Reaktionen der Cyanide in Gichtgaswaschwasser

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Matthias Dumm

geboren in Herten

Fakultät für Chemie

der Universität Duisburg-Essen

2019

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/72425
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20200805-070419-5

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2014 bis September 2019 im Direktionsbereich Technology, Innovation & Sustainability der thyssenkrupp Steel Europe AG in Kooperation mit der Abteilung für instrumentelle analytische Chemie der Universität Duisburg-Essen und der Hochschule Niederrhein durchgeführt.

Tag der Disputation: 19.06.2020

Gutachter:	PD Dr. rer. nat. Ursula Telgheder
	Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Schram
Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Sebastian Schlücker

Zusammenfassung

Gichtgaswaschwasser ist ein Cyanid-haltiges Abwasser, welches in großen Mengen in der an den Hochofenprozess angeschlossenen Gasreinigung anfällt. Beobachtungen haben gezeigt, dass es während des Klärprozesses zu einem natürlich auftretenden Cyanidabbau kommt. Da es sich bei Cyaniden um toxische Verbindungen handelt, die im Abwasserbereich behördlich überwacht werden, ist eine genaue Kenntnis der vorliegenden Spezies, ihrer Herkunft und ihrer Reaktionen überaus wichtig. Daher wird in dieser Arbeit zunächst mittels FTIR-Spektroskopie gezeigt, dass im Gichtgas im Mittel 41 $mL\,m^{-3}$ gasförmiger Cyanwasserstoff vorliegt von dem etwa 12 % in das Waschwasser übergeht. Dies macht 34 % der im Gichtgaswaschwasser vorliegenden Cyanoverbindungen aus. Die restlichen 66 % werden über den Gichtstaub eingetragen. Durch Analyse der Gas- und Wasserphase (UV/Vis, ICP-OES, FTIR und CFA) können neben HCN und CN^- vor allem Tetracyanozinkat und Hexacyanoferrat(II) als dominierende Cyanidspezies identifiziert werden. Im Abwasserkreislauf folgt ein fast vollständiger Abbau der leicht freisetzbaren Cyanide. 40-90 % dieses Abbaus können durch Wasseranalysen (CFA) und Analysen der Gasphase (FTIR) auf die Verflüchtigung von HCN zurückgeführt werden. Weitere 10-60 % des Abbaus beruhen auf der Thiocyanat bildenden Reaktion zwischen CN^- und einer unbekannten Schwefelverbindung im Gichtstaub, die unter Zuhilfenahme verschiedener analytischer Verfahren charakterisiert wird (CFA, ICP-OES, XRD, GC-MS und Q-TOF LC-MS), aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht endgültig bestimmt werden kann.

Abstract

Blast furnace gas washing water is a cyanide containing wastewater, produced in large quantities in gas cleaning systems of pig iron production sites. During the washing water treatment a naturally ocurring cyanide degregation could be observed. Since cyanides are toxic compounds, which are under regulatory control, exact knowledge of existent species, their origin and especially their reactions is crucial. Therefore, using FTIR spectroscopy, in this work it is shown, that blast furnace gas contains 41 $mL\,m^{-3}$ gaseous HCN on avergage, from which 12 % is transferred into the washing water. This accounts for 34 % of the dissolved cyanide compounds in the water phase. The remaining 66 % are brought in via flue dust. In addition to CN^- and HCN, tetracyanozincate and hexacyanoferrate(II) can be identified as dominating cyanide species by analysis of the gas and water phase (UV/Vis, ICP-OES, FTIR und CFA). An almost complete degregation of weak acid dissociable cyanide takes place in the water cycle. Therefrom 40-90 % can be traced back to HCN volatilization by water annalysis (CFA) and gas phase analysis (FTIR). Another 10-60 % of the degregation is based on a thiocyanate forming reaction between CN^- and an unknown sulfur compound, which is characterized using various analytical techniques (CFA, ICP-OES, XRD, GC-MS an Q-TOF LC-MS), but can not be definitely identified in the context of the present work.

Danksagung

An dieser Stelle sei all denjenigen gedankt, die zum Gelingen meiner Promotion einen wertvollen Beitrag geleistet haben.

Meiner Doktormutter PD Dr. Ursula Telgheder danke ich nicht nur für die wissenschaftliche Betreuung meiner Promotion und die stets konstruktiven fachlichen Beiträge, sondern in hohem Maße auch für den vertrauensvollen Umgang, der mir oft dabei geholfen hat, mich den Herausforderungen der wissenschaftlichen Arbeit zu stellen. Herrn Prof. Dr. Jürgen Schram danke ich für intensive - teilweise auch stürmische - Diskussionen, seine kritische Auseinandersetzung mit meinen Hypothesen, sowie die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke Herrn Dr. Jörg Flock für die Möglichkeit, die Promotion im Bereich TISCH der thyssenkrupp Steel Europe AG durchführen zu können. Herrn Dr. Eckhard Pappert danke ich für die fachliche Betreuung und die Anleitung zum selbstständigen und eigenverantwortlichen wissenschaftlichen Arbeiten. Frau Simone aus dem Spring sei für Ihr Vertrauen, das Sie mir entgegenbrachte, während ich zahlreiche Experimente in Ihrem Labor durchführte, und für viele hilfreiche Ratschläge gedankt. Darüber hinaus danke ich den Kollegen des Labors für Kreislaufstoffanalytik. Sie hatten stets Nervennahrung und ein offenes Ohr für mich.

Ein großer Dank gilt Herrn Dr. Florian Kremers, der mich in endlosen Telefonaten dabei unterstützte, experimentelle Daten mathematisch zu ergründen. Den Herren Dr. Thomas Lostak und Dr. Christian Timma sei für ihre überdurchschnittlich ausgeprägte Diskussionsbereitschaft, sowohl in fachlichen als auch nicht-fachlichen

Themen, gedankt. Herrn Dr. Thomas Lostak danke ich zudem für die wertvollen Anregungen zum projektorientierten Arbeiten. Herrn Frank Witkowski und Herrn Karl-Heinz Stroncik danke ich für die vielen informativen Gespräche und ihre Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Messkampagnen.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner Frau Kirsten Dumm. Ohne ihre fortwährende Unterstützung, insbesondere nach der Geburt unserer wundervollen Kinder Henri und Hanna, und ohne ihre liebevolle Art Problemen entgegenzutreten, wäre meine Promotion nicht möglich gewesen. Danke!

Inhaltsverzeichnis

1 Hintergrund und Zielsetzung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**

2.1 Bindungsformen der Cyanide 5

2.1.1 Freies Cyanid 5

2.1.2 Einfache und komplex gebundene Cyanide 9

2.1.3 Weitere Verbindungen des Cyanids 10

2.2 Cyanid in der Analytik 13

2.3 Toxizität der Cyanide 15

2.4 Cyanide im Hochofenprozess 17

2.4.1 Der Hochofenprozess 17

2.4.2 Die Gasreinigung bei der thyssenkrupp Steel Europe AG . . . 21

2.4.3 Cyanidentgiftung 23

3 Stand der Forschung **25**

4 Material und Methoden **29**

4.1 Parameter der analytischen Verfahren 29

4.1.1 Continuous Flow Analysis 29

4.1.2 Quantifizierung von Dicyan in wässrigen Proben 29

4.1.3 Ionenaustauschchromatografie 30

4.1.4 ICP-OES 30

4.1.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektrokopie 33

4.1.6 Röntgendiffraktometrie 34
4.1.7 Sulfid, Gesamtschwefel und Kohlenstoff in Feststoff 34
4.1.8 Gaschromatografie 35
4.1.9 Flüssigkeitschromatografie 35
4.2 Verwendete Chemikalien 36

5 Eintrag und Verteilung der Cyanide 41
5.1 Strategie zur Beschreibung des Systems 41
5.2 Cyanideintrag ins Gichtgaswaschwasser 42
5.3 Verlauf der Cyanidkonzentration im Wasserkreislauf der Gasreinigung 52
5.4 Ergebnisdiskussion 62

6 Cyanidabbau im Gichtgaswaschwasser 65
6.1 Strategie zur Erfassung der Reaktionsmechanismen 65
6.2 Wechselwirkung der Cyanide mit gelösten Matrixkomponenten . . . 65
6.3 Wechselwirkung der Cyanide mit Gichtstaub 73
6.3.1 Änderung der Cyanidkonzentration im Realsystem 73
6.3.2 Änderung der Cyanidkonzentration im Modellsystem 75
6.3.3 Untersuchung der Thiocyanatbildung 77
6.3.4 Identifizierung der reaktiven Schwefelverbindung 81
6.4 Verflüchtigung von HCN 97
6.5 Ergebnisdiskussion 112

7 Schlussfolgerungen für den Gesamtprozess 119

8 Zusammenfassung 123

Literaturverzeichnis 127

Abbildungsverzeichnis 137

Tabellenverzeichnis 143

Abkürzungsverzeichnis **147**

Erklärung **149**

Lebenslauf **151**

1 Hintergrund und Zielsetzung

Die thyssenkrupp Steel Europe AG (tkSE) bettreibt insgesamt 4 Hochöfen mit einem gemeinsamen Roheisen-Produktionsvolumen von rund 10 Mio.t pro Jahr. Im Hochofenprozess entstehen neben dem Roheisen und der Schlacke auch große Mengen Staub belastetes Gichtgas. Aufgrund seines hohen Brennwertes wird dieses thermisch verwertet, muss aber hierfür aufwendig entstaubt werden. Während die Grobfraktion des Gichtstaubes in einem Fliehkraftabscheider entfernt wird, findet die Abtrennung der Feinfraktion durch eine Nasswäsche in einem Gaswäscher statt. In diesem Prozessschritt fällt das sogenannte Gichtgaswaschwasser (GGWW) an, welches toxische Cyanoverbindungen enthält [1, 2]. Das GGWW wird in einer Kläranlage in mehreren Prozessschritten vom Gichtstaub befreit und über einen Kühlturm geleitet, da es bei der Gaswäsche nicht nur zum Stoff- sondern auch zum Wärmeaustausch zwischen Gichtgas und dem Waschwasser kommt und so eine anschließende Kühlung des GGWW nötig ist. Der Großteil des GGWW wird im Kreislauf gefahren, wobei lediglich über Verdunstung und Abführung des Klärschlamms Wasser aus dem System verloren geht. Das Filtratwasser des Klärschlamms wird in einer Sekundäranlage behandelt, von der ein Teilstrom des geklärten Abwassers unter Umständen in die Emscher eingeleitet wird. An dieser Stelle gilt nach Anhang 29 der Abwasserverordnung (AbwV) [3] ein Grenzwert für das sogenannte leicht freisetzbare Cyanid (lf.CN) von 0,4 $\mathrm{mg\,l^{-1}}$. Im Primärkreislauf ist daher eine Cyanidentgiftung durch Formaldehyd vorgesehen, die allerdings äußerst selten zum Einsatz kommt, denn trotz hoher in das GGWW eingetragener

Cyanidkonzentrationen bis zu 30 mg l^{-1}, kommt es im Sekundärkreislauf kaum zu Grenzwertüberschreitungen, obwohl hier keine gezielte Maßnahmen zur Cyanidentgiftung getroffen werden. Auch im Primärkreislauf selbst fällt die Cyanidkonzentration im Verlauf der Abwasserbehandlung rapide, ohne dass Formaldehyd eingesetzt wird. Im GGWW kommt es demnach zu einem natürlich auftretenden Cyanidabbau. Die Literatur gibt zahlreiche Hinweise auf mögliche Reaktionen der Cyanide. Insbesondere im Bereich der Golderz verarbeitenden Industrie, wo Lösungen von Kaliumcyanid zur Gold-Extraktion verwendet werden, wurden vergleichbare Abbaumechanismen untersucht [4, 5, 6]. Da sich aber die Art des Cyanideintrages in die wässrige Phase sowie die Matrixzusammensetzung der in der Literatur beschriebenen Abwässer signifikant vom GGWW unterscheiden, können die Erkenntnisse nicht ohne Weiteres auf das hier untersuchte System übertragen werden. Da bei bestimmten Betriebszuständen des Hochofens, wie z.B. dem Tiefblasen, mit massiv erhöhten Cyanidkonzentrationen im GGWW zu rechnen ist, ist eine genaue Kenntnis der vorliegenden Cyanidspezies sowie der ablaufenden Reaktionen zwingend notwendig, um den Cyanidabbau gegebenenfalls gezielt zu unterstützen oder auf die Spezies optimierte Entgiftungsmaßnahmen vorzunehmen. Darüber hinaus ist die Überwachung der Cyanidkonzentration mittels instrumentell analytischer Verfahren in Bezug auf Umwelt- und Mitarbeiterschutz entscheidend. Ein wichtiger Aspekt ist daher der Einfluss der im GGWW ablaufenden Reaktionen auf die Ergebnisse der Quantifizierung der Cyanide.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll das System aus Gasreinigung und Abwasserbehandlung am Standort Hamborn hinsichtlich der Cyanidbelastung und der im GGWW ablaufenden Reaktionen tief gehend erfasst werden. Es wird auf ein breites Spektrum instrumentell analytischer Verfahren zurückgegriffen (CFA, IC, ICP-OES, FTIR u.a.), um folgende Fragen umfassend zu klären:

- Wie und in welcher Form wird Cyanid in das GGWW eingetragen?
- In welcher Bindungsform liegen die Cyanide im GGWW vor?

- Welche Reaktionsmechanismen führen zu der signifikanten Abnahme der Cyanidkonzentration im GGWW während der Abwasserbehandlung?
- Welche Schlussfolgerungen können für das Gesamtsystem der Gasreinigung und die instrumentell analytischen Verfahren zur Cyanidbestimmung getroffen werden?

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Bindungsformen der Cyanide

2.1.1 Freies Cyanid

Bei der Betrachtung von wässrigen Systemen wird häufig der Begriff *freies Cyanid* verwendet. Hiermit werden die Verbindungen Cyanwasserstoff HCN (auch Blausäure genannt) und das Cyanidion CN^- zusammengefasst [1]. HCN ist eine bei Raumtemperatur flüssige, schwache Säure, die sehr gut in Wasser löslich ist und im wässrigen Milieu nach Reaktion (2.1) dissoziiert [7].

$$HCN + H_2O \overset{K_{s,HCN}}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + CN^- \tag{2.1}$$

Der Grad der Dissoziation im Gleichgewichtszustand wird durch die Säurekonstante $K_{s,HCN}$ in Gleichung (2.2) charakterisiert. Gleichung (2.3) beschreibt die Temperaturabhängigkeit des negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonstante $pK_{s,HCN}$ [8].

$$K_{s,HCN} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(CN^-)}{c(HCN)} \tag{2.2}$$

$$\begin{aligned} pK_{s,HCN}(T) =& pK_{s,HCN}(T_r) + \frac{\Delta H(T_r)}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + \\ & \frac{\Delta C_p}{2,303 \cdot R} \cdot \left(1 - \frac{T_r}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_r}\right)\right) \end{aligned} \tag{2.3}$$

Hierbei ist $pK_{s,HCN}(T_r)$ der pK_s-Wert von HCN bei gegebener Referenztemperatur T_r, $\Delta H(T_r)$ die Entropie der Dissoziation und ΔC_p die Wärmekapazität von

HCN. Für $T_r = 25°C$ mit $pK_{s,HCN}(T_r) = 9,21$, $\Delta H(T_r) = 43{,}60\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und $\Delta C_p = -251\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ ergibt sich die in Abbildung 2.1 a) dargestellte Temperaturabhängigkeit im Bereich von 0 bis 50°C.

Der Dissoziationsgrad von Cyanwasserstoff α_{HCN} kann wiederum nach Gleichung (2.4) anhand von $K_{s,HCN}$ und der Oxoniumionen-Konzentration berechnet werden . Für das Verhältnis von undissoziiertem HCN zur Gesamt-Konzentration des freien Cyanids ergibt sich Gleichung (2.5) [9].

$$\alpha_{HCN} = \frac{[CN^-]}{[HCN] + [CN^-]} = \frac{K_{s,HCN}}{[H_3O^+] + K_{s,HCN}} \tag{2.4}$$

$$1 - \alpha_{HCN} = \Pi_{HCN} = \frac{[HCN]}{[CN^-] + [HCN]} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_{s,HCN}} \tag{2.5}$$

Bei pH 8 und einer Konzentration der freien Cyanide von $1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ ergibt sich der in Abbildung 2.1 b) dargestellte temperaturabhängige Verlauf der Konzentration von HCN und CN^-.

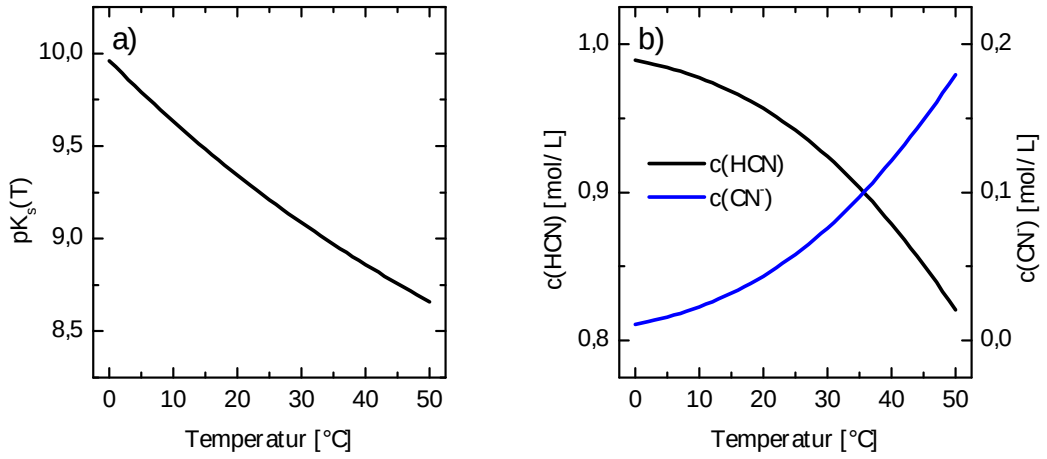


Abbildung 2.1: a) Temperaturabhängigkeit des pK_S von HCN [8]. b)Verlauf von c(HCN) und c(CN^-) in Abhängigkeit der Temperatur. Mit c(freies Cyanid)=1 $\mathrm{mol\,L^{-1}}$ und pH 8.

Insgesamt ist der Anteil des im Gleichgewicht vorliegenden HCN also durch den pH und die Temperatur der wässrigen Lösung bedingt. Abbildung 2.2 stellt den Zusammenhang grafisch dar.

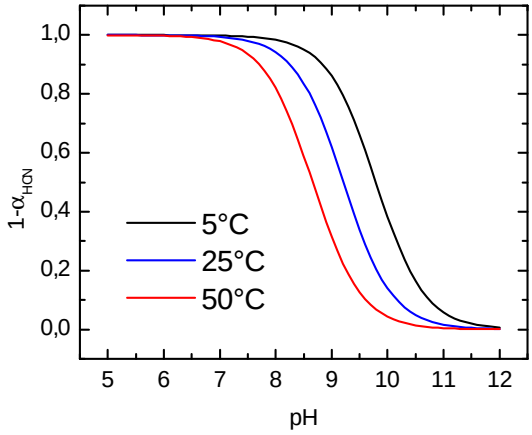


Abbildung 2.2: pH- und Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von Cyanwasserstoff [8][9].

Cyanwasserstoff ist flüchtig und geht aus wässriger Lösung leicht in die Gasphase über [1]. Ist das betrachtete System geschlossen, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen gasförmigen Cyanwasserstoff HCN(g) und wässrig gelöstem Cyanwasserstoff HCN(aq) ein. Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration c_i einer Komponente i in der wässrigen Phase und dem korrespondierenden Partialdruck p_i der Komponente in der Gasphase kann allgemein über das *Henry*-Gesetz beschrieben werden (Gleichung (2.6)) [10].

$$c_i = k_{H,i} \cdot p_i \tag{2.6}$$

Der Proportionalitätsfaktor $k_{H,i}$ wird als *Henry*-Konstante der Komponente i bezeichnet. Mit $p_i = x_i \cdot p$ [11] kann das Stoffmengenverhältnis x_i der Komponente in der Gasphase nach Gleichung (2.7) in Abhängigkeit vom Gesamtdruck p des Systems und der Gleichgewichtskonzentration c_i der Komponente in der wässrigen Phase dargestellt werden. In einem geschlossenen System, bestehend aus Gas- und

Wasserphase, kann die *Henry*-Konstante $k_{H,i}$ einer Komponente also über die Messung des Drucks p, des Stoffmengenverhältnisses der Komponente in der Gasphase x_i und der Konzentration der Komponente in der Wasserphase c_i im Gleichgewichtszustand ermittelt werden. Die *Henry*-Konstante zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die in Gleichung (2.8) beschrieben ist [10].

$$x_i = \frac{c_i}{k_{H,i} \cdot p} \tag{2.7}$$

$$k_{H,i}(T) = k_{H,i}(T_r) \cdot exp\left(\frac{-\Delta_{soln}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right) \tag{2.8}$$

Mit $T_r = 25°C$, $k_{H,HCN}(T_r) = 11{,}84\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}\,\text{bar}^{-1}$ und $\frac{-\Delta_{soln}H}{R} = 5000\,\text{K}$ ergibt sich der in Abbildung 2.3 dargestellte Verlauf für $k_{H,HCN}(T)$ im Bereich von 0 bis 50°C.

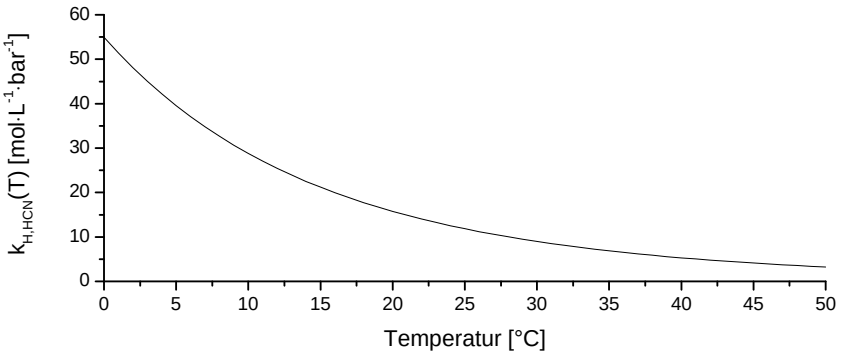


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der *Henry*-Konstante von HCN in Wasser $k_{H,HCN}$ [10].

Die in Abbildung 2.4 dargestellten Gleichgewichte können also über den Druck und die Temperatur des Systems sowie den pH-Wert der Lösung beschrieben werden, wobei die Temperatur den pK_s-Wert und die *Henry*-Konstante von Cyanwasserstoff beeinflusst. Bei konstantem Druck und pH bewirkt eine Temperaturerhöhung die Verschiebung des Gesamtgleichgewichts zwischen Cyanid-Ionen in der Lösung und HCN(g) in Richtung Gasphase. Für eine ausführliche Diskussion der Tempera-

turabhängigkeit von $pK_{s,HCN}$ und $k_{H,HCN}$ sei auf die Ausführungen von KREMERS [12] und MA ET.AL. [13] verwiesen.

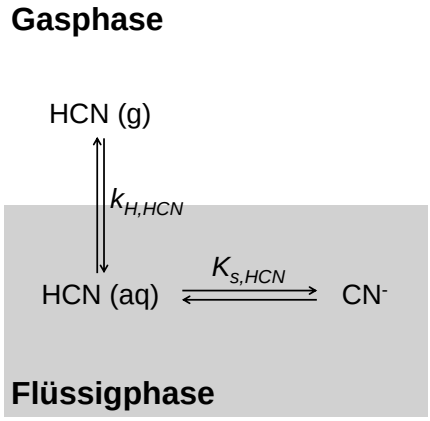


Abbildung 2.4: Gleichgewichtseinstellung im System aus Flüssig- und Gasphase.

2.1.2 Einfache und komplex gebundene Cyanide

Die Salze der Blausäure werden als einfache Cyanide bezeichnet und haben die allgemeine Form $M(CN)_m$, wobei M ein Metall mit der Valenz m repräsentiert. Alkali- und Erdalkalicyanide, sowie das Hg(II)-Cyanid sind gut in Wasser löslich, wohingegen Schwermetallcyanide unlöslich sind [14, 15]. Die löslichen Vertreter dieser Bindungsklasse sind im wässrigen Milieu nach Reaktion (2.9) und (2.10) als freies Cyanid zu betrachten.

$$M(CN)_m(s) \xrightarrow{H_2O} M^{m+}(aq) + mCN^-(aq) \tag{2.9}$$

$$CN^-(aq) + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN(aq) + H_2O \tag{2.10}$$

Mit Übergangsmetallen bildet CN^- nach Reaktion (2.11) Komplexe der Form $[M(CN)_n]^{m+}$. Die Stabilität wird nach Gleichung (2.12) über die Komplexbildungskonstante K_B beschrieben [16].

$$[M(H_2O)_p]^{m+} + nCN^- \rightleftharpoons [M(CN)_n]^{(n-m)-} + pH_2O \tag{2.11}$$

$$K_B = \frac{c([\mathrm{M(CN)}_n]^{(n-m)-})}{c([\mathrm{M(H_2O)}_p]^{m+}) \cdot c(\mathrm{CN^-})^n} \tag{2.12}$$

Blei, Cadmium und Zink bilden relativ instabile Komplexe. Die Komplexe des Fe(II) und Fe(III) sind hingegen sehr stabil. Tabelle 2.1 führt die Stabilitätskonstanten, dargestellt als $logK_B$, ausgewählter Cyanokomplexe auf. Eine kritische Betrachtung der Stabilitätskonstanten verschiedener Cyanokomplexe ist in den Arbeiten von DZOMBAK ET.AL. [1] und BECK [17] zu finden.

Die Salze der Cyanokomplexe variieren stark in ihrer Löslichkeit [18]. So sind z.B. Kaliumhexacyanoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ und Kaliumhexacyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ gut in Wasser löslich [19, 20]. Das Berliner Blau $Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$, das z.B. in einer Reaktion aus Fe^{3+}-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II) im wässrigen Milieu als blauer Niederschlag ausfällt, ist hingegen nahezu unlöslich [21, 16].

2.1.3 Weitere Verbindungen des Cyanids

Dicyan: Dicyan $(CN)_2$ ist ein bei Raumtemperatur gasförmiges, farbloses Pseudohalogen, das gut in Wasser löslich ist [16, 22]. Die Synthese erfolgt z.B. nach Reaktion (2.13) aus den Elementen, wenn Stickstoff bei 1500-1800°C über Kohlenstoffgesättigtes Eisen geleitet wird [7] oder über die in Reaktion (2.14) beschriebene Oxidation von CN^- mit Cu(II)-Ionen im wässrigen Milieu.

$$2\,\mathrm{C} + \mathrm{N_2} \xrightarrow{\mathrm{Fe}} (\mathrm{CN})_2 \tag{2.13}$$

$$4\,\mathrm{KCN} + 2\,\mathrm{CuSO_4} \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} (\mathrm{CN})_2\uparrow + 2\,\mathrm{CuCN}\downarrow + \mathrm{K_2SO_4} \tag{2.14}$$

In Wasser hydrolysiert Dicyan langsam zu Cyanwasserstoff und Isocyansäure [16]. In alkalischer Lösung disproportioniert Dicyan rasch nach Reaktion (2.15) quantitativ zu Cyanid und Cyanat [7, 23].

$$(CN)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow CN^- + NCO^- + H_2O \tag{2.15}$$

Cyanat: Cyanat CNO^- ist die oxidierte Form des Cyanid-Ions. Es ist ebenfalls ein guter Komplexbildner und steht in wässriger Lösung nach Reaktion (2.16) mit der Isocyansäure ($pK_s = 3,45$ bei 25°C) im Gleichgewicht [1].

$$NCO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HOCN + H_2O \tag{2.16}$$

Thiocyanat: Bei der Oxidation von CN^- mit Schwefelspezies wird Thiocyanat SCN^- erhalten. Besonders reaktiv mit Cyaniden sind Polysulfide und Thiosulfate [1, 24]. Die protonierte Form des Thiocyanats, die Thiocyansäure HSCN, liegt nur in sehr saurem Milieu vor und ist nicht stabil [1, 25].

Organische Cyanide: Die wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Nitrile R-CN (R: organischer Rest) und die Cyanhydrine (vgl. Abbildung 2.5) [26]. Während einfache Nitrile relativ stabil sind, können die Cyanhydrine bei niedrigen pH-Werten und bei erhöhten Temperaturen Cyanid-Ionen abspalten [27].

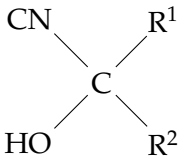


Abbildung 2.5: Allgemeine Strukturformel der Cyanhydrine.

Tabelle 2.1: Stabilitätskonstanten ausgewählter Cyanokomplexe

Cyanokomplex	$logK_B$	T [°C]	I	Referenz
$[Pb(CN)_4]^{2-}$	10,3	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Cd(CN)]^{+}$	6,01	25	0	[15]
$[Cd(CN)_2]^{0}$	11,12	25	0	[15]
$[Cd(CN)_3]^{-}$	15,65	25	0	[15]
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	17,92	25	0	[15]
	19	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Zn(CN)]^{+}$	5,3	25	3	[15]
$[Zn(CN)_2]^{0}$	11,07	25	0	[15]
$[Zn(CN)_3]^{-}$	16,05	25	0	[15]
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	19,62	25	0	[15]
	20	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Ag(CN)_2]^{-}$	20,48	25	0	[15]
	21	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Ag(CN)_3]^{2-}$	21,4	25	0	[15]
$[Ag(CN)_4]^{3-}$	20,8	18	1	[15]
$[Cu(CN)_2]^{-}$	16,26	25	0	[15]
	21	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	21,6	25	0	[15]
	22	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	23,1	25	0	[15]
	27	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Ni(CN)]^{+}$	7,03	25	3	[15]
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	30,22	25	0	[15]
	31	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Ni(CN)_5]^{3-}$	30	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	35,4	25	0	[15]
	37	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Hg(CN)]^{+}$	17,00	25	0	[15]
$[Hg(CN)_2]^{0}$	32,75	25	0	[15]
$[Hg(CN)_3]^{-}$	36,31	25	0	[15]
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	38,97	25	0	[15]
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	43,6	25	0	[15]
	44	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]
$[Pd(CN)_4]^{2-}$	>44	RT[a)]	k.A.[b)]	[16]

[a)] nicht näher spezifiziert
[b)] keine Angabe

2.2 Cyanid in der Analytik

Bei der Quantifizierung der Cyanide unterscheidet man in den etablierten Methoden DIN 38405-13 [27] und DIN EN ISO 14403-2 [28] die verfahrensdefinierten Summenparameter *leicht freisetzbares Cyanid* (lf.CN) und *Gesamtcyanid* (CN_{gesamt}). Zu den leicht freisetzbaren Cyaniden zählt das freie Cyanid sowie instabile Metallcyanokomplexe. Gesamtcyanid setzt sich aus leicht freisetzbarem Cyanid und stabilen Metallcyanokomplexen, wie z.B. die Hexacyanoferrate, zusammen. Organische Cyanide werden hier teilweise auch erfasst. Dicyan kann nur indirekt detektiert werden, wenn die zu untersuchende Probe zum Beispiel im Rahmen der Stabilisierung alkalisiert wird und so das $(CN)_2$ zu Cyanid disproportioniert. Abbildung 2.6 stellt die Zusammenhänge grafisch dar. Bei den oben genannten Verfahren werden die leicht freisetzbaren Cyanide bei definiertem pH als Cyanwasserstoff von der Matrix abgetrennt und in alkalischen Lösungen absorbiert. Um auch die komplexen Cyanide zugänglich zu machen, wird dem Trennschritt ein Aufschluss vorgeschaltet. Das in der Absorptionslösung angereicherte Cyanid wird anschließend photometrisch quantifiziert.

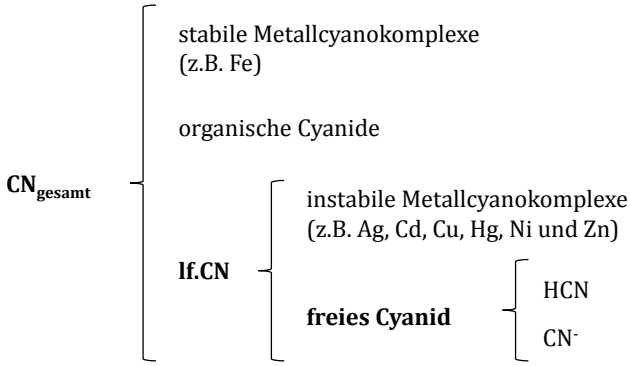


Abbildung 2.6: Definition der Parameter leicht freisetzbares Cyanid und Gesamtcyanid. Nach [27, 28, 29].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden nach DIN EN ISO 14403-2 mittels Continuous Flow Analysis (CFA) durchgeführt. Unter dem Begriff CFA werden im Allgemeinen Quantifizierungsverfahren zusammengefasst,

bei denen die Konzentration eines Analyten in einem kontinuierlichen Reagenzienstrom gemessen wird [30]. Die zur jeweiligen Bestimmung gehörenden Reagenzien werden mittels peristaltischer Pumpen durch die für die Methode spezifische Hardware gepumpt. Den Aufbau, der die nasschemischen Reaktionsschritte einer manuellen Methode im kontinuierlichen Fluss abbildet, bezeichnet man als Manifold. Die zu analysierenden wässrigen Proben werden alternierend mit einer Trägerlösung durch einen automatischen Probengeber in den Strom eingebracht. Damit es nicht zu Diffusion oder Kontamination zwischen den Proben kommt, wird der Strom häufig mit Luftblasen segmentiert [31]. Man spricht daher auch von Segmented Flow Analysis (SFA). Kommerziell erhältliche Analysensysteme bestehen in der Regel aus einem automatischen Probengeber, der CFA-Einheit inklusive Photometer mit Durchflussküvette und der Software unterstützten Auswerteeinheit. Bei der Bestimmung von leicht freisetzbaren Cyaniden wird das lf.CN durch Ansäuern und Destillation bei 125°C von der Matrix abgetrennt und anschließend in Puffer aufgenommen. Die Cyanid-Ionen werden dann nach der *König-Reaktion* mit Chloramin-T, Pyridin-4-Carbonsäure und 1,3-Dimethylbarbitursäure zu einem Polymethinfarbstoff umgesetzt, der bei 605 nm photometrisch detektiert wird [28, 32]. Zur Bestimmung von Gesamtcyanid wird der Destillation ein UV-Aufschluss vorgeschaltet, sodass starke Cyanokomplexe photolytisch zersetzt werden und die Cyanidionen analytisch erfasst werden können. Eine genauere Speziation der Metallcyanokomplexe ist mithilfe der Ionenchromatografie möglich. OTU ET.AL. [33] geben eine Übersicht potenzieller Methoden. Besonders gängig ist die Ionenaustausch- und Ionenpaarchromatografie in Kombination mit UV- oder Leitfähigkeitsdetektion zur Bestimmung der Cyanokomplexe von Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen. ZHENG ET.AL. [34] haben unter der Verwendung der Anionenaustauschchromatografie mit UV-Detektion Nachweisgrenzen im Bereich von 0,24 bis 10,7 ppbw in verschiedenen wässrigen Matrizes nachgewiesen.

2.3 Toxizität der Cyanide

Die Toxizität der verschiedenen Cyanidverbindungen beruht auf der Fähigkeit des Cyanidions stabile Komplexe mit verschiedenen Metallenzymen zu bilden [35, 36]. Physiologisch ist die hohe Affinität zum Fe^{3+} von besonderer Bedeutung. Cyanid kann entweder oral in Form von Cyanidsalzen, oder inhalativ als HCN aufgenommen werden. Bei Ingestion lösen sich die ionischen Verbindungen im Magensaft, wo durch den niedrigen pH das Gleichgewicht von Reaktion (2.1) auf die Seite des HCN verschoben wird. Blausäure weist eine sehr gute Membrangängigkeit auf, so dass sie schnell resorbiert wird und in den Blutkreislauf gelangt [35, 37]. Gasförmiges HCN kann durch Hautresorption oder Inhalation direkt in den Blutkreislauf gelangen [38, 35]. Bedingt durch die hohe Mobilität der Blausäure verteilt sich diese rasch in den Körperzellen. Dort bindet das Cyanid-Ion an das Fe^{3+} der mitochondrialen Cytochrom-C-Oxidase, inaktiviert das Enzym und blockiert die Atmungskette. Eine aerobe Energiegewinnung durch ATP-Synthese ist nicht mehr möglich, so dass eine Erstickung auf zellulärer Ebene die Folge ist [35, 36, 37]. Als Reaktion auf die ausbleibende Sauerstoffverwertung kommt es in den Zellen zur anaeroben Glykolyse, die schnell zu einer Lactatazidose führt [39, 40]. Nach einer oralen Aufnahme treten erste Symptome innerhalb von 15 bis 60 min auf, bei Inhalation schon nach wenigen Sekunden [35]. Angaben über die letale Dosis bei Ingestion variieren zwischen 0,5 bis 3,5 mg Cyanid pro kg Körpergewicht [36, 39, 38]. Die Auswirkung der Inhalation verschiedener Konzentrationen HCN sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Toxizität von komplexen und organischen Cyaniden variiert je nach Stabilität der Verbindungen bzw. dem Dissoziationsgrad [41]. Dicyan ist deutlich ungiftiger als freies Cyanid, da es durch Hydrolyse nur langsam HCN bildet [42]. Cyanat gilt als ungiftig und Thiocyant als gering giftig [41].

Zu den akuten Symptomen zählen Rachenreiz, brennender Geschmack, Unwohlsein, Schwindel, Erbrechen, Krämpfe, Kopfschmerz, Angst, Konfusion, Zittrigkeit, Bewusstseinstrübung und eine massive Stimulation des Atemzentrums [35, 37].

Tabelle 2.2: Auswirkung der Inhalation von HCN

Volumenanteil HCN in ppmv	Auswirkung	Dauer der Exposition	Referenz
500	letal	wenige Minuten	[37]
200-300	letal	kurz (nicht spezifiziert)	[35]
100	lebensgefährlich	k.A.[a)]	[35]
200-300	letal	k.A.[a)]	[39]
270	letal	sofort	[40]
181	letal	10 Minuten	[40]
135	letal	30 Minuten	[40]
110-135	letal	30-60 Minuten	[40]
45-54	keine Auswirkung	30-60 Minuten	[40]
18-36	leichte Symptome	mehrere Stunden	[40]

[a)] keine Angabe

Dauerhafte Exposition kann zur Schädiging des zentralen Nervensystems und des Sehnervs, zur Ausbildung eines Kropfes, zu Koordinationsstörungen, erhöhtem Blutdruck und erniedrigter Schilddrüsenfunktion führen [36, 40]. Durch die enzymkatalysierte Reaktion (2.17) kann im menschlichen Körper pro Stunde 0,1 bis 1,0 mg Cyanid pro kg Körpergewicht zu Thiocyanat metabolisiert werden [37].

$$CN^- + S_2O_3{}^{2-} \xrightarrow{\text{Rhodanase}} SCN^- + SO_3{}^{2-} \tag{2.17}$$

Bei der Therapie von Cyanidvergiftungen wird daher zur Beschleunigung der natürlichen Entgiftung Rhodanase und Natriumthiosulfat gegeben [39, 35]. Da dies aber nicht ausreicht, um hohe Dosen zu behandeln, werden zusätzlich Methämoglobinbildner verabreicht [35, 36, 37, 39]. Das Methämoglobin bindet die Cyanid-Ionen mit größerer Affinität als die Cytochrom-C-Oxidase und setzt die Ionen nur langsam wieder frei, die dann über Reaktion (2.17) zu Thiocyanat metabolisiert werden [36].

Aufgrund des hohen Gefährdungspotentials von HCN, lf.CN, $(CN)_2$ und teilweise auch SCN^-, wird die Konzentration dieser Verbindungen in verschiedenen Bereichen kontrolliert. Tabelle 2.3 zeigt einige Grenzwerte, die im Umfeld der Roheisen- und Stahlerzeugung relevant sind.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Grenzwerte von Cyanoverbindungen

Anwendungsgebiet	Parameter	Grenzwert	Quelle
Arbeitsplatz[a)]	HCN	0,9 ppmv	TRGS 900 [43]
Arbeitsplatz	$(CN)_2$	5 ppmv	MAK-Kommission [44]
Trinkwasser	lf.CN	0,05 mg/L	TrinkwV [45]
Abwasser[b)]	lf.CN	0,1 mg/L	AbwV [3]
Abwasser[b)]	SCN^-	4,0 mg/L	AbwV [3]
Abwasser[c)]	lf.CN	0,4 mg/L	AbwV [3]

[a)] Atemluft am Arbeitsplatz
[b)] Steinkohleverkokung
[c)] Eisen- und Stahlerzeugung

2.4 Cyanide im Hochofenprozess

2.4.1 Der Hochofenprozess

Im Hochofenprozess werden eisenoxidhaltige Erze bei hohen Temperaturen durch Koks zu metallischem Eisen reduziert. Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau eines Hochofens inklusive der ablaufenden Hauptreaktionen. Begleitmineralien der Erze, die sogenannte Gangart, werden mittels Zugabe von CaO-, Al_2O_3- oder SiO_2-haltigen Zuschlägen in Ca-Al-Silikate überführt. Die so entstehende Schlacke ist leicht schmelzbar und hat eine niedrigere Dichte als flüssiges Roheisen, wodurch eine Separation der beiden Phasen ermöglicht wird [46]. Die Mischung aus Erz mit den entsprechenden Zuschlägen wird als Möller bezeichnet. Um die für den Prozess erforderliche Stückigkeit, Härte und Gasdurchgängigkeit reproduzierbar zu gewährleisten, wird der Möller gesintert.

