



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 403 060 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 383/95

(51) Int.Cl.⁶ : **C25B 1/00**
C25B 17/00

(22) Anmeldetag: 3. 3.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1997

(45) Ausgabetag: 25.11.1997

(56) Entgegenhaltungen:

US 5021133A
CHEMICAL ABSTRACTS; BAND 119, NR. 2, 12. JULI 1993
(12.07.93) (COLUMBUS, OH, USA), SEITE 259,
ZUSAMMENFASSUNG NR. 12549, BELOV, S.F. ET AL.
'ELECTROCHEMICAL LEACHING OF MOLYBDENUM OR TUNGSTEN
ALLOYS', & SU 1,726542.

(73) Patentinhaber:

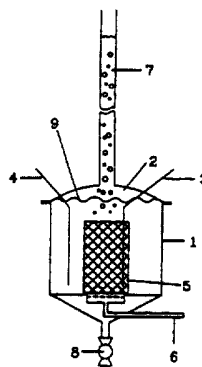
ÖSTERREICHISCHES FORSCHUNGSZENTRUM SEIBERSDORF
GES.M.B.H.
A-1010 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

LEICHTER PETER
WIEN (AT).
VESELY ANDREAS DIPL.ING. DR.
WIEN (AT).
KOHL GOTTFRIED ING.
UNTERWALTERSDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).
TROMBITAS HERBERT
BRUCKNEUDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR AUFARBEITUNG VON WOLFRAMSCHROTT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Wolframschrott, insbesondere von thorisiertem Wolfram, durch elektrolytisch anodische Oxidation in wäßrig ammoniakalischer Lösung. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die Konzentration von Kohlensäure und/oder deren Verbindungen mit Ausnahme von Harnstoff kleiner als 1 Millimol CO₂ pro Literlösung, insbesondere kleiner als 0,2 Millimol CO₂ pro Literlösung gehalten wird. Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, umfassend Elektrolysegefäß, Anode, Kathode und Stromanschlüsse, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolysegefäß (1) druckdicht ausgeführt ist und eine unter der Bodoberfläche angeordnete Begasungs- bzw. Einblasvorrichtung (6) für sauerstoffhaltiges Gas, insbesondere gasförmigen Sauerstoff, aufweist.



AT 403 060 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Wolframschrott, insbesondere von thoriertem Wolfram, durch elektrolytisch anodische Oxidation in wäßrig ammoniakalischer Lösung. Unter Wolframschrott wird vor allem Wolframabfall, Wolframlegierungsschrott und mit Metalloxiden dotiertes Wolfram verstanden. Des weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, umfassend Elektrolysegefäß, Anode, Kathode und Stromanschlüsse.

Bei der Produktion der Verarbeitung und beim Gebrauch von Wolframerzeugnissen entstehen Abfälle, die in Form von Bruchstücken, Drehspänen, Schleifstäuben, Fehlchargen und dergleichen vorliegen können. Diese Abfälle werden im vorliegenden Text als Wolframschrott bezeichnet. Die Aufarbeitung von reinem Wolfram und/oder reinen Wolframlegierungen ist einfach durchführbar und Stand der Technik. Sie erfolgt durch oxidatives Rösten des Schrotts und anschließender Reduzierung mit Wasserstoff zum Metall.

