



(10) **DE 11 2013 001 804 T5** 2014.12.11

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/147128**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 001 804.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2013/059476**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.03.2013**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.10.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **11.12.2014**

(51) Int Cl.: **C02F 1/76 (2006.01)**
C02F 1/58 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2012-080438 **30.03.2012** **JP**
2012-080437 **30.03.2012** **JP**

(71) Anmelder:
KURITA WATER INDUSTRIES LTD., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN - EITLÉ, 81925 München, DE

(72) Erfinder:
**Shimura, Yukimasa, c/o KURITA WATER
INDUSTRIES LT, Tokyo, JP; Ono, Takashi, c/o
KURITA WATER INDUSTRIES LTD, Tokyo, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser bereitgestellt, welches verwendet werden kann, um ein Cyanid ausreichend oxidativ zu zersetzen, auch wenn das cyanidhaltige Abwasser Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, während die Bildung von Kesselstein verhindert wird. Das Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser, welches ein Cyanid enthält, schließt einen Schritt ein, in dem eine Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben wird, um das Cyanid zu zersetzen, wobei das cyanidhaltige Abwasser Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, der pH-Wert des cyanidhaltigen Abwassers auf 11 oder mehr eingestellt wird, die Chlorquelle zu dem Abwasser so zugegeben wird, dass die freie Restchlorkonzentration 0, 1 mg/L oder mehr, auch nach der Cyanid-Zersetzungsreaktion, beträgt, und ein Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor zu dem Abwasser gegeben wird.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser und insbesondere ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser unter Verwendung eines alkalischen Chlorierungsverfahrens.

Hintergrund der Erfindung

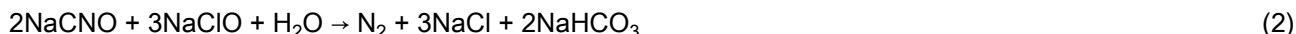
[0002] Das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser aus Industrieanlagen, wie Galvanisierungsfabriken, Eisenwerken, Hütten, Kraftwerken und Koksherstellungsanlagen, ist ein alkalisches Chlorierungsverfahren. In diesem Verfahren wird eine Chlorquelle, wie Natriumhypochlorit, zu cyanidhaltigem Abwasser unter alkalischen Bedingungen gegeben, um ein Cyanid im Abwasser zu oxidieren (Patentliteratur 1 und 2).

[0003] In einem in der Patentliteratur 1 beschriebenen alkalischen Chlorierungsverfahren wird ein Cyanid einer oxidativen Zersetzung in einer zweistufigen Reaktion bei kontrolliertem pH-Wert und ORP, wie unten beschrieben, unterzogen.

[0004] Erster Reaktionsschritt: pH-Wert von 10 oder mehr und ORP, das im Bereich von 300 bis 350 mV geregelt wird.



[0005] Zweiter Reaktionsschritt: pH-Wert im Bereich von 7 bis 8 und ORP, das im Bereich von 600 bis 650 mV geregelt wird.



[0006] Patentliteratur 2 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser, das Ammoniak enthält, durch eine zweistufige Reaktion in einem alkalischen Chlorierungsverfahren.

Literaturliste

Patentliteratur

[0007]

Patentliteratur 1: Japanische Patentveröffentlichung 2001-269674 A.

Patentliteratur 2: Japanische Patentveröffentlichung 2006-334508 A.

Zusammenfassung der Erfindung

Durch die Erfindung gelöste Aufgaben

[0008] Als Ergebnis von Untersuchungen fanden die Erfinder heraus, dass Cyanide in cyanidhaltigem Abwasser, das Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, nicht ausreichend durch die erste Reaktionsstufe in dem alkalischen Chlorierungsverfahren oxidiert werden.

[0009] Genauer gesagt, wenn cyanidhaltiges Abwasser, das Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, in einem gewöhnlichen pH-Wertbereich von 10 bis 10,5 und bei einem ORP im Bereich von 300 bis 350 mV durch die erste Reaktionsstufe in dem bekannten alkalischen Chlorierungsverfahren behandelt wird, wird das Cyanid unzureichend zersetzt. Selbst die Zugabe von NaClO und eine Erhöhung des ORP auf 400 mV oder mehr verringern nicht die Gesamt-Cyanidkonzentration. Das Regeln des ORP im Bereich von 300 bis 350 mV bei einem pH-Wert von 11 oder mehr erfordert eine Quelle mit einer großen Chlormenge, wodurch die Kosten ansteigen und möglicherweise eine Korrosion von Stahl hervorgerufen wird.