Der Hochofen wird in einem kontinuierlichen Vorgang abwechselnd mit Koks und Möller beschickt. Oberhalb des Gestells wird Heißwind mit etwa 1200 °C eingeblasen und die unterste Koksschicht verbrennt bei bis zu 2300 °C nach Reaktion (2.18) zu CO_2. Das Boudouard-Gleichgewicht in Reaktion (2.19) liegt bei den hohen Temperaturen und dem vorherrschenden Druck auf der Seite von CO, so dass die endotherme Bildung von Kohlenmonoxid den Bereich der Rast auf 1600 °C abkühlt

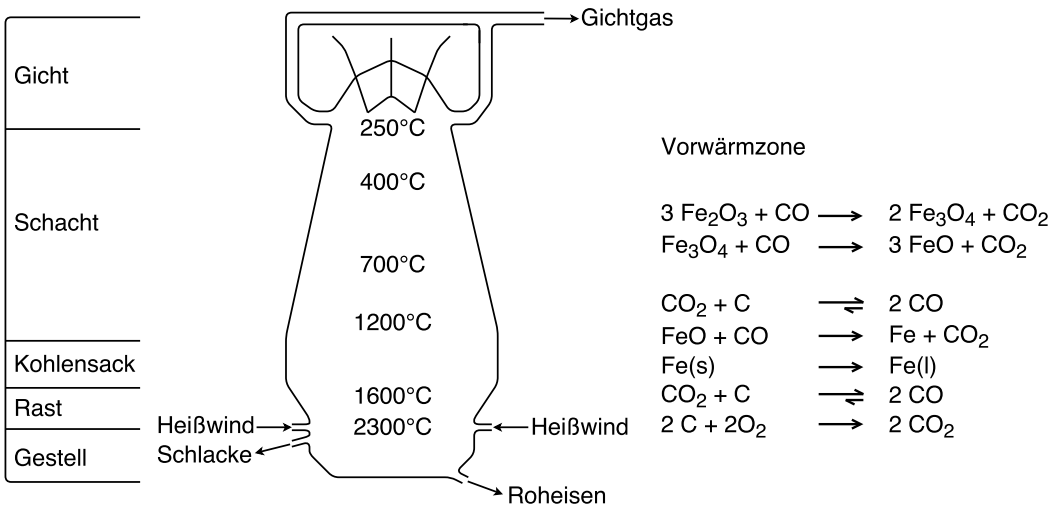


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Hochofens (nach [16, 46, 47, 48]).

[46, 47]. Hier reagiert das in der Möllerschicht durch vorherige Reaktionen hauptsächlich vorkommende FeO mit CO nach Reaktion (2.20) zu metallischem Eisen und CO_2 [16]. Durch Kohlenstoffaufnahme wird der Schmelzpunkt des Eisens auf 1150 °C abgesenkt. Im Bereich der Rast findet die Schlackenbildung statt und flüssiges Eisen sammelt sich im Gestell [48]. CO_2 wird in der nächsten Koksschicht zu CO reduziert, welches dann wieder als Reduktionsmittel zur Verfügung steht. Oberhalb von 600 °C werden die Eisenoxide so schrittweise nach Reaktion (2.20) bis (2.22) zu metallischem Eisen reduziert [49] (vgl. Abbildung 2.7). Neben der exothermen indirekten Reduktion mit CO findet im Bereich ab 1000 °C auch eine endotherme direkte Reduktion der Eisenoxide am Kokskohlenstoff nach Reaktion (2.23) bis (2.25) statt [46, 47, 50].

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 \tag{2.18}$$

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \tag{2.19}$$

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2 \tag{2.20}$$

$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3\,FeO + CO_2 \tag{2.21}$$

$$3\,Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2 \tag{2.22}$$

$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO \tag{2.23}$$

$$Fe_3O_4 + 4\,C \longrightarrow 3\,Fe + 4\,CO \tag{2.24}$$

$$Fe_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO \tag{2.25}$$

In der Vorwärmzone unterhalb von 600°C werden Koks und Möller getrocknet und temperiert. Die Reaktionsgase und der Wind verlassen den Hochofen über die Gicht als Gichtgas. Hiervon fallen pro Tonne Roheisen etwa 1800-4000 m^3 [51, 52] bzw. 2-3 Tonnen [52, 53] an. Die in dieser Arbeit betrachteten Hochöfen (Hochofen 8 und Hochofen 9 in Hamborn) haben eine gemeinsame Jahresproduktion von etwa 3,7 Mio.t Roheisen. Typische Zusammensetzungen des Gichtgases sind in Tabelle 2.4 gegenüber gestellt.

Tabelle 2.4: Zusammensetzung des Gichtgases

N_2	CO	CO_2	H_2 [Vol.-%]	H_2O	CH_4	O_2	Staub [$g\,m^{-3}$]	Referenz
55-60	25-30	8-10	1-4	k.A.[a)]	k.A.[a)]	k.A.[a)]	10-30	[50]
50-55	25-30	10-16	0,5-5	k.A.[a)]	0-3	k.A.[a)]	k.A.[a)]	[46]
53-55	21-23	18-20	4-5	k.A.[a)]	k.A.[a)]	0,2-0,5	10-25	[52]
49	23	22	3	3	k.A.[a)]	k.A.[a)]	k.A.[a)]	[54]

[a)] keine Angabe

Neben den hier berücksichtigten Hauptkomponenten finden sich im Gichtgas auch verschiedene Cyanidverbindungen. In der Gasphase ist dies insbesondere Cyanwasserstoff [55, 56]. HABASHI [57] beschreibt, dass hiervon 200 bis 2000 $mg\,m^{-3}$ zu erwarten sind, ohne aber nähere Angaben über die Herkunft der Daten zu machen. LAJTONYI [58] zeigt Messwerte für einen Hochofen, allerdings ohne die verwendete Analysenmethode zu nennen. Es konnten 50 bis 150 $mg\,m^{-3}$ HCN nachgewiesen werden. PETELIN ET. AL. vermuten, dass etwa 3% des dem Hochofen zugeführten Wasserstoffs in HCN umgesetzt wird [59]. Die im Hochofen herrschen-

den Bedingungen können, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, die Bildung von Dicyan fördern. Sowohl die benötigten hohen Temperaturen, als auch die angereicherte Eisen-Kohlenstoff-Matrix zur Umsetzung des Stickstoffs, der über den Heißwind eingetragen wird, sind vorhanden. So geben LUZIN ET. AL. [55] den Hinweis auf die Möglichkeit der Anwesenheit von $(CN)_2$ im Gichtgas. CHROBASIK [60] stellt in Ihrer Arbeit, die sich mit der Online Cyanidmessung in Gichtgaswaschwasser beschäftigt, die Hypothese auf, dass gelöstes Dicyan in der wässrigen Matrix vorliegt. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde in vorherigen Untersuchungen [61] ein Verfahren zur Quantifizierung von Dicyan in wässrigen Proben entwickelt. Die Gültigkeit der Hypothese von CHROBASIK wurde in diesen Untersuchungen nicht abschließend geklärt, da nur ein geringer Probenumfang analysiert werden konnte. In diesen Proben waren die Befunde für den Parameter Dicyan in GGWW allerdings negativ.

In der Festphase, die mit dem Gichtgas ausgetragen wird, sind Alkalicyanide MCN (M: Natrium und Kalium) in Form von Staubpartikeln zu finden [55, 56, 62]. Diese entstammen dem inneren Alkalikreislauf des Hochofens [63, 64]. In den heißen Bereichen reagieren Alkalisilikate und Alkalicarbonate nach Reaktion (2.26) und (2.27) zu Alkalidämpfen, die nach Reaktion (2.28) zu Alkalicyaniden weiter reagieren. Ein Teil der Cyanide verlässt den Hochofen über die Gicht. Der Rest tritt entweder in einen Kreislauf aus Kondensation und Verdampfung und verbleibt so im Hochofen oder reagiert nach Reaktion (2.29) zu Alkalicarbonaten, die wiederum in einen Kreislauf aus Kondensation und Verdampfung eintreten oder teilweise bis in die heißen Bereiche absinken und dort erneut nach Reaktion (2.27) reagieren.

$$M_2SiO_3 + 3\,C \longrightarrow 2\,M + Si + 3\,CO \tag{2.26}$$

$$M_2CO_3 + CO \longrightarrow 2\,M + 2\,CO_2 \tag{2.27}$$

$$2\,M + 2\,C + N_2 \longrightarrow 2\,MCN \tag{2.28}$$

$$2\,MCN + 4\,CO_2 \longrightarrow M_2CO_3 + N_2 + 5\,CO \tag{2.29}$$

2.4.2 Die Gasreinigung bei der thyssenkrupp Steel Europe AG

Gichtgas ist brennbar und kann z.B. zur Stromerzeugung im Kraftwerk oder zum Aufwärmen der Winderhitzer am Hochofen verwendet werden. Voraussetzung ist eine vollständige Abtrennung des Gichtstaubes vom Gas. Dies wird in der sogenannten Gasreinigung durchgeführt, die pro Hochofen aus einem Trocken- und einem Nassentstauber sowie einer gemeinsamen Abwasserbehandlungsanlage besteht. Abbildung 2.8 zeigt den schematischen Aufbau der Gasreinigung am Standort Hamborn. Zunächst wird in der Trockenenstaubung die Grobfraktion des Staubes

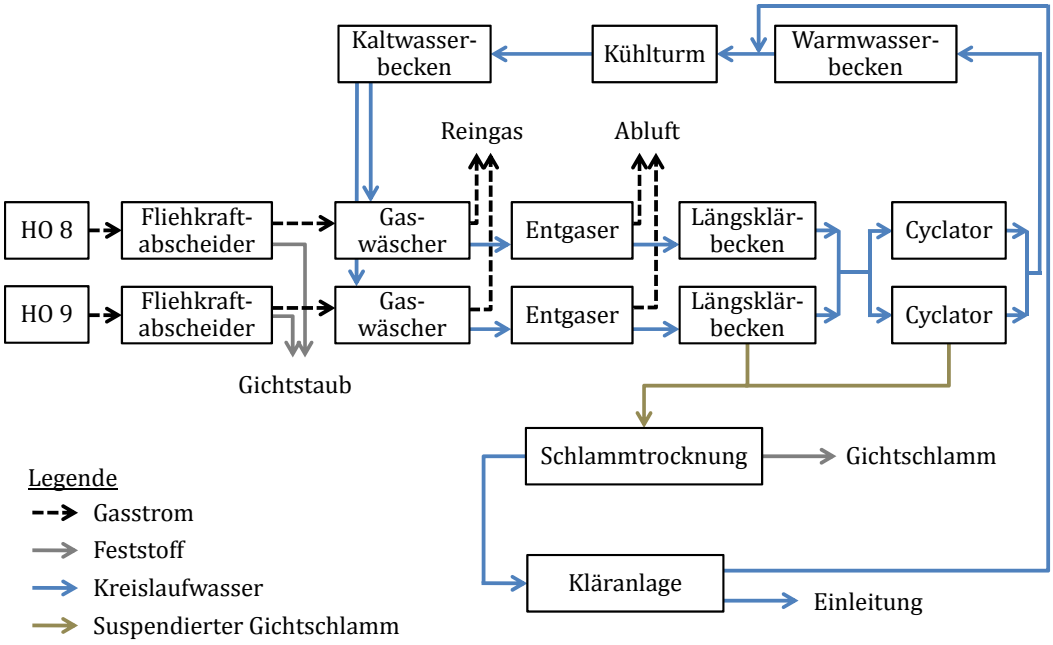


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau der Gasreinigung in Hamborn.

durch einen Fliehkraftabscheider entfernt. Die Feinfraktion wird in einem Gaswäscher im Gleichstromprinzip mit Wasser ausgewaschen. Während das Reingas nun zur Verwendung bereit steht (z.B. im Kraftwerk), muss das stark mit Feststoff

angereicherte Gichtgaswaschwasser einer Abwasserbehandlung unterzogen werden. Im primären Kreislauf wird ein Teil des gelösten CO bzw. CO_2 durch einen Entgaser aus der Matrix abgetrennt. Der anfallende Abluftstrom wird über eine Steigleitung in sicherer Höhe an die Umgebungsluft abgegeben. In zwei Längsklärbecken und zwei Cyclatoren findet dann eine Sedimentation des Festoffs aus dem GGWW statt. In den Cyclatoren wird zur Beschleunigung der Feststoffabscheidung ein Flockungshilfsmittel auf Polymerbasis zugegeben. Zudem wird das GGWW im äußeren Ring der Cyclatoren belüftet. Das durch den Kontakt mit dem Gichtgas erwärmte Wasser wird in einem Kühlturm abgekühlt und steht dann wieder der Gaswäsche zur Verfügung. In einem sekundären Kreislauf wird der Schlamm aus den Klärbecken in einer Filterkammerpresse abgepresst. Den Filterkuchen bezeichnet man als Gichtschlamm. Dieser wird auf Halden deponiert. Das Filtrat wird in einer weiteren Kläranlage aufbereitet und wieder dem Kühlturm des Primärkreislaufes zugeführt. Das Gichtgaswaschwasser wird vollständig im Kreislauf geführt. Pro Hochofen werden 300 000 bis 360 000 $m^3\,h^{-1}$ Gichtgas behandelt. Der Volumenstrom des Gichtgaswaschwassers beträgt je Wäscher etwa 600 $m^3\,h^{-1}$ bei einem Gesamtvolumen des Primärkreislaufes von etwa 3500 m^3.

Beim Waschvorgang wird nicht nur Feststoff aus dem Gichtgas entfernt, sondern auch eine Vielzahl an Begleitkomponenten wie Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und die in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Cyanidverbindungen. Abbildung 2.9 zeigt die ablaufenden Reaktionen.

Kristalline Alkalicyanide lösen sich unter Bildung von Cyanidionen, die in Abhängigkeit vom pH-Wert im Gleichgewicht zu gelöstem Cyanwasserstoff HCN(aq) stehen. Gasförmiges Cyanwasserstoff HCN(g) und Dicyan $(CN)_2$(g) gehen ebenfalls in die wässrige Phase über. Reaktionen, die sich an den Lösungsprozess anschließen, sind in Kapitel 3 beschrieben. Im Sekundärkreislauf der Gasreinigung werden unter Umständen geringe Mengen Abwasser eingeleitet. Hier gilt ein Grenzwert für Cyanid von 0,4 $mg\,L^{-1}$ lf.CN [65].

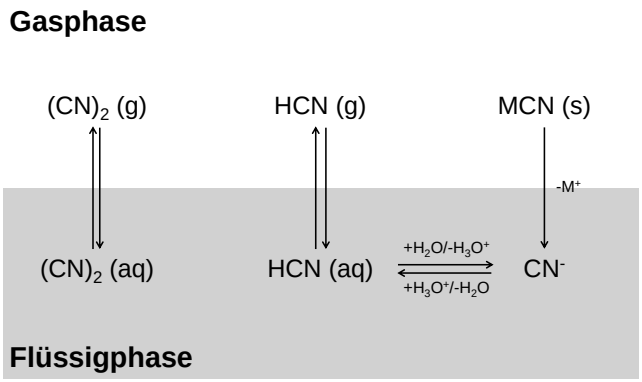


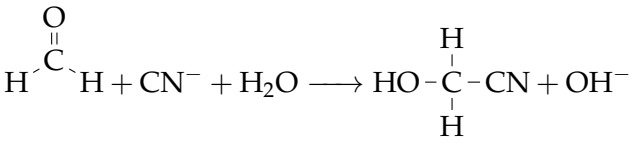
Abbildung 2.9: Cyanideintrag ins Gichtgaswaschwasser.

2.4.3 Cyanidentgiftung

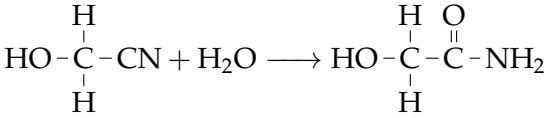
Aufgrund der Toxizität der Cyanide und der damit verbunden Grenzwertreglung müssen bei besonders hohen Belastungen des Gichtgaswaschwassers Maßnahmen zur Absenkung der Konzentration getroffen werden. Man spricht von der sogenannten Cyanidentgiftung. Die Zielverbindungen können entweder durch chemische und biologische Verfahren in weniger toxische Substanzen umgesetzt oder durch physikochemische Verfahren von der Matrix abgetrennt werden. Besonders weit verbreitet ist die chemische Oxidation, bei der stets ungiftiges Cyanat entsteht, das je nach Oxidationsmittel weiter bis zum Stickstoff und CO_2 abgebaut wird. Die Oxidation kann zum Beispiel mit Chlor, Natriumhypochlorit, Ozon oder Wasserstoffperoxid durchgeführt werden. Einen guten Überblick über mögliche Cyanidentgiftungsverfahren und dabei ablaufende Mechanismen verschaffen PADIYAR ET. AL. [66] und YOUNG UND JORDAN [67] auf die an dieser Stelle für nähere Informationen verwiesen werden soll.

Bei tkSE findet die Cyanidentgiftung mittels Formaldehyd Anwendung. Zunächst reagiert Formaldehyd mit Cyanid-Ionen im wässrigen Milieu nach Reaktion (2.30) zu Glykonitril, welches dann nach Reaktion (2.31) zu Glykolsäureamid und schließ-

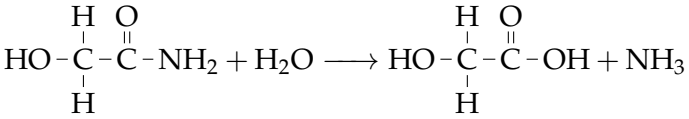
lich nach Reaktion (2.32) zur ungiftigen und leicht abbaubaren Glykolsäure hydrolysiert.



$$\mathrm{H{-}C(=O){-}H + CN^- + H_2O \longrightarrow HO{-}C(H)(H){-}CN + OH^-} \tag{2.30}$$



$$\mathrm{HO{-}C(H)(H){-}CN + H_2O \longrightarrow HO{-}C(H)(H){-}C(=O){-}NH_2} \tag{2.31}$$



$$\mathrm{HO{-}C(H)(H){-}C(=O){-}NH_2 + H_2O \longrightarrow HO{-}C(H)(H){-}C(=O){-}OH + NH_3} \tag{2.32}$$

Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid kann die Abbaurate des Cyanids erhöht werden [66]. Da der Großteil des zu behandelnden Wassers im Kreislauf gehalten wird, verliert die Reaktionszeit jedoch an Relevanz, sodass bei tkSE auf den Einsatz von H_2O_2 verzichtet wird.

3 Stand der Forschung

Ausgangspunkt möglicher Reaktionswege der Cyanide im Gichtgaswaschwasser ist das in Kapitel 2.1.1 beschriebene Gleichgewicht zwischen HCN(g), HCN(aq) und CN^-. Außerdem reagiert HCN(aq) langsam nach Reaktion (3.1) zu Ammonium. Gelöstes Dicyan kann ebenfalls in die Gasphase übergehen. Bei Anwesenheit von OH^- disproportioniert $(CN)_2$(aq) nach Reaktion 2.15 zu Cyanid und Cyanat. In neutralem Medium reagiert es zu HCN(aq) und Isocyansäure nach Reaktion (3.2) [7].

$$HCN\,(aq) + 2\,H_2O \longrightarrow HCOO^- + {NH_4}^+ \tag{3.1}$$

$$(CN)_2(aq) + H_2O \longrightarrow HCN\,(aq) + HOCN \tag{3.2}$$

Das Cyanid-Ion ist ein außerordentlich guter Komplexbildner [15], der in anorganischen Matrizes eine Vielzahl von Komplexierungsreaktionen eingehen kann. Da sich vor allem gelöstes Eisen in signifikanten Mengen im Gichtgaswaschwasser befindet, ist die Bildung von Hexacyanoferrat des zwei- und dreiwertigen Eisens zu erwarten [62]. Die Eisenkomplexe des Cyanids sind sehr stabil (vgl. Tabelle 2.1), können aber durch Hydrolyse nach Reaktion (3.3) wieder CN^- freisetzen [68]. BRODERIUS UND SMITH [69] sowie RADER ET.AL. [70] beschreiben die photolytische Dissoziotion der Hexacyanoferrate durch Einwirkung von Sonnenlicht respektive UV-Strahlung nach Reaktion (3.4) und (3.5). Die Reaktionen sind bei Beendigung der Belichtung teilweise reversibel, sofern die Belichtungsdauer einen kritischen Wert nicht überschritten hat [69]. Die Untersuchungen von BRODERIUS UND SMITH [69]

sowie RADER ET.AL. [70] haben auch gezeigt, dass Hexacyanoferrat(III) durch CN^- nach Reaktion (3.6) im wässrigen Milieu zu Hexacyanoferrat(II) reduziert werden kann. Lichteinwirkung beschleunigt die Reaktion.

$$[Fe(CN)_x]^{(m-x)+} + yH_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_y]^{m+} + xCN^- \tag{3.3}$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \overset{(hv)}{\rightleftharpoons} [Fe(CN)_5]^{2-} + CN^- \tag{3.4}$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \overset{(hv)}{\rightleftharpoons} [Fe(CN)_5]^{3-} + CN^- \tag{3.5}$$

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + CN^- + H_2O \rightleftharpoons 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + OCN^- + 2\,H^+ \tag{3.6}$$

Das Adsorptionsverhalten der Hexacyanoferrate an Aktivkohle und Eisenmineralien wie Goethit wird von verschiedenen Autoren beschrieben [71, 72, 73, 74]. Die Adsorption verläuft langsam und die maximale Kapazität der Adsorbenzien zeigt sich im sauren pH-Bereich. Da sich die Feststoffkomponente des Gichtgaswaschwassers aus den Einsatzstoffen des Hochofens zusammensetzt und damit hauptsächlich Kohlenstoff und Eisenoxide enthält, muss auch die Adsorption als möglicher Reaktionsweg berücksichtigt werden. RENNERT UND MANSFELDT [75] konnten bei der Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Eisencyanokomplexen an deponiertem Gichtschlamm in einem pH-Bereich von 7,6 bis 9,0 adsorbiertes Hexacyanoferrat nachweisen. DASH ET.AL. [76] beschreiben die Adsorption von CN^- und Tetracyanozinkat an Aktivkohle als mögliche Cyanidentgiftungsmethode. Aus Stammlösungen mit 100 mg L^{-1} Cyanid (bei Tetracyanizinkat bezogen auf das Cyanidion) wird durch Zugabe von 20 g L^{-1} Aktivkohle bei pH 8 nach 72 h 60 % des CN^- und 80 % des Tetracyanozinkats entfernt. DZOMBAK ET.AL. geben eine Adsorptionskapazität von 1 bis 2 mg Cyanid pro Gramm Aktivkohle an. Enthält die

Matrix gelösten Sauerstoff, wirkt Aktivkohle als Katalysator für die Oxidation von Cyanid zu Cyanat nach Reaktion (3.7) [77, 78].

$$CN^- + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\text{Aktivkohle}} CNO^- \tag{3.7}$$

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, sind verschiedene Schwefelspezies mögliche Reaktionspartner für das Cyanidion. Im Gichtgaswaschwasser ist Schwefel in gelöster und ungelöster Form vorhanden, so dass auch die Bildung von Thiocyanat nach Reaktion (3.8) und (3.9) in Betracht gezogen werden muss.

$$S_xS^{2-} + CN^- \longrightarrow S_{x-1}S^{2-} + SCN^- \tag{3.8}$$

$$S_2O_3{}^{2-} + CN^- \longrightarrow SO_3{}^{2-} + SCN^- \tag{3.9}$$

Die potentiell im Gichtgaswaschwasser ablaufenden Reaktionen der in Gas-, Flüssig- und Festphase befindlichen Cyanidspezies und Matrixkomponenten sind in Abbildung 3.1 zusammengestellt. Ähnliche Betrachtungen wurden von LOGSDON ET.AL. [4], BOTZ UND MUDDER [5] und MUDDER ET.AL. [6] im Umfeld der Goldindustrie angestellt. In diesem Industriezweig fallen durch die sogenannte Cyanidlaugung von feinverteilten Goldpartikeln ebenfalls große Mengen cyanidhaltiges Abwasser an. SCHMIDT ET.AL. [79] beschreiben, dass der beobachtete Abbau leicht freisetzbarer Cyanide zu etwa 90 % durch den Übergang von Cyanwasserstoff in die Gasphase zu erklären ist. Die verbleibenden 10 % setzen sich aus Oxidationsreaktionen des Cyanids zusammen. Mathematische Modelle von SCHMIDT ET.AL. [79] und SIMOVIC UND SNODGRASS [80], die den Cyanidabbau in stagnierenden Speicherbecken mit gleichbleibender Matrix beschreiben, erlauben gute Vorhersagen des zeitlichen Konzentrationsverlaufs. An komplexen, dynamischen Abwassersystemen mit kohlenstoff- und eisenhaltiger wässriger Matrix, wie es in einer Gasreinigung der Fall ist, wurden bisher keine vergleichbaren Untersuchungen durchgeführt.

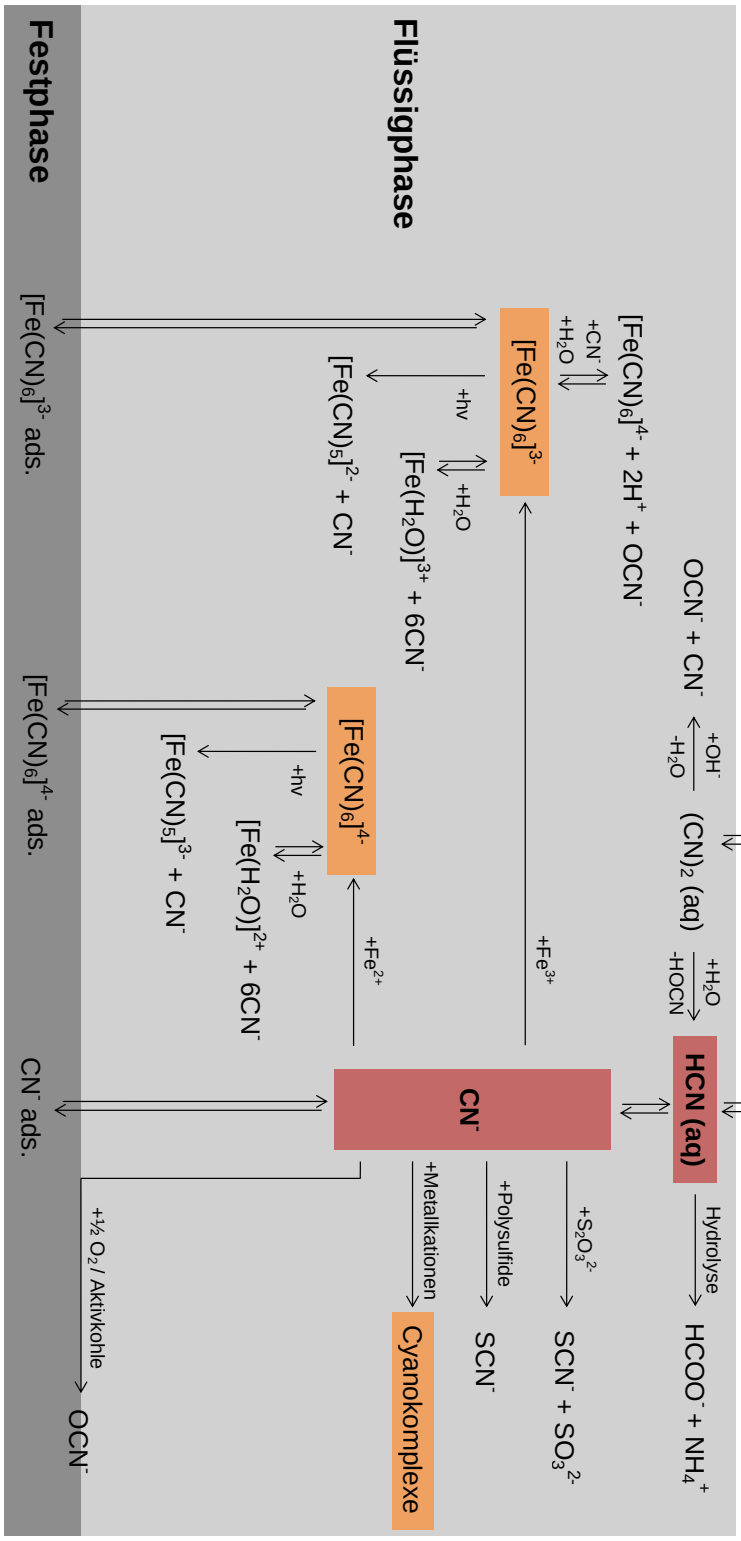


Abbildung 3.1: Zusammenstellung möglicher Reaktionen der Cyanide in Gichtgaswaschwasser.

4 Material und Methoden

4.1 Parameter der analytischen Verfahren

4.1.1 Continuous Flow Analysis

Die Continuous Flow Analysis (CFA) stellt in dieser Arbeit das wichtigste analytische Verfahren dar, da hiermit neben Ammonium-Stickstoff vor allem die Leitparameter lf.CN und CN_{gesamt} bestimmt werden. Die Bestimmung von leicht freisetzbarem und Gesamtcyanid erfolgt nach DIN EN ISO 14403-2 [28]. Die Bestimmung von Ammonium-Stickstoff erfolgt nach DIN EN ISO 11732. In beiden Fällen kommt das CFA-System San^{++} der Fa. *Skalar* mit dem jeweils spezifischen Manifold zum Einsatz.

4.1.2 Quantifizierung von Dicyan in wässrigen Proben

Dicyan kann in wässrigen Proben mit der in vorangegangenen Untersuchungen entwickelten Purge-and-Trap Methode quantifiziert werden [61]. Hierzu werden 100 mL der zu analysierenden Probe in einen Reaktionskolben vorgelegt und mit HNO_3 angesäuert. Durch Zugabe von 10 mL einer 1 molaren $AgNO_3$-Lösung werden alle freien Cyanide als AgCN gefällt. Das Dicyan, welches nicht ausfällt, wird anschließend durch einen Luftstrom (10 L h^{-1} für 1 h) ausgetrieben und in einem Absorptionsgefäß in 10 mL einer 1 molaren Natronlauge aufgefangen. Hier disproportioniert das Dicyan zu Cyanid und Cyanat. Das Cyanid wird nach Beendigung des Austreibens photometrisch in der Absorptionslösung gemäß DIN 38405-13

bestimmt (*König-Reaktion*). Da die Disproportionierung stöchiometrisch abläuft, entspricht die ermittelte molare Cyanidkonzentration direkt der molaren Dicyankonzentration. Abbildung 4.1 stellt die Purge-and-Trap Methode schematisch dar und zeigt die ablaufenden Reaktionen.

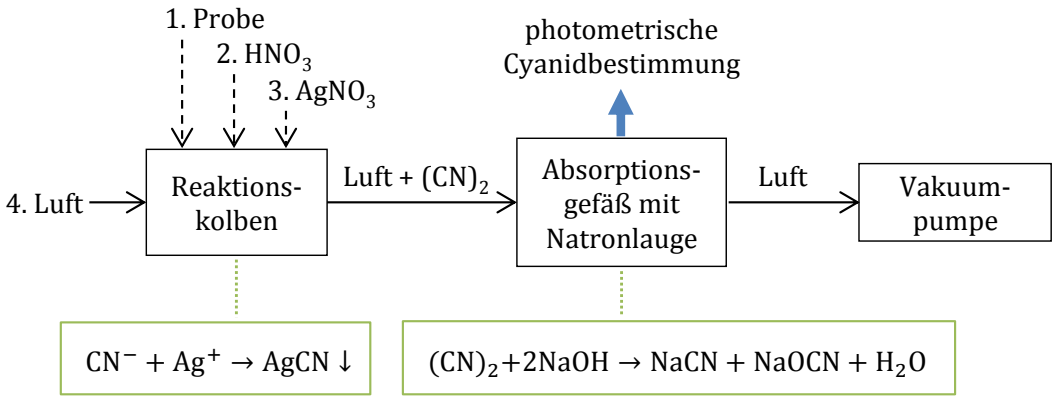


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Purge-and-Trap Methode zur Quantifizierung von Dicyan in wässrigen Proben.

4.1.3 Ionenaustauschchromatografie

Thiocyanat und Cyanat werden mittels Ionenaustauschchromatografie (IC) quantifiziert. Die Bestimmung von Thiocyanat wird auf einem *Dionex ICS-2500* Ionenchromatograf nach DIN EN ISO 10304-3 durchgeführt. Der Nachweis von Cyanat wird im *882 Compact IC Plus* der Fa. *Metrohm* durchgeführt. Dieser lehnt sich an die DIN EN ISO 10304-3, verwendet aber ein Säulensetup mit höherer Trennleistung (Vorsäule: Metrosep Asupp4/5, Trennsäule: Metrosep Asupp5 250-4.0) und einen angepassten Regenerenten (500 mM Schwefelsäure und 20 mM Oxalsäure).

4.1.4 ICP-OES

Die Elementbestimmung in den zu untersuchenden wässrigen Proben wird mittels optischer Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-

OES) nach DIN EN ISO 11885 durchgeführt. Für die Messung wird ein *Arcos* Spektrometer der Fa. *Spectro* eingesetzt. Der Aufbau beinhaltet einen Crossflow-Zerstäuber mit *Scott* Sprühkammer. Das Plasma wird mit 1050 bis 1350 Watt, mit einem Kühlgas-Flow von 12,00 L min^{-1}, einem Hilfsgas-Flow von 0,90 L min^{-1} und einem Zerstäubergas-Flow von 0,85 L min^{-1}, betrieben. Die zur Auswertung herangezogenen Wellenlängen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die Proben werden ohne weitere Vorbehandlung direkt analysiert, da es sich entweder um Standardlösungen in deionisiertem Wasser oder bereits filtrierte (Filter mit 0,45 µm Porengröße) GGWW-Proben handelt. Die hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung zu analysierenden Feststoffe werden zunächst über einen Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht und anschließend analog zu den wässrigen Proben untersucht.

Tabelle 4.1: Wellenlängen der ICP-OES

Element	Wellenlänge [nm]
Al	394,401
	396,152
Ba	233,527
	455,404
Be	313,100
Ca	315,887
	317,933
	422,673

Tabelle 4.1: Wellenlängen der ICP-OES Fortsetzung

Element	Wellenlänge [nm]
Cd	214,438
	226,502
Co	228,800
Cr	267,700
Cu	327,300
	228,802
Fe	244,451
	259,941
	262,567
	373,486
K	766,491
Mg	280,270
	285,213
Mn	257,611
	259,373
Mo	202,000
Na	588,995
Ni	231,600
	589,592
P	177,495
	178,217
	213,618

Tabelle 4.1: Wellenlängen der ICP-OES Fortsetzung

Element	Wellenlänge [nm]
Pb	168,215
	220,353
S	180,731
	182,034
Si	212,412
	251,612
Sr	407,771
	421,552
Ti	334,941
	336,121
V	292,400
Zn	202,613
	206,200
	213,856
	330,258
	334,502

4.1.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektrokopie

Zur Quantifizierung von Cyanwasserstoff und Dicyan in der Gasphase kommen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) der Fa. *Gasmet* zum Einsatz. Stationäre Messungen bei erhöhter Temperatur im Gichtgas werden mit zwei *CX4000 FTIR Gas Analyzern* durchgeführt. Diese messen im Wellenzahlbereich von 900 bis 4200 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und einer Scanfrequenz

von 10 Hz. Das Detektionsvolumen der jeweiligen Messzelle beträgt 0,4 l mit einer optischen Weglänge von 5 m. Die Probenahmesysteme inklusive der eingesetzten Staubfilter sowie die Messzellen der FTIR werden bei 180 °C betrieben, um die Kondensation der im Gichtgas befindlichen Feuchtigkeit zu verhindern. Messungen bei Raum- oder Umgebungstemperatur werden mit dem mobilen *DX4015 Gas Analyzer* durchgeführt. Dieser weist die gleichen Spezifikationen wie der *CX4000* auf, hat aber eine größere optische Weglänge von 9,8 m. Die Messzelle wird bei 50 °C betrieben. Die großen optischen Weglängen werden in beiden Geräten durch Multireflexions-Messzellen, die mit Gold beschichteten Spiegeln arbeiten, erreicht.

4.1.6 Röntgendiffraktometrie

Die qualitative Phasenbestimmung der kristallinen Bestandteile von Gichtstäuben wird in dieser Arbeit mit dem Röntgendiffraktometer *X'Pert Pro MPD* der Fa. *Panalytical* durchgeführt. Als Röntgenquelle dient eine Langfeinfokus-Röhre mit Co-Anode. Diese liefert eine Wellenlänge von 0,1789 nm bei einer Leistung von 45 kV/40 mA.

4.1.7 Sulfid, Gesamtschwefel und Kohlenstoff in Feststoff

Die Bestimmung von Sulfid in Feststoffen erfolgt in Anlehnung an die DIN D7 der deutschen Einheitsverfahren aus dem Jahre 1975. Statt einer wässrigen Probe werden hier ca. 10 mg des zu untersuchenden Feststoffes in 100 mL deionisiertem Wasser suspendiert und nach dem in der DIN D7 (1975) beschriebenen Destillationsverfahren analysiert. Die Destillation wird in einer Apparatur der Fa. *Behr Labor-Technik* durchgeführt. Zur photometrischen Quantifizierung des Sulfids wird das Photometer DR6000 der Fa. Hach-Lange eingesetzt. Der Gesamtschwefelgehalt wird nach DIN 51724 verbrennungs-analytisch quantifiziert. Hierzu wird ein *Eltra Helios C/S-Analyzer* mit Autosampler eingesetzt. Das Probenmaterial wird in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt und das Reaktionsgas (SO_2) wird mittels Infrarotdetektor erfasst. Der Kohlestoff-Gehalt wird gemäß DIN 51732 im CHN Analysator

vario MACRO cube der Fa. *Elementar* ermittelt. Auch hier wird das Probenmaterial in einer definierten Sauerstoffatmosphäre verbrannt und das entstehende CO_2 über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert.

4.1.8 Gaschromatografie

Gaschromatografische Untersuchungen werden mit dem *GC 7890A* der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt. Die Detektion erfolgt parallel mittels Massenspektrometer (*Agilent Technologies MSD 5975C Inert XL*) im Scan-Modus im Massenbereich von 32 bis 450 m/z sowie mittels Schwefel-spezifischem Flammenphotometer (*Agilent Technologies Flame Photometric Detector/FPD*). Tabelle 4.2 führt die Parameter des chromatografischen Systems auf.

Tabelle 4.2: Parameter des chromatografischen Systems

Parameter	Spezifikation
Inlet Temperatur	300 °C
Ofenprogramm	50 °C für 5 min halten mit 5 °C min^{-1} auf 75 °C mit 12,5 °C min^{-1} auf 200 °C mit 25 °C min^{-1} auf 300 °C 300 °C für 10 min halten
GC-Säule	Agilent Technologies HP-5 MS
Trägergas	Helium
Flussrate	1 ml min^{-1}
Temperatur MS-Quelle	300 °C
Temperatur MS (Quadrupol)	180 °C
Temperatur FPD	250 °C

4.1.9 Flüssigkeitschromatografie

Zur Untersuchung nicht unzersetzt verdampfbarer Verbindungen wird das *Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS System* eingesetzt. Dieses besteht aus einem LC-Modul, das über eine Elektrospray-Ionisation an das MS-Modul gekoppelt ist. Das MS-Modul kombiniert ein Quadrupol- und ein Time-Of-Flight-

MS. Dieses Setup erlaubt eine sehr exakte Bestimmung der Molekülmassen der Analyten. Mit der zugehörigen Software *MassHunter Workstation* können anhand der Massen und der Kohlenstoff-Isotopenverteilung Summenformeln unbekannter Verbindungen abgeleitet werden. Die chromatografische Trennung findet auf einer Säule mit C4-Phase statt, die isotherm bei 35 °C betrieben wird. Als Eluent kommt ein Wasser-Acetonitril-Gemisch zum Einsatz, das für 5 min isokratisch bei einem Verhältnis von 90:10 und anschließend in einem Gradienten über 15 min auf 5:95 gefahren wird. Das MS detektiert im Positiv-Modus im Bereich von 30 bis 3200 m/z.

