

Verfahrensprinzipien und Prozesstechnik der Abwasserreinigung

Dr.-Ing. Elinor Rombach

IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen Intzestraße 3 D-52056 Aachen

1 Einführung

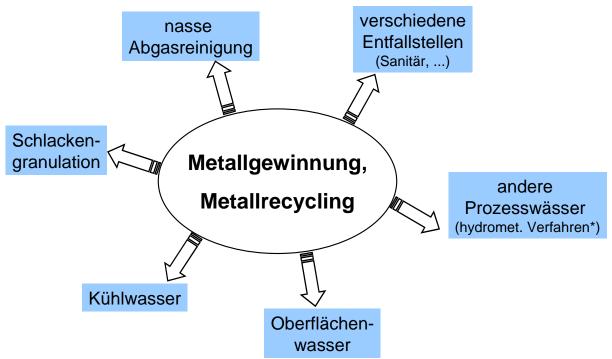
Wasser dient nicht nur als Hilfsstoff zur Durchführung metallurgischer Prozesse (**Prozesswasser**, **Kühlwasser**, etc.), sondern gleichzeitig als Trägermedium für die im Verlauf dieser Prozesse anfallenden Schadstoffe, durch welche letztlich verschiedenste **Abwässer** anfallen.

Jede Einleitung von wässrigen Phasen in ein Oberflächengewässer führt zur Beeinflussung der Gewässerqualität. Hierfür sind insbesondere eingebrachte organisch leicht abbaubare, organisch persistente u./od. anorganische Schadstoffe verantwortlich, die sich beispielsweise im Fettgewebe von Fischen anreichern und so – auch beim Ausbleiben von Fischsterben – zur Grenzwertüberschreitung in Nahrungsmitteln führen können. In Sammelabwässern werden zudem oft eine Fülle von Stoffen gefunden, die selbst nach ständigem Verbessern der mechanischen und biologischen Reinigungsverfahren die Klärwerke ohne nennenswerte Abreicherung verlassen. Hierzu zählen unter anderem ionisch gelöste Schwermetalle wie Quecksilber, Cadmium und Blei sowie organische Halogenverbindungen. Die Ursachen für den Verbleib derartiger Schadstoffe im Ablauf der Kläranlagen liegt in deren starker Verdünnungswirkung sowie im spezifischen Verfahren der Biologie /1/. Aufgrund dieser Tatsache war und ist gerade die Metallindustrie gefordert, auch auf dem Gebiet der Abwassertechnik ihren Beitrag zum Gewässerschutz zu liefern.

2 Prozess-, Kühl- und Abwässer der Metallindustrie

Inhaltsstoffe und die Beschaffenheit von schadstoffbelasteten wässrigen Stoffströmen hängen im wesentlichen von den Einsatzmaterialien und dem jeweiligen Produktionsprozess ab. Bei der Erzeugung von Metallen durch pyro- oder hydrometallurgische Verfahren und innerhalb der Vielzahl metallbeschichtender Prozesse können die Hauptquellen für schadstoffbelastete Flüssigkeitsströme gemäß Bild 1 klassifiziert werden.





^{*:} nasse Röstgasreinigung, Laugung, Laugenreinigung, elektrochem. Prozesse, etc.

Bild 1: Herkunftsquellen von Abwasserströmen innerhalb metallurgischer Prozesse /2/

Derartige Abwässer bzw. mehr oder weniger verdünnte Lösungen sind insbesondere aufgrund ihrer produktionsbedingten (Schwer-)Metallinhalte umweltrelevant, wie in Tabelle 1 exemplarisch anhand einer Kupferhütte gezeigt wird.

Tabelle 1: Beispielhafte Metallinhalte in der Wasserwirtschaft einer Kupferhütte /2/ im Vergleich zu Trinkwassergrenzwerten

	Prozes	swasser	Abw	asser	Kühlwa	sser (direkt)	
Gehalte	vor	nach	vor	nach	vor	nach	
[mg/l]	Abwasserreinigung		Abwasserreinigung		Abwasserreinigung		Trinkwasser
Cu	2 000	0,01 - 0,2	15 - 30	0,01- 0,4	< 3	0,01- 0,25	3
Pb	500	0,001-0,04	< 5	0,005- 0,2	< 0,5	0,001- 0,1	0,04
As	10 000	0,01 - 0,1	< 2	0,003- 0,007	< 0,1	0,001 - 0,1	0,01
Ni	1 000	0,004-0,15	< 2	0,002 - 0,4	< 0,1	0,002 - 0,6	
Cd	500	0,0001-0,1	< 0,5	0,0002-0,1	< 0,05	0,0001-0,003	0,005
Zn	1 000	0,01 - 0,2	< 2	0,03 - 0,4	< 0,5	0,02 - 0,5	5



Aber auch weitere Inhaltsstoffe bedingen eine Reinigungsbehandlung, wie in Tabelle 2 anhand üblicher Kupfergewinnungsprozesse gezeigt wird.

Tabelle 2: Herkunft und Bedeutung wasserrelevanter Schadstoffe bei der Kupferproduktion /2/

Emissions- quelle	Metallinhalte	suspendierte Feststoffe	ÖI
Beizen	•••	••	•••
Gasreinigung	•••	•••	
Laugung (offener Kreislauf)	•••	•••	•
Elektrolyse (offener Kreislauf)	•••		
Granulation	••	•••	
Kühlwasser (direkte Kühlung)	•••	•••	•
Kühlwasser (indirekte Kühlung)	•	•	
Oberflächenwasser	••	•••	•••
Bedeutung: •••: sehr sig Offene Kreisläufe bei Lau	•		

Die Komplexität möglicher Inhaltsstoffe und die daraus resultierende Problematik der Abwasserreinigung innerhalb der Vielzahl metallurgischer Prozesse verdeutlicht Tabelle 3.



Tabelle 3: Beispiele für wasserrelevante Schadstoffe und ihr Vorkommen innerhalb metallurgischer Prozesse /3/ und Ergänzungen

Schadstoff (Hauptbestandteil)	Beispiellösungen	bei der Reinigungsbehandlung möglicherweise ebenfalls schadstoffrelevant	
Metalle	Bäder d. Metallgewinnung u. –abscheidungLaugelösungenGranulations-, Kühl- u. Spülwässer	Me ^{z+} , H ⁺ , OH ⁻ , CN ⁻ , Komplexbild- ner, organische Substanzen	
- Beizen - Bizen - Elektrolyte (Cu, Ni, Zn, Sn) - Waschlösungen der Gasreinigung		Me ^{z+} , Zunder, Komplexbildner, Reduktionsmittel, organische Säuren, Cr ⁶⁺ , Partikel	
Alkalien	- Entfettungsbäder - Elektrolyte (Cu, Zn, Ag) - Waschlösungen der Gasreinigung Me ^{z+} , Öl, Fereinigung		
Cyanid	- Elektrolyte (Cu, Zn, Cd, Ag, Au)	Me ^{z+} , Komplexbildner	
Chromat - Elektrolyte (Cr)		Me ^{z+} , H ⁺ , (SiF ₆ ²⁻)	
Fluorid	- Edelstahlbeizen	Me ^{z+} , H ⁺ , (PO ₄ ³⁻), (NO ₂ -)	
Nitrit	- Abschreckbäder (Wärmebehandlung)	Alkalien, Zunder, [Fe(CN) ₆ ³⁻⁽⁴⁻⁾]	
emulg. Sch		Alkalien, Tenside, Öl, Fett, evtl. emulg. Schmutz, (PO ₄ ³⁻), (CN ⁻), (Me ^{z+})	
Ammoniak/Ammonium	- Lösungen zur stromlosen Abscheidung	Me ^{z+} , Komplexbildner, starke Reduktionsmittel	
Kohlenwasserstoffe	- Kühlschmiermittel	Tenside, Schmutz, (organ. Substanzen)	
Phosphat	- Phosphatierbäder	Me ^{z+,} , H ⁺	
Sulfat	- saure Elektrolyte und Beizen	Me ^{z+,} , H ⁺	
	uerstoff <u>B</u> edarf, en <u>W</u> asserstoffe <u>, L</u> eichtflüchtige <u>H</u> alogenierte <u>K</u> o Organische Halogenverbindungen (X)	ohlen <u>W</u> asserstoffe und <u>KW</u>	

Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (X),

HexaChlorBenzol,

GF (Fischgiftigkeit als Verdünnungsfaktor)

Hier wird klar, dass an dieser Stelle zu dem entsprechenden Themengebiet nur allgemeine Randbedingungen, damit verbundene Problematiken sowie am Stand der Technik (BAT) orientierte Lösungsansätze vorgestellt werden können. Für spezifische Prozessprobleme und erreichbare Emissionen einzelner Metallbetriebe sei auf das Schrifttum und die folgenden Beiträge verwiesen.