[0010] Wenn ein Cyanid nicht ausreichend durch die erste Reaktionsstufe in dem alkalischen Chlorierungsverfahren oxidiert wird, läuft die zweite Reaktionsstufe nicht ab und das Cyanid kann auch mit Natriumhypochlorit in der zweiten Reaktionsstufe reagieren und Chlorcyan (CNCl) bilden.

[0011] Wenn eine Chlorquelle zu cyanidhaltigem Abwasser, das Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, bei einem pH-Wert von 11 oder weniger gegeben wird, reagiert die Chlorquelle mit den Ammoniumionen und bildet kombiniertes Chlor. Dieses kombinierte Chlor reagiert mit der organischen Substanz und bildet ein Cyanid. Somit wird die Konzentration von Cyaniden im cyanidhaltigen Abwasser nicht verringert oder sie wird manchmal sogar erhöht.

[0012] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese Probleme zu lösen und ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser bereitzustellen, das verwendet werden kann, um ein Cyanid ausreichend oxidativ zu zersetzen, auch wenn das cyanidhaltige Abwasser Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält. Gemäß eines Aspekts zielt die vorliegende Erfindung darauf ab, ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser bei gleichzeitiger Verhinderung der Bildung von Kesselstein bereitzustellen.

Mittel zum Lösen der Aufgaben

[0013] Ein Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser, das ein Cyanid enthält, gemäß der vorliegenden Erfindung beinhaltet einen Schritt, in welchem eine Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben wird, um das Cyanid zu zersetzen, wobei das cyanidhaltige Abwasser Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, der pH-Wert des cyanidhaltigen Abwassers auf 11 oder mehr eingestellt wird und die Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser so zugegeben wird, dass die freie Restchlorkonzentration 0,1 mg/L oder mehr, auch nach der Cyanid-Zersetzungsreaktion, beträgt.

[0014] Die Chlorquelle ist vorzugsweise zumindest eine von Natriumhypochlorit, Chlor und einem Bleichpulver.

[0015] Gemäß eines Aspekts der vorliegenden Erfindung wird ein Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben.

[0016] Der Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor ist vorzugsweise zumindest einer, der aus 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Salzen davon ausgewählt wird.

[0017] In der vorliegenden Erfindung wird die Chlorquelle vorzugsweise so zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben, dass die freie Restchlorkonzentration von 0,1 bis 1 mg/L reicht.

[0018] Der pH-Wert des cyanidhaltigen Abwassers wird vorzugsweise im Bereich von 11 bis 12,5 durch Zugabe eines alkalischen Mittels eingestellt. In diesem Fall wird eine Lösung mit dem darin gelösten alkalischen Mittel und dem Kesselsteininhibitor vorzugsweise zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben.

[0019] Die Konzentration von gelöstem Eisen in dem cyanidhaltigen Abwasser beträgt vorzugsweise 0,4 mg/L oder weniger.

[0020] Die Temperatur des cyanidhaltigen Abwassers beträgt vorzugsweise 40°C oder mehr, sie liegt beispielsweise im Bereich von 40°C bis 80°C, vorzugsweise von 50°C bis 70°C.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0021] In einem Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser, das Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, bei einem pH-Wert von 11 oder mehr gegeben. Bei einem pH-Wert von 11 oder mehr wird die Reaktion zwischen der Chlorquelle und den Ammoniumionen unterdrückt und die Bildung von kombiniertem Chlor unterdrückt. Als Ergebnis wird die Bildung von Cyanid aus einer Reaktion zwischen kombiniertem Chlor und der organischen Substanz ebenfalls unterdrückt.

[0022] Die Zugabe eines Phosphonsäure-Kesselsteininhibitors zu dem cyanidhaltigen Abwasser verhindert (einschließlich Unterdrückung) die Bildung von Kesselstein.

[0023] Der pH-Wert des cyanidhaltigen Abwassers wird vorzugsweise auf 11 oder mehr durch die Zugabe eines alkalischen Mittels eingestellt. Die Zugabe einer flüssigen Mischung aus einem alkalischen Mittel und einem Kesselsteininhibitor verhindert Schwierigkeiten aufgrund von Kesselstein in chemischen Einspritz-(Förder)-Pumpen und Einspritzleitungen.

