



Edelmetallrecycling – Status und Entwicklungen

Dr.-Ing. Christian Hagelüken

Umicore Precious Metals Refining

Rodenbacher Chaussee 4

63457 Hanau

1 Einleitung

Recyclingtechnologien für Edelmetalle sind über viele Jahrhunderte weiter entwickelt worden, und mit modernen metallurgischen Verfahren lassen sich heute in den meisten Fällen sehr hohe Rückgewinnungsraten erzielen. Das Recycling von Konsumgütern und von bestimmten Industrieprodukten erfordert jedoch viel mehr als nur ein metallurgisches Verfahren, es bedarf einer vorgeschalteten abgestimmten Prozesskette aus den Schritten Sammlung, Sortierung und Demontage/mechanische Aufbereitung (Abbildung 1). Ziel dieser Schritte ist die möglichst vollständige Erfassung relevanter Altprodukte, die Abtrennung darin enthaltener edelmetallhaltiger Komponenten sowie gegebenenfalls deren weitere Aufbereitung für die nachfolgende metallurgische Endverarbeitung. Bei diesem letzten Schritt werden die Edelmetalle durch pyro- und/oder hydrometallurgische Verfahren extrahiert und zu reinen Metallen raffiniert, die dann wiederum als neue Feinmetalle dem Markt zur Verfügung gestellt werden – der Kreislauf ist geschlossen. Die Metallrückgewinnung im eigentlichen Sinne findet erst am Ende der Prozesskette statt, aber die vorausgehenden Schritte sind entscheidend, um die edelmetallhaltigen Fraktionen so effektiv und umfassend wie möglich ihrer endgültigen Verwertung zuzuführen. Edelmetalle, die auf ihrem Weg durch die Recyclingkette dissipativ verloren gehen, z. B. in Staubfraktionen, oder die durch eine unbeabsichtigte Co-Abtrennung einer falschen Endverarbeitung zugeführt werden, z. B. in Stahlwerke oder Aluminiumhütten, sind dem Materialkreislauf entzogen [1; 2]. Die Gesamteffizienz einer Recyclingkette ergibt sich aus dem Produkt der individuellen Wirkungsgrade jedes Teilverfahrens. Daher hat der schwächste Schritt in der Recyclingkette die größte Auswirkung auf die tatsächliche Rückgewinnungsrate. In der Praxis sind die größten Edelmetallverluste heute auf eine unzureichende Sammlung oder andere Probleme vor der Endverarbeitung zurückzuführen. Auch wenn sich mit modernen metallurgischen Verfahren bei Edelmetallen eine Rückgewinnungsrate von mehr als 95 % erzielen lässt, liegt die Gesamteffizienz der Prozesskette bei den meisten Konsumgütern nur unter 50 %.

Es gibt drei grundlegende Einflussfaktoren für die Recyclingfähigkeit edelmetallhaltiger Produkte:

- der tatsächliche Metallwert des Materials, in Abhängigkeit vom absoluten Edelmetallgehalt sowie den aktuellen Edelmetallpreisen. Hierdurch bestimmt sich die wirtschaftliche Attraktivität des Recyclings und wird ein Maßstab für Recyclingtechnologie und Gesamtkosten gesetzt.



- die Materialzusammensetzung des Produkts, die das technische Rückgewinnungsverfahren, die Rückgewinnungskosten sowie die möglichen technischen Rückgewinnungsraten beeinflusst.
- das Anwendungssegment und die Lebenszyklusstruktur des Produkts. Haupteinflüsse haben hier Geschäftsmodell, Produktlebenszeit, über den Lebenszyklus involvierte Akteure, Gestaltung der Recyclingkette sowie logistische Fragen. Es gibt grundlegende Unterschiede zwischen Industrieprodukten (wie z. B. Katalysatoren für die Erdölraffination oder in der Glasindustrie verwendete PGM-Produkte) und Konsumgütern, wie z. B. Autoabgaskatalysatoren oder Elektrogeräten (Mobiltelefone, Computer etc.). In früheren Veröffentlichungen [3] wurde herausgearbeitet, dass bei den meisten Industrieprodukten „geschlossene Kreisläufe“ vorherrschen, die hohe Gesamtrückgewinnungsraten für Edelmetalle ermöglichen. Dagegen führt der „offene Kreislauf“ der meisten Konsumanwendungen (zahlreiche Besitzer- und Standortwechsel, nicht transparenter Produktfluss) zu hohen Edelmetallverlusten während des Produktlebenszyklus und geringen tatsächlichen Rückgewinnungsraten.

Welche Schritte und Technologien in der Praxis zum Einsatz kommen, hängt von den zu recycelnden Produkten/Materialien sowie den entsprechenden Umfeldbedingungen ab. Dieser Beitrag konzentriert sich auf die metallurgische Edelmetallscheidung und gibt einen Überblick über entsprechende Verfahren für verschiedene edelmetallhaltige Materialien.

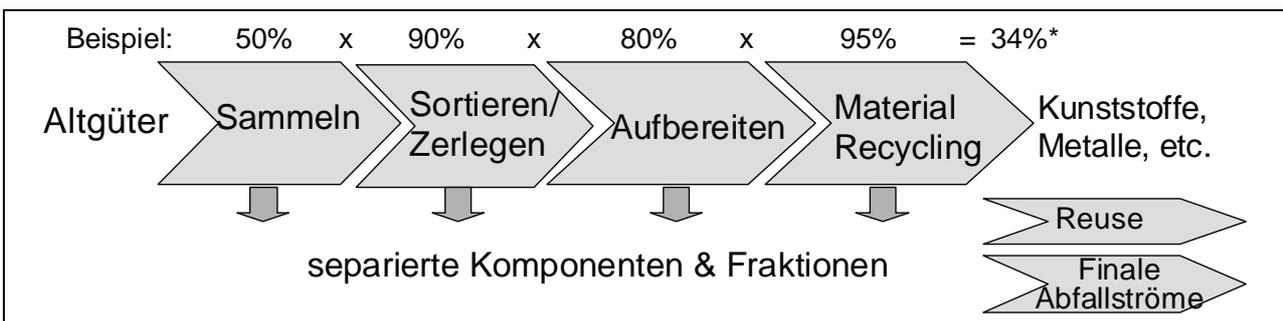


Abbildung 1: Recyclingkette für Konsumgüter (*die Metallausbeute der Kette bezieht sich auf ein Metall (z.B. Gold) in einer bestimmten Produktgruppe (z.B. Elektronik).

2 Edelmetallscheidung

Vor der eigentlichen Edelmetallscheidung ist in vielen Fällen eine Aufbereitung des Recyclingmaterials erforderlich. Beispiele für solch eine Vorbehandlung sind die Entnahme von Leiterplatten aus Computern, das Entmanteln von Autokatalysatoren (Entfernen des Monolithen aus dem Stahlgehäuse) oder das Abbrennen von mit Kohlenstoff verunreinigten Katalysatoren aus der Erdölraffination. Dieser erste Schritt wird häufig von der Scheiderei vor geschalteten Unternehmen durchgeführt.