3 Rahmenbedingungen der Abwasserreinigung

Der Gesetzgeber hat die Bedingungen zum Einleiten von Abwässern in die Umwelt rigide festgelegt. Als Hauptanforderungen für den Gewässerschutz haben sich in diesem Zusammenhang Emissionsminderungsmaßnahmen herauskristallisiert, die wie im Immissionsschutz- und im Abfallrecht einheitlich am Stand der Technik zu orientieren sind. In Anlehnung an die Kreislauf- und Abfallwirtschaft ist nach dem Prinzip **vermeiden, verringern, verwerten** zu verfahren. Hierbei gehen die derzeit gültigen Regelungen über die Grenzwertfixierung weit hinaus, was die folgenden Anforderungen an die metallverarbeitende Industrie (Metallbeschichtung) exemplarisch belegen mögen:

- Minimierung von Verschleppungen aus Prozessbädern,
- Mehrfachnutzung von Spülwässern,
- grundsätzliche Rückgewinnung eingesetzter Stoffe,
- Regeneration von Prozessbädern und deren Rückgewinnung aus Spülwässern, etc. .

Es ist daher nicht erstaunlich, dass der Kostenaufwand für Abwasser- und Recyclingtechniken z.B. für deutsche Galvanikbetriebe bei etwa Zweidrittel der Gesamtkosten liegt.

Um geeignete Reinigungs- bzw. Umweltschutzmaßnahmen hinsichtlich wässriger Phasen diskutieren zu können, sei zunächst ein allgemeines Schema für den Wasserkreislauf in einem Produktionsbetrieb vorgestellt (Bild 2).

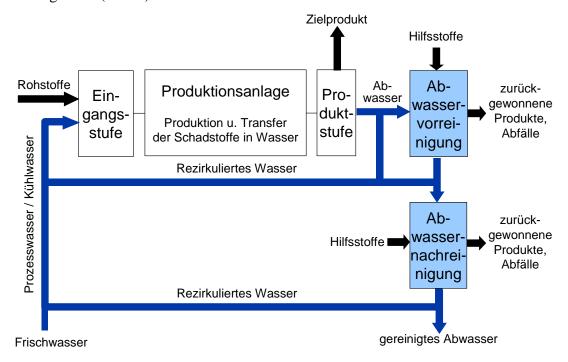


Bild 2: Schema eines Produktionsprozesses mit Schadstoffbewegung und Wasserkreislauf Anhand der dargestellten Module, lassen sich **Forderungen für vor- und nachsorgenden Gewässerschutz** formulieren:



Eingangsstufe:

- o weitgehende Aufbereitung der Rohstoffe zur Minimierung des Schadstoffeintrags,
- o Minimierung der für den Prozess erforderlichen Menge am Hilfsstoff Wasser.

Produktionsanlage:

- o Verminderung Schadstoffemissionen durch geeignete Prozessführung und -kontrolle,
- o Produktion unvermeidbarer Schadstoffe in leicht abscheidbarer Form,
- Trennung bzw. geeignete Zusammenführung von Abwasserströmen nach Schadstoffinhalten.

Produktstufe:

Weitgehende Separierung des Produkts vom flüssigen Trägermedium.

Abwasserbehandlungsstufen:

- o Verminderung hoher Abwasserströme durch Kreislaufintensivierung,
- o qualitative und quantitative Verringerung des Schadstoffmassenstroms durch abwassertechnische Maßnahmen.

4 Reinigung von Abwässern aus metallurgischen Prozessen

4.1 Prozessintegrierte Maßnahmen

In der Metallurgie werden bereits seit langem verschiedene Techniken angewendet, um flüssige Stoffströme zu rezirkulieren und damit den Frischwasserbedarf im Gesamtprozess zu senken sowie den abzuführenden Abwasserstrom zu begrenzen. Die folgende Tabelle listet hierzu am Beispiel der derzeit in der EU arbeitenden metallerzeugenden Betriebe entsprechende Prozessstufen auf.

Tabelle 4: Ausgewählte Prozessstufen kreislaufintensivierender Maßnahmen für flüssige Stoffströme bei der Metallproduktion /2/

	Kupfer		Blei		Zink	Ferro-
	primär	sekundär	primär	sekundär	primär	leg.
Schlackengranulation	•	♦	•		•	•
Waschwässer d. Röstgasreinigung	♦		*		•	
Kühlwasser	♦	♦	*	♦	•	•
Anoden/Kathoden Spülwasser	•	•			•	n.r.
verbrauchter Elektrolyt	♦	♦			*	n.r.
Batteriezerlegung				•		
Batteriesortierung				•		



Bleipastenentschwefelung

Derartige Maßnahmen zielen auf Recycling u./od. Reuse ab und werden als Teil- oder Gesamtstrombehandlung durchgeführt. Abwassertechnisch gesehen bedeutet:

Recycling die Rückführung einer flüssigen Phase in die Prozessstufe ihrer Entstehung:

→ <u>Beispiele:</u> Kühlwasser - Reinigung - Kühlwasser,

Prozessbad - Badpflege - Prozessbad;

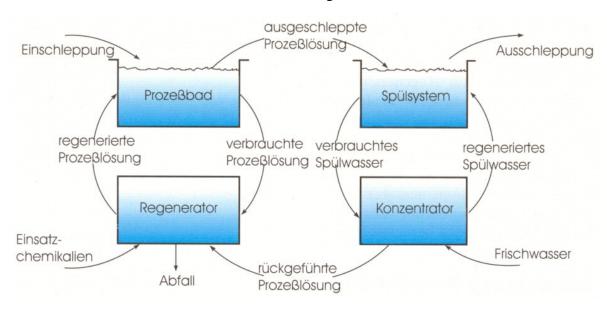
Reuse die (Rück- bzw.) Zuführung einer flüssigen Phase zu einer anderen Zweckbestimmung

→ Beispiele: Oberflächenwasser - Reinigung - Kühlwasser,

Die jeweiligen Verfahren wurden insbesondere für die nassmetallurgische und metallverarbeitende (galvanische) Industrie in großem Umfang entwickelt. Bei allen Maßnahmen zum Recycling u./od. Reuse wird ein Anfall von Abfällen zugelassen, wenn daraus vergleichsweise weniger Umweltprobleme zu erwarten sind. Eine Verminderung des Abwasserstroms kann darüber hinaus durch eine kontrollierte Wasserwirtschaft auf Basis eines Wassermanagementsystems sichergestellt werden.

4.2 Nachsorgende Maßnahmen

Erfahrungen mit sogenannten "abwasserfreien Galvaniken" haben gezeigt, dass ein derartiger Idealbetrieb nicht störungsfrei realisierbar ist. So kommt es ohne eine gewisse Abwasserausschleusung u.a. zu einer Anreicherung schwer eliminierbarer (meist nicht genau bekannter Störstoffe), deren Entfernung – wenn sie überhaupt möglich ist – einen unverhältnismäßig hohen technischen Aufwand erfordert. Da zudem die zugehörige Abfallseite erheblich belastet wird, stellt die abwasserund frachtarme Arbeitsweise meist die bessere Lösung dar. /3, 5, 9, 10/



Heft 95 der Schriftenreihe der GDMB



Bild 3: Prozessstufen einer Galvanik mit Stoffkreislaufschließung /9/

Infolgedessen fallen in Galvaniken - wie auch in anderen metallurgischen Betrieben (Tabelle 5) - trotz zahlreicher Vorsorgemaßnahmen stets Abwässer oder Lösungen an, die nicht vermeidbar und nicht rezirkulierbar sind. Diese müssen vor Einleitung in die Umwelt durch sogenannte "end-ofpipe"-Techniken gereinigt werden. Hauptziele hierbei sind die Trennung von Stoffgemischen, die Umwandlung toxischer Substanzen sowie die Immobilisierung von Schadstoffen.