[0024] In der vorliegenden Erfindung beträgt der pH-Wert vorzugsweise 11 oder mehr, auch nach Abschluss der Cyanid-Zersetzungsreaktion.

[0025] Die Chlorquelle wird zu dem Abwasser, das Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, bei einem pH-Wert von 11 oder mehr gegeben und die freie Restchlorkonzentration beträgt 0,1 mg/L oder mehr, auch nach der Reaktion. Dies ermöglicht, dass ein Cyanid ausreichend oxidiert wird und reduziert ausreichend die Konzentration von Cyaniden in dem zu behandelnden Abwasser.

[0026] Wenn die freie Restchlorkonzentration 1 mg/L oder weniger nach der Reaktion beträgt, wird die Korrosion von Teilen, die beispielsweise aus Stahl gefertigt sind, in Kontakt mit dem Abwasser unterdrückt.

[0027] Eine Wassertemperatur von 40°C oder mehr bei der Reaktion führt zu einer verbesserten Effizienz der Cyanid-Zersetzungsreaktion und einer Verringerung der Cyanidkonzentration in einer kurzen Zeit. Eine verringerte Reaktionszeit führt zu einer verringerten Kontaktzeit zwischen dem zu behandelnden Wasser, welches freies Restchlor enthält, und den Teilen in Kontakt mit dem Wasser und führt zur Unterdrückung der Korrosion der Teile in Kontakt mit dem Wasser, die beispielsweise aus Stahl gefertigt sind.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

[0028] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend weiter im Detail beschrieben.

[0029] Cyanidhaltiges Abwasser, welches in der vorliegenden Erfindung behandelt werden soll, kann cyanidhaltiges Abwasser, das aus Industrieanlagen, wie Galvanisierungsfabriken, Kraftwerken, Eisenwerken, Hütten und Koksherstellungsanlagen, abgeführt wird und das ein Cyanid als einen Metallcyanidkomplex, beispielsweise einen Cyanokomplex mit einem Metall wie Ni, Ag, Cu, Zn oder Cd, enthält, sein, es ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0030] Im Allgemeinen weist ein solches cyanidhaltiges Abwasser eine Cyanidkonzentration im Bereich von ungefähr 0,1 bis 100 mg/L und einen pH-Wert im Bereich von ungefähr 6 bis 10 auf.

[0031] In der vorliegenden Erfindung wird cyanidhaltiges Abwasser, das Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, behandelt. Die Konzentration der Ammoniumionen beträgt vorzugsweise 5 mg/L oder mehr, sie liegt beispielsweise im Bereich von ungefähr 5 bis 250 mg/L. Die organische Substanz kann Kohle sein oder sie kann aus Koks abgeleitet sein und die Konzentration der organischen Substanz beträgt vorzugsweise 1 mg/L oder mehr, sie liegt beispielsweise im Bereich von ungefähr 1 bis 30 mg/L.

[0032] Gelöstes Eisen in industriellem Abwasser, das ein Cyanid enthält und einen neutralen oder höheren pH-Wert hat, liegt meist in Form eines Eisen-Cyano-Komplexes vor. Eisen-Cyano-Komplexe sind gegenüber oxidativen Zersetzungsreaktionen von Cyaniden in einem alkalischen Chlorierungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung beständig. Somit beträgt in cyanidhaltigem Abwasser, das unter Verwendung eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung zu behandeln ist, die Gesamtkonzentration an Cyaniden in Eisen-Cyano-Komplexen 1,0 mg/L oder weniger und die Konzentration von gelöstem Eisen beträgt weniger als 0,4 mg/L.

[0033] Die Chlorquelle, die zu dem cyanidhaltigen Abwasser zu geben ist, kann Chlor, ein Bleichpulver oder Natriumhypochlorit sein. Der Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor, der zu dem cyanidhaltigen Abwasser zu geben ist, kann mindestens einer sein, ausgewählt aus 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und Salzen davon. Die Salze können Natriumsalze und Kaliumsalze sein. Der Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor ist vorzugsweise 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure.

[0034] In dem Fall, in dem eine Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben wird, wird, falls erforderlich, der pH-Wert des cyanidhaltigen Abwassers auf 11 oder mehr, vorzugsweise im Bereich von 11 bis 12,5, besonders von 11 bis 12, durch die Zugabe eines alkalischen Mittels, wie beispielsweise NaOH und/oder KOH, eingestellt. Die Zugabe des alkalischen Mittels kann vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe der Chlorquelle erfolgen. Die Zugabe des alkalischen Mittels ist nicht notwendig für cyanidhaltiges Abwasser, das einen pH-Wert von 11 oder mehr hat. Der pH-Wert des Wassers nach der Behandlungsreaktion beträgt vorzugsweise 11 oder mehr.

