



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **236 515 A1**

4(51) C 02 F 1/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 275 594 1	(22)	26.04.85	(44)	11.06.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Schaltgerätewerk Muskau, 7582 Bad Muskau, Straße der Solidarität 78, DD
(72)	Thiele, Dietmar, DD

(54) Verfahren zur Beseitigung freier Zyanide aus galvanischen Abwässern

(57) Die Erfindung bezweckt die Bereitstellung eines wirtschaftlich betreibbaren Verfahrens zur Beseitigung freier Zyanide aus galvanischen Abwässern, bei dem bei der Behandlung derselben zum einen die zusätzliche Zyanidgiftung entfallen kann und zum anderen vorhandene Vollentsalzungsanlagen mit Ionenaustauscher ohne anlagenmäßige Veränderungen weitergenutzt werden können. Als Lösung hierzu sind einem starksauren Kationsaustauscher ein schwachbasischer und starkbasischer Anionenaustauscher nachgeschaltet, wobei erfindungsgemäß der starksaure Anionenaustauscher vor seiner Benutzung zur Abwasserbehandlung mit Chromationen teilweise vorbeladen wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Beseitigung freier Zyanide aus galvanischen Abwässern mittels Ionenaustauscher, wobei einem starksauren Kationenaustauscher ein schwachbasischer und ein starkbasischer Anionenaustauscher nachgeschaltet sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß der starkbasische Anionenaustauscher vor seiner Benutzung zur Abwasserbehandlung mit Chromationen teilweise vorbeladen wird und das eine verdünnte, wässrige Lösung bildende Abwasser in ansich bekannter Weise im geschlossenen Kreislauf über den starksauren Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen als Füllung den schwachbasischen Anionenaustauscher mit tertiären Dimethylaminogruppen in Hydroxidform als Füllung und den starkbasischen Anionenaustauscher mit quarternären Trimethylammoniumgruppen in Hydroxidform als Füllung geleitet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Chromationen mit dem zu reinigenden Abwasser dem starkbasischen Anionenaustauscher zugeführt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist in der Galvanik anwendbar, wobei mit Bädern gearbeitet wird, die Lösungen enthalten, die einen Gehalt an freien Zyaniden im Abwasser verursachen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Behandlung von galvanischen Abwässern mittels Ionenaustauscher ist bereits bekannt (DE-OS 2602441). Hierbei wird zunächst eine Entfernung der in der Lösung enthaltenen Kationen am Kationenaustauscher und hiernach am schwachbasischen Anionenaustauscher eine Entfernung der starken Säuren vorgenommen. Kohlensäure, Blausäure und andere schwache Säuren verbleiben hierbei im aufbereiteten in den Spülwasserkreislauf zurückgeführten Wasser.

Bei höheren Qualitätsanforderungen an das in den Spülwasserkreislauf zurückgeführte Wasser macht sich auch noch eine Entfernung der Anionen der schwachen Säuren erforderlich. Hierzu werden üblicherweise starkbasische Anionenaustauscher in Hydroxidform genutzt, welche die betreffenden schwachen Säuren, wie Blausäure, binden (H. Schlegel und E. Straub: 20 Jahre Abwassertechnik, Metalloberfläche, Heft 11/1982, Seite 542).

Nachteilig ist jedoch in diesem Zusammenhang, daß bei der Regenerierung dieser Austauscher mit Alkalihydroxid die Alkalisalze der zuvor gebundenen Säuren, wie z. B. Alkalizyanid, freiwerden. Dieses Alkalizyanid muß vor seiner Abgabe in das Abwasser entgiftet werden, was eine zusätzliche Abwasserbehandlungsstufe erforderlich macht.