4.2 Verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit zur Durchführung der Experimente und analytischen Verfahren verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
1,3-Dimethylbarbitursäure	z.A.	Sigma Aldrich
Abwasserstandard CWW-TM-H	-[a)]	High-Purity Standards
Acetonitril	z.A.	Merck
Aluminiumdraht	z.A.	Alfa Aesar
Ammonium-Standardlösung	z.A.	Merck
Ammoniumeisen(III)-sulfatdodecahydrat	z.A.	Merck
Ammoniumstickstoff-Standardlösung	z.A.	Ultra Scientific
Arsenoxid	z.A.	Alfa Aesar
Bariumcarbonat	z.A.	Alfa Aesar
Beryllium ICP-Standard	z.A.	Merck

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien Fortsetzung

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Bleikugeln	z.A.	Alfa Aesar
Bleisulfid	z.A.	Alfa Aesar
Borsäure	z.A.	Merck
Brechkoks	-[b)]	KBS
Brij 35	k.A.[c)]	Skalar
Cadmiumdraht	z.A.	Alfa Aesar
Calcium ICP-Standard	z.A.	High-Purity Standards
Calciumcarbonat	z.A.	Alfa Aesar
Calciumcarbonat	z.A.	Merck
Cäsiumchlorid	z.A.	Merck
Chloramin-T-trihydrat	z.A.	Merck
Chlorid IC-Standard	z.A.	LGC
Chlorid IC-Standard	z.A.	Merck
Chromstücke	z.A.	Alfa Aesar
Citronensäuremonohydrat	z.A.	VWR-Chemicals
Cobalt ICP-Standard	z.A.	Merck
Dibenzothiophen	z.S.	Merck
Dichlorisocyanosäure-Natriumsalz	z.A.	Merck
Dimethyl-p-phenylen-diammoniumhydrochlorid	z.S.	Merck
Eisen(II)sulfid	z.S.	Merck
Eisendraht	z.A.	Alfa Aesar
Feinkoks	-[b)]	KBS
Fluorid IC-Standard	z.A.	LGC

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien Fortsetzung

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Fluorid IC-Standard	z.A.	Merck
Iodlösung	z.A.	Merck
Kaliumchlorid	z.A.	Merck
Kaliumcyanat	z.S.	Alfa Aesar
Kaliumcyanat	z.S.	Merck
Kaliumcyanid	z.A.	Merck
Kaliumdichromat	z.A.	Merck
Kaliumdihydrogenphosphat	z.A.	Merck
Kaliumhexacyanoferrat(III)	z.A.	Merck
Kaliumhydrogenphtalat	z.A.	VWR-Chemicals
Kaliumtetracyanozinkat-Standardlösung	z.A.	Merck
Kaliumthiocyanat	z.A.	Merck
Kaliumthiocyanat	z.A.	Sigma Aldrich
Kupferdraht	z.A.	Alfa Aesar
Lithiumtetraborat/Lithium-metaborat (20/80)	z.A.	Fluxana
Magnesium ICP-Standard	z.A.	High-Purity Standards
Magnesiumperchlorat	k.A.[c)]	Eltra
Magnesiumspäne	z.A.	Alfa Aesar
Mangan ICP-Standard	z.A.	Merck
Molybdändraht	z.A.	Alfa Aesar
N,N-Dimethylformamid	z.A.	Merck
Natriumcarbonat	z.A.	Merck
Natriumchlorid	z.A.	Alfa Aesar

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien Fortsetzung

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Natriumcitratdihydrat	z.A.	Merck
Natriumhydrogencarbonat	z.A.	Merck
Natriumhydroxid auf Träger	z.A.	Merck
Natriumhydroxid Plätzchen	z.A.	Merck
Natriumnitroprussiddihydrat	z.A.	Merck
Natriumoxalat	z.A.	Merck
Natriumsalicylat	z.A.	Merck
Natriumsulfat	z.A.	Merck
Natriumsulfid	z.A.	Merck
Natriumthiosulfat	z.A.	Merck
Nickeldraht	z.A.	Alfa Aesar
Niob ICP-Standard	z.A.	Merck
NIST 1633B	-[a)]	NIST
NIST 1638D	-[a)]	NIST
NIST 2776	-[a)]	NIST
Nitrat IC-Standard	z.A.	LGC
Nitrat IC-Standard	z.A.	Merck
Nitrit IC-Standard	z.A.	LGC
Nitrit IC-Standard	z.A.	Merck
Oxalsäure	z.A.	Merck
Phosphor ICP-Standard	z.A.	High-Purity Standards
Phosphorsäure	z.A.	Merk
Pyridin-4-carbonsäure	z.A.	Merck
Pyrit	z.A.	Alfa Aesar
Quecksilber(II)chlorid	z.A.	Merck

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien Fortsetzung

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Salpetersäure	z.A.	Merck
Salzsäure	z.A.	Merck
Schwefel	>99%	KBS
Schwefelsäure	z.A.	Merck
Siliciumdioxid	z.A.	Puratronic
Stärke	z.A.	Merck
Strontiumcarbonat	z.A.	Alfa Aesar
Sulfat IC-Standard	z.A.	LGC
Sulfat IC-Standard	z.A.	Merck
Titan ICP-Standard	z.A.	Merck
Vanadiumpentoxid	z.A.	Alfa Aesar
Zinkacetat-Dihydrat	z.A.	Merck
Zinkgranalien	z.A.	Alfa Aesar
Zinksulfatheptahydrat	z.A.	Merck
Zinksulfid	z.A.	Alfa Aesar
Zinndraht	z.A.	Alfa Aesar
ZRM 676-1	-[a)]	BAS
ZRM 776-1	-[a)]	BAS
ZRM 876-1	-[a)]	IRSID

[a)] Material mit zertifizierter Zusammensetzung

[b)] intern hergestellter Standard

[c)] keine Angabe

5 Eintrag und Verteilung der Cyanide

5.1 Strategie zur Beschreibung des Systems

Um das Gasreinigungssystem der Hamborner Hochöfen umfassend beschreiben zu können, wird in einem zweiwöchigen Betriebsversuch die Konzentration des Cyanwasserstoff im Gichtgas mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt. Hieraus sollen die Auswaschrate und die im GGWW resultierende Cyanid-Konzentration bestimmt und mit experimentellen Daten verglichen werden. In Kombination mit einer vorgeschalteten Feststoffabtrennung über einen Keramikfilter stellt die FTIR-Spektroskopie ein robustes online-analytisches Verfahren zur Untersuchung von gasförmigen Proben dar.

Die Konzentration des lf.CN im GGWW wird kontinuierlich im gemeinsamen Auslauf der Längsklärbecken überwacht. Überschreiten die Werte einen intern festgelegten Grenzwert von $3\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$, wird zwecks Cyanidentgiftung Formaldehyd dosiert. Es hat sich gezeigt, dass trotz Konzentrationen bis zu $30\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$ in den Einläufen der Längsklärbecken nur äußerst selten auf diese Maßnahme zurückgegriffen werden muss. Diese Beobachtung soll durch Daten aus der Routineüberwachung der Abwasserbehandlung und durch eine Probenkampagne verifiziert und der Konzentrationsverlauf entlang der Abwasserbehandlung abgeschätzt werden.

5.2 Cyanideintrag ins Gichtgaswaschwasser

In einem 12 tägigen Betriebsversuch wurde das Gichtgas des Hochofen 8 mittels online FTIR-Spektroskopie hinsichtlich der $(CN)_2$- und HCN-Konzentration untersucht. Durch die parallele Messung des Rohgases vor und des Reingases nach dem Wäscher ist eine Aussage über die Auswaschrate möglich. Begleitende Messungen der Cyanid- und $(CN)_2$-Konzentration im Gichtgaswaschwasser geben Aufschluss über den Anteil, den die HCN/$(CN)_2$-Aufnahme aus der Gasphase an der Cyanidbelastung im Gichtgaswaschwasser hat (vgl. hierzu Abbildung 2.9). Während der Versuchsphase wurde kein Formaldehyd dosiert. Für die FTIR-Messung wurde das Gichtgas von Gichtstaub befreit, indem dem Messsystem ein Keramikfilter vorgeschaltet wurde. Die Auswertung der Messspektren wird im Folgenden an einer Beispielmessung erläutert. Abbildung 5.1 zeigt das Messspektrum der Analyse des Rohgases von Tag 8 um 07:32 Uhr.

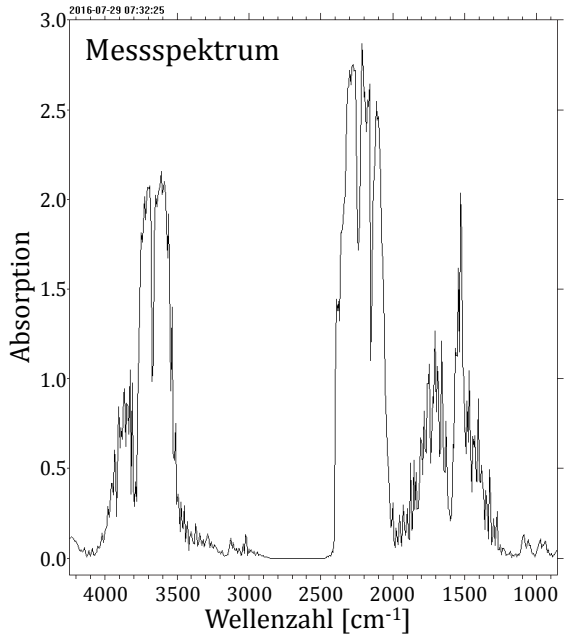


Abbildung 5.1: Spektrum der FTIR-Messung des Rohgases von Tag 8 um 07:32 Uhr. FTIR Messung mit dem *Gasmet CX4000 FTIR Gas Analyzer* mit einer Auflösung von $8\,cm^{-1}$. Die optische Weglänge der Zelle beträgt 5 m. Der Gichtstaub wurde durch einen Keramikfilter entfernt.

Die ermittelte HCN-Konzentration beträgt hier 127,6 ppmv. Abbildung 5.2 zeigt den für die Quantifizierung von HCN relevanten Wellenzahl-Bereich von 2600 bis 4000 cm^{-1} und stellt dem Messspektrum das Referenzspektrum von HCN, mit einer Konzentration von 100 ppmv, gegenüber.

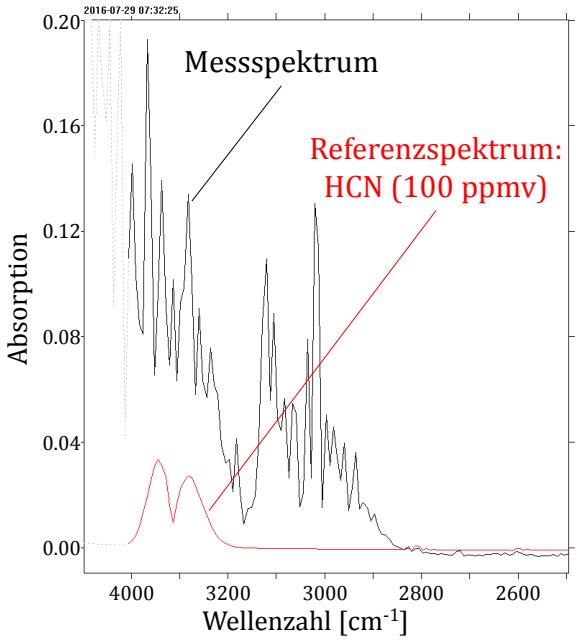


Abbildung 5.2: Messspektrum der Probe im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 100 ppmv.

Die Auswertung der Spektren erfolgt über eine Linearkombination von Referenzspektren der zu erwartenden IR-aktiven Komponenten des Gichtgases. Für jede dieser Komponenten ist in der Auswertesoftware *Calcmet* eine Kalibrationsreihe hinterlegt. Die Kalibrationsdaten sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Ziel der Linearkombination ist es, das Messspektrum anhand der Referenzspektren möglichst exakt nachzubilden. Hierfür werden die Referenzspektren mit Faktoren versehen und addiert. Subtrahiert man nun das berechnete Spektrum vom Messspektrum ergibt sich das sogenannte Restspektrum. Dieses sollte im für die Auswertung relevanten Bereich möglichst keine störenden Absorptionsbanden mehr aufweisen. Das Restspektrum der Beispielmessung ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.1: Kalibrationsdaten der *Gasmet CX4000 FTIR Gas Analyzer*

Komponente	Kalibrationsbereich	Einheit
CH_4	10-100	ppmv
CO	10-60	Vol.-%
CO_2	500-2000	ppmv
HCN	20-500	ppmv
$(CN)_2$	10-5250	ppmv
NH_3	20-500	ppmv
H_2O	0,1-22	Vol.-%

Anhand der ermittelten Faktoren und der Konzentration der herangezogenen Referenzspektren ergibt sich die Messkonzentration der Analyten. Durch eine Betrachtung des Restspektrums, bei dem der gesuchte Analyt nicht in der Linearkombination enthalten ist, kann das Ergebnis visualisiert werden. In dieser Darstellung sind die Absorptionsbanden des Analyten sichtbar. Abbildung 5.4 zeigt dies für die Beispielmessung. Die Absorptionsbanden des HCN (127,6 ppmv) sind gut zu erkennen und es wird deutlich, dass beim Vergleich mit dem Referenzsspektrum (100 ppmv) auch der Verlauf der Basislinie zu berücksichtigen ist.

Mit dieser Herangehensweise wurden die Messdaten hinsichtlich der HCN- und $(CN)_2$-Konzentration untersucht. Während Dicyan weder in der Gasphase, noch im Waschwasser nachgewiesen werden konnte, bestätigen die Messergebnisse die Anwesenheit signifikanter Mengen Cyanwasserstoff im Gichtgas. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen, steigen die HCN-Konzentrationen im Rohgas auf bis zu $140\,mL\,m^{-3}$ bei einer mittleren Konzentration von $41\,mL\,m^{-3}$. Das Reingas weist eine mittlere Konzentration von $36\,mL\,m^{-3}$auf. Die Maximalwerte liegen hier bei bis zu $102\,mL\,m^{-3}$. Die durch den Waschprozess und die damit verbundene Gleichgewichtseinstellung nach Abbildung 2.4 bedingte durchschnittliche Konzentrationsabnahme der Blausäure im Gichtgas beträgt damit 12 %, womit ein Großteil des HCN also im Gichtgas verbleibt.

Bedingt durch die Verweilzeit des Gases im Wäscher und der räumlichen Trennung der beiden Probenahmestellen weisen die Datenpunkte der beiden Messreihen

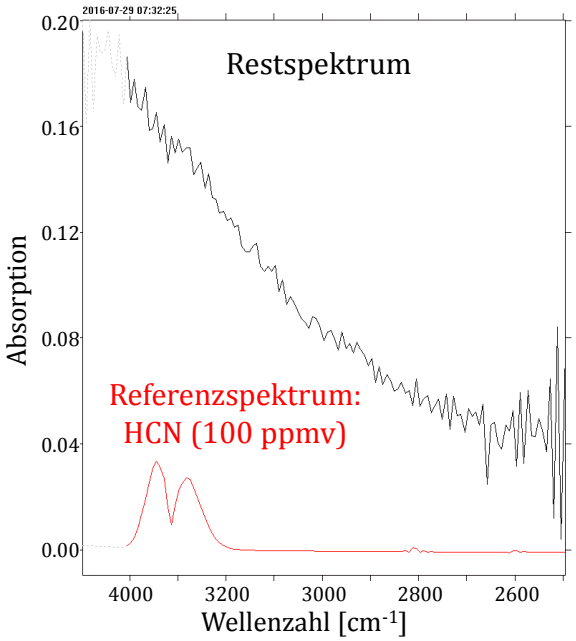


Abbildung 5.3: Restsspektrum der Probe im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 100 ppmv.

aus Abbildung 5.5 einen zeitlichen Versatz von etwa 50 Sekunden auf. Eine Korrektur um diese Zeitspanne erlaubt die Bildung eines Differenz-Graphen, so dass die tatsächlich aus dem Gas ausgewaschene Menge Blausäure $\Delta c(HCN(g))$ für jedes Wertepaar berechnet werden kann. Nach Gleichung (5.1) ergibt sich hieraus mit dem Gichtgasvolumenstrom $\dot{V}_{GG}$ (360 000 $m^3\,h^{-1}$), dem molaren Volumen unter Normbedingungen V_N (0,0224 $m^3\,mol^{-1}$) und dem Waschwasservolumenstrom $\dot{V}_{GGWW}$ (600 $m^3\,h^{-1}$) die resultierende Blausäure-Konzentration im Gichtgaswaschwasser $c(HCN(l))$.

$$c(HCN(l)) = \frac{\Delta c(HCN(g)) \cdot \dot{V}_{GG}}{V_N \cdot \dot{V}_{GGWW}} \tag{5.1}$$

Diese entspricht der molaren Cyanidkonzentration und kann über die molare Masse des Cyanid-Ions in dessen Massenkonzentration $\beta_{calc}(CN^-)$ umgerechnet werden. Zeitpunkte und Ergebnisse der begleitenden Bestimmung von Cyanid im Gichtgaswaschwasser sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Abbildungen 5.6 und

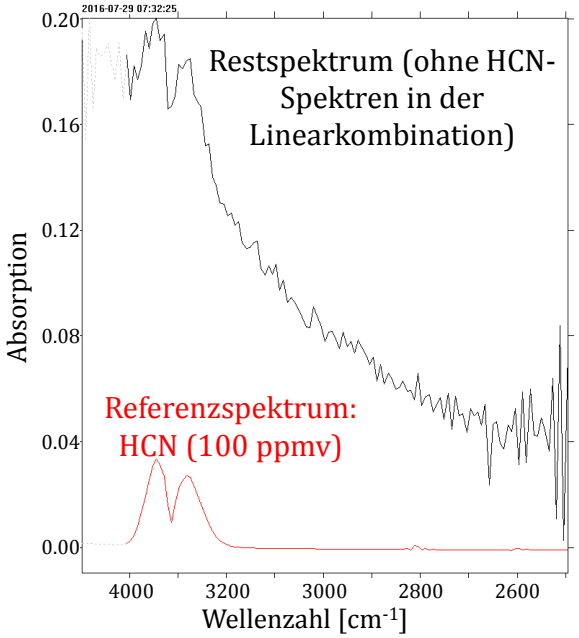


Abbildung 5.4: Restsspektrum (ohne Berücksichtigung von HCN in der Linearkombination) der Probe im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 100 ppmv.

5.7 zeigen den Differenzgraphen sowie die daraus resultierende und die gemessene Cyanidkonzentration des jeweiligen Messzeitraums.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Begleitmessung des Feldversuchs zur HCN-Messung in Gichtgas

Messzeitraum		Anzahl Messungen	$\beta_{exp}(CN^-)$ [mg/L]	
Datum	Uhrzeit		lf.CN	CN_{gesamt}
Tag 6	09:00-10:00	14	5,8 ± 0,7	7,0 ± 0,7
Tag 8	14:10-14:30	3	18,0 ± 2,0	20,0 ± 2,0

Abbildung 5.6 zeigt den Zeitraum von 09:00 bis 10:00 Uhr an Tag 6. Die HCN-Konzentration im Gichtgas vor dem Wäscher liegt bei 3,2 bis 6,6 mL m^{-3} und wird durch den Waschvorgang auf 0,8 bis 3,1 mL m^{-3} verringert. $\beta_{calc}(CN^-)$ liegt deutlich unterhalb von $\beta_{exp}(CN^-)$, so dass nur etwa 37 % der lf.CN- bzw. 31 % der CN_{gesamt}-Konzentration aus der HCN-Aufnahme resultieren kann.

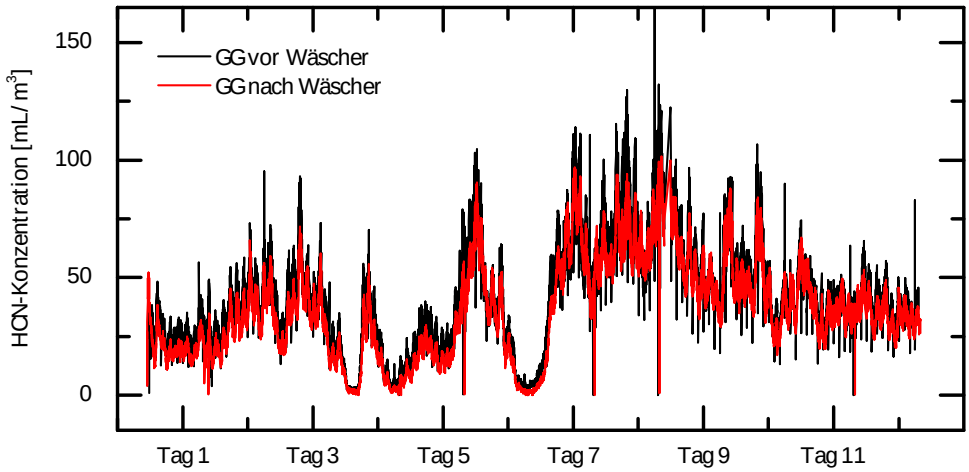


Abbildung 5.5: HCN-Messung mittels FTIR-Spektroskopie im Gichtgas von Hochofen 8.

Der Zeitraum von 14:10 bis 14:30 an Tag 8 ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die aus der Abnahme der HCN-Konzentration von 59,1 bis 82,8 mL m^{-3} vor Wäscher auf 59,0 bis 71,8 mL m^{-3} nach Wäscher resultierende Cyanid-Konzentration im Gichtgaswaschwasser liegt auch hier unterhalb der experimentell ermittelten Werte. Etwa 23 % der lf.CN- bzw. 21 % der CN_{gesamt}-Konzentration kann damit auf die HCN-Reduktion im Gichtgas zurückgeführt werden.Die Einzelwerte des Vergleichs von gemessenen und berechneten Cyanidkonzentrationen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Im ungewichteten Mittel über alle Messdaten beträgt der Anteil der durch die HCN-Aufnahme bedingten Cyanidkonzentration im Gichtgaswaschwasser 34 % an der lf.CN- und 29 % an der CN_{gesamt}-Konzentration. Es ist also davon auszugehen, dass ein Großteil des Cyanids über den Gichtstaub in kristalliner Form eingetragen wird. Die Anwesenheit von Alkalicyaniden im Gichtstaub wird von verschiedenen Autoren postuliert [55, 56, 62], jedoch finden sich keine Angaben über Messmethoden oder Konzentrationsbereiche. In einem einfachen Elutionsversuch soll daher ermittelt werden, ob sich Cyanidverbidnungen aus der Feinfraktion des Gichstaubes lösen. Hierzu wird in die in den Gaswäscher führende Gichtgasleitung eine isolier-

te Probenahmelanze eingeführt. Die Sammlung des Gichtstaubes findet in einem Edelstahl-Wirbler statt. Das gesamte Probenahmesystem ist isoliert und nimmt nach einigen Minuten die Temperatur des Gichtgases an. Da es so im Wirbler nicht zu einer Unterschreitung des Taupunktes kommen kann, ist das gesammelte Material trocken. Dieses wird rasch in destilliertes Wasser überführt und durch kurzes Schütteln eluiert. Ein definiertes Volumen wird sofort filtriert, damit der Feststoffanteil und der Cyanidgehalt der Lösung bestimmt werden kann. Dieser Versuch wurde am Hochofen 8 innerhalb von 3 h insgesamt 7 mal wiederholt. in allen Proben finden sich signifikante Mengen Cyanid, die auf den Gichtstaub zurückzuführen sind, da die Untersuchungslösung nicht mit Gichtgas in Kontakt gekommen ist. Tabelle 5.4 zeigt den auf den unlöslichen Rückstand bezogenen Massenanteil wasserlöslicher Cyanide in der Feinfraktion des Gichtstaubes.

Tabelle 5.4: Wasserlösliche Cyanide in Gichtstaub

Probenahme	lf.CN [mg g^{-1}]	CN_{gesamt} [mg g^{-1}]
1	5,4	9,4
2	5,5	9,4
3	8,0	11,9
4	6,9	11,0
5	4,9	8,4
6	6,3	9,4
7	7,3	11,8

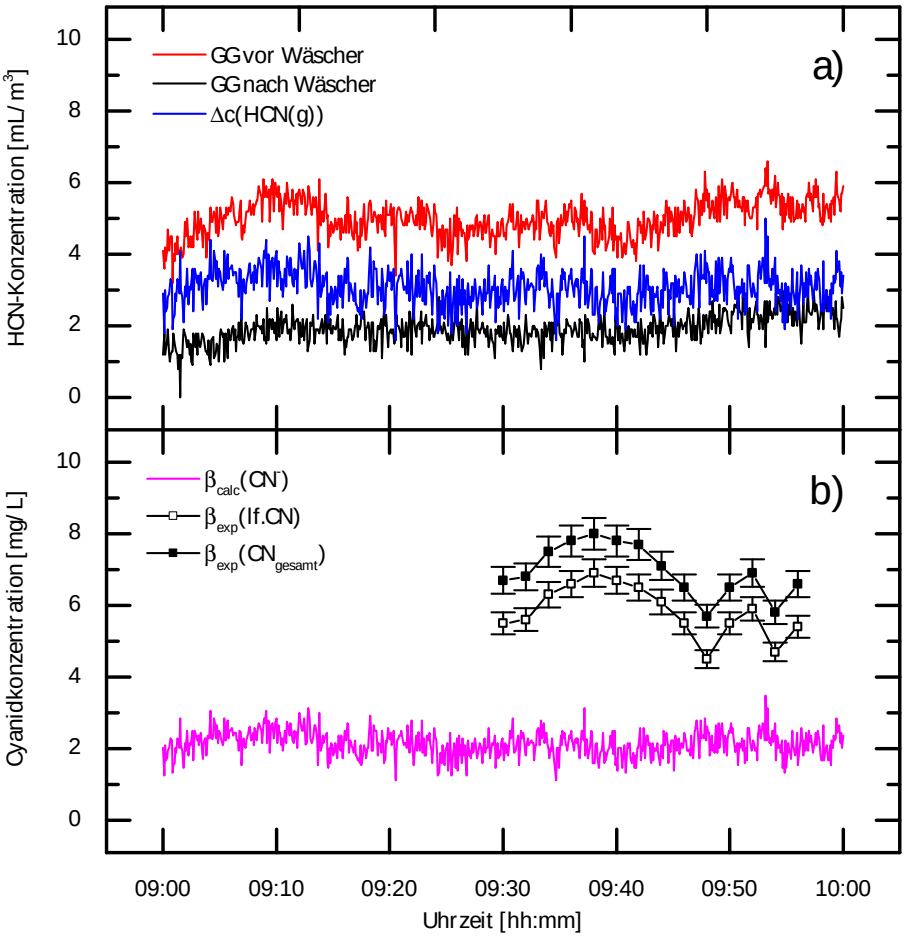


Abbildung 5.6: Untersuchung des Gichtgases und des Gichtgaswaschwassers von Hochofen 8 im Zeitraum von 09:00 bis 10:00 Uhr an Tag 6. a) HCN-Konzentration im Gichtgas vor und nach dem Wäscher, sowie $\Delta c(HCN(g))$. b) Experimentell ermittelte Cyanidkonzentration $\beta_{exp}(\mathrm{CN}^-)$ und berechnete Cyanidkonzentration $\beta_{calc}(\mathrm{CN}^-)$.

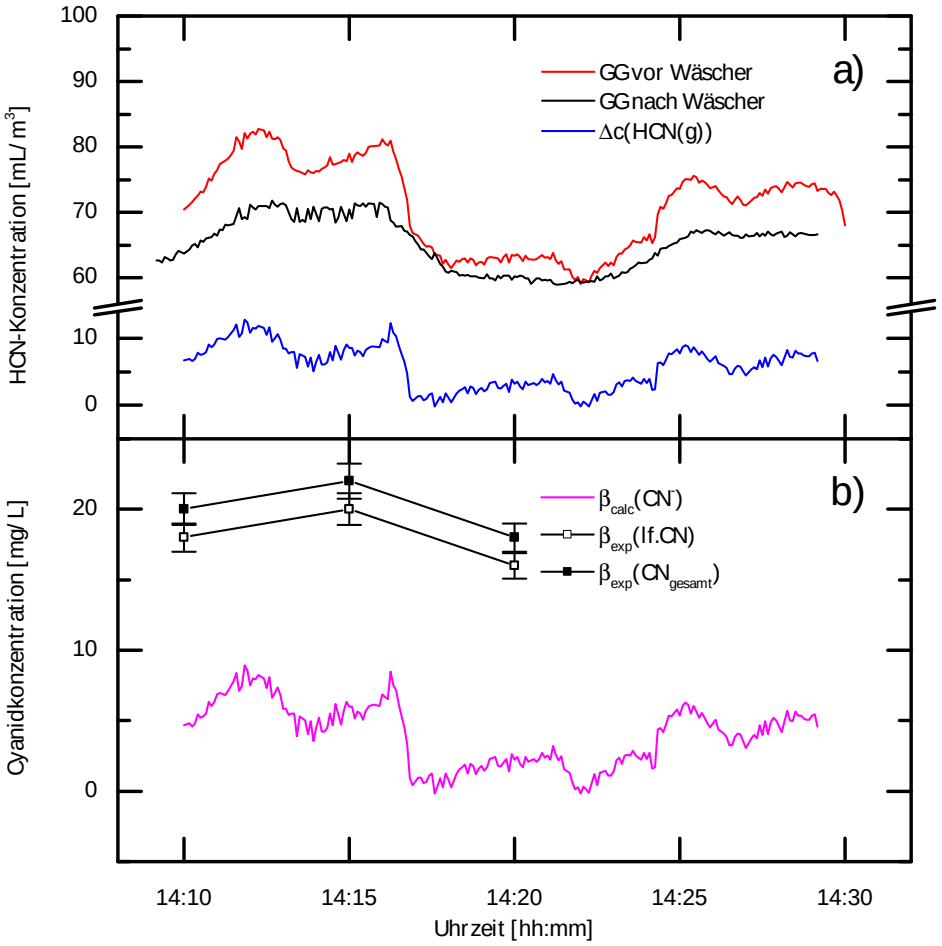


Abbildung 5.7: Untersuchung des Gichtgases und des Gichtgaswaschwassers von Hochofen 8 im Zeitraum von 14:10 bis 14:30 Uhr an Tag 8. a) HCN-Konzentration im Gichtgas vor und nach dem Wäscher, sowie $\Delta c(HCN(g))$. b) Experimentell ermittelte Cyanidkonzentration $\beta_{exp}(\mathrm{CN}^-)$ und berechnete Cyanidkonzentration $\beta_{calc}(\mathrm{CN}^-)$.

Tabelle 5.3: Vergleich gemessener und berechneter Cyanid-Konzentrationen im Gichtgaswaschwasser

Messzeitpunkt		$\beta_{exp}(CN^-)$ [mg/L]		$\beta_{calc}(CN^-)$ [mg/L]	$\frac{\beta_{calc}(CN^-)}{\beta_{exp}(CN^-)}$ [%]	
Datum	Uhrzeit	lf.CN	CN_{gesamt}		lf.CN	CN_{gesamt}
Tag 6	09:30	5,5	6,7	1,7	30	25
	09:32	5,6	6,8	1,8	31	27
	09:34	6,3	7,5	2,0	32	26
	09:36	6,6	7,8	2,5	38	32
	09:38	6,9	8,0	1,6	23	20
	09:40	6,7	7,8	1,7	26	22
	09:42	6,5	7,7	2,2	33	28
	09:44	6,1	7,1	2,1	34	29
	09:46	5,5	6,5	2,4	44	38
	09:48	4,5	5,7	2,6	58	46
	09:50	5,5	6,5	2,4	44	38
	09:52	5,9	6,9	2,0	34	29
	09:54	4,7	5,8	2,7	58	47
	09:56	5,4	6,6	1,5	28	23
Tag 8	14:10	18	20	4,7	26	23
	14:15	20	22	6,0	30	27
	14:20	16	18	2,2	14	12

5.3 Verlauf der Cyanidkonzentration im Wasserkreislauf der Gasreinigung

Zur Kontrolle und Bewertung Abwasser-rechtlich relevanter Parameter wird der Wasserkreislauf der Gasreinigung in einem zweiwöchigen Turnus umfangreich untersucht. Hierbei konnte eine Abnahme der Cyanidkonzentration im Verlauf der Abwasserbehandlung beobachtet werden, die nicht auf Entgiftungsmaßnahmen durch Formaldehyd zurückzuführen ist. In den Jahren 2015 bis 2018 wurden jährlich etwa 2000 kg einer 30 %-igen Formaldehydlösung über wenige Stoßdosierungen verteilt zugegeben. Diese Menge reicht aus, um 520 kg CN^- pro Jahr zu entgiften, wobei diese Menge lf.CN schon innerhalb von etwa 80 h in das GGWW eingetragen wird. Abbildung 5.8 zeigt ein vereinfachtes Schema des Primärkreislaufes inklusive aller Probenahmestellen, von denen die Einläufe der Längsklarbecken sowie die Ausläufe der Cyclatoren hinsichtlich der lf.CN Belastung im zuvor genannten Zeitraum im Rahmen der Routineanalysen untersucht wurden.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 5.9 a) aufgetragen. Die lf.CN-Konzentration in den Einläufen der Längsklärbecken erreichen bis zu 30 mg L^{-1} bei einem Mittelwert von 5,4 mg L^{-1}. Nachdem das Gichtgaswaschwasser die Längsklärbecken und die Cyclatoren passiert hat, fallen die Werte auf eine mittlere Konzentration von 0,9 mg L^{-1}. Um die Abscheideraten kalkulieren zu können sind in Abbildung 5.9 b) die gemittelten Konzentrationen der Längsklärbecken und der Cyclatoren aufgetragen. Diese Herangehensweise ist darin begründet, dass die in den Längsklärbecken parallel verlaufenden Volumenströme im gemeinsamen Auslauf zunächst zusammengeführt und dann wieder auf die Cyclatoren verteilt werden. Die Abwasserbehandlung in den Längsklärbecken und Cyclatoren erreicht Cyanidentfernungsraten bis zu 99,6 % bei einer mittleren Rate von 83,3 %.

Die Cyanidentfernung wird durch die Belüftung des GGWW im äußeren Ring der Cyclatoren begünstigt. Durch Aufstellen der Stoffmengenbilanz kann der Effekt für

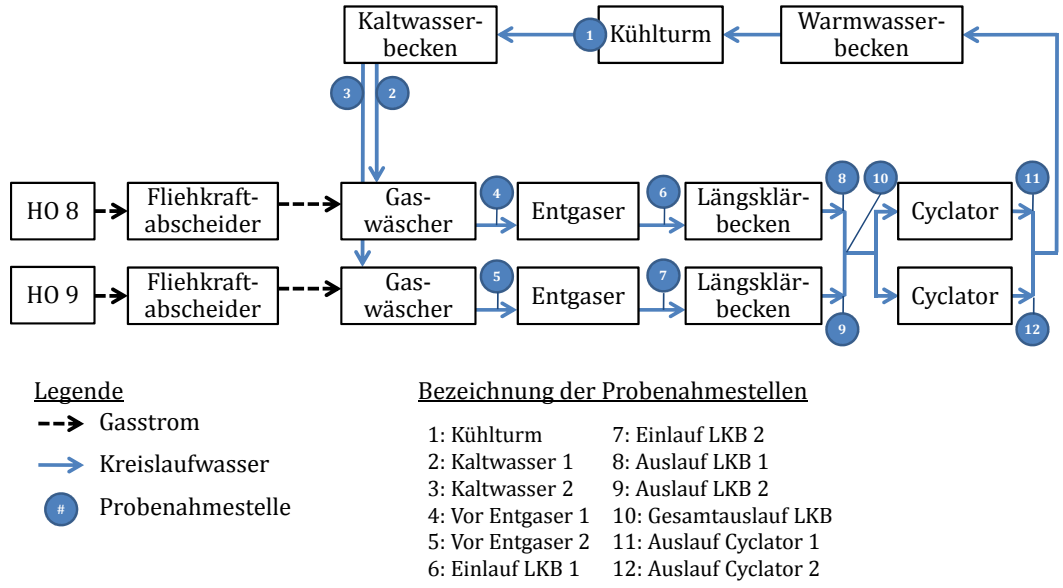


Abbildung 5.8: Vereinfachte Darstellung des Primärkreislaufes der Abwasserbehandlung inklusive aller Probenahmestellen.

den Fall, dass das lf.CN nur als HCN(aq) und CN^- vorliegt und der Gleichgewichtszustand zwischen HCN(aq) und HCN(g) erreicht wird, abgeschätzt werden. Diese Betrachtung berücksichtigt nicht das mögliche Vorliegen von leicht freisetzbaren Cyanokomplexen, erlaubt aber eine Aussage über die maximal mögliche Cyanidentfernung durch die Belüftung der Cyclatoren. Gleichung (5.2) beschreibt die Cyanid-Stoffmengenbilanz für ein stationäres System, bestehend aus ein- und austretendem Wasservolumenstrom $\dot{V}_l$ sowie ein- und austretendem Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$. Die eintretenden sind gleich den austretenden Volumenströmen. Hierbei ist die wässrige Phase über den eingehenden Stoffmengenstrom des gesamten Cyanids (CN^- und HCN(aq)) $\dot{n}_{CN,ein}$, den austretenden Stoffmengenstrom des Cyanidions $\dot{n}_{CN^-,aus}$ und den austretenden Stoffmengenstrom des gelösten HCN $\dot{n}_{HCN(aq),aus}$ definiert. Die HCN-Eingangskonzentration der Gasphase beträgt null, sodass nur der

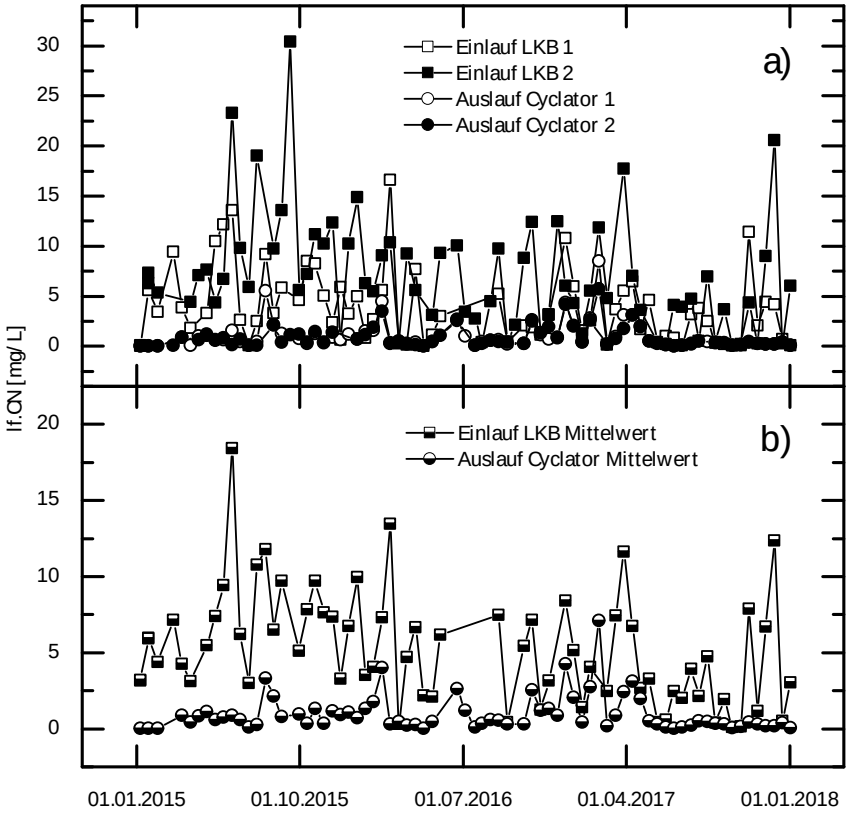


Abbildung 5.9: Darstellung der Ergebnisse der Routineanalysen der Jahre 2015 bis 2018. a) lf.CN-Konzentration von Probenhamestelle 6, 7, 11 und 12. b) Gemittelte lf.CN-Konzentration der Längsklärbecken-Einläufe sowie der Cyclatoren-Ausläufe.

der austretende Stoffmengenstrom des gasförmigen HCN $\dot{n}_{HCN(g),aus}$ berücksichtigt werden muss.

$$\dot{n}_{CN,ein} = \dot{n}_{CN^-,aus} + \dot{n}_{HCN(aq),aus} + \dot{n}_{HCN(g),aus} \tag{5.2}$$

Aus dem Henry-Gesetz (Gleichung (5.3)) und der allgemeinen Definition der molaren Konzentration (Gleichung (5.4)) ergibt sich der Zusammenhang in Gleichung (5.5).

$$c_{HCN(aq),aus} = x_{HCN(g),aus} \cdot k_{H,HCN} \cdot p \tag{5.3}$$

$$c_{HCN(aq),aus} = \frac{n_{HCN(aq),aus}}{V_l} \tag{5.4}$$

$$\dot{n}_{HCN(aq),aus} = \dot{n}_{HCN(g),aus} \cdot \frac{\dot{V}_l \cdot k_{H,HCN} \cdot p}{\dot{n}_{Gas}} \tag{5.5}$$

Auch Π_{HCN} (vgl. Gleichung 2.5) kann mit den in der Bilanz betrachteten Größen ausgedrückt werden (Gleichung (5.6)).

$$\Pi_{HCN} = \frac{\dot{n}_{HCN(aq),aus}}{\dot{n}_{HCN(aq),aus} + \dot{n}_{CN^-,aus}} \tag{5.6}$$

Durch Umstellen und Einsetzen von Gleichung (5.5) und Gleichung (5.6) in Gleichung (5.2) kann $\dot{n}_{HCN(aq),aus}$ in Gleichung (5.7) über bekannte Größen ausgedrückt und damit berechnet werden. Es ist die Temperaturabhängigkeit von $k_{H,HCN}$ sowie des in Π_{HCN} enthaltenen $pK_{s,HCN}$ zu berücksichtigen.

$$\dot{n}_{HCN(aq),aus} = \frac{\dot{n}_{CN,ein}}{\frac{1}{\Pi_{HCN}} + \frac{\dot{n}_{Gas}}{\dot{V}_l \cdot k_{H,HCN} \cdot p}} \tag{5.7}$$

$\dot{n}_{CN^-,aus}$ kann nun durch Auflösen von Gleichung (5.6) erhalten werden.

$$\dot{n}_{CN^-,aus} = \frac{\dot{n}_{HCN(aq),aus}}{\Pi_{HCN}} - \dot{n}_{HCN(aq),aus} \tag{5.8}$$

Aus den ausgehenden Stoffmengenströmen $\dot{n}_{HCN(aq),aus}$ und $\dot{n}_{CN^-,aus}$ kann die Massenkonzentration des Cyanids im austretenden Wasservolumenstrom $\beta_{CN,aus}$ nach Gleichung (5.9) ermittelt werden.

$$\beta_{CN,aus} = \frac{\dot{n}_{HCN(aq),aus} + \dot{n}_{CN^-,aus}}{\dot{n}_l} \cdot \frac{M_{CN} \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \tag{5.9}$$

Abbildung 5.10 zeigt die nach Gleichung (5.9) berechnete Austrittskonzentration $\beta_{CN,aus}$ in Abhängigkeit der Eintrittskonzentration $\beta_{CN,ein}$ mit $T = 24\,°C$, $p = 1\,bar$, $\dot{V}_l = 3{,}37\,L\,h^{-1}$ und $\dot{V}_g = 350\,L\,h^{-1}$ bei pH 8. Es besteht ein linearer Zusammenhang. Damit ist die prozentuale Abnahme der Eintrittskonzentration unabhängig von der Größe der Eintrittskonzentration, sofern alle anderen Parameter konstant sind.

