

Aufarbeitung und Rückgewinnung von Edelmetallen

Bericht über ein Seminar von Z.O.G. und Umicore Galvanotechnik in Pforzheim

Eines der wichtigen Themen der letzten Monate war zweifellos der stetig steigende Preis für das Edelmetall Gold. Auch wenn es sich hierbei nicht um eine übliche Marktpreisentwicklung handelt, wie sie von vielen Produkten des täglichen Lebens aufgrund von Angebot und Nachfrage bekannt ist, sondern in erster Linie um eine Frage von Spekulation und Gewinnstreben, so zeigt diese Entwicklung doch, dass ein sorgsamer Umgang mit Gold und anderen Edelmetallen immer lukrativer wird. Für Unternehmen der Schmuckbranche, der Elektrotechnik und der Elektronik, die erhebliche Mengen an Edelmetall verarbeiten, sind die Aufarbeitung und die Rückgewinnung von Edelmetall inzwischen zu einer Selbstverständlichkeit geworden – oder sollte es dringend werden, für den Fall, dass ein Unternehmen diesen Bereich der Galvano- und Oberflächentechnik bisher nicht in ausreichendem Maße betrachtet hat. In einem Weiterbildungsseminar des *Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd Z.O.G.* und der *Umicore Galvanotechnik GmbH* am 26. Mai wurde dieses Thema umfassend behandelt. Dazu waren etwa 20 Teilnehmer nach Pforzheim gekommen, um sich mit Theorie und Praxis der Aufarbeitung und Rückgewinnung vertraut zu machen.

Einführend stellte *Norbert Hunke* von der *Umicore Galvanotechnik* zunächst die beiden Veranstalter vor. Das *Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd Z.O.G.* besteht seit inzwischen mehr als 25 Jahren und befasst sich mit der Aus- und Weiterbildung vorzugsweise im Bereich der Galvano- und Oberflächentechnik. Mit Unterstützung von Stadt, Landkreis, Unternehmen der Branche, Schulen, Hochschulen und Instituten kann die Einrichtung auf ein großes Potential an Fachleuten zurückgreifen, die zu den unterschiedlichen Themen kompetente Fachinformationen bieten können und ihr Wissen in entsprechenden Veranstaltungen einem interessierten Teilnehmerkreis vermitteln.

Die *Umicore Galvanotechnik* ist eines der renommiertesten Unternehmen auf dem Gebiet der galvanischen Oberflächen und kann auf eine weit über 100 Jahre währende Betriebspraxis am Standort Schwäbisch Gmünd zurückblicken. Das Unternehmen ver-

treibt Elektrolyte und Verfahren zur Beschichtung mit Edelmetallen für technische und dekorative Zwecke. Dazu zählen Verfahren für die Abscheidung von Gold, Silber, Palladium, Platin und Ruthenium aus wässrigen Elektrolyten. Darüber hinaus werden platinierter Titananoden hergestellt und im Rahmen einer Sparte für die Lohnbeschichtung mit Edelmetallen eigene Verfahren angewandt und weiterentwickelt.

Verarbeitung von Edelmetall in der Praxis

Norbert Hunke gab im ersten Fachbeitrag der Veranstaltung einen Einblick in den Umgang mit Edelmetallelektrolyten und den sich dabei ergebenden Potentialen für eine Rückgewinnung von Edelmetallen. Diese sind vor allem durch die Entwicklung der Edelmetallpreise in den letzten 20 Jahren motiviert. Der Preis für Gold zeichnete sich zwischen etwa 1980 und 2005 eher durch eine hohe Konstanz aus. In dieser Zeitspanne war eine stetige, aber etwa konstante Abnahme von etwa 500 Euro pro Feinunze auf 300 Euro pro Feinunze zu verzeichnen. Seit 2005 hat sich der Anstieg des Preises dagegen zunehmend beschleunigt auf inzwischen deutlich über 1100 Euro pro Feinunze.

Bei Platin begann der Anstieg nach einer konstanten Phase ab dem Jahr 2000 von etwa 400 Euro pro Feinunze auf inzwischen mehr als 1200 Euro pro Fein-



Norbert Hunke



Teilnehmer und Referenten des Seminars

unze. Hier kann die Veränderung des Preises eher auf eine Marktentwicklung zurückgeführt werden, und zwar auf den verstärkten Einsatz des Edelmetalls für Fahrzeugkatalysatoren. Der Preis von Palladium war ab 2000 kurzfristig von etwa 400 Euro pro Feinunze auf mehr als 1200 Euro pro Feinunze gestiegen, um dann längere Zeit um 300 Euro pro Feinunze zu pendeln. Silber und Ruthenium zählen zu den kostengünstigen Edelmetallen, wobei Ruthenium als einziges Edelmetall bisher von einem Preisanstieg in den letzten beiden Jahren verschont geblieben ist.