[0035] Wenn das alkalische Mittel und der Kesselsteininhibitor zu dem cyanidhaltigen Abwasser zugegeben werden, kann eine Lösung, die sowohl das alkalische Mittel als auch den Kesselsteininhibitor enthält, im Voraus hergestellt werden. Diese kann die Bildung von Kesselstein in Einspritzpumpen und Einspritzleitungen verhindern. Die Menge des Kesselsteininhibitors, der zuzugeben ist, wird vorzugsweise experimentell in einer Weise bestimmt, die von der Wasserqualität des cyanidhaltigen Abwassers abhängt und sie liegt allgemein im Bereich von 1 bis 100 mg/L, vorzugsweise ungefähr von 5 bis 30 mg/L.

[0036] Die Menge der Chlorquelle, die zuzugeben ist, wird so gesteuert, dass die freie Restchlorkonzentration nach der Reaktion 0,1 mg/L oder mehr beträgt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 mg/L, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 mg/L.

[0037] Im Fall einer chargenweisen Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser in einem Behälter wird die Konzentration an freiem Restchlor in dem Abwasser in dem Behälter über die Zeit gemessen und der Zeitpunkt, an dem die Geschwindigkeit der Abnahme der freien Restchlorkonzentration Null oder weniger oder gleich eines vorbestimmten Werts ist, wird als die Beendigung der Reaktion angesehen. Der vorbestimmte Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 0,1 mg/L/min.

[0038] Wenn cyanidhaltiges Abwasser kontinuierlich in und aus einem Reaktionsgefäß, in dem die Cyanid-Zersetzungsreaktion abläuft, fließt, ist die Verweilzeit in dem Gefäß bevorzugterweise länger als die Reaktionszeit, und die freie Restchlorkonzentration, die an dem Reaktionsbehälterausgang gemessen wird, wird als die freie Restchlorkonzentration nach der Reaktion angesehen.

[0039] In dem Fall, in dem cyanidhaltiges Abwasser, welches durch ein Rohr fließt, durch die Zugabe einer Chlorquelle und, falls erforderlich, eines Kesselsteininhibitors und einer Base, in dem Rohr behandelt wird, wird die freie Restchlorkonzentration an mehreren Punkten auf der stromabwärts gelegenen Seite gemessen. Wenn die gemessenen freien Restchlorkonzentrationen an zwei oder mehr der Punkte im Wesentlichen gleich sind, kann die Reaktion an diesen Messpunkten oder deren stromaufwärts liegendem Bereich als abgeschlossen angesehen werden. Die Messpunkte sind vorzugsweise durch 5 m oder mehr, insbesondere ungefähr 10 bis 30 m, getrennt.

[0040] Bei der Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser unter solchen Bedingungen unterdrückt die Einstellung des pH-Werts auf 11 oder mehr die Bildung von kombiniertem Chlor und die Bildung eines Cyanids durch eine Reaktion zwischen kombiniertem Chlor und einer organischen Substanz. Die Zugabe eines Kesselsteininhibitors verhindert die Kesselsteinablagerung und stabilisiert die Behandlung des cyanidhaltigen Abwassers.

[0041] Die Zugabe der Chlorquelle, so dass die freie Restchlorkonzentration nach Abschluss der Reaktion 0,1 mg/L oder mehr beträgt, ermöglicht es, dass ein Cyanid ausreichend zersetzt wird. Wenn die freie Restchlorkonzentration nach Abschluss der Reaktion 1 mg/L oder weniger beträgt, verhindert dies eine übermäßige Zugabe der Chlorquelle und dämpft einen Anstieg der Kosten für die Chlorquelle. Dies verzögert auch die Korrosion von metallischen Materialien, wie Stahl, oder Teilen in Kontakt mit dem Abwasser.