Das Verfahren der Metallrückgewinnung kann in vier Hauptschritte unterteilt werden: Homogenisierung/Probenahme, metallurgische Voranreicherung, Konzentrataufschluss und sukzessive Abtrennung der einzelnen Edelmetalle, sowie Edelmetallraffination.

2.1 Probenahme und Analyse

Zunächst wird das Material zur Erlangung einer repräsentativen Rohprobe konditioniert und homogenisiert. Diese wird zur Laborprobe feinpräpariert und dann exakt analysiert. Die Analyse ist Grundlage für die Abrechnung mit dem Lieferanten und liefert zusätzlich Informationen für die optimale Prozessführung. Bei *frei fließenden Materialien* (z. B. Trägerkatalysatoren auf Extrudaten, edelmetallhaltige Pulver) wird dies meist durch Mischung und Separierung einer Rohprobe aus dem kontinuierlichen Materialstrom z.B. über einen Drehrohrteiler durchgeführt. *Keramische Autoabgaskatalysatoren*, agglomerierte Katalysatoren aus der Erdölraffination, edelmetallhaltige Feuerfestmaterialien etc. müssen zuvor gemahlen werden, manchmal ist auch eine vorausgehende Trocknung erforderlich. *Leiterplatten* werden für die Probenahme in homogenere Stücke geshreddert (in der Regel zweistufig z.B. auf 4 x 4 cm² und 7 x 7 mm²). *Metallische Scheidgüter* (edelmetallhaltige Legierungen) werden in Induktions- oder Gasöfen homogen geschmolzen und dann gesägt oder gebohrt, um aus den Spänen eine repräsentative Analysenprobe zu erhalten. *Hochhaltige PGM-Legierungen* wie katalytische Netze oder PGM-Geräte aus der Glasindustrie werden meist in Königswasser oder HCl/Cl₂ aufgelöst. Die Probe wird dann aus der gerührten Lösung entnommen. *PGM-Katalysatoren auf Aktivkohleträgern* und *Homogenkatalysatoren* mit Rhodium oder Palladium, werden häufig in Spezialöfen verbrannt. Die verbleibende Asche enthält PGM in hoher Konzentration, aus der dann die Probe genommen wird. Hierbei können allerdings erhebliche Edelmetallverluste über die Abgasführung entstehen, wodurch für den Lieferanten die vergütete Metallmenge deutlich reduziert wird. Besser geeignet und sehr viel präziser sind hier moderne Verfahren, bei denen die Beprobung aus dem homogenisierten Originalmaterial vorgenommen wird.

Die Genauigkeit von Probenahme und Analyse ist ein entscheidender Faktor für das wirtschaftliche Resultat bei der Edelmetallscheidung. Folgende grundlegende Anforderungen sind zu erfüllen:

- Ohne gute Homogenisierung des Materials ist keine repräsentative Probenahme möglich.
- Die exakte Bestimmung von Gewichten (Brutto, Tara, Netto), Feuchtigkeitsgehalt und dem Anteil flüchtiger Elemente (Glühverlust) ist genauso wichtig wie die Edelmetallanalyse selbst.
- Die Probenahme sollte so früh wie möglich in der Verarbeitungskette erfolgen. Jede Behandlung davor birgt das Risiko unentdeckter Edelmetallverluste. Stäube, die bei Konditionierung und Probenahme entstehen, müssen sorgfältig gesammelt und dem Probenmaterial für die abschließende Analyse wieder zugeführt werden.

Dieses Vorgehen erfordert umfassendes technisches Wissen und Erfahrung sowie die Einhaltung hoher ethischer Standards durch alle Beteiligten. Leider sind diese Vorgaben nicht immer erfüllt.



2.2 Metallurgische Verfahren

2.2.1 Überblick und Geschäftsabwicklung

Bei der Auswahl geeigneter metallurgischer Verfahren sind Materialzusammensetzung, Edelmetallkonzentration, Matrixeigenschaften sowie weitere enthaltene Metalle und organische Verunreinigungen entscheidend. Anders als bei der Verarbeitung von Primärkonzentraten, die für definierte Lagerstätten eine relativ gleichmäßige Zusammensetzung aufweisen, muss die Scheidung von Sekundärmaterialien auf ein weites Materialspektrum mit unterschiedlichsten Eigenschaften eingestellt sein. Das erfordert den Einsatz eher komplexer Verfahren, die weltweit von nur einer begrenzten Anzahl von Scheidereien durchgeführt werden können. Die Kapazität ist dennoch ausreichend. Es gibt zwei Ansätze - spezialisierte Verfahren für bestimmte Materialien sowie eher universell ausgelegte Scheideprozesse für sehr unterschiedliche Materialien. Spezialisierte Verfahren führen gewöhnlich zu Vorteilen bei Investitionskosten, Durchsatzzeiten und Metallausbeuten, sind aber wesentlich anfälliger für Mengen- und Qualitätsschwankungen beim Eingangsmaterial sowie bei Verunreinigungen und haben aufgrund der beschränkten Durchsatzmengen meist höhere Verfahrenskosten. Universelle Scheideprozesse erfordern höhere Investitionskosten und weisen oftmals längere Durchsatzzeiten auf, können aber in Hinsicht auf die Zusammensetzung des Einsatzmaterials sehr flexibel sein und durch hohe Durchsatzmengen oft sehr kostengünstig arbeiten.

Die meisten Edelmetallscheidereien für Sekundärmaterialien haben sich mittlerweile auf bestimmte Segmente spezialisiert und dafür jeweils eigene Verfahrensstränge installiert, ohne aber die ganze Material Bandbreite abzudecken. Einige Primär-Kupferhütten verarbeiten zusätzlich auch edelmetallhaltige Sekundärmaterialien, haben aber keine eigene Raffinationsstufe für Platin und Palladium und verlieren in der Regel die „exotischeren“ Edelmetalle Rhodium, Ruthen und Iridium. Moderne integrierte Metallhütten und Scheidereien wie z.B. Umicore's Hoboken Anlage in der Nähe von Antwerpen, kombinieren viele Vorteile spezialisierter Scheidereien mit denen universeller Ansätzen. Durch ein komplexes Fließbild, innovative Teilprozesse (ausgelegt für Sekundärmaterial), die Nachbehandlung von Primärschlacke und anderen Nebenprodukten, sowie aufgrund eines hohen Materialdurchsatzes (1000 t/d) können bei geringen spezifischen Produktionskosten eine hohe Flexibilität und große Toleranzen gegenüber Verunreinigungen erzielt werden. Die erreichten Edelmetallausbeuten sind vergleichbar mit denen bei spezialisierten Verfahren. Zusätzlich werden neben allen Edelmetallen auch verschiedene Basis- und Sondermetalle zurückgewonnen (bei Umicore Hoboken in Summe 18 Metalle). [4].