Am Beispiel eines Unternehmens aus der Sanitärindustrie gab *Hunke* einen Einblick in die Art der verwendeten Edelmetallbeschichtungen. So kommen dort beispielsweise die Edelmetalle Gold, Palladium, Platin und Ruthenium zum Einsatz. In der Elektro- und Elektronikindustrie sind es dagegen in erster Linie Gold und Silber.

Platin und Ruthenium werden in der Regel aus stark sauren Elektrolyten abgeschieden. Die häufig zur Einsparung von Gold verwendete Palladium/Nickel-Legierung wird aus schwach ammoniakalischen Elektrolyten gewonnen. Für Gold und Goldlegierungen kommen heute in erster Linie saure und neutrale Elektrolyte zum Einsatz, während für Silber nach wie vor cyanidische Elektrolyte Stand der Technik sind. Obwohl durch sorgfältigen Einsatz der größte Teil des eingesetzten Edelmetalls auf den zu beschichtenden Bauteilen wieder zu finden ist, lassen sich Verluste durch Ausschleppungen in Spülen oder eine Abscheidung auf den Gestellkontakten verfahrensbedingt nicht vermeiden.

Die Spüllösungen und Kontakte werden aber in der Regel einer Weiterbehandlung durch die Verfahren

Elektrolyse, Ionenaustausch, Vakuumverdampfung, Zementation oder Ausfällung unterzogen. Je nach Verfahren liegen die Edelmetalle in metallischer Form – oftmals allerdings in Mischung mit anderen Metallen – vor oder in Verbindung mit anorganischen Begleitstoffen, soweit die Metalle beispielsweise ausgefällt wurden. Bei kostengünstigen Substraten werden auch diese der weiteren Aufarbeitung zugeführt, ohne die Edelmetallschicht von den Substratwerkstoffen zu trennen.

Vor allem bei der dekorativen Beschichtung scheidet eine direkte Rückführung, beispielsweise von Spülwässern, aus. Aber auch im Bereich der Elektronik sind die Anforderungen an die Beschichtungen so hoch, dass eine Rückführung von elektrolythaltigen Spülwässern aus Qualitätsgesichtspunkten nicht möglich ist. Die Rückgewinnung von Edelmetallen aus Spülen kann je nach Verfahren und Anforderungen an die Beschichtungsqualität zwischen ein und bis zu zehn Prozent des eingesetzten Metallanteils betragen. Daneben werden auch die verwendeten Filter aus Umwälzpumpen einer Aufarbeitung zugeführt. Während Gold und Silber beispielsweise von Gestellen und Kontakten für das Trommelbeschichten rückgelöst werden können, gelangen Platin und Palladium in der Regel nur als Flitter im Schlamm zur Aufarbeitung. Bei Gold setzen sich zudem Verfahren zur Abscheidung in speziellen Elektrolysezellen oder zur Bindung in Ionenaustauschern durch, die direkt an die Spülbäder in einer Prozesslinie gekoppelt sind. Lediglich bei Silber und Ruthenium konnten sich derartige Verfahren aufgrund der geringen Metallpreise bisher nicht durchsetzen.

Die Technik der Elektrolyse stellte *Norbert Hunke* detaillierter dar. So stehen für die Elektrolyse von Spülwässern oder Entschichtungs-lösungen verschiedene Techniken zur Verfügung, um das Edelmetall in seiner metallischen Form zu erhalten. Diese hat den Vorteil, sehr kompakt und in Bezug auf die Einstufung als Gefahrgut vollkommen unkritisch zu sein. Dadurch erzielt der Erzeuger bei einer Anlieferung beim Aufarbeiter eine hohe Vergütung bei gleichzeitig guter Gewichtskontrolle. Hinzu kommt, dass die Elektrolyse vorhandenes Cyanid bei der Abscheidung zerstört und so die Abwasserbearbeitung der verbleibenden Spülwässer deutlich vereinfacht beziehungsweise die dafür anfallenden Kosten reduziert.

