie. Der große Nachteil des Verfahrens liegt darin, dass es nicht zur direkten Cyanid-Entfernung angewendet werden kann. [2 S.5]

### 3.10 Hydrolyse/Destillation [5 S.106]

Freies Cyanid hydrolysiert in Wasser wodurch, wie schon im Kapitel 3.7 erwähnt, nach Gleichung 93, gelöstes HCN entsteht.

Dieses gelöste HCN kann anschließend verdampft werden. HCN besitzt einen Dampfdruck von 100kPa bei 26°C und eine Siedetemperatur von 79°C. Die Abtrennung des Cyanides wird daher bei einem höheren Druck und/oder einer höheren Temperatur verbessert. Weitere Verbesserungen können durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit oder der Oberfläche erzielt werden. Das Cyanid wird anschließend gesammelt. Mit dieser Methode ist es nicht möglich  $\text{SCN}^-$ , WADs und SADs zu entfernen.



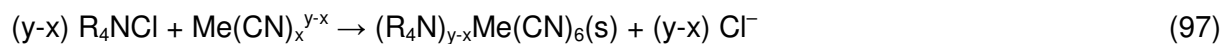
Bei dieser Methode handelt es sich zwar um eine simple Methode Cyanid zu entfernen, es können jedoch nur freie Cyanide entfernt werden. Eine hohe Temperatur, ein hoher Druck und ein hoher Luftbedarf sind für dieses Verfahren von Nöten.

### 3.11 Flotation [5 S.108]

Bei der Flotation handelt es sich um ein Verfahren bei dem SADs durch eine natürliche Fällung aus dem Abwasser entfernt wird. [2 S.5] Man versucht dabei die Flotation schnell durchzuführen um eine Zersetzung und neue Auflösung der Produkte zu verhindern.

Bei der Ionen-Flotation wird in der Regel ein heteroploares Tensid, wie zum Beispiel Tricarylammoniumchlorid verwendet. In der Reaktionsgleichung wird dieser Stoff als  $R_4NCl$  abgekürzt.

Die anionischen SADs reagieren mit dem Tensid unter der Bildung eines organischen Doppelsalzes.



Das entstehende Doppelsalz nukleiert und bildet Kolloide oder größere Partikel. Die Cyanide werden in einer Schaumschicht abgetrennt, die durch das Einbringen von Luftblasen entsteht.

Die Ionen-Flotation funktioniert zwar gut bei SADs, sie funktioniert jedoch nur teilweise auf WADs.

Der Einfluss auf das  $SCN^-$  ist ebenfalls nur gering. [2 S.5]

Als Nachteil ist zu nennen, dass es bei der Flotation zu einer Zersetzung oder neuen Auflösung der Produkte kommen kann. [2 S.5]

## 4. Cyanid-Analysemethoden

Es gibt eine Vielzahl an verschiedenen Methoden mit denen es möglich ist den Cyanid-Gehalt von Abwässern zu bestimmen. [22 S.1088]

Die einzelnen Methoden für die Bestimmung des freien, des gesamten und des in Komplexen gebundenen Cyanid-Gehaltes, die zurzeit angewendet werden, beruhen auf der Abtrennung von gasförmigen HCN einer angesäuerten Probe mittels eines Standarddestillationsverfahrens. Dieses gasförmige HCN wird anschließend in einer alkalischen Lösung aufgenommen, das mittels Spektrophotometrie, Fluorometrie, indirekter Atomabsorptions-Spektroskopie, Polarographie, Potentiometrie oder Chromatographie analysiert wird. [22 S.1088]

Bei der Bestimmung des Cyanid-Gehaltes ist dabei darauf zu achten, dass bei der Bestimmung des freien Cyanide-Gehaltes anders vorgegangen werden muss, als beim gesamten Cyanid-Gehalt. So dürfen zum Beispiel bei der Bestimmung des freien Cyanid-Gehaltes die Metall-Cyanid-Komplexe während der Analyse nicht zerstört werden. Es muss also mit einer zerstörungsfreien Technik gearbeitet werden. [20 S.23]

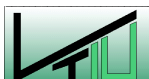
In diesem Kapitel wird nur auf kontinuierliche Analysemethoden eingegangen. Diskontinuierliche Analysemethoden werden nicht behandelt.

### 4.1 Fließinjektionsanalyse

Bei der Fließinjektionsanalyse (FIA) wird eine flüssige Probe in einen kontinuierlichen, nicht segmentierten Trägerstrom injiziert. Der verwendete Trägerstrom muss dabei für die jeweilige Probe geeignet sein. [18 S.15]

Nach der Injektion verteilt sich die Probe in diesem Trägerstrom und bildet eine bestimmte Zone aus. Während die Probe sich im Trägerstrom verteilt, laufen die chemischen Reaktionen mit dem Trägerstrom ab. [19 S.46] Nach der Verteilung wird die Probe mittels Trägerstrom zu einem Detektor transportiert mit dem die Probe analysiert wird. Der Detektor misst dabei kontinuierlich das elektrische Potential, den Absorptionsgrad oder eine andere physikalische Eigenschaft des Trägerstromes, welche sich ständig, aufgrund der sich ändernden Probenzusammensetzung, ändert. [18 S.15]

Das Schema einer solchen FIA ist in der Abbildung 16 dargestellt. [19 S.46] Die FIA wird auch in Zukunft aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer schnellen Einsetzbarkeit für



Routineanalysen und der reduzierten Beteiligung des Menschen bei der Analyse interessant bleiben. [21 S.270]

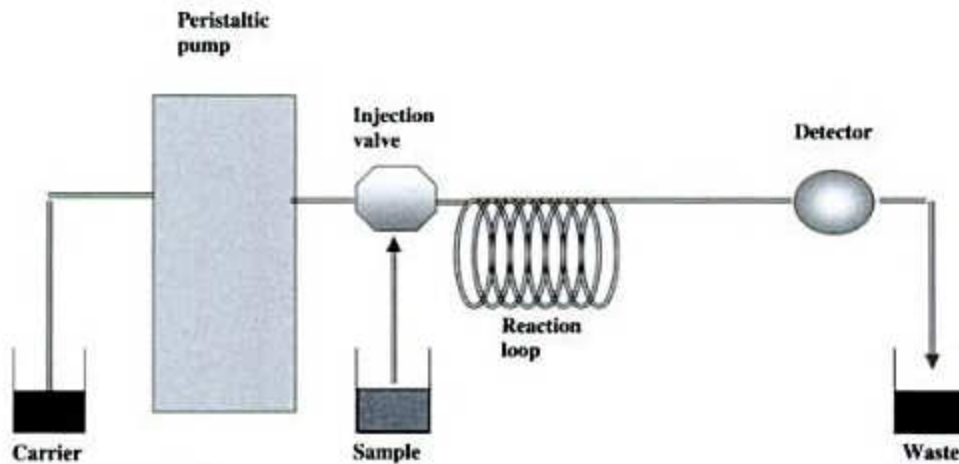


Abbildung 16: FIA-Schema [19 S.46]

Eine Weiterentwicklung der herkömmlichen FIA ist die Gasdiffusions-FIA. Mit diesem Analysegerät ist es möglich auch jene Proben zu analysieren die über flüchtige Bestandteile verfügen. [19 S.50-52]

Bei dieser Analysemethode wird die Probe in einen Geberstrom injiziert. Dieser Geberstrom ist durch eine Membran von einem Aufnahmestrom getrennt. Die flüchtigen Bestandteile der Probe wandern über eine Membran vom Geberstrom in den Aufnahmestrom. Die nicht flüchtigen Bestandteile werden von der Membran nicht durchgelassen und verbleiben dabei im Geberstrom. [27 S.103,104] Im Aufnahmestrom können die flüchtigen Bestandteile noch zusätzlich mit einigen bestimmten Chemikalien reagieren um die Detektion zu erleichtern. Der Aufnahmestrom wird anschließend zum Detektor transportiert, wo die aufgenommenen Stoffe analysiert werden. [19 S.50-52]

Die Verbindung der Gasdiffusion mit der FIA bietet Vorteile wie eine verbesserte Selektivität. Durch die Gasdiffusion ist es nämlich möglich viele Matrixeinflüsse effektiv zu eliminieren. [27 S.104] Zusätzlich ermöglicht die Gasdiffusion-FIA auch eine Vorkonzentrierung der Probe vor der Detektion. [17 S.94]



## 4.2 Potentiometrische Bestimmung mittels Fließinjektionsanalyse [16 S.133 – 139]

Eine Möglichkeit mit denen Cyanide on-line bestimmt werden können, ist die Potentiometrie. Diese Methode beruht auf einer amperometrischen Messung, die in einem Fließsystem eingebaut ist.

Bei der amperometrischen Messung können mehrere verschiedene Elektroden verwendet werden. Es kommen dabei folgende Elektroden in Frage:

- Amorphe Kohlenstoffelektrode mit einem linearen Bereich von 0,26 – 26mg/l
- Goldelektrode mit einem linearen Bereich bis zu 100mg/l
- Silberelektrode mit einem linearen Bereich von 0,5µg/l – 1g/l

Unter diesen Elektroden ist die Silberelektrode aufgrund ihres großen linearen Bereiches besonders gut geeignet. Weiterer Vorteile der Silberelektrode ist ihre hohe Stabilität, ihre hohe Reproduzierbarkeit und ihre geringen Kosten.

Der Nachteil der Potentiometrie liegt darin, dass cyanidspezifische Elektroden bei der Potentiometrie nur eine geringe Empfindlichkeit aufweisen. [17 S.93]

Die amperometrische Messung mit der Silberelektrode beruht auf der Messung eines Stromes, der während der anodischen Polarisation der Elektrode in der Gegenwart von Cyanid produziert wird. Die Stromstärke ist dabei direkt proportional zur Cyanidkonzentration.



Sulfid beeinflusst die Messung der Cyanid-Konzentration mittels der Silberelektrode. [27 S.104] Dieser Einfluss wird bei off-line Messungen in der Regel durch die Zugabe von Bleisalzen vor der Injektion entfernt. Bei der on-line Messung gibt es mehrere Möglichkeiten diesen Einfluss zu beseitigen.

Einige Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Oxidationsmittels im Geberstrom im Membran-Trennteil. Bei einer Gasdiffusion-FIA kann als Oxidationsmittel zum Beispiel eine Lösung aus Permanganat und Dichromat verwendet werden. Dieses Oxidationsmittel führt jedoch durch einen Niederschlag an Manganoxid zur Verstopfung der Membran.