[0042] In der vorliegenden Erfindung beträgt die Temperatur des cyanidhaltigen Abwassers vorzugsweise 40°C oder mehr, sie liegt beispielsweise im Bereich von ungefähr 40°C bis 80°C, insbesondere ungefähr 50°C bis 70°C, um so die Cyanid-Zersetzungsreaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Eine hohe Cyanid-Zersetzungs-geschwindigkeit führt zu einer verminderten Kontaktzeit zwischen dem zu behandelnden Wasser, das freies Restchlor enthält, und Teilen in Kontakt mit dem Wasser, die beispielsweise aus Stahl bestehen, wodurch die Korrosion der Teile in Kontakt mit dem Wasser verzögert wird. Um die Heizkosten zu senken, beträgt die Wassertemperatur vorzugsweise 80°C oder weniger, insbesondere 70°C oder weniger.

Beispiele

[0043] Beispiele und Vergleichsbeispiele der vorliegenden Erfindung werden nachstehend beschrieben. In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde wässriges NaOH (Konzentration: 48 Gew.-%) als ein alkalisches Mittel verwendet, wurde wässriges NaClO (Konzentration: 12 Gew.-%) als eine Chlorquelle verwendet und wurde HEDP, PBTC, ein Acrylsäurepolymer (Natriumpolyacrylat (gewichtsmittleres Molekulargewicht: 3500)) oder ein Maleinsäurepolymer (ein Natriumsalz eines Isobutylene-Maleinanhydrid-Copolymers (gewichtsmittleres Molekulargewicht: 15000)) als ein Kesselsteininhibitor verwendet. Die Analyse des gesamten CN wurde unter Verwendung von 4-Pyridin-Pyrazolon-Absorptiometrie gemäß JIS K 0102 ohne Filtration durch Zugabe von L(+)-Ascorbinsäure, Verringerung des Restchlors und Einstellung des pH-Werts auf 12 mit NaOH durchgeführt. Die Wirkung der Verhinderung von Kesselstein wurde auf Basis der Calciumionenkon-

zentration und der Anwesenheit oder Abwesenheit von Kesselsteinablagerungen auf einem SUS-Teststück in einem Reaktionsgefäß untersucht.

Beispiele 1 bis 7, Vergleichsbeispiele 1 bis 9

[0044] Staubsammelwasser einer Energieerzeugungseinrichtung wurde als Testwasser verwendet. Die Wasserqualität des Staubsammelwassers war wie folgt:

pH-Wert: 8,7,
Gesamt-Cyanid: 3 mg/L,
Ammoniumion: 120 mg/L,
TOC: 10 mg/L und
gelöstes Eisen: weniger als 0,1 mg/L.

[0045] 50 mL des Testwassers in einem Glasbehälter mit einem Deckel wurden bei einer Temperatur von 20°C, 40°C, 50°C oder 60°C gehalten. Ein alkalisches Mittel und eine Chlorquelle wurden zu dem Testwasser unter den in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen gegeben. Die Reaktionszeit war wie folgt:

Wassertemperatur von 20°C: 120 Minuten,
Wassertemperatur von 40°C: 90 Minuten und
Wassertemperatur von 50°C oder 60°C: 60 Minuten.

[0046] Tabelle 1 zeigt die pH-Werte, die 5 Minuten nach der Zugabe der Chemikalien und nach den oben beschriebenen Zeiten gemessen wurden, die Menge an zugegebenem NaClO, die Restchlorkonzentration nach den oben beschriebenen Reaktionszeiten, das ORP und die Gesamt-Cyanidkonzentration. In Tabelle 1 und den unten beschriebenen Tabellen 2 und 3 bezeichnet "frei" freies Restchlor.