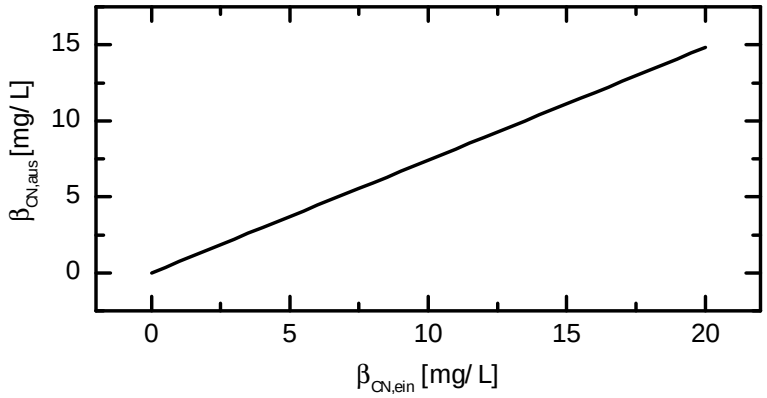


Abbildung 5.10: Berechnete Austrittskonzentration $\beta_{CN,aus}$ in Abhängigkeit der Eintrittskonzentration $\beta_{CN,ein}$. Mit $T = 24\,°C$, $p = 1\,bar$, $\dot{V}_l = 3{,}37\,L\,h^{-1}$, $\dot{V}_g = 350\,L\,h^{-1}$ und pH 8.

Die Gültigkeit von Gleichung (5.9) kann im Laborversuch überprüft werden. Hierzu wird in dem in Abbildung 5.11 dargestellten Versuchsaufbau $\beta_{CN,aus}$ unter Variation von $\dot{V}_g$ experimentell ermittelt. Die übrigen Parameter werden mit $\beta_{CN,ein} = 10\,mg\,L^{-1}$, $T = 24\,°C$, $p = 1\,bar$, $\dot{V}_l = 3{,}37\,L\,h^{-1}$ und pH 8 bei der Versuchsdurchführung konstant gehalten.

$\dot{V}_l$ wird über die Schlauchpumpen und $\dot{V}_g$ über das Gasventil gesteuert. In Abbildung 5.12 ist die berechnete und experimentell ermittelte prozentuale Abnahme der Eintrittskonzentration in Abhängigkeit von $\dot{V}_g$ dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte bleiben bei ähnlichem Kurvenverlauf unterhalb des berechneten Graphen, stimmen aber in der Größenordnung gut überein. Diese systematische

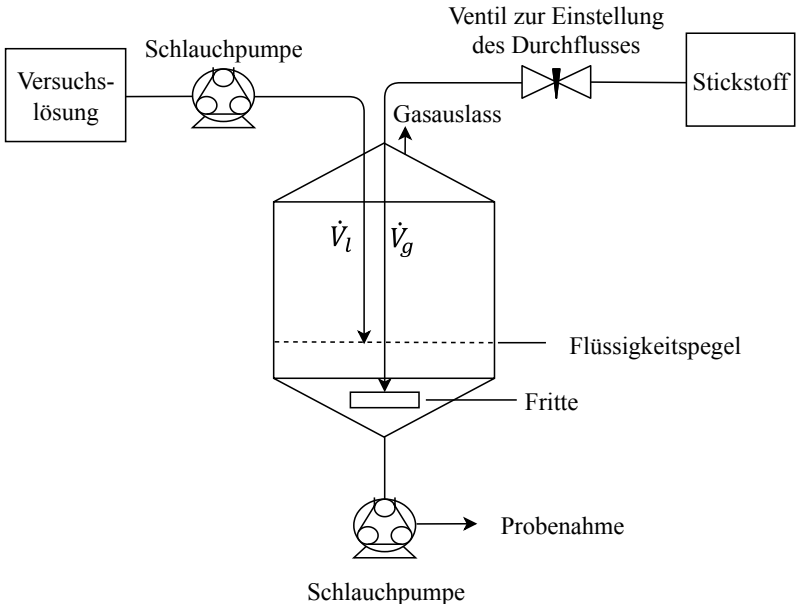


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung von $\beta_{CN,aus}$ unter Variation von $\dot{V}_g$.

Abweichung beruht auf der nicht vollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Flüssigphase im realen System.

Mit den Prozessparametern der Abwasserbehandlung in den Cyclatoren $\dot{V}_l = 600\,\mathrm{m^3\,h^{-1}}$, $\dot{V}_g = 3000\,\mathrm{m^3\,h^{-1}}$, bei pH 8 und 45 °C ergibt sich nach Gleichung (5.9) für eine beliebige Eingangskonzentration $\beta_{CN,ein}$ eine maximal mögliche Abscheiderate von 4,3 %. Diese kann allerdings nur erreicht werden, wenn das gesamte Cyanid als CN^- und HCN(aq) vorliegt und sich das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase vollständig einstellt. Unter Berücksichtigung des Laborversuchs ist mit niedrigeren Abscheideraten zu rechnen. Ein Großteil des Cyanidverlustes muss demnach auf natürlichen Prozessen beruhen, die vor allem in den Längsklärbecken und teils in den kleineren Cyclatoren stattfinden. Mit einem Fassungsvermögen von jeweils 1250 $\mathrm{m^3}$ haben die Längsklärbecken den größten Anteil am Gesamtvolumen der Abwasserbehandlung und damit die größte mittlere Verweilzeit des GGWW von je 2,1 h. Die Abbildungen 5.13 und 5.14 zeigen die Ergebnisse einer Probenkampagne bei der die Probenahmestellen *Kaltwasser 2*, *vor Entgaser 2*, *Einlauf LKB*

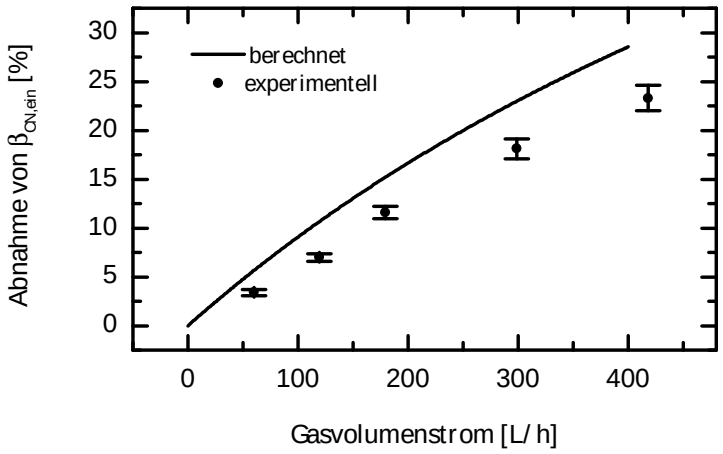


Abbildung 5.12: Darstellung der berechneten und experimentell ermittelten Abnahme von $\beta_{CN,ein}$ in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$. Mit $\beta_{CN,ein} = 10\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$, $T = 24\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p = 1\,\mathrm{bar}$, $\dot{V}_l = 3{,}37\,\mathrm{L\,h^{-1}}$ und pH 8.

2 und *Auslauf LKB 2* bebprobt und hinsichtlich der Cyanidbelastung untersucht wurden, um so den von Entgiftungsmaßnahmen unabhängigen Cyanidverlust in den Längsklärbecken zu bestimmen. Weiterhin wurden die für die Dissoziation des Cyanids relevanten Parameter Temperatur und pH erfasst. Während der Probenkampagne wurde dem System kein Formaldehyd zugegeben. Das Kaltwasser vor dem Wäscher enthält mit $0,08 \pm 0,004\mathrm{mg\,L^{-1}}$ nur sehr kleine Mengen lf.CN. Die Eingangskonzentration komplexer Cyanide, die sich aus der Differenz von CN_{gesamt} und lf.CN ergibt, ist während der Kampagne konstant bei $0,95 \pm 0,027\mathrm{mg\,L^{-1}}$. Während durch den Waschprozess große Mengen lf.CN in das GGWW übergehen, ist der Anstieg der Konzentration komplexer Cyanide gering. Im Verlauf der betrachteten Probenahmestellen ist keine systematische Reduktion der komplexen Cyanide zu beobachten. die Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide wird hingegen sowohl durch den Entgaser als auch durch das Längsklärbecken beeinflusst. Bezogen auf die in den Entgaser eintretende lf.CN-Konzentration führt der Entgaser zu einer mittleren Verringerung von 12,3 %. Im Längsklärbecken verringert sich die Konzen-

tration, ebenfalls auf die in den Entgaser eintretende Konzentration bezogen, um 52,4 %.

Der in Abbildung 5.14 dargestellte Temperaturverlauf begründet sich in der Wärmeaufnahme des Waschwassers durch das heiße Gichtgas. Im Längsklärbecken zeigt sich eine deutliche Abkühlung. Da sich während des Waschprozesses signifikante Mengen CO und CO_2 lösen, sinkt der pH des Kaltwassers deutlich ab. Insbesondere im Entgaser, aber auch in der danach folgenden Abwasserbehandlung, verflüchtigt sich ein großer Teil des CO und CO_2 aus dem GGWW, was zu einem Anstieg des pH führt. In Abhängigkeit der Abwasserströme und deren Temperaturen stellt sich ein stabiler Zustand im Kaltwasser ein.

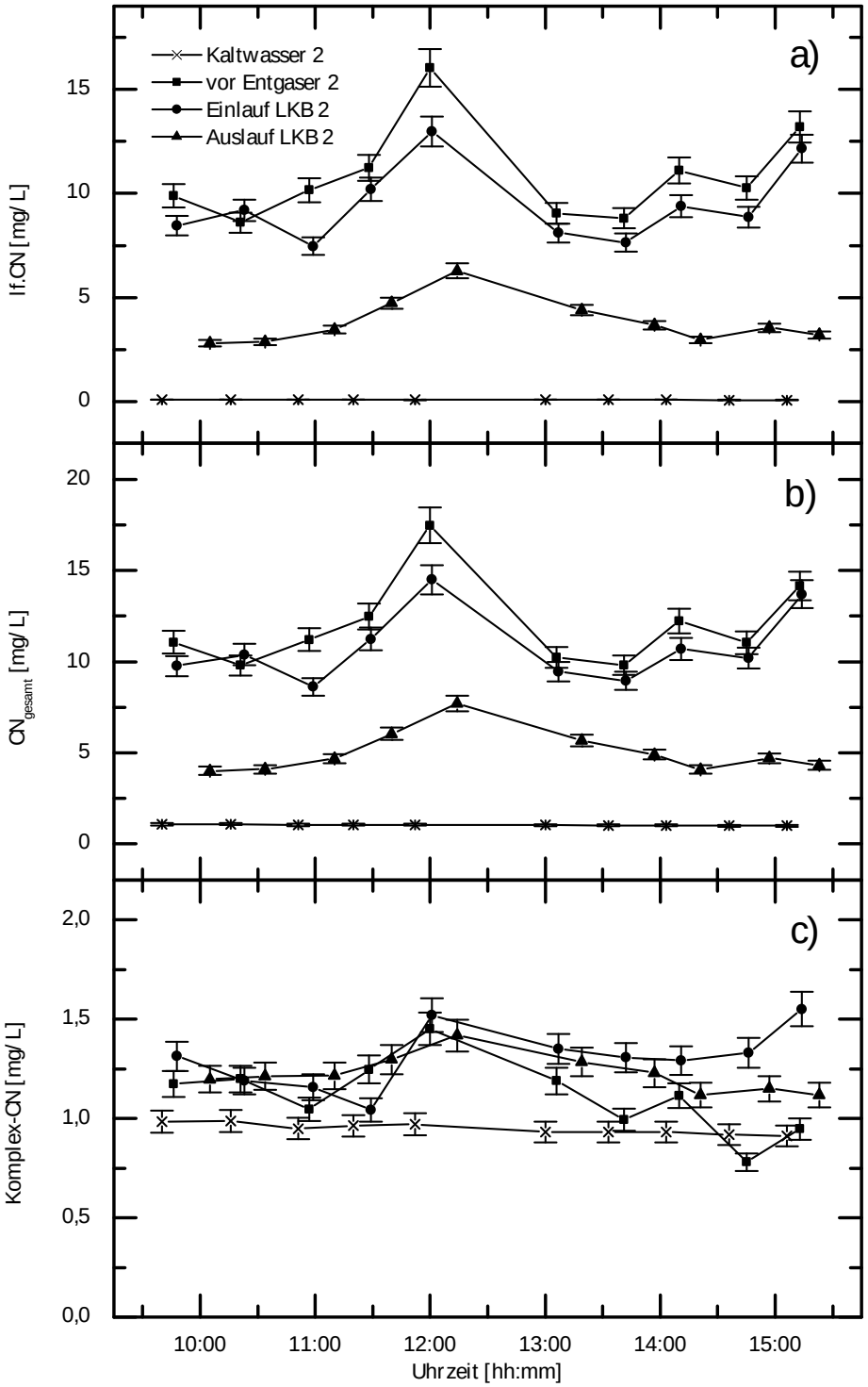


Abbildung 5.13: Untersuchung von vier Probenahmestellen der Abwasserbehandlung des HO 9 im Rahmen einer Messkampagne zur Ermittlung des Cyanidverlustes im Längsklärbecken. a) Zeitlicher Verlauf der lf.CN-Konzentration. b) Zeitlicher Verlauf der CN_{gesamt}-Konzentration. c) Zeitlicher Verlauf der Konzentration komplexer Cyanide.

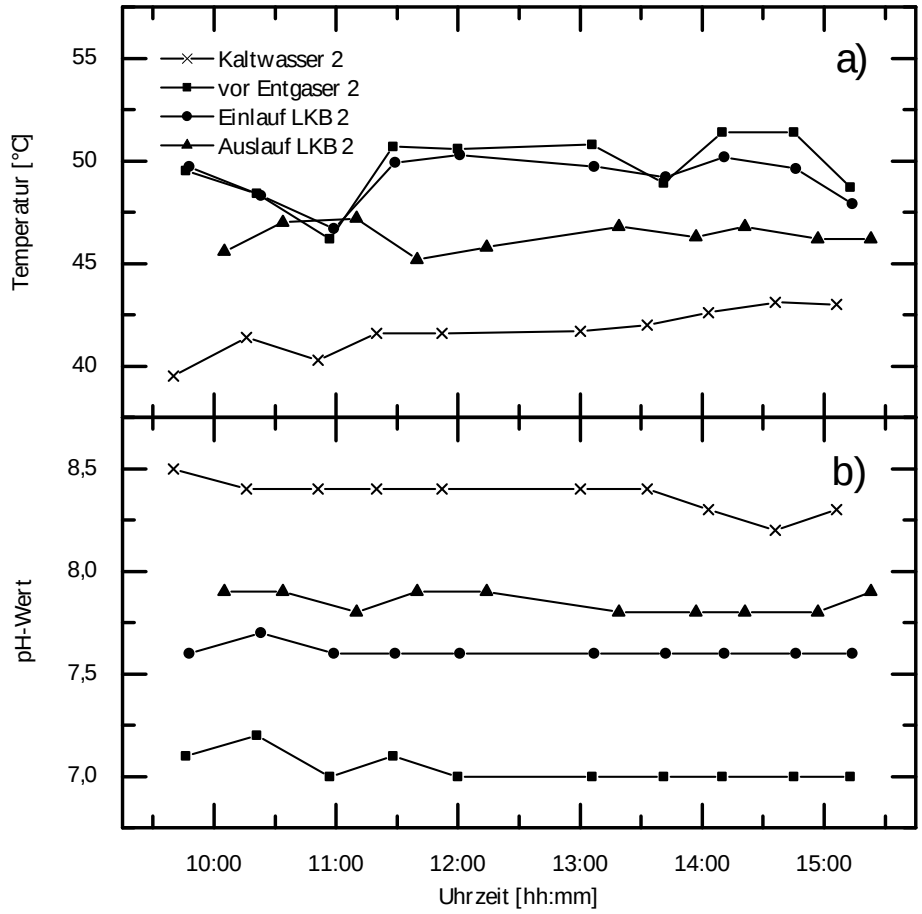


Abbildung 5.14: Untersuchung von vier Probenahmestellen der Abwasserbehandlung des HO 9 im Rahmen einer Messkampagne zur Ermittlung des Cyanidverlustes im Längsklärbecken. a) Zeitlicher Verlauf der Temperatur. b) Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes.

5.4 Ergebnisdiskussion

Untersuchungen des Gichtgases am Hochofen 8 mittels FTIR-Spektroskopie bestätigen die Anwesenheit von gasförmigem Cyanwasserstoff. Hierbei stimmt die Größenordnung der ermittelten Gasphasenkonzentrationen mit der von LAJTONYI [58] beschriebenen überein. Das verwendete Messsystem, inklusive der vorgeschalteten Staubabtrennung durch einen Keramikfilter, liefert über das in Abbildung 5.1 bis 5.4 dargestellte Auswerteverfahren in der komplexen Gasmischung nachvollziehbare Ergebnisse. In den Untersuchungen von KREMERS [12] wurde das selbe System für Gleichgewichtsbetrachtungen hinsichtlich der HCN-Konzentration im Gichtgas der Hochöfen in Schwelgern herangezogen. Auch hier konnte die Plausibilität der Messwerte bestätigt werden. Dicyan konnte während des zweiwöchigen Betriebsversuches weder im Gichtgas, noch im Gichtgaswaschwasser nachgewiesen werden, was den Angaben von LUZIN ET. AL. [55], IVANOV [56] und HABASHI [57] widerspricht. Abbildung 5.15 zeigt den Vergleich des Messspektrums des Rohgases von Tag 8 (14:20 Uhr) mit dem Referenzspektrum von Dicyan mit einer Konzentration von 100 ppmv im für die Auswertung relevanten Wellenzahlbereich von 2450 bis 2700 cm^{-1}. Zum Zeitpunkt der Messung betrug die HCN-Konzentration im Gichtgas 64 ppmv. Im Gichtgaswaschwasser konnten 16 $mg\,L^{-1}$ lf.CN, aber kein gelöstes $(CN)_2$ nachgewiesen werden.

Anhand der Standardabweichung des Signal-Rauschens wird die Nachweisgrenze der Dicyanbestimmung im Gichtgas geschätzt. Die Standardabweichung beträgt im Auswertebereich des dargestellten Messspektrums 0,0004 Absorptionseinheiten. Das Signal/Rausch-Verhältnis sollte für eine ausreichende statistische Sicherheit 3 betragen. Damit ergibt sich aus dem Referenzspektrum für 100 ppmv Dicyan (0,0028 Absorptionseinheiten am Maximum) eine Nachweisgrenze von etwa 43 ppmv. Auf Basis der FTIR-Messungen kann demnach nicht ausgeschlossen werden, das kleinere Mengen Dicyan im Gichtgas vorhanden sind. Die Quantifizierung des Dicyans in wässriger Lösung hingegen lässt mit einer Bestimmungsgrenze von

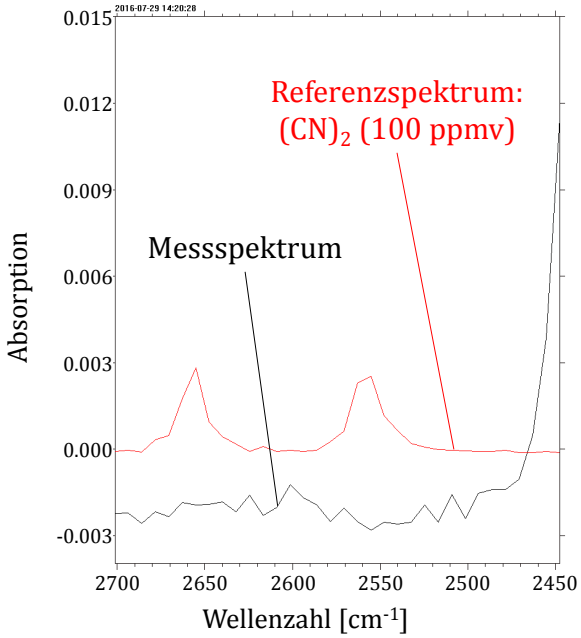


Abbildung 5.15: Vergleich des Messspektrums des Rohgases von Tag 8 (14:20 Uhr) mit dem Referenzspektrum von Dicyan mit einer Konzentration von 100 ppmv. FTIR Messung mit dem *Gasmet CX4000 FTIR Gas Analyzer* mit einer Auflösung von $8\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die optische Weglänge der Zelle beträgt 5 m. Der Gichtstaub wurde durch einen Keramikfilter entfernt.

$\beta((\mathrm{CN})_2) = 0{,}02\,\mathrm{mg\,L}^{-1}$ den Nachweis von sehr geringen Mengen zu [61]. Das Vorliegen signifikanter Konzentrationen an Dicyan in der wässrigen Phase kann damit ausgeschlossen werden.

Der Wäscher scheidet im Mittel 12 % des HCN aus der Gasphase ab. Die übrigen 88 % verbleiben im Gichtgas. Der Vergleich der HCN-Abscheidung mit den korrespondierenden lf.CN-Konzentrationen im GGWW bestätigen die in der Literatur vertretene Theorie, dass Cyanid auch über die Festphase in das GGWW eingetragen wird. Die Daten zeigen, dass etwa 34 % der lf.CN-Belastung des GGWW auf die Aufnahme von HCN zurückzuführen ist. Der größte Teil wird demnach über die Festphase eingetragen. Aufgrund der kleinen Datenbasis der begleitenden Cyanidmessungen im GGWW ist dies als Schätzwert zu betrachten. Durch direkte Elution von trockenem Gichtstaub wurde der Eintrag von wasserlöslichen Cya-

nidverbindungen über die Festphase in das Gichtgaswaschwasser nachgewiesen. Die Konzentration der betreffenden Verbindungen konnte aufgrund der Vorgehensweise nur auf die Masse des unlöslichen Rückstands des Gichtstaubes bezogen werden. Im Mittel haben sich 6,3 mg g^{-1} lf.CN und 10,2 mg g^{-1} CN_{gesamt} gelöst. Da nicht bekannt ist, welche Verbindungen zusätzlich in Lösung gegangen sind, ist eine Aussage über den Gehalt wasserlöslicher Cyanide im Gichtstaub vor der Elution nicht möglich. Unter Berücksichtigung der im Gichgaswaschwasser erfahrungsgemäß vorliegenden Feststoffkonzentrationen von 0,5 bis 1 g L^{-1}, stimmen die Größenordnungen des ermittelten Massenanteils wasserlöslicher Cyanide und der aus Tabelle 5.3 ersichtlichen Differenzen zwischen kalkulierten und experimentell ermittelten Cyanidkonzentrationen gut überein.

Eine Auswertung der Routineanalysen der Jahre 2015 bis 2018 zeigt, dass die Konzentration des eingetragenen lf.CN in der Abwasserbehandlung in den Längsklärbecken und den Cyclatoren um durchschnittlich 83,3 % fällt. Diese Abbaurate kann nicht auf die Zugabe von Formaldehyd und nur im geringen Maße auf die Belüftung der Cyclatoren zurückgeführt werden. In einer Proben-Kampagne konnte eine lf.CN-Abbaurate von über 50 % im Längsklärbecken ermittelt werden. Während der Beprobung wurden keine gezielten Cyanidentgiftungsmaßnahmen durchgeführt. In den Längsklärbecken laufen demnach bisher nicht berücksichtigte Prozesse ab, die mit über 50 % einen großen Anteil an der Gesamtabbaurate des Cyanids in der Abwasserbehandlung haben. Diese Prozesse sollen in den nächsten Kapiteln identifiziert und beschrieben werden.

6 Cyanidabbau im Gichtgaswaschwasser

6.1 Strategie zur Erfassung der Reaktionsmechanismen

Basierend auf den Überlegungen zu den möglichen Reaktionen der Cyanide im Gichtgaswaschwasser (vgl. Abbildung 3.1) sollen die im Längsklärbecken ablaufenden Prozesse, die zu einer Verringerung der Cyanidkonzentration führen, systematisch untersucht werden. Hierzu wird zunächst die Reaktivität der Flüssigphase betrachtet, da diese bei allen folgenden Versuchen berücksichtigt werden muss. Anschließend steht die Wechselwirkung zwischen Cyanidverbindungen und der Feststoffkomponente des Gichtgaswaschwassers, also dem suspendierten Gichtstaub, im Fokus. Zuletzt wird die Verflüchtigung von HCN aus dem Gichtgaswaschwasser untersucht. Zur Erfassung der relevanten Parameter in der Wasser- und Festphase wird auf etablierte Normverfahren zurückgegriffen. Die Gasphasenkonzentration von HCN wird aufgrund der flexiblen Einsatzmöglichkeiten und der robusten Methodik mit einem mobilen FTIR-Spektrometer bestimmt.

6.2 Wechselwirkung der Cyanide mit gelösten Matrixkomponenten

Die Wechselwirkungen der Cyanide mit gelösten Matrixkomponenten des Gichtgaswaschwassers können über die Ermittlung der Probenstabilität unter definierten Be-

dingungen quantitativ abgeschätzt werden. Schließt man mögliche Reaktionen mit der Festphase und den Gasphasenübergang von HCN aus, indem das untersuchte Material filtriert und luftdicht gelagert wird, kann eine zeitliche Änderung der Cyanidkonzentration nur noch auf die in Abbildung 6.1 dargestellten Reaktionen oder bisher unbekannte Mechanismen innerhalb der Flüssigphase zurückgeführt werden. Weiterhin wird auch der nur schwer zu reproduzierende Einfluss des Sonnenlichts und damit die UV-induzierte Zersetzung der Hexacyanoferrate ausgeschlossen.

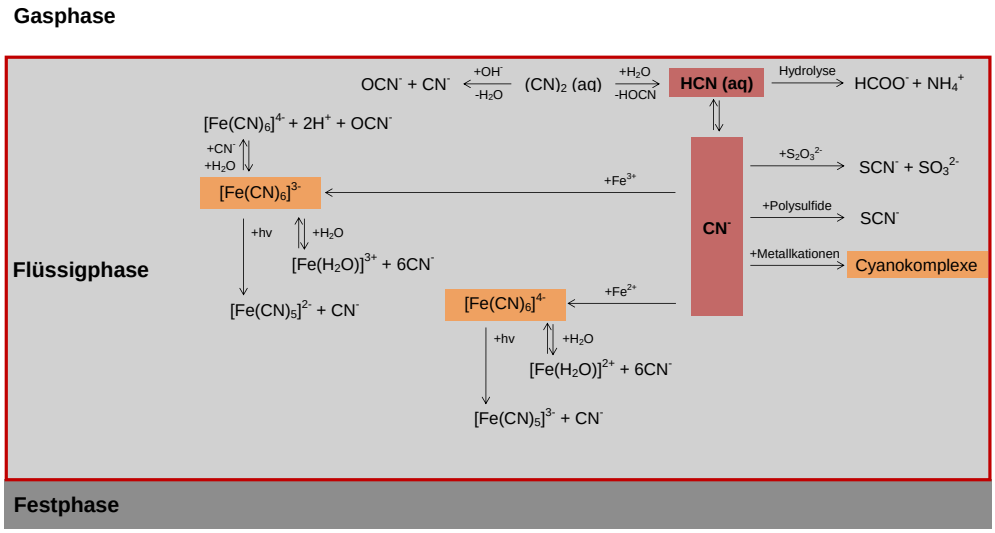


Abbildung 6.1: Mögliche Reaktionen der Cyanide unter Ausschluss der Gas- und Festphase.

Die Probenstabilität wird in Lagerungsversuchen ermittelt. Zu diesem Zweck werden neun filtrierte Gichtgaswaschwässer der Probennahmestellen 6 und 7 für 8 h bei 50 °C, was in etwa der Eintrittstemperatur in die Längsklärbecken entspricht, gelagert und in einem zweistündigen Intervall beprobt. Die wässrige Probe wird homogenisiert und auf eine entsprechende Anzahl verschließbarer PE-Flaschen verteilt. Die Lagerung erfolgt in einem temperierten Wasserbad in Dunkelheit. So kann der Gasphasenübergang des HCN, Wechselwirkungen mit der Feststoffkomponente und die UV-induzierte Zersetzung von Hexaycanoferraten als mögliche

Reaktionswege ausgeschlossen werden. Nach 0, 2, 4, 6 und 8 h wird ein Aliquot der Probe bei pH 12 stabilisiert und bis zur Analyse bei 4 °C gekühlt gelagert. Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse des Lagerungsversuchs. Zur besseren Vergleichbarkeit ist eine Normierung auf die Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt t=0 durch Bildung des Quotienten $\frac{\beta(lf.CN)_t}{\beta(lf.CN)_0}$ sinnvoll. Hierdurch können die Einzelversuche nicht nur direkt miteinander verglichen, sondern auch die relativen Konzentrationen $\frac{\beta(lf.CN)_t}{\beta(lf.CN)_0}$ für die Zeitpunkte t=0 h bis t=8 h gemittelt werden. So ist es möglich einen systematisch auftretenden Trend zu erkennen oder gegebenenfalls auszuschließen. In Abbildung 6.2 ist der über die neun Proben gemittelte relative Konzentrationsverlauf dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Einzelversuche.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Lagerung von neun filtrierten Gichtgaswaschwässern (Probenahmestellen 6 und 7). Die Lagerung erfolgte bei 50°C sowie unter Luft- und Lichtausschluss.

t [h]	$\beta(lf.CN)$ [mg/L]								
	P 1.1	P 1.2	P 1.3	P 1.4	P 1.5	P 1.6	P 1.7	P 1.8	P 1.9
0	17,8	15,2	7,5	18,4	11,7	11,8	3,8	5,6	2,2
2	17,6	15,0	7,3	17,5	11,5	12,5	3,8	5,5	2,2
4	17,5	15,3	7,4	18,2	11,6	12,9	3,8	5,5	2,2
6	17,4	15,1	7,1	16,5	12,8	11,5	3,7	5,5	2,2
8	17,6	14,9	7,2	17,2	11,5	12,9	3,7	5,5	2,1

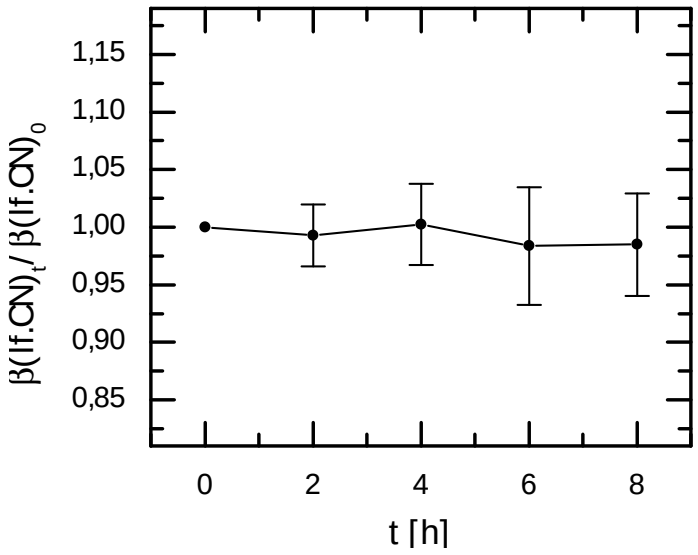


Abbildung 6.2: Gemittelter relativer Konzentrationsverlauf von neun filtrierten Gichtgaswaschwässern (Probenahmestellen 6 und 7). Abgedunkelte Lagerung bei 50°C in verschlossenen PE-Flaschen.

Bei einer Reaktionszeit von 8 h zeichnet sich kein signifikanter Trend des Konzentrationsverlaufs ab. Im Mittel bleibt die Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide unverändert. Diese gehen demnach keine Wechselwirkungen mit gelösten Matrixkomponenten ein, die zu einem detektierbaren Cyanidabbau führen. Außerdem kann aus den Daten geschlossen werden, dass sich die zu erwartende Komplexbildung im Gichtgaswaschwasser an der Stelle der Probenahme bereits im Gleichgewicht befindet. Aus den Routineanalysen ist bekannt, dass das Gichtgaswaschwasser bis zu 24 mg L^{-1} gelöstes Eisen enthält. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegen die komplexen Cyanide demnach als Hexacyanoferrate vor. Um diese zu charakterisieren werden die in Tabelle 6.2 aufgeführten filtrierten Gichtgaswaschwässer (zwei Probenserien mit jeweils Probenahmestelle 6 und 7) mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Konzentration komplexer Cyanide c($CN_{komplex}$) ergibt sich aus der Differenz von leicht freisetzbarem und Gesamtcyanid. Abbildung 6.3 a) zeigt die UV/Vis-Spektren aller 37 Proben im Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm. Die

Spektren wurden bei 23 °C in einer 5 cm Küvette aufgenommen. Alle Proben weisen einen Peak bei 270 nm auf, wobei die Extinktion von P 2.1 bis P 2.17 hier deutlich höher ist und ein weiteres lokales Maximum bei etwa 350 nm vorliegt. Im Vergleich mit den Spektren der in vollentsalztem Wasser gelösten Kaliumsalze von Hexacyanoferrat(II) und (III) mit $c(CN_{\text{komplex}}) = 0{,}192\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$ und pH 8, die ebenfalls bei 23 °C in einer 5 cm Küvette aufgenommen wurden, ist eine Übereinstimmung der Probenpeaks bei 270 nm und dem Spektrum von Hexacyanoferrat(II) zu erkennen. Dargestellt ist dies für P 2.1 und P 3.1 in Abbildung 6.3 b). Da das Spektrum von Hexacyanoferrat(III) nicht mit den Probenspektren korrespondiert, ist also das alleinige Vorliegen von Hexacyanoferrat(II) im Gichtgaswaschwasser wahrscheinlich.

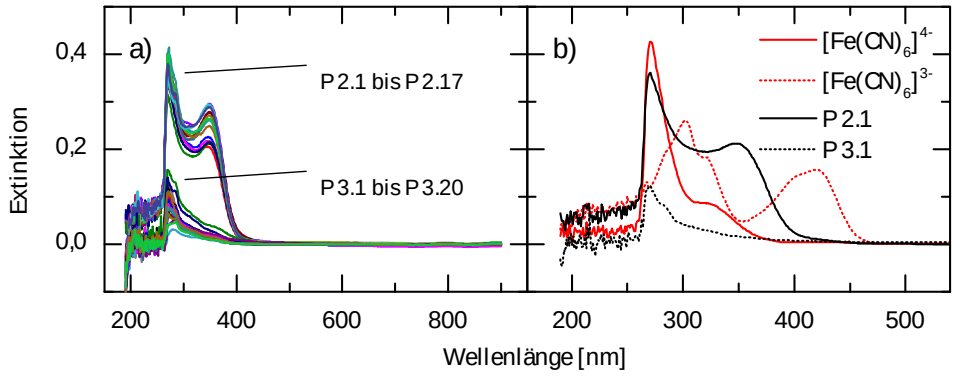


Abbildung 6.3: UV/Vis-Spektren von a) 37 filtrierten Gichtgaswaschwässern (Probenserie P 2.1 bis P 2.17 und P 3.1 bis 3.20) sowie von b) Hexacyanoferrat(II)und Hexacyanoferrat(III) mit je $c(CN_{\text{komplex}}) = 0{,}192\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$ und pH 8 sowie P 2.1 mit $c(CN_{\text{komplex}}) = 0{,}228\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$ und P 3.1 mit $c(CN_{\text{komplex}}) = 0{,}015\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$. Aufgenommen in einer 5 cm Küvette bei 23 °C.

Die Konzentration komplexer Cyanide korreliert direkt mit der Extinktion am Peakmaximum bei 270 nm (vgl. Abbildung 6.4 a)) sowie mit der Eisenkonzentration der Proben (vgl. Abbildung 6.4 b)). Dies bestätigt die Annahme, dass der Peak bei 270 nm dem Hexacyanokomplex des zweiwertigen Eisens zuzuordnen ist.

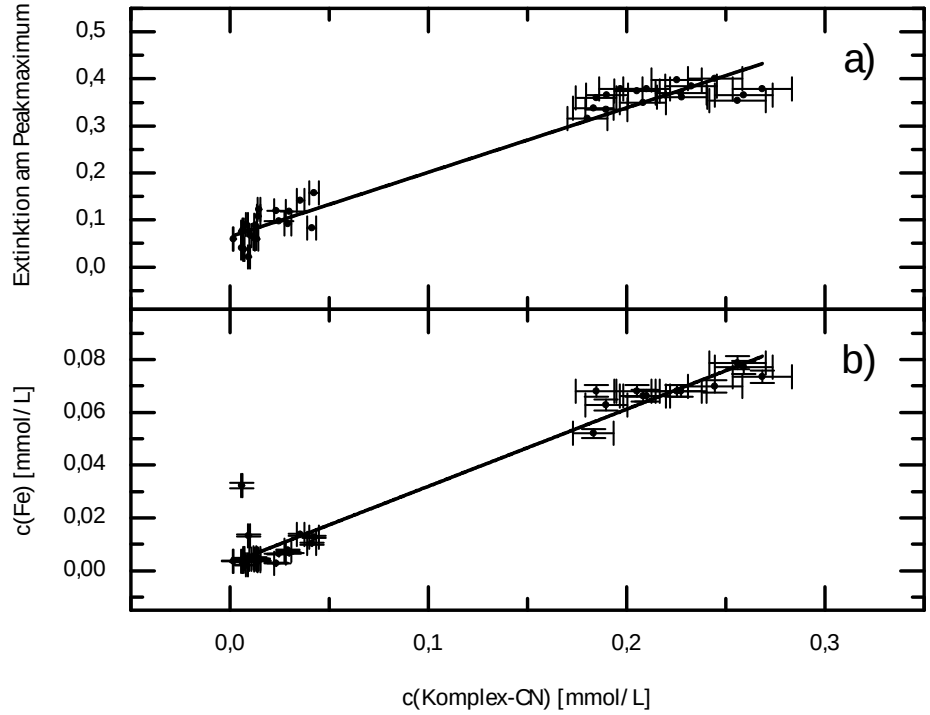


Abbildung 6.4: Zusammenhang der Konzentration komplexer Cyanidverbindungen mit a) der Extinktion bei 270 nm der UV/Vis-Spektren und b) der Eisenkonzentration der Proben.

Diese Erkenntnis ist wichtig für die Abschätzung der Stabilität der komplexen Cyanide im GGWW, da bei ihrer Dissoziation Cyanidionen freigestezt werden. RADER ET.AL. [70] haben in ihren Untersuchungen an Lösungen von Kaliumhexacyanoferrat(II) in deionisiertem Wasser eine von der Jahreszeit und dem Breitengrad abhänge Halbwertszeit des oberflächennah gelösten Hexacyanoferrat(II) von 18 bis 50 min bei 45° nördlicher Breite ermittelt. Hierbei wurde ausschließlich die direkte Photolyse des Komplexes berücksichtigt. Duisburg liegt bei 51° nördlicher Breite, wo durch die niedrigere Intensität der Sonnenstrahlen die Halbwertszeiten tendenziell noch höher ausfallen. Berücksichtigt man zusätzlich die Tiefe der Längsklärbecken sowie die Belastung des GGWW mit Gichtstaub, was zu einer weiteren Abschwächung der Lichtintensität führt, ist mit sehr geringen Abbauraten des

Hexacyanoferrat(II) im GGWW zu rechnen. Diese Erkenntnis stimmt gut mit den Ergebnissen der Messkampagne aus Kapitel 4.3 überein. Wie in Abbildung 5.13 c) dargestellt, ist die Grundbelastung an komplexen Cyaniden im Kaltwasser trotz des geringen Eintrags im Waschprozess relativ hoch. Der Abbau des Hexacyanoferrat(II) ist demnach auch im realen System sehr langsam.

Tabelle 6.2: Cyanid- und Eisenkonzentration von 37 filtrierten Gichtgaswaschwässern der Probenahmestellen 6 und 7.

Probe	pH	c(lf.CN) [mmol/L]	c(CN_{gesamt}) [mmol/L]	c($CN_{komplex}$) [mmol/L]	c(Fe) [mmol/L]
P 2.1	8,0	0,049	0,277	0,228	0,061
P 2.2	8,1	0,096	0,329	0,233	0,061
P 2.3	7,9	0,037	0,227	0,190	0,050
P 2.4	8,3	0,044	0,241	0,197	0,052
P 2.5	8,0	0,058	0,238	0,180	0,048
P 2.6	8,2	0,086	0,269	0,183	0,052
P 2.7	8,0	0,371	0,555	0,185	0,068
P 2.8	8,1	0,368	0,573	0,205	0,068
P 2.9	8,1	0,501	0,711	0,210	0,066
P 2.10	8,0	0,395	0,548	0,190	0,063
P 2.11	8,1	0,528	0,736	0,208	0,066
P 2.12	8,1	0,508	0,753	0,245	0,070
P 2.13	8,1	0,444	0,671	0,227	0,068
P 2.14	8,2	0,358	0,583	0,225	0,068
P 2.15	8,1	0,495	0,754	0,259	0,077
P 2.16	8,0	0,535	0,790	0,256	0,079
P 2.17	8,0	0,772	1,041	0,268	0,073
P 3.1	7,9	0,278	0,292	0,015	0,004
P 3.2	7,9	0,068	0,077	0,008	0,002
P 3.3	8,2	0,400	0,423	0,023	0,003
P 3.4	7,9	0,137	0,150	0,013	0,004
P 3.5	8,0	0,137	0,146	0,009	0,013
P 3.6	8,1	0,353	0,365	0,012	0,005
P 3.7	8,2	0,316	0,346	0,030	0,007
P 3.8	8,2	0,114	0,138	0,025	0,006
P 3.9	7,9	0,282	0,312	0,029	0,008
P 3.10	8,1	0,236	0,277	0,041	0,010
P 3.11	8,1	0,219	0,262	0,042	0,013
P 3.12	8,2	0,184	0,219	0,036	0,014
P 3.13	7,8	0,260	0,262	0,002	0,004
P 3.14	7,9	0,190	0,196	0,006	0,032
P 3.15	8,1	0,063	0,073	0,010	0,004
P 3.16	8,1	0,098	0,112	0,013	0,004
P 3.17	8,1	0,110	0,115	0,005	0,003
P 3.18	8,1	0,109	0,115	0,006	0,003
P 3.19	8,1	0,486	0,500	0,014	0,004
P 3.20	7,9	0,212	0,219	0,007	0,005

6.3 Wechselwirkung der Cyanide mit Gichtstaub

Während im vorangehenden Kapitel gezeigt werden konnte, dass die Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide in filtrierten GGWW bei 50 °C über mindestens 8 h konstant bleibt, wird nun untersucht welche Wechselwirkungen zwischen Cyaniden und dem im GGWW befindlichen Gichtstaub eintreten. Mögliche Reaktionswege sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Hierbei wird, wie im voran gegangenen Kapitel, die Verflüchtigung von HCN über die Gasphase sowie die photolytische Zersetzung von Hexacyanoferraten nicht berücksichtigt.