Die Aufarbeitung von verunreinigtem Wolframschrott, von mit Metalloxiden dotiertem Wolfram und thoriertem Wolfram ist nach den bekannten Methoden nicht zielführend, da die Verunreinigungen beziehungsweise die oxidischen Dotierungen nach dem Reduktionsschritt in metallischer Form in der Wolframmatrix vorliegen würden. Thorium bzw. Seltene Erden werden bei der Herstellung von Wolframerzeugnissen zugesetzt und liegen an den Korngrenzen in oxidischer Form vor. Diese Zusätze dienen der Erhöhung der thermischen Elektronenemissivität. Thoriumhaltige Wolframabfälle gelten als radioaktiver Abfall. Da die Thoriumgehalte nur wenige Gewichtsprozent im Wolframschrott betragen, besteht der Wunsch, das Wolfram in reiner, nicht radioaktiver Form zurückzugewinnen und das Thorium in konzentrierter Form abzutrennen. Ein bekanntes Verfahren zur Rückgewinnung von Wolfram sieht vor, daß der Schrott zunächst durch Rösten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre in das Oxid überführt wird. Dieses wird sodann mit Natronlauge oder Sodalösung unter Anwendung von Druck und Temperatur gelöst. Das erhaltene Natriumwolframat wird durch Solventextraktion in Ammoniumparawolframat überführt, das eine wichtige Ausgangssubstanz für die Herstellung von reinem Wolfram ist. Wird dieses Verfahren zur Behandlung von thoriertem Wolfram eingesetzt, so entstehen beträchtliche Mengen an stark alkalischem radioaktivem Abfall, dessen Entsorgung aufwendig und kostspielig ist.

Ein weiteres bekanntes Verfahren stellt das Umschmelzen des Wolframschrotts mit Eisen und Schlackebildnem im Lichtbogenofen dar. Dabei geht ein Großteil des Thoriums in die Schlacke über, in den gewonnenen Ferrowolframlegierungen sind Thorium und Tochterprodukte nachweisbar. Die Schlacke ist radioaktiver Abfall, dessen Entsorgung hohe Kosten verursacht.

Die Patentschrift US 5,021,133 beschreibt die Herstellung von Ammoniumparawolframat aus Wolframkarbid enthaltendem Hartmetallschrott. Bei diesem Verfahren wird bei Verwendung von ammoniakalischen Lösungen aus der Gruppe Ammoniumhydroxid-Ammoniumchlorid und Ammoniumhydroxid-Ammoniumsulfat unter weitgehendem bzw. vollständigem Ausschluß von Kohlensäure und/oder deren Verbindungen gearbeitet, um Wolframschrott aufzuarbeiten. Das Wolframkarbid liegt dispers in einer Matrix von Eisen, Kobalt, Nickel vor. Der Elektrolyt besteht aus wäßriger Ammoniaklösung unter Zusatz von Ammoniumsalzen, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumkarbonat, Ammoniumsulfat. Wird thoriertes Wolfram in einem derartigen Elektrolyten behandelt, geht das Thorium nahezu quantitativ in Lösung. Das auf diese Weise gewonnene Ammoniumwolframat ist radioaktiv kontaminiert. Wird mit Selten-Erd-Oxiden wie z. B. Lanthanoxid dotiertes Wolfram in einem derartigen Elektrolyten behandelt, so geht das Lanthan nahezu quantitativ in Lösung und ist im auf diese Weise gewonnenen Ammoniumwolframat enthalten.

Die S.U. 1 726 545 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus beispielsweise Wolfram-Rhenium-Niob Legierungen durch anodische Oxidation in 10-30%iger Natronlauge. Das so erhaltene Natriumwolframat müßte z.B. durch Solventextraktion in Ammoniumparawolframat überführt werden, wobei, bei der Behandlung von thoriertem Wolfram wieder wie in Absatz 3 angeführt, beträchtliche Mengen an stark alkalischem, radioaktiven Abfall entstünden.

Ziel der Erfindung ist die Erstellung eines Verfahrens, mit dem eine rasche, saubere und effektive Aufarbeitung des Wolframschrottes erreicht wird, wobei Thorium und/oder Selten-Erd-Oxide ungelöst abfiltriert werden können. Dies wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Konzentration von Kohlensäure und/oder deren Verbindungen mit Ausnahme von Harnstoff kleiner als 1 Millimol CO_2 pro Literlösung, insbesondere kleiner als 0,2 Millimol CO_2 pro Literlösung gehalten wird.

Eine Vorrichtung der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolysegefäß druckdicht ausgeführt ist und eine unter der Badoberfläche angeordnete Begasungs- bzw. Einblasvorrichtung für sauerstoffhaltiges Gas, insbesondere gasförmigen Sauerstoff, aufweist.