Tabelle 1

	Wasser-tem-peratur (°C)	pH-Wert direkt nach der Zugabe *1 (-)	pH-Wert nach der Reaktion (-)	Menge an zugegebenem NaClO (mg/L)	Restchlorkonzentration			ORP (mV)	Gesamt-Cyanidkonzentration (mg/L)
					Gesamt (mg/L)	Frei (mg/L)	Kombiniertes Chlor (mg/L)		
Beispiel 1	20	11,7	11,4	33,5	9,5	7,6	1,9	254	0,7
Vergleichsbeispiel 1	20	10,7	10,6	33,5	24,3	17,5	6,8	340	3,7
Beispiel 2	40	11,6	11,4	33,5	2,7	2,1	0,6	257	0,3
Vergleichsbeispiel 2	40	10,7	10,5	33,5	8,9	4,7	4,2	336	2,9
Beispiel 3	50	11,6	11,3	33,5	2,3	1,6	0,7	268	0,2
Vergleichsbeispiel 3	50	10,5	10,4	33,5	4,7	2,4	2,3	332	2,3
Beispiel 4	60	11,4	11,0	16,8	0,4	0,3	0,1	226	Weniger als 0,1
Beispiel 5	60	11,4	11,0	33,5	1,0	0,7	0,3	288	Weniger als 0,1
Beispiel 6	60	11,6	11,2	33,5	0,8	0,6	0,2	241	Weniger als 0,1
Beispiel 7	60	12,0	11,8	33,5	0,2	0,1	0,1	218	Weniger als 0,1
Vergleichsbeispiel 4	60	10,3	10,0	33,5	3,3	0,2	3,1	345	1,1
Vergleichsbeispiel 5	60	10,5	10,3	33,5	2,3	0,1	2,2	329	1,2
Vergleichsbeispiel 6	60	11,0	10,7	33,5	1,9	0,3	1,6	303	1,4
Vergleichsbeispiel 7	60	10,5	10,3	30,0	3,0	0,1	2,9	327	1,3
Vergleichsbeispiel 8	60	10,5	10,3	37,0	4,8	1,2	3,6	373	1,8
Vergleichsbeispiel 9	60	10,5	10,2	62,0	6,2	3,0	3,2	439	2,0

*1 Unmittelbar nach der Zugabe: Messung 5 Minuten nach der Zugabe

[0047] Tabelle 1 zeigt, dass die Beispiele mit einem pH-Wert von ≥ 11 auch nach dem Abschluss der Reaktion eine niedrigere Gesamt-Cyanidkonzentration als die Vergleichsbeispiele mit einem pH-Wert von < 11 hatten und dass die Gesamt-Cyanidkonzentration mit zunehmender Wassertemperatur abnahm.

Beispiele 8 und 9

[0048] Staubsammelwasser einer Energieerzeugungseinrichtung wurde als Testwasser verwendet. Die Wasserqualität des Staubsammelwassers war wie folgt:

pH-Wert: 8,2,
 Gesamt-Cyanid: 3 mg/L,
 Ammoniumion: 100 mg/L,
 TOC: 8 mg/L und
 Gelöstes Eisen: weniger als 0,1 mg/L.

[0049] 100 mL des Testwassers wurden in einem 1000 mL Becherglas bei einer Temperatur von 60°C gehalten. Ein alkalisches Mittel und eine Chlorquelle wurden zu dem Testwasser unter den in Tabelle 2 gezeigten Bedingungen gegeben. Ein Eisenteststück wurde in das Testwasser für 3 Tage getaucht, während das Testwasser mit einem Rührer gerührt wurde (Anzahl der Umdrehungen: 150 Upm). Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse. In den Beispielen 8 und 9, wie oben beschrieben, wurden die Wasserqualität und der Korrosionsverlust gemessen und es wurde die Korrosionsgeschwindigkeit bestimmt, nachdem das Eisen-(SPCC)-Teststück in das Becherglas für 3 Tage gelegt worden war.

Tabelle 2

	pH-Wert unmittelbar nach der Zugabe	pH-Wert nach der Reaktion	Menge an zugegebenem NaClO	ORP	Gesamt Cyanidkonzentration	Rest-Chlorkonzentration		Korrosionsgeschwindigkeit
						Gesamt	Frei	
	(-)	(-)	(mg/L)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mdd ^{*2})
Beispiel 8	11,4	11	33,5	263	Weniger als 0,1	0,3	0,1	290
Beispiel 9	11,5	11	45	327	Weniger als 0,1	3,2	2,6	446

*2 mdd: mg/dm²/Tag

[0050] Tabelle 2 zeigt, dass Beispiel 8, das eine niedrigere freie Restchlorkonzentration als Beispiel 9 hatte, eine niedrigere Korrosionsgeschwindigkeit hatte.

Beispiele 10 bis 15

[0051] Staubsammelwasser einer Energieerzeugungseinrichtung wurde als Testwasser verwendet. Die Wasserqualität des Staubsammelwassers war wie folgt:

pH-Wert: 8,
 Gesamt Cyanid: 3 mg/L,
 Ammoniumion: 130 mg/L,
 TOC: 7 mg/L und
 gelöstes Eisen: weniger als 0,1 mg/L.

[0052] 500 mL des Testwassers wurden in einem Becherglas mit einem Deckel bei einer Temperatur von 25°C, 40°C, 50°C, 60°C oder 80°C gehalten. Ein alkalisches Mittel und eine Chlorquelle wurden zu dem Testwasser unter den in Tabelle 3 gezeigten Bedingungen gegeben. Tabelle 3 zeigt die Wasserqualität, die nach 60 Minuten gemessen wurde.