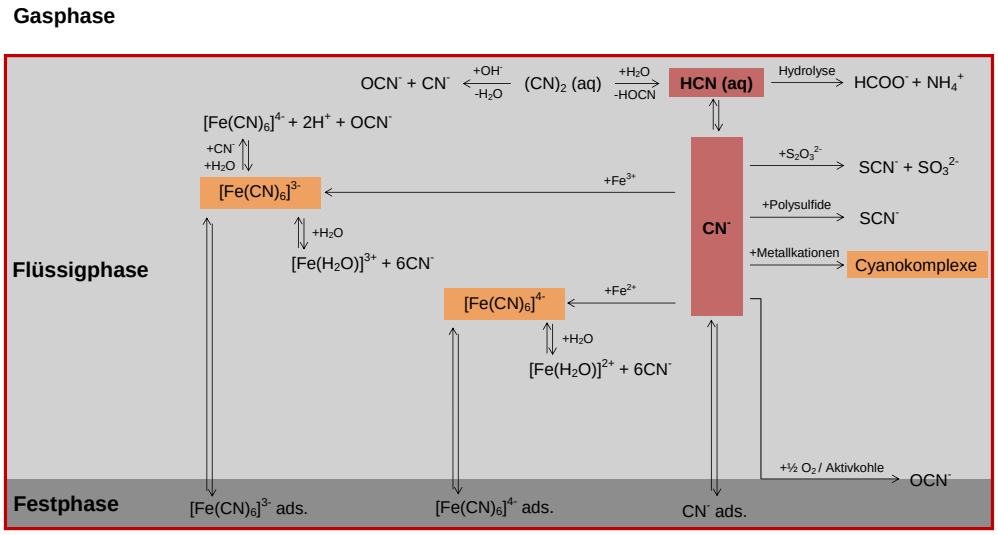


Abbildung 6.5: Mögliche Reaktionen der Cyanide mit Gichtstaub unter Ausschluss der Gasphase und ohne Lichteinwirkung.

6.3.1 Änderung der Cyanidkonzentration im Realsystem

Um zu überprüfen, ob es eine durch den Gichtstaub verursachte zeitliche Änderung der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide gibt, wird der Lagerungsversuch aus Kapitel 5.2 mit den Proben P 1.7 bis P 1.9 wiederholt, jedoch ohne diese vorher zu filtrieren. Abgesehen von der Filtration gleichen die Versuchsbedingungen dem

vorherigen Experiment. Tabelle 6.3 zeigt die Ergebnisse des Versuchs. In Abbildung 6.6 ist die über die drei Proben gemittelte relative Konzentration von lf.CN in der wässrigen Phase $\frac{\beta(lf.CN)_t}{\beta(lf.CN)_0}$ in Abhängigkeit der Zeit t dargestellt.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Lagerung von drei unfiltrierten Gichtgaswaschwässern (Probenahmestellen 6 und 7). Die Lagerung erfolgte bei 50°C sowie unter Luft- und Lichtausschluss.

t [h]	$\beta(lf.CN)$ [mg/L]		
	P 1.7	P 1.8	P 1.9
0	3,8	5,6	2,2
2	0,2	0,2	0,2
4	0,2	0,3	0,3
6	0,2	0,3	0,3
8	0,2	0,3	0,2

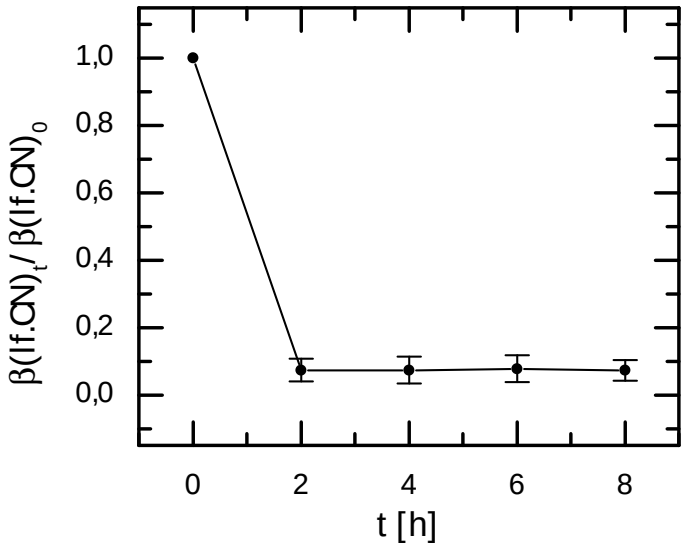


Abbildung 6.6: Gemittelter relativer Konzentrationsverlauf der unfiltrierten Proben P 1.7 bis P 1.9 (Probenahmestellen 6 und 7). Abgedunkelte Lagerung bei 50°C in verschlossenen PE-Flaschen.

Es tritt eine signifikante Verringerung der lf.CN-Konzentration in der Größenordnung >90% ein, die bereits nach 2 h vollständig abgeschlossen ist. Da dies durch Filtration verhindert wird, muss es sich hier um eine Wechselwirkung der leicht

freisetzbaren Cyanide mit einer wasserunlöslichen Komponente des Gichtstaubes handeln.

6.3.2 Änderung der Cyanidkonzentration im Modellsystem

Im Folgenden wird der zur Abnahme der Konzentration c(lf.CN) führende Mechanismus in einem vereinfachten System untersucht. Dazu wird der Gichtstaub vom Gichtgaswaschwasser durch Filtration über einen Cellulosenitrat-Filter (0,45 µm Porengröße) abgetrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Anschließend wird das mit dem Mörser aufbereitete Material in Cyanid-Standardlösungen, die entsprechend dem Gichtgaswaschwasser stets auf pH 8 eingestellt sind, resuspendiert. So kann die Unsicherheit der komplexen wässrigen Matrix des GGWW ausgeschlossen werden. Da es sich um eine sehr schnelle Reaktion handelt, wird die Reaktionstemperatur auf 23 °C abgesenkt. Ein Vorversuch zeigt, dass die Trocknung bei 105 °C keinen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen lf.CN und dem Gichtstaub hat. In einer Dreifachbestimmung wird ein feuchter unbehandelter Gichtstaub (Probenahmestelle 6) direkt nach der Filtration in einer KCN-Lösung mit $c(\mathrm{CN}^-) = 0{,}369\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ resuspendiert und bei pH 8 für 24 h bei 23 °C gelagert. Ein repräsentativer Teil des feuchten Materials wird getrocknet, gemörsert und anschließend unter identischen Bedingungen mit Cyanidlösung in Kontakt gebracht. In beiden Fällen beträgt die Gichtstaubkonzentration in der Modelllösung $1\,\mathrm{g\,L^{-1}}$ bezogen auf die Trockenmasse. Im Ansatz mit unbehandeltem feuchten Gichtstaub reduziert sich die lf.CN-Konzentration um $(0{,}100 \pm 0{,}010)\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$. Die Reduktion im Ansatz mit getrocknetem Gichtstaub beträgt $(0{,}100 \pm 0{,}002)\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$.

Auf Basis der oben beschriebenen Vorgehensweise zur Vobereitung des Gichtstaubes gilt es zunächst zu klären, ob und welche Reaktionsprodukte beim Kontakt leicht freisetzbarer Cyanide mit Gichstaub im wässrigen System entstehen. Nach den in Abbildung 6.5 dargestellten Reaktionen kommen hierbei insbesondere

Cyanat, Thiocyanat und Ammonium in Frage. Die Bildung und Adsorption von Hexacyanoferraten kann nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.3 bereits im Vorfeld ausgeschlossen werden, da es im Realsystem nicht zu einer Änderung der Konzentration komplexer Cyanide im Längsklärbecken kommt. Zur Identifizierung möglicher Reaktionsprodukte wird eine Gichtstaubprobe (Probenahmestelle 6) in KCN-Lösung, Kaliumtetracyanozinkat-Lösung und deionisiertem Wasser bei pH 8 und 23 °C unter Rühren gelagert. Über einen Zeitraum von 144 h wird die Konzentrationen von lf.CN (CFA), Cyanat (IC), Ammomnium (CFA) und Thiocyanat (IC) mehrfach in der wässrigen Phase mit den in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren bestimmt. Das Kaliumtetracyanozinkat repräsentiert hierbei komplexe Cyanide, die als lf.CN detektiert werden. Die Lagerung in vollentsalztem Wasser dient als Elutionsblindwert. Der zeitliche Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Jeder Datenpunkt wurde in einem separaten Probenansatz ermittelt, um die Ergebnisse durch Probennahme oder Verflüchtigung nicht zu verfälschen. Die Lagerung erfolgte in dicht verschlossenen PE-Flaschen in Dunkelheit.

Neben der Abnahme der lf.CN-Konzentration in der KCN- und Kaliumtetracyanozinkat-Lösung zeigt sich eine Zunahme der Thiocyanat-Konzentration in diesen Ansätzen. Eine Bildung von Cyanat und Ammonium kann nicht beobachtet werden. Im Ansatz mit vollentsalztem Wasser ist zu keinem Zeitpunkt Thiocyanat nachweisbar, sodass ein Elutionseffekt ausgeschlossen werden kann. Die Zunahme der Thiocyanat-Konzentration von 0,045 mmol L^{-1} in der KCN-Lösung und 0,038 mmol L^{-1} in der Kaliumtetracyanozinkat-Lösung hängt damit direkt mit der Abnahme der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide von 0,067 mmol L^{-1} bzw. 0,056 mmol L^{-1} zusammen. Die Konzentrationsänderungen liegen in der gleichen Größenordnung, werfen aber die Frage auf, ob es neben dem Effekt der zur Erhöhung der Thiocyant-Konzentration führt auch zu Adsorption der leicht freisetzbaren Cyanide am Gichtstaub kommt.

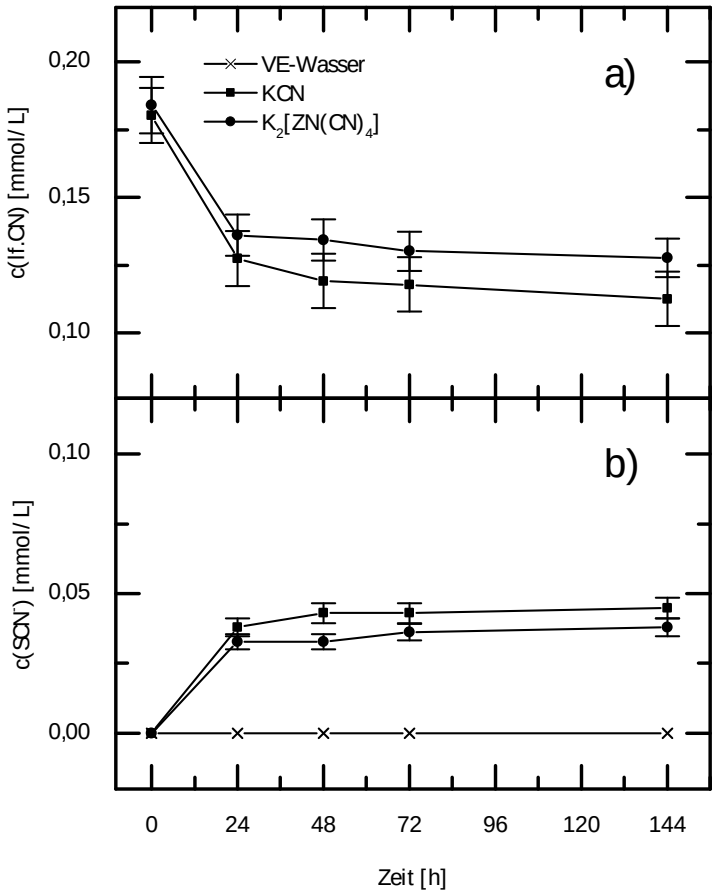


Abbildung 6.7: Zeitlicher Verlauf von a) c(lf.CN) und b) c(SCN^-) in Suspensionen aus Gichtstaub und deionisiertem Wasser, Kaliumcyanid- sowie Kaliumtetracyanozinkatlösung. $\beta(Gichtstaub) = 1\,\mathrm{g\,L^{-1}}$, $c_0(lf.CN)_{KCN} = 0{,}180\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ und $c_0(lf.CN)_{\mathrm{K_2[Zn(CN)_4]}} = 0{,}184\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$.

6.3.3 Untersuchung der Thiocyanatbildung

Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes des Gichtstaubes ist die Vermutung naheliegend, dass neben der Freisetzung von Thiocyanat auch Adsorptionseffekte auftreten. Um diese Hypothese zu überprüfen werden 20 Gichtstäube (Probenahmestellen 6 und 7) für jeweils 24 h bei pH 8 und 23 °C in 0,385 molarer KCN-Lösung

gelagert. Die Gichtstaub-Konzentration beträgt bei allen Versuchen 1 g L^{-1}. Aus der jeweiligen Start- und Endkonzentration werden die Abnahme von lf.CN und die Zunahme der Thiocyanat-Konzentration ermittelt und in Abbildung 6.8 gegeneinander aufgetragen.

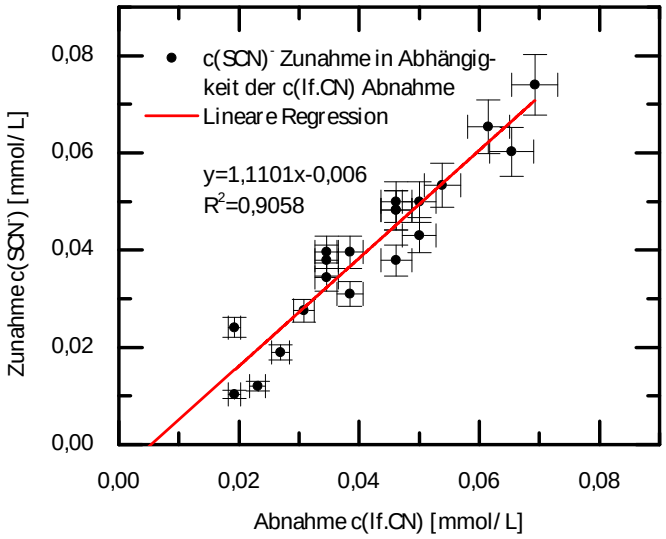


Abbildung 6.8: Zunahme der Thiocyanat-Konzentration c(SCN^-) in Abhängigkeit der Abnahme der lf.CN-Konzentration c(lf.CN).

Die Zunahme der Thiocyanat-Konzentration entspricht im Wesentlichen der Abnahme der lf.CN-Konzentration. Die Gerade der linearen Regression weicht nur leicht von der Winkelhalbierenden, die einer exakt äquimolaren Umsetzung des Cyanids entspräche, ab. Hieraus ergibt sich, dass ein sehr geringer Anteil der Abnahme der Cyanidkonzentration nicht mit der Thiocyanat-Bildung zusammenhängt. Anhand der in Abbildung 6.8 dargestellten Funktion der Regressionsgeraden kann dieser Anteil für y=0 ermittelt werden. Der X-Achsenabschnitt beträgt 0,005 mmol L^{-1} und entspricht dem gesuchten Anteil. Während also der Großteil der Abnahme der Cyanidkonzentration auf einen Prozess zurückzuführen ist, bei dem eine nahezu äquimolare Umsetzung von Cyanid in Thiocyanat stattfindet, ist ein sehr geringer Anteil auf Adsorptionseffekte zurückzuführen.

Der Prozess der Thiocyanatbildung kann entweder ein Ligandenaustausch zwischen Cyanid und Thiocyanat, eine Desorption-Adsorption-Wechselwirkung oder eine Reaktion von Cyanid mit einer schwefelhaltigen Komponente des Gichstaubes sein. Im Falle eines Ligandenaustausch würde das bedeuten, dass sich im Gichtstaub ein wasserunlösliches Salz eines Thiocyanat-Komplexes befindet, dessen Thiocyant-Ion durch ein Cyanid-Ion ausgetauscht wird. Die Hypothese, dass Cyanid ein geeignterer Austauschligand für Komplexe des Thiocyanats ist kann in einem an die Stierblutprobe angelehnten Versuch überprüft werden. Aus Eisen(III)chlorid und Kaliumthiocyanat wird in wässriger Lösung der tiefrote Eisenthiocyanat-Komplex $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]$ gebildet [81]. Dieser kann durch die Zugabe von Natriumfluorid entfärbt werden, da ein Ligandenaustausch zwischen Fluorid und Thiocyanat stattfindet. Es bildet sich der farblose Eisenfluorid-Komplex $[FeF_6]_3^-$ [82]. Ist Cyanid in der Lage Thiocyanationen aus einem nicht näher definierten unbekannten wasserunlöslichen Komplex zu entfernen, sollte dies auch mit hoher Wahrscheinlichkeit im wässrigen System aus Eisenthiocyanat und Cyanid unter Bildung von Hexacyanoferrat(III) gelingen. Abbildung 6.9 a) zeigt die UV/Vis-Spektren von wässrigen Lösungen aus Eisen(III)chlorid und Kaliumthiocyanat in verschiedenen molaren Verhältnissen. Die Konzentration von Eisen(III) beträgt in allen Fällen 1 mmol L^{-1}. Bei einem Verhältnis von 1:30, also dem 10-fachen molaren Überschuss an SCN^-, ist das Eisen(III) weitestgehend als Thiocyanatkomplex gebunden. Der in Abbildung 6.9 b) dargestellte Entfärbungsversuch wird mit einer in diesem Verhältnis hergestellten Eisenthiocyanat-Lösung durchgeführt.

Die Zugabe von Fluorid im 10-fachen molaren Überschuss, bezogen auf die Komplex-Stöchiometrie, führt wie schon zuvor beschrieben zu einer vollständigen Entfärbung des Eisenthiocyanat-Komplexes, da das Thiocyanat durch Fluorid verdrängt wird. Bei der Zugabe von Cyanidionen im selben molaren Überschuss ändert sich das Spektrum des Eisenthiocyanat-Komplexes nicht, was die Hypothese, dass Cyanid einen Ligandenaustausch mit Thiocyanatkomplexen eingeht, widerlegt. Da

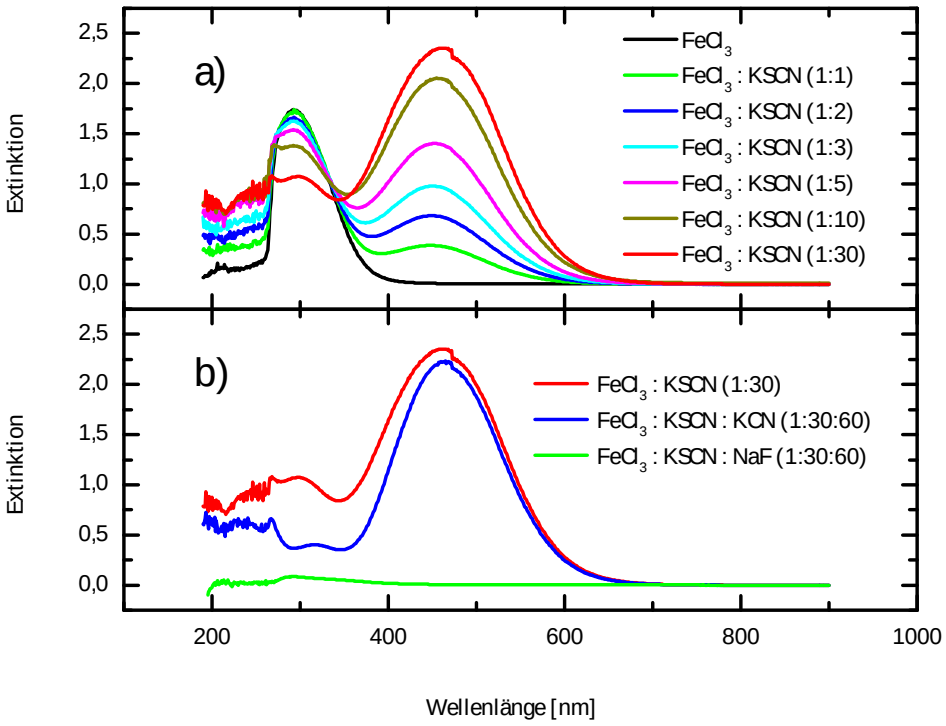


Abbildung 6.9: UV/Vis-Spektren von wässrigen Lösungen aus a) Eisen(III)chlorid und Kaliumthiocyanat sowie b) Eisen(III)chlorid, Kaliumthiocyanat, Kaliumcyanid und Natriumfluorid in verschiedenen molaren Verhältnissen. Die Spektren wurden in einer 1 cm Küvette bei 23 °C über einen Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm aufgenommen. $c(Fe_3{}^+) = 1\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$. Verhältnisse in [mmol L^{-1} : mmol L^{-1}].

es sich bei diesem Versuchsaufbau um ein stark vereinfachtes wässriges System handelt, wird davon ausgegangen, dass sich das negative Ergebnis auf das Realsystem übertragen lässt. Eine Thiocyanatfreisetzung durch Ligandenaustausch kann damit ausgeschlossen werden. Um die Freisetzung von Thiocyant durch Ligandenaustausch oder Desorption auch im realen System aus Gichtstaub in wässriger Lösung bei pH 8 auszuschließen, wird ein Gichtstaub mit Lösungen von Natriumchlorid, Natriumfluorid und Kaliumdihydrogenphosphat für 24 h bei Raumtemperatur eluiert. Anschließend wird der Thiocyanatgehalt bestimmt. Die Feststoffkonzentration beträgt 1 g L^{-1}. Die Lösungen enthalten jeweils 10 mmol L^{-1} Chlorid, Fluorid

bzw. Phosphat und sind auf pH 8 eingestellt. Chlorid und Fluorid stellen hierbei das Pendant zum Pseudohalogenid Cyanid dar. Als Kontrollversuche wird unter gleichen Bedingungen ebenfalls mit deionisiertem Wasser und Kaliumcyanidlösung, die 0,338 mmol L^{-1} Cyanid enthält, eluiert. Während im Ansatz mit Kaliumcyanid nach 24 h 0,043 mmol L^{-1} Thiocyanat nachweisbar sind, sind die restlichen Ansätze nach der Versuchsdauer frei von SCN^-. Thiocyanat kann also nicht durch Zugabe von Chlorid, Fluorid oder Phosphat aus dem Feststoff freigesetzt werden, obwohl diese in Bezug zum Kontrollversuch mit Kaliumcyanidlösung in großem Überschuss zugegeben wurden. Dies spricht besonders unter Berücksichtigung der Ähnlichkeiten zwischen Halogeniden und Pseudohalogeniden dafür, dass Thiocyanat nicht durch Austauscheffekte freigesetzt wird. Es handelt sich demnach mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Bildung durch direkte Reaktion von Cyanidionen mit einer bisher unbekannten, wasserunlöslichen, schwefelhaltigen Komponente des Gichtstaubes.

6.3.4 Identifizierung der reaktiven Schwefelverbindung

Eine Analyse des Sulfid- und Gesamtschwefelgehaltes der 20 Proben aus Abbildung 6.8, mit den in Kapitel 4.1.7 beschriebenen Verfahren, zeigt, dass die Matrix Gichtstaub signifikante Mengen Schwefel enthält. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

In Abbildung 6.10 ist der Sulfid- bzw. Gesamtschwefelgehalt der Gichtstaubsuspensionen der Proben P 4.1 bis P 4.20 des in Abbildung 6.8 dargestellten Experiments über die jeweilige Zunahme der Thiocyanatkonzentration aufgetragen. Beide Verbindungsklassen sind bezogen auf die Thiocyanatbildung im Überschuss vorhanden, sodass Verbindungen dieser Klassen mögliche Reaktionspartner darstellen.

Da die betrachtete Matrix Gichtstaub hauptsächlich aus anorganischen Verbindungen besteht, kommen als Reaktionspartner für die Thiocyanatbildung in erster Linie anorganische wasserunlösliche Schwefelspezies in Frage. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben sind hierbei besonders die Sulfide und Thiosulfate relevant. Unter Be-

Tabelle 6.4: Gesamtschwefel- und Sulfidgehalt der Proben P 4.1 bis P 4.20.

Probe	Gesamtschwefel Mass.-%	Sulfidschwefel Mass.-%
P 4.1	1,40	0,16
P 4.2	1,12	0,19
P 4.3	2,94	1,62
P 4.4	1,25	0,16
P 4.5	0,82	0,31
P 4.6	1,60	0,37
P 4.7	2,16	0,92
P 4.8	1,59	0,22
P 4.9	1,70	0,63
P 4.10	1,06	0,12
P 4.11	1,40	0,16
P 4.12	1,38	0,16
P 4.13	2,33	0,64
P 4.14	1,36	0,40
P 4.15	1,22	0,18
P 4.16	1,22	0,11
P 4.17	1,95	0,23
P 4.18	1,64	0,27
P 4.19	2,80	1,50
P 4.20	1,58	0,36

rücksichtigung der Gichtstaubzusammensetzung, die in Tabelle 6.5 exemplarisch für vier Proben dargestellt ist, kommen neben elementarem Schwefel insbesondere Verbindungen der Hauptkomponenten Eisen, Zink und Blei in Betracht, da die Sulfide und Thiosulfate von Aluminium, Calcium und Kalium entweder nicht stabil oder wasserlöslich sind.

Bei der Untersuchung der Gichtstaubproben P 5.1 und P 5.2 mittels XRD konnte nur Zinksulfid nachgewiesen werden. Abbildung 6.11 zeig die Röntgendiffraktogramme der beiden Proben mit den markierten Hauptreflexen des Zinksulfids. Zu dessen Reaktivität mit Cyanid finden sich keine Hinweise in der Literatur. Der hohe amorphe Anteil der Probenmatrix erschwert die XRD-Analyse, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass andere niedrig konzentrierte Schwefelverbindungen übersehen wurden.

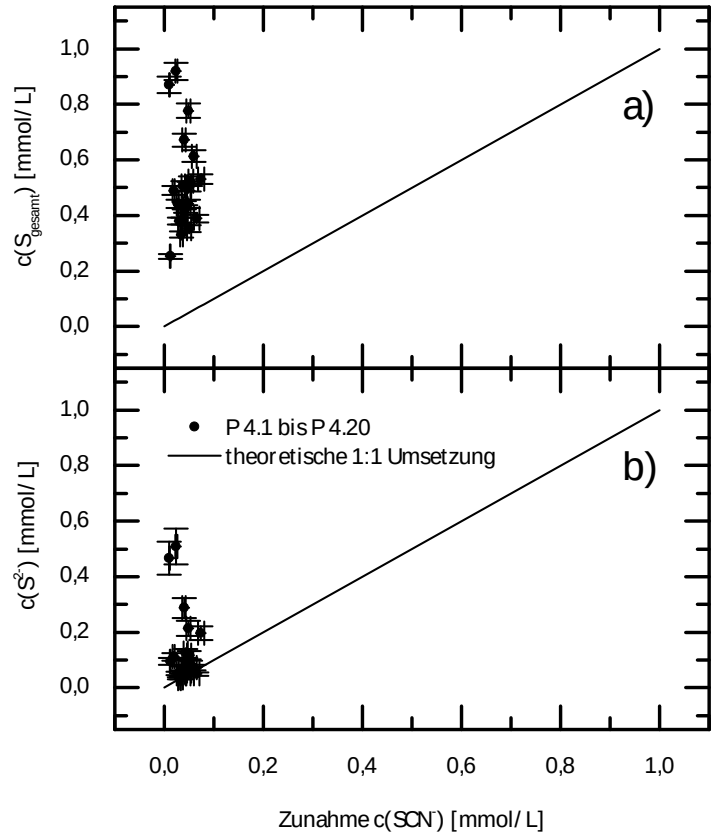


Abbildung 6.10: a) Gesamtschwefelgehalt und b) Sulfidschwefelgehalt der Proben P 4.1 bis P 4.20 über die Thiocyanatzunahme.

BREUER ET.AL. [83] und WILMOTS ET.AL. [84] beschreiben zum Beispiel die Reaktion des Blei(II)sulfid mit Cyanid in alkalischer Lösung, bei der Thiocyanat entsteht. Der betrachtete pH-Bereich unterscheidet sich mit 11-12 zwar von den Bedingungen im GGWW, dennoch wird das Blei(II)sulfid als möglicher Reaktionspartner im Gichtstaub berücksichtigt. Auch Eisensulfide können laut MUDDER ET.AL. [6] mit Cyanid zu Thiocyanat reagieren. Elementarer Schwefel wird an verschiedenen Stellen als mögliche reaktive Komponente genannt. Bei der Reaktion entsteht ebenfalls Thiocyanat. Sie läuft in methanolischer Lösung sehr schnell ab [85]. In heißer saurer wässriger Lösung reagiert nur kolloidal verteilter Schwefel [86]. Während das

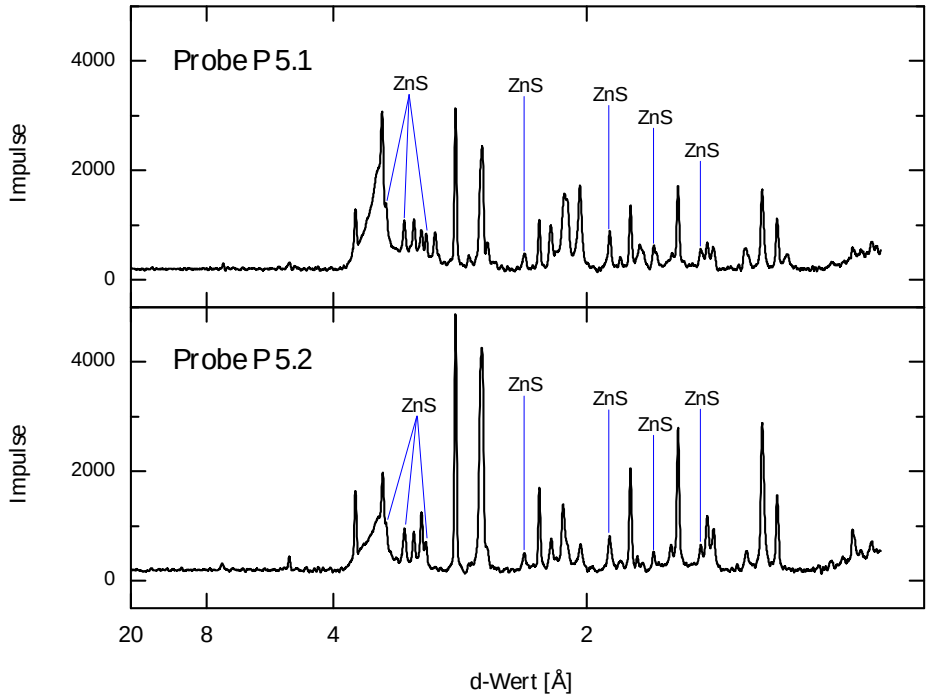


Abbildung 6.11: Röntgendiffraktogramme der Proben P 5.1 und P 5.2.

Zinkthiosulfat wasserlöslich ist [87], gibt es in der Literatur keine hinweise darauf, dass unlösliche Thiosulfate mit Cyanid unter Bildung von Thiocyanat reagieren. Um zu testen, ob elementarer rhombischer Schwefel, FeS, FeS_2, PbS oder ZnS für die Bildung von Thiocyanat beim Kontakt von Cyanid mit Gichtstaub unter den im GGWW herrschenden Bedingungen verantwortlich sind, werden die analysenfein aufbereiteten Reinsubstanzen 24 h in 0,36 millimolarer KCN-Lösung bei pH 8 und Raumtemperatur gelagert. Die Gesamtschwefelkonzentration beträgt bei allen Ansätzen 1,6 mmol L^{-1}, sodass bezogen auf eine mögliche 1:1 Umsetzung zu SCN^- Schwefel im Überschuss vorhanden ist. Da im Realsystem nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Matrix des Gichtstaubes einen katalytischen Effekt auf die Thiocyantbildung hat, wird der Versuch unter identischen Bedingungen, aber mit Zugabe von 1 g L^{-1} eines Gichtstaubes der Probenahmestelle 6, wiederholt. Als Refe-

renz dient hierbei ein Ansatz nur aus KCN-Lösung und Gichtstaub. Die Ergebnisse der beiden Experimente sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

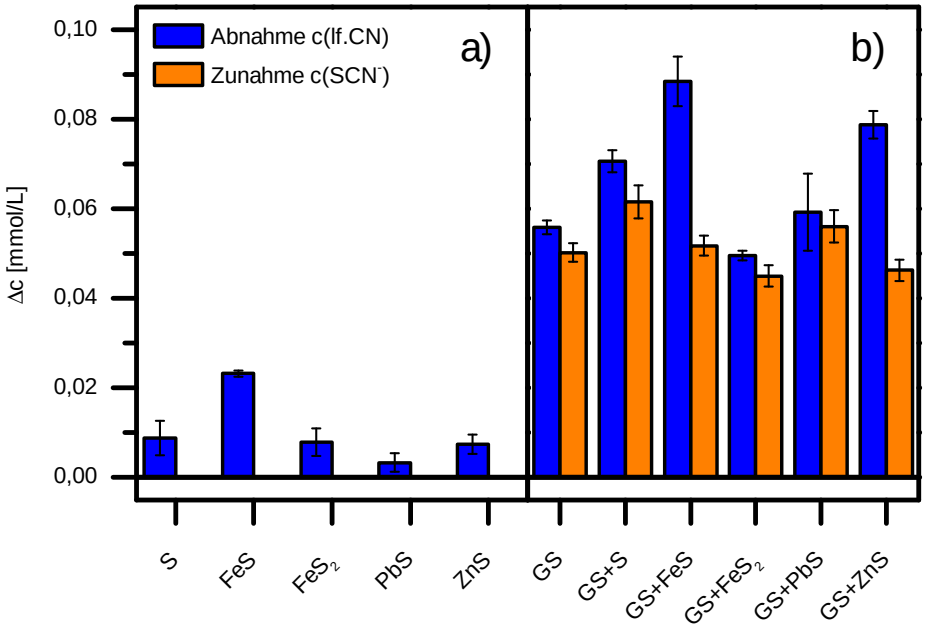


Abbildung 6.12: Reaktivität einer KCN-Lösung mit Schwefel, FeS, FeS_2, PbS und ZnS in a) Abwesenheit und b) Anwesenheit von Gichtstaub (GS). Reaktionsdauer 24 h bei pH 8 und Raumtemperatur. $c_0(lf.CN)_{KCN} = 0{,}36\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$. $\beta(GS) = 1\,\mathrm{g\,L^{-1}}$.

In Abwesenheit von Gichtstaub ist bei allen Ansätzen eine geringfügige Abnahme von c(lf.CN) zu beobachten. Thiocyanat wird jedoch nicht gebildet. Die Änderung der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide ist vermutlich auf Adsorptions- oder Komplexierungseffekte zurückzuführen, die an dieser Stelle aber nicht weiter untersucht werden. Bei Anwesenheit von Gichtstaub zeigt die Referenz (Gichtstaub in KCN-Lösung) eine signifikante Bildung von SCN^-, die wie in den vorangegangenen Experimenten der Abnahme an c(lf.CN) entspricht. Die Zugabe der verschiedenen Schwefelspezies führt aber auch hier nicht zu einer signifikant höheren Thiocyanatbildung. Die betrachteten Schwefelverbindungen können damit als mögliche Quelle für die Thiocyanatbildung ausgeschlossen werden. Falls der unbekannte

Reaktionspartner im Gichtstaub eine bisher nicht berücksichtigte anorganische ionische Schwefelverbindung ist, müsste bei der Bildung von Thiocyanat ein Metallkation in die wässrige Phase übergehen. Über den Nachweis dieses Kations kann dann indirekt auf die Schwefelverbindung zurückgeschossen oder die Suche eingegrenzt werden. Zu diesem Zweck wird eine Reihe von KCN-Lösungen mit steigender Gichtstaubkonzentration hergestellt. Hierbei bleibt $c_0(lf.CN)_{KCN}$ mit 0,36 mmol L^{-1} konstant und die Gichtstaubkonzentration wird im Bereich von 0 bis 5 g L^{-1} variiert. Die Lösungen werden auf pH 8 eingestellt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Zunahme der Thiocyanat- und Metallkonzentration (Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, V und Zn) in der wässrigen Phase ermittelt. Es ist zu erwarten, dass die Thiocyanatkonzentration proportional zur Gichtstaubkonzentration steigt. Zeigt eines der analysierten Metalle einen korrelierenden Konzentrationsverlauf, kann dieses der gesuchten Schwefelverbindung zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Gichtstaubkonzentration werden hierbei auch Polyschwefelverbindungen berücksichtigt. Dieser Versuch wird mit zwei Gichtstäuben der Probenahmestelle 7 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

Bis auf Zink zeigt keines der analysierten Metalle einen steigenden Konzentrationsverlauf. Der Verlauf von Zink korreliert allerdings nicht mit der Thiocyanatkonzentration, sondern zeigt eine Sättigungskurve. Betrachtet man die in Tabelle 6.6 aufgeführten Konzentrationen von Cyanid und Zink fällt auf, dass das molare Verhältnis CN:Zn im Bereich der Sättigung in etwa 4:1 entspricht, also dem Verhältnis im Tetracyanozinkat-Komplex. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse von KRETZSCHMAR ET.AL. [88], die adsorbiertes Zink in Gichtschlämmen nachgewiesen haben, kann an dieser Stelle von einer Desorption des Zinks durch Cyanidionen mit anschließender Komplexbildung ausgegangen werden. So erklärt sich auch der Konzentrationsverlauf: Bei geringen Mengen Gichtstaub in der Lösung ist Cyanid im Überschuss vorhanden. Das Zink wird vollständig desorbiert und komplexiert

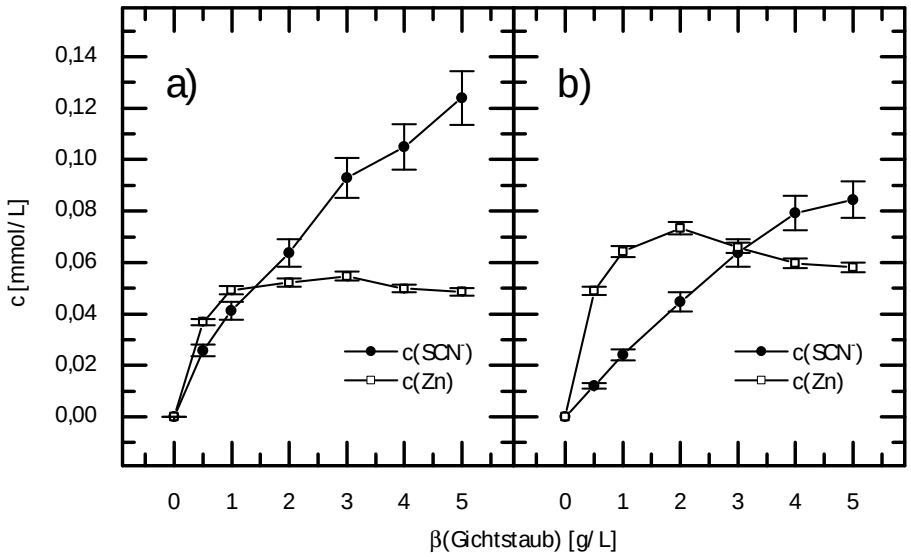


Abbildung 6.13: Thiocyanatbildung und Metallfreisetzung bei der Reaktion von Cyanid mit Gichtstaub in Abhängigkeit der Gichtstaubkonzentration. a) Gichtstaub 1 und b) Gichtstaub 2 der Probenahmestelle 7. Reaktionsdauer 24 h bei pH 8 und Raumtemperatur. $c_0(lf.CN)_{KCN} = 0{,}36\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$.

den entsprechenden Anteil des Cyanids. Bei steigender Gichtstaubkonzentration ist irgendwann das adsorbierte Zink im Überschuss, sodass die Desorption durch die vorhandenen Cyanidionen begrenzt ist. Die Sättigung ist damit erreicht. Dieser Vorgang hängt nicht mit der Thiocyantbildung zusammen, läuft aber parallel dazu ab.

