

**GESETZLICHE BEGRENZUNG VON ABWASSEREMMISSIONEN  
AUS DER HERSTELLUNG UND WEITERVERARBEITUNG VON  
EDELMETALLEN UND DER HERSTELLUNG VON  
QUECKSILBERMETALL**

**(BGBl. II Nr. 348/1997)**

## **1. Allgemeines**

### 1.1. Edelmetalle

Als Edelmetalle bezeichnet man eine Gruppe von chemisch sehr beständigen Metallen, die sich durch geringe Affinität zu Sauerstoff und geringe Tendenz zur Kationenbildung auszeichnen. Edelmetalle sind luftbeständig und korrosionsfest. Die chemische Beständigkeit bei den einzelnen Metallen der Gruppe ist aber unterschiedlich stark. Silber ist in Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure löslich; Gold, Platin und Palladium lösen sich in Königswasser (Mischung aus konzentrierter HCl und konzentrierter HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 3:1), die übrigen Edelmetalle lösen sich auch in Königswasser nicht.

Zu den Edelmetallen gehören Silber, Gold und die Platinmetalle; in manchen Fachpublikationen wird auch Quecksilber zu den Edelmetallen gerechnet. Unter dem Begriff Platinmetalle faßt man die chemisch nahe verwandten Elemente aus der achten Gruppe des Periodensystems Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin (Ordnungszahlen 44 bis 46 und 76 bis 78) zusammen.

Im folgenden werden die einzelnen Edelmetalle und ihre Herstellung beschrieben, soweit dies aus abwassertechnischer Sicht erforderlich ist. Bei der Herstellung wird nur auf die Verfahren der Sekundärmetallurgie (Scheidewesen) eingegangen. Österreich verfügt nicht über abbauwürdige Lagerstätten von Edelmetallerzen; daher wird gegenwärtig und zukünftig keine Primärmetallurgie der Edelmetalle betrieben. Weiters wird nicht auf die Gewinnung von Edelmetallen als Nebenproduktion der

sonstigen Nichteisen-Metallherstellung eingegangen. Diesbezüglich wird auf die Erläuterungen zur AEV Nichteisen-Metallindustrie verwiesen.

### 1.1.1. Silber

Silber ist ein Element aus der ersten Nebengruppe des Periodensystems. Reines Silber ist glänzend weiß, weich und leicht verformbar und dehnbar. Silber besitzt von allen Metallen die höchste Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme. Im geschmolzenen Zustand löst Silber Sauerstoff, welcher beim Erstarren wieder entweicht. Silber ist das reaktionsfreudigste Edelmetall. An der Luft ist es beständig; oberhalb von 300 °C und erhöhtem Druck (größer als 15 bar) reagiert es mit Sauerstoff zu  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Mit Schwefelwasserstoff bildet Silber schwarzes Silbersulfid (Anlaufen von Silbergegenständen). Von nicht oxidierenden Säuren wie Salzsäure wird Silber nicht angegriffen; oxidierende Säuren wie z.B. Salpetersäure greifen Silber stark und schnell an. Gegen geschmolzene Alkalien ist Silber widerstandsfähig. Von Alkalicyaniden wird Silber in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Cyanidkomplexen gelöst. Silber ist mit vielen Metallen legierbar.

Silber dient in großen Mengen zur Herstellung von Schmuckwaren, Tafelbestecken und für Münzzwecke. Wegen seiner Korrosionsbeständigkeit findet Silber in Form galvanischer Überzüge im chemischen Apparatebau und in der Bijouterie Verwendung. Es dient weiter zur Herstellung von Spiegeln, Thermogefäßen, Silberloten und elektrischen Batterien sowie in der Medizintechnik als Bestandteil von Amalgam für Zahnfüllmassen. Sehr große Mengen werden zur Herstellung von Silberverbindungen (Silberhalogeniden) für fotografische Filme und Papiere eingesetzt. Alle genannten Produkte dienen in weiterer Folge als Rohstoffe für die Sekundärmetallurgie des Silbers.

Silber kann aus verschiedensten Ausgangsstoffen gewonnen werden. Neben der Gewinnung aus Silbererzen (Primärgewinnung durch cyanidische Laugung silberhaltiger Erze) ist vor allem die Silbergewinnung als Kuppelproduktion bei der Herstellung von Nichteisenmetallen zu erwähnen (z.B. bei der Bleigewinnung aus dem Rohblei durch den Treibprozeß, aus dem Anodenschlamm bei der Herstellung von Elektrolytkupfer u.ä.).

Durch Aufarbeitung silberhaltiger Abfälle und Altmaterialien sowie durch Rückgewinnung von Silber aus verbrauchten fotografischen Bädern werden heute bedeutende Mengen von Silber für den Markt bereitgestellt. Aus Legierungen von Silber mit unedlen Metallen (z.B. Kupfer, Nickel, Zink oder Zinn) wird Silber durch einen hydrometallurgischen Prozeß gewonnen. Bei der sogenannten Scheidegutlaugung werden die unedlen Metalle durch selektives Herauslösen entfernt; Agentien dabei sind verdünnte Schwefelsäure in Verbindung mit Luft, gasförmiger Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid. Das Legierungssilber bleibt als Gerüst erhalten. Zur Beschleunigung des Löseprozesses werden die Ausgangsmaterialien vorzerkleinert.

Die Trennung von Silber und unedlen Metallen ist auch durch elektrolytische Verfahren möglich. Dabei löst man die Legierung anodisch in schwachsauren Elektrolyten (z.B. Kupfernitrat) auf. Anodenraum und Kathodenraum werden durch ein Diaphragma getrennt. Der silberhaltige Anolyt wird abgezogen, durch Zementation über Kupfer entsilbert und in den Anodenraum zurückgeführt. Auch die Gewinnung von Silber aus silberhaltigen Legierungen durch gewöhnliche Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung, bei welcher das Silbergerüst der Legierung als Anode bestehen bleibt während die unedlen Metalle in Lösung gehen, wird praktiziert.

Die Rückgewinnung von Silber aus Fotopapieren oder Filmmaterial erfolgt in der Regel durch Verbrennung oder durch Pyrolyse. Die Endprodukte dieser thermischen Behandlung werden hydrometallurgisch aufgearbeitet oder bei hohen Silbergehalten an Nichteisen-Metallhütten abgegeben. Ist bei Altfilmen an eine Weiterverwendung der Filmunterlagen z.B. als Folien gedacht, so werden zur Silberentfernung Waschprozesse angewendet. Diese zerstören die Gelatineschicht und setzen das Silber frei. Gewaschen wird mit heißer verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge, Hypochloritlauge oder mit Enzymlösungen. Die silberhaltigen Lösungen werden elektrolytisch weiterverarbeitet. In der Fotoindustrie fallen auch puddingartige bis stückige Reste von Fotoemulsionen an. Auch diese werden durch Verbrennung oder Pyrolyse oder durch chemische Zerstörung der Gelatine behandelt; das darin enthaltene Silber wird gemäß den obigen Verfahren zurückgewonnen.