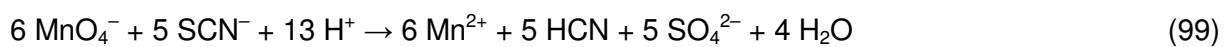


Durch Spülen des Geberstromes mit 0,05 molaren Eisensulfat-Lösung und 0,5 molaren Schwefelsäure lässt sich die Blockade der Membran vermeiden. Das Manganoxid wird durch das Spülen spontan reduziert und ausgewaschen. [27 S.108]

Eine andere Möglichkeit diese Blockade zu verhindern, besteht in der Verwendung von Cer(IV)-Sulfat als Oxidationsmittel anstelle der Permanganat/Dichromat-Lösung.

Die Verwendung eines Oxidationsmittels kann auch zu einem positiven Messfehler führen, besonders dann wenn die Probe über größere Mengen an  $\text{SCN}^-$  enthält, da sich durch die Oxidation Sulfat und HCN bildet. Diese Bildung ist beispielhaft am Fall des Permanganates dargestellt.

[27 S. 108]



Die Abbildung 17 zeigt das Schema einer Messvorrichtung mit der es möglich ist sowohl den freien als auch den gesamten Cyanid-Gehalt zu messen. [20 S.23-24]

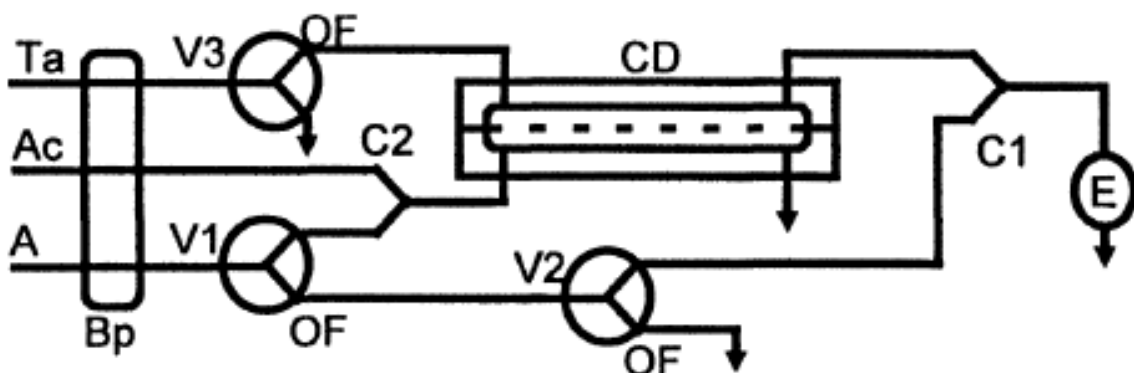


Abbildung 17: FIA für die Bestimmung des freien und gesamten Cyanid-Gehaltes [20 S.24]

Das System besteht aus dem Trägerstrom (Ta), dem Probenstrom (A), dem Säurestrom (Ac), dem Detektor (E), den beiden Probeneintragsstelle (C1) und (C2), der Gasdiffusionskammer (CD) und den drei Drei-Wege-Magnetventilen (V1), (V2) und (V3). Als Detektor wird eine Silberelektrode verwendet. [20 S.24]

Für die Bestimmung des freien Cyanid-Gehaltes werden die beiden Magnetventile V2 und V3 angesteuert, wodurch die Probe an der Eintragsstelle C1 direkt in den Trägerstrom eingetragen wird. Die Ansteuerung des Magnetventiles V3 bewirkt dabei eine Unterbrechung des Trägerstromes und durch die Ansteuerung des Magnetventils V2 wird die Probe in den Trägerstrom eingetragen. Durch die Ansteuerung der beiden Magnetventile bildet die Probe eine Zone aus, die vom Zeitintervall der Ansteuerung der beiden Magnetventile abhängig ist. Anschließend wird der Trägerstrom durch die Silberelektrode analysiert. [20 S.24]

Bei der Bestimmung des gesamten Cyanid-Gehaltes wird nur das Magnetventil V1 angesteuert. Die Probe wird mit Schwefelsäure an der Probeneintragsstelle C2 vermischt, wodurch HCN frei gesetzt wird. Das freigesetzte HCN wandert anschließend über die Membran in den Trägerstrom, der anschließend von der Silberelektrode analysiert wird.

[20 S.24]

Diese Methode kann pro Stunde 60 Proben analysieren, wobei die untere Nachweislinie bei  $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  liegt. Diese Methode weist einen linearen Bereich von  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  auf.

Anstelle von Schwefelsäure kann auch mit UV-Strahlung gearbeitet werden, da UV-Strahlung von mehreren Metall-Cyanid-Komplexen Cyanide freisetzt. [29 S.1255]

Eine andere Möglichkeit den Einfluss von Sulfid auf die Messung zu eliminieren beruht auf der Verwendung der Pervaporation-FIA.

Die Pervaporation ist eine Kombination aus Verdampfung des Analyten oder flüchtiger Bestandteile und Diffusion dieser Stoffe über eine Membran in einen Aufnahmestrom. Die Pervaporation wird für die Messung von flüchtigen oder halb-flüchtigen Analyten verwendet, die in Proben enthalten sind, welche die gasdurchlässige Membran bei der Gasdiffusion-FIA schädigen würden. [18 S.52]

Bei der Pervaporation-FIA wird der Analyt im Aufnahmestrom zuerst zu einem Molekülgas verdampft. Dieses Gas diffundiert anschließend über ein Luftloch zu einer Membran und über diese Membran in den Aufnahmestrom, in dem die Analyse durchgeführt wird. Der Luftkern verhindert dabei den direkten Kontakt der Probe mit der Membran, wodurch eine Schädigung der Membran verhindert wird.

Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau einer Pervaporationskammer.

[18 S.52]

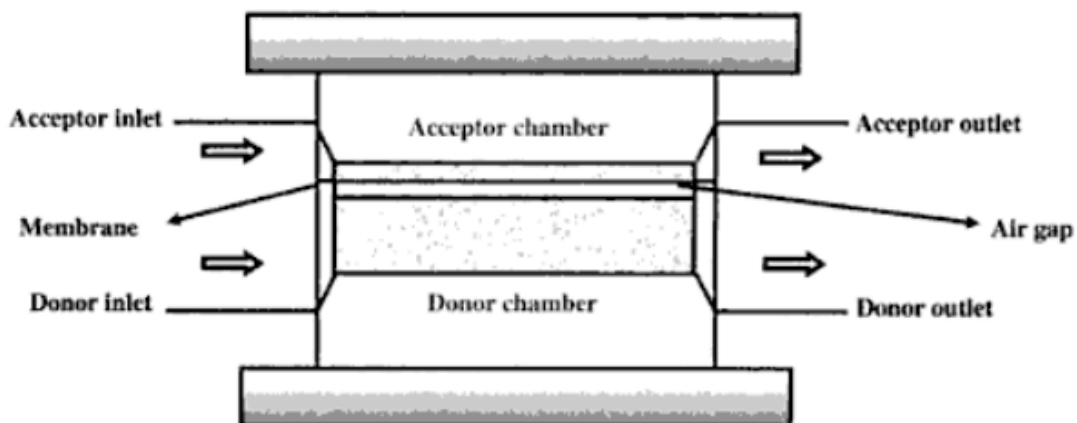


Abbildung 18: Pervaporationseinheit [18 S.52]

Cyanid ist ein geeigneter Analyt für die Pervaporation, da er leicht in flüchtiges HCN umgewandelt werden kann. Aufgrund des Luftkerns zwischen Membran und Trägerstrom können Bleisalze in den Trägerstrom eingebracht werden, die den Einfluss des Sulfids auf die Cyanidmessung beseitigen.

Der Nachteil der Pervaporation im Vergleich zur Gasdiffusion besteht im geringeren Massetransport, der in einer höheren unteren Nachweisgrenze resultiert. Dieser Nachteil kann jedoch durch Erhöhung der Temperatur des Geberstromes oder durch die Verwendung einer besser durchlässigeren Membran kompensiert werden.

Unter optimalen Bedingungen können bei der Verwendung einer Pervaporationseinheit 15 Proben pro Stunde analysiert werden. Diese Methode besitzt eine Linearität von 0,02 – 100mg/l Cyanid und eine untere Nachweisgrenze von 1µg/l Cyanid.

### 4.3 Indirekte Bestimmung mittels einer Fließinjektionsanalyse und Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit Cyanide on-line zu bestimmen besteht in der Verwendung eines Festphasenreaktors, der in einer FIA eingebaut ist, wobei das Cyanid auf indirektem Weg mittels einer Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (FAAS) bestimmt wird. [21 S.270]

Das Schema dieser Analysemethode ist in der Abbildung 19 dargestellt. [24 S.1774]

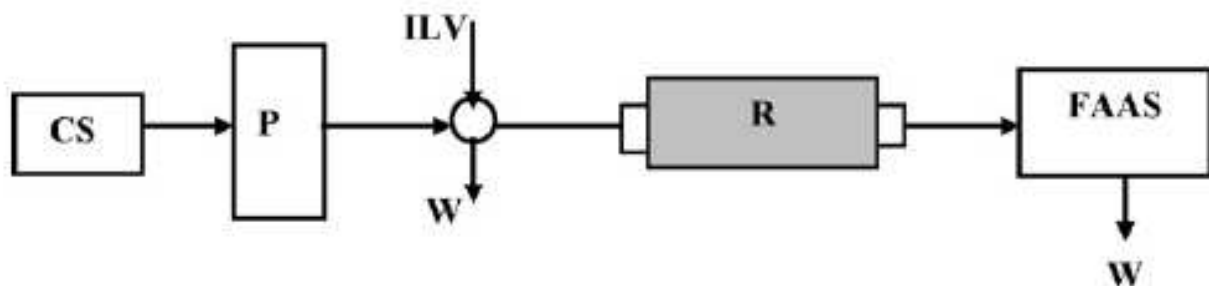


Abbildung 19: FIA mit einem Festphasenreaktor und indirekter FAAS [24 S.1774]

Das System besteht aus dem Trägerstrom (CS), einer Pumpe (P), dem Einspritzventil (ILV), dem Reaktor (R), der FAAS und den Abfallströmen (W) [24 S.1774]

Es gibt mehrere verschiedene Typen an Festbettreaktoren, die für die Analyse von Cyaniden in Frage kommen. So können dabei zum Beispiel Kupfersulfid-, Silberiodid- oder Cadmiumkarbonat-Festbettreaktoren verwendet werden. [21 S.270]

Diese Analysemethode hat sich als eine effiziente Methode für die automatische Probenvorbereitung und Analyse herausgestellt. Darüberhinaus bietet die Verwendung eines Festphasenreaktors, der in einer FIA eingebaut ist, gegenüber homogenen Systemen Vorteile, wie etwa einen geringen Reagenzien-Bedarf. [24 S.1773]

Diese Methode bringt jedoch auch Nachteile mit sich. So werden heterogene Umwandlungsreaktionen durch viele kinetische Faktoren beeinflusst. Zum Beispiel beeinflusst der pH-Wert die Löslichkeit des Cadmiumkarbonates. Des Weiteren führen Seitenreaktionen mit dem Trägerstrom zu einem variablen Hintergrundwert. [22 S.1093]

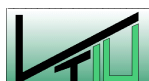
### 4.3.1 Cadmiumkarbonat-Festbettreaktor [21 S.269 – 273]

Unter den verschiedenen Festbettreaktoren zählt der Cadmiumkarbonat-Festbettreaktor zu einem der Besten. Cadmiumkarbonat bietet nämlich den Vorteil, dass es billig, sicher und stabil ist.