Insgesamt bedeutet dies aber, dass kein Kation bei der Bildung von Thiocyanat in Lösung geht. Somit können anorganische Schwefelverbindungen als mögliche Reaktionspartner ausgeschlossen werden. Möglicherweise handelt es sich also um eine organische Schwefelverbindung, die ihren Ursprung in den im Hochofenprozess eingesetzten Rohstoffen hat. Zahlreiche organische Schwefelverbindungen, wie z.B. organische Sulfide, Thiophene oder Mercaptane, sind vor allem in Kohle zu finden [89]. Diese gelangen über den Koks und die Einblaskohle in den Prozess und damit auch potentiell in den Gichtstaub. Organische Kohlenstoffverbindungen,

damit auch die Verbindungen des Schwefels, können mit Dimethylformamid (DMF) aus Kohle extrahiert werden [89, 90]. Sind organische Schwefelverbindungen an der Bildung von Thiocyanat beteiligt, muss die Reaktivität des Gichtstaubes nach Extraktion mit DMF abnehmen und die entsprechende Verbindung im Extrakt zu finden sein. Um diese Hypothese zu testen, werden drei Gichtstäube der Probenahmestelle 7 jeweils unbehandelt und nach Extraktion mit DMF hinsichtlich der Thiocyanatbildung untersucht. Bei der Extraktion werden jeweils 10 g der Probe drei mal mit je 70 mL DMF bei Raumtemperatur für 24 Stunden unter ständigem Rühren behandelt. Die Probe wird anschließend gewaschen und getrocknet, wobei der Extrakt zur späteren Analyse aufbewahrt wird. Die Reaktivität der behandelten und unbehandelten Probe wird unter den zuvor beschriebenen Standard-Bedingungen durchgeführt. Die Probe wird mit einer Konzentration von 1 g L^{-1} in KCN-Lösung bei Raumtemperatur und pH 8 für 24 Stunden gerührt. Anschließend wird der Thiocyanatgehalt im Filtrat bestimmt. Der Vergleich der drei Proben vor und nach der Extraktion ist in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Vergleich der Reaktivität von unbehandeltem und mit DMF extrahiertem Gichstaub.

Probe	Thiocyanat-Bildung [mmol/L]		Abnahme Reaktivität
	vor Extraktion	nach Extraktion	[%]
P 6.1	0,041	0,015	63
P 6.2	0,024	0,009	64
P 6.3	0,050	0,010	80

Tatsächlich nimmt die Reaktivität des Gichtstaubes durch die Extraktion mit DMF um bis zu 80% ab. Damit ist die Anwesenheit einer mit Cyanid reagierenden organischen Schwefelverbindung im Gichtstaub wahrscheinlich. Eine Analyse des um den Faktor 10 eingeengten Extraktes von Probe 6.3 mittels GC-MS/FPD, wobei der FPD selektiv Schwefel detektiert, soll klären, welche Verbindungen in das DMF

übergegangen sind. Das TIC- und FPD-Chromatogramm sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

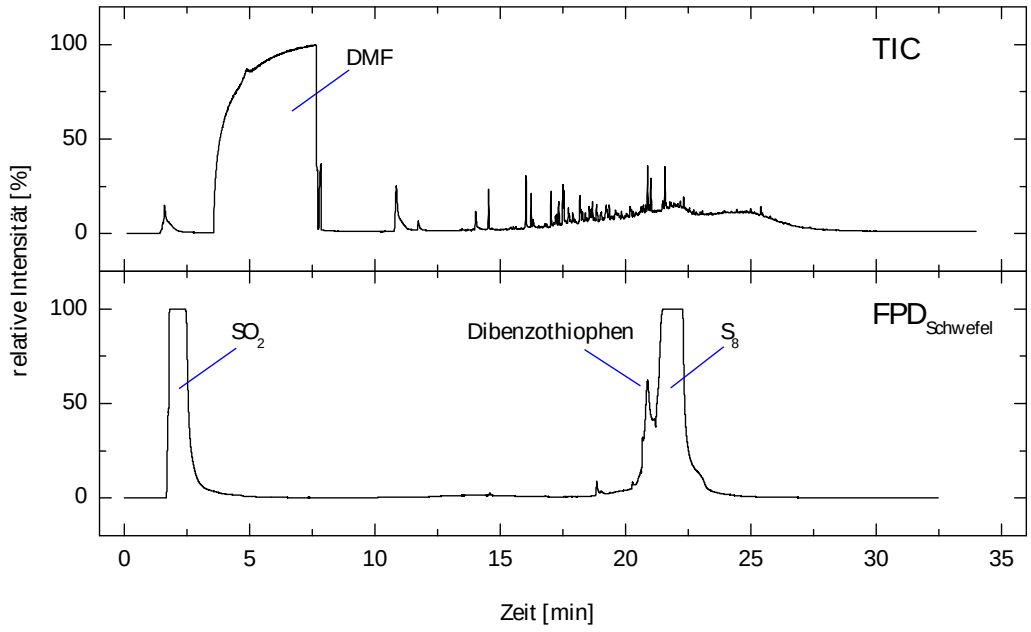


Abbildung 6.14: Gaschromatogramme des Extraktes von Probe 6.3 (*Agilent Technologies GC 7890A* / Parameter siehe Kapitel 4.1.8). Oben: GC-MS Total Ion Current (*Agilent Technologies MSD 5975C Inert XL*). Unten: GC-$FPD_{Schwefel}$ (*Agilent Technologies Flame Photometric Detector/FPD*).

Im FPD-Chromatogramm sind drei Peaks zu erkennen, die an entsprechender Stelle im TIC-Chromatogramm anhand der Spaltungsmuster und einem Datenbankabgleich identifiziert werden können. Noch vor dem Lösemittelpeak ist bei 1,750 min ein deutliches SO_2-Signal zu erkennen (vgl. Abbildung 6.16). Der Peak bei 20,800 min kann Dibenzothiophen zugeordnet werden (vgl. Abbildung 6.17), das auch im Feuerfestmaterial des Hochofens nachgewiesen werden kann. Der größte Peak bei 22,298 min ist auf rhombischen Schwefel S_8 zurückzuführen (vgl. Abbildung 6.18). Wie schon zuvor gezeigt reagiert einfacher rhombischer Schwefel unter den bei der Untersuchung der Thiocyantbildung herangezogenen Standardbedingungen nicht mit Cyanid, sofern er nicht kolloidal verteilt vorliegt, was aufgrund der Matrixbeschaffenheit nicht anzunehmen ist. Dibenzothiophen zeigt in einem entsprechend

Abbildung 6.12 durchgeführten Versuch ebenfalls keine Reaktion mit Cyanid. Weder als Reinsubstanz noch als Spike in Gichtstaub-haltiger Suspension. Da gasförmiges SO_2 in der Matrix Gichstaub nicht zu erwarten ist, insbesondere nachdem im Rahmen der Probenvorbereitung bei 105 °C getrocknet wird, handelt es sich hierbei um ein Zersetzungsprodukt einer oder mehrerer Schwefelverbindungen, die bei der Injektionstemperatur von 300 °C nicht unzersetzt verdampfen. Diese Verbindungen stellen die potentiellen Reaktionspartner des Cyanids bei der Thiocyanatbildung dar und werden mittels Q-TOF LC/MS weiter untersucht. Abbildung 6.15 zeigt das Chromatogramm des Extraktes von Probe 6.3.

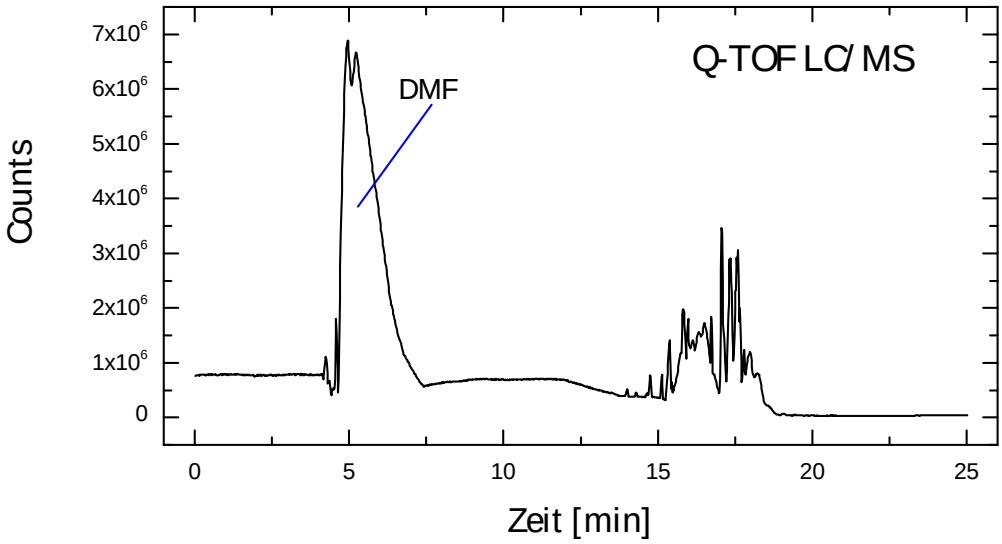


Abbildung 6.15: Flüssigkeitschromatogramm des Extraktes von Probe 6.3. Chromatografie mittels Q-TOF LC/MS (*Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS*, Parameter siehe Kapitel 4.1.9).

Da das Verfahren eine exakte Bestimmung der Massen erlaubt, kann auf Basis der detektierten Molekülmassen und der Kohlenstoff-Isotopenverteilung die Anzahl der vorhandenen Verbindungen abgeschätzt und mögliche Summenformeln angegeben werden. Die Daten zeigen, dass bis zu 600 organische Verbindungen aus dem Gichtstaub extrahiert wurden, von denen etwa 100 Verbindungen des Schwefels sein

können. Es ist also davon auszugehen, dass neben dem Dibenzothiophen, welches bereits mittels GC-MS/FPD identifiziert werden konnte, noch weitere extrahierbare organische Schwefelverbindungen im Gichtstaub vorhanden sind. Die Anwesenheit dieser Verbindungen im Extrakt und die Abnahme der Reaktivität des Gichtstaubes nach Extraktion sprechen dafür, dass der gesuchte Reaktionspartner des Cyanids zur Thiocyanatbildung tatsächlich eine organische Schwefelspezies ist. Um welche Verbindung es sich konkret handelt kann anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden und bedarf weiter gehende Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Tabelle 6.5: Elementzusammensetzung von vier Gichtstäuben der Probenahmestellen 6 und 7.

Probe	Al	Ba	Ca	C	Cd	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Zn
	[Mass.-%]																
P 5.1	2,3	0,05	3,1	52,6	0,008	15,9	1,2	0,73	0,09	0,10	0,09	0,9	1,35	2,8	<0,02	0,13	3,1
P 5.2	2,9	0,06	3,2	35,5	0,016	23,7	1,4	0,70	0,22	0,24	0,15	1,1	1,58	4,3	0,03	0,14	2,8
P 5.3	2,5	0,06	3,0	36,7	0,014	21,1	1,6	0,62	0,16	0,28	0,12	1,8	1,98	4,3	0,02	0,11	4,0
P 5.4	2,3	0,05	2,5	46,4	0,009	17,7	1,4	0,63	0,11	0,17	0,11	1,2	1,50	3,4	0,02	0,12	4,8

Tabelle 6.6: Cyanid- und Zinkkonzentration sowie deren Verhältnis in Versuch a) und b) aus Abbildung 6.13 in Abhängigkeit der Gichtstaubkonzentration.

β(Gichtstaub)	Versuch a)			Versuch b)		
g/L	c(lf.CN) [mmol/L]	c(Zn) [mmol/L]	$\frac{c(lf.CN)}{c(Zn)}$ -	c(lf.CN) [mmol/L]	c(Zn) [mmol/L]	$\frac{c(lf.CN)}{c(Zn)}$ -
0,5	0,311	0,037	8,4	0,348	0,049	7,1
1,0	0,300	0,049	6,1	0,330	0,064	5,1
2,0	0,271	0,052	5,2	0,300	0,073	4,1
3,0	0,242	0,055	4,4	0,271	0,066	4,1
4,0	0,228	0,050	4,6	0,245	0,060	4,1
5,0	0,208	0,049	4,3	0,243	0,058	4,1

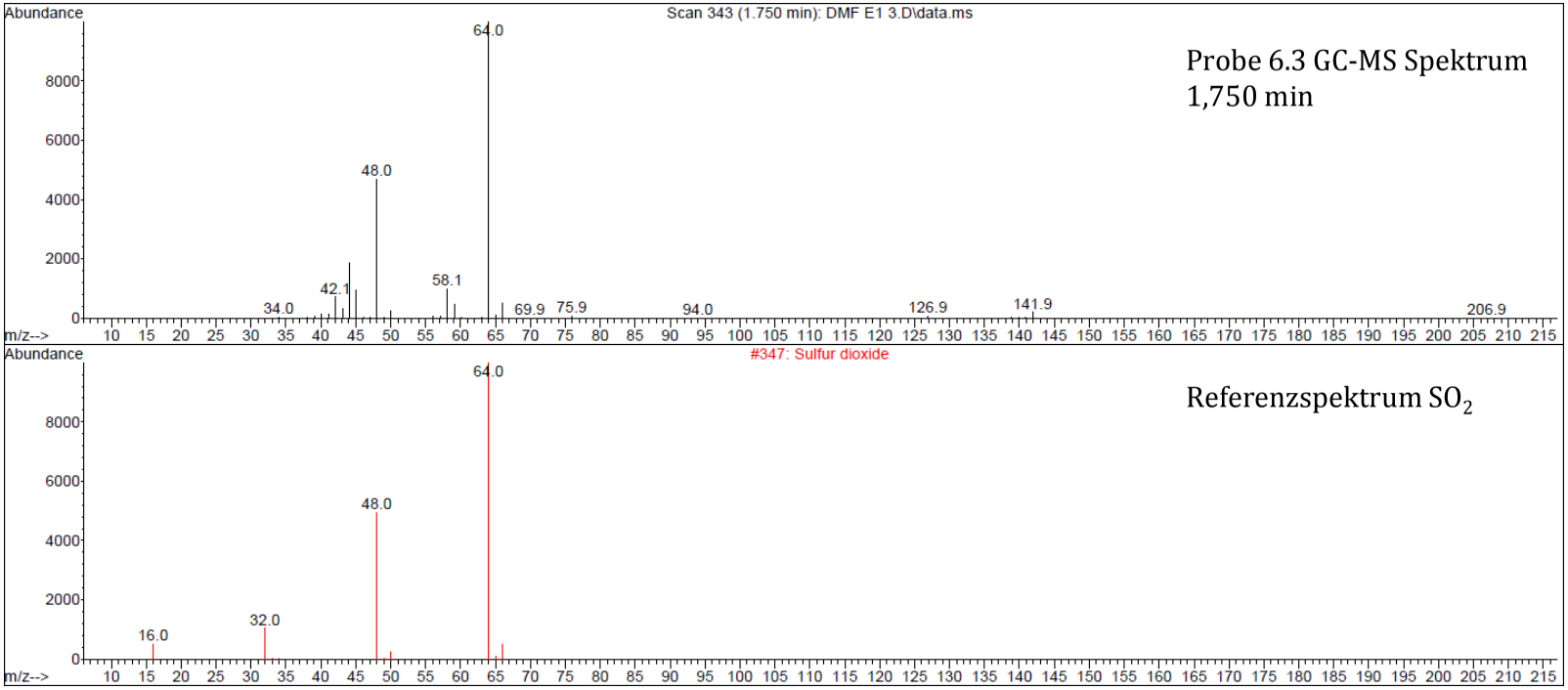


Abbildung 6.16: Datenbankabgleich des Massenspektrums von Probe 6.3 bei 1,750 min. Die Qualität der Übereinstimmung mit SO_2 beträgt 86 %

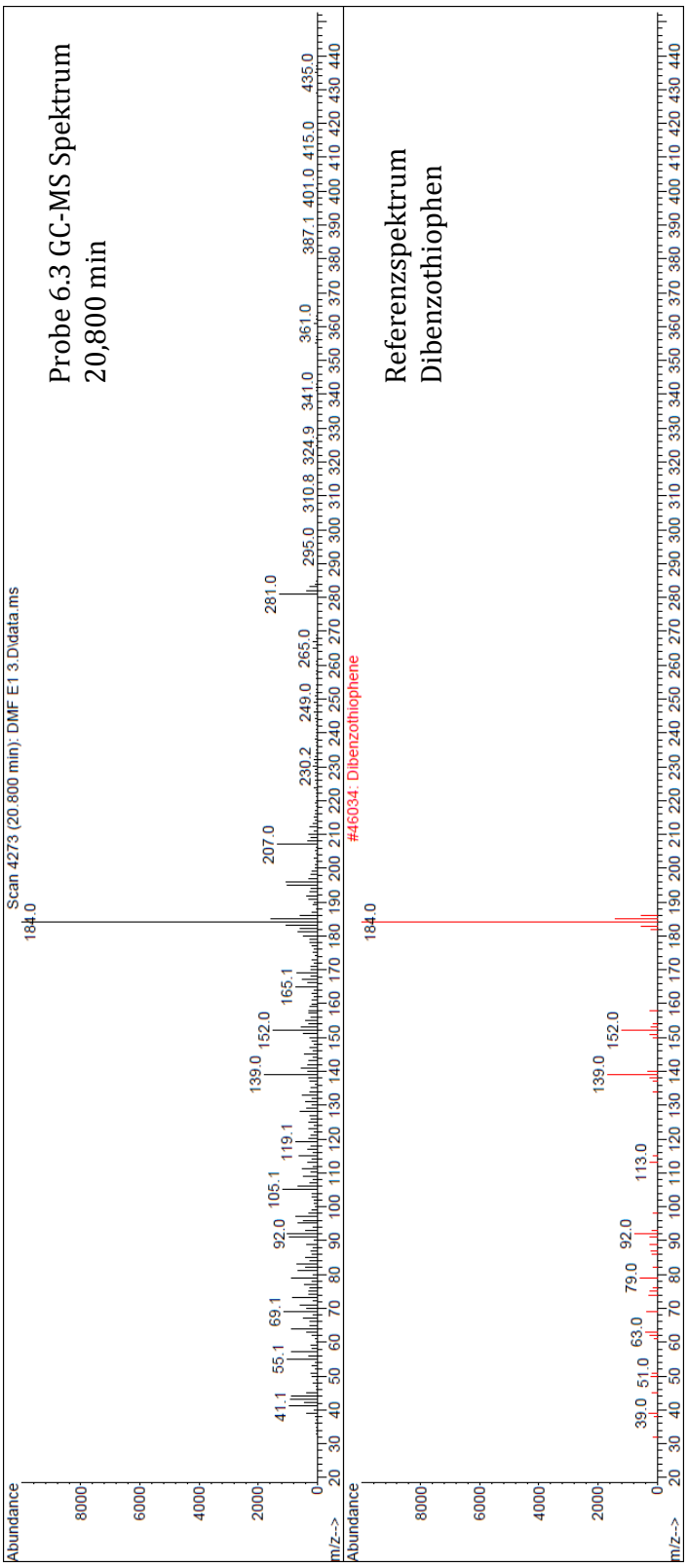


Abbildung 6.17: Datenbankabgleich des Massenspektrums von Probe 6.3 bei 20,800 min. Die Qualität der Übereinstimmung mit Dibenzothiophen beträgt 93 %

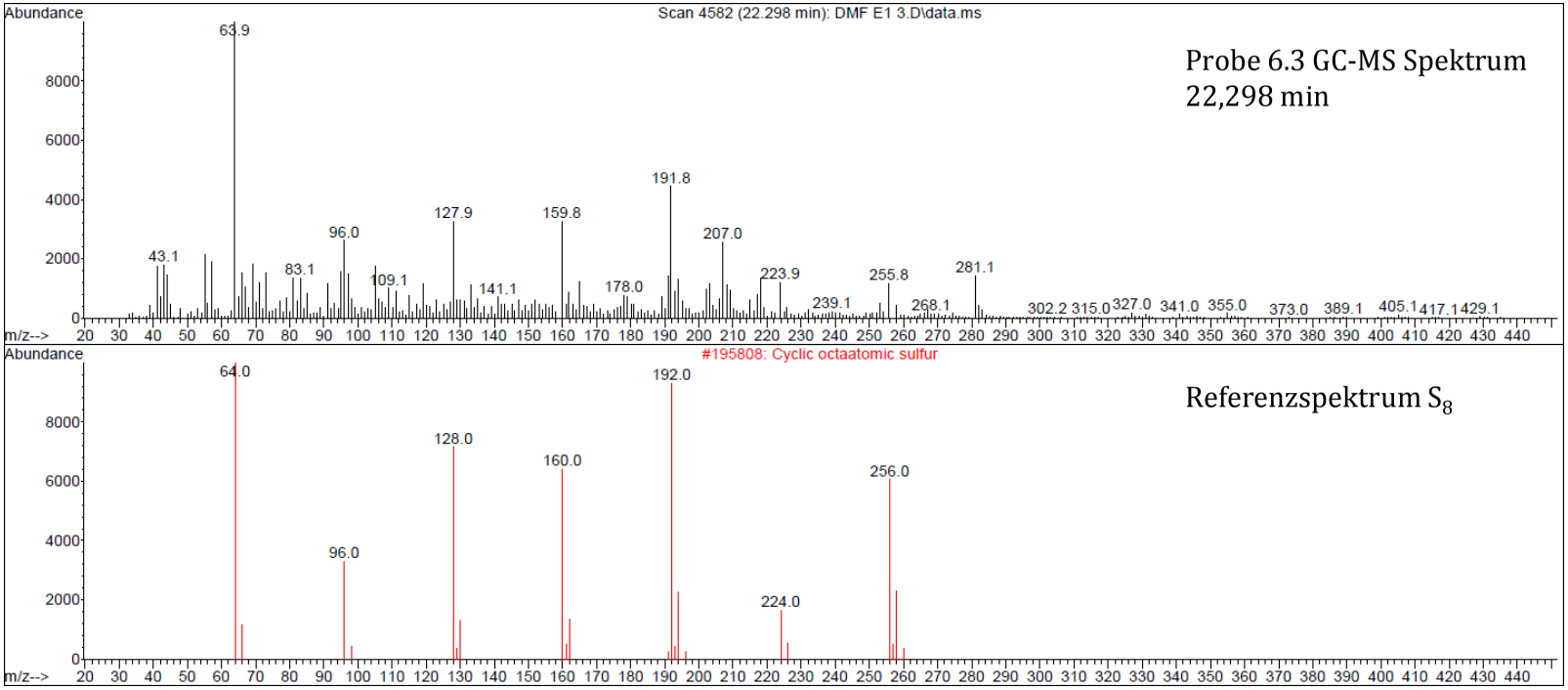


Abbildung 6.18: Datenbankabgleich des Massenspektrums von Probe 6.3 bei 22,298 min. Die Qualität der Übereinstimmung mit S_8 beträgt 87 %

6.4 Verflüchtigung von HCN

Wie von SCHMIDT ET.AL. [79] beschrieben stellt die Verflüchtigung von HCN aus cyanidhaltigen Abwässern einen wichtigen Reaktionsmechanismus, der zur Absenkung der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide in der wässrigen Phase führt, dar. Gleichgewichtseinstellungen und Verflüchtigungsraten werden in Modellen über den Henry-Koeffizienten ermittelt. Hierbei wird allerdings nur das System aus CN^-, HCN(aq) und HCN(g) berücksichtigt. Die schwachen Komplexe des Cyanids finden über die Komplexbildungs- bzw- Komplexdissoziationskonstante Eingang in diese Betrachtung. Da die Bindungsformen der leicht freisetzbaren Cyanide im Gichtgaswaschwasser nicht vollständig bekannt sind, soll in diesem Kapitel die Stoffübergangskonstante für HCN aus Gichtgaswaschwasser $k_{HCN,GGWW}$ auf Basis der Definition des Henry-Koeffizienten experimentell ermittelt werden. Wie in Abbildung 6.19 dargestellt, wird die Wechselwirkung mit Gichtstaub sowie der Einfluss von Lichteinwirkung dabei nicht berücksichtigt.

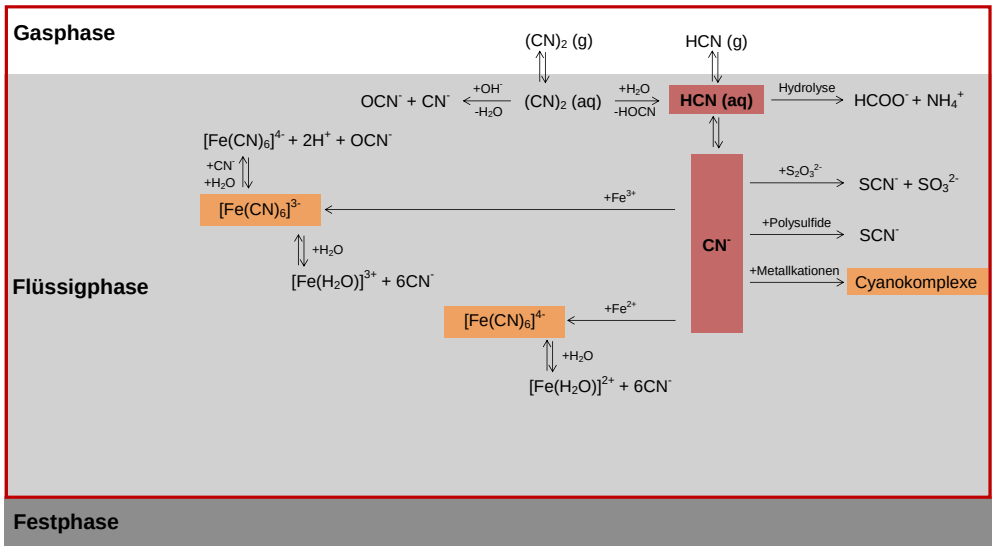


Abbildung 6.19: Mögliche Reaktionen der Cyanide unter Ausschluss der Festphase und ohne Lichteinwirkung.

Bei einer Vor-Ort Messung mittels FTIR (*Gasmet DX4015 Gas Analyzer*) 15 cm über der Wasseroberfläche an der Probenahmestelle 7 zeigen sich signifikante mengen HCN in der Gasphase über dem Gichtgaswaschwasser. Die Auswertung der Spektren erfolgt analog zu den Messungen im Gichtgas mittels Linearkombination der zugrunde liegenden Referenzspektren mit der Software *Calcmet*. Eine Feststoffabtrennung ist hier jedoch nicht notwendig. Tabelle 6.8 zeigt die Kalibrationsbereiche der hinterlegten Referenzspektren.

Tabelle 6.8: Kalibrationsdaten des *Gasmet DX4015 Gas Analyzer*

Komponente	Kalibrationsbereich	Einheit
CH_4	10-100	ppmv
CO	20-50	ppmv
CO_2	500-2000	ppmv
HCN	20-500	ppmv
$(CN)_2$	10-5250	ppmv
NH_3	5-15	ppmv
H_2O	0,1-6	Vol.-%

Abbildung 6.20 zeigt das Messspektrum einer Beispielmessung. Die Ermittelte HCN-Konzentration beträgt hier 35,7 ppmv. Der Vergleich des Referenzspektrums von HCN (50 ppmv) mit dem in der Linearkombination ermittelten Restspektrum, bei dem HCN nicht berücksichtigt wurde, ist in Abbildung 6.21 dargestellt.

Zu Beginn und am Ende der Untersuchung der Gasphase wurde die Cyanidkonzentration im GGWW mittels CFA bestimmt. Diese Betrug während des Versuchs im Mittel c(lf.CN)=10,3$\pm$0,8mg L^{-1}. In Abbildung 6.22 ist der HCN-Konzentrationsverlauf in der Gasphase dargestellt.

Aufgrund der undefinierten Verdünnung mit der Umgebungsluft und den wechselnden Umwelteinflüssen, können die Gasphasenkonzentrationen nicht mit den im Gichtgaswaschwasser gemessenen lf.CN-Konzentrationen korreliert werden. Auf Basis dieser Daten ist also eine Berechnung der Stoffübergangskonstante $k_{HCN,GGWW}$ nicht möglich. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen in der Flüssigphase einer zu untersuchenden Lösung sowie der darüber liegenden Gasphase

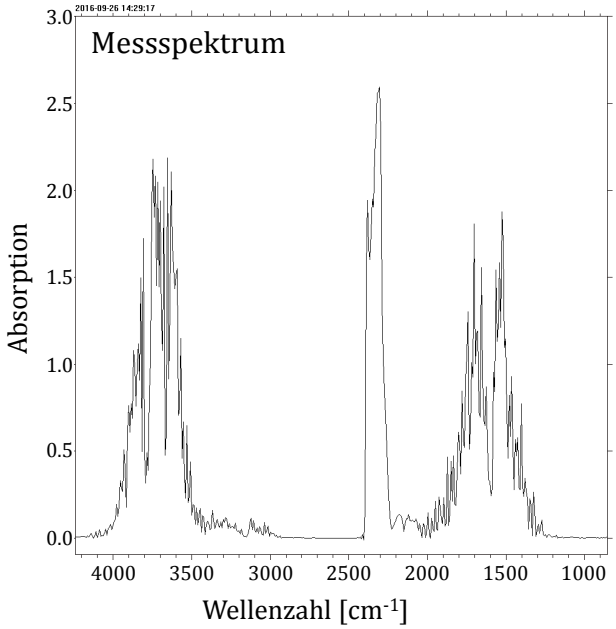


Abbildung 6.20: Spektrum der FTIR-Messung der Gasphase direkt über der Wasseroberfläche an Probenahmestelle 7. FTIR Messung mit dem *Gasmet DX4015 Gas Analyzer* mit einer Auflösung von 8 cm^{-1}. Die optische Weglänge der Zelle beträgt 9,8 m.

müssen in einem definierten geschlossenen System unter standardisierten Versuchsbedingungen durchgeführt werden. Abbildung 6.23 zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau.

Das geschlossene System besteht aus einem Reaktionsgefäß und einem mobilen FTIR (*Gasmet DX4015 Gas Analyzer*), welches die Gasphase über der Versuchslösung kontinuierlich absaugt, analysiert und wieder zurückführt. Bei allen Versuchen werden 200 mL Lösung bei 25 °C untersucht. Das Gesamt-Gasvolumen des Systems beträgt 1000 mL bei einer Pumpleistung von 3,2 L min^{-1}. Die Messzelle ist auf 50 °C temperiert, sodass nach dem Austritt aus dem FTIR eine Kühlung des Gases in einer ausreichend dimensionierten Rückführleitung notwendig ist, um die Temperatur im Reaktionsgefäß konstant bei 25 °C zu halten. Um nun die Gleichgewichtskonzentrationen zu bestimmen, wird die Lösung bei gleichzeitiger Analyse der Gasphase so lange gerührt bis keine Änderung der HCN(g)-Konzentration mehr Eintritt. Auch

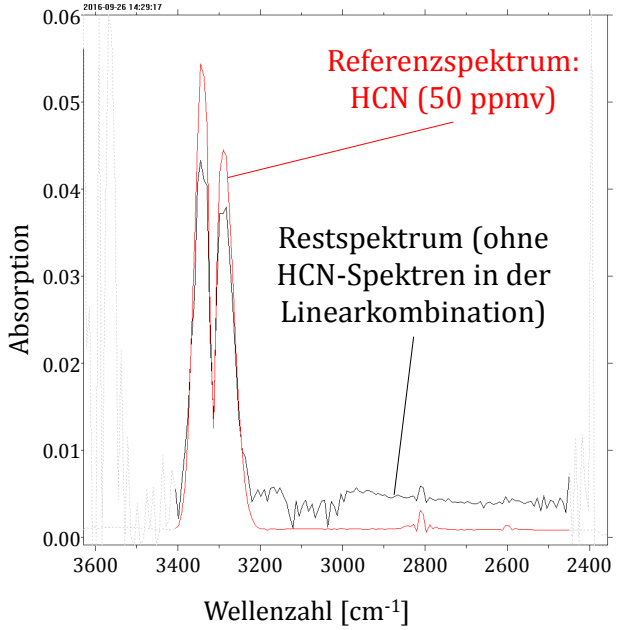


Abbildung 6.21: Restsspektrum (ohne Berücksichtigung von HCN in der Linearkombination) im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 50 ppmv.

hier erfolgt die Auswertung der Messspektren mittels Linearkombination der zugrunde liegenden Referenzspektren mit der Software *Calcmet*. Ein typischer Verlauf der Gasphasenkonzentration ist in Abbildung 6.24 für eine KCN-Lösung bei pH 8 dargestellt.

Die zur Auswertung herangezogene HCN(g)-Konzentration ergibt sich als Mittelwert der letzten 15 Messwerte im Bereich des Gleichgewichts. Die Erweiterte Messunsicherheit der HCN-Bestimmung beträgt 4%. Die Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase wird nach Stabilisierung mit Natriumhydroxidlösung mittels CFA bestimmt. Als Referenz werden nach diesem Schema Kaliumcyanid- und Kaliumtetracyanozinkatlösungen bei pH 8 mit jeweils 10 verschiedenen Ausgangskonzentrationen im Bereich von 1 bis 20 mg L^{-1} in Doppelbestimmungen untersucht. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen ergeben sich die Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,i}$ nach Gleichung 6.1, wobei i die Cyanidspezies der untersuchten wässrigen Lösung ist.

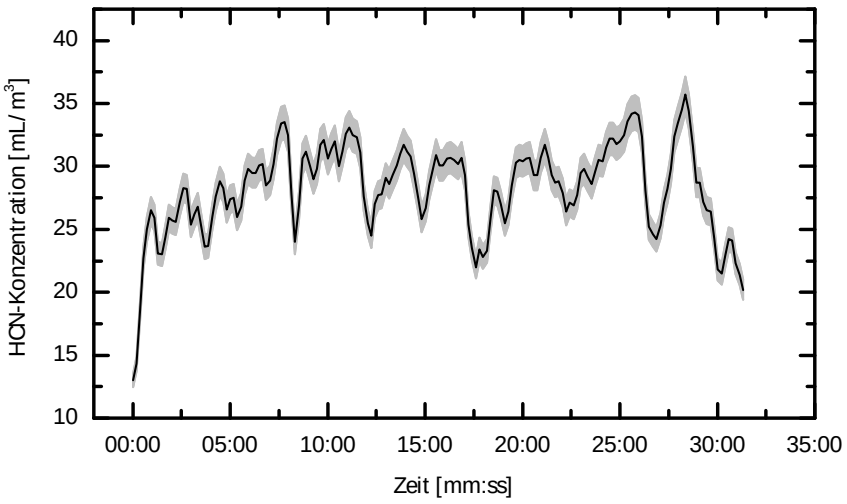


Abbildung 6.22: HCN-Konzentration in der Gasphase 15 cm über der Wasseroberfläche von Probenahmestelle 7. Cyanidkonzentration im Gichtgaswaschwasser während der Messung c(lf.CN)=10,3±0,8mg L^{-1}.

$$k_{HCN,i} = \frac{c_{HCN}}{x_{HCN} \cdot p} \tag{6.1}$$

Die HCN-Konzentration in der Flüssigphase c_{HCN} wird in diesem Fall nach Gleichung 6.1 aus der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide c(lf.CN) und dem Anteil undissoziierter Blausäure Π_{HCN} ermittelt.

$$c_{HCN} = c(lf.CN) \cdot \Pi_{HCN} \tag{6.2}$$

Der Stoffübergangskoeffizient der KCN-Lösung k_{HCN,CN^-} entspricht definitionsgemäß der Henry-Konstante für HCN $k_{H,HCN}$, da hier nur das System aus CN^-, HCN(aq) und HCN(g) betrachtet wird. In der Kaliumtetracyanozinkat-Lösung ist diesem System die Komplexdissoziation vorgeschaltet. Bei der Berechnung von $k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$ wird c_{HCN} ebenfalls direkt aus c(lf.CN) abgeleitet, ohne die Komplexdissoziation zu berücksichtigen. Damit weicht c_{HCN} von der tatsächlich vorliegenden aber unbekannten Blausäure-Konzentration ab, wodurch die Komplexdisso-

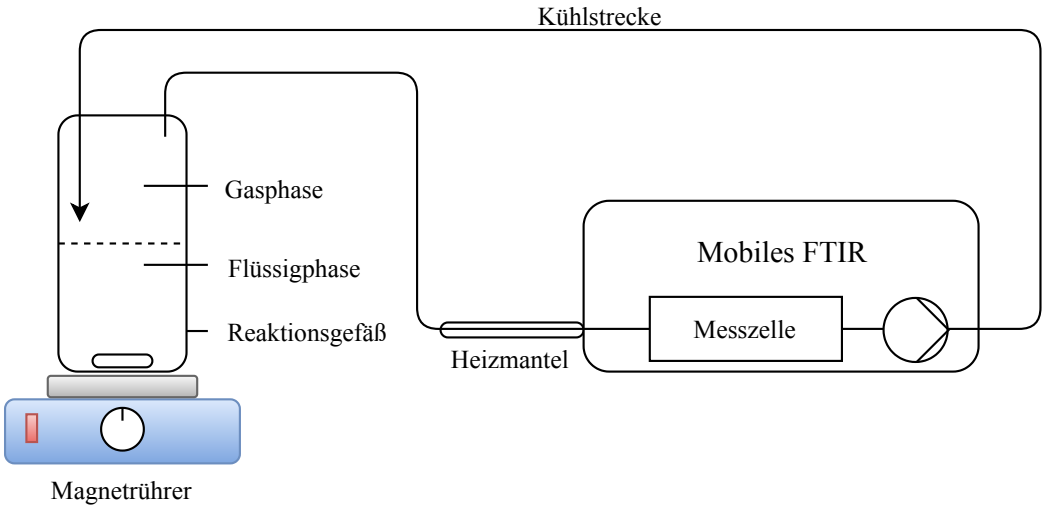


Abbildung 6.23: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration c(HCN) in der Gasphase über einer cyanidhaltigen wässrigen Lösung.

ziation in den Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$ mit einbezogen wird. Die Abweichung der Stoffübergangskoeffizienten von der Henry-Konstante ist demnach ein Maß für die Komplexierung der vorliegenden leicht freisetzbaren Cyanide. Die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen, sowie die daraus berechneten Stoffübergangskonstanten für KCN- und Kaliumtetracyanozinkat-Lösungen sind in Tabelle 6.9 und 6.10 aufgeführt.

In Abbildung 6.25 sind die experimentell bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen aufgetragen. Um die Plausibilität der Daten zu prüfen ist zusätzlich der anhand der Literaturdaten für den Henry-Koeffizienten kalkulierte Verlauf des Gleichgewichts dargestellt.

Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem für das System aus CN^-, HCN(aq) und HCN(g)gemessenen und kalkulierten Verlauf der Gleichgewichtslage zu erkennen. Der Stoffübergangskoeffizient k_{HCN,CN^-} liegt im Bereich von 10 mol L^{-1} bar^{-1} und damit in der Größenordnung des Literaturwertes des Henry-Koeffizienten bei 25 °C. Der Versuchsaufbau liefert demnach plausible Messdaten und ist für die Ermittlung von $k_{HCN,GGWW}$ geeignet. In der Tetracyanozinkat-Lösung wird der

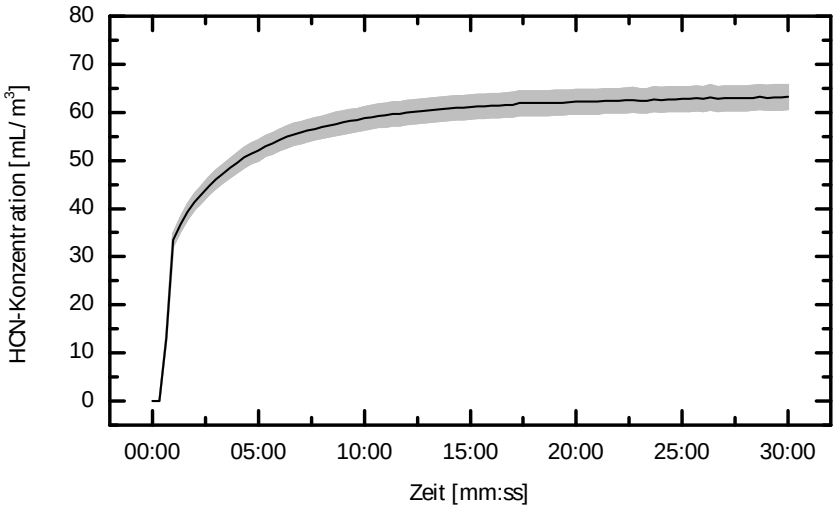


Abbildung 6.24: Typischer Verlauf der Gasphasenkonzentration c(HCN) in der Versuchsapparatur aus Abbildung 6.23. Untersuchung einer KCN-Lösung mit c(lf.CN)=0,6985 mmol L^{-1} bei 25 °C und pH 8.

Effekt, den die Komplexierung der Cyanide auf die HCN Freisetzung hat, deutlich. Dem System aus CN^-, HCN(aq) und HCN(g) ist ein weiteres dynamisches Gleichgewicht vorgeschaltet. Bei gleichbleibender Konzentration der leicht freisetzbaren Cyanide liegt bei Anwesenheit von Zink weniger freies Cyanid vor, sodass weniger HCN in die Gasphase übergehen kann. Die Auftragung der Stoffübergangskoeffiienten gegen die Gleichgewichtskonzentartion c(lf.CN) in Abbildung 6.26 zeigt, dass k_{HCN,CN^-} erwartungsgemäß konzentrationsunabhängig ist. Lediglich im niedrigen Konzentrationsbereich weichen die Werte nach unten ab. Dies ist auf die Messungenauigkeit der HCN-Messung in dem betreffenden Konzentrationsbereich zurückzuführen. Bei den folgenden Messungen von Gichtgaswaschwässern werden daher nur Proben mit einer Konzentration $c(lf.CN) > 0{,}1\,\text{mmol}\,L^{-1}$ zur Ermittlung von $k_{HCN,GGWW}$ herangezogen. $k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$ weist eine starke Konzentrationsabhängigkeit auf, die auf dem Dissoziationsverhalten des Komplexes beruht.