Da Transportkosten für die Anlieferung edelmetallhaltiger Scheidematerialien im Allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle spielen, werden diese heutzutage weltweit zu den am besten geeigneten Verarbeitungsanlagen verschifft. Wie bei der Herstellung komplexer Produkte ist auch bei ihrem Recycling der Vorteil durch Nutzung von Größenvorteilen, Spezialisierung sowie einer internationalen Arbeitsteilung von weit größerer Bedeutung als die Nähe zu einer (weniger effizienten) Scheiderei. Dies macht auch aus ökologischer Sicht Sinn. Der Transport relativ konzentrierter e-



edelmetallhaltiger Produkte oder Komponenten (z. B. metallische Scheidgüter, Katalysatoren oder Leiterplatten) führt zu einer weit geringeren Umweltbelastung als suboptimale Aufarbeitungsverfahren, die mehr gefährliche Emissionen erzeugen und zu höheren Metallverlusten führen. In dieser Hinsicht ist die Scheidung von Sekundärmaterialien vergleichbar mit der Verarbeitung von Primärkonzentraten, wobei die Erz-Aufbereitungsanlage zur Konzentraterzeugung durch z.B. eine lokale Anlage für die Demontage von Fahrzeugen oder eine Aufbereitungsanlage für Elektronikschrott ersetzt wird. Wie bei der Lohnverhüttung von Konzentraten werden auch die letzten Verarbeitungsstufen beim Edelmetallrecycling üblicherweise als „Toll Refining“ durchgeführt, was bedeutet, dass die recycelten und vergütbaren Edelmetalle Eigentum des Lieferanten bleiben und bei Bedarf auch in physischer Form zurückgeliefert werden können.

Ein entscheidender Parameter bei der Auswahl eines geeigneten metallurgischen Verfahrens ist der Edelmetallgehalt, der von reinen Edelmetalllegierungen (z.B. Pt/Rh-Katalysatornetze aus Salpetersäureanlagen; Platinrührer aus der Glasproduktion) bis zu Recyclingmaterial mit weniger als 0,1 % Edelmetallgehalt reicht (einige Prozesskatalysatoren, Leiterplatten etc.). Die untere Grenze wird letztlich durch die Entwicklung der Edelmetallpreise bestimmt und hat z.B. bei Palladium-Katalysatoren aus der petrochemischen Industrie in den letzten Jahren erheblich geschwankt. Wenn der Edelmetallgehalt ausreichend hoch ist (ca. > 30 % Au+PGM) kann im Allgemeinen auf eine Voranreicherung verzichtet und das Material direkt hydrometallurgisch aufgeschlossen und in die Edelmetallscheidung und Raffination eingesteuert werden. In den meisten Fällen jedoch ist das Material deutlich ärmer, so dass eine Vorkonzentration erforderlich wird. Dies kann durch Abbrennen der Matrix, Schmelzanreicherung (Pyrometallurgie), hydrometallurgischen Aufschluss der Matrix oder selektives Laugen der Edelmetalle erfolgen. Die Wahl des jeweils besten Verfahrens hängt von der Materialzusammensetzung sowie von den technischen und sonstigen Rahmenbedingungen der Scheiderei ab und wirkt sich erheblich auf die Recyclingausbeute sowie die Umweltbilanz aus.

Nach der Voranreicherung werden die Edelmetalle in den Konzentraten voneinander getrennt und zu hochreinen Metallen raffiniert. Konzentrate mit einem hohen Silber- und/oder Goldgehalt werden durch Elektrolyse oder andere Spezialverfahren geschieden (Miller-Prozess, Salpetersäureaufschluss mit Abtrennung von Silbernitrat). Die Raffination von PGM-haltigen Konzentraten beginnt gewöhnlich mit der Abtrennung von Silber und Gold, gefolgt von komplexen hydrometallurgischen Verfahren zur Isolierung und Raffination der einzelnen PGMs. Diese Verfahren sind in der Fachliteratur detailliert beschrieben [5; 6]. Um eine hohe Edelmetallausbeute zu gewährleisten, müssen entstehende Seitenströme sorgfältig nachbehandelt und darin enthaltene Edelmetallspuren zurückgewonnen werden. Abbildung 2 zeigt die Hauptschritte bei Scheidung sowie den grundlegenden Ablauf der Feindarstellung der Metalle aus den Konzentraten.

In den nachfolgenden Kapiteln wird beispielhaft die Edelmetallscheidung für elektronische Leiterplatten, Autoabgaskatalysatoren sowie Reformingkatalysatoren beschrieben. Die Verarbeitung weiterer Materialien geschieht in denselben oder ähnlichen Prozessen und ist in [5] dargestellt.

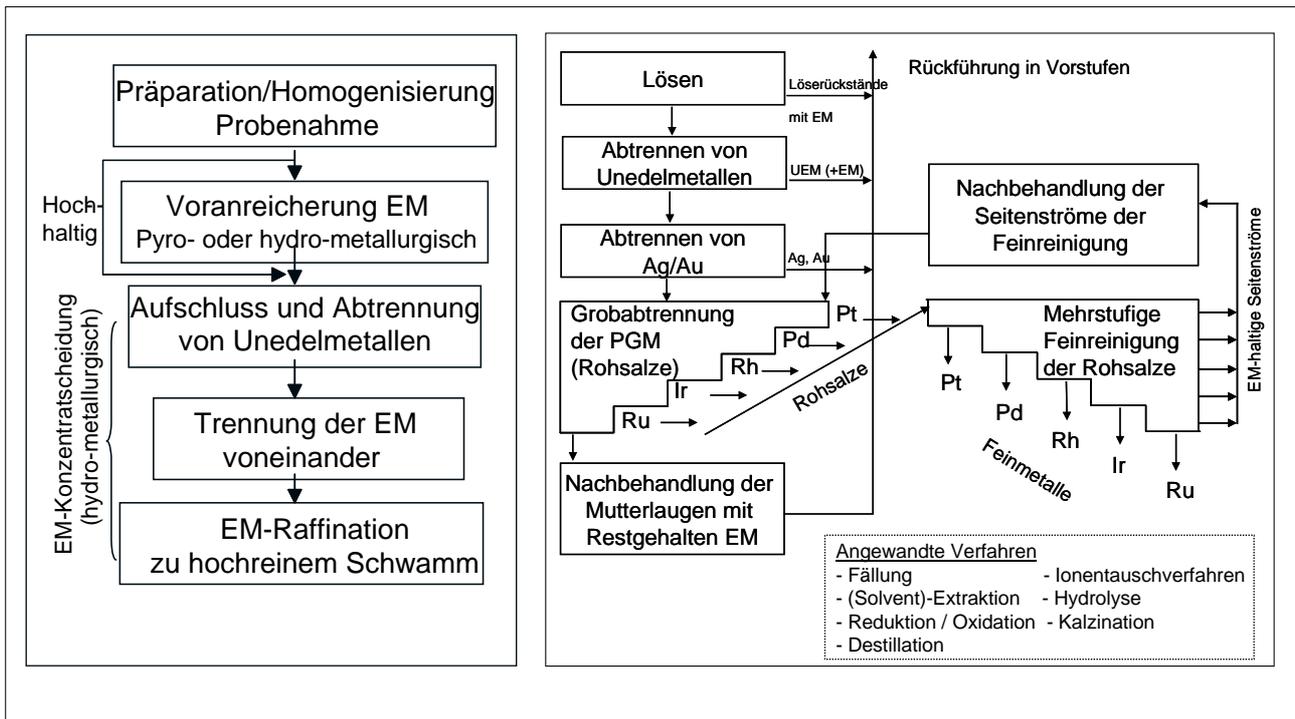


Abbildung 2: Hauptschritte bei der Edelmetallscheidung (links) und Ablauf der Konzentraterarbeitung und Raffination (rechts)