Silberhaltige Fixierbäder aus fotografischen Anstalten und Laboratorien oder aus Röntgengeräten können durch eine Vielzahl von Verfahren behandelt werden. Während die chemischen Verfahren wie Sulfidfällung (mit Natriumsulfid oder TMT15), Zementation (an Stahlwolle oder Zinkpulver), Reduktion (mit Natriumborhydrid oder Dithionit) immer mehr zurückgehen, gewinnt das elektrolytische Verfahren der kathodischen Abscheidung an Edelstahlkathoden immer mehr an Bedeutung. Die Rückstände aus der Aufarbeitung der Fixierbäder gelangen zur weiteren Silbergewinnung in die Scheideanstalten.

Die Ablösung von Silber als Oberflächenbeschichtung von Elektronikbauteilen, elektrischen Kontakten oder silberplattierten Materialien aus dem Juwelierbereich erfolgt zumeist mit naßchemischen Verfahren (Salpetersäure- oder Nitriersäureverfahren, Polysulfid- oder Cyanidverfahren). Aus den entstehenden Lösungen kann das Silber durch Elektrolyse gewonnen werden.

Das aus allen Gewinnungsprozessen resultierende Rohsilber enthält Beimengungen, die durch Einsatz weiterer elektrolytischer Verfahren entfernt werden (Möbius-Elektrolyse, Balbach-Thum-Elektrolyse); dabei kann man Reinsilber mit 99,6 bis 99,97% erhalten. Edelmetallfreies Silber kann auch durch Feinbrennen gereinigt werden; dabei wird das Rohsilber mit Salpeter geschmolzen und die Nebenbestandteile abgetrieben.

#### 1.1.2. Gold

Wie Silber gehört Gold der ersten Nebengruppe des Periodensystemes an. Reines Gold ist rötlich gelb, außerordentlich weich und dehnbar, läßt sich leicht mechanisch bearbeiten und kann zu sehr dünnen Drähten oder Folien (Blattgold) gewalzt oder gehämmert werden. Gold verdampft beim Schmelzen, so daß bei einem Schmelzvorgang ohne Abdichtung beträchtliche Verdampfungsverluste auftreten. Gold ist sehr reaktionsträge. Es wird von Luft, Säuren und Alkalien nicht angegriffen, jedoch von Königswasser und cyanidischen Lösungen. Mit wasserfreiem Chlorgas reagiert Gold bei höheren Temperaturen zu Goldchlorid. Gold bildet mit vielen Metallen Legierungen, wodurch eine Härtung oder eine Veränderung seines

Farbtonen erreicht wird. Bei Berührung mit Quecksilber reagiert Gold unter Amalgambildung.

In seinen Verbindungen ist Gold meist drei-, selten auch einwertig. Alle Goldverbindungen zersetzen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Gold. Die wichtigste Goldverbindung ist das in roten Nadeln kristallisierende Gold(III)-Chlorid. Es entsteht durch Überleiten von Chlorgas über feinpulveriges Gold bei 180 °C. Mit Chlorwasserstoff bildet  $\text{AuCl}_3$  die Tetrachlorogoldsäure (im Handel Goldchlorid genannt); diese Goldverbindung entsteht auch beim Eindampfen von in Königswasser gelöstem Gold.

Der größte Goldverbraucher ist die Schmuckindustrie, die mehr als die Hälfte der Weltproduktion an Gold verarbeitet. Industriell-gewerbliche Anwendungsgebiete sind die Elektronik, die Zahntechnik, die Herstellung spezieller Legierungen für Schreibfedern, Spinddüsen und Thermoelemente sowie die pharmazeutische Industrie (Goldpräparate). Weiters ist das Kunsthandwerk ein bedeutender Abnehmer von Gold. Ein wesentlicher Anteil der Goldproduktion geht in die Geldwirtschaft.

Bei der Goldgewinnung können die Primärverfahren (Waschgoldgewinnung, Amalgamation oder cyanidische Laugung aus goldhaltigen Erzen), die Gewinnung als Kuppelprodukt der Nichteisen-Metallindustrie (z.B. aus dem Anodenschlamm bei der Elektrolytkupfergewinnung) und die Rückgewinnung aus goldhaltigen Altmaterialien unterschieden werden.

Bei der Aufarbeitung goldhaltiger Altmaterialien werden große Mengen über die Anlagen der Nichteisen-Metallindustrie behandelt. Kleinmengen goldreicher Legierungen werden in den Scheideanstalten mit dem Königswasseraufschluß oder einem Aufschluß unter Anwendung von Salzsäure in Kombination mit einem starken Oxidationsmittel (z.B. gasförmiges Halogen) aufgearbeitet. Begleitelemente werden durch nachfolgende Trennoperationen entfernt (z.B. Silber durch Chloridfällung). Das Gold wird durch selektive Reduktion aus der Lösung gewonnen; bei Gegenwart von Kupfer- oder Bleiionen wird mit  $\text{SO}_2$  oder Hydrazin reduziert, bei Anwesenheit von Platinmetallen mit Oxalsäure.

In der Elektronik- und Schmuckindustrie fallen große Mengen an Altmaterialien an, bei welchen sich auf nichtedlem metallischem Basismaterial Goldauflagen von wenigen  $\mu\text{m}$  Dicke und Goldgehalten von wenigen Prozenten gewinnen lassen. Wirtschaftlich interessant ist nur die Ablösung dieser Goldbeläge; das Basismaterial wird einer gesonderten Wiederverwertung zugeführt. Die Aufarbeitung beginnt mit einer Freilegung der Oberflächen durch mechanische Bearbeitung (Mühlen, Brecher, Kollergänge etc.). Bei Anwesenheit von Gold mit Lotverdeckung, Mehrschichtenaufbau, Kombinationen von Gold mit Glas oder Keramik müssen Sonderverfahren eingesetzt werden (z.B. pyrometallurgische Verfahren). Die aufgeschlossene Goldbeschichtung wird anschließend mit einer cyanidischen alkalischen Lösung abgetragen. Als Oxidationsmittel verwendet man dabei neben Luft vor allem aromatische Nitroverbindungen (z.B. Nitrobenzoesäure), Kaliumperoxodisulfat oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die Aufarbeitung der Lösung kann elektrolytisch erfolgen, aber auch durch Direktreduktion (z.B. mit Zink) oder über Ionentauscher. Letztere werden verascht und aus der Asche wird das Gold gewonnen.

