

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 423 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz  
der DDR vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 C 1/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                                                                                                                                  |      |          |      |          |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD C 25 C / 275 351 3                                                                                                            | (22) | 19.04.85 | (44) | 10.10.90 |
| (71) | siehe (73)                                                                                                                       |      |          |      |          |
| (72) | Sch. , Dietmar, Doz. Dr. sc. techn.; Kammer, Ulrich, Dipl.-Ing.; Hein, Klaus, Prof. Dr. sc. techn.; Stege, Hella, Dipl.-Ing., DD |      |          |      |          |
| (73) | Bergakademie Freiberg, Direktorat Forschung, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD                                                |      |          |      |          |
| (54) | Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen                                                                             |      |          |      |          |

(57) Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen, das in allen Bereichen, in denen Fixierlösungen aus Foto- und Röntgenlabors anfallen, zur Wiederaufarbeitung dieser Lösungen anwendbar ist. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen, das unter Verwendung billiger und regenerierbarer Matrixmaterialien ein hohes Silberausbringen bei niedrigem Arbeitsaufwand sichert. Dabei steht die Aufgabe, bei Kreislaufführung des Matrixmaterials Prozeßstufen einzusparen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die elektrolytische Silberabscheidung auf Graphitpartikeln mit 2 bis 5 mm Durchmesser in einer Rollschichtzelle erfolgt, sich eine Silberentfernung vom Matrixmaterial durch Raffinationselektrolyse oder durch Abschmelzen bis zur Teilentsilberung anschließt und die Graphitpartikeln wieder zur elektrolytischen Silberabscheidung in die Rollschichtzelle zurückgeführt werden.

## Patentanspruch

1. Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen durch eine elektrolytische Silberabscheidung in einer Rollschichtzelle auf Graphitpartikeln, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Silberabscheidung auf Graphitpartikeln mit 2 bis 5 mm Durchmesser bei Stromdichten bis 300 A/m<sup>2</sup> bis zu einer Schichtdicke von über 10 mm erfolgt, eine Silberentfernung als Regenerierung der Matrixpartikeln in Form einer Raffinationselektrolyse mit Anodenkörben oder durch Abschmelzen bis zur Teilentsilberung auf Gehalte > 1 Ma.-% vorgenommen wird und die so regenerierten Graphitpartikeln wieder zur elektrolytischen Silberabscheidung in der Rollschichtzelle eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß je Ansatz ein so großes Lösungsvolumen bis auf Gehalte < 50 mg/dm<sup>3</sup> entsilbert wird, das ein Vielfaches des Zellenvolumens beträgt, und zu diesem Zweck die Lösung aus einem entsprechend großen Vorratsbehälter in die Rollschichtzelle gepumpt wird und dieser im Kreislaufverfahren in den Vorratsbehälter zurückfließt, wobei die Durchflußmenge mindestens 10 Badwechsel pro Stunde beträgt.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen, das in allen Bereichen, in denen Fixierlösungen anfallen, zur Wiederaufarbeitung dieser Lösungen angewendet werden kann.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Abscheidung von Metallen aus verdünnten Lösungen sind neben herkömmlichen Elektrolysezellen mit Plattenelektroden u. a. auch Zellen mit zylinderförmigen Elektroden, Zellen mit Festbettelektroden und Zellen mit bewegten Partikelelektroden (s. a. KAMMEL, LIEBER; Abwasser- und Rückgewinnungstechnik in galvanischen Betrieben, Sonderdruck zur Zeitschrift Galvanotechnik H. 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10 Bd. 68, 1977 und H. 4, 7 und 8 Bd. 69, 1978) bekannt. So wird z. B. in den DE-OS 2719607, 2757271 und 2652934 die Abscheidung von Metallen auf bewegten Partikelelektroden vorgeschlagen. Bei diesen Verfahren erfolgt die Metallabscheidung auf einem speziellen Stahlmaterial. Durch hohe innere Spannungen in der abgeschiedenen Metallschicht soll ein Abplatzen von Teilen dieser Schicht von der Stahlmatrix gewährleistet werden. Dabei ist es erforderlich, daß die Stahloberfläche nur eine sehr geringe Rauigkeit aufweist. Die abgeplatzten Teile sammeln sich auf dem Zellenboden und müssen von dort entfernt werden. Die vorgeschlagenen mechanischen Austragsvorrichtungen sind jedoch störanfällig, da sperrige Metallteilchen verklemmen können. Prozeßstörungen treten besonders dann auf, wenn verklemmte Teilchen als Abscheidungsmatrix wirken. Die Edelstahlstäbe und -kugeln stellen ein relativ teures Matrixmaterial dar, und die Zellenkonstruktion ist kompliziert und daher kostenaufwendig. Bei der Abtrennung des Niederschlages können Beschädigungen der Stahlmatrixmaterialien auftreten.

