

Modernes Edelmetall-Recycling

| Udo Demant

Recycling geschieht in dem wachsenden Bewusstsein, begrenzte Ressourcen schonen und die Umwelt schützen zu müssen. Je höher der Wert des recycelten Gutes ist, desto interessanter ist die Rückgewinnung auch aus wirtschaftlichen Gründen. Da die Edelmetallrückgewinnung mit Schadstoffemissionen verbunden ist, gilt es bei der Entwicklung neuer Verfahren nicht nur die Rückgewinnungseffizienz zu steigern, sondern auch die damit verbundenen Umweltbelastungen zu minimieren. Am Beispiel der Firma C. Hafner stellt der Artikel einen modernen Edelmetall-Recyclingbetrieb vor.

Die Firma C. Hafner in Pforzheim blickt auf eine über 150-jährige Tradition bei der Edelmetallrückgewinnung zurück (Abb. 1). Carl Hafner gründete 1850 seine Firma zur Gekrätaufarbeitung, die für die Schmuckhersteller Pforzheims die Rückgewinnung der Edelmetalle aus Produktionsabfällen und dem

- Scheidgutaufarbeitung
- Gekrätaufarbeitung
- Aufarbeitung edelmetallhaltiger Galvanikbäder.

Unter dem Begriff Scheidgut werden die schmelzbaren, edelmetallhaltigen Materialien und Rückstände zusammengefasst, die möglichst wenig

Für eine effektive und kostengünstige Aufarbeitung edelmetallhaltiger Rückstände empfiehlt es sich, das Material nach den oben angeführten Klassen getrennt zu sammeln. Um dies zu erleichtern, stellt C. Hafner geeignete Behältnisse kostenlos zur Verfügung. Beim Sammeln des metallischen Scheidgutes empfiehlt es sich, platinhaltiges Scheidgut separat zu sammeln, da der ohnehin große Aufwand bei der Platinraffination entscheidend durch den Legierungsanteil anderer Metalle beeinflusst wird. Je geringer er ist, umso weniger chemische Trennungsschritte sind notwendig, um eine Platin-Reinheit von 99,95 % zu erreichen. Gekrätz und Scheidgut sollen einen möglichst hohen Edelmetallgehalt aufweisen, da edelmetallfreie Beimengungen, wie z. B. Sägeblätter, Schleifkörper, Bohrer, Flaschenglas das Gewicht des Postens und damit die Aufarbeitungsgebühr erhöhen.

| Homogenisierung und Probenahme

Das in Behältern angelieferte, edelmetallhaltige Recyclinggut (Abb. 2) wird zunächst gewogen. Um den genauen Edelmetallgehalt der Charge zu ermitteln, wird eine Probe genommen, die repräsentativ ist und die Edelmetalle werden analytisch bestimmt (Abb. 3). Da das angelieferte Material meist nicht homogen, sondern heterogen ist, muss es zunächst in einen bemusterrfähigen Zustand gebracht werden.

Bei den edelmetallhaltigen Bädern ist dieser Aufwand am niedrigsten, da es sich hierbei in der Regel um homogene, wässrige Lösungen handelt, die gleich analysiert werden können. Dennoch



Abb. 1: Edelmetall-Recyclingbetrieb C. Hafner.

Bodenkehricht als Dienstleistung durchführte. 1882 wurde die Gekrätaufarbeitung durch die Übernahme einer Probieranstalt um die Dienstleistung Gold- und Silberscheidung erweitert. Hierbei werden aus metallischem Scheidgut durch chemische Prozesse die Edelmetalle von unedlem Material getrennt und in reiner Form wiedergewonnen.

So wie damals, wird die Edelmetallrückgewinnung auch heute noch nach der Art des aufzubereitenden Materials eingestuft in:

durch Nichtmetalle verunreinigt sind. Im Einzelnen kann es sich dabei um alte Kronen und Brücken, Feilungen, Stanz-, Guss- und Fertigungsreste aus der Schmuckfertigung, alten Schmuck, alte Bestecke und demonetisierte Münzen handeln. Beim Gekrätz handelt es sich dagegen um Material, das nicht erschmolzen werden kann, da es einen hohen Anteil an Nichtmetallen beinhaltet. Zum Gekrätz zählen edelmetallhaltige Filter und Poliereinheiten, Einbettmassen, Bodenkehricht und Tiegel.