Bei Goldgewinnungsverfahren fallen häufig goldhaltige Silberlegierungen oder silberhaltige Goldlegierungen an. Die Trennung (Scheidung) von Gold und Silber bei goldhaltigen Silberlegierungen erfolgt nach Umlegieren zum Silber-Gold-Verhältnis 3:1 durch Herauslösen des Silbers mit heißer Salpetersäure (Quartation) oder mit heißer konzentrierter Schwefelsäure (Affination) oder durch Elektrolyse in Silbernitratlösung (Möbius-Prozeß). Bei silberhaltigem Gold werden die Metalle durch Überführung des Silbers in flüssiges, auf dem geschmolzenen Gold schwimmendes Silberchlorid durch Einleiten von Chlorgas in die Schmelze (Müller-Prozeß) oder durch Elektrolyse in Goldchloridlösung (Wohlwill-Prozeß) getrennt.

Das aus den Gewinnungsprozessen resultierende Rohgold wird durch elektrolytische Verfahren weiter gereinigt, wobei bis zu 99,99% reines Elektrolytgold hergestellt werden kann.

### 1.1.3. Platinmetalle

#### 1.1.3.1. Platin

Platin ist ein grauweißes, silbrig glänzendes Edelmetall, das an der Luft und gegen nicht oxidierende Säuren beständig ist. Es ist löslich in Königswasser und wird von geschmolzenen Alkalien in Gegenwart von Sauerstoff angegriffen. Auch mit einigen Elementen wie Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen und Blei reagiert Platin bei höheren Temperaturen. Beim Erhitzen an der Luft bildet Platin in geringer Menge Oxide (Platinoxid). Ähnlich wie Palladium absorbiert Platin große Mengen an Wasserstoff.

In seinen Verbindungen liegt Platin in den Oxidationsstufen 0 bis +6 vor; am wichtigsten sind die Verbindungen in den Stufen +2 und +4. Die wichtigste Platinverbindung im Bereich der Edelmetallherstellung ist Hexachlorplatinsäure, die beim Lösen von Platin in Königswasser entsteht. Technisch wichtig sind auch die Kalium- und Ammoniumsalze der Hexachloroplatinsäure.

Verwendet wird Platin (auch in Form von Legierungen) zur Herstellung von Schmuck, für medizinische und chemische Geräte, für elektrische Schaltelemente, Eichgeräte, Thermometer, Elektroden und korrosionsbeständige Apparateile (z.B. Spinddüsen). Bedeutung hat Platin auch als Katalysator. Zu diesem Zweck wird es auf Trägermaterialien aufgebracht (Asbest, Drahtnetze) oder als poröse Masse (Platinschwamm), als Pulver (Platinmehl) oder kolloidal verteilt (Platin-Sol) verwendet. Platin katalysiert zahlreiche wichtige chemisch-technische Reaktionen, z.B. die Verbrennung von  $\text{NH}_3$  zu Stickoxiden (Salpetersäureherstellung), die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  (Schwefelsäure-Herstellung), petrochemische Reaktionen (Hydrierung, Dehydrierung), die Reinigung von Autoabgasen etc.

Die Gewinnung von Platin erfolgt aus angereicherten Erzen (Primärmetallurgie), als Kuppelproduktion der Nichteisen-Metallindustrie (z.B. aus Anodenschlämmen der elektrolytischen Gewinnung von Nickel) und aus der Verwertung von platinhaltigen Abfällen (vor allem von verbrauchten Katalysatoren). Bedingt durch den hohen Wert des Platins besitzt die Aufarbeitung platinhaltiger Altmaterialien bereits eine lange Tradition. Wegen der stark wechselnden Zusammensetzung dieser Altmaterialien muß die Aufarbeitungstechnik über hohe Flexibilität verfügen. Da die Aufarbeitung von platinhaltigen Altstoffen immer auch eine Aufarbeitung der sonstigen

Platinmetalle mit einschließt bzw. sich die Trennprozesse für die anderen Platinmetalle erst in weiter fortgeschrittenen Prozeßstufen verzweigen, wird die Aufarbeitung für alle Platinmetalle an dieser Stelle gemeinsam beschrieben.

Große Mengen an Altplatin stammen von verbrauchten Drahtnetzkatalsatoren, wie sie z.B. als Platin-Rhodium-Legierungen in der  $\text{NH}_3$ -Oxidation für die  $\text{HNO}_3$ -Herstellung oder für die Erdölindustrie und Petrochemie verwendet werden. Netze aus Palladium/Rhodium, die zur Rückgewinnung von verdampftem Platin und Rhodium aus dieser Synthese dienen, fallen ebenfalls regelmäßig an. Aus der Glasindustrie stammen z.B. defekte Schmelzwannen. Spinndüsen aus der Textilindustrie und defekte Laborgeräte liefern ebenfalls beträchtliche Mengen an Platin. Aus der Elektronikindustrie stammt Platin/Rhodium-Schrott, aus Federspitzenlegierungen stammen Legierungen von Ruthenium, Osmium, Iridium, Wolfram, Molybdän etc. Platin/Rhodium-Katalysatoren kommen in der Abgasreinigung im KFZ-Bereich zum Einsatz. Verbrauchte platinhaltige Lösungen fallen in der Galvanotechnik an (Tetranitroplatinat, Rhodiumphosphat etc.). Auch die Scheideprozesse zur Abtrennung von Platin von den sonstigen Platinmetallen liefern platinhaltige Abfälle, die aufgearbeitet werden müssen.

Die Altmaterialien müssen in eine für den chemischen Aufschluß geeignete Form gebracht werden. Ziel ist immer die Erzeugung möglichst großer Oberflächen für den chemischen Angriff der Oxidationsmittel. Dies geschieht einerseits durch mechanische Verfahren (Zerkleinerung), aber auch durch thermische Verfahren wie Umlegieren mit unedlen Metallen und Herauslösen letzterer aus der Legierung. Oxidierte Platinverbindungen werden vor dem Aufschluß durch  $\text{H}_2$  reduziert. Verbrauchte Trägerkatalysatoren auf Aktivkohle als Trägermaterial werden abgebrannt. Trägerkatalysatoren auf nicht verbrennbaren Trägern werden mit oxidierenden Säuren vorbehandelt, wobei das Trägermaterial durch die Säureeinwirkung aufgelöst wird.

Die Aufarbeitung der platinmetallhaltigen Abfälle (Scheidegut) erfolgt mit hydrometallurgischen Verfahren. Eingesetzt werden oxidierende Säuren (Königswasser, Chlorwasserstoffsäure/Chlor, Chlorwasserstoffsäure/Brom, konzentrierte  $\text{HNO}_3$ , konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Bromwasserstoffsäure,



Peroxodisulfatsäure, Perchlorsäure). Jedes Oxidationsmittel hat seine speziellen Vorzüge und Nachteile. Bei manchen Rohstoffen bringen anstelle von wäßrigen Lösungen Salzschnmelzen bessere Reaktionsausbeuten. Verwendet werden Schnmelzen von Kalium- und Natriumhydrogensulfat, KOH/KNO<sub>3</sub>-Schnmelzen, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaO<sub>2</sub>/Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u.ä. Bei pulverförmigen Rohstoffen werden auch die Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre oder ein Gemisch von NaCl und Chloratmosphäre angewandt.

