



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 01 C 3/08
C 02 F 1/58

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

645 077

<p>⑳ Gesuchsnummer: 7344/80</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 18.01.1980</p> <p>③① Priorität(en): 29.01.1979 BR 7900702</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.09.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.09.1984</p>	<p>⑦③ Inhaber: Michael Franz-Xaver Peuser, Sao Paulo (BR) José Benedito Bartolo, Sao Paulo (BR)</p> <p>⑦② Erfinder: Peuser, Michael Franz-Xaver, Sao Paulo (BR) Bartolo, José Benedito, Sao Paulo (BR)</p> <p>⑦④ Vertreter: IPTO S.A., Muralto, Adresse postale: Genève 17</p> <p>⑧⑥ Internationale Anmeldung: PCT/BR 80/00002 (En)</p> <p>⑧⑦ Internationale Veröffentlichung: WO 80/01563 (En) 07.08.1980</p>
--	--

⑤④ **Verfahren zur Rückgewinnung von Cyaniden aus Cyanid enthaltendem Spülwasser.**

⑤⑦ Zur Rückgewinnung von Cyaniden aus Cyanid enthaltendem Spülwasser der elektrolytischen Metallabscheidung werden dem Spülwasser Metallsalze zugesetzt, durch welche die gelösten Cyanide durch chemische Reaktion in unlösliche Cyanide umgeformt werden. Die unlöslichen Cyanide werden durch Abfiltrieren oder Dekantieren vom Spülwasser abgetrennt. Die Zugabe der Metallsalze erfolgt z.B. in einer dem Cyanidgehalt, dem Metall des Cyanides im Spülwasser und dem Metall des galvanischen Bades entsprechenden Menge, sodass die löslichen Cyanide zusammen mit den Metallen der Cyanide total ausgefällt werden können. Durch das Verfahren lässt sich die Aufbereitung der Spülwässer nicht nur vereinfachen, sondern es entfällt die Zerstörung der hochgiftigen Cyanide zur Beseitigung derselben, wodurch erhebliche Kosten durch Verlust von Chemikalien eingespart werden können.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Cyaniden aus Cyanid enthaltendem Spülwasser durch Ausfällung der Cyanide aus dem Spülwasser, dadurch gekennzeichnet, dass die im Spülwasser gelösten Cyanide durch chemische Reaktion durch Zugabe einer dem Cyanidgehalt im Spülwasser entsprechenden Menge eines Metallsalzes mit einer dem Metall im Spülwasser und dem Metall des galvanischen Bades entsprechenden Metallkomponente in unlösliche Cyanide übergeführt werden, die durch Abfiltrieren oder Dekantieren vom Spülwasser abgetrennt werden.

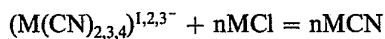
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Zugabe des Metallsalzes die Cyanide zusammen mit den an die Cyanide gebundenen Metallen total ausgefällt werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Menge der im Spülwasser gelösten Cyanide als unlösliches Salz ausgefällt wird und der Niederschlag unter Filtrieren oder Dekantieren bis zu einer Dichte des Waschwassers von 1,000 oder 0° Bé gewaschen und dabei die ausgefallenen Cyanide von den löslichen Bestandteilen befreit und gereinigt werden, so dass sie unmittelbar zur Wiederverwendung einem galvanischen Bad zuführbar sind.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass Metallsalze, in denen das Metall ein Atomgewicht über 60 besitzt, und gegebenenfalls Salze, Gase oder Säuren zugesetzt werden, durch welche die Wertigkeit der Metallionen und/oder mit den Salzen und/oder mit den Säuren der pH-Wert des Spülwassers geändert werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cyanide aus der cyanidhaltigen Flüssigkeit der elektrolytischen Metallabscheidung von Zink, Kupfer, Kadmium, Silber oder Gold oder ihrer Legierungen ausgefällt und rückgewonnen werden.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cyanide der allgemeinen Formeln $M(CN)_2$ bzw. $M(CN)_4$ nach den folgenden Reaktionsgleichungen gebildet und ausgefällt werden