Wird erfindungsgemäß mit einem wäßrig ammoniakalischen Elektrolyten unter striktem Ausschluß von Kohlensäure und/oder deren Verbindungen gearbeitet, so bleiben Thorium und Selten-Erd-Oxide ungelöst und können durch Filtration entfernt werden. Das aus thoriertem Wolfram gewonnene Ammoniumwolframat ist kontaminationsfrei. Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht möglicherweise darauf, daß

keine löslichen Komplexverbindungen gebildet werden können. Daher wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Lösung frei von Salzen, insbesondere Ammoniumsalzen, deren Anionen nicht von Elementen der 5. und/oder 6. und/oder 7. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente gebildet sind, gehalten wird. Bevorzugt ist es, wenn die Lösung eine oder mehrere Verbindungen der Elemente Wolfram, Molybdän, Rhenium, Vanadium enthält. Sie werden zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten eingesetzt und erhöhen die Löslichkeit des Thoriums nicht.

Für die rasche und durchgreifende Oxidation ist es vorteilhaft, wenn die Oxidation in Gegenwart eines Überschusses des für die Reaktion benötigten Sauerstoffs durchgeführt wird bzw. der Überschuß an Sauerstoff durch Zuführung von gasförmigem Sauerstoff in die Lösung unter Aufrechterhaltung eines Sauerstoffüberdrucks von 0,03 Bar bis 3 Bar, vorzugsweise 0,3 Bar, gebildet wird, wobei gegebenenfalls das Verfahren, insbesondere der Beginn des Verfahrens, in Gegenwart einer Peroxo-Verbindung durchgeführt wird.

Eine einfache Abschirmung wird erreicht, wenn die Lösung zur Verhinderung der Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft mit einer gegen Sauerstoff und Ammoniak beständigen wasserunlöslichen Flüssigkeit abgedeckt beziehungsweise überschichtet beziehungsweise von der Atmosphäre getrennt wird, wobei gegebenenfalls eine perfluorierte aliphatische Verbindung mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders vorteilhaft mit 13 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Molekülkette, eingesetzt wird.

Ein einfacher Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung ergibt sich, wenn zur Aufrechterhaltung des Betriebsdrucks und zur Vermeidung der Aufnahme von Kohlensäure, der Elektrolyt durch wenigstens ein flüssigkeitsgefülltes Sperrgefäß von der Atmosphäre getrennt ist bzw. wenn das Elektrolysegerät eine zwischen Anode und Kathode angeordnete ionenpermeable Trennwand aufweist.

Die folgenden Beispiele sollen die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellen.

Beispiel 1: 3 l wäßrige Ammoniaklösung mit einem Gehalt von 12 % NH_3/l und einem Karbonatgehalt von 200 mMol CO_2/l wurden in einem Elektrolysegefäß aus Glas vorgelegt. Sodann wurden 5 g Ammoniumparawolframat zugegeben und gelöst. 600 g Drehspäne aus thoriertem Wolfram mit einem Thoriumgehalt von 1,4 % wurden in einen Anodenkorb aus Polypropylengewebe eingewogen, mit Platindraht anodisch kontaktiert und in das Elektrolysegefäß eingebracht. Als Kathode wurde ein Blech aus Chromnickelstahl verwendet. Der Elektrolyt wurde durch einen Rührer in Bewegung gehalten. Bei einer Spannung von 11 - 14 Volt und einem konstanten Strom von 10 A wurde 3 Std. elektrolysiert. Danach wurden die verbliebenen Späne gespült, getrocknet und zurückgewogen. Es wurden 18,5 g Wolfram gelöst. Die Stromausbeute betrug 71 % der Theorie. Die Lösung wurde filtriert und mittels Vakuumrotationsverdampfer auf ein Volumen von 1 l eingeeengt. Die chemische Analyse ergab einen Thoriumgehalt von 0,03 %. Die Lösung wurde weiters zur Feststellung der Aktivität einer gammaspektrometrischen Analyse unterzogen. Nach einer Meßzeit von 44 Std. ergaben sich folgende Ergebnisse:

Isotop Name	Aktivität Bq/g
228-Ac	0,45
224-Ra	0,2
212-Pb	0,15
212-Bi	0,12

Beispiel 2: Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen, jedoch abweichend eine Ammoniaklösung mit einem Karbonatgehalt von 0,1 mMol CO_2/l verwendet. Weiters wurde der Elektrolyt mit dünnflüssigem Paraffinöl 5 cm hoch überschichtet. Es wurden 19,0 g Wolfram gelöst, die Stromausbeute betrug 73 % der Theorie. Die chemische Analyse ergab einen Thoriumgehalt von $\leq 0,01$ %. Bei der gammaspektrometrischen Analyse wurde nur ein Isotop detektiert:

Isotop Name	Aktivität Bq/g
228-Ac	< 0,03

Für die Überführung von Wolfram in das Wolframation ist ein hoher Sauerstoffbedarf gegeben, da es von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe +6 gebracht werden muß. Bei Anwendung von Druck kommt es zu einem Sauerstoffdefizit im Anodenraum, und es bilden sich unterstöchiometrische blau gefärbte, schwer lösliche Wolframverbindungen, die in der Folge ein unerwünschter Bestandteil des Anodenschlammes sind.

Beispiel 3: Es wurde wie in Beispiel 2 vorgegangen, jedoch abweichend davon mit Paraffinöl 30 cm hoch überschichtet. Es wurden 20,3 g Wolfram gelöst. Die Stromausbeute betrug 78 % der Theorie, die verbliebenen Späne, der Anodendraht und der Boden des Gefäßes waren mit einem dichten blau gefärbten Niederschlag bedeckt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei zusätzlicher Zufuhr von Sauerstoff dieser Effekt nicht eintritt, da offenbar die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser/Ammoniak beträchtlich größer ist als die des kathodisch gebildeten Wasserstoffs.

Beispiel 4: Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, jedoch zusätzlich im Bereich unterhalb des Anodengefäßes gasförmiger kohlenstofffreier Sauerstoff eingeleitet. Die Menge an Sauerstoff wurde so eingestellt, daß noch ein Überschuß in Form von Gasblasen zur Badoberfläche aufsteigen konnte. Es wurden 25,2 g Wolfram gelöst, die Stromausbeute betrug 97 % der Theorie.

Offenbar besteht im Zusammenwirken des chemischen Angriffs sauerstoffhaltiger ammoniakalischer Lösungen und dem elektrochemischen Angriff derartiger Lösungen ein Synergismus.

Dieser Effekt ist für die vorliegende Erfindung wesentlich und soll im folgenden Beispiel demonstriert werden.

Beispiel 5: Es wurde wie in Beispiel 4 vorgegangen, jedoch abweichend davon anstelle der Überschichtung mit Paraffinöl, ein druckdicht verschließbares Elektrolysegefäß 1 verwendet, dessen oberer im Gasraum liegender Bereich mit einem Sperrflüssigkeitsbehälter bzw. flüssigkeitsgefüllten Sperrgefäß verbunden war. Der Sperrflüssigkeitsbehälter war in Form der in Laboratorien üblichen Gaswaschflasche ausgebildet und mit einer perfluorierten aliphatischen Verbindung (Fluorinert FC-70 der 3-M Corp.) gefüllt. Die hydrostatische Flüssigkeitssäule von 1,5 m entsprach einem Sperrdruck von etwa 2,9 m Wassersäule. Es wurde kohlenstofffreier Sauerstoff im Überschuß eingeleitet und elektrolysiert. Es wurden 42 g Wolfram gelöst, die Stromausbeute betrug 161 % der Theorie. Es wurde keine Bildung von schwerlöslichen Wolframverbindungen beobachtet.