Die Analyse unter Verwendung eines Cadmiumkarbonat-Festbettreaktors läuft wie folgt ab: Als erstes wird die Probe in einen Trägerstrom injiziert, indem sie sich anschließend in einem gewissen Bereich verteilt. Die Probe wird danach zum Cadmiumkarbonat-Festbettreaktor transportiert. Im Reaktor reagiert das freie Cyanid mit dem Cadmiumkarbonat, wodurch das Cyanid Cadmium(II)-Ionen freisetzt. Diese freigesetzten Cadmium(II)-Ionen reagieren anschließend mit dem freien Cyanid unter der Bildung eines Cadmium-Cyanid-Komplexes. Durchgeführt wird diese Reaktion bei einem pH-Wert von 10. Anschließend werden mittels eines FAAS die Cyanide auf indirektem Wege bestimmt.

Die Probe wird dazu in eine Flamme eingebracht. Durch thermische Dissoziation werden die Verbindungen in der Flamme atomisiert. Nach dieser Dissoziation befinden sich die Atome in ihrem Grundzustand, wodurch sie in der Lage sind Strahlung mit einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren. Dabei gehen die Atome in einen angeregten Zustand über. Bei der FAAS wird diese Lichtabschwächung der emittierten Strahlung aufgrund der Strahlungsabsorption durch die Atome gemessen. Als Lichtquellen werden Hohlkathodenlampen verwendet. Die Kathode muss dabei aus dem zu bestimmenden Element bestehen. [25 S.428]

Mit der FAAS ist es möglich die Atome quantitativ zu bestimmen. [25 S.428] Bei der Verwendung eines Cadmiumkarbonat-Festbettreaktors wird dabei die durch die freien Cyanide freigesetzte Menge an Cadmium ermittelt. Über die Cadmiummenge kann man auf die Cyanid-Konzentration schließen. Als Lichtquelle wird dazu eine Cadmium-Hohlkathode verwendet.



Dieses Verfahren weist eine Linearität bis 15mg/l Cyanid auf und besitzt eine untere Nachweisgrenze von 0,18mg/l Cyanid. Mit dieser Methode ist es möglich 72 Proben pro Stunde zu analysieren.

Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Messung durch eine Vielzahl an Stoffen beeinflusst wird. Unter diesen Stoffen üben: Chlorid, Iodid, Fluorid,  $\text{SCN}^-$  und Sulfat den größten Einfluss aus.

### 4.3.2 Silberkarbonat-Festbettreaktor [24 S.1773 – 1778]

Eine weitere mögliche Variante für die FAAS besteht in der Verwendung eines Silberkarbonat-Festbettreaktors. Der Analyseablauf verläuft gleich wie bei der Verwendung eines Cadmiumkarbonat-Festbettreaktors, nur dass anstelle von Cadmiumionen, Silberionen freigesetzt werden. Diese bilden einen Silber-Cyanid-Komplex, deren Konzentration anschließend mittels der FAAS bestimmt wird. Auch diese Reaktion wird bei einem pH-Wert von 10 durchgeführt.

Silberkarbonat bietet wie Cadmiumkarbonat den Vorteil, dass es kostengünstig und stabil ist. Diese Analysemethode bietet den Vorteil, dass sie sehr einfach, schnell und empfindlich für die Bestimmung von Cyanid ist.

Die untere Nachweisgrenze liegt bei der Verwendung eines Silberkarbonat-Festbettreaktors bei 0,14mg/l Cyanid und die Methode besitzt eine Linearität bis 12mg/l Cyanid. Mit dem Silberkarbonat-Festbettreaktor ist es möglich bis zu 240 Messungen pro Stunde durchzuführen.

Auch diese Messung wird durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Stoffen beeinflusst, worunter Chlorid, Fluorid, Iodid,  $\text{SCN}^-$  und Sulfat, die wie beim Cadmium-Festbettreaktor den größten Einfluss ausüben.

## 4.4 Spektrophotometrie mittels Fließinjektionsanalyse

Die Spektrophotometrie beruht auf der Messung der Lichtabsorption durch den zu bestimmten Stoff. Abhängig vom molekularen Aufbau des Stoffes absorbiert dieser dabei ganz bestimmte Wellenlängen des Lichtes. Die Lichtabschwächung ist dabei direkt proportional zur Stoffkonzentration. [23 S.2,3]



Für die Bestimmung von Cyanid gibt es viele verschiedene spektrophotometrische Analysemethoden. Diese Analysemethoden lassen sich dabei in drei Kategorien einteilen und zwar in die Gruppe der direkten, der indirekten oder der enzymatischen Reaktionen.

[22 S.1088]

In der ersten Gruppe der direkten Reaktionen, reagiert Cyanid mit einem Stoff unter der Bildung eines färbigen Produktes. So kann zum Beispiel Cyanid zu Cyanchlorid oder Cyanbromid umgewandelt werden, das anschließend mit einer farbbildenden Pyridin/Barbitursäurelösung reagiert. Anstelle der Pyridin Barbitursäurelösung können auch andere Pyridinlösungen, wie etwa eine Pyridin-Pyrazolonlösung verwendet werden.

[22 S.1088]

Die Verwendung von farbbildenden Substanzen, wie etwa Pyridin/Barbitursäure, besitzt jedoch den Nachteil, dass komplizierte Linien für die photometrische Detektion benötigt werden. Darüberhinaus benötigt diese Analysemethode viele Reaktionsschritte. [27 S.104]

Die indirekte Methode beruht auf dem gegenteiligen Effekt. Bei der indirekten Methode reagiert das Cyanid mit einem färbigen Komplex, wodurch es diesen Komplex entfärbt. Als Beispiele können hier Trijodid und Jod/Stärke aufgezählt werden. [22 S.1088]

Die enzymatische spektrophotometrischen Cyanid-Bestimmung ist mit der katalytischen Oxidation von L-tyrosine durch das Tyrosinase-Enzym verbunden. Dabei wird die schwarze Farbe, die durch die Bildung von Melanin entsteht, vom Cyanid-Ion unterdrückt.

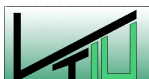
[22 S.1089]

Die meisten dieser enzymatischen Bestimmungsmethoden haben jedoch den Nachteil, dass sie zeitaufwendige Derivatisierungsreaktionen benötigen und die Farbbildung nur langsam verläuft. Weitere Nachteile sind eine hohe Reagenzinstabilität und Kanzerogenität. Darüberhinaus wird die Messung von vielen Ionen beeinflusst. [22 S.1089]

#### 4.4.1 Phenolphthalein-Methode [26 S.545 – 551]

Eine Variante mit der es möglich ist Cyanide on-line zu bestimmen, stellt die Phenolphthalein-Methode dar, die in einer FIA eingebaut ist. Diese Methode besitzt einige Vorteile, wie etwa eine gute Reproduzierbarkeit und eine hohe Sensibilität.

Die Phenolphthalein-Methode basiert auf der Oxidation von Phenolphthalein durch Cyanid in der Gegenwart von Kupfer.



Die Bestimmung der Cyanid-Konzentration beruht dabei auf der Messung der Lichtabschwächung durch die rote Farbe des Phenolphthaleins, die sich in alkalischen Lösungen bildet. Die Farbeintensität ist dabei von der Alkalimenge in der Lösung abhängig. Da sich die Farbe aufgrund der spontanen Umsetzung von überschüssigem Phenolphthalein ändern kann, muss ein Puffer, wie zum Beispiel Karbonat zur Lösung dazugegeben werden. Karbonat bietet den Vorteil, dass die Absorption bei einem pH-Wert von 10,3 am größten ist, wodurch die möglichen Einflüsse einiger Kationen, die als Hydroxide bei höheren pH-Werten ausfallen, verringert werden.

Der Analyseablauf verläuft dabei wie folgt ab: Als erstes wird eine Mischung aus Phenolphthalein und Karbonat-Puffer in jenen Trägerstrom injiziert, in dem sich bereits die Cyanid-Probe befindet. Da eine Lösung aus Phenolphthalein und Karbonat-Puffer nicht stabil ist, wird dieses Gemisch erst kurz vor der Injektion zusammengemischt. Der Trägerstrom wird anschließend durch eine bepackte Kolonne mit Kupfersulfid durch geleitet, wobei das Phenolphthalein oxidiert wird.

Nach dem Verlassen der Kolonne wird die Probe zu einem Spektrometer geleitet, der die Absorption des gebildeten Phenolphthaleins bei 552nm misst.

Das Schema dieser Analyse ist in der Abbildung 20 dargestellt. In der Abbildung steht (Q) für die Fließgeschwindigkeit der einzelnen Ströme in ml/min, (S<sup>1</sup>) für den Injektionspunkt, (M1) und (M2) für die Zusammenflüsse, (P<sup>1</sup>) für die Packungskolonne, (F) für Durchflusszelle und (W) für die Abfallströme.