wobei M ein Metall mit einem Atomgewicht zwischen 60 und 200 und einer Wertigkeit von 1 bzw. 2 bedeutet.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass als Niederschlag Kupfercyanid ($CuCN$) in Spülwässern von Kupferbädern bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 4,0, vorzugsweise 2,0, ausgefällt wird, wobei durch Zusatz von Natriumbisulfid ($NaHSO_3$) der pH-Wert vom alkalischen Bereich zum sauren Bereich ohne einen Zusatz von Salzsäure (HCl) verändert wird, während gleichzeitig die Wertigkeit der Kupferionen veränderbar ist.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass Cyanide aus den Spülwässern von Cadmiumbädern ausgefällt werden, wobei in einer ersten Stufe die Lösung auf einen Gehalt von weniger als 17 g/l Cadmiumcyanid verdünnt und durch Zusatz einer äquivalenten Zinksalzmenge freies Cyanid und das an das Cadmium gebundene Cyanid in Form des unlöslichen Zinkcyanids ausgefällt werden, und dass in einer zweiten Stufe nach Abtrennen des Zinkcyanids durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Natriumsulfid die Cadmiumionen in der Form eines unlöslichen Cadmiumsalzes aus dem Spülwasser ausgefällt werden.

9. Anwendung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1-8 auf Spülwässer, die bei der elektrolytischen Metallabscheidung anfallen.

10. Anwendung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 oder 3 auf Spülwässer, die bei einer Metalloberflächenbehandlung, der Härterei von Metallen oder bei der Auflösung von Industrieabfällen anfallen, wobei dem Spülwasser Zinksalze zugesetzt und die löslichen Cyanide in Form von unlöslichem Zinkcyanid ausgefällt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Cyaniden aus Cyanid enthaltendem Spülwasser durch Ausfällung.

Im Gebiet der Galvanotechnik sucht man Systeme und Methoden, die wirtschaftlicher und praktischer sind für die Behandlung und Entgiftung von Spülwasser. Die bisherige Entwicklung auf diesem Gebiet der Elektrochemie ist sehr aufwendig, benötigt spezialisierte Arbeitskräfte und ist durch den Bedarf an Energie und Facharbeiterkosten mit grossen Unkosten verbunden. Der erhebliche Verbrauch an Chemikalien in der Galvanotechnik ist bekannt, wobei bei der Entgiftung der giftigen Bestandteile sich Schlämme und Rückstände bilden, die reich an Schwermetallen sind und dabei verlorengehen.

Den Fachleuten dieses Gebietes ist auch bekannt, dass die Behandlung der Spülwässer mit Cyaniden hauptsächlich den Entgiftungsprozess, d. h. die Zerstörung der Cyanide betrifft. Ein anderer Prozess, bekannt als «Recycling», beruht auf der Verdunstung des Wassers unter Energieeinsatz zum Aufkonzentrieren der Flüssigkeiten, die dann in den entsprechenden Bädern wiederverwendet werden. Bekannt sind weiterhin Prozesse, bei denen Ionenaustauscher unter Einsatz von Chemikalien angewendet werden, die jedoch zerstört und daher verloren sind, wobei noch hohe Kosten für die Installation hinzukommen.

Es sind mehrere Verfahren bekannt, bei denen Metallcyanide ausgefällt werden. Nach der US-PS 3 736 239 verbleiben die ausgefallenen Cyanide in den entsprechenden Bädern. Dabei treten cyanhaltige Gase auf. Nach einem anderen Verfahren (JP-OS 45-10905, veröffentlicht 20.4.1970) wird der pH-Wert mittels Salzsäure aus dem alkalischen in den sauren Bereich verschoben, und das ausgefallene Kupfercyanid wird nachfolgend mittels Salzsäure zerstört, um Kupferchlorid zu bilden. Dabei treten ebenfalls cyanhaltige Gase auf. Aus der US-PS 2 845 330 ist bekannt, dass Kupfercyanid bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5 durch Zusatz von Kupfersulfat, dem Natriumsulfid beigegeben ist, ausgefällt wird. Sowohl der angewandte pH-Bereich als auch die Verwendung von Natriumsulfid sind ungeeignet.