Für die Rückgewinnung des Silbers aus Fixierlösungen, die aus Foto- und Röntgenlabors stammen und durchschnittlich 2 bis 8 g/dm<sup>3</sup> Silber enthalten, stellt die Gewinnungselektrolyse ein prinzipiell günstiges Verfahren dar. Um durch einen Elektrolyseprozeß eine „Totalentsilberung“ zu erreichen, bedarf es wegen des geringen Silbergehaltes von seiten der Stofftransportbedingungen besonderer Voraussetzungen. Hierzu sind z. B. Lösungen in Form von Elektrolysezellen mit stationären Plattenelektroden, aber verstärkter Elektrolytbewegung, mit rotierenden Zylinderkatoden und mit Rollschichtkatoden bekannt.

Für Zellen mit Rollschichtkatoden wurde auch Graphitbruch als Matrixmaterial verwendet. Hierbei erfordert die Silberabscheidung auf frischen Graphitpartikeln zunächst eine hohe Überpolarisation, wobei auch Silbersulfid mitgebildet wird. Bei dem weiteren Einsatz dieser Granalien ist die Abscheidung einer dichten Silberschicht möglich.

Zur Gewinnung des metallischen Silbers aus den Silberbeschichteten Graphitpartikeln sind verschiedene Möglichkeiten bekannt. So ist z. B. ein Verbrennen des Graphitmatrixmaterials mit anschließender Silberabtrennung vom Verbrennungsrückstand möglich. Hierbei ist von Nachteil, daß das Graphitmaterial nicht wieder einsatzfähig ist. Bei Einsatz frischer Graphitpartikeln müssen ein höherer Energiebedarf und auch Silberverluste durch eine schlammförmige Silbersulfidabscheidung in Kauf genommen werden. Die bisher bekannten Silberrückgewinnungsverfahren haben allgemein den Nachteil, daß die Fäll- bzw. Abscheidungsprodukte relativ hohe Verunreinigungsgehalte aufweisen, so daß mehrere Verfahrensstufen erforderlich sind, wie z. B. Eintränkprozeß, Treibeprozeß, pyrometallurgische und elektrolytische Raffination, um TGL-gerechtes Elektrolytsilber zu erzeugen.

Für andere NE-Metalle ist auch eine anodische Wiederauflösung der abgeschiedenen Metallschichten vorgeschlagen worden. In Festbettzellen erfolgte dazu nur eine Umpolung der Schüttgutkatode. Es ist auch versucht worden, eine Wirbelschichtzelle zur Metallabscheidung mit einer zweiten zur Metallraffination zu koppeln (s. Chemie-Ing.-Technik 55 [1983] Nr. 12, S. 952-958). Derartige Zellen sind jedoch nur für kleine Leistungen geeignet bzw. erfordern einen sehr hohen regelungstechnischen Aufwand.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfach zu betreibendes Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen, bei dem unter Verwendung eines billigen und regenerierbaren Matrixmaterials bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute das direkte Silberausbringen erhöht wird und das Arbeitsaufkommen und die Silberverluste vermindert werden.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein zuverlässiges Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierlösungen zu entwickeln, das bei Kreislaufführung des Matrixmaterials Prozeßstufen einspart.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in der ersten Stufe eine elektrolytische Silberabscheidung mit relativ hohen Stromdichten bis  $300 \text{ A/m}^2$  auf Graphitpartikeln in einer Rollschichtzelle erfolgt. Die Graphitpartikeln besitzen einen Korndurchmesser von 2 bis 5 mm.

Werden frische Graphitpartikeln eingesetzt, so genügt bereits eine Abscheidung von etwa  $90 \text{ g Ag/kg Graphit}$ , also ein Silbergehalt von etwa 9 Ma.-%, um die anfänglich relativ hohe Überpolarisation auf einen unbedeutenden Wert abzusenken. Bei Einsatz regenerierter Graphitpartikeln mit 1 Ma.-% Silber ist die Überpolarisation von vornherein gering. Die Rollschichtzelle wird in einem Kreislaufsystem mit einem tiefer angeordneten Vorratsbehälter und einer Umlaufpumpe betrieben, mit deren Hilfe die Rückförderung in die höher gelegene Elektrolysezelle erfolgt. Das Volumen des Vorratsbehälters beträgt ein Vielfaches des Zellenvolumens. Um die Silberanreicherung bei dem Zellendurchlauf in Grenzen zu halten, soll der Elektrolytvolumenstrom mindestens 10 Badwechseln in der Stunde entsprechen. Die Silberabscheidung auf den Graphitpartikeln erfolgt bis zu Schichtdicken von über 10 mm, also bis zu Granuliddurchmessern von 20 mm. Nach Erreichen dieser Korngröße wird in einer zweiten Verfahrensstufe die Silberentfernung vom Matrixmaterial in Form einer Raffinationselektrolyse mit Anodenkörben oder durch Abschmelzen in einem Schmelzofen als Teilentsilberung durchgeführt. Dabei sollen die Poren der Graphitmatrix mit Silber geschlossen bleiben. Diese Restsilbergehalte sind notwendig, um bei Wiedereinsatz der regenerierten Graphitpartikeln in der Rollschichtzelle die in mehrfacher Hinsicht nachteilige Überpolarisation zu verhindern. Durch die Rückführung des Matrixmaterials verringern sich die Kosten für Hilfsmaterialien erheblich. Außerdem werden Silberverzettungen in Form von Anodenresten oder Einschmelzrückständen und die für deren Aufarbeitung erforderlichen Kosten vermieden.