Abb. 2: Die Sammellose für edelmetallhaltiges Recyclinggut.

werden sie vorher gerührt, visuell beurteilt und gefiltert, um eventuell vorhandene, ungelöste Materialien zu isolieren. Wenn vorhanden, wird Ungelöstes separat behandelt.

Die Überführung des metallischen Scheidgutes in einen probierfähigen Zustand erfolgt durch Schmelzen. Zunächst werden die metallischen Abfälle mit Flussmittel zu sogenannten „Königen“ geschmolzen. Das Flussmittel verschlackt, die eventuell vorhandenen nichtmetallischen Bestandteile trennt sie vom Metall ab. Der König wird zur „Plansche“ vergossen, einem flachen Barren, der homogen und damit für die Analyse geeignet ist.

Am aufwendigsten ist die Präparation des Gekrätzes. Da es meist viele nicht-



Abb. 3: Die Edelmetallscheidung.

metallische Bestandteile hat, kann es nicht erschmolzen werden und muss daher speziell aufgearbeitet werden. Zunächst werden in einem Verschmelzofen die jeweiligen Kundenchargen thermisch behandelt, d.h. die organischen Bestandteile werden verascht. Dann kann das Material gemahlen und gesiebt werden. Nach diesem Prozess hat man zwei Fraktionen:

1. ein feinteiliges Pulver und
2. die sogenannten Gröbe, das sind metallische Bestandteile, die beim Mahlen aufgrund ihrer Duktilität nicht gemahlen, sondern nur plattgewalzt werden.

Die beiden Fraktionen müssen getrennt analysiert werden. Die metallische Gröbe wird, wie das Scheidgut, zunächst geschmolzen und zur „Plansche“, dem flachen Metallbarren gegossen. Die feinteilige Aschefraktion, die feinstteiliges Metall enthält, wird zunächst durch Mischen homogenisiert. Dann werden an verschiedenen Stellen der Charge Proben gezogen, die wiederum vereinigt werden, um ein möglichst repräsentatives Muster zu erhalten.

| Edelmetallanalyse

Nach der Vorbereitung des edelmetallhaltigen Materials kann die analytische Bestimmung erfolgen. Bei verbrauchten galvanischen Lösungen wird dieses mittels Atomabsorptionsspektroskopie gemessen. Beim Scheidgut und dem Gekrätz erfolgt die Bestimmung auf dem dokimastischen Weg. Hierbei wird zunächst die homogene Plansche auf der Oberseite und dann diagonal angebohrt. Ein Teil der Späne wird dem La-

bor zugeführt, der andere wird mit einer Nummer versehen und aufbewahrt, um die Möglichkeit einer Kontrollanalyse zu haben. Die Dokimasie oder Feuerprobe ist eine alte, aber sehr exakte Analysemethode, um den Edelmetallgehalt einer Metallprobe festzustellen. Zunächst werden einige hundert Milligramm Bohrspäne auf 1/100 mg genau gewogen. Diese Späne werden in eine dünne Bleifolie eingewickelt. Dieses Kügelchen wird auf einen kleinen Magnesiatiegel, die so genannte Kupelle, gelegt und in einen Ofen gestellt. Bei 900 bis 1.000 °C legieren das Blei und die Bohrspäne. Dann wird die Ofentür geöffnet, um Luft zuzuführen. Das Blei und die Unedelmetalle reagieren mit dem Luftsauerstoff zu Oxiden, die von dem Magnesiatiegel wie von einem Schwamm aufgesaugt werden. Zurück bleibt ein rundes Edelmetallkorn aus Gold und Silber, das auch alles Platin und Palladium, wenn im Scheidgut vorhanden, enthält. Dieses Korn wird gewogen. Mit Salpetersäure werden aus dem Edelmetallkorn Silber, Palladium und Platin herausgelöst. Der Rückstand ist reines Gold und kann ausgewogen werden. Somit ist im Vergleich zum Einwaagegewicht der Bohrspäne der Goldgehalt zu bestimmen.

Die Salpetersäurelösung wird spektrometrisch analysiert und die Werte für Platin- und Palladium werden gebildet. Somit sind Gold, Palladium und Platingehalt bestimmt und durch Differenzbildung zum Gewicht des Edelmetallkorns kann von der Salpetersäurebehandlung noch der Silbergehalt berechnet werden.