Nach der SU-PS 528 265 werden Kupferionen dazu verwendet, bei pH-Werten zwischen 7 und 7,5 Cyanide auszufällen. Bei derartigen pH-Werten werden jedoch gleichzeitig Hydroxyde und Carbonate ausgefällt, welche einen erheblichen Überschuss an Kupferionen erfordern. Auch hier ist die Verwendung von Natriumsulfid nachteilig, wobei Kupferionen zur Ausfällung z. B. von Zinkcyaniden zu einer Mischung von Cyaniden führt, welche schwierig zu trennen sind. Die Ausfällung von Cyaniden aus Spüllösungen mit Nickelsalzen führt zu ausgefallenen Nickelcyaniden, die zerstört werden. Weiterhin ist aus der US-PS 1 614 523 lediglich ein Verfahren zur Herstellung von Metallcyaniden bekanntgeworden.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, die Nachteile der bisherigen Aufbereitung und/oder Entgiftung von cyanidhaltigen

gen Spülwässern, insbesondere z. B. der elektrolytischen Metallabscheidung, zu vermeiden und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem Cyanide in einfacher und sicherer Weise aus dem Spülwasser nicht nur wirtschaftlich zurückgewonnen, sondern auch industriell wieder-

Zur Lösung der Aufgabe werden bei dem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäss die im Spülwasser gelösten Cyanide durch chemische Reaktion durch Zugabe einer dem Gehalt der Cyanide im Spülwasser entsprechenden Menge eines Metallsalzes mit einer dem Metall der Cyanide im Spülwasser und demjenigen im galvanischen Bad entsprechenden Metallkomponente in unlösliche Cyanide übergeführt, die durch Abfiltrieren oder Dekantieren vom Spülwasser abgetrennt werden.

Es ist damit in vorteilhafter Weise ein Verfahren geschaffen, das nicht nur die Rückgewinnung der Cyanide unmittelbar aus dem Spülwasser zulässt, sondern auch die industrielle Wiederverwendung derselben im galvanischen Prozess ermöglichen kann. Es entfällt auch vor allem ein Entgiftungsprozess unter Verlust der wertvollen chemischen Substanzen. Mit dem Verfahren nach der Erfindung kann die totale Ausfällung der Cyanide erfolgen, so dass die gesamte im Spülwasser vorliegende Menge an Cyanid in ihre unlösliche Form überführt zurückgewonnen werden kann.

Damit ist für die galvanische Industrie ein wirtschaftliches und praktisches System zur Behandlung von Spülwasser geschaffen, mit dem die Rückgewinnung von Cyaniden, d. h. z. B. Abfallprodukten, aus den Spülwässern erreicht werden kann. Die Cyanide können nach dem Abtrennen vom Spülwasser rückgewonnen und wiederverwendet werden. Vorzugsweise wird das Verfahren nach der Erfindung zur Rückgewinnung von Cyaniden aus Cyanid enthaltendem Spülwasser der elektrolytischen Metallabscheidung verwendet.

So werden z. B. Zinksulfat oder -chlorid für das Spülwasser eines cyanidischen Zinkbades, oder z. B. Kupfersulfat oder -chlorid für das Spülwasser eines cyanidischen Kupferbades zugegeben. Dabei können gleichzeitig saure oder alkalische Salze zugesetzt werden, durch welche der pH-Wert des Spülwassers und die Wertigkeit der Metallionen, entsprechend dem Typ des Metalls, so geregelt werden können, dass die Umformung des gesamten freien Cyanids und der Komplexsalze in die Form der einfachen Cyanide erzielt werden kann, die dann bei einem entsprechenden pH-Wert im Spülwasser unlöslich sind und keine Cyangase entwickeln können. Das gesamte Cyanid im Spülwasser kann sich somit in ein unlösliches Salz umformen und aus dem Wasser durch Dekantieren oder durch Filtrieren entfernt werden.

Benutzt man z. B. für jeden Metalltyp der elektrolytischen Metallabscheidung getrennte Spülbäder, ohne dass es zum Vermischen der Metalle unter sich kommen kann, können die ausgefällten Cyanide mit dem Verfahren nach der Erfindung nach einer Waschung der unlöslichen Ausfällung in Filtern oder durch Dekantieren mit Wasser unmittelbar in den entsprechenden galvanischen Bädern wiederverwendet werden. In einer Ausführungsform erfolgt das Auswaschen z. B. bis das Wasser eine Dichte von 1,000 oder 0° Bé erreicht, wodurch die ausgefällten Cyanide von allen übrigen löslichen Bestandteilen befreit werden können.

In einer Ausführungsform kann die Ausfällung und/oder Rückgewinnung der Cyanide auch aus einer cyanidischen Flüssigkeit erfolgen, die in elektrolytischen Prozessen der Metallabscheidung von Zink, Kadmium, Kupfer, Silber, Gold und ihren Legierungen anfallen kann.