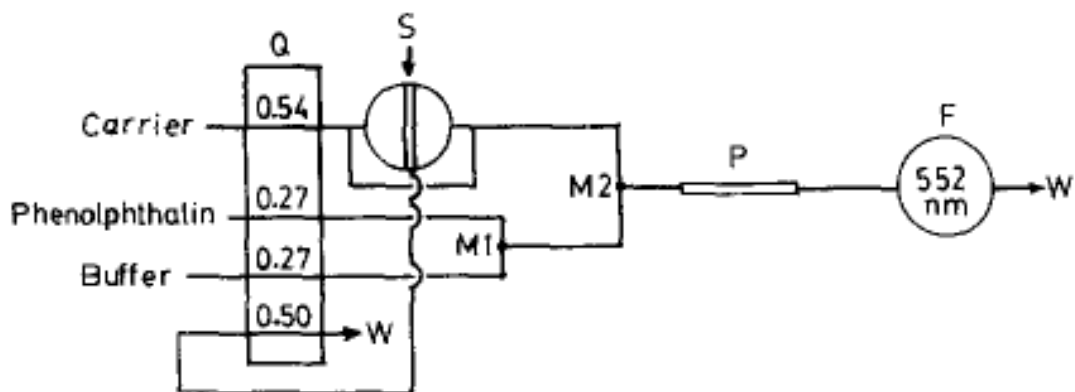


Abbildung 20: Phenolphthalein-Analyseschema

Das Verfahren weist eine Linearität von 0,6 – 4,3mg/l auf und besitzt eine untere Nachweisgrenze von 0,1mg/l bei einem Probenvolumen von 50µg. Mit der Phenolphthalein-Methode ist es möglich 70 Proben pro Stunde zu analysieren.



Untersuchungen haben gezeigt, dass die Cyanid-Bestimmung nach der Phenolphthalein-Methode durch Eisen(III)-Cyanide, Halogenide und Aldehyde beeinflusst wird.

#### 4.4.2 Spektrophotometrische Bestimmung mittels Nickel [27 S.103 – 107]

Eine weitere Möglichkeit Cyanid on-line auf spektrophotometrischer Weise zu bestimmen besteht in der Verwendung von Nickel. Nickel reagiert mit Cyanid in einer ammoniakhaltigen Lösung unter der Bildung von Tetracyanonickelat(II) gemäß folgender Gleichung:



Dieser Komplex wird anschließend bei einer Wellenlänge von 267nm spektrophotometrisch bestimmt. Ebenfalls wie Phenolphthalein kann diese Cyanid-Analysemethode in einer FIA adaptiert werden, wodurch es möglich ist Cyanide on-line zu bestimmen.

Diese Methode leidet jedoch unter dem Einfluss von Sulfid. Durch die Verwendung einer Gasdiffusion-FIA lässt sich dieser Einfluss jedoch eliminieren. Die Möglichkeiten der Eliminierung des Sulfid-Einflusses wurden bereits im Kapitel 4.2 der Potentiometrie ausführlich behandelt.

Abbildung 21 stellt das Prinzip der Messung graphisch dar. In der Abbildung steht (L1) für den Probenkreislauf, (L2) und (L3) für die Spiralrohre, (GDC) für die Gasdiffusionseinheit und (PhC) für die photometrische Durchflusszelle.

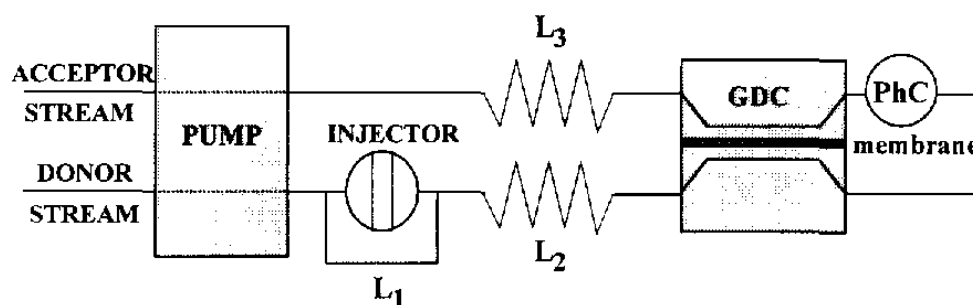


Abbildung 21: Schema der spektrophotometrische Cyanid-Bestimmung mittels Nickel

Die Messung von Cyanid mittels Nickel besitzt einen linearen Bereich bis 100mg/l Cyanid und eine untere Nachweisgrenze von 0,1mg/l. Mit dieser Methode können 60 Proben pro Stunde analysiert werden.

### 4.4.3 Aquacyanocobester [1088 – 1095]

Mittels Aquacyanocobester (ACCbs) ist es ebenfalls möglich Cyanide zu bestimmen. Dabei reagiert Cyanid mit ACCbs unter der Bildung von Dicyanocobester (DCCbs) gemäß folgender Gleichung:



Bei der Reaktion bildet sich aus der orangen Farbe des ACCbs augenblicklich eine intensive violette Farbe, hervorgerufen durch das entstehende DCCbs. Durchgeführt wird diese Reaktion bei einem pH-Wert von 9,5.

Bei der Messung können mehrere Absorptionsbänder verwendet werden. Die Absorptionsbänder 353nm, 368nm und 580nm weisen bei der Messung eine intensive Abweichung aufgrund des Cyanides auf. Die Absorption ist dabei proportional zur Cyanidkonzentration. Unter diesen Absorptionsbändern ist das Absorptionsband mit 368nm am sensibelsten.

Diese Methode weist eine Beeinflussung durch Sulfit auf. Das Verfahren besitzt eine Linearität von 0,4 – 5,2mg/l Cyanid und eine untere Nachweisgrenze von 0,25mg/l Cyanid. Pro Stunde können 30 Proben analysiert werden.

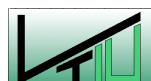
## 4.5 Cyanid-Bestimmung mittels Chromatographie

Eine weitere Möglichkeit Cyanide zu bestimmen besteht in der Verwendung der Chromatographie. [30 S.105]

Es gibt dabei mehrere verschiedene Arten an Chromatographien, die für die Bestimmung in Frage kommen. Generell ist zu sagen, dass die Flüssigkeits-Chromatographie der Gas-Chromatographie vorzuziehen ist, da eine Analyse mit der Gas-Chromatographie viel Zeit benötigt. [30 S.105]

Die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) bietet den Vorteil, dass die einzelnen Komponenten der Probe von einander getrennt werden können. Da eine HPLC mit mehreren Detektoren ausgestattet werden kann, bietet die HPLC zusätzlich die Möglichkeit viele verschiedene Stoffe analysieren zu können. Heutzutage ist es möglich alle Schritte der Analyse zu automatisieren, wodurch es möglich ist on-line Messungen mittels der HPLC durchzuführen. [31 S.79]

Die Analyse mittels HPLC besteht aus 3 Schritten: Der Probenvorbereitung, der Trennung und der Detektion. In der Probenvorbereitung wird die Probe, wenn nötig, derivatisiert, damit



die Spezies die man untersuchen möchte, durch die HPLC abgetrennt werden kann. Die eigentliche Detektion erfolgt auf spektrophotometrischer oder auf elektrochemischer Weise. [30 S.80]

Das Schema einer solchen Chromatographie ist in der Abbildung 22 dargestellt.

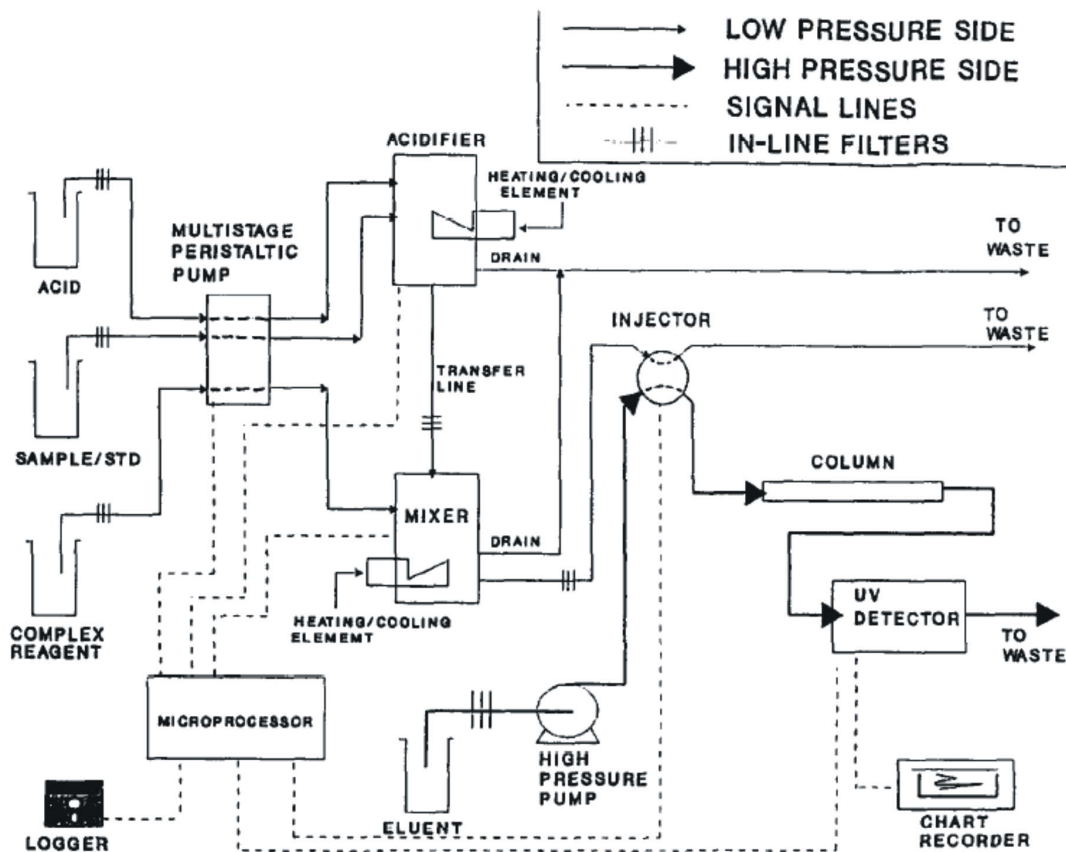


Abbildung 22: Schema einer on-line Messung mittel Chromatographie

Bei der Bestimmung von Cyaniden mittels einer Flüssigkeits-Chromatographie hat sich jene mit einer Gleichstrom-Amperometrie als eine gute Variante herausgestellt. Diese Methode bietet die Vorteile einer leichten Handhabung und einer exzellenten Sensibilität. Für die Detektion hat sich die gepulste Amperometrie als geeignet herausgestellt. Die Elektrode wird dabei nach einer mehrfachen Messung gereinigt und konditioniert, wodurch sich das Fouling der Elektrode verringern lässt. Das Prinzip der amperometrischen Messung wurde bereits im Kapitel 4.2 der Potentiometrie ausführlich behandelt. [30 S.105,106]

Die Langzeitstabilität und die außerordentliche Reproduzierbarkeit der gepulsten Amperometrie führten dazu, dass diese Detektion zu einer der am meisten verbreiteten Methoden für die Flüssigkeits-Chromatographie geworden ist. [30 S.106]

Die Chromatographie für die Trennung der Cyanid-Ionen von anderen Ionen, besitzt im Vergleich zu anderen Analysemethoden jedoch einige Nachteile, wie etwa eine geringe Probendichte. Dazu müssen bei der Chromatographie komplizierte Fließinjektionssysteme verwendet werden. Darüberhinaus stellt die Chromatographie eine teure Analyseverfahren dar. Aus diesem Grund wird nicht näher auf die Chromatographie eingegangen.