Die Gewinnung des Reinplatins bzw. der reinen Platinmetalle erfolgt durch Anwendung von Trennverfahren auf die Lösungen des hydrometallurgischen Aufschlusses. Je nach Herkunft der Rohstoffe sind in den Lösungen alle oder nur ein Teil der Platinmetalle enthalten. Die Trennverfahren lassen sich in Grob- und Feintrennverfahren unterteilen, wobei die Grobtrennung sich an der Zusammensetzung der Ausgangslösung orientiert, die Feintrennung dagegen am zu gewinnenden Platinmetall. In der Grobtrennung kommen Verfahrenskombinationen von Fällungs-, Reduktions- und Zementationsvorgängen zum Einsatz, die sich durch die Aueinanderfolge der Verfahrensschritte bzw. die eingesetzten Chemikalien und Prozeßbedingungen voneinander unterscheiden können.

An die Grobtrennung schließt sich die elementbezogene Feintrennung an. Durch Wiederholung von Arbeitsgängen (z.B. mehrmalige Umkristallisation, mehrmalige Fällung, mehrmalige Flüssig-Flüssigextraktion) können Salze der Platinmetalle mit sehr hoher Reinheit gewonnen werden. Aus diesen Salzen werden durch thermische Zersetzung in Inertgasatmosphäre oder durch Reduktion mit Wasserstoff Platin bzw. die einzelnen Platinmetalle hergestellt. Auch naßchemische Reduktionsverfahren werden angewandt, bei denen ein Mohr des reinen Metalles entsteht, welches nach Entfernen der Neutralsalze durch Waschung thermisch getrocknet und geglüht wird.

Die bei der Grob- und Feintrennung anfallenden Prozeßlösungen enthalten alle Verunreinigungen der Ausgangsstoffe und einen Teil der zu gewinnenden Platinmetalle. Sie werden daher gesonderten naßchemischen Aufbereitungsschritten zur Rückgewinnung dieser Platinmetallanteile unterworfen (Einengung, Fällung, Ionentausch, Zementation, Reduktion).

### 1.1.3.2. Ruthenium

Ruthenium ist ein silberweißes sprödes Metall; es ist das leichteste und seltenste Metall der Gruppe. Chemisch ist es äußerst resistent, wird aber auch von Königswasser und Chlor partiell angegriffen. In der Natur tritt Ruthenium als Platinbegleiter auf.

In seinen Verbindungen liegt Ruthenium in den Oxidationsstufen +2 bis +8 vor. Rutheniumtetraoxid ist eine sehr giftige Verbindung.

Verwendung findet Ruthenium als härtender Legierungsbestandteil von Platin- und Palladiumlegierungen sowie in Form von Rutheniumdioxid als Katalysator für Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

Bei der Herstellung von Ruthenium mit sekundärmetallurgischen Verfahren kommen die in Kap. 1.1.3.1 beschriebenen Methoden zum Einsatz.

### 1.1.3.3. Rhodium

Rhodium ist ein silberweißes gut formbares Metall, das sich durch außerordentliche chemische Beständigkeit auszeichnet. Es wird in kompakter Form von Königswasser nicht angegriffen, reagiert aber bei erhöhter Temperatur mit Sauerstoff und Chlor. Es kommt in der Natur gediegen und stets vergesellschaftet mit anderen Platinmetallen vor.

Rhodium tritt in seinen Verbindungen in den Wertigkeiten +2 bis +6 auf; am beständigsten sind die meist rosarot gefärbten dreiwertigen Verbindungen, so z. B. Rhodium-Chlorid, das beim Erhitzen von Rhodium im Chlorgasstrom entsteht.

Wegen seines silbrigen Glanzes und seiner chemischen Beständigkeit wird Rhodium galvanisch in dünner Schicht auf Silberschmuck, Spiegel und Reflektoren aufgebracht (Rhodinieren). Es dient als Platinlegierung zur Herstellung spezieller Laborgeräte, Spinddüsen oder Thermoelemente. Als Katalysator findet Rhodium ebenfalls Verwendung.

Bei der Herstellung von Rhodium mit sekundärmetallurgischen Verfahren kommen die in Kap. 1.1.3.1. beschriebenen Methoden zum Einsatz.

#### 1.1.43.4 Palladium

Palladium ist ein silberhelles, hartes und zähes Edelmetall. Es wird von verdünnten Mineralsäuren bei Raumtemperatur nicht angegriffen, es löst sich jedoch in Königswasser und rauchender Salpetersäure. Die herausragendste Eigenschaft des Palladiums ist sein großes Absorptionsvermögen für Wasserstoff. Feinverteiltes Palladium (Schwamm) kann das 850-fache, feinstverteiltes Palladium (Mohr) das 1.200-fache und kolloidal gelöstes Palladium das 3.000-fache Volumen an Sauerstoff aufnehmen. Dabei geben die Wasserstoffatome ihre Elektronen an das Elektronengas der Leitungselektronen des Palladiums ab. In dieser Form ist Wasserstoff chemisch besonders reaktionsfähig und läßt sich für viele Reduktionsreaktionen verwenden; so dient feinstverteiltes Palladium als Katalysator für Hydrierungen. Erhitztes Palladium ist für Wasserstoff selektiv durchlässig und kann zu dessen Reinigung verwendet werden. Palladium kommt vergesellschaftet mit den Platinmetallen vor.

In seinen Verbindungen liegt Palladium mit den Oxidationszahlen +2, selten auch +4 vor. Die wichtigste Palladiumverbindung ist Palladium(II)-Chlorid, das aus wäßriger Lösung als rotbraunes Dihydrat auskristallisiert.

Verwendung findet Palladium als Katalysator, für elektrische Kontakte und Legierungen in der Dental- bzw. Schmuckindustrie und als Material für chemisch-technische Geräteteile.

Bei der Herstellung von Palladium mit sekundärmetallurgischen Verfahren kommen die in Kap. 1.1.3.1. beschriebenen Methoden zum Einsatz.

#### 1.1.3.5. Osmium

Osmium ist ein bläulich-weißes, sehr hartes, sprödes Edelmetall. Mit seiner Dichte von  $22,61 \text{ g/cm}^3$  ist es nach Iridium das zweitschwerste aller chemischen Elemente. In der Natur kommt es stets vergesellschaftet mit anderen Platinmetallen vor.