Tabelle 5: Übersicht über gebräuchliche Verfahren(sprinzipien) zur Abwasserminimierung und –behandlung bei der Produktion von Metallen nach BAT /2/

Abwasser- herkunft	metallurgischer Prozess(-schritt)	Abwasserminimierung	Abwasserbehandlung
Prozess- wasser	TonerdeproduktionPb-BatteriezerlegungBeizen von Metallen	- größtmögliche Rezirkulation	Neutralisation, Fällung und Absetzen,Elektrolyse
Elektrolyse	- Produktion von Cu, Ni, Zn	Reuse in einem geschlossenen System,Gewinnungselektrolyse im Teilstrom	- Neutralisation und Fäl- lung
I DO ENDIMOTRIAN FOR		Absetzen,Fällung falls erforderlich	
Hydrometal- lurgie	- Produktion von Zn, Cd	Reuse in einem ge- schlossenen SystemAbschlämmung/Ein- dampfung	- Absetzen, - Fällung falls erforderlich
Abgas- reinigung	 Nasswäscher Nass-EGR und Wä- scher der H₂SO₄- Erzeugung 	Abschlämmung/Ein- dampfung,falls möglich Reuse der Waschsäure	- Absetzen, - Fällung falls erforderlich
Kühlwasser (direkte Kühlung)	Cu-, Al-StranggussProduktion von Ferroleg., Cr	Absetzen,Einsatz geschlossenerKühlsysteme	Absetzen,Fällung falls erforderlich
Kühlwasser (indirekte Kühlung)	Kühlung metall. ÖfenElektrolytkühlung bei der Zn-Elektrolyse	Einsatz abgedichteter Kühlsysteme,Prozessüberwachung zum Auffinden von Leckagen	- Absetzen
Oberflächen- wasser	- alle	- sichere Lagerung der Einsatzmaterialien	Absetzen,Fällung falls erforderlich,Filtration



4.3 Verfahren

Die eingesetzten Techniken zur Umweltvor- und -nachsorge sind vergleichbar; oft macht nur deren Stellung innerhalb der Gesamtprozesskette den entscheidenden Unterschied aus. Hierbei kann ein Reinigungsverfahren bzw. eine Kombination verschiedener Reinigungsverfahren nur nach Berücksichtigung des zugrundeliegenden Prozesses und der zugehörigen spezifischen Randbedingungen erfolgen. Die wichtigsten Entscheidungsgrundlagen lassen sich wie folgt zusammenfassen /2/, /6/:

- > Prozess, in dem das Abwasser erzeugt wird,
- > Gesamtmenge des Abwassers, Umweltschadstoffe und ihre Konzentration,
- ➤ Reinheitsanforderungen und Verfügbarkeit von Wasserressourcen,
- > örtliche Gegebenheiten, wie Integration bzw. Neuerrichtung einer Anlage,
- > Investitions- und Betriebskosten sowie Erlöse aus einer Wiederverwertung.

Die 20 häufigsten Verfahren, die im Gesamtbereich der Abwasserreinigung zur Anwendung kommen, sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Prinzipielle Eignung verschiedener Behandlungsverfahren für wässrige Abfälle /15/

		Inhalte der wässrigen Flüssigkeiten: org				
		gel. Schwer- metalle	i i	7	organ.	sche Flüs- sigkeit mit Wasser
1	Sedimentation/Absetzen	+	+	+	+	+
2	Flockung	+	+	+	+	+
3	Flotation	+	+	+	+	+
4	Filtration	+	+	+	+	+
5	Fällung	+++	-	+++	-	-
6	Umkehrosmose	+++	+++	++	++	++
7	Elektrolyse	+++	++	+	-	-
8	Elektrodialyse	+++	+++	+	-	-
9	Ionenaustausch	++	+++	+	-	-
10	Ultrafiltration	++	•	++	+++	+++
11	Chemische Oxidation	++	++	+++	+++	-
12	Nassoxidation	++	++	+++	+++	-
13	Abwasserverbrennung	++	++	+++	+++	+++
14	Verdampfen (Destillation)	+	+++	+++	++	++
15	Sprühtrocknung	+	+++	+++	++	++
16	Flüssigmembrantechnik		++	++	+++	++
17	Transmembrane-Destillation	-	++	++	++	++
18	Adsorption			++	+++	+++
19	Strippen		-	++	++	++
20	Biologische Behandlung	-	-	++	+++	+++

Verfahren: +++ geeignet, ++ möglich, + nur in Kombination mit anderen möglich, - ungeeignet



Für den Bereich der Metallindustrie besonders geeignete Verfahren zur Kreislaufintensivierung zeigt Bild 4. Hierin wird nach **mechanischen, physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Verfahrensprinzipien** unterteilt. Zusätzlich sind in den waagerechten Verbindungslinien Begriffe angegeben, die ein Verfahren mit dem jeweils benachbarten gemeinsam hat; die senkrechten Verbindungslinien enthalten entsprechend Hinweise auf Parameteränderungen.

Allen Verfahren zur Kreislaufintensivierung gemein ist eine **Trennung der flüssigen Stoffströme**:

- konzentrierte Lösungen → regenerierte konzentrierte Lösungen u. Abfälle od. Nebenprodukte,
- verdünnte Lösungen → konzentrierte (Prozess-)lösungen u. gereinigtes Abwasser,
- verdünnte Lösungen → gereinigtes Abwasser u. Abfälle od. Nebenprodukte.

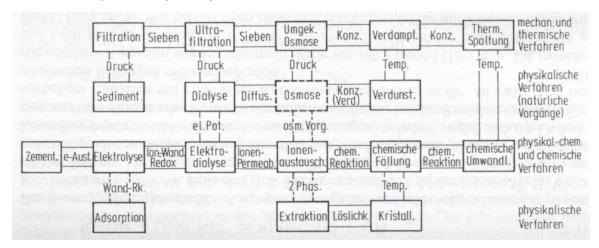


Bild 4: Ausgewählte Behandlungsverfahren zur Stoffkreislaufintensivierung metallhaltiger Abwässer und ihre Verknüpfungen /3/

Die Zusammenhänge zwischen Teilchengröße, den Eigenschaften der Wasserinhaltsstoffe und einigen darauf beruhenden Trennverfahren sind in Bild 5 dargestellt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Stofftrennung allein nur ein Teilschritt der Abwasserbehandlung ist. Für die endgültige Problemlösung muss auch der Verbleib der (aufkonzentrierten) Einzelphasen geklärt werden.

Trotz ihrer heutigen und sicher auch zukünftigen Bedeutung biologischer Abwasserbehandlungsverfahren, ist deren Verbreitung und Effektivität größtenteils eingeschränkt. Insbesondere innerhalb der Metallindustrie zählen nach wie vor physikalisch/chemische Verfahren zu den gängigsten Reinigungstechniken, wie anhand der Tabellen 5 und 7 gezeigt werden kann.