[24 S.1773]

## 5. Bewertung der Cyanid-Entfernungsverfahren

Die einzelnen Verfahren werden bezüglich folgender Faktoren verglichen: Entfernbarkeit freier Cyanide, WADs, SADs bzw.  $\text{SCN}^-$ , Produkte und deren Entsorgung, Gefährlichkeit der Einsatzstoffe und Kosten.

Da einige dieser Vergleichskriterien wichtiger sind als andere, müssen Wertungsfaktoren eingeführt werden, um eine objektive Bewertung der Verfahren zu ermöglichen.

Dazu werden die einzelnen Kriterien, mit denen die Verfahren bewertet werden, untereinander verglichen. Dieser Vergleich erfolgt in Tabelle 1. Jedes Kriterium erhält dazu eine Nummer. Es werden immer jeweils zwei Kriterien gegenübergestellt und überprüft, welches Kriterium von den beiden wichtiger ist. In der Tabelle wird die Nummer des Kriteriums eingetragen, die die größere Gewichtung besitzt.

Durch eine anschließende statistische Auswertung werden die einzelnen Wertungsfaktoren bestimmt. Dazu wird ermittelt, wie oft ein Kriterium wichtiger ist als ein anderes. Auch der Vergleich eines Kriteriums mit sich selbst wird dabei mitgezählt, damit auch für das unwichtigste Kriterium ein Wertungsfaktor bestimmbar ist. Anschließend wird diese Zahl durch die gesamte Anzahl der Vergleiche dividiert. Auch bei der Gesamtsumme werden die Vergleiche der Kriterien mit sich selbst mitgezählt.

Die Bestimmung der Wertungsfaktoren wird beispielhaft am Kriterium: Entfernung freier Cyanide, dargestellt.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass das Kriterium Entfernung freier Cyanide 6x wichtiger ist als ein anderes. Dazu wird noch der Vergleich mit sich selbst mitgezählt, womit man schlussendlich auf die Anzahl 7 kommt.

Insgesamt wurden 21 Vergleiche durchgeführt. Aufgrund der Vergleiche der Kriterien mit sich selbst erhält man eine Gesamtzahl an Vergleichen von 28. Dividiert man die Aufzählungen durch die Gesamtzahl der Vergleiche erhält man den Wertungsfaktor.

Wertungsfaktor: Entfernung freie Cyanide =  $7/28 = 0,33$  [102]

Die anderen Wertungsfaktoren werden analog dazu bestimmt. Alle auf diese Weise bestimmten Wertungsfaktoren werden in die Bewertungsmatrix übertragen.



Tabelle 1: Bestimmung der Wertigkeitsfaktoren

	1 Entfernung freie Cyanide	2 Entfernung WADs	3 Entfernung SCN <sup>-</sup>	4 Entfernung SADs	5 Gefährlichkeit Einsatzstoffe	6 Produkte / Entsorgung	7 Kosten
1. Entfernung freie Cyanide	-						
2. Entfernung WADs	1	-					
3. Entfernung SCN <sup>-</sup>	1	3	-				
4. Entfernung SADs	1	2	3	-			
5. Gefährlichkeit Einsatzstoffe	1	2	3	5	-		
6. Produkte / Entsorgung	1	2	3	6	6	-	
7. Kosten	1	2	3	4	5	6	-



Die einzelnen Vergleichskriterien werden mittels eines Punktesystems bewertet. Es sind pro Kriterium maximal 2 Punkte möglich. Die ungleich besseren Verfahren erhalten 2 Punkte, jene mit einem mittelmäßigen Erfolg 1 Punkt und jene mit einem geringen Erfolg 0 Punkte. Im weiteren Folge wird kurz auf die einzelnen Vergleichskriterien eingegangen.

Die Kriterien, die die Entfernbarkeit der einzelnen Cyanid-Arten beurteilen, beschreiben zugleich wie gut ein Verfahren die jeweilige Cyanid-Art aus dem Gichtgaswaschwasser entfernen kann. Daher erhalten Verfahren, die eine gute Abbauleistung besitzen eine Bewertung von 2 Punkten. Verfahren, die nur eine geringe Abbauleistung besitzen, erhalten 1 Punkt und Prozesse die den jeweils betrachteten Stoff nicht abbauen können, erhalten keinen Punkt.

Das Kriterium: Gefährlichkeit der Einsatzstoffe, bewertet ein Verfahren bezüglich der Gefahren, die von den Einsatzstoffen ausgehen können. Ein Verfahren, das ohne giftige oder brennbare Stoffe arbeitet, erhält bei der Bewertung 2 Punkte. Weisen die Prozesse Kriterien wie: Geringe Giftigkeit der Einsatzstoffe, Verwendung großer Mengen an Säuren oder Laugen, die eine große pH-Wertverschiebung verursachen können oder brandfördernde Stoffe, so erhält das Verfahren 1 Punkt. 0 Punkte erhalten jene Prozesse, die mit giftigen, umweltgefährdeten oder brennbaren Stoffen arbeiten.

Das Vergleichskriterium: Produkte und Entsorgung, beurteilt die Verfahren hinsichtlich jener Produkte, die bei den einzelnen Verfahren entstehen. Weisen die Verfahren Produkte auf, die keine oder nur eine sehr geringe Giftigkeit aufweisen und entstehen bei diesem Verfahren nur sehr geringe Mengen an zu deponierende Material, so erhält das Verfahren 2 Punkte. Entstehen bei einem Verfahren Stoffe, die eine geringe Giftigkeit aufweisen oder eine größere Menge an zu entsorgendem Material, so erhält das Verfahren 1 Punkt. 0 Punkte erhalten Verfahren wenn giftige Stoffe oder sehr große Mengen an zu entsorgendem Material entstehen.

Beim letzteren Vergleichskriterium: Kosten, erhalten vergleichsweise kostengünstigere Verfahren 2 Punkte. Prozesse mit mittelmäßigen Kostenaufwand erhalten 1 Punkt und vergleichsweise teure Verfahren 0 Punkte.

Die auf diese Weise ermittelten Punkte werden in Tabelle 2 eingetragen. In die erste Spalte der Tabelle werden die jeweiligen Bewertungspunkte eingetragen. Diese Punkte werden anschließend mit den jeweiligen Wertungsfaktor multipliziert und das Ergebnis wird in die zweite Spalte eingetragen. Durch Addition, der auf diese Weise ermittelten Punkte, erhält man eine Gesamtpunktzahl. Prozesse mit den höchsten Punktzahlen, erweisen sich dabei als gute Entferungsverfahren für Cyanid.

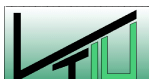


Tabelle 2: Bewertungsmatrix

Faktor	Kriterium	Zugabe von Eisen		Alkalische Chlorination		Ozonisation		Degussa-Prozess		INCO-Prozess		Carosche Säure	
0,25	Entfernung freie Cyanide	2	0,50	2	0,50	2	0,50	2	0,50	2	0,50	2	0,50
0,18	Entfernung WADs	2	0,36	2	0,36	2	0,36	2	0,36	2	0,36	2	0,36
0,21	Entfernung SCN <sup>-</sup>	1	0,21	2	0,42	2	0,42	1	0,21	2	0,42	2	0,42
0,07	Entfernung SADs	2	0,14	0	0	0	0	2	0,14	2	0,14	2	0,14
0,11	Gefährlichkeit Einsatzstoffe	1	0,11	0	0	0	0	1	0,11	0	0	1	0,11
0,14	Produkte / Entsorgung	0	0,00	0	0	2	0,28	2	0,28	1	0,14	1	0,14
0,04	Kosten	1	0,04	0	0	0	0	1	0,04	1	0,04	1	0,04
1	Gesamt	9	1,36	6	1,28	8	1,56	11	1,64	10	1,6	11	1,71
	Gesamtbeurteilung	8		11		5		3		4		2	



Faktor	Kriterium	Photolyse		Biologische Behandlung		Absorption		Anodische Oxidation		Säuerung / Verflüchtigung		Abtrennung mittels Membran	
0,25	Entfernung freie Cyanide	2	0,50	2	0,50	1	0,25	2	0,50	2	0,50	2	0,50
0,18	Entfernung WADs	2	0,36	2	0,36	2	0,36	2	0,36	2	0,36	2	0,36
0,21	Entfernung SCN <sup>-</sup>	2	0,42	2	0,42	1	0,21	2	0,42	1	0,21	2	0,42
0,07	Entfernung SADs	2	0,14	2	0,14	2	0,14	0	0	1	0,07	2	0,14
0,11	Gefährlichkeit Einsatzstoffe	0	0	2	0,22	2	0,22	0	0	1	0,11	2	0,22
0,14	Produkte / Entsorgung	1	0,14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,04	Kosten	0	0	2	0,08	0	0	1	0,04	1	0,04	0	0
1	Gesamt	9	1,56	12	1,72	8	1,18	7	1,32	8	1,29	10	1,64
	Gesamtbeurteilung	5		1		11		9		10		3	



Faktor	Kriterium	Electrowinning		Hydrolyse / Destillation		Flotation							
0,25	Entfernung freie Cyanide	0	0	2	0,50	2	0,50						
0,18	Entfernung WADs	2	0,36	0	0	2	0,36						
0,21	Entfernung SCN <sup>-</sup>	0	0	0	0	1	0,21						
0,07	Entfernung SADs	2	0,14	0	0	1	0,07						
0,11	Gefährlichkeit Einsatzstoffe	2	0,22	2	0,22	2	0,22						
0,14	Produkte / Entsorgung	0	0	0	0	0	0						
0,04	Kosten	1	0,04	1	0,04	1	0,04						
1	Gesamt	7	0,76	5	0,76	9	1,4						
	Gesamtbeurteilung	12		12		7							



Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die biologische Behandlung, ein sehr gutes Verfahren zur Cyanid-Entfernung darstellt. Der große Nachteil des Prozesses liegt jedoch darin, wie im Kapitel 3.4 beschreiben, dass es nicht auf alle Abwässer anwendbar ist.