Osmium liegt in seinen Verbindungen in den Oxidationszahlen +2 bis +8 vor. Beim Erhitzen an der Luft entsteht aus feinpulvrigem Osmium das kristalline, blaßgelbe und sehr giftige Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ), ein starkes Oxidationsmittel, das leicht zu Osmiumdioxid ( $\text{OsO}_2$ ) reduziert wird. Osmiumverbindungen werden in der Mikroskopie zum Anfärben und Härten biologischer Präparate verwendet.

Technische Verwendung findet Osmium als Bestandteil sehr harter Legierungen (z.B. für spezielle elektrische Kontakte, Schreibfedern, Injektionsnadeln und Dentalinstrumente) sowie als Katalysator.

Bei der Herstellung von Osmium mit sekundärmetallurgischen Verfahren kommen die in Kap. 1.1.3.1 beschriebenen Methoden zum Einsatz.

#### 1.1.3.6. Iridium

Iridium ist ein sehr hartes, sprödes und silbrig weißes Edelmetall. Mit einer Dichte von  $22,65 \text{ g/cm}^3$  ist es das schwerste chemische Element. Iridium ist chemisch noch widerstandsfähiger als Platin; es wird von keiner Säure, auch nicht von Königswasser angegriffen. Iridium ist sehr selten und kommt nur gediegen, meist vergesellschaftet mit Platin und Osmium (Iridosmium) vor.

Iridiumverbindungen sind stark gefärbt; in ihnen hat Iridium meist die Oxidationszahlen +3 und +4. Die wichtigsten Verbindungen sind Iridiumhalogenide, von denen einige leicht flüchtig sind (z.B.  $\text{IrF}_6$ ).

Technische Verwendung findet Iridium als Legierungsbestandteil von Platin im Apparate- und Gerätebau. Das Pariser „Urmeter“ besteht zu 90% aus Platin und

10% aus Iridium. Iridiumlegierungen mit Osmium finden Verwendung als Schreibfedern, Injektionsnadeln, Dentalinstrumente und elektrische Kontakte.

Bei der Herstellung von Iridium mit sekundärmetallurgischen Verfahren kommen die in Kap. 1.1.3.1 beschriebenen Methoden zum Einsatz.

#### 1.1.4. Weiterverarbeitung von Edelmetallen

Die in den Gewinnungsverfahren der Kap. 1.1.1. bis 1.1.3. hergestellten Edelmetalle werden - wie auch in der sonstigen Metallurgie - durch Gießen sowie daran anschließend durch Warm- oder Kaltumformungsprozesse in jene Formen gebracht, die für die Finalindustrie erforderlich sind (Barren, Stangen, Drähte, Profile etc.) Der Gießvorgang wird auch zur Herstellung der gewünschten Edelmetalllegierungen verwendet.

Das Schmelzen erfolgt heute überwiegend in Induktionsöfen. Dabei wird in Argon-Schutzgasatmosphäre oder unter Vakuum gearbeitet. Tiegelmateriale sind Calciumoxid, Magnesiumoxid oder Zirkoniumverbindungen. Die Schmelzen werden in wassergekühlte Kupferkokillen vergossen.

Mechanische Verformungen wie Walzen, Ziehen, Schmieden, Tiefziehen, Pressen, etc. werden auch bei Edelmetallen durchgeführt; ebenso sind Verfahren zur Wärmebehandlung (Zwischenglühen) im Einsatz. Bei Rhodium, Iridium und Ruthenium sind die mechanischen Verformungen an hohe Temperaturen und Sauerstoffabwesenheit gebunden.

Edelmetallbeschichtungen können mit den von den unedlen Metallen bekannten Verfahren erzeugt werden (Naßgalvanik, Schmelzflußbeschichtung, chemische Reduktion, Aufdampfung etc.).

#### 1.1.5. Abwasseranfall bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Edelmetallen

Abwasser fällt in den Tätigkeiten der Kap. 1.1.1. bis 1.1.4. als verbrauchtes Prozeßwasser aus den hydrometallurgischen und naßchemischen Aufschlüssen

bzw. nachfolgenden Reinigungs- und Trennoperationen, als Waschwasser aus der nassen Abluftreinigung sowie als Reinigungswasser aus der Anlagenreinigung an. Bei der Weiterverarbeitung der Edelmetalle können zusätzlich direkte Kühlwässer aus den Schmelz- und Umformprozessen sowie aus der mechanischen Bearbeitung der edelmetallischen Werkstücke anfallen.

## 1.2. Quecksilber

Quecksilber (lat. Hydrargyrum, engl. Mercury, chemisches Symbol Hg) ist ein chemisches Element der 2. Nebengruppe des Periodensystems. Hg ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall. Infolge seiner Oberflächenspannung bildet es sehr leicht Tropfen und zeigt in Kapillarröhren einen konvexen Meniskus sowie Kapillardepession. Reines Quecksilber ist silbrigweiß, stark glänzend und an der Luft beständig; in Gegenwart von Verunreinigungen überzieht es sich rasch mit einem trüben Oxidfilm. Oberhalb von 300 °C reagiert Hg mit O<sub>2</sub> zu Hg(II)-Oxid. Mit verdünnten Säuren reagiert Hg nicht (ausgenommen HNO<sub>3</sub>); von konzentrierten oxidierenden Säuren wird Hg gelöst. Mit vielen Metallen bildet Quecksilber Legierungen (Amalgame); auch mit Nichtmetallen (z.B. Halogene, Schwefel) reagiert Quecksilber. Das flüssige Metall besitzt bereits bei Raumtemperatur einen merklichen Dampfdruck.

Quecksilber-Dampf wie auch die anorganischen und organischen Quecksilberverbindungen weisen sehr hohe Toxizität auf. In seinen Verbindungen liegt Quecksilber in den Oxidationszahlen +1 und +2 vor, wobei die einwertigen Quecksilberverbindungen nicht stabil sind und zu elementarem Quecksilber bzw. Quecksilber(II)-Verbindungen disproportionieren. Wichtige anorganische Quecksilberverbindungen sind die Oxide, Halogenide, Sulfide, Nitrate, Cyanide, Rhodanide und Acetate. Wichtige organische Quecksilberverbindungen sind die Monoalkyl-Quecksilberverbindungen, Hydroxi- und Alkoxy-Quecksilberverbindungen, Aryl-Quecksilberverbindungen und Dialkyl- bzw. Diaryl-Quecksilberverbindungen.

Technische Verwendung findet Quecksilber bei der Herstellung von Meßgeräten, Quecksilber-Dampflampen, Pumpen (Hg-Dampfstrahl-Diffusionspumpen) und Batterien. In der chemischen Industrie findet es bei der Herstellung von

anorganischen und organischen Quecksilberverbindungen, Amalgamen, als Kathodenmaterial (z.B. Chlor-Alkali-Elektrolyse) und als Katalysator für organische Synthesen Verwendung. Wegen seiner Fähigkeit zur Legierungsbildung wird es in der Gold- und Silbergewinnung eingesetzt (Amalgamation). Seine Giftigkeit hat zu starken Bemühungen hinsichtlich Elimination und Substitution geführt.