2.2.2 Metallrecycling aus Leiterplatten und Mobiltelefonen

Leiterplatten und hochhaltige elektronische Kleingeräte wie z.B. Mobiltelefone enthalten eine Vielzahl an Metallen sowie Kunststoffe, Glas und Keramik in einem komplexen Mix. Dies erfordert Verfahren, die nicht nur Edelmetalle, sondern auch Basis- und Sondermetalle effektiv zurückzugewinnen, ohne dass es dabei zu Emissionen von giftigen/gefährlichen Substanzen kommt. Üblicherweise enthält eine PC-Leiterplatte ca. 7 % Fe, 5 % Al, 20 % Cu, 1,5 % Pb, 1 % Ni, 3% Sn und 25 % organische Verbundstoffe sowie 250 ppm Au, 1000 ppm Ag und 100 ppm Pd. Weiterhin enthalten sind Spuren von As, Sb, Be, Br und Bi [7].

Leiterplatten oder Fraktionen daraus, ICs, Prozessoren, Kontakte sowie Mobiltelefone (nach Entnahme der Batterie) können direkt in integrierten Kupfer- und Edelmetallhütten verarbeitet werden. Eine weitere Aufbereitung des Materials ist hierfür nicht erforderlich, sie führt in der Regel sogar zu erheblichen Edelmetallverlusten. Denn auf mechanischem Wege können bei komplexen Produkten die edelmetallhaltigen Fraktionen nicht ausreichend für die Sortierung aufgeschlossen werden, so dass Edelmetalle partiell in Shredderstäube sowie in die Eisen-, Aluminium- oder Kunststofffraktion gelangen, aus denen sie nicht zurück gewinnbar sind [1; 2]. Bei der metallurgischen Verarbeitung werden diese Elektronikkomponenten mit anderen edelmetallhaltigen Materialien wie z. B. Katalysatoren, Nebenprodukten von NE-Metallhütten oder Primärkonzentraten vermischt und in einem Hochofenprozess bei ca. 1.200 °C eingeschmolzen. Edelmetalle werden dabei über ein



Sammlermetall extrahiert und in einer metallischen Phase angereichert, keramische Bestandteile sowie einige Metalloxide werden als Schlacke abgetrennt. Organische Bestandteile im Aufgabematerial werden als Reduktionsmittel und Energielieferant genutzt. Die Primärschlacke wird häufig in einem weiteren Hochofenprozess nachbehandelt, um daraus weitere Metalle zurück zu gewinnen. Das im Einsatzmaterial vorhandene Kupfer agiert als Sammlermetall für die Edelmetalle. Für die Weiterverarbeitung des Sammlermetalls werden etablierte elektrochemische, pyrometallurgische und hydrometallurgische Verfahren in unterschiedlichen Kombinationen eingesetzt. Besonders wichtig bei den pyrometallurgischen Schritten ist eine leistungsfähige Abgasreinigung, um Stäube abzuscheiden und die Bildung von Dioxinen und Furanen aus organischen Substanzen und Halogenen im Einsatzmaterial zu verhindern bzw. diese sicher zu zerstören. Hierfür stehen verschiedene moderne Technologien zur Verfügung die zur Erzielung einer optimalen Leistung kombiniert eingesetzt werden - z. B. adiabatische Kühler, Wäscher, Filter und katalytische Nachverbrennung. Die Bildung von Dioxinen während des Schmelzvorgangs kann durch eine gute Kontrolle und Steuerung der Prozessparameter verhindert werden. Dies beinhaltet ausreichend hohe Temperaturen und eine lange Verweildauer im Schmelzofen, eine vollständige Verbrennung, konstante Prozessbedingungen über eine automatisierte Steuerung und schnelles Abkühlen der Abgase auf unter 180-250 °C. Wärmerückgewinnung aus den Abgasen ermöglicht eine sehr effiziente Energienutzung.

Aufgrund der Komplexität des Einsatzmaterials sind moderne Fließbilder und großtechnische Anlagen für die metallurgische Verarbeitung von Leiterplatten und anderen Elektronikfraktionen unerlässlich. Solche Anlagen bestehen in Belgien, Kanada, Deutschland, Japan und Schweden, das Einsatzmaterial für diese Produktionsstandorte stammt aus weltweiten Quellen. Eine detaillierte Beschreibung der integrierten Metallhütte von Umicore findet sich in [4; 7]. In dieser Anlage werden ca. 1000 Tonnen Einsatzmaterial pro Tag verarbeitet, darin sind etwa 10 % E-Schrott enthalten. Insgesamt werden 18 verschiedene Metalle zurückgewonnen (Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Cu, Pb, Ni, Sn, Bi, In, Se, Te, Ga, Sb, As). Das Umicore Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es in den 90er Jahren speziell für edelmetallhaltige Sekundärmaterialien neu entwickelt wurde. Ziel ist die optimierte Rückgewinnung von Edel- und Sondermetallen, wobei Kupfer, Blei und Nickel in aufeinander folgenden Prozessschritten als Sammler verwendet werden. Diese Sammlermetalle werden am Ende ebenfalls als Feinmetalle ausgebracht und haben den größten Mengenanteil an den Output Metallen, trotzdem stellen sie für den Umicore Prozess eher Nebenprodukte dar. Fokus liegt auf den Edelmetallen, weshalb z.B. - anders als bei Kupferhüttenprozessen - keine klassische Elektrolyse sondern ein „Leaching und Electrowinning“ Verfahren eingesetzt wird. Das aus dem IsaSmelt Ofen abgestochene Werkkupfer wird im Wasserbad granuliert, fein aufgemahlen und mit Schwefelsäure gelaugt. Die Edelmetalle verbleiben dabei im Löserückstand und können sehr viel schneller weiterverarbeitet werden, als wenn sie erst nach einer Anodenreise über den Schlamm entnommen werden könnten. Aus dem Kupfersulfat wird dann über eine Gewinnungselektrolyse Kupfer kathodisch abgeschieden.