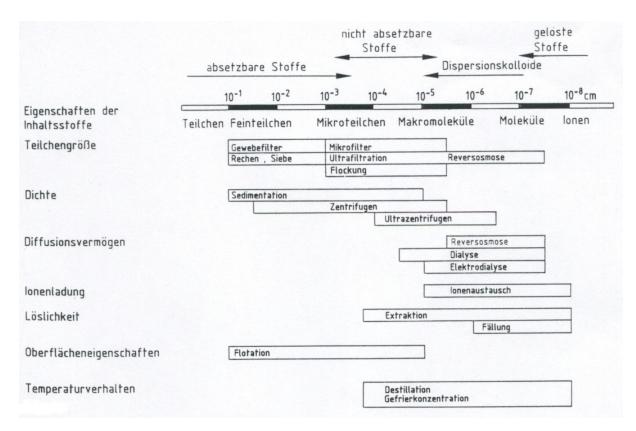


Bild 5: Zusammenhänge zwischen Teilchengröße und ausgewählten Trennverfahren /11/

Tabelle 7: Beispiele zur Abwasserreinigung bei der Metallabscheidung (in Anlehnung an /7/)

Verfahren	Stofftrennung/Aufkonzentrierung	zurückgewonnenes Produkt		
Fällung	→Abwässer und gelöste Metallinhalte	→ metallhaltiger Schlamm		
Ultrafiltration	 → Prozesslösungen und makromolekulare Stoffe	→gereinigte wässrige Lösung → gereinigtes Abwasser		
Umkehrosmose	 → Abwässer und Prozesslösungsbestandteile elektrolytbelastetes Spülwasser (Cu-, Ni-, Zn-Bäder) → Abwässer und gelöste Salzfrachten Abwasserentsalzung 	→aufkonzentrierte wässrige Lösung →gereinigtes Abwasser		
Ionenaustausch	Abwasser mit gelösten Metallkomplexen, Bunt- u. → gereinigtes Abwass Edelmetallen oder gelösten Salzen			
→ Prozesslösungen bzw. Abwässer und gelöste		→ metallischer Feststoff		
Elektrodialyse	→ (niedrig-)konzentrierte Prozesslösungen bzw. Abwässer und ionogen gelöste Stoffe Abwasser mit ionogen gelösten Inhaltsstoffen	→aufkonzentrierte wässrige Lösung		
Verdampfer, Verdunster	→ wässrige Lösungen u. verschiedene Bestandteile elektrolytbelastetes Spülwasser (Cr-, Ni-Bäder)	→aufkonzentrierte wässrige Lösung		



Die wichtigsten Verfahrensprinzipien sollen an dieser Stelle anhand von Kurzbeschreibungen, Benennung evtl. auftretender Probleme sowie Kennzeichnung von Vor- und Nachteilen im Einsatzbereich der Abwasserreinigung in der Metallindustrie vorgestellt werden.

4.3.1 Fällung

Das Prinzip der Metallfällung besteht darin, dem Abwasser gezielt Anionen (Fällungsmittel) zuzugeben, die unter Einstellung bestimmter Randbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Druck, etc.) mit den gelösten Kationen (Me^{z+}) Verbindungen mit niedrigeren Löslichkeitsprodukten eingehen.

Nach Überschreiten des jeweiligen Löslichkeitsprodukts werden in der Abwasserreinigung meist Metallhydroxide oder basische Salze, teils Metallkarbonate, seltener –sulfide oder –organosulfide ausgefällt (Metallniederschlag). Bei der **Kollektorfällung** wird durch Zugabe von Fe- oder Al-Salzen die vergrößerte Oberfläche der gebildeten Hydroxide und deren erhöhte Adsorptionsfähigkeit zur Ergebnisverbesserung ausgenutzt. Die in der Vergangenheit ausschließlich zur Fällung von Metallkomplexverbindungen eingesetzte **Sulfidfällung** wird heute als generell einsetzbare Technik diskutiert, um die verschärften Abwassergrenzwerte sicher einhalten zu können (extrem niedrige Restmetallkonzentrationen). Aufgrund des höheren Fällungsmittelpreises, wird sie in kritischen Fällen der **Hydroxidfällung** (oder **Carbonatfällung**) als zweite Stufe nachgeschaltet; wegen der Giftigkeit der Fällungsmittel (Na₂S, H₂S) muss deren Überschuss mit Eisensulfat nachgefällt werden. Noch deutlich geringere Schwermetallkonzentrationen - insbesondere für komplexgebundene Metalle - lassen sich durch die **Organosulfidfällung** erreichen. /15/

Vor dem Hintergrund einer maximalen Metallentfernung ist die Fällung mehrstufig bei unterschiedlichen pH-Werten und mit verschiedenen Fällungsmitteln durchzuführen. Hierbei sind zu beachten:

- die Wertigkeitsstufe der Metallionen (Cr⁶⁺-Ionen sind deutlich besser löslich als Cr³⁺-Ionen),
- die Behandlungstemperatur (zunehmende Metalllöslichkeit mit der Temperatur),
- die Erhöhung der Restlöslichkeit durch Neutralsalzfrachten (Pb, Fe, Cu, Zn, Cd, Tl, Ag, Hg),
- die Bildung leichtlöslicher Metallkomplexe (in Lösungen mit NH₃, Cl, F oder CN) sowie
- mögliche Kolloidbildungen der Fällprodukte (Pb, Sn). /2, 21, 22/

Der Fällung werden üblicherweise die Prozessschritte Flockung (Bildung eines sedimentierbaren Niederschlags durch Zugabe von Eisen(III)chlorid od. Kalkmilch u. Polyelektrolyten), Sedimentation und Filtration (Fest/Flüssig-Trennung) nachgeschaltet, um so einen verwertbaren Metallschlamm bzw. einen deponierbaren Feststoff zu erzeugen.

 $Me(OH)_2 + Na_2SO_4$

 $Me(OH)_2 + CaCl_2$

MeCO₃ + Na₂SO₄

(Fe, Me)(OH)₅

MeS + Na₂SO₄

u./od. Fremdsalzen im Zulauf

→

→



Hydroxidfällung: MeSO₄ + 2 NaOH

 $MeCl_2 + Ca(OH)_2$

Karbonatfällung: $MeSO_4 + Na_2CO_3$ Kollektorfällung: $Fe^{3+} + Me^{2+} + 5 OH^{-}$ Sulfidfällung: $MeSO_4 + Na_2S$

Organosulfide: Thioharnstoff, TriMercaptoTriazin, CelluloseXanthogenat, etc.

+ einfache und preiswerte Technik mit einer langen erfolgreichen Anwendungsgeschichte

- + hohe Bandbreite einsetzbarer Metallkonzentrationen
- + adsorptive Mitfällung (Kollektorfällung) ausnutzbar
- + hohe Effektivität insbesondere bei Nachbehandlung mit Spezialfällungsmitteln
- + Spezialreagenzien kommerziell erhältlich

- Schwierigkeiten bei geringen Metallkonzentrationen, Komplexbildnern, hohen Säuregehalten
- Alterungserscheinungen bei Hydroxidfällung (Wiederauflösung von Zn)
- mangelnde Selektivität u./od. Einsatz von Spezialreagenzien kann zu Entsorgungsproblemen der Fällschlämme führen
- Abwasseraufsalzung

Bild 6: Kennzeichen der Fällung /12, 15/

4.3.2 Sedimentation und Flotation

Sedimentation ist ein Fest/Flüssig-Trennverfahren, das unter Ausnutzung der Schwerkraft auf der größeren Dichte eines Feststoffs (z.B. unlösliche Metallverbindungen, suspendierte Partikel) gegenüber der flüssigen Phase beruht. Hierdurch setzt sich der Feststoff in einer ruhenden Lösung mehr oder weniger schnell auf den Boden eines Gefäßes ab. Die wichtigsten Parameter, welche die Sinkgeschwindigkeit beeinflussen, sind die Dichtedifferenz und die Partikelgröße. Darüber hinaus können Partikelform und –wechselwirkung sowie die Viskosität der Lösung eine Rolle spielen.

Sedimentationsvorgänge können in einer Vielzahl verschiedener Absetzgefäße (Absetzbecken, Eindicker, etc.) meist rechteckiger, quadratischer oder runder Bauweise mit bodennahem Schlammabzug erfolgen. Die Sinkgeschwindigkeiten liegen bei 0,15 m/h (Aluminiumhydroxid) bis 130 m/h (Sand). Die Entwässerung der Schlämme mit 1 - 25 % Trockensubstanz erfolgt durch Filtration /3/.

Die **Flotation** stellt eine wichtige Verfahrensalternative zur Sedimentation dar. Flotationstechniken werden in der Abwasserreinigung zur Feststoffabtrennung oder zur Emulsionstrennung nach erfolgter Flockung eingesetzt. Durch Anlagern von feinsten Gasblasen wird hierbei der Auftrieb der dispersen Phase so weit erhöht, dass sie aufschwimmt und an der Oberfläche des Flotierbeckens einen stabilen Schaum bildet. Dieser wird als Schlamm mit einem Oberflächenräumer (Skimmer) ausgetragen.