Die Herstellung von Quecksilber erfolgte ursprünglich nur mit primärmetallurgischen Methoden (Verwertung zinnoberhaltiger Erze). Diese Gewinnungsmethoden werden in Österreich gegenwärtig und zukünftig nicht betrieben. Da Quecksilber auch als Begleitelement in Nichteisen-Metallerzen vorkommt, haben die Nichteisen-Metallhütten Verfahren zur Quecksilberentfernung bzw. -gewinnung entwickelt (Kuppelproduktion).

Steigende wirtschaftliche Bedeutung erlangt die Rückgewinnung von Quecksilber aus Abfällen oder sonstigen Altmaterialen. Gegenwärtig wird etwa die Hälfte des stark rückläufigen Verbrauches von Quecksilber durch Rückgewinnung aus Abfällen gedeckt. Große Massenströme an gebundenem Quecksilber werden dabei von den Primärgewinnungsanlagen bzw. den Kuppelproduktionen der Nichteisen-Metallindustrie aufgenommen. Für die Aufarbeitung vor allem flüssiger Quecksilberabfälle bestehen technische Möglichkeiten auch im Inland. Dabei bedient man sich der Flüchtigkeit des Quecksilbers, um mittels Destillation eine Trennung des Metalles von seinen Verunreinigungen zu erreichen. Bei Erfordernis kann die destillative Wiedergewinnung mit zusätzlichen Verfahren der Vorreinigung kombiniert werden. So kann bei Durchblasen von Luft durch flüssiges Quecksilber eine Anreicherung leicht oxidierbarer Metalle als aufschwimmender Oxidfilm an der Oberfläche der Flüssigkeit erzielt werden. Auch die Wäsche mit verdünnter Salpetersäure oder eine elektrolytische Raffination (als Quecksilberoxid in Perchlorsäure) ist möglich. Die Destillation selbst erfolgt in der Regel als Vakuumdestillation. Der Destillationsprozeß eignet sich prinzipiell auch für die Gewinnung von Quecksilber aus Feststoffen (z.B.: Rückstände aus der Abwasser- oder Abluftreinigung wie Aktivkohle, Amalgamabscheiderinhalte u.ä.).

Die Abluft aus dem Destillationsprozeß muß zur Entfernung des darin enthaltenen dampfförmigen Quecksilbers mit nassen und/oder trockenen Verfahren gereinigt werden.

Abwasser fällt bei der Rückgewinnung von Quecksilber aus Altmaterialien vor allem in der Aufbereitung des Ausgangsmaterials, als Waschwasser bei der nassen Abluftreinigung, als Kondensat bei der Vakuumerzeugung und in geringem Umfang bei der Anlagenreinigung an.

## **2. Geltungsbereich der AEV**

Die AEV Edelmetalle und Quecksilber erstreckt ihren Geltungsbereich auf folgende Tätigkeiten:

- 1) Herstellen von Silber-, Gold- oder Platinmetallen mit sekundärmetallurgischen Verfahren unter Einsatz von edelmetallhaltigen Abfällen oder sonstigen edelmetallhaltigen Vormaterialien einschließlich der Gewinnung von dabei anfallenden Nebenprodukten
- 2) Gießen von Silber-, Gold- oder Platinmetallen sowie von Legierungen dieser Metalle
- 3) Herstellen von Halbzeugen aus Silber-, Gold- oder Platinmetallen oder deren Legierungen
- 4) Herstellen von Quecksilber mit sekundärmetallurgischen Verfahren unter Einsatz von quecksilberhaltigen Abfällen oder sonstigen quecksilberhaltigen Vormaterialien einschließlich der Gewinnung von dabei anfallenden Nebenprodukten.

Die sich an die Halbzeugfertigung anschließenden Produktionsschritte der Verarbeitung von Edelmetallen oder Quecksilber zu Fertigprodukten unterliegen



anderen Abwasseremissionsverordnungen, so z.B. der AEV Behandlung und Beschichtung metallischer Oberflächen (BGBl. Nr. 609/1992) oder der AEV Laboratorien (BGBl. Nr. 887/1995) für die Zahntechnik.

Abwasser aus der Herstellung von Edelmetallen oder Quecksilber mit primärmetallurgischen Verfahren (Gewinnung aus Erzkonzentraten) unterliegt nicht dem Geltungsbereich der Verordnung. Weiters unterliegt Abwasser aus der Herstellung von Edelmetallen und/oder Quecksilber als Nebenproduktion der Nichteisen-Metallindustrie nicht dem Geltungsbereich der AEV Edelmetalle und Quecksilber; diesbezüglich ist die AEV Nichteisen-Metallindustrie (BGBl. Nr. 889/1995) anzuwenden.

Abwasser aus der Aufarbeitung fotografischer Bäder, die Edelmetall enthalten, unterliegt dem Geltungsbereich der AEV Grafische und fotografische Prozesse BGBl. Nr. 611/1992. Dagegen unterliegt Abwasser aus der Gewinnung von Edelmetallen aus den Rückständen dieses Aufarbeitungsprozesses für fotografische Bäder dem Geltungsbereich der AEV Edelmetalle und Quecksilber.

Im Zusammenhang mit der Herstellung und Weiterverarbeitung von Edelmetallen und Quecksilber durch sekundär metallurgische Verfahren können folgende Abwässer anfallen, die nicht in den Geltungsbereich der AEV fallen:

- Abwasser aus Kühlsystemen und Dampferzeugern
- Abwasser aus der Wasseraufbereitung
- Abwasser aus Laboratorien
- häusliches Abwasser.

Auf Mischungen von Abwasser aus der Herstellung und Weiterverarbeitung von Edelmetallen und Quecksilber mit oben genannten Abwässern, für die gesonderte Abwasseremissionsverordnungen bestehen, sind die Mischungsregeln und die Teilstrombehandlungsregel nach § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV anzuwenden.

Nicht anzuwenden ist § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV auf Abwasser aus der nassen Reinigung von Abluft, die bei den Herstellung- und Weiterverarbeitungsprozessen für

Edelmetalle oder Quecksilber anfällt. Da die Anlagen zur Reinigung derartiger Abluft zumeist in die Produktionsanlagen integriert sind, ist eine Teilstrombetrachtung für dieses Abwasser zumeist nicht gerechtfertigt.

### **3. Gegenwärtige Situation der Abwasserentsorgung**

In Österreich wird gegenwärtig an drei Standorten die Herstellung von Edelmetallen und/oder Quecksilber aus edelmetallhaltigen Abfällen in großtechnischem Umfang betrieben. In diesen Betrieben sind die Maßnahmen nach dem Stand der Technik erst teilweise umgesetzt. Die Anpassung an den Stand der Technik wird an den Einleitungsstellen des Abwassers aus diesen Betrieben zu lokalen Verbesserungen führen.