Tabelle 6.9: Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase und c(HCN) in der Gasphase bei der HCN-Freisetzung aus KCN-Lösungen bei 25 °C und pH 8 sowie die daraus kalkulierten Stoffübergangskoeffizienten k_{HCN,CN^-}.

c(lf.CN) [mmol L^{-1}]	c(HCN) [mL m^{-3}]	k_{HCN,CN^-} [mol L^{-1} bar^{-1}]
0,0336 ± 0,0019	3,61 ± 0,14	8,66 ± 0,60
0,0336 ± 0,0019	3,68 ± 0,15	8,50 ± 0,59
0,0873 ± 0,0049	8,28 ± 0,33	9,80 ± 0,68
0,0872 ± 0,0049	8,61 ± 0,34	9,42 ± 0,65
0,1732 ± 0,0097	16,01 ± 0,64	10,06 ± 0,69
0,1731 ± 0,0097	16,82± 0,67	9,57 ± 0,66
0,2638 ± 0,0148	24,83 ± 0,99	9,88 ± 0,68
0,2638 ± 0,0148	25,09 ± 1,00	9,77 ± 0,67
0,3458 ± 0,0194	31,02 ± 1,24	10,36 ± 0,72
0,3457 ± 0,0194	31,76 ± 1,27	10,12 ± 0,70
0,4381 ± 0,0245	38,24 ± 1,53	10,65 ± 0,73
0,4378 ± 0,0245	39,67 ± 1,59	10,26 ± 0,71
0,5186 ± 0,0290	46,24 ± 1,85	10,42 ± 0,72
0,5184 ± 0,0290	46,99 ± 1,88	10,26 ± 0,71
0,6125 ± 0,0343	54,74 ± 2,19	10,40 ± 0,72
0,6123 ± 0,0343	55,86 ± 2,23	10,19 ± 0,70
0,6985 ± 0,0391	62,19 ± 2,49	10,44 ± 0,72
0,6983 ± 0,0391	62,96 ± 2,52	10,31 ± 0,71

Wenn im gleichen Versuchsaufbau unter identischen Bedingungen Gichtgaswaschwässer untersucht werden, ergibt sich für jede Probe ein Datenpunkt, dessen relative Lage zu den Referenzkurven Aufschluss über den Komplexierungsgrad der in der jeweiligen Probe vorliegenden leicht freisetzbaren Cyanide gibt. Aus den Daten kann anhand der Gleichungen 6.1 und 6.2 der Stoffübergangskoeffizient $k_{HCN,GGWW}$ berechnet werden. Insgesamt werden 15 Proben der Probenahmestellen 6 und 7 mit pH $8,0 \pm 0,1$ bei 25°C untersucht. Die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen sowie die resultierende Stoffübergangskonstante sind in Tabelle 6.11 aufgeführt.

Abbildung 6.27 zeigt die Lage der Messdaten im Vergleich zu den zuvor ermittelten Referenzkurven.

Tabelle 6.10: Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase und c(HCN) in der Gasphase bei der HCN-Freisetzung aus Kaliumtetracyanozinkat-Lösungen bei 25 °C und pH 8 sowie die daraus kalkulierten Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$.

c(lf.CN) [mmol L^{-1}]	c(HCN) [mL m^{-3}]	$k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$ [mol L^{-1} bar^{-1}]
0,0374 ± 0,0021	3,89 ± 0,16	8,93 ± 0,62
0,0374 ± 0,0021	3,76 ± 0,15	9,25 ± 0,64
0,0948 ± 0,0053	6,75 ± 0,27	13,05 ± 0,90
0,0948 ± 0,0053	6,79 ± 0,27	12,98 ± 0,90
0,1916 ± 0,0107	10,53 ± 0,42	16,91 ± 1,17
0,1916 ± 0,0107	10,33 ± 0,41	17,25 ± 1,19
0,2847 ± 0,0159	12,62 ± 0,50	20,97 ± 1,45
0,2846 ± 0,0159	12,94 ± 0,52	20,45 ± 1,41
0,3782 ± 0,0212	15,52 ± 0,62	22,66 ± 1,56
0,3782 ± 0,0212	15,64 ± 0,63	22,47 ± 1,55
0,4736 ± 0,0265	17,39 ± 0,70	25,32 ± 1,75
0,4734 ± 0,0265	17,90 ± 0,72	24,59 ± 1,70
0,5712 ± 0,0320	19,14 ± 0,77	27,75 ± 1,91
0,5712 ± 0,0320	19,44 ± 0,78	27,31 ± 1,88
0,6577 ± 0,0368	21,19 ± 0,85	28,86 ± 1,99
0,6576 ± 0,0368	21,39 ± 0,86	28,58 ± 1,97
0,7647 ± 0,0428	23,26 ± 0,93	30,57 ± 2,11
0,7647 ± 0,0428	23,39 ± 0,94	30,39 ± 2,10

Die auf c(lf.CN) bezogene HCN-Freisetzung aus den Proben P 7.1 bis P 7.15 ist stets niedriger als die Freisetzung aus einer einfachen KCN-Lösung. Die im Gichtgaswaschwasser vorliegenden leicht freisetzbaren Cyanide liegen damit zumindest teilweise komplexiert vor. Einer Untersuchung der Proben hinsichtlich der bekannten komplexbildenden Metalle (Ag, Cd, Cu, Co, Hg, Ni und Zn) zeigt, dass neben geringen Mengen Kupfer und Nickel vor allem Zink in der wässrigen Matrix zu finden ist (siehe Tabelle 6.12).

Eine Korrelation der Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ mit dem Quotienten aus der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide c(lf.CN) und der Summe der Konzentrationen der komplexbildenden Metalle c(Metalle) zeigt den in Abbildung 6.28 dargestellten Zusammenhang.

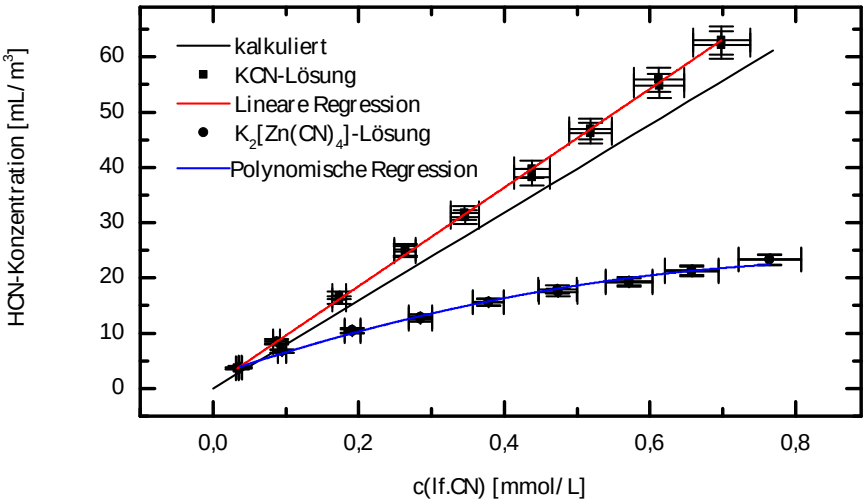


Abbildung 6.25: Gleichgewichtskonzentration c(HCN) in der Gasphase gegen c(lf.CN)in der wässrigen Phase der untersuchten KCN- und $K_2[Zn(CN)_4]_2^-$-Lösungen. Als Referenz ist der anhand der Henry-Konstante kalkulierte Gleichgewichtsverlauf dargestellt. Versuchsdurchführung bei 25 °C und pH 8.

Bei geringem Überschuss an leicht freisetzbaren Cyaniden sind die Werte des Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ groß. Bei steigendem Überschuss von lf.CN nähert sich $k_{HCN,GGWW}$ einem Wert von c.a. $14\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,bar^{-1}}$ an. Dieser liegt unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit im Bereich der Literaturwerte des Henry-Koeffizienten. Die untersuchten Metalle haben einen signifikanten Einfluss auf die Freisetzung von HCN aus den Gichtgaswaschwasser-Proben. Da die Mengen an Kupfer und Nickel im System sehr klein sind, hat das Verhältnis $\frac{c(lf.CN)}{c(Zn)}$ den maßgeblichen Einfluss auf den Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$. Die Schlussfolgerung, dass im Gichtgaswaschwasser neben freiem Cyanid also Tetracyanozinkat vorliegt, passt zu den Ergebnissen des vorherigen Kapitels. Dort konnte die Bildung von Tetracyanozinkat bei Kontakt von freiem Cyanid mit Gichtstaub nachgewiesen werden. Diese Reaktion kann ebenfalls im Versuchsaufbau aus Abbildung 6.23 nachvollzogen werden. Hierzu wird eine Kaliumcyanidlösung unter den zuvor beschriebenen Versuchsbedingungen bis zur Gleichgewichtseinstellung

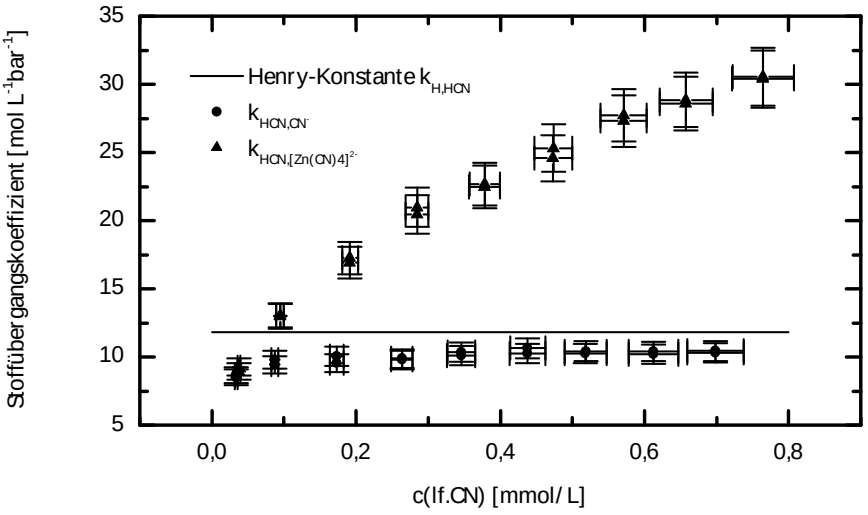


Abbildung 6.26: Stoffübergangskoeffizienten k_{HCN,CN^-} und $k_{HCN,[\mathrm{Zn(CN)_4}]_2^-}$ sowie die Henry-Konstante gegen die Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase für $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

gerührt. Ist das Gleichgewicht erreicht wird zügig über eine kleine Öffnung 500 mg Gichtstaub zugegeben und erneut eine Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 6.29 dargestellt.

Bei einer Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase von $c(lf.CN) = 0{,}1684\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ befinden sich zunächst $15{,}8\,\mathrm{mL\,m^{-3}}$ Blausäure in der Gasphase. Der resultierende Datenpunk findet sich auf der zuvor bestimmten Referenzkurve der Kaliumcyanid-Lösung wieder. Nach der Zugabe von Gichtstaub fällt die Gasphasenkonzentration, bei gleichbleibender Konzentration in der wässrigen Phase, auf $9{,}2\,\mathrm{mL\,m^{-3}}$ ab. Der sich daraus ergebene Datenpunkt befindet sich nun auf der Referenzkurve der Tetracyanozinkat-Lösung. Das Gasphasengleichgewicht wurde durch die Bildung des Tetracyanozinkatkomplexes verschoben.

Die in diesem Kapitel bestimmten Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ können für Modellberechnungen, in denen die Verflüchtigung von HCN aus Gichtgaswaschwasser abgeschätzt werden soll, herangezogen werden. Ein möglicher Weg zur Reduzierung der Cyanidbelastung im Gichtgaswaschwasser ist ein gezieltes

Tabelle 6.11: Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase und c(HCN) in der Gasphase bei der HCN-Freisetzung aus Gichtgaswaschwässern mit einem pH von 8 bei 25 °C sowie die daraus kalkulierten Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$.

Probe	c(lf.CN) [mmol L^{-1}]	c(HCN) [mL m^{-3}]	$k_{HCN,GGWW}$ [mol L^{-1} bar^{-1}]
P 7.1	0,4890 ± 0,0274	26,8 ± 1,07	16,95 ± 1,17
P 7.2	0,5290 ± 0,0296	25,2 ± 1,01	19,51 ± 1,35
P 7.3	0,7663 ± 0,0429	27,3 ± 1,09	26,08 ± 1,80
P 7.4	0,3286 ± 0,0184	19,1 ± 0,76	16,02 ± 1,11
P 7.5	0,5301 ± 0,0297	22,4 ± 0,89	22,04 ± 1,52
P 7.6	0,5953 ± 0,0333	34,4 ± 1,38	16,08 ± 1,11
P 7.7	0,4062 ± 0,0227	25,9 ± 1,04	14,59 ± 1,01
P 7.8	0,3672 ± 0,0206	16,5 ± 0,66	20,66 ± 1,43
P 7.9	0,3630 ± 0,0203	20,4 ± 0,82	16,51 ± 1,14
P 7.10	0,4939 ± 0,0277	32,0 ± 1,28	14,33 ± 0,99
P 7.11	0,3899 ± 0,0218	21,5 ± 0,86	16,82 ± 1,16
P 7.12	0,5206 ± 0,0292	33,4 ± 1,34	14,50 ± 1,00
P 7.13	0,5006 ± 0,0280	33,9 ± 1,36	13,71 ± 0,95
P 7.14	0,4373 ± 0,0245	28,0 ± 1,12	14,52 ± 1,00
P 7.15	0,3532 ± 0,0198	19,5 ± 0,78	16,83 ± 1,16

Stripping mit Druckluft in einer Anlage wie sie in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Um dies großtechnisch umzusetzen, könnten z.B. Ringdüsen in die Entgaser eingebaut werden. Nach Gleichung 5.9 kann anhand der minimal und maximal Werte von $k_{HCN,GGWW}$ und den Prozessparametern der Gasreinigung berechnet werden welcher Anteil des leicht freisetzbaren Cyanids durch Stripping entfernt werden kann. Abbildung 6.30 zeigt die Abnahme der Eintrittskonzentration in den Entgaser $\beta_{CN,ein}$ in Abhängigkeit vom eingeleiteten Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$ für $k_{HCN,GGWW,min}$ und $k_{HCN,GGWW,max}$. Da die Komplexierung der Cyanide in die Stoffübergangskonstanten mit einbezogen ist, gilt $\beta_{CN,ein} = \beta(lf.CN)_{ein}$.

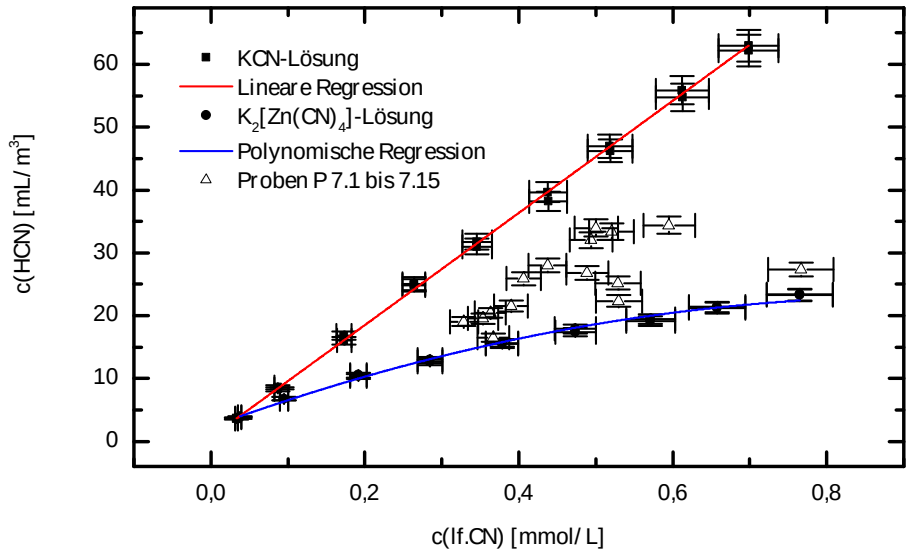


Abbildung 6.27: Gleichgewichtskonzentration c(HCN) in der Gasphase gegen c(lf.CN)in der wässrigen Phase der untersuchten KCN- und $K_2[Zn(CN)_4]_2^-$-Lösungen sowie der Gichtgaswaschwasser-Proben P 7.1 bis P 7.15. Versuchsdurchführung bei 25 °C und pH 8.

Tabelle 6.12: Konzentration ausgewählter Metalle in GGWW.

Probe	c(Cu) [mmol L^{-1}]	c(Ni) [mmol L^{-1}]	c(Zn) [mmol L^{-1}]
P 7.1	<0,00031	0,00129 ± 0,00003	0,03212 ± 0,00102
P 7.2	<0,00031	0,00135 ± 0,00003	0,05659 ± 0,00180
P 7.3	<0,00031	0,00204 ± 0,00005	0,14225 ± 0,00452
P 7.4	<0,00031	0,00170 ± 0,00004	0,01988 ± 0,00063
P 7.5	<0,00031	0,00128 ± 0,00003	0,07954 ± 0,00253
P 7.6	<0,00031	0,00121 ± 0,00003	0,04894 ± 0,00156
P 7.7	<0,00031	0,00133 ± 0,00003	0,01988 ± 0,00063
P 7.8	<0,00031	0,00080 ± 0,00002	0,01254 ± 0,00040
P 7.9	<0,00031	0,00083 ± 0,00002	0,00994 ± 0,00032
P 7.10	<0,00031	0,00068 ± 0,00002	0,01055 ± 0,00034
P 7.11	0,00063 ± 0,00003	0,00085 ± 0,00002	0,01040 ± 0,00033
P 7.12	0,00047 ± 0,00002	0,00070 ± 0,00002	0,01835 ± 0,00058
P 7.13	0,00047 ± 0,00002	0,00126 ± 0,00003	0,00979 ± 0,00031
P 7.14	<0,00031	0,00094 ± 0,00002	0,01071 ± 0,00034
P 7.15	<0,00031	0,00119 ± 0,00003	0,01361 ± 0,00043

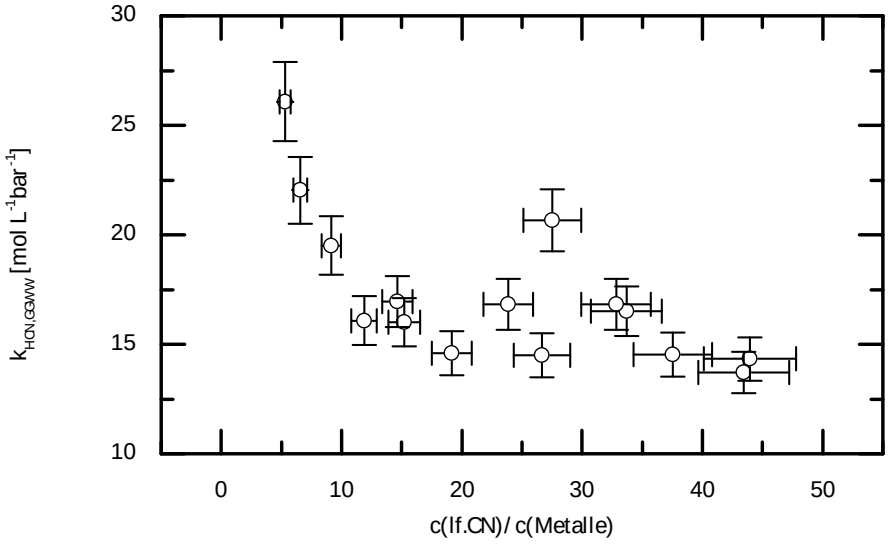


Abbildung 6.28: Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ der Proben P 7.1 bis P 7.15 gegen den Quotienten aus der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide c(lf.CN) und der Summe der Konzentrationen der komplexbildenden Metalle c(Metalle) der jeweiligen Probe.

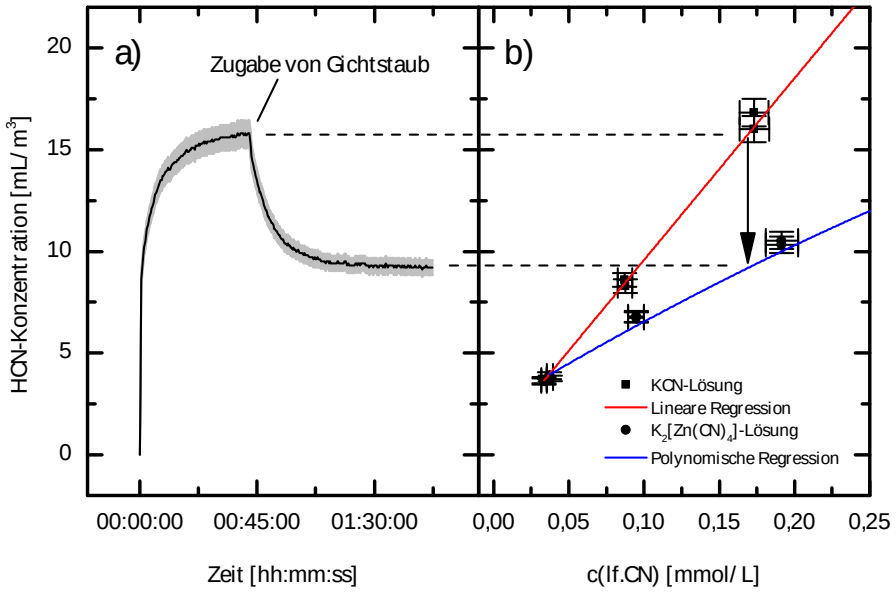


Abbildung 6.29: Einfluss der Zugabe von Gichtstaub zu einer KCN-Lösung auf die Gleichgewichtskonzentration von HCN in der Gasphase c(HCN). a) Verlauf der Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase c(HCN) und b) Lage der Datenpunkte auf den Referenzkurven. Versuchsdurchführung bei 25 °C und pH 8.

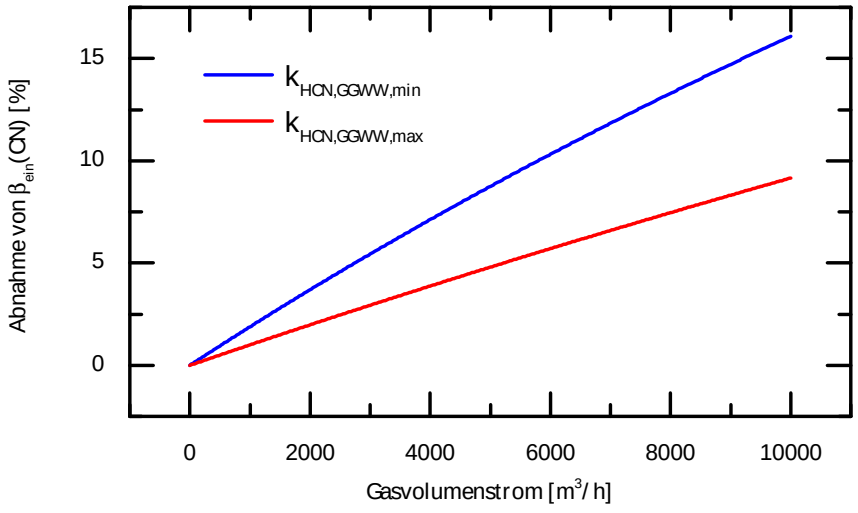


Abbildung 6.30: Abnahme von $\beta_{CN,ein}$ im Entgaser in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$ beim Stripping mit Druckluft. Mit $\beta_{CN,ein} = 10\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$, $T = 50\,°\mathrm{C}$, $p = 1\,\mathrm{bar}$ und $\dot{V}_l = 600\,\mathrm{m^3\,h^{-1}}$ bei pH 7.

6.5 Ergebnisdiskussion

Stabilitätsuntersuchungen an neun filtrierten Gichtgaswaschwässern haben gezeigt, dass bei 50 °C und unter Ausschluss des Gasphasenübergangs von HCN sowie der Einwirkung von UV-Strahlung innerhalb von 8 h keine signifikante Änderung der Konzentration c(lf.CN) in den Proben auftritt. In der wässrigen Matrix finden demnach keine Reaktionen der Cyanide statt, die sich nicht im dynamischen Gleichgewicht befinden. Die Komplexbildung ist damit zum Zeitpunkt der Probenahme auch abgeschlossen. Die Proben wurden an den Probenahmestellen 6 und 7 zu verschiedenen Zeitpunkten gezogen und decken einen großen Konzentrationsbereich hinsichtlich der leicht freisetzbaren Cyanide, bei ähnlicher Matrixzusammensetzung, ab. Sofern sich das System aus Hochöfen und Gasreinigung im Regelbetrieb befindet, kann diese Beobachtung für die betrachteten Gichtgaswaschwässer als allgemeingültig angenommen werden. Sonderzustände wie das sogenannte Tiefblasen oder Stillstände der Anlagen wurden bei den ausgewählten Proben nicht berücksichtigt. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass sehr langsame Reaktionen ablaufen. Diese sind hinsichtlich der kurzen Umlaufzeiten des Gichtgaswaschwassers im System für die Fragestellung dieser Arbeit allerdings irrelevant. In der wässrigen Matrix konnte Hexacyanoferrat(II) als dominierender Cyanidkomplex, der nicht als lf.CN detektierbar ist, identifiziert werden. Aufgrund der Unabhängigkeit der zwei betrachteten Probenserien ist auch diese Aussage, unter den oben bereits genannten Einschränkungen, allgemein auf das Gichtgaswaschwasser übertragbar. In der Folge kommt es aufgrund der Stabilität des Komplexes und der Beschaffenheit der Gasreinigung nur zu sehr geringen Abbauraten hinsichtlich der komplexen Cyanide.

In homogenisierten gichtstaubhaltigen Gichtgaswaschwässern konnte unter Laborbedingungen im Batchversuch bei 50 °C hingegen eine Reduzierung von c(lf.CN) um mehr als 90 % innerhalb von 2 h beobachtet werden. Hierbei wurde der Gasphasenübergang des HCN ebenfalls ausgeschlossen. Da dieser Effekt in filtrierten

Proben nicht auftritt muss es sich um eine Wechselwirkung der leicht freisetzbaren Cyanide mit dem Gichtstaub handeln. Weitere Untersuchungen in Modellsystemen aus Gichtstaub und Kaliumcyanidlösung bei pH 8 zeigten, dass mit der Reduzierung von c(lf.CN) ein äquimolarer Anstieg der Thiocyant-Konzentration einhergeht. Durch Ausschluss von Desorptionseffekten und einem Ligandenaustausch zwischen CN^- und SCN^- konnte der Anstieg von c(SCN^-) auf eine direkte Reaktion zwischen CN^- und einer unbekannten wasserunlöslichen Komponente des Gichtstaubs zurückgeführt werden. Hierin ist auch der deutlich geringere Umsatz von CN^- zu SCN^- im Modellsystem zu erklären. Während der Konzentrationsverlauf von c(lf.CN) im Realsystem unmittelbar nach der Probenahme bestimmt wurde, musste für den Ansatz des Modellsystems zunächst eine größere Menge Gichtgaswaschwasser filtriert werden, um an ausreichend Gichtstaub für die durchzuführenden Experimente zu gelangen. Während des Probentransports ins Labor und der anschließenden aufwändigen Filtration sind Teile der unbekannten Komponente mit dem in der Probe vorliegendem lf.CN abreagiert und standen somit im Modellsystem nicht mehr zur Verfügung. Dies beeinflusst lediglich die Quantität der Reaktion. Die Qualität der Schlussfolgerungen, die anhand der im Modellsystem durchgeführten Experimente getroffenen wurden, wird dadurch nicht gemindert.

Aufgrund der komplexen Matrix des Gichtstaubes gestaltet sich die Identifizierung der unbekannten schwefelhaltigen Verbindung schwierig. Zunächst konnte gezeigt werden, dass Schwefel im Gichtstaub, bezogen auf die Thiocyanatbildung, im molaren Überschuss vorhanden ist. Dies spricht für die Plausibilität der Annahme, dass SCN^- durch Reaktion gebildet wird. Die eigentliche Strategie zur Identifizierung der gesuchten Komponente beruht in der Vorgehensweise auf dem Ausschlussprinzip und einer kombinierten Auswertung verschiedener Experimente. Wegen der hauptsächlich anorganischen Natur des Gichtstaubs wurden im ersten Schritt verschiedene anorganische Schwefelverbindungen hinsichtlich ihrer Reaktivität mit Cyanid untersucht. Da es keinerlei Hinweis aus den vorhergehenden

Untersuchungen auf die Verbindung gibt, außer dass sie Schwefel enthalten muss, muss für die Experimente eine Auswahl von Verbindungen anhand der Wahrscheinlichkeit ihrer Anwesenheit im Gichtstaub und ihrer Reaktivität mit CN^- getroffen werden. Hierbei wurde die elementar Zusammensetzung und XRD-Analysen des Gichtstaubes sowie die betreffende Fachliteratur berücksichtigt. Keine der Verbindungen lieferte ein positives Ergebnis. Die Versuchsdurchführung berücksichtigt zwar auch mögliche Effekte der Matrix, da jedoch die Auswahl der Reaktionspartner mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, kann die Anwesenheit einer reaktiven anorganischen Schwefelverbindung mit diesem Experiment nicht vollends ausgeschlossen werden. Daher wurde im Folgeexperiment nicht mehr mittels *trial and error* nach einer konkreten Verbindung gesucht, sondern über eine Konzentrationsreihe des Gichtstaubes nach einem in Lösung gehenden Kation der unbekannten Schwefelverbindung. Neben dem Anstieg der Zink-Konzentration, der allerdings auf Desorption und Bildung des Tetracyanozinkat-Komplexes zurückgeführt werden konnte, war kein weiterer Anstieg der Konzentration eines der betrachteten Elemente zu verzeichnen. Hierbei wurden alle Elemente berücksichtigt, die auch per direkter Feststoffanalyse des Gichtstaubes in nachweisbaren Mengen vorhanden waren. Eine einfache ionische Schwefelverbindung kann damit als Reaktionspartner ausgeschlossen werden. Da mit der ICP-OES niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden, sollten bei den verwendeten Konzentrationen von Gichtstaub und Cyanid sowie den daraus resultierenden Mengen Thiocyanat auch die in Lösung gehenden Kationen von Polyschwefelverbindungen detektiert werden können. Insgesamt kann damit die Wahrscheinlichkeit, dass Thiocyanat in einer Reaktion zwischen CN^- und einer anorganischen Schwefelverbindung gebildet wird, als sehr gering eingeschätzt werden. Hieraus leitet sich die Hypothese ab, dass die gesuchte Verbindung organischen Ursprungs ist. Als mögliche Quellen für den Eintrag einer organischen Schwefelverbindung in den Gichtstaub wurden der im Prozess eingesetzte Koks und die Einblaskohle identifiziert. Durch Extraktion mit DMF konnte

die Reaktivität des Gichtstaubes signifikant herabgesetzt werden. Dies ist ein wichtiges Indiz für die Anwesenheit einer wasserunlöslichen oder an der Kohlephase adsorbierten organischen Schwefelverbindung. Zwar können sich gegebenenfalls auch anorganische Verbindungen in organischen Lösemitteln lösen, dass dies hier der Fall ist kann aber anhand des vorhergehenden Versuchs ausgeschlossen werden. Die Analyse des Extraktes mittels GC-MS/-$FPD_{Schwefel}$ zeigt signifikante Mengen Schwefel. Es konnte rhombischer Schwefel und Dibenzothiophen, die beide unter den im Gichtgaswaschwasser herrschenden Bedingungen nicht mit Cyanid reagieren, sowie SO_2 identifiziert werden. Die Anwesenheit von Schwefeldioxid wurde auf die Zersetzung nicht verdampfbarer Schwefelverbindungen zurückgeführt. Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen wurde mittels Q-TOF LC/MS durchgeführt. Von den bis zu 600 im Extrakt gefundenen Komponenten enthalten c.a. 100 potentiell Schwefel, sodass die Bildung von Thiocyanat durch Reaktion zwischen Cyanid und einer organischen Schwefelkomponente wahrscheinlich ist. Die Auswertung der Peakflächen von Abbildung 6.15 erlaubt zudem eine grobe Abschätzung der Stoffmenge der extrahierten Komponenten. Das Flächenverhältnis A(DMF):A(Komponenten) beträgt etwa 3:5. Unter der Annahme identischer Ionisierungsraten für alle Moleküle und dass die Dichte des Extraktes etwa $1\,g\,cm^{-3}$ beträgt sowie unter Berücksichtigung des Injektionsvolumens von 50 µL des zuvor eingeengten Extraktes ergibt sich ein etwa 1000-facher Überschuss extrahierter Komponenten bezogen auf die gebildete Menge Thiocyanat. Selbst wenn der Fehler dieser Schätzung >90% beträgt, ist die Annahme, dass organische Verbindungen die Quelle der Thiocyanatbildung sind, weiterhin evident. Die für die Reaktion relevanten Komponenten konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden, jedoch gibt es in der Literatur Hinweise auf reaktive Verbindungen, die als Ausgangspunkt für weiterführende Untersuchungen dienen können. So beschreiben FOSS [91] und KHARASCH [92] verschiedene Reaktionen organischer Schwefelverbindungen mit Cyanid, bei denen teilweise auch Thiocyanat entsteht. Hier ist besonders die in den

Reaktionen (6.3) bis (6.5) dargestellte Bildung von Thiocyanat aus einem Tetrasulfan und Cyanid zu nennen.

$$RS{-}S{-}S{-}SR + CN^- \longrightarrow RS{-}S{-}S{-}CN + RS^- \tag{6.3}$$

$$RS{-}S{-}S{-}CN + CN^- \longrightarrow RS{-}S{-}CN + SCN^- \tag{6.4}$$

$$RS{-}S{-}CN + RS^- \longrightarrow RS{-}SR + SCN^- \tag{6.5}$$

Diese oder ähnliche Verbindungen können, je nach Kettenlänge und Zusammensetzung der Restgruppen, als wasserunlöslicher Feststoff oder an der Kohlefraktion adsorbiert im Gichtstaub vorliegen. Durch Variation der Probenvorbereitung, der Extraktionsverfahren und der Lösemittel sowie der Anwendung einer angepassten analytischen Herangehensweise könnte eine Identifizierung der unbekannten Komponente gelingen. So kann z.B. die Reaktivität des Extraktes mit Cyanid nach Fraktionierung mittels präparativer chromatografischer Verfahren getestet werden. Nicht reaktive Fraktionen bedürfen keiner weiteren Analyse. Dadurch würde die Suche auf kleinere Verbindungs-Cluster eingegrenzt. Darüber hinaus kann so auch überprüft werden, ob die zur Reaktion benötigten Schwefelketten ihren Ursprung in molekularem S_8 haben, der an der Kohlefraktion des Gichtstaubes adsorbiert sein könnte. Es ist durchaus denkbar, dass gasförmiger Schwefel bei der Abkühlung des Gichtgases im Verlauf des Hochofenprozesses nicht kristallisiert, sondern molekular an der Festfraktion anhaftet.

Da das Gichtgaswaschwasser nach Austritt aus dem Entgaser in ständigem Kontakt zur Umgebungsluft steht und somit ein Austausch mit der Gasphase möglich ist, muss als weiterer Abbaumechanismus der Gasphasenübergang von Blausäure berücksichtigt werden. Mittels FTIR-Spektroskopie konnte die Anwesenheit von Blausäure in der Gasphase über den Längsklärbecken nachgewiesen werden. Da

sich der pH-Wert im Verlauf der Abwasserbehandlung nur geringfügig ändert, ist auch an den anderen Anlagenteilen mit dem Gasphasenübergang von HCN zu rechnen. Um aber Modellberechnungen durchführen zu können, muss der Komplexierungsgrad der leicht freisetzbaren Cyanide und der damit einhergehende Einfluss auf die Verflüchtigung ermittelt werden. Hierzu wurden in einem geschlossenen System die Gleichgewichtskonzentrationen in der Flüssig- und Gasphase von Kaliumcyanid- und Kaliumtetracyanozinkat-Lösungen sowie von 15 Gichtgaswaschwasser-Proben unter Laborbedingungen bestimmt. Während über die Untersuchung von Kaliumcyanid-Lösungen die Eignung des verwendeten Versuchsaufbaus bewiesen werden konnte, haben die Experimente mit Kaliumtetracyanozinkat den Einfluss der Komplexierung auf die Verflüchtigung gezeigt. Die erzeugten Messdaten sind in sich schlüssig und weisen keine Ausreißer auf, sodass die Aussagen als sehr valide eingestuft werden können. Für die 15 untersuchten Gichtgaswaschwasser-Proben haben sich, unter Einbeziehung der Komplexierung in die Ermittlung der Stoffübergangskonstanten, stark schwankende Werte für $k_{HCN,GGWW}$ ergeben. Die Schwankungen konnten mit dem Konzentrations-Verhältnis $\frac{c(lf.CN)}{c(Zn)}$ in Zusammenhang gebracht werden, wodurch die Anwesenheit von Tetracyanozinkat im Gichtgaswaschwasser nachgewiesen wurde. Dies ist über die Anzahl der Proben und die variierenden Zeitpunkte der Probenahmen ausreichend bewiesen und kann auf das gesamte System übertragen werden. Anhand der experimentell ermittelten Stoffübergangskonstanten $k_{HCN,GGWW}$ konnte nun berechnet werden, welchen Effekt ein im Entgaser durchgeführtes Stripping mit Druckluft auf die Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide hat. An den betreffenden Anlagenteilen stehen maximal 9000 $m^3\,h^{-1}$ Druckluft zur Verfügung. Der Einsatz dieser Menge Druckluft auf einen Entgaser gebündelt führt nach Abbildung 6.30 zu einer Abnahme von 8 bis 15 % von c(lf.CN) im Gichtgaswaschwasser, sofern die Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssig- und Gasphase erreicht wird. Trotz hohem Aufwand würde damit nur ein geringer Beitrag zur Entgiftung des

Cyanids im Vergleich zu den in der Abwasserbehandlung natürlich ablaufenden Prozessen geleistet werden. Mit der bestehenden Anlagentechnik und Medienversorgung erweist sich das Stripping mit Druckluft nicht als geeignetes Verfahren, um c(lf.CN) signifikant abzusenken.

7 Schlussfolgerungen für den Gesamtprozess

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen, konnte gezeigt werden, dass etwa 66 % der Cyanide über den Gichtstaub in das Gichtgaswaschwasser gelangen. Die verbleibenden 34 % gehen in Form von HCN(g) während der Gasreinigung aus dem Gichtgas in die wässrige Phase über. Unmittelbar nach dem Lösungsvorgang kann neben leicht freisetzbarem auch komplex gebundenes Cyanid nachgewiesen werden. Die dominierende Spezies ist hier das Hexacyanoferrat(II)-Anion. Es ist nicht geklärt, ob dieses in Form kristalliner Verbindungen über die Festphase eingetragen oder erst in der wässrigen Phase gebildet wird. Während der Abwasserbehandlung zeigt sich ein nur sehr langsamer Abbau der komplexen Cyanide, welcher auf die durch UV-Strahlung begünstigte Dissoziation des Komplexes zurückzuführen ist. Bei Kontakt zwischen CN^- und der Festphase des GGWW bildet sich zudem das als lf.CN detektierbare Tetracyanozinkat-Anion. Hierdurch wird die nachweislich stattfindende Verflüchtigung von HCN über die Gasphase maßgeblich beeinflusst. Zwar kann das Vorliegen von kleinen Mengen weiterer Metall-Cyanokomplexe nicht ausgeschlossen werden, das Tetracyanozinkat-Anion stellt jedoch den wichtigsten leicht freisetzbaren Cyanidkomplex im System dar. Der natürliche Abbau leicht freisetzbarer Cyanide im GGWW kann auf die Verflüchtigung von HCN sowie die Bildung von Thiocyanat aus Cyanid und einer unbekannten organischen Schwefelverbindung oder möglicherweise molekularem, am Kohlenstoff adsorbierten S_8 im Gichtstaub zurückgeführt werden. Während in Kapitel 5.3 gezeigt wurde,

dass im Entgaser etwa 10 % des lf.CN verloren gehen, zeigt die Betrachtung des Potentials der Entgaser hinsichtlich der Durchführung eines gezielten Strippings in Kapitel 6.4, dass dieser Verlust nicht auf die Verflüchtigung von HCN zurück geführt werden kann. Um derartige Verflüchtigungsraten zu erzielen, wären Gasvolumen von mehr als 5000 $m^3 h^{-1}$ nötig. Die Belüftung des Entgasers wird aber nur durch einfache Ventilatoren erzielt, die wenige Kubikmeter Gas pro Stunde bewegen. Der im Entgaser stattfindende Abbau von lf.CN beruht damit auf der Bildung von Thiocyanat aus Cyanid. In den Längsklärbecken konnte die Verflüchtigung von HCN durch vor-Ort-Messungen allerdings nachgewiesen werden. Diese spielt hier also eine wichtige Rolle. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.3 zeigen, dass insgesamt ca. 50 % der ursprünglich ins GGWW eingetragenen Menge lf.CN dort abgebaut wird. Der Gichtstaub ist in den Längsklärbecken nicht mehr homogen verteilt und setzt sich zudem größtenteils ab. Der Abbau durch Verflüchtigung und Thiocyanatbildung findet hier parallel statt, wobei letzteres mit fortschreitender Klärung des Wassers immer unbedeutender wird. Eine konkrete Aussage über die prozentualen Anteile am Gesamtabbau ist auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich. Am Einlauf in die Cyclatoren sind mehr als 90 % des Feststoffes aus der wässrigen Phase entfernt, sodass der restliche Cyanidabbau von 40 % nahezu vollständig auf den Gasphasenübergang von HCN zurückgeführt werden kann. Damit gehen insgesamt 40 bis 90 % des ins Gichtgaswaschwasser eingetragenen lf.CN in Form von Cyanwasserstoff in die Gasphase über und 10 bis 60 % reagieren zu Thiocyanat. Die hier beschriebenen Prozesse und Reaktionen sind in Abbildung 7.1 zusammengefasst. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse über die Bildung von Thiocyanat, haben außerdem auch direkte Konsequenzen für die angewendeten analytischen Verfahren zur Quantifizierung von Cyaniden. Bei Online-Analysensystemen kann es bei längerem Probentransport aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der SCN-Bildung zu signifikanten Minderbefunden bei der Analyse kommen. Es ist daher essentiell den Aufstellort des Analysators so nah wie möglich an der Probenahmestelle zu

wählen. Noch gravierender sind die Auswirkungen bei den Laboranalysen. Hier ist mit mehrtägigen Zeiträumen zwischen Probbenahme und Analyse zu rechnen. Zwar müssen die Proben nach DIN EN ISO 14403-2 und DIN 38405-13 mittels Natronlauge stabilisiert werden, was lediglich den Gasphasenübergang von HCN verhindert, eine Filtration ist allerdings nicht vorgesehen. Schon nach wenigen Minuten Lagerung ohne Feststoffabtrennung ist, verglichen mit dem Zeitpunkt der Probenahme, mit Minderbefunden zu rechnen. Um Gichtgaswaschwasser-Proben wirkungsvoll zu stabilisieren, müssend diese unmittelbar nach der Probenahme filtriert werden.