Zur Optimierung der Abscheidungsleistung sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Kathoden sowie die vorliegenden Strömungsverhältnisse zu betrachten und den eingesetzten Elektrolyten anzupassen. Grundsätzlich gilt, dass die Effektivität der Abscheidung mit sinkendem Metallgehalt in der Lösung merklich abnimmt. Zur Auswahl als Kathode stehen Drahtgeflechte, leitfähige Polymerschäume oder Streckmetalle zur Verfügung, wobei letztere in der Regel am besten abschneiden. Unterschiede zeigen sich auch in der Leistungsfähigkeit der Kathoden, vorhandenes Cyanid zu zerstören.

Rückgewinnung von Edelmetallen

Einführend gab *Bernward Groß* von der *Groß Wasertechnik GmbH* aus Pforzheim einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Recyclingmethoden zur Rückgewinnung von Edelmetallen. Diese haben sich dadurch ausgezeichnet, dass beginnend von der Aufnahme von Edelmetallelektrolytresten durch Sägespäne über Bandfilteranlagen bis hin zum Einsatz von optimierten Ionenaustauschern die Investitionskosten zwar gestiegen sind, zugleich aber auch die Rückgewinnungsrate für Edelmetalle erheblich zugenommen hat.

Heute empfiehlt sich im Bereich der Edelmetallgalvanotechnik die Verwendung von kleinen Ionenaustauschereinheiten mit Volumina von deutlich unter 100 Litern, die für Spülstufen von bis zu 2000 Litern Volumen geeignet sind. Solche Einheiten werden zum Beispiel im Bypass an Fließ- und Sparspülen eingesetzt und die eingetragenen Edelmetalle mit hoher Effizienz gebunden. Allerdings ist beim Einsatz in den Sparspülen eine Rückführung von Wässern zum Auffüllen der Elektrolyte nicht möglich, da durch den Ionenaustauscher Chlorid in das Spülwasser eingebracht wird. Großer Vorteil der Technologie ist jedoch, dass die jeweiligen Edelmetalle sortenrein pro Edelmetall anfallen und sich dadurch der Recyclerlös für den Galvanikbetrieb erhöht.

Der Referent stellte im Anschluss sein neu gegründetes Unternehmen vor. Dort werden in großem Umfang Ionenaustauscherharze regeneriert und mit Hilfe von Elektrolysetechniken beziehungsweise Ausfällung die Edel- und Unedelmetalle für eine Wiederverwendung vorbereitet. Dafür stehen auf einer Fläche von 6000 Quadratmetern sechs Regenerierplätze sowie eine Abwasseranlage mit 30 Kubikmeter Behandlungs- und 45 Kubikmeter Auffangvo-



Betriebsbesichtigung bei der Allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt AG in Pforzheim

lumen zur Verfügung. Des Weiteren werden Anlagen für die Kreislaufbehandlung, den Selektivaustausch, die Osmose und die klassische Abwasserbehandlung hergestellt.

Aufarbeitung von Edelmetallen

In einem weiteren Fachvortrag informierte *Stephan Cravaack* von der *Allgemeine Gold- und Silberscheidanstalt AG* aus Pforzheim über die Arbeitsweise einer modernen Scheideanstalt. Verarbeitet werden in der Regel metallische Produktionsreste, Gekrätz und verbrauchte Elektrolyte aus der Galvanotechnik, der

Elektrotechnik und Elektronik sowie der Schmuckindustrie. Neben den jeweiligen flüssigen Formen der Prozesslösungen gehen aber auch Filterkerzen, Harze von Ionenaustauschern, Kathoden, Schlämme oder Polierkörper mit Edelmetallanteilen zur weiteren Verarbeitung ein.

Im ersten Schritt werden die eingehenden Stoffe auf ihren Edelmetallgehalt analysiert. Liegen die Metalle in Mischungen vor, so durchlaufen sie eine hydrometallurgische, elektrolytische oder pyrometallurgische Raffination. Dabei wird beispielsweise mit der Dietzelelektrolyse Edel- und Unedelmetall separiert.



Betriebsbesichtigung bei der Gross Wassertechnik in Pforzheim

Für die Raffination von Silber wird die Möbiuselektrolyse herangezogen. Zu den mengenmäßig größten Anteilen an rückgewonnenem Metall zählen bei der Allgemeinen in Pforzheim Kupfer, Silber und Gold. Silber und Gold werden pyrometallurgisch weiter zu Barren in unterschiedlicher Form verarbeitet. Die Metalle der Platingruppe gehen an andere Niederlassungen der Allgemeinen zur Auf- und Weiterverarbeitung.