Umicores integrierter Metallhütte verarbeitet werden (s. Kap. 2.2.2). Durch gezielte Zusammenstellung des Aufgabemixes kann dabei weitgehend auf den Einsatz von Zuschlagstoffen verzichtet und mit niedrigeren Temperaturen (ca. 1200 °C) gearbeitet werden. Durch die auf Edelmetalle fokussierte Auslegung der Verfahrensabläufe lässt sich hier auch Rhodium sehr effizient zurückgewinnen, ein wichtiger Wertträger bei Autokatalysatoren. Weil Rhodium in integrierten Hütten mit Fokus auf Primärkonzentrate größtenteils verloren geht, sind diese beim Recycling von Autokatalysatoren nicht aktiv. Der hier beschriebene Verfahrensablauf gilt grundsätzlich auch für andere PGM Materialien in keramischer Matrix, wie Ofenbrüche aus der Glasindustrie. [10]

Bei allen pyrometallurgischen Verfahren wird Rhenium (Re) über den Abgasstrom ausgetragen und lässt sich daraus in der Regel nicht wirtschaftlich zurückgewinnen. Daher sind für die Aufbereitung von Pt/Re-haltigen Reformingkatalysatoren aus der Erdölraffination (semiregenerative Verfahren) spezielle Recyclingprozesse erforderlich (s. u.).

2.2.4 Edelmetallscheidung aus löslichen Katalysatoren

Bei Pt, Pt/Ir und Pt/Re-haltigen Raffineriekatalysatoren, z.B. aus dem Reforming- oder Isomerisierungsprozess, besteht der Träger meist aus γ -Aluminiumoxid, das in speziellen Reaktoren mithilfe von NaOH oder H₂SO₄ aufgelöst werden kann. Bei solchen hydrometallurgischen Verfahren verbleiben als Löserückstand neben inerten Verunreinigungen die PGM in Form schlammiger Konzentrate, die dann mit den bekannten Scheideverfahren weiterverarbeitet werden. Das gelöste Trägermaterial bildet eine Natriumaluminat- oder Aluminiumsulfat-Lösung, die in der Abwasseraufbereitung Verwendung findet. Sofern der Katalysator Rhenium enthält, geht dieses mit dem Aluminiumoxid als Perrheniumsäure in Lösung und wird aus dieser über Anionenaustauscher zurückgewonnen [11]. Solche Verfahren, wie sie z. B. von Heraeus in Deutschland und den USA angewandt werden, sind schnell und effizient, solange der Katalysator hinreichend sauber ist. Auch kann dadurch das teure Rhenium mit einer Ausbeute von bis zu 95 % zurückgewonnen werden. Voraussetzung ist die gute Löslichkeit des Trägermaterials, diese kann allerdings durch Überhitzung im Raffinerieprozess beeinträchtigt werden (Phasentransfer von löslichem γ - in unlösliches α -Aluminiumoxid). Verunreinigungen aus dem Raffinerieprozess mit Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen setzen ebenfalls die Löslichkeit herab und müssen zuvor abgebrannt werden, wenn ein bestimmter Grenzwert (normalerweise 3-5 %) überschritten wird. Verunreinigungen des Katalysators mit Pb, Ni, As oder Hg können der weiteren Verwendung der Aluminatlösung im Wege stehen, was die Wirtschaftlichkeit deutlich verschlechtern würde. Halogene (z.B. das in einigen verbrauchten Katalysatoren enthaltene Fluor) wirken sich ebenfalls negativ auf das Verfahren aus (starke Korrosion). In den vorgenannten Fällen kann ein pyrometallurgisches Verfahren eine Alternative bieten, da hier im Allgemeinen eine sehr viel größere Toleranz gegenüber Verunreinigungen besteht.



2.3 Vergleich von pyro- und hydrometallurgischen Verfahren

Gelegentlich kommt eine fast dogmatisch geführte Diskussion auf über die bessere Eignung von pyro- oder hydrometallurgischen Verfahren für edelmetallhaltige Materialien. Diese Diskussion wird jedoch meist weniger zwischen Metallurgen sondern eher in einem Marketingkontext mit dem Ziel der Kundenbeeinflussung geführt. Wie in den oben genannten Beispielen gezeigt wurde, eignen sich beide metallurgischen Ansätze jeweils für bestimmte Materialien und werden in vielen Fällen in Kombination eingesetzt. Auch integrierte Hütten mit pyrometallurgischen Verfahren für die Vorkonzentration nutzen verschiedene hydrometallurgische Verfahren für die nachfolgenden Raffinationsschritte. Daher können beide Verfahren als komplementär angesehen werden.

Generell gilt, dass sich die direkte Nutzung hydrometallurgischer Verfahren eher für hochhaltige Materialien (z. B. für Edelmetalllegierungen und Konzentrate), für das Ablösen von (Edel-)metallen von beschichteten Oberflächen, sowie für monometallische oder eher einfache Materialien eignet, bei denen entweder die Metalle oder aber die Matrix gut löslich sind. Hydrometallurgische Verfahren stoßen an technische Grenzen, je heterogener und komplexer die Materialien sind und je mehr die Edelmetalle mit anderen Substanzen „verwoben“ sind. Hier bieten die pyrometallurgischen Verfahren einen klaren Vorteil bei der Liberalisierung der Edelmetalle aus dem Materialverbund sowie bei ihrer Anreicherung in Sammlermetall, Schlacke oder Flugstaub für die weitere Verarbeitung. Dies wird nachfolgend kurz am Beispiel von Leiterplatten und Autoabgaskatalysatoren gezeigt.

2.3.1 Hydrometallurgische Verfahren beim Recycling von Elektronikschrott

In den letzten Jahren wurden alternative Rückgewinnungsverfahren für (Edel-)Metalle aus Leiterplatten in einer Vielzahl von Publikationen vorgestellt. Die meisten müssen allerdings kritisch in Hinsicht auf Gesamtmetallausbeuten, Umweltauswirkungen, sowie Abfall- und Nebenprodukte ausgewertet werden. In vielen Fällen fehlen klare Massenbilanzen (Input/Output) für das Gesamtprodukt (z.B. Leiterplatte), und meist werden nur bestimmte Substanzen (z.B. Gold, Kupfer) betrachtet. Oft werden die Leiterplatten (mechanisch) vorbereitet und die hydrometallurgische Verarbeitung dann nur für eine dabei erzeugte Fraktion durchgeführt, ohne dass die bei der Vorbehandlung aufgetretenen (Edel-)Metallverluste in die Bilanz mit eingehen. Auch basieren viele Publikationen nur auf im Labormaßstab durchgeführten Versuchen und ein erfolgreicher „scale up“ unter Praxisbedingungen bleibt fraglich. Die vorgeschlagenen hydrometallurgischen und elektrometallurgischen Prozesse werden oft als besonders kostengünstig (Investitionskosten), relativ einfach zu implementieren und umweltfreundlicher dargestellt. Ein banaler Grund für die oft ausgeprägte hydrometallurgische (universitäre) Forschung dürfte auch in der Tatsache liegen, dass in der Pyrometallurgie meist ein deutlich höherer apparativer Aufwand erforderlich ist (Investitionsvolumen, Raumbedarf, Infrastruktur). Aus der praktischen Erfahrungen sowie Auswertung der entsprechenden Literatur gilt es jedoch einige Faktoren bei der hydrometallurgischen Aufbereitung von Leiterplatten zu berücksichtigen:



- Die Komplexität von Materialien wie Leiterplatten erschwert die Hydrometallurgie erheblich. Wechselwirkungen während der Lösevorgänge reduzieren die Effektivität der Metallrückgewinnung und erfordern zusätzliche Verfahrensschritte. Des Weiteren kann es zu Schwierigkeiten bei der Aufbereitung von Zwischenprodukten kommen. So wird bei der Direktlaugung mit Königswasser (Salpetersäure + Salzsäure) aus Silber Silberchlorid gebildet, was die weitere Verarbeitung sowie die Qualität des Goldes beeinträchtigt, Zinn wird zu Metazinnensäure, die das Lösen von Gold behindert, und PGM können mit Königswasser nicht ausreichend gelaugt werden.
- Üblicherweise wird die Gewinnung einer definierten kleinen Gruppe von Metallen untersucht und dargestellt. In Leiterplatten sind jedoch wesentlich mehr Metalle vorhanden deren Verbleib und Rückgewinnungsrate ebenfalls berücksichtigt werden müsste. Auch gehen zahlreiche Veröffentlichungen nur unzureichend auf die Aufbereitung von Abfallströmen und Nebenprodukten ein (z.B. Abwässer, Löserückstände).
- Die direkte Laugung von Leiterplatten führt nur selten zu einer effektiven Extraktion der Edelmetalle, da die Reagenzien zwar die Oberflächen erreichen, viele Edelmetalle aber in Keramiken (z.B. Vielschichtkondensatoren, ICs) oder Zwischenschichten der Leiterplatten eingekapselt und dort nicht ausreichend zugänglich sind. Für einen besseren Aufschluss und die Erhöhung der zugänglichen Oberfläche wäre eine starke Zerkleinerung der Leiterplatten erforderlich (kürzere Reaktionszeit, höhere Metallausbeuten). Eine solche Zerkleinerung führt jedoch meist zu erheblichen Staubmengen und Edelmetallverlusten [1; 2]. Darüber hinaus kann das Feinmahlen von Leiterplatten zu hohen Temperaturen führen, wodurch aus enthaltenen (bromierten) Flammenschutzmitteln Dioxinen gebildet werden können.
- Die Verfahren erfordern den Einsatz starker Reagenzien, wie Zyanide, Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser, die eine sichere Handhabung und Entsorgung erfordern. Auch müssen die Verfahren so ausgelegt und durchgeführt werden, dass eine Gefährdung von Mitarbeitern und Umwelt ausgeschlossen werden kann. Kontrolle und Nachbehandlung der Abluft sind unerlässlich, da während der Lösereaktionen gefährliche Gase entstehen können. So kann die Laugung mit Salpetersäure oder Königswasser zur Freisetzung von Stickoxid- und Chlordämpfen führen.

In Anbetracht des Vorgenannten erweisen sich rein hydrometallurgische Verfahren in der Praxis als nicht ganz so einfach wie oftmals dargestellt¹, insbesondere unter den in Entwicklungs- und Schwellenländern vorliegenden Bedingungen. Sie erfordern erhebliche zusätzliche Technologie-

¹ Interessanterweise wird bei der (kommerziellen) Beschreibung hydrometallurgischer Verfahren zur Aufbereitung von Elektronikschrott häufig der Ausdruck „Laugen in wässrigen Lösungen (leaching in aqueous solutions)“ verwendet, und es wird vermieden Zyanide oder Salpetersäure zu erwähnen. Es liegt auf der Hand, dass keines der Leiterplatten-Metalle in reinem Wasser gelöst werden kann. Deshalb scheint der vage Begriff „wässrige Lösungen“ manchmal absichtlich verwendet zu werden, um weniger versierte Marktteilnehmer in die Irre zu führen.



und Überwachungsmaßnahmen sowie meist den Einsatz nachgeschalteter pyrometallurgischen Verfahren zur optimierten Metallrückgewinnung (z.B. bei der Nachbehandlung von Löserückständen).

Nach Kenntnis des Autors gibt es derzeit in der industriellen Praxis kein Verfahren, das auf rein hydrometallurgischen Weg umweltverträglich und mit hohen Ausbeuten die in Leiterplatten enthaltenen (Edel-)Metalle zurück gewinnt. Obwohl vor allem im asiatischen Raum einige Unternehmen angeben, Leiterplatten (und Mobiltelefone) mithilfe hydrometallurgischer Verfahren zu verarbeiten, sind hierfür bisher weder aussagekräftige Fließbilder noch Massen- und Umweltbilanzen zugänglich. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei trotz schöner „Marketingstories“ vor allem um ein „Rosinenpicken“ von Gold und anderen wenigen Wertstoffen handelt. Andere Fraktionen gelangen dann doch entweder in Hinterhofbetriebe oder in eine pyrometallurgische Verarbeitung.

2.3.2 Hydrometallurgische Verfahren beim Recycling von Autokatalysatoren

Es wurden immer wieder Versuche unternommen und auch einige Patente eingereicht, um Autoabgaskatalysatoren mit keramischen Trägermaterialien durch hydrometallurgische Verfahren zu verarbeiten. Dabei wird meist ein Lösen der PGM-haltigen Beschichtung vom Trägermaterial angestrebt. In der Praxis hat sich keines dieser Verfahren durchgesetzt und selbst bestehende Anlagen (z.B. in Japan) wurden wegen Unwirtschaftlichkeit geschlossen. Hauptprobleme sind unzureichende PGM-Ausbeuten, die Aufbereitung/Entsorgung der Reagenzien sowie die hohe Abrasivität der fein gemahlene Keramik. Wegen der hohen PGM Preise bedingt schon eine Ausbeutedifferenz im Vergleich zur Pyrometallurgie von 1-2 % einen bedeutenden wirtschaftlichen Nachteil. Um die Löseausbeuten zu optimieren muss zur Erzielung einer großen Oberfläche das Aufgabematerial fein aufgemahlen werden. Der scharfkörnige Cordierit des Trägermaterials in Kombination mit aggressiven Medien und erhöhten Temperaturen führt dann zu erheblichem Verschleiß an Rohrleitungen, Flanschen und Dichtungssystemen, wodurch Ausfallzeiten und Prozesskosten stark ansteigen.

3 Probleme und zukünftige Anforderungen

Beim Edelmetallrecycling ergeben sich Herausforderungen in folgenden drei Hauptfeldern.