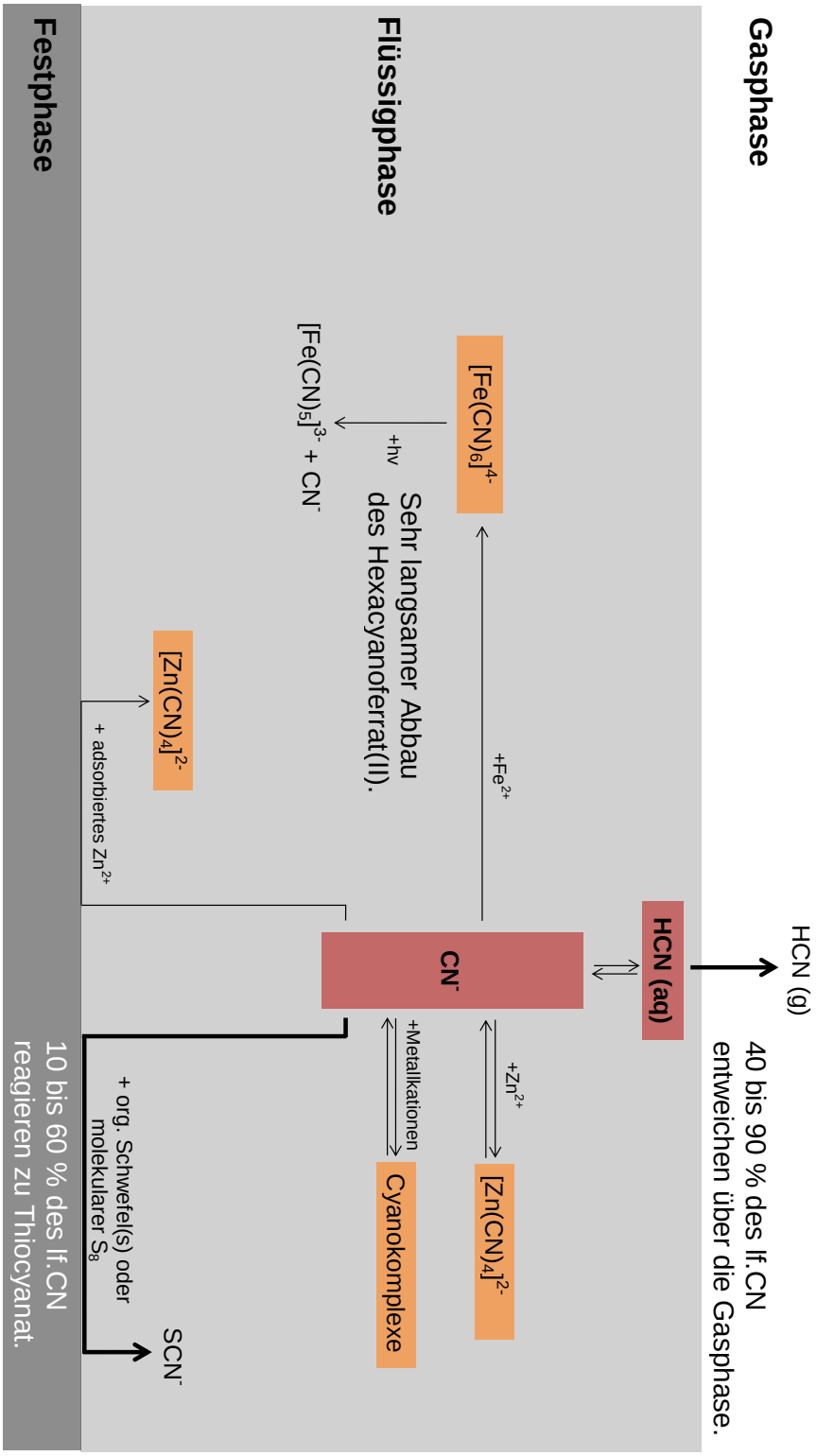


Abbildung 7.1: Reaktionen der Cyanide im Gichtgaswaschwasser.

8 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienen der Erlangung eines tieferen Verständnis über die im GGWW vorliegenden Cyanidverbindungen und ihrer Reaktionen. Im ersten Teil der Ausarbeitung lag der Fokus auf dem Eintrag der Cyanide aus dem Gichtgas ins GGWW und der Erfassung der Cyanidkonzentration in den verschiedenen Stufen der Abwasserbehandlung. Mittels FTIR-Spektroskopie konnten im Gichtgas des Hochofen 8 (Jahresproduktion von 2 Mio.t Roheisen) unmittelbar vor der Nasswäsche HCN-Konzentrationen bis zu 140 $\mathrm{mL\,m^{-3}}$ nachgewiesen werden. Die mittlere Konzentration betrug 41 $\mathrm{mL\,m^{-3}}$. Die in der Literatur durch LUZIN ET. AL. [55], IVANOV [56] und HABASHI [57] postulierte Anwesenheit von Dicyan im Gichtgas konnte mittels FTIR nicht bestätigt werden. Durch eine parallele Analyse des Gichtgases vor und nach der Nasswäsche im Gaswäscher konnte weiterhin gezeigt werden, dass im Schnitt 12 % des Cyanwasserstoffs aus der Gasphase in das GGWW übergeht. Ein Vergleich der Menge des augewaschenen HCN mit den im GGWW resultierenden Cyanidkonzentrationen zeigte, dass nur 34 % der leicht freisetzbaren Cyanide im GGWW aus der Gasphase des Gichtgases stammen können. Der Hauptteil des Eintrages findet über den Gichstaub in Form kristalliner Verbindungen statt. Deren Anwesenheit in ausreichender Konzentration wurde mittels wässriger Elution der Feinfraktion des Gichtstaubes mit anschließender Analyse der Cyanidkonzentration der Wasserphase bewiesen. Anhand von Daten aus der Routineüberwachung und einer Probenkampagne konnte der Konzentrationsverlauf der Cyanide in den einzelnen

Prozessschritten der Abwasserbehandlung nachvollzogen werden. Während die stabilen Komplexe der Cyanide nur langsam abgebaut werden, zeigte sich zwischen dem Eintritt des GGWW in den Entgaser und der erneuten Verwendung des Wassers zur Gaswäsche im Kaltwasservorlauf ein fast vollständiger Abbau der leicht freisetzbaren Cyanide. 50 % der ursprünglich ins GGWW eingetragenen leicht freisetzbaren Cyanide werden in den Längsklärbecken abgebaut.

Der insbesondere in den Längsklärbecken auftretende natürliche Cyanidabbau war Gegenstand des zweiten Teils der Arbeit. Hier wurde die Reaktivität der wässrigen Phase und des Gichtstaubes sowie der Gasphasenübergang von Cyanwasserstoff aus dem GGWW systematisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Cyanidkonzentration in filtrieretem GGWW bei 50 °C stabil ist, sofern die Verflüchtigung von Cyanwasserstoff aus der wässrigen Phase durch Lagerung in verschlossenen PE-Flaschen ausgeschlossen wird. Hier konnte auch gezeigt werden, dass es sich bei den starken Cyanokomplexen im GGWW um Hexacyanoferrat(II) handelt. Verbleibt der Gichtstaub im GGWW zeigt sich unter ansonsten identischen Bedingungen ein rapider Abbau der leicht freisetzbaren Cyanide um >90 % innerhalb von zwei Stunden. Aufgrund der Komplexität der Matrix wurde die Reaktivität des Gichstaubes in weiteren Versuchen in einem Modellsystem betrachtet. Zunächst wurde durch Analyse der Reaktionsprodukte mittels CFA und Ionenchromatografie festgestellt, dass mit dem Abbau von lf.CN ein äquimolarer Anstieg der Thiocyanatkonzentration einhergeht. Dieser konnte auf die Reaktion zwischen CN^- und einer wasserunlöslichen Schwefelverbindung im Gichtstaub zurückgeführt werden. Durch eine Charakterisierung der anorganischen Matrix des Gichtstaubes vor der Reaktion (XRD und ICP-OES) und der wässrigen Phase nach der Reaktion (ICP-OES) konnte die Anwesenheit eines anorganischen Reaktionspartners ausgeschlossen werden. Durch Extraktion des Gichtstaubes mit DMF und anschließender Analyse des Extraktes mittels GC-MS und Q-TOF LC/MS wurde daraufhin gezeigt, dass es sich bei der reaktiven Komponente des Gichtstaubes entweder um eine organische

Schwefelverbindung oder molekularen, am Kohlenstoff adsorbierten S_8 handelt. Die genaue Identifizierung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Um den Komplexierungsgrad der leicht freisetzbaren Cyanide im GGWW und den damit verbunden Einfluss auf die Verflüchtigung von HCN zu charakterisieren, wurden filtrierte GGWW-Proben sowie Lösungen von Kaliumcyanid und Kaliumtetracyanozinkat unter standardisierten Bedingungen hinsichtlich der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen HCN in der Gasphase und lf.CN in der Wasserphase in einem geschlossenen System untersucht. Die Gasphasenphasenkonzentration des Cyanwasserstoffs wurde FTIR-spektroskopisch erfasst. Mit den so gewonnen Daten wurden Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ für HCN aus GGWW ermittelt. Diese berücksichtigen neben der eigentlichen Verflüchtigung von HCN auch die Komplexdissoziation der zugrundeliegenden Cyanidverbindungen und sind damit ein Maß für die Komplexierung der untersuchten Probe. Die Werte schwanken zwischen 13,71 und und 26,08 $\mathrm{mol\,L^{-1}\,bar^{-1}}$. Die Minimalwerte liegen sehr nah an den Literaturangaben der Henry-Konstanten und sprechen für einen sehr geringen Komplexierungsgrad aus dem hohe Verflüchtigungsraten resultieren. Durch eine Korrletaion der Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ mit dem Verhältnis zwischen der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide und der Konzentration der bekannten komplexbildenden Metalle konnte Tetracyanozinkat als dominierender leicht freisetzbarer Cyanokomplex identifiziert werden.

Auf Basis der vorliegenden Daten konnte abgeschätzt werden, dass etwa 40-90 % des natürlichen Cyanidabbaus auf die Verflüchtigung von HCN zurückzuführen ist. 10-60 % beruhen auf der Bildung von Thiocyanat aus Cyanid. Neben HCN und CN^- sind Tetracyanozinkat und Hexacyanoferrat(II) die wichtigsten Cyanoverbindungen im GGWW. Darüber hinaus konnte mit den gewonnenen Erkenntnissen berechnet werden, dass es mit den gegebenen Prozessparamtetern und der vorhandenen Medienversorgung nicht praktikabel ist den natürlichen Cyaniddabbau durch ein Stripping mit Druckluft in den Entgasern zu unterstützen. Trotz hohem Aufwand

und großen Mengen eingebrachter Luft, wäre der Effekt auf die Cyanidkonzentration äußerst gering, zumal es im Abwasserkreislauf auch ohne gezielte Maßnahmen zu einem fast vollständigen Cyanidabbau kommt. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben überdies direkte Konsequenzen für die in DIN 38405-13 und DIN EN ISO 14403-2 beschriebene Vorgehensweise bei der Quantifizierung von Cyanid. Während in den Normen lediglich eine pH Einstellung zur Stabilisierung der Proben vorgesehen ist, wurde in den Laboratorien der thyssenkrupp Steel Europe AG zusätzlich eine unmittelbar an die Probenahme anschließende Filtration der GGWW-Proben getestet. So konnte die Reproduzierbarkeit der Analyse von GGWW sowie die Vergleichbarkeit zwischen den beiden Verfahren signifikant verbessert werden. Diese Vorgehensweise wurde als Vorschlag in den Arbeitskreis *NA 119-01-03-01-13 AK Cyanid (Grundverfahren)*, der sich mit der Überarbeitung der DIN 38405-13 befasst, eingebracht.

Literaturverzeichnis

[1] DZOMBAK, David A. ; GHOSH, Rajat S. ; WONG-CHONG, George M.: *Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management*. CRC press, 2005

[2] BOWERS, Alan ; ECKENFELDER, W W.: *Industrial wastewater and best available treatment technologies: performance, reliability, and economics*. DEStech Publications, Inc, 2003

[3] Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. August 2018 (BGBl. I S. 1327) geändert worden ist. (2018)

[4] LOGSDON, Mark J. ; HAGELSTEIN, Karen ; MUDDER, Terry: *The management of cyanide in gold extraction*. International Council on Metals and the Environment Ottawa, 1999

[5] BOTZ, MM ; MUDDER, TI: Modeling of natural cyanide attenuation in tailings impoundments. In: *Minerals and Metallurgical Processing* 17 (2000), Nr. 4, S. 228–233

[6] MUDDER, Terry I. ; BOTZ, M ; SMITH, A: Chemistry and treatment of cyanidation wastes. In: *Mining Journal Books, London, UK* (2001)

[7] MEYER, R.J. ; PIETSCH, E.H.E. ; KOTOWSKI, A. ; BECKE-GOEHRING, M. ; BUSCHBECK, K.-C. ; GMELIN-INSTITUT (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Kohlenstoff Teil D1*. Verlag Chemie - GmbH, 1971

[8] VERHOEVEN, P ; HEFTER, G ; MAY, PM: Dissociation constant of hydrogen cyanide in saline solutions. In: *Minerals and Metallurgical Processing* 7 (1990), Nr. 4, S. 185–188

[9] BUTLER, James N.: *Ionic equilibrium: solubility and pH calculations*. John Wiley & Sons, 1998

[10] SANDER, Rolf: *Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*. 1999

[11] MORTIMER, Charles E. ; MÜLLER, Ulrich: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie; 126 Tabellen*. Georg Thieme Verlag, 2007

[12] KREMERS, Florian: *Untersuchung der Ursachen für die NOx-Bildung im Hochofenbetrieb Schwelgern und Erarbeitung von Vorschlägen für Gegenmaßnahmen*, RWTH Aachen University - Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, Diplomarbeit, 2016

[13] MA, Jian ; DASGUPTA, Purnendu K. ; BLACKLEDGE, William ; BOSS, Gerry R.: Temperature dependence of Henry's law constant for hydrogen cyanide. Generation of trace standard gaseous hydrogen cyanide. In: *Environmental science & technology* 44 (2010), Nr. 8, S. 3028–3034

[14] HOFMANN, Helmut ; JANDER, Gerhart: *Qualitative Analyse*. Walter de Gruyter, 1972

[15] BODEK, Itamar ; LYMAN, Warren J. ; REEHL, William F. ; ROSENBLATT, David H.: *Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods*. Pergamon press New York:, 1988

[16] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorgansichen Chemie*. 101. Auflage. Walter de Gruyter & Co., 1995

[17] BECK, MT: Critical survey of stability constants of cyano complexes. In: *Pure and applied chemistry* 59 (1987), Nr. 12, S. 1703–1720

[18] SEHMEL, G.A.: Cyanide and antimony thermodynamic database for the aqueous species and solids for the EPA-MINTEQ geochemical code / Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA). 1989. – Forschungsbericht

[19] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu Kaliumhexacyanoferrat(II). (27.03.2017). http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp

[20] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu Kaliumhexacyanoferrat(III). (27.03.2017). http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp

[21] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu Berliner Blau. (27.03.2017). http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp

[22] MÜLLER, Eugen: *Methoden der organischen Chemie (houben-weyl)*. Bd. Band VIII: Sauerstoffverbindungen III. Georg Thieme Verlag, 1952

[23] RHODES, FH: The Detection and Determination of Cyanogen and Hydrogen Cyanide. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 4 (1912), Nr. 9, S. 652–655

[24] LUTHY, Richard G. ; BRUCE JR, Samuel G.: Kinetics of reaction of cyanide and reduced sulfur species in aqueous solution. In: *Environmental science & technology* 13 (1979), Nr. 12, S. 1481–1487

[25] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu Thiocyansäure. (16.04.2017). http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp

[26] VOLLHARDT, Kurt Peter C. ; SCHORE, Neil E.: *Organische chemie*. John Wiley & Sons, 2011

[27] Norm DIN 38405-13 April 2011. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 13: Bestimmung von Cyaniden (D 13)*

[28] Norm DIN EN ISO 14403-2 Oktober 2012. *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) - Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA)*

[29] BOTZ, Michael M.: Overview of cyanide treatment methods. In: *Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK* (2001), S. 28–30

[30] FURMAN, William B. ; WALKER, William H.: *Continuous Flow Analysis: Theory and Practice (by) William B. Furman, with a Chapter on Theorical Aspects by WHC Walker*. M Dekker, 1976

[31] SNYDER, LR: Continuous-flow analysis: present and future. In: *Analytica Chimica Acta* 114 (1980), S. 3–18

[32] KETTERER, Lothar R.: Entwicklung eines amperometrischen Biosensors für Cyanid. (2010)

[33] OTU, EO ; BYERLEY, JJ ; ROBINSON, CW: Ion chromatography of cyanide and metal cyanide complexes: a review. In: *International journal of environmental analytical chemistry* 63 (1996), Nr. 1, S. 81–90

[34] ZHENG, Anping ; DZOMBAK, David A. ; LUTHY, Richard G. ; SAWYER, Bernard ; LAZOUSKAS, William ; TATA, Prakasam ; DELANEY, Michael F. ; ZILITINKEVITCH, Larissa ; SEBROSKI, John R. ; SWARTLING, Rebecca S. u. a.: Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated waters. In: *Environmental science & technology* 37 (2003), Nr. 1, S. 107–115

[35] REICHL, Franz-Xaver (Hrsg.): *Taschenatlas der Toxikologie. Substanzen, Wirkungen, Umwelt.* Georg Thieme Verlag, 2002

[36] VENNESLAND, B. ; CONN, E.E. ; KNOWLES, C.J. ; WESTLEY, J. ; WISSING, F.: *Cyanide in Biology*. Academic Press, 1981

[37] FREISSMUTH, Michael ; OFFERMANNS, Stefan ; BÖHM, Stefan: *Pharmakologie und Toxikologie. Von den molekularen Grundlagen zur Pharmakotherapie*. 2. Auflage. Springer, 2016

[38] SHIFRIN, Neil S. ; BECK, Barbara D. ; GAUTHIER, Thomas D. ; CHAPNICK, Susan D. ; GOODMAN, Gay: Chemistry, Toxicology, and Human Health Risk of Cyanide Compounds in Soils at Former Manufactured Gas Plant Sites. In: *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 23 (1996), Nr. 2, 106 - 116. http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1006/rtph.1996.0032. – DOI http://dx.doi.org/10.1006/rtph.1996.0032. – ISSN 0273–2300

[39] VOHR, Hans-Werner: *Toxikologie: Band 2-Toxikologie der Stoffe*. John Wiley & Sons, 2012

[40] HALL, Alan H. ; RUMACK, Barry H.: Clinical toxicology of cyanide. In: *Annals of emergency medicine* 15 (1986), Nr. 9, S. 1067–1074

[41] FACHGRUPPE WASSERCHEMIE IN DER GDCH (Hrsg.): *Chemie und Biologie der Altlasten*. VCH, 1996

[42] MCNERNEY, James M. ; SCHRENK, HH: The acute toxicity of cyanogen. In: *American Industrial Hygiene Association Journal* 21 (1960), Nr. 2, S. 121–124

[43] Technische Regeln für Gefahrstoffe - Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). (2019)

[44] GESTIS-STOFFDATENBANK: Eintrag zu Oxalsäuredinitril. (26.08.2019). http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp

[45] Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die zuletztdurch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Januar 2018 (BGBl. I S. 99) geändert worden ist. (2018)

[46] BERTAU, Martin ; MÜLLER, Armin ; FRÖHLICH, Peter ; KATZBERG, Michael: *Industrielle Anorganische Chemie*. John Wiley & Sons, 2013

[47] KICKELBICK, Guido: *Chemie für Ingenieure*. Pearson Deutschland GmbH, 2008

[48] ROOS, Eberhard ; MAILE, Karl: *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Springer-Verlag, 2006

[49] GEERDES, Maarten ; CHAIGNEAU, Renard ; KURUNOV, Ivan: *Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction (2015)*. Ios Press, 2015

[50] RUGE, Jürgen ; WOHLFAHRT, Helmut: *Technologie der Werkstoffe: für Studenten des Maschinenbaus und Bauingenieurwesens, der Verfahrenstechnik und der Werkstoffkunde*. Springer-Verlag, 2013

[51] MARINCEK, Borut: *Stoff-und Wärmeumsatz metallurgischer Vorgänge*. Springer-Verlag, 2013

[52] GUPTA, RC: *FUELS, FURNACES AND REFRACTORIES*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2016

[53] WANG, Lawrence K. ; HUNG, Yung-Tse ; SHAMMAS, Nazih K.: *Handbook of advanced industrial and hazardous wastes treatment*. CRC Press, 2009

[54] PEACEY, John G. ; DAVENPORT, William G.: *The iron blast furnace: theory and practice*. Elsevier, 2016

[55] LUZIN, Yu P. ; KAZYUTA, VI ; MOZHARENKO, NM ; ZEN'KOVICH, AL: Removal of cyanides from blast-furnace gas and wastewater. In: *Steel in Translation* 42 (2012), Nr. 7, S. 606–610

[56] IVANOV, Olexiy: *Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität*, Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2002

[57] HABASHI, Fathi: Clean Technology in the Metallurgical Industrry. In: *Chemistry for Sustainable Development* (2004), Nr. 1, S. 93–98

[58] LAJTONYI, Alex: Blast furnace gas cleaning systems. In: *Millenium Steel* 2006 (2006), S. 57–65

[59] PETELIN, AL ; YUSFIN, Yu S. ; TRAVYANOV, A Y.: Possibility of cyanide formation in blast furnaces. In: *Steel in translation* 38 (2008), Nr. 1, S. 5–6

[60] CHROBASIK, Katharina: *Untersuchungen zur Online Cyanid-Bestimmung am Hochofen.*, Hochschule Niederrhein Krefeld, Diplomarbeit, 2014

[61] DUMM, Matthias: *Cyanid-Spezies in Gichtgaswaschwasser*, Hochschule Niederrhein Krefeld, Diplomarbeit, 2014

[62] OWEN, David: Water pollution in the steel industry. In: *Steel Times* 211 (1983), Nr. 6, S. 306

[63] KLAUS-PETER MEY, Werner W. u.: *Wirkung von Kreislaufstoffen im Hochofen*. Westdeutscher Verlag, 1979

[64] GUDENAU, HW ; AMATATSU, M ; STUTZ, V: Der Alkalienkreislauf im Hochofen. In: *Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung* 20 (1982), S. 193–204

[65] BUNDESREGIERUNG, Deutsche: *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, AbwV-Abwasserverordnung, Anhang 29 Eisen- und Stahlerzeugung*. Juni 2004

[66] PADIYAR, V ; MISHRA, VS ; MAHAJANI, VV ; JOSHI, JB: Cyanide detoxification: a review. In: *Process safety and environmental protection* 73 (1995), Nr. 1, S. 33–51

[67] YOUNG, CA ; JORDAN, TS: Cyanide remediation: current and past technologies. In: *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research* Kansas State University: Manhattan, KS, 1995, S. 104–129

[68] MANSFELDT, Tim ; RENNERT, Thilo ; SCHULZ, HD ; HADELER, A u. a.: Iron-cyanide complexes in soil and groundwater. In: *Geochemical processes in soil and*

groundwater: measurement, modelling, upscaling. GeoProc2002 conference, Bremen, Germany, 4-7 March 2002. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003, S. 65–77

[69] BRODERIUS, Steven J. ; SMITH, Lloyd L.: *Direct photolysis of hexacyanoferrate complexes: proposed applications to the aquatic environment*. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1980

[70] RADER, W. S. ; SOLUJIC, Ljiljana ; MILOSAVLJEVIC, Emil B. ; HENDRIX, James L. ; NELSON, John H.: Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexacyanoferrate(II) and -(III) ions. In: *Environmental Science & Technology* 27 (1993), Nr. 9, 1875-1879. http://dx.doi.org/10.1021/es00046a016. – DOI 10.1021/es00046a016

[71] SAITO, Isamu: The removal of hexacyanoferrate (II) and (III) ions in dilute aqueous solution by activated carbon. In: *Water Research* 18 (1984), Nr. 3, S. 319–323

[72] THEIS, Thomas L. ; IYER, Ramesh ; KAUL, Lisa W.: Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption of goethite. In: *Environmental science & technology* 22 (1988), Nr. 9, S. 1013–1017

[73] RENNERT, T ; MANSFELDT, T: Sorption of iron-cyanide complexes on goethite. In: *European journal of soil science* 52 (2001), Nr. 1, S. 121–128

[74] RENNERT, Thilo ; KAUFHOLD, Stephan ; MANSFELDT, Tim: Sorption of iron-cyanide complexes on goethite investigated in long-term experiments. In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168 (2005), Nr. 2, S. 233–237

[75] RENNERT, Thilo ; MANSFELDT, Tim: Sorption and desorption of iron–cyanide complexes in deposited blast furnace sludge. In: *Water research* 36 (2002), Nr. 19, S. 4877–4883

[76] DASH, Rajesh R. ; BALOMAJUMDER, Chandrajit ; KUMAR, Arvind: Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. In: *Chemical Engineering Journal* 146 (2009), Nr. 3, S. 408–413

[77] BERNARDIN, Frederick E.: Cyanide detoxification using adsorption and catalytic oxidation on granular activated carbon. In: *Journal (Water Pollution Control Federation)* (1973), S. 221–231

[78] YAZICI, Ersin Y. ; DEVECI, Hacı ; ALP, İbrahim ; YILMAZ, Tuğba ; CELEP, Oktay: Removal of Cyanide from Solutions by Air Oxidation and Adsorption. In: *Survival and Sustainability*. Springer, 2010, S. 907–916

[79] SCHMIDT, JW ; SIMOVIC, L ; SHANNON, E: Development Studies for Suitable Technologies for the Removal of Cyanide and Heavy Metals from Gold Milling Effluents. In: *Proceedings 36th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana, USA*, 1981, S. 831–849

[80] SIMOVIC, L ; SNODGRASS, WJ: Tailings Pond Design for Cyanide Control at Gold Mills Using Natural Degradation. In: *Proceedings of Environment Canada's Gold Mining Effluent Treatment Seminar*, 1989, S. 22–23

[81] STRÄHLE, Joachim ; SCHWEDA, Eberhard: Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. In: *Stuttgart Leipzig* (1995)

[82] RIEDEL, Erwin: *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 1990

[83] BREUER, PL ; JEFFREY, MI ; HEWITT, DM: Mechanisms of sulfide ion oxidation during cyanidation. Part I: The effect of lead (II) ions. In: *Minerals Engineering* 21 (2008), Nr. 8, S. 579–586

[84] WILMOT, John C. ; SOLUJIĆ, Ljiljana ; MILOSAVLJEVIĆ, Emil B. ; HENDRIX, James L. ; RADER, W S.: Formation of thiocyanate during removal of sulfide as lead sulfide prior to cyanide determination. In: *Analyst* 121 (1996), Nr. 6, S. 799–801

[85] BARTLETT, Paul D. ; DAVIS, Robert E.: Reactions of Elemental Sulfur. II. The Reaction of Alkali Cyanides with Sulfur, and Some Single-Sulfur Transfer Reactions1. In: *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958), Nr. 10, S. 2513–2516

[86] KAMYSHNY, Alexey: Improved cyanolysis protocol for detection of zero-valent sulfur in natural aquatic systems. In: *Limnology and Oceanography: Methods* 7 (2009), Nr. 6, S. 442–448

[87] HURKA, Wilhelm: *Chemisches Praktikum für Mediziner*. Springer-Verlag, 2013

[88] KRETZSCHMAR, Ruben ; MANSFELDT, Tim ; MANDALIEV, Petar N. ; BARMETTLER, Kurt ; MARCUS, Matthew A. ; VOEGELIN, Andreas: Speciation of Zn in blast furnace sludge from former sedimentation ponds using synchrotron X-ray diffraction, fluorescence, and absorption spectroscopy. In: *Environmental science & technology* 46 (2012), Nr. 22, S. 12381–12390

[89] ATTAR, Amir ; CORCORAN, William H.: Sulfur compounds in coal. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 16 (1977), Nr. 2, S. 168–170

[90] MORGAN, David L.: *Coal solubilization*. Juni 9 1992. – US Patent 5,120,430

[91] FOSS, Olav: The prevalence of unbranched sulphur chains in polysulphides and polythionic compounds. In: *Acta. Chem. Scand.* 4 (1950), S. 404

[92] KHARASCH, Norman: *Organic sulfur compounds*. Elsevier, 2013

Abbildungsverzeichnis

2.1 Temperaturabhängigkeit des pK_S von HCN. 6

2.2 pH- und Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von Cyanwasserstoff. 7

2.3 Temperaturabhängigkeit der *Henry*-Konstante von HCN in Wasser. . 8

2.4 Gleichgewichtseinstellung im System aus Flüssig- und Gasphase. . . 9

2.5 Allgemeine Strukturformel der Cyanhydrine. 11

2.6 Definition der Parameter leicht freisetzbares Cyanid und Gesamtcyanid. 13

2.7 Schematischer Aufbau eines Hochofens. 18

2.8 Schematischer Aufbau der Gasreinigung in Hamborn. 21

2.9 Cyanideintrag ins Gichtgaswaschwasser. 23

3.1 Zusammenstellung möglicher Reaktionen der Cyanide in Gichtgaswaschwasser. 28

4.1 Schematische Darstellung der Purge-and-Trap Methode zur Quantifizierung von Dicyan in wässrigen Proben. 30

5.1 Spektrum der FTIR-Messung des Rohgases von Tag 8 um 07:32 Uhr. 42

5.2 Messspektrum der Probe im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 100 ppmv. 43

5.3 Restsspektrum der Probe im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 100 ppmv. 45

5.4 Restsspektrum (ohne Berücksichtigung von HCN in der Linearkombination) der Probe im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 100 ppmv. 46

5.5 HCN-Messung mittels FTIR-Spektroskopie im Gichtgas von Hochofen 8. 47

5.6 Untersuchung des Gichtgases und des Gichtgaswaschwassers von Hochofen 8 im Zeitraum von 09:00 bis 10:00 Uhr an Tag 6. 49

5.7 Untersuchung des Gichtgases und des Gichtgaswaschwassers von Hochofen 8 im Zeitraum von 14:10 bis 14:30 Uhr an Tag 8. 50

5.8 Vereinfachte Darstellung des Primärkreislaufes der Abwasserbehandlung inklusive aller Probenahmestellen. 53

5.9 Darstellung der Ergebnisse der Routineanalysen der Jahre 2015 bis 2018. 54

5.10 Berechnete Austrittskonzentration $\beta_{CN,aus}$ in Abhängigkeit der Eintrittskonzentration $\beta_{CN,ein}$. 56

5.11 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung von $\beta_{CN,aus}$ unter Variation von $\dot{V}_g$. 57

5.12 Darstellung der berechneten und experimentell ermittelten Abnahme von $\beta_{CN,ein}$ in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$. 58

5.13 Untersuchung von vier Probenahmestellen der Abwasserbehandlung des HO 9 im Rahmen einer Messkampagne zur Ermittlung des Cyanidverlustes im Längsklärbecken. 60

5.14 Untersuchung von vier Probenahmestellen der Abwasserbehandlung des HO 9 im Rahmen einer Messkampagne zur Ermittlung des Cyanidverlustes im Längsklärbecken. 61

5.15 Vergleich des Messspektrums des Rohgases von Tag 8 (14:20 Uhr) mit dem Referenzspektrum von Dicyan. 63

6.1 Mögliche Reaktionen der Cyanide unter Ausschluss der Gas- und Festphase. 66

6.2 Gemittelter relativer Konzentrationsverlauf von neun filtrierten Gichtgaswaschwässern (Probenahmestellen 6 und 7). 68

6.3 UV/Vis-Spektren von 37 filtrierten Gichtgaswaschwässern. 69

6.4 Untersuchung des Zusammenhangs der Konzentration komplexer Cyanidverbindungen in den Proben mit a) der Extinktion am Peakmaximum bei 270 nm der UV/Vis-Spektren der Proben und b) der Eisenkonzentration der Proben. 70

6.5 Mögliche Reaktionen der Cyanide mit Gichtstaub unter Ausschluss der Gasphase und ohne Lichteinwirkung. 73

6.6 Gemittelter relativer Konzentrationsverlauf der unfiltrierten Proben P 1.7 bis P 1.9 (Probenahmestellen 6 und 7). 74

6.7 Zeitlicher Verlauf von a) c(lf.CN) und b) c(SCN^-) in Suspensionen aus Gichtstaub und deionisiertem Wasser, Kaliumcyanid- sowie Kaliumtetracyanozinkatlösung. 77

6.8 Zunahme der Thiocyanat-Konzentration c(SCN^-) in Abhängigkeit der Abnahme der lf.CN-Konzentration c(lf.CN). 78

6.9 UV/Vis-Spektren von wässrigen Lösungen aus a) Eisen(III)chlorid und Kaliumthiocyanat sowie b) Eisen(III)chlorid, Kaliumthiocyanat, Kaliumcyanid und Natriumfluorid in verschiedenen molaren Verhältnissen. 80

6.10 a) Gesamtschwefelgehalt und b) Sulfidschwefelgehalt der Proben P 4.1 bis P 4.20 über die Thiocyanatzunahme. 83

6.11 Röntgendiffraktogramme der Proben P 5.1 und P 5.2 84

6.12 Reaktivität einer KCN-Lösung mit Schwefel, FeS, FeS_2, PbS und ZnS in a) Abwesenheit und b) Anwesenheit von Gichtstaub (GS). 85

6.13 Thiocyanatbildung und Metallfreisetzung bei der Reaktion von Cyanid mit Gichtstaub in Abhängigkeit der Gichtstaubkonzentration. . . 87

6.14 Gaschromatogramme des Extraktes von Probe 6.3. 89

6.15 Flüssigkeitschromatogramm des Extraktes von Probe 6.3. 90

6.16 Datenbankabgleich des Massenspektrums von Probe 6.3 bei 1,750 min. 94

6.17 Datenbankabgleich des Massenspektrums von Probe 6.3 bei 20,800 min. 95

6.18 Datenbankabgleich des Massenspektrums von Probe 6.3 bei 22,298 min. 96

6.19 Mögliche Reaktionen der Cyanide unter Ausschluss der Festphase und ohne Lichteinwirkung. 97

6.20 Spektrum der FTIR-Messung der Gasphase direkt über der Wasseroberfläche an Probenahmestelle 7. 99

6.21 Restsspektrum (ohne Berücksichtigung von HCN in der Linearkombination) im Vergleich zum Referenzspektrum von HCN mit 500 ppmv. 100

6.22 HCN-Konzentration in der Gasphase 15 cm über der Wasseroberfläche von Probenahmestelle 7. 101

6.23 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration c(HCN) in der Gasphase über einer cyanidhaltigen wässrigen Lösung. 102

6.24 Typischer Verlauf der Gasphasenkonzentration c(HCN) in der Versuchsapparatur aus Abbildung 6.23. 103

6.25 Gleichgewichtskonzentration c(HCN) in der Gasphase gegen c(lf.CN)in der wässrigen Phase der untersuchten KCN- und $K_2[Zn(CN)_4]_2{}^-$-Lösungen. 106

6.26 Stoffübergangskoeffizienten k_{HCN,CN^-} und $k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$ sowie die Henry-Konstante gegen die Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase für $T = 25\,^{\circ}C$. 107

6.27 Gleichgewichtskonzentration c(HCN) in der Gasphase gegen c(lf.CN)in der wässrigen Phase der untersuchten KCN- und $K_2[Zn(CN)_4]_2$-Lösungen sowie der Gichtgaswaschwasser-Proben P 7.1 bis P 7.15. . 109

6.28 Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$ der Proben P 7.1 bis P 7.15 gegen den Quotienten aus der Konzentration leicht freisetzbarer Cyanide c(lf.CN) und der Summe der Konzentrationen der komplexbildenden Metalle c(Metalle) der jeweiligen Probe. 110

6.29 Einfluss der Zugabe von Gichtstaub zu einer KCN-Lösung auf die Gleichgewichtskonzentration von HCN in der Gasphase c(HCN). . . 111

6.30 Abnahme von $\beta_{CN,ein}$ im Entgaser in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom $\dot{V}_g$ beim Stripping mit Druckluft. 111

7.1 Reaktionen der Cyanide im Gichtgaswaschwasser. 122

Tabellenverzeichnis

2.1 Stabilitätskonstanten ausgewählter Cyanokomplexe 12

2.2 Auswirkung der Inhalation von HCN 16

2.3 Ausgewählte Grenzwerte von Cyanoverbindungen 17

2.4 Zusammensetzung des Gichtgases 19

4.1 Wellenlängen der ICP-OES 31

4.1 Wellenlängen der ICP-OES Fortsetzung 32

4.1 Wellenlängen der ICP-OES Fortsetzung 33

4.2 Parameter des chromatografischen Systems 35

4.3 Verwendete Chemikalien 36

4.3 Verwendete Chemikalien Fortsetzung 37

4.3 Verwendete Chemikalien Fortsetzung 38

4.3 Verwendete Chemikalien Fortsetzung 39

4.3 Verwendete Chemikalien Fortsetzung 40

5.1 Kalibrationsdaten der *Gasmet CX4000 FTIR Gas Analyzer* 44

5.2 Ergebnisse der Begleitmessung des Feldversuchs zur HCN-Messung in Gichtgas 46

5.4 Wasserlösliche Cyanide in Gichtstaub 48

5.3 Vergleich gemessener und berechneter Cyanid-Konzentrationen im Gichtgaswaschwasser 51

6.1 Ergebnisse der Lagerung von neun filtrierten Gichtgaswaschwässern (Probenahmestellen 6 und 7). Die Lagerung erfolgte bei 50°C sowie unter Luft- und Lichtausschluss. 67

6.2 Cyanid- und Eisenkonzentration von 37 filtrierten Gichtgaswaschwässern der Probenahmestellen 6 und 7. 72

6.3 Ergebnisse der Lagerung von drei unfiltrierten Gichtgaswaschwässern (Probenahmestellen 6 und 7). Die Lagerung erfolgte bei 50°C sowie unter Luft- und Lichtausschluss. 74

6.4 Gesamtschwefel- und Sulfidgehalt der Proben P 4.1 bis P 4.20. 82

6.7 Vergleich der Reaktivität von unbehandeltem und mit DMF extrahiertem Gichstaub. 88

6.5 Elementzusammensetzung von vier Gichtstäuben der Probenahmestellen 6 und 7. 92

6.6 Cyanid- und Zinkkonzentration sowie deren Verhältnis in Versuch a) und b) aus Abbildung 6.13 in Abhängigkeit der Gichtstaubkonzentration. 93

6.8 Kalibrationsdaten des *Gasmet DX4015 Gas Analyzer* 98

6.9 Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase und c(HCN) in der Gasphase bei der HCN-Freisetzung aus KCN-Lösungen bei 25 °C und pH 8 sowie die daraus kalkulierten Stoffübergangskoeffizienten k_{HCN,CN^-}. 104

6.10 Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase und c(HCN) in der Gasphase bei der HCN-Freisetzung aus Kaliumtetracyanozinkat-Lösungen bei 25 °C und pH 8 sowie die daraus kalkulierten Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,[Zn(CN)_4]_2^-}$. 105

6.11 Gleichgewichtskonzentration c(lf.CN) in der wässrigen Phase und c(HCN) in der Gasphase bei der HCN-Freisetzung aus Gichtgaswaschwässern mit einem pH von 8 bei 25 °C sowie die daraus kalkulierten Stoffübergangskoeffizienten $k_{HCN,GGWW}$. 108

6.12 Konzentration ausgewählter Metalle in GGWW. 109

Abkürzungsverzeichnis

FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
AbwV	Abwasserverordnung
ATP	Adenosintriphosphat
CFA	Continous Flow Analysis
CN_{gesamt}	Gesamtcyanid
$CN_{komplex}$	Komplexe Cyanide
GC-MS	Kopplung von Gaschromatografie mit Massenspektrometrie
GGWW	Gichtgaswaschwasser
IC	Ionenaustauschchromatografie
ICP-OES	Optische Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
k.A.	keine Angabe
lf.CN	leicht freisetzbares Cyanid
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
Q-TOF LC-MS	Kopplung von Flüssigkeitschromatografie mit Quadrupol- und Time-Of-Flight-Massenspektrometer
SFA	Segmented Flow Analysis
tkSE	thyssenkrupp Steel Europe AG
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UV	Licht im ultravioletten Spektralbereich

UV/Vis	Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
XRD	Röntgendiffraktometrie
z.A.	zur Analyse
z.S.	zur Synthese

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Reaktionen der Cyanide in Gichtgaswaschwasser

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet. Außerdem versichere ich, dass ich die Dissertation nur in diesem Promotionsverfahren eingereicht habe und dass weder in diesem, noch in einem anderen Fach ein endgültig gescheitertes Promotionsverfahren vorausgegangen ist.

Gelsenkirchen, Dezember 2019

Matthias Dumm

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.