Die Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung zeigt z. B. die Einfachheit desselben zur Rückgewinnung der Cyanide aus Spülwässern ohne z. B. die Notwendigkeit von

technisch ausgebildeten Fachkräften und ohne spezielle Installationen; ebenso erübrigt sich z. B. der Einsatz von Chemikalien zur Zerstörung der Cyanide. Die wertvollen Chemikalien können vielmehr vollständig aus dem Spülwasser zurückgewonnen werden, wobei z. B. der Wert der Metallsalze zum Ausfällen zwei bis sechsmal niedriger sein kann als der Wert des zurückgewonnenen Materials.

In den beiden nachfolgenden Beispielen wird z. B. der technische und wirtschaftliche Wert des Verfahrens nach der Erfindung anhand von zwei Ausführungsformen aufgezeigt.

1. Fall:

Cyanidisches Zinkbad mit der folgenden Zusammensetzung:

15	60 g/l Zinkcyanid	à Cr\$ 130,00 = Cr\$ 7,80
	50 g/l Natriumcyanid	à Cr\$ 100,00 = Cr\$ 5,00
	70 g/l Ätznatron	à Cr\$ 18,00 = Cr\$ 1,26
	Ein Liter Zinkbad	= Cr\$ 13,06

20 Wenn z. B. ein Liter Zinkbad in das Spülbecken verschleppt wird, benötigt man zum Ausfällen der löslichen Cyanide und Teilen des Ätznatrons folgendes Material:

	200 g Zinksulfat	à Cr\$ 14,00/kg = Cr\$ 2,80
	Der Wert des zurückgewonnenen Materials ist dann z. B.	
25	120 g Zinkcyanid	à Cr\$ 130,00/kg = Cr\$ 15,60
	16 g Zinkhydroxid	à Cr\$ 40,00/kg = Cr\$ 0,64
	Wert der Rückgewinnung	= Cr\$ 16,24

Es ergibt sich der 5,8fache Wert des zurückgewonnenen Materials im Vergleich mit dem eingesetzten Material zur Rückgewinnung. Das Wasser ist nach dieser Behandlung frei von Cyaniden und frei von Schwermetallen, und es verbleiben nur Natriumsulfat und etwas Ätznatron, was leicht zu neutralisieren ist.

2. Fall:

Cyanidisches Kupferbad mit der folgenden Zusammensetzung:

40	60 g/l Kupfercyanid	à Cr\$ 180,00/kg = Cr\$ 10,80
	81 g/l Natriumcyanid	à Cr\$ 100,00/kg = Cr\$ 8,10
	15 g/l Ätznatron	à Cr\$ 18,00/kg = Cr\$ 0,27
	Ein Liter Kupferbad	= Cr\$ 19,17

45 Wenn ein Liter Kupferbad in das Spülbecken verschleppt wird, benötigt man für das Ausfällen der löslichen Cyanide: 161 g Kupferchlorid à Cr\$ 111,60/kg = Cr\$ 17,96
Der Wert des zurückgewonnenen Materials ist dann z. B. der folgende:

50	210 g Kupfercyanid	à Cr\$ 180,00/kg = Cr\$ 37,80
----	--------------------	-------------------------------

Der Wert des zurückgewonnenen Materials ist demnach 2,1fach höher als derjenige des zur Rückgewinnung eingesetzten Materials. Das Wasser ist nach der Behandlung frei von Cyaniden und frei von Schwermetallen, und es verbleibt nur noch Natriumchlorid in löslicher Form, was keine Schwierigkeiten für die Abwasserbehandlung darstellt.

Zum Vergleich werden nachfolgend zwei Beispiele eines üblichen bekannten Verfahrens zur Behandlung von Cyaniden im Wasser mit den folgenden Werten für Unkosten für die chemischen Produkte zur Zerstörung der Cyanide ohne Rückgewinnung angeführt:

1. Fall:

65	Für ein Liter Zinkbad wird verbraucht:	
	360 g Chlor	= Cr\$ 2,88
	410 g Ätznatron	= Cr\$ 7,38
	Total	= Cr\$ 10,26

2. Fall:

Für ein Liter Kupferbad wird verbraucht:

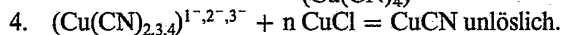
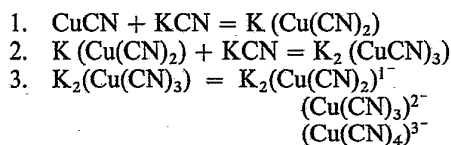
430 g Chlor	= Cr\$ 3,44
490 g Ätznatron	= Cr\$ 8,82
Total	= Cr\$ 12,26