## Ausführungsbeispiel

### Beispiel 1

In einer Rollschichtzelle mit 40 cm Durchmesser und einem Zellenvolumen von  $20 \text{ dm}^3$  erfolgt die elektrolytische Entsilberung von jeweils  $600 \text{ dm}^3$  Fixierlösung mit etwa  $4 \text{ g/dm}^3$  Ausgangssilbergehalt. Als Matrixmaterial zur katodischen Abscheidung werden 3 kg Graphitpartikeln mit 2 bis 5 mm Durchmesser eingesetzt. Diese wurden durch mechanische Zerkleinerung von Platten aus Elektrodengraphit hergestellt. Es kommt eine katodische Stromdichte von  $200 \text{ A/m}^2$  zur Anwendung, wobei Endgehalte von  $10 \text{ mg Ag/dm}^3$  erreicht werden. Bis zu einem Silbergehalt von etwa  $0,2 \text{ g/dm}^3$  erfolgt dabei die Silberabscheidung mit nahezu 100%iger Stromausbeute. Der Volumenstrom durch die Zelle beträgt  $420 \text{ dm}^3/\text{h}$ , das sind 21 Badwechsel/h. Die Silberabscheidung wird mit weiteren Ansätzen bis zu einer Schichtdicke von 10 mm geführt.

Zur Teilentsilberung werden die beschichteten Graphitpartikeln in Anodenkörben einer Raffinationselektrolyse unterworfen. Diese findet in Möbiuszellen bei Temperaturen von etwa  $35^\circ\text{C}$  und anodischen Stromdichten, bezogen auf die freie Fläche des eintauchenden Anodenkorbes, von 300 bis  $600 \text{ A/m}^2$  statt. Die übrigen Elektrolyseparameter entsprechen denen einer industriell durchgeführten Silberaffinationselektrolyse. Es wird ein Silber hoher Reinheit erzeugt, das den Forderungen der TGL 4314 entspricht.

Die teilentsilberten Graphitpartikeln mit Restgehalten von 43 Ma.-% werden zum erneuten Einsatz als Matrixpartikeln in die Rollschichtzelle zurückgeführt.

Bei der Prüfung der Abscheidungsbedingungen in einer  $1 \text{ dm}^3$ -Versuchszelle zeigte sich, daß auf Grund des in den Poren noch vorhandenen Silbers keine so hohe Überpolarisation wie bei dem Einsatz frischer Graphitpartikeln erforderlich ist.

### Beispiel 2

In einer Rollschichtzelle mit 40 cm Durchmesser erfolgt die Silbergewinnungselektrolyse aus Fixierlösungen mit Ausgangssilbergehalten von  $7 \text{ g/dm}^3$ . Bei Stromdichten von  $250 \text{ A/m}^2$  wird in gleicher Weise wie im Beispiel 1 auf die Graphitpartikel bis zu Silberendgehalten in der Lösung von  $50 \text{ mg/dm}^3$  eine Schichtdicke von 5 mm abgeschieden. Von diesen Partikeln wird anschließend durch Abschmelzen in einem Elektrotiegelofen bei  $1000^\circ\text{C}$  das Silber in metallischer Form gewonnen. Der Abschmelzprozeß wird hier so weit geführt, daß 1 Ma.-% Silber in den Poren der Graphitpartikeln verbleiben.

Die von der Oberfläche der Silberschmelze abgezogenen Graphitpartikeln werden erneut zur Gewinnungselektrolyse in die Rollschichtzelle eingesetzt. Entsprechende Versuche in einer  $1 \text{ dm}^3$ -Zelle zeigten, daß auch an den auf diese Weise regenerierten Graphitpartikeln keine so hohe Überpolarisation wie an frischen Graphitpartikeln auftritt.