In diesem Falle kann Cyanid anhand von: Carosche Säure, Membran-Verfahren, Degussa-Prozess oder INCO-Prozess, entfernt werden. Alle diese Verfahren sind in etwa gleich effektiv bei der Entfernung von Cyaniden. Das Membran-Verfahren besitzt den gleichen Nachteil wie die biologische Behandlung, sie ist nämlich nicht auf alle Abwässer anwendbar, wie im Kapitel 3.8 beschrieben.

## 6. Ergebnisse / Diskussionen

Cyanide sind sehr starke und schnell wirkende Gifte, die bei vielen industriellen Prozessen, die unter anderem auch beim Hochofenprozess anfallen.

Die Cyanid-Entstehung hängt dabei von den thermodynamischen Bedingungen, die im Hochofen vorherrschen, ab. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Menge der entstehenden Cyanide von den folgenden Faktoren abhängt: Temperatur, C/O-Verhältnis und Menge an Wasserstoff und Alkalimetallen, die in den Hochofen eingebracht werden. Cyanide entstehen ab einer Temperatur von 1000°C und einem C/O-Verhältnis von größer 1. Durch die Gichtgaswäsche gelangen diese Cyanide anschließend ins Waschwasser.

Im Waschwasser werden die Cyanide in freie Cyanide und in Metall-Cyanid-Komplexe eingeteilt, wobei die freien Cyanide eine größere Toxizität aufweisen. Die Metall-Cyanid-Komplexe werden des Weiteren in zwei Gruppen eingeteilt: In die Gruppe der WADs und der Gruppe der SADs.

Die Cyanide müssen aufgrund ihrer hohen Toxizität aus dem Gichtgaswaschwasser entfernt werden. Hierfür gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren.

Die Prozesse lassen sich dabei in zwei große Gruppen einteilen: In die Gruppe der Zerstörungsprozesse und der Gruppe der Trennprozesse. Bei den Zerstörungsprozessen werden die Cyanide in nicht toxische oder zumindest in weniger toxische Verbindungen umgewandelt, während sie bei den Trennprozessen abgetrennt und angereichert werden.

Jedes dieser Verfahren hat seine Vor- aber auch seine Nachteile. In Tabelle 3, sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren zusammengefasst dargestellt.

Die einzelnen Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit einer Beurteilung unterzogen, wobei die Verfahren bezüglich folgender Kriterien beurteilt wurden: Der Entfernbarkeit freier Cyanide, WADs, SADs und  $\text{SCN}^-$ , die bei den Prozessen entstehenden Produkte und deren Entsorgung, Gefährlichkeit der Einsatzstoffe und den Kosten.

Aufgrund der Beurteilung wurde festgestellt, dass die biologische Behandlung die beste Technik zur Cyanid-Entfernung darstellt. Hierbei werden die Cyanide mittels Mikroorganismen abgebaut. Das Verfahren ist dabei nicht nur in der Lage freie Cyanide, WADs, SADs und  $\text{SCN}^-$  zu entfernen, sondern stellt auch einen umweltfreundlichen Prozess dar, da keine toxischen Nebenprodukte entstehen und auf eine zusätzliche Entsorgung verzichtet werden kann. Des Weiteren stellt dieses Verfahren einen kostengünstigen Prozess dar.

Der Nachteil des Verfahrens liegt jedoch darin, dass es sich um kein gut etabliertes handelt. Des Weiteren ist die biologische Behandlung nicht auf alle Abwässer anwendbar. Da viele Mikroorganismen auf die Cyanid-Konzentration sensibel reagieren, können Abwässer mit einer zu hohen Cyanid-Konzentration mit der biologischen Behandlung nicht mehr abgebaut werden.

Falls die biologische Behandlung nicht anwendbar ist, kann das Cyanid mittels Membran-Verfahren, Degussa-Prozess, INCO-Prozess oder Carosche Säure entfernt werden. Die Bewertung ergab, dass all diese Verfahren gleich gut anwendbar sind.

Beim Membran-Verfahren wird das Cyanid mittels einer Membran vom Gichtgaswaschwasser entfernt. Dafür können zwei verschiedene Verfahren verwendet werden: Elektrodialysis oder Umkehrosmose. Der Unterschied der Verfahren besteht darin, dass bei der Elektrodialysis eine Membran verwendet wird die für Cyanid durchlässig ist, während man bei der Umkehrosmose eine Membran verwendet, die für Cyanid undurchlässig ist.

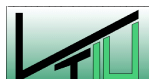
Beim Degussa-Prozess wird das Cyanid mittels Wasserstoff in Gegenwart eines Kupferkatalysators aufoxidiert. Das gleiche passiert beim INCO-Prozess, nur dass man an Stelle von Wasserstoffperoxid Schwefeldioxid und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Bei der Caroschen Säure wird das Cyanid mittels der Perschwefelsäure aufoxidiert.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Cyanid-Messung. Diese basiert auf einem Standarddestillationsverfahren bei der gasförmiges HCN aus einer angesäuerten Probe abgetrennt wird. Das HCN wird anschließend mittels Spektrophotometrie, Fluorometrie, indirekter Atomabsorptions-Spektrometrie, Polarographie, Potentiometrie oder Chromatographie bestimmt.

Bei der Bestimmung des freien Cyanid-Gehaltes müssen dabei andere Verfahren, als bei der Bestimmung des kompletten Cyanid-Gehaltes verwendet werden. Bei der Bestimmung des freien Cyanid-Gehaltes muss darauf geachtet werden, dass die Metall-Cyanid-Komplexe nicht zerstört werden.

Für die on-line Messung von Cyaniden gibt es mehrere Methoden. So ist es möglich Cyanide mittels Potentiometrie, indirekter FAAS oder mittels Spektrophotometrie, die in einer FIA adaptiert ist zu detektieren.

Aufgrund ihres großen linearen Bereiches ist die Silberelektrode bei der Potentiometrie besonders gut geeignet. Dieses Prinzip basiert auf der Messung eines Stromes, der aufgrund der anodische Polarisation der Silberelektrode in der Gegenwart von Cyanid entsteht.



Die Silberelektrode besitzt jedoch den Nachteil, dass die Messung durch Sulfid beeinflusst wird. Dieser Einfluss lässt sich mittels Oxidationsmittel bei der Gasdiffusions-FIA minimieren. Die Verwendung eines Oxidationsmittels, kann jedoch zu einem positiven Fehler führen, wenn die Probe größere Mengen an  $\text{SCN}^-$  enthält.

Eine weitere Möglichkeit diesen Einfluss zu verringern besteht in der Verwendung einer Pervaporation-FIA.

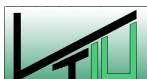
Bei der indirekten Bestimmung der Cyanide mittels FAAS wird die cyanidhaltige Probe durch einen Festbettreaktor aus Kupfersulfid, Silberiodid, Cadmiumkarbonat oder Silberkarbonat durchgeleitet. Das Cyanid löst das Metall aus dem Reaktor heraus und bildet mit diesem einen Komplex.

Die Metalle werden anschließend mit der FAAS bestimmt. Über die Metall-Konzentration kann man auf die Cyanid-Konzentration rückschließen. Festbettreaktoren aus Cadmium- und Silberkarbonat bieten dabei die Vorteile, dass sie kostengünstig und stabil sind. Der Nachteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass diese durch viele Substanzen beeinflusst wird.

Mittels der Spektrophotometrie lassen sich ebenfalls Cyanide on-line bestimmen. Die Spektrophotometrie beruht dabei auf der Überführung des Cyanids in einem färbigen Komplex, der anschließend durch sein Absorptionsvermögen bestimmt wird.

Eine spektrophotometrische Methode um Cyanid on-line zu messen beruht auf der Phenolphthalein-Methode. Diese Methode basiert auf der Oxidation von Phenolphthalein durch Cyanid in der Gegenwart von Kupfer. Die Cyanid-Konzentration wird durch die Messung der Lichtabschwächung aufgrund der roten Farbe des Phenolphthaleins, welche sich in alkalischen Lösungen bildet, bestimmt. Die Farbtintensität ist dabei von der Alkalimenge in der Lösung abhängig. Da sich die Farbe aufgrund der spontanen Umsetzung von überschüssigen Phenolphthalein ändern kann, muss ein Puffer zur Lösung dazugegeben werden, wie zum Beispiel Karbonat. Die Phenolphthalin-Methode wird für die on-line Messung in eine FIA adaptiert.

Eine weitere Möglichkeit Cyanid auf spektrophotometrischer Weise zu bestimmen, besteht in der Verwendung von Nickel. Dieses reagiert mit Cyanid unter der Bildung von Tetracyanonickelat(II) in einer ammoniakhaltigen Lösung. Dieser Komplex wird anschließend bei einer Wellenlänge von 267nm spektrophotometrisch bestimmt. Ebenfalls wie Phenolphthalein wird diese Cyanid-Analysemethode in einer FIA adaptiert. Diese Methode leidet jedoch unter dem Einfluss von Sulfid. Gleich wie bei der Silberelektrode lässt sich dieser Einfluss durch die Verwendung einer Gasdiffusions-FIA eliminieren.



Eine weitere Möglichkeit Cyanid on-line zu messen, besteht in der Verwendung einer Chromatographie.

Die Chromatographie besitzt jedoch nur eine geringe Probendichte, kann dafür aber viele Stoffe analysieren. Darüberhinaus ist die Chromatographie eine vergleichsweise teure Analyseverfahren. Aus diesen Gründen ist eine Chromatographie nur dann geeignet, wenn viele verschiedene Stoffe untersucht werden sollen.