Schmelz- und Gießprozesse werden im kleinen technischen Maßstab auch von den Gold- und Silberschmiedern und vom Kunstgewerbe durchgeführt. Es entspricht dem Stand der Technik, die bei diesen Tätigkeiten in geringem Umfang anfallenden Abwassermengen zu sammeln und befugten Abfallbehandlern zur Entsorgung zu übergeben. Die Festlegungen der AEV Edelmetalle und Quecksilber bleiben daher defacto ohne Auswirkung auf diese genannten Tätigkeiten.

### **4. Stand der Technik**

In der Sekundärmetallurgie der Edelmetalle und des Quecksilbers (Scheidewesen) kommen eine Vielzahl von Verfahren und Stoffen zum Einsatz, die im Einzelfall auf die speziellen Notwendigkeiten der Gewinnung aus Abfällen oder sonstigen Vormaterialien optimiert sind. Verallgemeinernd können folgende Maßnahmen nach dem Stand der Technik zur Vermeidung oder Verminderung des Anfalles von Abwasser oder Abwasserinhaltsstoffen genannt werden:

1. Maßnahmen zur Beseitigung oder Reduzierung des Anfalles von Abwasser wie der Einsatz trockener Produktionsverfahren, die Kreislaufführung von Prozeß- oder Spülwasser, Abluftwaschwasser, Schlackengranulationswasser oder Kühlschmieremulsionen, die Mehrfachverwendung in aufeinanderfolgenden Arbeits- und/oder Kühlprozessen, die Auftrennung in schwach und stark belastet Abwasserteilströme, die Hereinnahme schwach belasteter Abwässer aus anderen Tätigkeiten, der Einsatz von Speichereinrichtungen zur Sammlung von Spritz- und Leckverlusten sowie von Reinigungswässern können dazu beitragen, daß ein Abwasseranfall von nicht größer als 15 m<sup>3</sup> pro Tonne hergestelltem und/oder weiterverarbeitetem Edelmetall erzielt wird.
2. Rückgewinnungsverfahren für Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe (z.B. Flüssig-Flüssig-Extraktion, Zementation, Kristallisation, Ionentausch, Membrantechnik, Elektrolyse u.ä.) können die über das Abwasser abgeleiteten Stofffrachten wesentlich reduzieren.
3. Die in den Produktionsprozessen und bei der Abwasserreinigung anfallenden Rückstände können zu einem Großteil in der Produktion wiederverwendet werden (z.B. Schlacken, Aschen, Krätzen, Schlämme, Ionentauscher oder deren Regenerate).
4. Gasförmige Halogene sollten nur im unerläßlich notwendigen Ausmaß und nur unter Einsatz von Wiedergewinnungs- und Kreislaufführungstechniken angewendet werden. Auf die Vermeidung der Bildung von halogenorganischen Verbindungen im Zuge der Produktionsvorgänge infolge Halogeneinsatz ist besonders zu achten. Der Einsatz von halogenierten organischen Verbindungen in der Flüssig-Flüssig-Extraktion, insbesondere bei Kontakt mit Wasser, sollte weitestgehend unterbleiben.
5. Beim Einsatz aller Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sollte auf deren ökotoxikologische Eigenschaften geachtet werden. Auswahl und Verwendung derartiger Stoffe sollte auf ein möglichst geringes ökologisches Gefährdungspotential ausgerichtet sein.

6. Zur Zerstörung von Komplexbildnern sowie zur Cyanid- und Nitritoxidation sind bevorzugt physikalische oder physikalisch-chemische Verfahren einzusetzen. Bei Einsatz chemischer Verfahren ist solchen ohne Anwendung von Elementarchlor oder chlorabspaltenden Verbindungen der Vorzug zu geben (Ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Persauerstoffverbindungen).
7. Saure, basische, cyanid-, nitrit-, chromat- und komplexbildnerhaltige Abwasserteilströme sind gesondert zu erfassen und zu reinigen.
8. Abwassermengen- und Schmutzfrachtstöße können durch Einsatz von Pufferbecken abgemindert werden.
9. Mittels physikalischer, physikalisch-chemischer oder chemischer Abwasserreinigungsverfahren, die an Abwasserteilströmen und am Gesamtabwasser anzuwenden sind, können die Grenzwerte der Anlage A der AEV Edelmetall und Quecksilber zuverlässig eingehalten werden. In Betracht kommen Neutralisation, Sedimentation, Filtration, Fällung/Flockung, Oxidation/Reduktion, Ionentausch, Membrantechnik u.ä.
10. Die bei der Produktion oder bei der Abwasserreinigung anfallenden nicht wieder- oder weiterverwertbaren Rückstände sind gesondert vom Abwasserpfad zu entsorgen.

## 5. Parameter und Emissionswerte

Im Hinblick auf die außerordentliche Vielfalt der mit den Rohmaterialien (Abfälle und sonstige Vormaterialien!) in die Produktion eingebrachten Stoffe, die große Anzahl der Arbeits- und Hilfsstoffe, die in der Edelmetallgewinnung eingesetzt werden, und die zu gewinnenden Edelmetalle enthält das Abwasser aus der Sekundärmetallurgie der Edelmetalle ein kaum überblickbares Stoffspektrum, in welchem sich vermutlich das halbe Periodensystem der Elemente wiederfindet. Für die Überwachung der Abwasserbeschaffenheit bzw. die Begrenzung von Abwasseremissionen werden aber nur jene Parameter herangezogen, die nach gegenwärtigen Erkenntnissen von wasserwirtschaftlicher Bedeutung sind und über welche gesicherte Informationen betreffend analytische Nachweisbarkeit, das Verhalten bei der Abwasserreinigung und die Auswirkungen auf die aquatische Umwelt vorliegen. Für Abwasserinhaltsstoffe, bei welchen nachteilige Auswirkungen auf die Gewässer vermutet werden, aber keine gesicherten Erkenntnisse vorliegen (z.B. Seltene Erden, Halbleiterelemente u.ä.) kann derzeit keine Emissionsbegrenzung vorgenommen werden.

Die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf die Beschaffenheit des Gesamtabwassers an den Einleitungsstellen in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation. Anforderungen an Teilströme werden bei Cadmium und Quecksilber gestellt. Als Teilströme, an denen diese gesonderten Anforderungen zu beachten sind, wird für Cadmium ein unbehandeltes Abwasser mit mehr als 1,0 mg/l und für Quecksilber ein unbehandeltes Abwasser mit mehr als 0,1 mg/l definiert. Betreibt eine Scheideanstalt die Herstellung von Edelmetallen und von Quecksilber, so ist am Abwasserteilstrom aus der Quecksilberherstellung die Anforderung für Quecksilber jedenfalls einzuhalten.