Auch der Edelmetallgehalt der feinteiligen Gekrätzasche wird auf diesem Wege bestimmt. Da diese jedoch einen deutlich geringeren Edelmetallgehalt als die metallischen „Planschen“ aufweisen, muss eine größere Menge, nämlich 5 bis 10 g statt einige hundert Milligramm, eingewogen werden. Zur Aufkonzentrierung wird die Asche mit Blei und Borax zusammengesmolzen. Hierbei entsteht wieder ein edelmetallhaltiges Bleikorn, der sogenannte König, und ein Boraxglas mit der Asche. Der metallische König wird aus dem Glas herausgebrochen und auf dem oben beschriebenen Weg analysiert.

[kontakt]



Dr. rer. Nat. Udo Demant
C-Hafner GmbH & Co. KG
Betriebsleiter Edelmetall-Recycling
Esslinger Str. 11
75179 Pforzheim
E-Mail: udo.demant@c-hafner.de
www.c-hafner.de

| info

Dieser Artikel ist bereits in der **Quintessenz Zahntechnik 1-2006** erschienen.

| Die Vergütung des Edelmetalls

An dieser Stelle kann aus dem Edelmetallgehalt der Probe und aus dem Gesamtgewicht des edelmetallhaltigen Bades, der „Planschen“ von Scheidgut und Größe oder der Gekrätzasche der genaue Edelmetallinhalt der Kundenpartie berechnet werden und die Vergütung erfolgen.

Der Kunde bekommt sein Metall in physischer Form, in Form eines Schecks bzw. Bargeld vergütet oder auf sein Edelmetallkonto gutgeschrieben. Vom Edelmetallkonto kann der Kunde jederzeit das Edelmetall in Form von Edelmetallhalbzeug abrufen. An dieser Stelle geht C. Hafner in Vorleistung, da der Kunde wieder über sein Edelmetall verfügt, die Scheidung und somit die Ausbringung jedoch noch nicht vollzogen ist. Die Scheideanstalt trägt also den Zinsverlust, der dadurch entsteht, dass das Edelmetall noch nicht greifbar und somit anlegbar ist. Vor allem deswegen ist es nötig, dass die nun folgende Bearbeitung nicht nur eine 100%ige Ausbringung des Edelmetalls mit hoher Reinheit erreicht, sondern auch unter enormem Zeitdruck erfolgen muss.

| Umweltfreundliche Aufarbeitung edelmetallhaltiger Bäder

Bei den edelmetallhaltigen Bädern handelt es sich in den meisten Fällen um cyanidische Lösungen. Hierbei kommt es in der Rückgewinnung darauf an, nicht nur das Edelmetall vollständig zu isolieren, sondern auch das Cyanid auf den vom Gesetzgeber geforderten Wert von weniger als 0,1 mg/l abzureichern.

Beides wird bei C. Hafner mit Elektrolysezellen durchgeführt. Elektrolyseverfahren zur katodischen Edelmetallscheidung und anodischen Cyanidzerstörung haben den großen umwelttechnischen Vorteil, dass lediglich elektrischer Strom statt chemischer Reagenzien wie z. B. Chlorbleichlauge zur Cyanidzerstörung zugeführt wird. Die Lösung wird bei der Entsorgung nicht mit weiteren Stoffen aufgesalzt.



Abb. 4: Die Gekrätzveraschungsanlage.

| Die ökologisch optimierte Abgasbehandlung beim Scheideprozess

Beim Auflösen des Scheidgutes in Königswasser werden umweltschädliche Stickoxide frei, die nicht in die Außenluft abgegeben werden dürfen.

Da eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Rückgewinnung saurer Gase nur in möglichst konzentrierter Form möglich ist, werden bei C. Hafner die Stickoxide, die beim Auflösen des Scheidgutes entstehen, innerhalb der Löseanlage in integrierten Konzentratwäschern gebunden und zu Salpetersäure recycelt.

Der besondere Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die so erzeugte Salpetersäure wieder eingesetzt werden kann und eine Belastung des Abwassers mit verdünnter Wäscherlösung vermieden wird. Im Vergleich mit der „End-of-the-pipe-Technik“ findet eine deutlichere effizientere Emissionsverringerung statt (Tabelle 1).