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der Cyanid-Entfernungsverfahren

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Zugabe von Eisen	- Zusätzliche Ausscheidung von Zink	- Geringer Einfluss auf $\text{SCN}^-$ ; - Schlamm muss sachgemäß entsorgt werden; - Aufrechterhaltung des passenden pH-Wertes schwierig
Alkalische Chlorierung	- Gut etablierte Technologie	- Hohe Chlorid- und Hypochlorid-Konzentration des Abwassers; - Nicht anwendbar auf SADs; - Hohe Chemikalienkosten; - Viele der kostengünstiger Hypochlorid-Quellen benötigen eine spezielle Handhabung; - Reagiert vorzugsweise mit $\text{SCN}^-$ ; - Chlor kann mit organischen Substanzen unter der Bildung chlorierter organischer Stoffe reagieren; - Entstehung toxischer Zwischenprodukte bei schlechter Prozesskontrolle
Degussa-Prozess	- Keine unerwünschter Nebenprodukte; - Keine zusätzliche Aufsalzung des Abwassers; - Überschüssiges Wasserstoffperoxid zerfällt in nicht toxische Produkte; - Wasserstoffperoxid ist billig, einfach zu handhaben und zu lagern	- Fällungsprodukt der SADs muss sachgemäß entsorgt werden; - Exakte Messung der Chemikaliendosis notwendig



Verfahren	Vorteile	Nachteile
Ozonisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Keine Entstehung unerwünschten Nebenprodukte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nicht effektiv bei der Entfernung von SADs;</li> <li>- Hohe Kosten bei der Ozonherstellung</li> </ul>
INCO-Prozess	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anwendbar über einen weiten pH-Wertbereich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bei hoher Cyanidkonzentrationen können die Kosten für Energie und Chemikalien sehr hoch werden;</li> <li>- Das Fällungsprodukt der Eisencyanide muss einer sachgemäßen Entsorgung zugeführt werden;</li> <li>- Verfahren führt zu einer hohen Sulfat-Konzentration;</li> <li>- Eine zusätzliche Behandlung des Abwassers kann erforderlich sein</li> </ul>
Carosche Säure	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anwendbar, wo der INCO-Prozess nicht mehr durchführbar ist</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carosche Säure zersetzt sich leicht in Schwefelsäure und Sauerstoff</li> </ul>
Photolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effektiver Prozess mit dem alle Cyanide komplett entfernt werden können;</li> <li>- Keine Entstehung unerwünschter Nebenprodukte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hoher Energiebedarf;</li> <li>- Schwierige Handhabung;</li> <li>- Teuer</li> </ul>
Biologische Behandlung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Natürliche Herangehensweise;</li> <li>- Relativ kostengünstig;</li> <li>- Keine Entstehung zusätzlicher Abfallströme;</li> <li>- Verfahren benötigt kein Equipment für die Handhabung von Chemikalien und keine teuren Kontrolleinrichtungen;</li> <li>- Keine Entstehung toxischer Nebenprodukte;</li> <li>- Möglichkeit der Biogaserzeugung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Keine gut etablierte Technologie;</li> <li>- Kann nicht bei hohen Cyanidkonzentrationen angewendet werden</li> </ul>

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Adsorption	- Effektive Methode	- Teuer; - Aktivkohle muss gut vorbehandelt sein; - Geeignetes Harz zu finden ist schwierig; - In einigen Fällen ist eine Vorbehandlung notwendig
Anodische Oxidation	- Möglichkeit der Behandlung aller Cyanid-Bäder unabhängig ihrer Konzentration	- Benötigt Nachbehandlung durch eine Anzahl an Oxidationsverfahren
Säuerung/Verflüchtigung	- Möglichkeit der Gips-Erzeugung; - Geringer Energiebedarf	- Gips und Metallhydroxide sind nur schwer zu trennen; - Großer Säurebedarf; - Benötigt speziell designte Reaktoren
Abtrennung mittels Membran	- Effektiv	- Teuer; - Nur auf einige bestimmte Abwasserarten anwendbar
Electrowinning	- Gut einsetzbar für hohe Konzentrationen	- Keine gut etablierte Technologie; - Kann nicht zur direkten Entfernung von Cyanid verwendet werden; - $\text{SCN}^-$ reagiert nicht; - Freisetzung freier Cyanide; - Nicht anwendbar bei niedrigen Konzentrationen
Hydrolyse/Distillation	- Einfache Methode	- Benötigt hohen Druck und hohe Temperatur; - Hoher Luftbedarf; - Nicht anwendbar auf $\text{SCN}^-$ , WADs und SADs
Flotation	- Abtrennung der SADs durch natürliche Fällung	- Mögliche Zersetzung und neue Auflösung der Produkte



Tabelle 4: Vergleich der unterschiedlichen Cyanid-Messungen

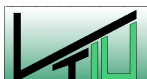
Methode	Linearer Bereich [mg/l]	Untere Nachweisgrenze [mg/l]	Einflüsse	Probenhäufigkeit [h <sup>-1</sup> ]
Gasdiffusions-FIA und Silberelektrode	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$	$8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$	Sulfid	60
FIA und Pervaporation und Silberelektrode	0,02 - 100	0,001	Sulfid	15
FIA mit Cadmium-Festbettreaktor und FAAS	Bis zu 15	0,18	Chlorid, Fluorid, Iodid <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Sulfat	72
FIA mit Silberkarbonat-Festbettreaktor und FAAS	Bis zu 12	0,14	Chlorid, Fluorid, Iodid <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Sulfat	240
FIA mit Phenolphthalein-Methode	0,6-4,3	0,1	Eisen(III)-Cyanide, Halogenide, Aldehyde	70
FIA mit Spektrophotometrie mittels Nickel	Bis zu 100	0,1	Sulfid	60
FIA mit Spektrophotometrie mittels Aquacyanocobester	0,4 – 5,2	0,25	Sulfit	30

## 7. Verzeichnisse

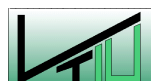
### 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] Petelin A. L. et al: Possibility of Cyanide Formation in Blast Furnaces. In: Steel in Translation, Volume 38, Heft 1: Allerton Press Inc., 2008. – ISSN 0967-0912
- [2] Rajesh Roshan Dash et al: Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. In: Journal of Hazardous Materials, Volume 163, Issue 1: Elsevier, 2009. – ISSN 0304-3894
- [3] Parga J. R. et al: Destruction of cyanide solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol. In: Waste Management, Volume 23, Issue 2: Elsevier, 2003. – ISSN 0956-053X
- [4] Rice Michael A., Stewart Herman A.: Removal of complexed zinc-cyanide from wastewater with improved sludge stability. US-Patent 4606829, 1986.
- [5] Young C. A. and Jordan T. S.: Cyanide remediation: Current and past technologies. In: Proceedings of the 10<sup>th</sup> Annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University, 1995. – ISSN 1054-8564
- [6] Sarla M et al: Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. In: Journal of Hazardous Materials, Volume 116, Issue 1: Elsevier, 2004. – ISSN 0304-3894
- [7] Barriga-Ordonez F. et al: Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. In: Minerals Engineering, Volume 19, Issue 2: Elsevier, 2006. – ISSN 0892-6875
- [8] Knorre H. and Griffiths A.: Cyanide detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa process. In: Cyanide and the Environment – Proceedings of the Conference, Volume 2: Colorado State University, 1985. – ISBN 0-910069-14-X

- [9] Mudder Terry I. et al: Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes – Second Edition. Mining Journal Books Ltd, London, 2001. <http://dana6.free.fr/2%20SO2-Air%20cyanide%20oxydation.pdf>, Stand: 15.03.2009
- [10] Botz Michael: Other Perspectives VI – Overview of Cyanide Treatment Methodes. <http://www.infomine.com/publications/docs/Botz1999.pdf>, Stand: 03.06.2009
- [11] Ebbs Stephen: Biological degradation of cyanide compounds. In: Current Opinion in Biotechnology, Volume 15, Issue 3: Elsevier, 2004. – ISSN 0958-1669
- [12] Rajesh Roshan Dash et al: Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. In: Chemical Engineering Journal, Volume 146, Issue 3: Elsevier, 2009. – ISSN 1385-8947
- [13] Luiz Alberto Cesar Teixeira et al: Oxidation of cyanide solutions using caro's acid. [http://www.enpromer2005.eq.ufjr.br/nukleo/pdfs/0229\\_enpromer2005.pdf](http://www.enpromer2005.eq.ufjr.br/nukleo/pdfs/0229_enpromer2005.pdf), Stand: 04.08.2009
- [14] Ü. Bakir Ögütveren et al: Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. In: Water Research, Volume 33, Issue 8, Elsevier, 1999. – ISSN 0043-1354
- [15] Dhamo N.: Electrochemical oxidation of cyanide in the hydrochemical cell. In: Waste Management, Volume 16, Number 4: Elsevier, 1996 – ISSN 0958-053X
- [16] Sulistyarti Hermin et al: On-line determination of cyanide in the presence of sulphide by flow injection with pervaporation. In: Analytica Chimica Acta, Volume 390, Issue 1, Elsevier, 1999. – ISSN 0003-2670
- [17] Themelis Demetrius G. et al: Selective determination of cyanides by gas diffusion-stopped flow-sequential injection analysis and on-line standard addition approach. In: Analytica Chimica Acta, Volume 632, Issue 1, Elsevier, 2009. – ISSN 0003-2670
- [18] Ruzicka Jaromir, Hansen Elo H.: Flow Injection Analysis – Second Edition. John Wiley & Sons, New York, 1988. – ISBN: 978-0-471-81355-2



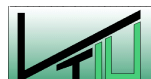
- [19] Trojanowicz Marek: *Advances in Flow Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008. – ISBN: 978-3-527-31830-8
- [20] Maria Angelica Bonadiman Marin et al: Sequential determination of free and total cyanide by flow injection. In: *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry*, Volume 21, Number 1, Taylor & Francis Ltd, 1999. – ISSN 1464-5068
- [21] Noroozifar M. et al: Flow injection analysis-flame atomic absorption spectrometry system for indirect determination of cyanide using cadmium carbonate as a new solid-phase reactor. In: *Analytica Chimica Acta*, Volume, 528, Issue 2, Elsevier, 2005. – ISSN 0003-2670
- [22] Hassan Saad S.M. et al: A novel spectrophotometric method for batch and flow injection determination of cyanide in electroplating wastewaters. In: *Talanta*, Volume 71, Issue 3, Elsevier, 2007. – ISSN 0039-9140
- [23] Gore Michael G.: *Spectrophotometry & Spectrofluorimetry – Practical Approach*. Oxford University Press, New York, 2000. – ISBN 0199638136
- [24] Noroozifar M. et al: Application of  $\text{Ag}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ ) solid-phase reagents for indirect determination of cyanide in the industrial effluent using FIA-FAAS system. In: *Talanta*, Volume 72, Issue 5, Elsevier, 2007. – ISSN 0039-9140
- [25] Latscha Hans P. et al: *Analytische Chemie - Chemie-Basiswissen III – 4., vollständige überarbeitete Auflage*. Springer, Berlin, 2003. – ISBN 3540402918
- [26] Haj-Hussein Amin T.: Flow injection spectrophotometric determination of cyanide by the phenolphthalin method. In: *Talanta*, Volume 44, Issue 4, Elsevier, 1997. – ISSN 0039-9140
- [27] Sulistyarti Hermin et al: Determination of cyanide as tetracyanonickelate(II) by flow injection and spectrophotometric detection. In: *Analytica Chimica Acta*, Volume 357, Issue 2, Elsevier, 1997. – ISSN 0003-2670
- [28] Cacace David et al: Spectrophotometric determination of aqueous cyanide using a revised phenolphthalein method. In: *Analytica Chimica Acta*, Volume 589, Issue 1, Elsevier, 2007. – ISSN 0003-2670