Weiterhin ist bekannt, daß zyanidhaltige Lösungen durch Umkehrosmose an Ionenaustauschermembranen und nachfolgenden irreversiblen Ionenaustausch behandelt werden können (DD-PS 112421). Dabei werden freien Zyanide an beladenen Kationenaustauschern in komplex gebundene Zyanide des Eisens umgewandelt und danach an Anionenaustauschern in Chloridform im Selektivaustausch dauerhaft gebunden. Nachteile dieser Lösung sind die erforderliche Auslegung der Anlagen für Hochdruck und die nur einmalige Verwendbarkeit der teuren Anionenaustauscher.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines wirtschaftlich betreibbaren Verfahrens zur Beseitigung freier Zyanide aus galvanischen Abwässern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beseitigung freier Zyanide aus galvanischen Abwässern zu schaffen, bei dem bei der Behandlung dieser Abwässer zum einen die zusätzliche Zyanidentgiftung entfallen kann und zum anderen vorhandene Vollentsalzungsanlagen mit Ionenaustauscher ohne anlagenmäßige Veränderung weiter genutzt werden können. Zur Lösung der Aufgabe sind einem starksauren Kationenaustauscher ein schwachbasischer und starkbasischer Anionenaustauscher nachgeschaltet, wobei erfindungsgemäß der starkbasische Anionenaustauscher vor seiner Benutzung zur Abwasserbehandlung mit Chromationen teilweise vorbeladen wird und das eine verdünnte wässrige Lösung bildende Abwasser in ansich bekannter Weise im geschlossenen Kreislauf über den starksauren Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen als Füllung, den schwachbasischen Anionenaustauscher mit tertiären Dimethylaminogruppen in Hydroxidform als Füllung und den starkbasischen Anionenaustauscher mit quarternären Trimethylammoniumgruppen in Hydroxidform als Füllung geleitet wird.

Als zweckmäßig hat es sich im Rahmen der Erfindung auch gezeigt, wenn die Chromationen mit dem zu reinigenden Abwasser dem starkbasischen Anionenaustauscher zugeführt werden, wobei in diesem Fall der schwachbasische Anionenaustauscher zumindest zeitweise aus dem Abwasserstrom geschaltet wird.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung ist darin zu sehen, daß nicht wie bei den bekannten Lösungen eine vorübergehende Speicherung der freien Zyanide erfolgt, sondern deren Abbau am starkbasischen Anionenaustauscher. Es kann vermutet werden, daß die anwesenden Chromationen und der im Wasser gelöste Sauerstoff eine katalytische Zyanidoxidation bewirken.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Im Rahmen der Erfindung wird das in der Galvanikanlage anfallende Spülwasser in ansich bekannter Weise im geschlossenen Kreislauf über einen starksauren Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen als Füllung, einen schwachbasischen Anionenaustauscher mit tertiären Dimethylaminogruppen in Hydroxidform als Füllung und einen starkbasischen Anionenaustauscher mit quarternären Trimethylammoniumgruppen in Hydroxidform als Füllung bis zur vollen Beladung eines der Ionenaustauscher geleitet. Die Beladung der Ionenaustauscher durch das Galvanikabwasser erfolgt mit einer Geschwindigkeit von $5\text{ m}^3/\text{h}$ bei 400 mm Durchmesser der Austauschersäule.

Nach der Beladung erfolgt die Regenerierung des Kationenaustauschers mit 10%iger HCL und die Regenerierung der Anionenaustauscher mit 60 g/l NaOH bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 m/h bezogen auf den freien Querschnitt der Austauschersäule. Die Regeneriermittelmenge beträgt dabei etwa 100 g/l Austauscherfüllung.

Nach der Laugenregenerierung wird der starkbasische Anionenaustauscher zweckmäßigerweise mit einer Menge von 2 g/l Austauscherfüllung mit Kaliumchromat vorbeladen, welches mit den letzten 200 l Waschwasser zugeführt wird. Hierdurch wird erreicht, daß beim Regenerieren des starkbasischen Anionenaustauschers keine freien Zyanide abgegeben werden und somit die entsprechende Entgiftungsstufe entfallen kann.

Nach erfolgter Regenerierung der Ionenaustauscher und Vorbeladung des starkbasischen Anionenaustauschers steht die Ionenaustauscheranlage zur erneuten Abwasseraufbereitung zur Verfügung.