Gefahrgut

Im letzten Beitrag der Weiterbildungsveranstaltung gab *Gerhard Wetzler* eine Einführung und einen Überblick zum Thema Gefahrstoff und Gefahrgut sowie den dafür relevanten gesetzlichen Regelungen. Im Bereich der Galvanotechnik spielen vor allem die Punkte Gesundheitsschädlichkeit und Umweltschutz eine Rolle. Sowohl beim Umgang in den Unternehmen als auch beim Transport zwischen den Betrieben ist eine Reihe von Gesetzen zu beachten. So müssen sowohl im Betrieb beim Umgang mit Gefahrstoffen als auch für den Transport diese ausreichend gekennzeichnet und in geeigneten Transportgefäßen verpackt sein. Für die Aufbewahrung und den Transport gibt es zugelassene Verpackungen, die entsprechende Gefahrenhinweise und Codierungen aufweisen müssen.

Für den Transport sind Absender, Verpacker, Verlader und Transporteur verpflichtet, vollständige Begleitpapiere zu erstellen und beim Transport mitzuführen. Dadurch soll vor allem sichergestellt werden, dass die Gefahrgüter ordnungsgemäß behandelt und bei einem Unfall die Rettungskräfte korrekt und vor allem schnell über den Zustand einer Ladung informiert werden.

Recycling in der Praxis

Zum Abschluss der Veranstaltung stellte die *Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt* im Rahmen der Betriebsführung alle Abteilungen der Scheideanstalt, vom Wareneingang und der Probenahme über die Zerkleinerung und Trennung von Stoffen, die enorme Zahl an Elektrolysezellen zur Ausarbeitung von Kupfer, Silber, Gold oder Platin bis hin zu den Schmelzeinrichtungen, vor. Besonders beeindruckend waren neben den Bereichen der Elektrolyse auch die Gießerei von Gold- und Silberbarren.

Als zweiten Blick in die Praxis führte die *Groß Abwassertechnik* die Teilnehmer in den neu errichteten Betrieb am Stadtrand von Pforzheim nahe der Autobahn. Dort werden mit modernsten Einrichtungen und höchstem Sicherheitsstandard vor allem Ionenaustauscher regeneriert sowie Abwässer entmetallisiert und aufgearbeitet.

Fazit

Nicht nur die Erfüllung der hohen Auflagen für die Arbeitssicherheit und den Umweltschutz legt nahe, sehr sorgsam mit den Abwässern und Abfällen aus der Galvanotechnik umzugehen. Auch die ständig steigenden Kosten für die Rohstoffe, vor allem bei den Edelmetallen, stellen heute ein absolutes Muss dar, sich mit den Möglichkeiten der Aufarbeitung von edelmetallhaltigen Elektrolyten und Abwässern zu befassen. *Umicore* und *Z.O.G.* bieten mit ihrem Seminar zu diesem Thema für Mitarbeiter und leitende Angestellte in Unternehmen der Galvanotechnik die Grundlage, um richtige Entscheidungen für einen effektiven und kostengünstigen Weg zur Aufarbeitung zu finden.

-sad-

Umicore Galvanotechnik GmbH, Klarenbergstraße 53-79, D-73525 Schwäbisch Gmünd; www.unicore-galvano.com

Wasser und Abwasser

Behandlung und Kreislaufführung in der Galvanotechnik und Metallindustrie

Von Dipl.-Ing. Peter Winkel. Zweite erweiterte Auflage 1992. 516 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. € 94,- inkl. 7 % MwSt. und Versand in Deutschland. ISBN 3-87480-080-6

Das Buch gibt eine verständliche Übersicht über die technischen Möglichkeiten der Abwasserbehandlung aus praxisbezogener Sicht, wobei sowohl die Kreislaufverfahren als auch die Aufbereitungsverfahren im konventionellen Sinne berücksichtigt werden. Es wird ein Einblick in die verschiedenen Möglichkeiten und technischen Zusammenhänge vermittelt, so dass die Entscheidung für den jeweils zweckmäßigsten Lösungsweg bei Abwasseraufbereitungsproblemen erleichtert wird.

Eugen G. Leuze Verlag KG

Karlstraße 4 · D-88348 Bad Saulgau · Tel. 0 75 81/48 01-0 · Fax 0 75 81/48 01-10
buchbestellung@leuze-verlag.de · www.leuze-verlag.de