Bei der weit verbreiteten Entspannungsflotation wird in einem Teilstrom des Abwassers unter erhöhtem Druck Luft gelöst. Diese wird bei der anschließenden Rückvermischung bei gleichzeitiger Entspannung in Form feiner Bläschen wieder frei. Flotationsanlagen kommen mit ca. 30 bis 50 % der Klärfläche einer Sedimentationsanlage aus , da die Aufstiegsgeschwindigkeit der gasblasenbeladenen Partikel meist viel größer ist, als die natürliche Sedimentationsgeschwindigkeit der unbeladenen Teilchen. Die Verweilzeit des Abwassers im Flotierbecken ist dementsprechend kurz./4/



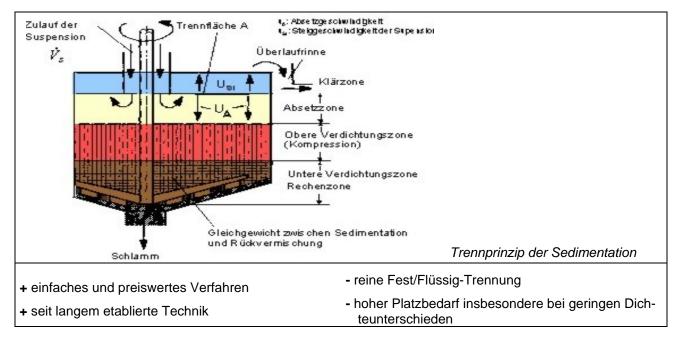


Bild 7: Kennzeichen der Sedimentation /12, 13/

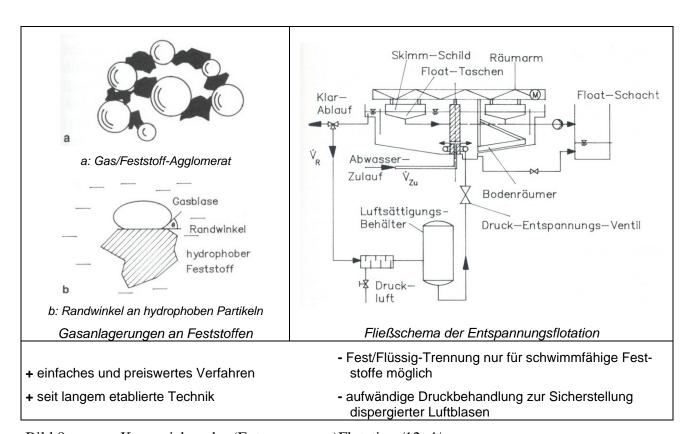


Bild 8: Kennzeichen der (Entspannungs-)Flotation /12, 4/



4.3.3 Filtration, Ultrafiltration und Umkehrosmose

Der Begriff **Filtration** beschreibt den Vorgang des Abscheidens von Feststoffpartikeln oder Tropfen aus Suspensionen mit Hilfe eines porösen Filtermittels durch Erzeugung eines Druckgefälles. Je nach Partikel- und Suspensionseigenschaften kommen in der Praxis zahlreiche Verfahrensvarianten zum Einsatz (Bild 9).

Bezüglich der Arbeitsweise ist zwischen Trennfiltration (Feststoffgewinnung) und Klärfiltration (Gewinnung eines feststofffreien Filtrats) zu unterscheiden. Nach den vorherrschenden Wirkprinzipien wird in Oberflächenfiltration (Siebe, Tücher, Porenmembrane mit kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Feststoffabtrennung) und Tiefenfiltration (Schüttungen, Faserbetten) unterteilt. Im Bereich der Abwasserreinigung befindet sich die Filtrationseinrichtung üblicherweise zwischen Sedimentation und Endkontrolle.

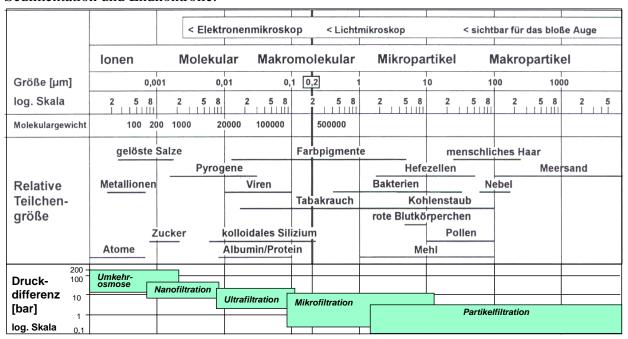


Bild 9: Zuordnung der druckgetriebenen Filtrationsverfahren /4/ und Ergänzungen

Bei der **Partikelfiltration** werden zur Schlammentwässerung (Hydroxidschlämme) meist Kammerfilterpressen eingesetzt. Schwer filtrierbare Feststoffe, die zu Verblockungen des Filtermediums führen, werden auch mit Hilfe von Bandfiltern entwässert.



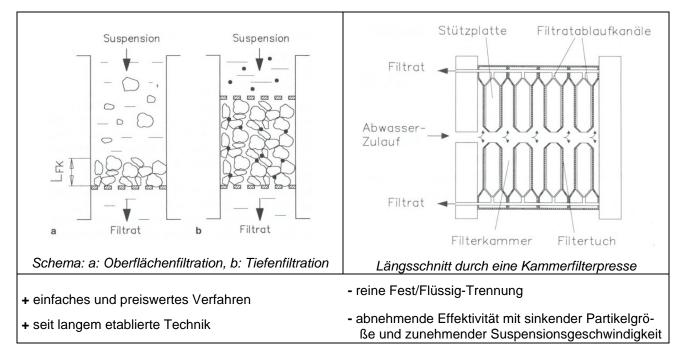


Bild 10: Kennzeichen der (Partikel-)Filtration /12, 13/

Dem Einsatz von Membranen zur Kreislaufführung und Stoffrückgewinnung aus industriellen Abwässern kommt immer größere Bedeutung zu. Prinzipiell lassen sich hierdurch Emulsionen, Suspensionen und auch Lösungen reinigen. Die Trennung der Stoffgemische erfolgt in Permeat und Konzentrat. Meistangewandte Verfahren sind die **Ultrafiltration** und die **Umkehrosmose**.

Strukturell bestehen die verwendeten porösen oder nichtporösen (dichten) Membranen aus einer dünnen Trennschicht $(0,1-1~\mu\text{m})$, die mit einer chemisch homogenen Stützschicht $(100-200~\mu\text{m})$ stabilisiert wird. Hierzu werden Materialien wie Zelluloseacetat, Polyamid, Polyacrylnitrit und Polypropylen verwendet. Die Schichten können aus demselben Material (asymmetrische Membran) oder aus verschiedenen Materialien (Composite-Membran) bestehen. Die z.B. als Rohr, Kapillare, Hohlfaser oder Folien ausgeformten Membranen werden zu geeigneten Modulen zusammengefasst.

- Verblockungs- und Leckageprobleme



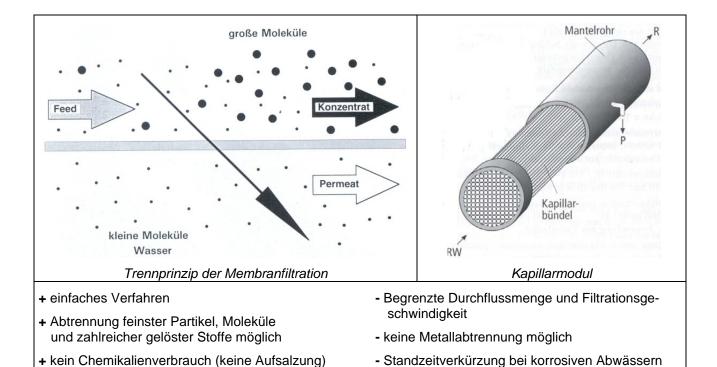
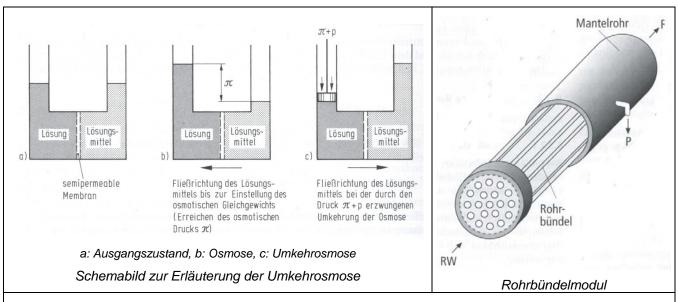


Bild 11: Kennzeichen der Ultrafiltration /12, 14, 15/

+ theoretisch keine Partikelemission

Bei der auf der molekularen Stoffbeweglichkeit basierenden **Umkehrosmose** fließt unter Anlegung eines äußeren Drucks, der den herrschenden osmotischen Druck übersteigt, das Lösungsmittel aus der konzentrierten Lösung auf die reine Lösungsmittelseite der Membran. Als akzeptiertes Erklärungsmodell gilt das sog. Lösungs-Diffusions-Modell, das die Membranrückhaltung gelöster Stoffe als Funktion seiner Verteilung zwischen Lösung und Membranphase beschreibt. Für die meisten Anwendungen der Umkehrosmose ist eine Vorbehandlung des Abwassers durch z.B. Säuredosierung, Stabilisierung, Ionenaustausch oder chemische Fällung verfahrenstechnisch unerlässlich.