3.1 Materialien/Produkte mit etablierten Scheideverfahren

Diese Gruppe umfasst eine große Bandbreite von bekannten Materialien, von denen viele oben bereits beschrieben wurden. Ihre Zusammensetzung reicht von einfachen bis hin zu sehr komplexen Materialien. Hierfür wurden jeweils effektive metallurgische Verfahren entwickelt, die heute weltweit mit ausreichenden Verarbeitungskapazitäten im Einsatz sind. Das Optimierungs- bzw. zusätzliche Wertschöpfungspotential durch Entwicklung neuer metallurgischer Verfahren ist hier nur gering, da die Edelmetalle bereits kostengünstig und mit hohen Ausbeuten unter Einhaltung strenger Umweltstandards zurückgewonnen werden können. Mit weiteren Forschungsaktivitäten bei diesen



etablierten Verfahren können nur minimale Verbesserungen erzielt werden, und eine institutionelle Forschungsförderung für Aufbereitung und Metallurgie ist unter Kosten-Nutzen Aspekten nicht sinnvoll. Wichtige Beispiele für diese Gruppe sind elektronische Leiterplatten, Mobiltelefone oder Autokatalysatoren. Diese sind „populär“, so dass es hierfür auch in jüngerer Zeit immer wieder größere Förderpakete gegeben hat, obwohl dadurch bestenfalls „das Rad neu erfunden“ werden kann.

Dies bedeutet jedoch keinesfalls, dass die Recyclingkreisläufe für diese Produktgruppe bereits perfekt geschlossen sind. Wie in der Einleitung ausgeführt, bestehen noch immer erhebliche Defizite bei Erfassung, Demontage und Aufbereitung der entsprechenden Produkte. In diesem Zusammenhang müssen folgende Punkte durch weitere (Forschungs-)Aktivitäten sowie eine Optimierung der Randbedingungen verbessert werden:

- Signifikant verbesserte Erfassung und Sammlung von Altprodukten sowie die Einsteuerung dieser Produkte in die dafür am besten geeigneten Recyclingketten. Wegen der weltweiten Ströme von Gebrauchsgütern gilt es dabei auch eine weltweite Recyclinginfrastruktur zu entwickeln. Diese sollte arbeitsteilig organisiert werden. Die Investitions- und Know-how intensive metallurgische Verarbeitung komplexer Materialien kann auf wenige hocheffiziente Standorte beschränkt bleiben, es ist aber sicherzustellen, dass relevante Altgeräte global gesammelt und gegebenenfalls lokal demontiert/konditioniert werden. Daraus resultierende edelmetallhaltige Fraktionen können dann für das „toll refining“ an international operierende moderne Scheidebetriebe geliefert werden.
- Vermeidung illegaler/dubioser Exporte von Altfahrzeugen, gebrauchten Elektronikprodukten und anderer relevanter Produkte.
- Vermeidung von ineffizientem und die Umwelt belastendem „Hinterhof-Recycling“.
- Selektive Demontage edelmetallhaltiger Komponenten aus komplexen Produkten ohne Edelmetallverluste. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die Vielzahl von elektronischen Bauteilen in modernen Kraftfahrzeugen („Computer auf Rädern“). Die etablierte Shreddertechnologie ist hierfür nicht geeignet, Edel- und Sondermetalle gehen verloren und können auch durch Post-Shredder Technologien nur unzureichend zurückgewonnen werden. Benötigt werden geeignete Prä-Shredder Technologien sowie die Berücksichtigung von Demontageaspekten bei der Anordnung Rohstoff relevanter Komponenten in Neuprodukten („Designs for Disassembly“).
- Optimierung der Schnittstellen entlang der Recyclingkette und Entwicklung einer ganzheitlich optimierten organisatorisch-technischen Lösung (Systemdesign). Hierunter fallen die Festlegung von der optimalen Vorsortierung und Aufbereitungstiefe sowie die Schnittstelle zwischen mechanischer Aufbereitung und metallurgischer Aufbereitung.



3.2 Neue Produkte/Materialien mit „ungeeigneten“ Stoffkombinationen

Hier ergeben sich Probleme aus Metallkombinationen, die nicht zu etablierten Scheideverfahren passen. Es entstehen technische Konflikte, wenn die Rückgewinnung eines wichtigen Metalls zu Verlusten anderer Metalle führt. Hiervon sind normalerweise nicht Kombinationen von Edelmetallen betroffen, sondern Edelmetalle in Kombination mit wertvollen Sonder- oder Basismetallen. Ein weiteres Problem ist die Beeinträchtigung der Rückgewinnung von Edelmetallen durch das Vorhandensein gefährlicher Substanzen (z. B. Quecksilber, Halogene).

Daher sollte bei der Entwicklung neuer Produkte auch ihre Recyclingfähigkeit am Ende der Produktlebensdauer berücksichtigt werden. Es gibt einige jüngere Beispiele für „exotische“ Metall-Kombinationen oder Metall/Trägermaterial-Kombinationen, die durch bestehende Verfahren nicht verarbeitet werden konnten und für die deshalb (teilweise) neue Scheideverfahren entwickelt werden mussten. Hierunter fällt die kombinierte Rückgewinnung von Edel- und NE-Metallen (z. B. bei „Gas to Liquid/GTL-Katalysatoren“), neue Trägermaterialien wie SiC (mit sehr hohem Schmelzpunkt) für Dieselpartikelfilter (DPF), aber auch Verfahrens- oder Umweltprobleme durch andere Bestandteile/Verunreinigungen. So enthält die katalytische Schicht in Niedertemperatur-Brennstoffzellen vom Typ PEMFC, DMFC oder PAFC neben Pt (und Ru) hohe Anteile von Fluorpolymer in einer Kohlenstoffmatrix. Deswegen darf beim Recycling das herkömmliche Veraschen aufgrund von giftigem Fluor und Fluorwasserstoff-Emissionen nicht eingesetzt werden. Verbrauchte GTL-Katalysatoren weisen normalerweise einen hohen Wachsgehalt auf, der sich erschwerend auf Probenahme und Schmelzverfahren auswirkt. Gebrauchte Dieselpartikelfilter enthalten Ruß und Mineralaschen, die aus Arbeitsschutzgründen sorgfältig gehandhabt werden muss, insbesondere bei Sammlung, Mahlen und Probenahme. Für alle diese Materialien wurden inzwischen neue Recyclingverfahren entwickelt. Grundsätzlich wird empfohlen, bei der Entwicklung neuer Produkte frühzeitig einen erfahrenen Edelmetallrecycler zu konsultieren.

Auch die kombinierte Rückgewinnung von Edel- und Sondermetallen wird an Bedeutung gewinnen, da einige Sondermetalle (z.B. Indium, Gallium, Tellur, Seltene Erden) in Hinblick auf die langfristige Versorgungssicherheit als kritisch eingestuft werden, in Hightech- und Cleantech-Anwendungen aber erhebliche Zuwachsraten erfahren. Wie dargestellt können moderne integrierte Edelmetallhütten bereits viele Metalle zurückgewinnen, aber jedes weitere Element kann langfristig gesehen von Bedeutung sein. Bei Multi-Metallkombinationen, wie sie in Elektronikgeräten vorkommen, hat das Vorhandensein der Edelmetalle einen wichtigen Nebeneffekt. Da ihr wirtschaftlicher Wert das Recycling der Komponenten attraktiv macht, kann im Rahmen der thermodynamischen Möglichkeiten eine komplexe Metallurgie die Rückgewinnung begleitender Sondermetalle als „Nebenprodukt“ ermöglichen.