Beim Auflösen von Wolframschrott mit großer spezifischer Oberfläche, wie z.B. Schleifstaub, wird erfindungsgemäß empfohlen, insbesondere zu Beginn des Prozesses eine Peroxoverbindung zuzusetzen, um die Bildung unterstöchiometrischer Wolframverbindungen zu verhindern. Als geeignete Peroxoverbindung wird erfindungsgemäß Wasserstoffsuperoxid, besonders geeignet eine Anlagerungsverbindung von Wasserstoffsuperoxid an Harnstoff, empfohlen. Letztgenannte Verbindung wird beispielsweise zu Beginn des Prozesses in einer Konzentration von 0,5 g/l bis 15 g/l, vorzugsweise 5 g/l, Elektrolyt vorgelegt und nach Bedarf während des Prozesses aufrechterhalten. Harnstoff wird im Sinne dieser Erfindung nicht als Verbindung der Kohlensäure verstanden.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, den Elektrolyten bzw. die Lösung während des Prozesses umzuwälzen und über ein Filter 14 zu führen, so daß unlösliche Bestandteile laufend entfernt und am Filter 14 in konzentrierter Form aufgefangen werden. Für eine unterbrechungslose Arbeitsweise ist es vorteilhaft, zwei Filter in Parallelschaltung vorzusehen. Bei der elektrolytischen Aufarbeitung von Wolframschrott wird sinnvollerweise bis zu einer gewünschten Konzentration von Ammoniumwolframat gearbeitet. Diese kann, in Kenntnis des elektrischen Wirkungsgrades, durch Amperestundenzähler oder Metalläquivalentzähler festgelegt werden. Besonders vorteilhaft und erfindungsgemäß vorgeschlagen wird die Verwendung eines Sensors 15 mit konzentrations-proportionalem Ausgangssignal, wie z.B. eine Leitfähigkeitsmeßzelle, die in Verbindung mit einer elektronischen Reglereinrichtung 16 den kontinuierlichen Abzug der konzentrierten Ammoniumwolframatlösung ermöglicht. Der Sensor 15 und eine Entnahmevorrichtung 17 werden nach dem Filter 14 angeordnet und das Filtrat einer nicht dargestellten Verdampfungsvorrichtung zugeführt. In dieser werden Ammoniak und Wasser verdampft, die Brüden kondensiert und wieder in das Elektrolysegefäß 1 zurückgeführt. Das Konzentrat wird einem Kühlkristallisator zugeführt, das Ammoniumwolframat abgetrennt und die Mutterlauge wieder in das Elektrolysegefäß 1 zurückgeführt. Die Ammoniumwolframatkristalle werden thermisch zersetzt, die Dämpfe kondensiert und in das Elektrolysegefäß 1 zurückgeführt. Das nach der thermischen Zersetzung erhaltene Wolframoxid kann in bekannter Weise mit Wasserstoff zum Metall reduziert werden. Dazu wird vorgeschlagen, den bei der Elektrolyse entstehenden Wasserstoff nach entsprechender Reinigung zu verwenden bzw. mitzuverwenden.

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung einfacher Form zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Sie umfaßt ein Elektrolysegefäß 1, einen druckdicht verschließbaren Deckel 2 mit einem flüssigkeitsgefülltem Steigrohr 7, eine Anode 3 und eine Kathode 4. Im Elektrolysegefäß 1 ist als Anode ein mit Wolframschrott kontaktierter Anodenkorb 5 angeordnet. Unterhalb des Anodenkorbes 5 ist eine Begasung -bzw. Einblasvorrichtung 6 für Sauerstoff dargestellt. Am Boden des Gefäßes 1 ist ein Ablassventil 8 vorgesehen. Der Flüssigkeitstrennspegel zwischen ammoniakalischer Lösung und überschichteter Sperrflüssigkeit ist mit 9 bezeichnet. Der gewünschte Arbeitsdruck kann durch die Höhe der Flüssigkeitssäule im Steigrohr eingestellt werden. Es wird ein Druck von 0,03 bis 3 Bar, vorzugsweise 0,3 Bar, vorgeschlagen.

Der Druck kann durch mechanische Überströmventile bzw. Sicherheitsventile aufrechterhalten werden. Besonders vorteilhaft und erfindungsgemäß vorgeschlagen ist die Anwendung einer hydrostatisch wirkenden Flüssigkeitssäule. Dadurch wird die Rückdiffusion von atmosphärischer Kohlensäure zuverlässig vermieden und Druckschwankungen werden ausgeglichen.