- technisches Equipment zum kontinuierlichen oder chargenweisen Betrieb kommerziell erhältlich
- aufgrund einer hohen Bandbreite einsetzbarer Metallkonzentrationen zum Metallrecycling geeignet
- + Abtrennung von Organik möglich
- nur geringe Beeinflussung der Wirksamkeit durch nichtkorrosive Lösungsbestandteile
- + kein Chemikalienverbrauch (keine Aufsalzung)
- + theoretisch keine Emission

- hohe Investitions- und Betriebskosten (Spezialtechnik, hoher Wartungsaufwand, hohe Drücke)
- verfahrenstechnisch enges Arbeitsgebiet (Durchflussminimum ca. 200 l/min, begrenzte Durchflussmenge und Filtrationsgeschwindigkeit)
- keine Trennung der Metalle möglich
- erhebliche Standzeitverkürzung bei korrosiven Abwässern
- Verblockungs- und Leckageprobleme

Bild 12: Kennzeichen der Umkehrosmose /12, 3, 15/

4.3.4 Ionenaustausch

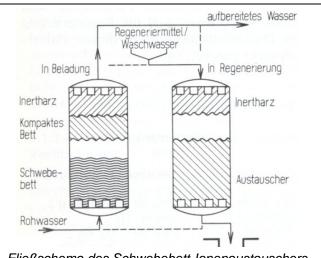
Ionenaustauscher sind in Wasser nichtlösliche aber quellbare Kunstharze mit substituierten ionenaktiven Gruppen. Hierdurch können bestimmte Ionen aus einer wässrigen Phase in die wasserhaltige Austauschphase diffundieren und gegen gleichgeladene Ionen äquivalenter Menge ausgetauscht werden. Die Richtung des Vorgangs lässt sich durch Art und Konzentration der beteiligten Ionen steuern. Im Gegensatz zu den beschriebenen Membranverfahren sind für die Beladungs- und Regenerationsvorgänge Gleichgewichtsverhältnisse maßgebend. Es handelt sich i.a. um einen reversiblen Austausch. Die Regeneration erfolgt üblicherweise mit HCl (Kationen) bzw. NaOH (Anionen).

Der Einsatz der Austauscherharze erfolgt überwiegend in Kolonnen (D < 4 m), in die das körnige Material (D < 1,5 mm) im Fest-, Schwebe- oder Wirbelbett eingesetzt wird (Füllmenge < $25*10^3$ l). Dies bedingt eine zwingende Vorbehandlung zur Entfernung von Partikeln sowie meist auch von Ölen und Fetten. Bei der Reinigung metallhaltiger Abwässer ist dem Kationenaustauscher mindestens ein Anionenaustauscher nachzuschalten.



z R-H + Me ^{z+}	\Leftrightarrow	R_z -Me + z H ⁺
R-H + NaCl	\Leftrightarrow	R-Na + HCl
2 R-H + CuSO₄	\Leftrightarrow	R_2 -Cu + H_2 SO ₄
$3 R-H + Fe(NO_3)_3$	\Leftrightarrow	R_3 -Fe + 3 HNO ₃
Anionenaustausch	<u>:</u>	
y R-OH + X ^{y-}	\Leftrightarrow	R _y -X + y OH ⁻
R-OH + HCI	\Leftrightarrow	R - CI + H_2O
2 R-OH + H₂SO₄	\Leftrightarrow	R_2 -SO ₄ + 2 H_2 O
3 R-OH + 3 HNO ₃	\Leftrightarrow	$3 R-NO_3 + 3 H_2O$

- + großtechnische Erfahrungen (Re-, Se-Wiedergewinnung; Abgaswaschwässer aus MVA; RMA-Säulen in Galvaniken; Selektivionenaustauscher: Nuklearabwässer)
- technische Produkte zu akzeptablen Preisen kommerziell erhältlich
- + geeignet für intermittierende oder kontinuierliche Abwasserströme auch bei hohen Volumina
- + mit anderen Techniken als Teil einer integrierten Abwasserbehandlung kombinierbar
- + hohe Selektivität bei Schwermetallen möglich
- + äußerst hoher Reinigungseffekt (ppb-level, bei Selektivionenaustauschern: ppt-level)



- Fließschema des Schwebebett-Ionenaustauschers
- sehr große Säulendimensionierung bei hohen Abwasserströmen erforderlich
- Zeitstandfestigkeit der Matrix (schnelle Verblockung und Zerstörung durch Feststoffe und best. Organik)
- verfahrenstechnisch kaum realisierbar für hohe Metallgehalte (c_{Me} < 3g/l) und für Lösungen auf Basis starkdissoziierender Säuren
- Empfindlichkeit gegenüber pH-Wert-Schwankungen
- meist mangelnde Selektivität (Ausnahme: Hg)
- begrenzt regenerierbar insbes. bei Schwermetallen (nach Abgaswäsche als Sondermüll zu entsorgen)
- bis heute keine industrielle Verwendung der Selektivionenausauscher (äußerst zeitintensives Arbeiten bei Beladung und Regeneration)

Bild 13: Kennzeichen von Ionenaustauschverfahren /12, 3, 19/

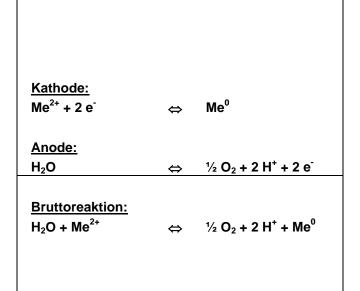
4.3.5 Elektrolyse und Elektrodialyse

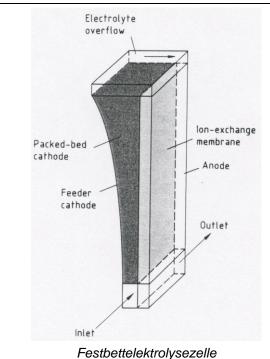
Mit **Elektrolyse** wird die Abscheidung von Ionen und geladenen Teilchen aus einem Elektrolyten an Elektroden durch Anlegen eines elektrischen Feldes bezeichnet. Hierbei nimmt die Raum-Zeit-Ausbeute mit zunehmender Lösungsverdünnung deutlich ab, wodurch der Energiebedarf rapide ansteigt.

Steht die Nutzung der Kathodenreaktion im Vordergrund, so stellt die Metallrückgewinnung von Kupfer, Edelmetallen (und Buntmetallen) aus konzentrierteren Prozesswasserströmen das Haupteinsatzgebiet dieser Technik dar. Niedrigkonzentrierte Abwässer müssen entweder vor Einschleusung in konventionelle Plattenelektrodenzellen aufkonzentriert werden (z.B. durch Verdunsten, Verdampfen, Ionenaustausch) oder in Spezialzellen (z.B. mit Partikelfüllung, mit gerollten Elektrodenflächen, mit bewegten Elektroden, im dreidimensionalen Festbett) behandelt werden. Bei Nut-



zung der Anodenreaktion lassen sich Prozesslösungen durch Rückoxidation von Metallen, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen löslich sind, regenerieren (z.B.Umwandlung von Cr(III) in Cr(VI)).