Tabelle 3

	Wasser- temperatur	pH-Wert nach der Reaktion	Menge an zugegebenem Na- ClO	Restchlorkonzentration			Gesamt Cyanid- konzentra- tion
				Gesamt	Frei	Kombinier- tes Chlor	
	(°C)	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Beispiel 10	25	11,5	33,5	15,2	12,6	2,6	2,0
Beispiel 11	40	11,4	33,5	5,2	3,8	1,4	0,6
Beispiel 12	50	11,3	33,5	2,5	1,8	0,7	0,2
Beispiel 13	60	11,3	33,5	0,4	0,3	0,1	Weniger als 0,1
Beispiel 14	70	11,2	33,5	0,3	0,2	0,1	Weniger als 0,1
Beispiel 15	80	11,2	33,5	0,1	0,1	0,0	Weniger als 0,1

[0053] Wie in Tabelle 3 gezeigt, nimmt die Cyanidkonzentration nach der Reaktion mit zunehmender Wassertemperatur ab.

Beispiele 16 bis 19

[0054] Testwasser mit einer Konzentration an gelöstem Eisen von 0,1, 0,3, 0,4 oder 0,5 mg/L wurde durch Zugabe von wässrigem Eisen(III)chlorid zu dem Staubsammelwasser der Energieerzeugungseinrichtung, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. 500 mL des Testwassers wurden in einem Glasbehälter mit einem Deckel bei einer Temperatur von 60°C gehalten. Ein alkalisches Mittel wurde zu dem Testwasser so zugegeben, dass das Testwasser nach der Reaktion einen pH-Wert von 11 hatte, und eine Chlorquelle wurde zu dem Testwasser so zugegeben, dass die Konzentration unmittelbar nach der Zugabe 33,5 mg/L betrug. Die Reaktion wurde für 60 Minuten durchgeführt. Tabelle 4 zeigt die Wasserqualität, die nach 60 Minuten gemessen wurde.

Tabelle 4

	Konzentration an gelöstem Eisen	Gesamt-Cyanidkonzentration
	(mg/L)	(mg/L)
Beispiel 16	0,1	0,1
Beispiel 17	0,3	0,5
Beispiel 18	0,4	1,1
Beispiel 19	0,5	1,3

[0055] Wie in Tabelle 4 gezeigt, nahm die Cyanidkonzentration nach der Reaktion mit zunehmender Konzentration an gelöstem Eisen zu.

Beispiele 20 bis 22, Vergleichsbeispiele 10 bis 13

[0056] Staubsammelwasser aus einer Energieerzeugungseinrichtung wurde als Testwasser verwendet. Die Wasserqualität des Staubsammelwassers war wie folgt:

pH-Wert: 8,7,
 Gesamt-Cyanid: 3 mg/L,
 Ammoniumion: 120 mg/L,
 TOC: 10 mg/L und
 gelöstes Eisen: weniger als 0,1 mg/L.

[0057] 500 mL des Testwassers wurden in einem Glasbehälter mit einem Deckel bei einer Temperatur von 60°C gehalten. Ein Kesselsteininhibitor, ein alkalisches Mittel und eine Chlorquelle wurden zu dem Testwasser unter den in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen gegeben. Ein SUS-Teststück wurde in den Behälter gelegt. Die Reaktionszeit betrug 60 Minuten.

[0058] Tabelle 5 zeigt die pH-Werte, die 5 Minuten nach der Zugabe der Chemikalien und nach 60 Minuten, wie oben beschrieben, gemessen wurden, die Menge an zugegebenem NaClO, die Calciumionenkonzentration nach der oben beschriebenen Reaktionszeit, die Anwesenheit oder Abwesenheit von Kesselsteinablagerungen auf dem Teststück und die Gesamt-Cyanidkonzentration.