- [29] Solujic Ljiljana et al: Total cyanide determination by a segmented flow injection-on-line UV digestion-amperometric method. In: *The Analyst*, Volume 124, Issue 8, 1999. – ISSN 0003-2654
- [30] Giuriati Caterina et al: Ion chromatographic determination of sulphide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode. In: *Journal of chromatography A*, Volume 1023, Issue 1, Elsevier, 2004. – ISSN 0021-9673
- [31] Barisci J.N., Wallace G.G.: Development of an improved on-line chromatographic monitor with new methods for environmental and process control. In: *Analytica Chimica Acta*, Volume 310, Issue 1, Elsevier, 1995. – ISSN 0003-2670
- [32] Latkowska B., Figa J.: Cyanide Removal from Industrial Wastewaters. In: *Polish Journal of Environmental Studies*, Volume 16, Number 2A: HARD, 2007. – ISSN: 12301485
- [33] Dabrowski Bartosz et al.: Laboratory and pilot scale photodegradation of cyanide-containing wastewaters. In: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Volume 39, 2005 – ISSN 1643-1049
- [34] Rajesh Roshan Dash et al.: Treatment of metal cyanide bearing wastewaters by simultaneous adsorption and biodegradation (SAB). In: *Journal of Hazardous Materials*, Volume 153: Elsevier, 2008. – ISSN 0304-3894

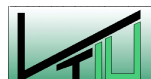
## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
↓	Fällt aus
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
µg/l	Mikrogramm pro Liter
(aq)	gelöst
(CN) <sub>2</sub>	Dicyan
(g)	gasförmig
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Dicyanoargentat(I)
[Fe(CN) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>2-</sup>	Aquapentacyanoferrat(III)
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	Hexaamminnickel(II)
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Tetracyanonickelat(II)
A	Probenstrom
Ac	Säurestrom
ACCbs	Aquacyanocobester
Ag	Silber
bzw.	beziehungsweise
C/O	Kohlenstoff/Sauerstoff
C1	Probearbeitsstelle 1
C2	Probearbeitsstelle 2
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalat
CD	Gasdiffusionskammer
CH <sub>2</sub> =O	Formaldehyd
CH <sub>2</sub> =NH	Methylenimin
CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Methylenamid
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Acetat-Anion
CH <sub>4</sub>	Methan
Cl <sub>2</sub>	Chlor
Cl <sup>-</sup>	Chlorid-Anion
ClO <sub>2</sub>	Chlordioxid
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Chlordioxid-Anion
CN <sup>-</sup>	Cyanid-Anion
CN <sup>•</sup>	Cyanid-Radikal
CNCl	Chlorcyan

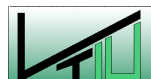




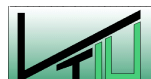
CN <sub>x</sub>	Cyanid-Komplexe
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Karbonat
CS	Trägerstrom
Cu <sup>2+</sup>	Kupfer(II)-Kation
Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Tetracyanocuprat(I)
Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Kupfer(II)-Hexacyanoferrat(II)
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Kupfersulfatpenthydrat
DCCbs	Dicyanocobester
E	Detektor
e <sup>-</sup>	Elektron
etc.	et cetera
eV	Elektronenvolt
F	Durchflusszelle
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie
Fe <sup>+2</sup>	Eisen(II)-Kation
Fe <sup>+3</sup>	Eisen(III)-Kation
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Hexacyanoferrat(III)
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Hexacyanoferrat(II)
Fe(OH) <sub>2</sub>	Eisen(II)-Hydroxid
Fe(OH) <sub>3</sub>	Eisen(III)-Hydroxid
Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Eisen(III)-Hexacyanoferrat(III)
Fe <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Eisen(II)-Hexacyanoferrat(II)
Fe <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	Eisen(II)-Hexacyanoferrat(III)
Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	Eisen(III)-Hexacyanoferrat(II)
FIA	Fließinjektionsanalyse
g	Gramm
g/l	Gramm pro Liter
h <sup>+</sup>	Elektronenloch
GDC	Gasdiffusionseinheit
H <sup>+</sup>	Oxoniumion
HCl	Salzsäure
HClO <sub>3</sub>	Chlorsäure
HCN	Wasserstoffcyanid
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogenkarbonat
HCONH <sub>2</sub>	Formamid
HCOOH	Ameisensäure



H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	Carosche Säure
HOCl	Hypochlorid
HOCN	Wasserstoffcyanat
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie
ILV	Einspritzventil
KCl	Kaliumchlorid
KCN	Kaliumcyanid
kg	Kilogramm
kg/t	Kilogramm pro Tonne
L1	Spiralrohr 1
L2	Spiralrohr 2
L3	Spiralrohr 3
l/h	Liter pro Stunde
M1	Zusammenfluss 1
M2	Zusammenfluss 2
Me <sup>0</sup>	Metall
Me <sup>2+</sup>	Metall(II)-Kation
Me <sup>y+</sup>	Metall-Kation
Me(CN) <sub>x</sub> <sup>y-x</sup>	Metall-Cyanid-Komplex
Me(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tetracyano-Metall(II)-Komplex
Me(OH) <sub>y</sub>	Metallhydroxid
Me(OH) <sub>2</sub>	Metall(II)hydroxid
Me <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Metall(II)-Hexacyanoferrat(II)
mg	Milligramm
mg/l	Milligramm pro Liter
ml/min	Milliliter pro Minute
Mn <sup>2+</sup>	Mangan(II)-Kation
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Permanganat
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NaCl	Natriumchlorid
NaClO <sub>3</sub>	Natriumchlorat
NaCN	Natriumcyanid
NAD(P) <sup>+</sup>	Nicotinamid-adenin-dinukleotid(-phosphat), oxidierte Form
NAD(P)H	Nicotinamid-adenin-dinukleotid(-phosphat), reduzierte Form



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Natriummetabisulfit
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Natriumsulfat
$\text{NH}_3$	Ammoniak
$\text{NH}_4^+$	Ammonium
nm	Nanometer
$\text{NO}_2^-$	Nitrit
$\text{NO}_3^-$	Nitrat
$\text{O}_2$	Sauerstoff
$\text{O}_2^-$	Superoxid
$\text{O}_3$	Ozon
OAS	O-Acetylserin
$\text{OCl}^-$	Hypochlorid-Anion
$\text{OCN}^-$	Cyanat
$\text{OH}^-$	Hydroxid-Anion
$\text{OH}^\bullet$	Hydroxylradikal
P	Pumpe
$\text{P}^1$	Packungskolonnen (P, graphikspezifisch verwendet)
PhC	photometrische Durchflusszelle
Q	Fließgeschwindigkeit
R	Reaktor
R-CONH <sub>2</sub>	Amid
R-COOH	Karbonsäure
R-CN	Nitril
$\text{R}_4\text{NCl}$	Tricarylammoniumchlorid
$\text{R}_4\text{NCl}_{(y-x)}\text{Me}(\text{CN})_6$	Tricarylammoniumchlorid-Hexacyanoferrat
S	Schwefel
$\text{S}^1$	Injektionspunkt (S, graphikspezifisch verwendet)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat
SADs	schwer säure-dissoziierbare Metall-Cyanid-Komplexe
$\text{SCN}^-$	Thiocyanat
$\text{SO}_2$	Schwefeldioxid
$\text{SO}_3^{2-}$	Sulfit
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfat
$\text{SO}_5^{2-}$	Peroxosulfat
Ta	Trägerstrom
ppm	Parts per million
V1	Drei-Wege-Ventil 1



V2	Drei-Wege-Ventil 2
V3	Drei-Wege-Ventil 3
W	Abfallstrom
WADs	leicht säure-dissoziierbare Metall-Cyanid-Komplexe
$\text{Zn}^{2+}$	Zink(II)-Kation
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	Tetracyanozincat(II)
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	Zinkhydroxid

### 7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abhängigkeit des KCN-Anteils vom C/O-Verhältnis bei 1800 (1), 2000 (2) und 2500°C (3) .....	5
Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit des NaCN-Anteils bei der Anwesenheit einer Natriummenge von 0,1 (1), 2 (2), 5 (3), und 12 (4) kg/t Roheisen .....	6
Abbildung 3: Cyanid-Arten im Abwasser .....	7
Abbildung 4: Verfahrensschema der Cyanid-Entfernung mittels Eisenzugabe.....	8
Abbildung 5: Abhängigkeit der Konzentration an freien Cyaniden von der Eisenionenkonzentration.....	9
Abbildung 6: Abhängigkeit der Konzentration des löslichen Zink-Cyanid-Komplexes von der Konzentration an freien Cyaniden .....	10
Abbildung 7: Verfahrensschema der Cyanid-Entfernung mittels Eisenzugabe mit Kreislaufführung und Oxidationsreaktor .....	12
Abbildung 8: Begaster Hydrozyklon.....	15
Abbildung 9: Abhängigkeit der Cyanid-Entfernung vom pH-Wert unter Verwendung von Chlordioxid.....	16
Abbildung 10: Abbaugeschwindigkeit von Cyanid in Abhängigkeit der Kupferkonzentration ..	19
Abbildung 11: Cyanid-Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten beim INCO-Prozess .....	22
Abbildung 12: INCO-Prozessschema .....	23
Abbildung 13: Photolyse von freien Cyaniden in homogenen und heterogenen Systemen...29	
Abbildung 14: Biologisch Abbauwege von Cyanid .....	33
Abbildung 15: pH-Wert-Abhängigkeit der Cyanid-Adsorption an granularer Aktivkohle.....	35
Abbildung 16: FIA-Schema.....	43
Abbildung 17: FIA für die Bestimmung des freien und gesamten Cyanid-Gehaltes .....	45
Abbildung 18: Pervaporationseinheit .....	46
Abbildung 19: FIA mit einem Festphasenreaktor und indirekter FAAS.....	47
Abbildung 20: Phenolphthalein-Analysenschema .....	51
Abbildung 21: Schema der spektrophotometrische Cyanid-Bestimmung mittels Nickel .....	52
Abbildung 22: Schema einer on-line Messung mittel Chromatographie .....	54

## 7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bestimmung der Wertigkeitsfaktoren .....	57
Tabelle 2: Bewertungsmatrix .....	59
Tabelle 3: Vor- und Nachteile der Cyanid-Entfernungsverfahren .....	67
Tabelle 4: Vergleich der unterschiedlichen Cyanid-Messungen.....	70