- weitverbreitete und etablierte Technik zum kontinuierlichen oder chargenweisen Betrieb
- + geeignet zur (Rück-)Gewinnung von Metallen
- + direkte, einstufige Metallrückgewinnung bei Einsatz konzentrierter Prozesslösungen ($c_{Me} \ge 2 \text{ g/l}$)
- gleichzeitige Abtrennung organischer Schadstoffe möglich
- + kein Chemikalienverbrauch (keine Aufsalzung)
- hohe Betriebskosten (Energieverbrauch, Überwachungsaufwand)
- wegen relativ geringer Selektivität begrenzter Reinheitsgrad der Kathoden
- begrenzter Reinigungseffekt (ppm-level)
- störanfällig gegenüber variablen Eingangskonzentrationen insbesondere in niedrigkonzentrierten, voluminösen Abwasserströmen

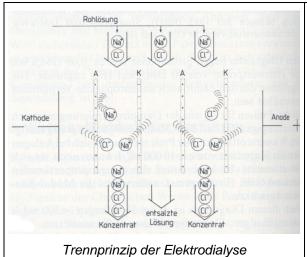
Bild 14: Kennzeichen der Elektrolyse /12, 13/

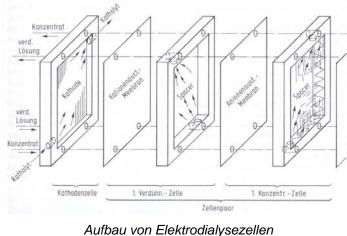
Bei der **Elektrodialyse** wird mit Hilfe von Ionenaustauschermembranen eine wässrige Lösung stofflich in ionische Bestandteile und nicht geladene Komponenten getrennt und so aufkonzentriert. Die dominierende Triebkraft dieses Vorgangs stellt die Potenzialdifferenz in einem elektrischen Feld dar. Im Gegensatz zur Umkehrosmose passieren hierdurch vorzugsweise Ionen die Membran und nicht das Lösungsmittel selbst.

Die eingesetzten Elektrodialyseanlagen bestehen aus einer Vielzahl von Zellenpaaren, die alternierend von Anionen- und Kationenaustauschermembranen begrenzt und jeweils zwischen einer Anode und einer Kathode angeordnet sind. Den Abschluss auf jeder Seite bilden die Zellen mit den



Elektroden, die zur Vermeidung von Verkrustungen mit einer Spülflüssigkeit durchströmt werden. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes werden so in jeder zweiten Zelle An- und Kationen angereichert (Konzentrat), während in den jeweils übrigen Zellen ein Diluat erhalten wird. In einem sog. Zellpaket werden ca. 200 – 300 Zellenpaare von 0,5 – 1 mm Dicke zusammengefasst. Die Verschaltung erfolgt je nach Aufgabenstellung parallel (hoher Durchsatz) oder in Reihe (hohe Effektivität). Für eine erfolgreiche Behandlung müssen die Abwässer meist vorbehandelt werden (Entfernung von Schwebstoffen, Organik, Fe, Mn, Cl); eine Chemikalienzugabe kann zur Verringerung schädlicher Sulfat- und Carbonatgehalte erforderlich werden.





+ bereits gebräuchliche Technik in Entsalzungsanlagen und galvanischen Betrieben

- + geeignet zur (Rück-)Gewinnung von Metallen
- + hohe Selektivität möglich
- + sehr hoher Reinigungseffekt (sub-ppm-level)
- hohe Investitions- und Betriebskosten (Spezialtechnik, hoher Überwachungs- und Wartungsaufwand)
- verfahrenstechnische Schwierigkeiten wie beim lonenaustausch
- störanfällig gegenüber variablen Eingangskonzentrationen insbesondere in niedrigkonzentrierten, voluminösen Abwasserströmen

Bild 15: Kennzeichen der Elektrodialyse /12, 16, 3/

4.3.6 Aktivkohleadsorption

Mit **Aktivkohleadsorption** wird die Anlagerung eines gelösten Stoffes (Adsorptiv) an die innere Oberfläche von Aktivkohlepartikeln (Adsorbens) bezeichnet. Da hierbei die auf elektrostatische Anziehungs- und van-der-Waals-Kräfte basierenden Haltekräfte gering sind, ist der Prozess umkehrbar.

Durch gezielte Steuerung des Herstellungsprozesses wird das organische Ausgangsmaterial zunächst verkohlt und anschließend "aktiviert" (Freilegung der mit Teer gefüllten Hohlräume). Die in der Abwasserreinigung eingesetzten Aktivkohlen weisen innere Oberflächen von 600 - 1 200 m²/g



und Mikroporen von $4-15*10^{-4}$ µm auf. Sie werden meist granulatförmig (d = 1-4 mm) in Filterbettschüttungen eingesetzt, teils auch pulverförmig (d = 50-70 µm) direkt in den Abwasserstrom dosiert. Durch thermische, chemische oder biologische Regeneration kann die adsorptive Oberflächenkapazität der granulierten Aktivkohle wiederhergestellt werden. Üblicherweise werden durch diese Technik organische Stoffe am Ende des Reinigungsprozesses aus Abwässern abgetrennt. Es sind jedoch auch Anwendungen zur Entfernung von Quecksilber und Edelmetallen aus speziellen vorgereinigten Prozesswässern bekannt geworden.

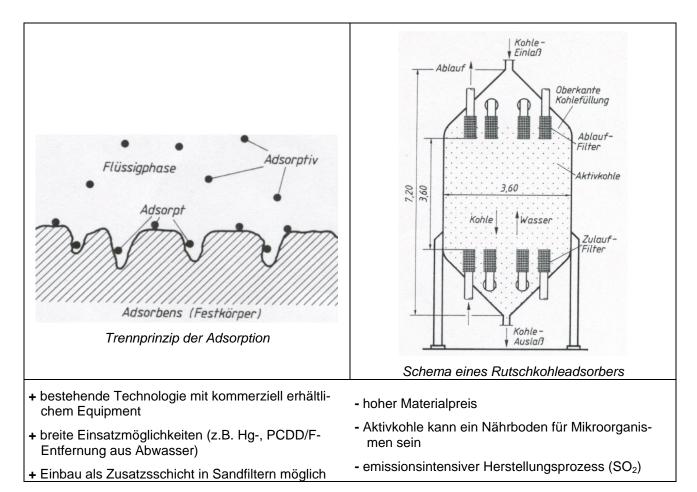


Bild 16: Kennzeichen der Aktivkohleadsorption /12, 20/

5 Betriebsweise von Abwasserreinigungsanlagen

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten Abwasserreinigungsanlagen zu betreiben: die kontinuierliche Durchlaufbehandlung und die diskontinuierliche Chargenbehandlung. Entscheidungskriterien sind hierbei die zu behandelnde Abwassermenge und die -zusammensetzung.



Durchlaufbehandlungsanlagen kommen dann zum Einsatz, wenn verdünnte nichttoxische Lösungen in größeren kontinuierlich anfallenden Mengen chemisch zu behandeln sind. Unter Berücksichtigung der für die chemischen Reaktionen erforderlichen Verweilzeiten lassen sich relativ kleine (Rühr-)Reaktoren einsetzen, in denen das Nutzvolumen 1,5 – 2 mal pro Minute umgewälzt wird. Abwasserströme mit toxischen Inhaltsstoffen sind (zunächst) vom Hauptstrom der Durchlaufbehandlungsanlage getrennt zu halten; sie bedingen eine vorgeschaltete (diskontinuierliche) Sonderbehandlung (z.B. Ölabscheidung, Cyanid-, Chromat-, Nitritentgiftung, Cd-Entfernung). In den Lösungen vorhandene bzw. durch die chemische Behandlung entstandene nichtwässrige Phasen können ebenfalls im Durchlauf abgetrennt werden. /3/