Die „End-of-the-pipe-Technik“ wird häufig in Anlagen, die saure Abgase erzeugen, eingesetzt. Es wird so verfahren, dass die Abgase aus verschiedenen Prozessen in Sammelleitungen zum Abluft-

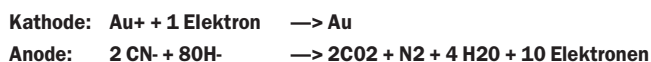
Zentralwäscher geführt und hier absorbiert werden. So findet zwar eine Abluftreinigung statt, es entsteht aber ein Abwasser in Form der Waschflüssigkeit, das wiederum behandelt bzw. als Abfall entsorgt werden muss.

Eine Kreislaufführung ist mit dieser sogenannten „End-of-the-pipe-Technologie“ meistens nicht möglich, da im Waschwasser der Abluftreinigungsanlage zu viele Stoffe aus verschiedenen Quellen landen und die Rückgewinnung der Einzelstoffe auf diese Weise unwirtschaftlich ist.

| Die Trennung der Edelmetalle

Nachdem der Löseprozess abgeschlossen ist, befinden sich Gold, Palladium, Platin und die Unedelmetalle als Salze in Lösung, während Silber als ungelöstes Silberchlorid zurückbleibt. Dieses wird durch Filtration separiert, zum Metall reduziert und elektrolytisch zu einer Reinheit von mehr als 99,95% Silberanteil raffiniert.

Die Lösung aus dem Auflösungsprozess wird mit einem Reduktionsmittel behandelt. Dieses bewirkt das selektive Ausfällen des Goldes als feinteiliges, metallisches Pulver, das durch einen weiteren Verfahrensschritt auf eine Reinheit von mehr als 99,99% gebracht wird.