Diese Unkosten schliessen noch keine Kosten für die Filtrierung und Schlammabeseitigung, für die Installation und für die Unkosten für die Schlammdeponie an geeigneten Plätzen ein. Die vorstehenden Vergleiche basieren auf internationalen physikalischen Werten, die allgemein bekannt sind. Die Währungsangaben beziehen sich dabei auf den unterschiedlichen Preis der Produkte in den verschiedenen internationalen Währungen, wobei für 30 brasilianische Cruzeiros ein US-Dollar angesetzt ist (1,00 = Cr\$ 30,00). In der überwiegenden Zahl von Ländern sind z. B. Kupfer, Zink, Kadmium, Gold und Cyanid importierte Materialien, so dass ein Verlust dieser Produkte in den Spülwässern der elektrochemischen Industrie der Galvanotechnik zu erheblichen Kosten führt.

Die Industrie der Galvanotechnik unterliegt z. B. zur Einhaltung bestimmter Normen und Bedingungen, z. B. Werten, scharfen Bestimmungen, die zur Erhaltung und zum Schutz der Umwelt dienen und von Kontrollorganen überwacht werden, welche eine ausreichende und vollständige Behandlung der chemischen industriellen Abwässer verlangen. Wegen der hohen Giftigkeit der Cyanide werden diese Kontrollen notwendigerweise scharf gehandhabt.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung können cyanidische Abwässer jedoch so behandelt werden, dass gleichzeitig dem Benutzer Gewinn entstehen kann durch die Rückgewinnung der Materialien, und es kann auch eine optische Kontrolle des Verfahrens erfolgen, wodurch Geräte und damit Kosten und auch eine Umweltverschmutzung vermieden werden können.

Die Erfindung ist nachstehend in weiteren Beispielen erläutert. Die folgenden vier chemischen Formeln zeigen die Entwicklung zum unlöslichen Kupfercyanid (CuCN) mit Kaliumcyanid (KCN), das von letzterem aufgelöst wird und das Komplexsalz des löslichen Kupfercyanides bildet, und weiterhin die Bildung von löslichem Kupfercyanidkomplexsalzen $(\text{Cu}(\text{CN})_{2,3,4})^{1-,2-,3-}$ durch Zugabe von Kupferchlorid (CuCl) zu unlöslichem Kupfercyanid im Abwasser:



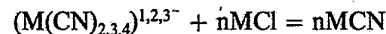
Bei der vorstehenden vierten Formel kann an Stelle von Kupferchlorid (CuCl) auch ohne Schwierigkeiten Kupfersulfat (CuSO_4) verwendet werden.

Benutzt man z. B. zum Ansatz von Zinkbädern das unlösliche Zinkcyanid $\text{Zn}(\text{CN})_2$ mit Natriumcyanid, so erhält man das lösliche Komplexsalz des Zinkcyanids, welches mit Zinksulfat in der Etappe der Abwasserbehandlung ausgefällt werden kann entsprechend der Formel



unlöslich.

Wird z. B. allgemein mit M ein Metall mit einem Atomgewicht zwischen 60 und 200 bezeichnet, so ergibt sich für die Rückgewinnung der Cyanide und der entsprechenden Metalle aus dem Spülwasser z. B. die folgende allgemeine Gleichung:



In einer anderen Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung kann in wirtschaftlicher und technisch wertvoller Weise die Rückgewinnung von Cyanid aus dem Spülwasser durch Zugabe von Metallsalzen zusammen mit Salzen und/oder Säuren zur pH-Wert-Regulierung des Wassers und zusammen mit Salzen, Gasen und/oder Säuren zur Korrektur bzw. Änderung der Wertigkeit der Metallionen erfolgen.

In vorteilhafter Weise kann das Verfahren nach der Erfindung in einer weiteren Ausführungsform, aber auch für andere Verfahren der Rückgewinnung von Cyaniden verwendet werden, wodurch es auch in anderen Bereichen der Chemie und Elektrochemie wertvoll sein kann. So kann das Verfahren für eine Spülwasserflüssigkeit verwendet werden, wie sie z. B. bei einer Metalloberflächenbehandlung oder in der Härterei von Metallen oder bei aufgelösten Industrieabfällen anfällt, indem der Spülflüssigkeit Zinksalze, wie z. B. Zinksulfat, zugesetzt werden und die löslichen Cyanide in Form von unlöslichem Zinkcyanid ausgefällt werden kann.