LCD-Fernseher und LCD-Monitore sind Beispiele für neuere Produkte, bei denen sowohl Aufbereitung als auch die metallurgische Rückgewinnung betroffen sind. Die in den meisten Geräten enthaltene quecksilberhaltige Hintergrundbeleuchtung macht ein Shreddern unmöglich und treibt die Kosten für die manuelle Demontage in die Höhe. In einigen Jahren werden erhebliche Mengenströme



von alten LCD-Bildschirmen erwartet, diese enthalten Leiterplatten (Edel- und Sondermetalle), aber auch Indium (Bildschirme; 80 % der derzeitigen Indiumnachfrage wird für transparente leitende Schichten in LCD-Anwendungen eingesetzt). Effektive Recyclinglösungen unter Einschluss der mechanischen Aufbereitung und der metallurgischen Verarbeitung sind hier erst in den Anfängen.

3.3 Dissipative Nutzung von Edelmetallen

Ein kaum zu bewältigendes Problem ist die dissipative Nutzung von Edelmetallen in einigen Anwendungen. Hier ist die Konzentration von Edelmetallen so gering ist, dass eine Rückgewinnung zwar technisch durchführbar, aber sehr wahrscheinlich niemals wirtschaftlich rentabel wäre. Ein Beispiel hierfür sind homogene Platinkatalysatoren für die Silikonherstellung, bei der die Katalysatoren letztlich extrem gering konzentrierte Bestandteile des Produkts werden. Andere Beispiele sind hauchdünne Platin- oder Ruthenbeschichtungen in Festplattenlaufwerken, Platin- oder Iridiumhaltige Zündkerzen und Lambda-Sensoren, die kaum wirtschaftlich aus Altfahrzeugen demontiert werden können, oder auch in RFID Chips oder funktionalen Textilien verwendetes Silber. Obwohl der Edelmetallgehalt pro Einheit in solchen Anwendungen nur minimal ist, kann bei einer Nutzung in Massenprodukten insgesamt eine erhebliche Edelmetallmenge involviert sein und durch die dissipative Nutzung unwiderruflich aus dem Metallkreislauf verloren gehen.

4 Zusammenfassung

Die metallurgische Rückgewinnung von Edelmetallen hat heute ein sehr hohes technisches Niveau erreicht. Aus den meisten edelmetallhaltigen Materialien können diese sehr effektiv zurückgewonnen werden, und ein großer Teil der Edelmetallversorgung stammt inzwischen aus Sekundärmaterial. Weltweit sind ausreichend moderne Scheidekapazitäten verfügbar. Leider ist gerade das Edelmetallrecycling aber auch von unseriösen Akteuren beeinträchtigt, Mythos und Wirklichkeit klaffen oft weit auseinander, und „Pseudo-Refiner“ zeichnen sich durch besonders kreatives Marketing und ethisch zweifelhafte Praktiken aus.

Trotz der guten technischen Möglichkeiten ist die Recyclingrate von relevanten Konsumgütern wie z.B. Autokatalysatoren und (Leiterplatten aus) Elektrogeräten enttäuschend gering. Viele Produkte werden am Ende ihrer Lebensdauer nicht in geeignete Recyclingketten eingesteuert oder gehen durch suboptimale Prozesse innerhalb der Recyclingkette verloren. Dies führt in der Praxis zu hohen, vermeidbaren Edelmetallverlusten. Hier müssen die gesetzlichen Rahmenbedingungen sowie die involvierten Akteure mit zielgerichteten Maßnahmen ansetzen. In diesem Kontext ist auch eine kritische Betrachtung der Forschungsförderung erforderlich. Die „Neuerfindung des Rades“ in der metallurgischen Rückgewinnung von z. B. Katalysatoren oder Leiterplatten bringt nur sehr geringen Zusatznutzen. Wesentlich wichtiger wären interdisziplinäre (Forschungs-) Bemühungen, um die oft eklatanten Defizite in den der Edelmetallscheidung vorgelagerten Schritten zu überwinden und die Abstimmung von Produktdesign und Recyclingketten zu verbessern. Zunehmende Bedeu-



tung wird der systemübergreifenden intelligenten Verschaltung von Aufbereitungstechnik, Pyro- und Hydrometallurgie zukommen. Das gilt nicht nur für die Recyclingkette bis in die Metallurgie, sondern auch für dabei entstehende „Abfallprodukte“ wie Stäube, Abwasserschlämme oder Schlacken. Mit modernen Aufbereitungsverfahren können hieraus gegebenenfalls weitere Metalle für den erneuten metallurgischen Aufschluss angereichert werden.

Literatur

- [1] MESKERS, C., HAGELÜKEN, C.: Impact of pre-processing routes on precious metals recovery from PCs. Proceedings EMC 2009, Vol. 2, Clausthal-Zellerfeld.
- [2] CHANCEREL, P, MESKERS, C., HAGELÜKEN, C., ROTTER, V.S.: Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment. Journal of Industrial Ecology, Vol. 13, No. 5, Yale 2009, 791-810.
- [3] HAGELÜKEN, C., BUCHERT, M., STAHL, H.: Stoffströme der Platingruppenmetalle, Clausthal-Zellerfeld 2005.
- [4] VANBELLEN, F., M. CHINTINNE, M.: Extreme Makeover – UPMR’s Hoboken plant. Proceedings EMC 2007, Clausthal-Zellerfeld 2007.
- [5] BRUMBY, A., HAGELÜKEN, C., LOX, E., KLEINWÄCHTER, I.: Edelmetalle, in: Winnacker-Küchler, Chemische Technik, 5. Aufl., Bd. 6b (Metalle), Weinheim 2005, 209-276.
- [6] RENNER, H.: Platinum Metals and Compounds, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, Weinheim 1992, 75-131.
- [7] MESKERS, C., HAGELÜKEN, C. VAN DAMME: Green Recycling of EEE – Special and precious metal recovery. EPD Congress 2009 at the TMS annual meeting. S.M. Howard (ed.)
- [8] LEHNER, T.: Industrial recycling of electronic scrap at Boliden’s Rönnskär smelter. EPD Congress 2009 at the TMS annual meeting. S.M. Howard (ed.)
- [9] LASER, D.: State-of-the-art technology in sampling, in: Proceedings EMC 2009, Clausthal-Zellerfeld.
- [10] HAGELÜKEN, C.: Recycling of spent catalysts, in: Handbook of heterogeneous catalysis (2nd ed.), Weinheim 2008, 1846-1863.
- [11] GREHL, M., MEYER, H., NOWOTTNY, C., KRALIK, J.: Technological Aspects in PGM Refining, Proceedings EMC 2005, Clausthal-Zellerfeld 2005, 269-279.