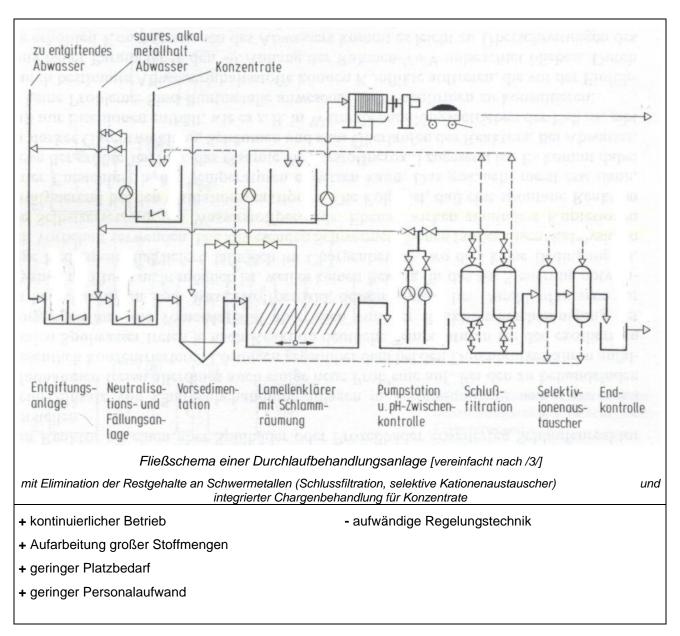


Bild 17: Kennzeichen einer Durchlaufbehandlungsanlage /3, 22/



Bei kleinen Abwassermengen empfiehlt sich der diskontinuierliche Betrieb in **Chargen-behandlungsanlagen**, die kaum nachteiliges Verweilzeitverhalten zeigen. Da bei dieser Arbeitsweise der Abwasserstrom während der Behandlungszeit quasi zwischengespeichert wird, sind wesentlich größere (Rühr-)Reaktoren erforderlich als beim Durchlaufverfahren. Die Anlagenleistungen sind aus verfahrenstechnischen Gründen auf ca. 60 m³/d begrenzt. Generell kann die auch hier erforderliche Trennung toxischer Abwasserströme einfacher gehalten werden, da es möglich ist, oft zwei oder mehr Behandlungsstufen nacheinander im gleichen Reaktor durchzuführen. Das zur Behandlung in Chargenanlagen anfallende Abwasser ist in der Regel wesentlich konzentrierter als das der Durchlaufanlagen, wodurch sich günstigere kinetische Reaktionsbedingungen ergeben. /3/

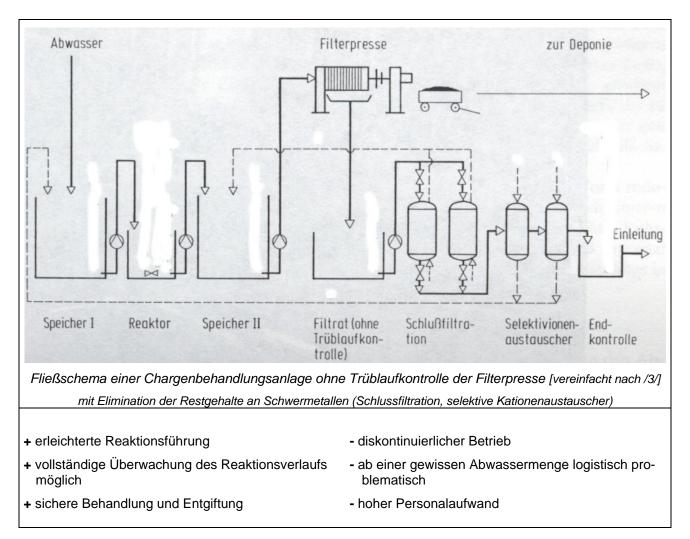


Bild 18: Kennzeichen einer Chargenbehandlungsanlage /3, 22/



5 Schlussbemerkungen

Alle Maßnahmen, die zu einer Verringerung des Abwasseranfalls führen, haben bei der Abwasserbehandlung auch eine Verringerung der Metallfracht zur Folge. Jedoch führen zahlreiche (insbesondere chemische) schadstoffreduzierende Maßnahmen nicht zwangsweise auch zu einer Verringerung der Neutralsalzfracht, dagegen sicher aber zu einer Erhöhung der Neutralsalzkonzentration. Aufgrund hierdurch veränderter Löslichkeitsgleichgewichte können sich daher je nach Gestaltung einer Abwasserbehandlungsanlage (d.h. Kombination der eingesetzten Verfahrensprinzipien und Ausmaß einer Kreislaufintensivierung) insbesondere hinsichtlich der Metallrestgehalte neue umweltrelevante Probleme ergeben.

Auch für die Betriebsweise von Abwasseranlagen (Durchlauf oder Charge) lassen sich keine allgemeingültigen Entscheidungshilfen aufstellen. Die Anlagenauslegung kann nur individuell nach vorliegenden Daten und Randbedingungen erfolgen.

6 Schrifttum

- /1/ n.n.: Schadstoffeinträge in die deutschen Gewässer, Umwelt (2001) 7-8; S. 525-527
- /2/ European Commission: BAT in the Non Ferrous Industries, May 2000
- /3/ Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien 1991
- /4/ Brauer, H. (Hrsg.): *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik Band 4*, Springer- Verlag Berlin Heidelberg 1996
- /5/ Möbius, A: *Industrielle Galvanotechnik*, Vorlesungsmanuskript der RWTH Aachen (2000)
- /6/ Ludwig, H.: Behandlung und Entsorgung von Gasreinigungsabwässern aus Müllverbrennungsanlagen, Technische Mitteilungen 78 (1985) 5; S. 259 268
- /7/ Marquardt, K.: *Abwasseraufbereitung in der metallverarbeitenden Industrie*, Metalloberfläche 43 (1989) 4; S. 151 157
- /8/ Kammel, R.; Lieber, H.-W.: Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil I-VI in Galvanotechnik 68 (1977) S. 57ff., S. 123ff., S. 413ff., S. 710ff., S. 789ff; Teil VII IX in Galvanotechnik 69 (1978) S. 317ff., S. 624ff., S. 687 ff.
- /9/ Hauser, S.; Neumann, K.-H.: *Stoffkreislaufschließung*, Metalloberfläche 51 (1997) 3; S. 161 166
- /10/ Fischwasser, K.; Blittersdorf R.; Schwarz, R.: *Stoffverlustminimierte Prozesstechnik*, Metalloberfläche 51 (1997) 5; S. 338 342



- /11/ Weisbrodt, W.; Wollnik, M.; Malle, K.-G.: *Abwasserbehandlung*, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl. (1974) Bd. 6; S. 417 464
- /12/ Clark, J.H.: Chemistry of Waste Minimization, Blackie Academic & Professional, Oxford (1995)
- /13/ Friedrich, B.: *Metallurgische Prozesstechnik*, Vorlesungsmanuskript der RWTH Aachen (2001)
- /14/ Bidinger, S.C.; Hövelmann A.: *Membranen filtern wirtschaftlicher Teil 1*, Metalloberfläche 47 (1993) 5; S. 217 221
- /15/ Thome´-Kozmiensky, K.J.: *Kreislaufwirtschaft*, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin (1994)
- /16/ Strathmann, H. Chmiel, H.: Die Elektrodialyse ein Membranverfahren mit vielen Anwendungsmöglichkeiten, Chemie-Ingenieur-Technik 56 (1984) 3; S. 214 220
- /17/ Wahl, K.L.: Abwasserbehandlung und Recycling mit dem RMA-Modulsystem in der Galvanotechnik, Metall 38 (1984) 5; S. 425 – 429
- /18/ Ludwig, H.: Behandlung und Entsorgung von Gasreinigungsabwässern aus Müllverbrennungsanlagen, Technische Mitteilungen 78 (1985) 5; S. 259 268
- /19/ Martinola, F.: *Ionenaustauscher und Adsorber vielseitige Hilfsmittel der chemischen Industrie*, Chemie-Ingenieur-Technik 51 (1979) 7; S. 728 736
- /20/ Bischof, W.: Abwassertechnik, Teubner Verlag Stuttgart (1993)
- /21/ Rombach, E.: Hydrometallische Konditionierung von alkali-/halogenidbelasteten Pb/Zn-Flugstäuben, Dissertation RWTH Aachen (1997)
- /22/ Zietz, U.: Die Behinderung der Metallfällung bei der Abwasserreinigung durch Metallkomplexe und Metallchelate, Galvanotechnik 79 (1988) 11; S. 3658 3663
- /23/ Schmid, M.: Abwasserkonzepte für die metallverarbeitende Industrie, Vortrag IME-Industrieseminar der RWTH Aachen, 22.05.2002