Die Temperaturbelastung des Abwassers resultiert aus den Produktionsprozessen (Ab- oder Zufuhr von Reaktionswärme, Eindampfung, Schmelz- und Gießvorgänge, Umformungsprozesse u.ä.).

Zahlreiche Inhaltsstoffe des Abwassers können durch Einzelanalytik nicht bestimmt werden. Die Toxizität (als GF) erfaßt daher summarisch die Schädigung des Abwassers auf Wasserorganismen.

Der Parameter Abfiltrierbare Stoffe überwacht den Feststoffgehalt des Abwassers und gibt Auskunft über die Qualität der Prozeßführung in den Abwasserreinigungsanlagen. Der Einsatz von starken Säuren und Basen in der Hydrometallurgie erfordert die Überwachung des pH-Wertes des Abwassers.

Die Schwermetalle Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Nickel, Zink und Zinn sowie die Elemente Aluminium und Selen stammen primär aus den eingesetzten Abfällen; sie gehen beim naßchemischen Aufschluß in Lösung. Die Edelmetalle und Quecksilber sind Gewinnungsziel des Scheidewesens.

Chlorgas ist Arbeitsstoff im Scheidewesen und wird auch als Oxidationsmittel bei der Cyanid- und Nitritoxidation eingesetzt. Chlorid stammt aus dem Einsatz von Chlorwasserstoffsäure. Ammonium ist u.a. Arbeitsstoff in den Trennoperationen für die Platinmetallherstellung. Nitrit wird durch Reduktion von Nitrat aus dem Salpetersäureeinsatz gebildet. Phosphorsäure und ihre Salze werden in der Sekundärmetallurgie als Arbeitsstoffe eingesetzt. Sulfat stammt aus dem Schwefelsäureeinsatz. Sulfid wird als Fällungsmittel in der Schwermetallentfernung verwendet, kann aber auch aus den Rohstoffen oder aus Gewinnungsvorgängen stammen (siehe z.B. Silbergewinnung).

Die Belastung des Abwasser mit organischen Stoffen (erfaßt als CSB) stammt von organischen Verunreinigungen der Ausgangsstoffe, aber auch aus oxidierbaren anorganischen Abwasserinhaltsstoffen (Ammonium, Nitrit, Sulfid, zweiwertiges Eisen u.ä.). Halogenierte organische Verbindungen (als AOX) können durch Reaktion von gasförmigen Halogenen mit organischen Stoffen während der Produktionsvorgänge, aber auch aus dem Einsatz AOX-haltiger Arbeits- und Hilfsstoffe (z.B. Löse- oder Extraktionsmittel) stammen. Kohlenwasserstoffe gelangen aus Kühlschmieremulsionen oder über Schmiermittelverluste von Maschinen, aber auch als Verunreinigungen der Ausgangsstoffe ins Abwasser.

Die Emissionsgrenzwerte der AEV Edelmetalle und Quecksilber sind durch Einsatz der innerbetrieblichen Maßnahmen (Kap. 4) und durch Anwendung von Abwasserreinigungsverfahren nach dem Stand der Technik zuverlässig einzuhalten.

## **6. Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien**

### **6.1. RL 76/464 EWG**

Gemäß RL 76/464 EWG legt die EU Programme zur Vermeidung oder Verminderung der Gewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten autonome Programme zur Verminderung der Gewässerbelastung fest; weiters legen sie für jene Stoffe der Liste I, die seitens der EU noch nicht geregelt sind, interimistisch autonome Regelungen fest.

Für nachstehend genannte Stoffe der Liste I wurde von der EU eine Einzelregelung erlassen, die für den Herkunftsbereich der AEV Edelmetalle und Quecksilber von Bedeutung ist:

Quecksilber: Richtlinie 84/156/EWG betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberableitungen mit Ausnahme des Industriezweiges Chlor-Alkali-Elektrolyse (Nichteisen-Metallindustrie, Betriebe zur Quecksilberrückgewinnung).

Für nachstehend genannte Stoffe der Listen I und II, die für Abwasser aus der Herstellung und Weiterverarbeitung von Edelmetallen und Quecksilber von Bedeutung sind, haben die Mitgliedstaaten eigenständige Regelungen gemäß Art. 7 der Richtlinie zu treffen:

Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Silber, Zink, Zinn, Freies Chlor (Biozide), Ammonium, Cyanid, Nitrit, Sulfid, halogenierte organische Verbindungen (AOX) und Kohlenwasserstoffe.

Die AEV Edelmetalle und Quecksilber stellt die Umsetzung des von der EU geforderten nationalen Aktionsprogrammes (Art. 7 der RL) zur Verminderung der Abwasseremissionen der genannten Stoffe dar.

## 6.2. RL 96/61 EG

Am 24. September 1996 veröffentlichte der Rat eine Richtlinie, wonach für bestimmte Typen und Größen von Industrieanlagen ein integriertes Bewilligungsverfahren durchzuführen ist, bei welchem Maßnahmen zum Schutz aller Umweltkompartimente auf der Basis des Standes der Technik (BAT) vorzusehen sind.

In Anhang I der Richtlinie werden unter Z 2.5. folgende Anlagen genannt, für welche ein derartiges integriertes Genehmigungsverfahren durchzuführen ist:

- a) Anlagen zur Gewinnung von Nichteisen-Rohmetallen aus Erzen, Konzentraten oder sekundären Rohstoffen durch metallurgische Verfahren, chemische Verfahren oder elektrolytische Verfahren
- b) Anlagen zum Schmelzen von Nichteisenmetallen einschließlich Legierungen, darunter auch Wiedergewinnungsprodukte (Raffination, Gießen) mit einer Schmelzkapazität von mehr als 4 t/d bei Blei und Cadmium oder 20 t/d bei anderen Metallen.

Gemäß Art. 16 der Richtlinie organisiert die EU einen Informationsaustausch unter den Mitgliedstaaten betreffend die in den Genehmigungsverfahren vorgeschriebenen Maßnahmen nach dem Stand der Technik zum Schutz der Umwelt (hier der Gewässer). Bei Bedarf können gemäß Artikel 18 der RL auf der Basis der Ergebnisse des Informationsaustausches gemeinschaftseinheitliche Emissionsbegrenzungen im Wasserbereich durch die AEV Edelmetalle und Quecksilber umgesetzt werden.

## 7. Fristen



Die AEV Edelmetalle und Quecksilber wurde am 28. November 1997 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung im Bundesgesetzblatt in Kraft. Am Tag des Inkrafttretens rechtmäßig bestehende Abwassereinleitungen müssen innerhalb von 5 Jahren den Anforderungen der AEV entsprechen.