Tabelle 4

	Kesselsteininhibitor	Kesselsteininhibitor-Konzentration (mg/L)	pH-Wert unmittelbar nach der Zugabe *1	pH-Wert nach der Reaktion	Menge an zugegebenem NaClO (mg/L)	Calciumionenkonzentration (mg/L)	Anwesenheit oder Abwesenheit von Kesselsteinablagerungen *2	Gesamt-Cyanidkonzentration (mg/L)
Beispiel 20	HEDP	10	11,6	11,2	16,8	260	○	Weniger als 0,1
Beispiel 21	HEDP	20	11,6	11,2	16,8	273	○	Weniger als 0,1
Beispiel 22	PBTC	20	11,6	11,2	16,8	258	○	Weniger als 0,1
Vergleichsbeispiel 10	-	0	10,5	10,3	33,5	255	○	1,2
Vergleichsbeispiel 11	-	0	11,6	11,2	16,8	200	×	Weniger als 0,1
Vergleichsbeispiel 12	Acrylsäurepolymer*3	20	11,6	11,2	16,8	210	×	Weniger als 0,1
Vergleichsbeispiel 13	Maleinsäurepolymer*4	20	11,6	11,2	16,8	205	×	Weniger als 0,1

*1 Unmittelbar nach der Zugabe: Messung 5 Minuten nach der Zugabe

*2 Anwesenheit oder Abwesenheit von Kesselsteinablagerungen; Anwesenheit von Kesselsteinablagerungen: X, Abwesenheit von Kesselsteinablagerungen: ○

*3 Natriumpolyacrylat

*4 Natriumsalz von Isobutyl-Maleinsäureanhydrid-Copolymer

[0059] Wie in Tabelle 5 gezeigt, kann in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung, Cyanid ausreichend zersetzt werden, während die Bildung von Kesselstein verhindert wird. In Vergleichsbeispiel 10, das einen pH-Wert von weniger als 11 hatte, war die Rest-Cyanidkonzentration hoch. In Vergleichsbeispiel 11, bei dem

kein Kesselsteininhibitor zugegeben wurde, wurde Kesselstein gebildet. In den Vergleichsbeispielen 12 und 13 war der Kesselsteininhibitor kein Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor und, obwohl ein Kesselsteininhibitor zugegeben wurde, hat sich Kesselstein abgesetzt.

[0060] Obwohl die vorliegende Erfindung im Detail mit Bezug auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es für einen Fachmann auf dem Gebiet offensichtlich, dass verschiedene Modifikationen darin vorgenommen werden können, ohne vom Geist und Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

[0061] Die vorliegende Anmeldung basiert auf der japanischen Patentanmeldung 2012-080437, die am 30. März 2012 eingereicht wurde, und der japanischen Patentanmeldung 2012-080438, die am 30. März 2012 eingereicht wurde, die hierin durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser, das ein Cyanid enthält, umfassend einen Schritt, in welchem eine Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben wird, um das Cyanid zu zersetzen, wobei das cyanidhaltige Abwasser Ammoniumionen und eine organische Substanz enthält, das cyanidhaltige Abwasser auf einen pH-Wert von 11 oder mehr eingestellt wird und die Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser so zugegeben wird, dass die freie Restchlorkonzentration 0, 1 mg/L oder mehr, auch nach einer Reaktion, bei der das Cyanid zersetzt wird, beträgt.

2. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 1, worin ein Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben wird.

3. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 2, worin der Phosphonsäure-Kesselsteininhibitor zumindest einer ist, der aus der Gruppe bestehend aus 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Salzen davon ausgewählt wird.

4. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 2 oder 3, worin eine Lösung, die das alkalische Mittel und den Kesselsteininhibitor enthält, zu dem cyanidhaltigen Abwasser gegeben wird.

5. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Chlorquelle zu dem cyanidhaltigen Abwasser so zugegeben wird, dass die freie Restchlorkonzentration im Bereich von 0, 1 bis 1 mg/L liegt.

6. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 1 oder 2, worin der pH-Wert des cyanidhaltigen Abwassers in dem Bereich von 11 bis 12,5 durch Zugabe eines alkalischen Mittels eingestellt wird.

7. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 6, worin das alkalische Mittel zu dem cyanidhaltigen Abwasser so zugegeben wird, dass das cyanidhaltige Abwasser nach der Cyanid-Zersetzungsreaktion einen pH-Wert von 11 oder mehr hat.

8. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das cyanidhaltige Abwasser eine Konzentration von gelöstem Eisen von 0,4 mg/L oder weniger hat.

9. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das cyanidhaltige Abwasser eine Temperatur von 40°C oder mehr hat.

10. Verfahren zur Behandlung von cyanidhaltigem Abwasser gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Chlorquelle zumindest eine ist, die aus der Gruppe bestehend aus Natriumhypochlorit, Chlor und einem Bleichpulver ausgewählt wird.

Es folgen keine Zeichnungen