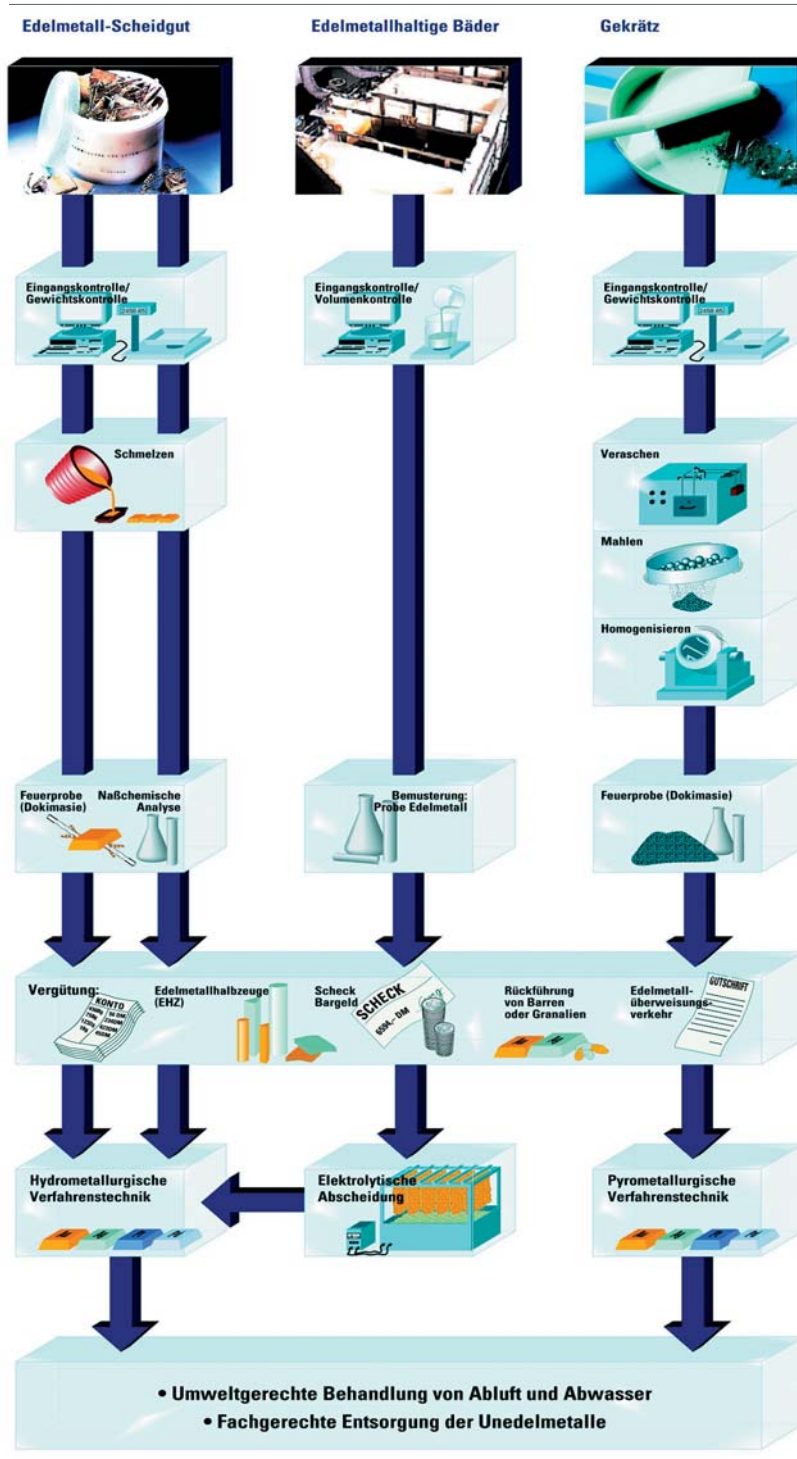


Abb. 5: Verfahrensfließbild Edelmetallrecycling.

Platin, Palladium und die Unedelmetalle befinden sich immer noch in Lösung. Durch Zugabe von Kaliumchlorid und Einleiten eines oxidierenden Gases werden Platin und Palladium als schwer lösliche Salze ausgefällt. Anschließend wird das Palladiumsalz aus dem Platin-Palladium-Salz-Gemisch herausgelöst und durch mehrmaliges Umlösen gereinigt. Am

Ende der Palladiumreinigung steht ein hoch reines Salz, das zu Palladiummetall der Reinheit 99,95% reduziert wird. Das zurückgebliebene Platinsalz wird ebenfalls mehrfach gelöst und wieder ausgefällt. Durch diese Löse- und Fällschritte wird ein hochreines Platinsalz gewonnen, das zu Platinpulver der Reinheit 99,95% reduziert wird.

Chlor	5 mg/m ³
Chlorwasserstoff	10 mg/m ³
Schwefeldioxid	10 mg/m ³
Stickstoffoxide	100 mg/m ³

Tabelle 1: Emissions-Grenzwerte bei C. Hafner.

Cadmium	0,2 mg/l
Kupfer	0,5 mg/l
Nickel	0,5 mg/l
Cyanid	0,2 mg/l
pH-Wert	6 – 9,5

Tabelle 2: Abwassergrenzwerte bei C. Hafner.

Rückführung der Unedelmetalle in den Stoffkreislauf

Nach Abtrennung der Edelmetalle bleibt eine edelmetallfreie Säure zurück, die Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium und andere Unedelmetalle enthält, die in den Edelmetallhalbzeugen verwendet werden. Diese wird neutralisiert und die Unedelmetalle werden als Hydroxide ausgefällt (Tabelle 2). Dieser Wertstoff wird einer Buntmetallhütte zugeführt, die die Buntmetalle isoliert und so ebenfalls wieder dem Stoffkreislauf zuführt.

Umwelttechnisch wegweisendes Verfahren zur Gekrätzveraschung

Seit Ende 1996 betreibt C. Hafner eine völlig neuartige Anlage zur Gekrätzveraschung (Abb. 4). Im Rahmen des Umweltschutz-Förderprojektes „Metallrecycling durch die thermische Behandlung wertmetallhaltiger Reststoffe“ wurde diese emissionstechnisch optimierte Anlage entwickelt (Abb. 5). Durch Zusammenarbeit mit dem Institut für Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart und mit dem Anlagenbauer Eisenmann aus Böblingen wurden die umwelttechnischen Defizite der bislang meist zur Gekrätzveraschung eingesetzten modifizierten Krematoriumsöfen überwunden. Der herkömmliche Verbrennungsprozess wurde durch den zweistufigen Schmel- und Oxidationsprozess ersetzt, um die Schadstofffreisetzung während des Chargenprozesses zu Vergleichmäßigen und besser auf die Abgasreinigungsanlage abzustimmen. Die bisher mehrfach durchgeführten Emissionsmessungen durch unabhängige, zugelassene Messinstitute belegen ein signifikantes Unterschreiten der immissionsschutzrechtlich vorgeschriebenen Maximalwerte der Schadstoffe. So wurde auch hier ein Beispiel für den produktionsintegrierten Umweltschutz geschaffen. |

Literatur:
Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- u. Recycling-Technik. C. Hanser Verlag, München 1991, 55-57.