Fig. 2 zeigt eine weitere Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Sie zeigt ein Elektrolysegefäß 1 mit - beispielsweise - rundem Querschnitt, dessen innerer Teil als Anodenraum und der umgebende Ringraum als Kathodenraum dargestellt ist. Im Anodenraum ist die Anode 3 an einen Anodenkorb 5 angeschlossen. Mit 24 ist ein Auflagering für den Anodenkorb bezeichnet. Eine ionenpermeable Trennwand 25 und ringförmige Trennsteg 26 sind zwischen Anoden- und Kathodenraum angeordnet. Die Kathode 4 besitzt einen Anschluß 28. Im oberen Teil des Anodenraumes ist ein Füllrohr 29 für Wolframschrott und Elektrolyt sowie ein Absperrschieber 20 dargestellt. Der Flüssigkeitsspiegel ist mit 9 bezeichnet. Der Gasraum von Anoden- und Kathodenraum ist gas- und druckdicht mit Sperrflüssigkeitsbehältern 12 verbunden. Die Umwälzvorrichtung für den Elektrolyt umfaßt eine Pumpe 13 und einen Filter 14. Dem Filter 14 folgen eine Leitfähigkeitsmeßzelle 15, der zugehörige Regler 16 und eine Entnahmepumpe 17. Letztere ist mit einer synchron laufenden Zugabepumpe 18 gekoppelt. Die Arbeitsweise dieser Vorrichtung ist im Beispiel 5 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit bekannten, üblichen Verfahrensschritten kombinieren, so daß zur Gewinnung von Wolfram aus Wolframschrott lediglich Ammoniak, Wasser, Sauerstoff und elektrische Energie benötigt werden. Ein derartiges Verfahrensschema ist in Fig. 3 dargestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Wolframschrott, insbesondere von thoriertem Wolfram, durch elektrolytisch anodische Oxidation in wäßrig ammoniakalischer Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration von Kohlensäure und/oder deren Verbindungen mit Ausnahme von Harnstoff kleiner als 1 Millimol CO_2 pro Literlösung, insbesondere kleiner als 0,2 Millimol CO_2 pro Literlösung gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation in Gegenwart eines Überschusses des für die Reaktion benötigten Sauerstoffs durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Überschuß an Sauerstoff durch Zuführung von gasförmigem Sauerstoff in die Lösung unter Aufrechterhaltung eines Sauerstoffüberdrucks von 0,03 Bar bis 3 Bar, vorzugsweise 0,3 Bar, gebildet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren, insbesondere der Beginn des Verfahrens, in Gegenwart einer Peroxo-Verbindung durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wasserstoffperoxid, insbesondere eine Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxid an Harnstoff, verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung frei von Salzen, insbesondere Ammoniumsalzen, deren Anionen nicht von Elementen der 5. und/oder 6. und/oder 7. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente gebildet sind, gehalten wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung eine oder mehrere Verbindungen der Elemente Wolfram, Molybdän, Rhenium, Vanadium enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung zur Verhinderung der Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft mit einer gegen Sauerstoff und Ammoniak beständigen wasserunlöslichen Flüssigkeit abgedeckt bzw. überschichtet bzw. von der Atmosphäre getrennt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine perfluorierte aliphatische Verbindung mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders vorteilhaft mit 13 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Molekülkette, eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung über ein zwischengeschaltetes Filter umgewälzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filtrat, insbesondere ein Teilstrom des Filtrats, einer Verdampfungseinrichtung zugeführt wird.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Brühdämpfe kondensiert und in den Löseprozeß zurückgeführt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verdampferkonzentrat durch Kühlung zur Kristallisation gebracht wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mutterlauge vom Kristallbrei getrennt und in den Löseprozeß zurückgeführt wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ammoniumwolframatkristalle thermisch zersetzt und die Dämpfe kondensiert werden und das Kondensat in den Löseprozeß zurückgeführt wird.
- 20 16. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend Elektrolysegefäß, Anode, Kathode und Stromanschlüsse, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Elektrolysegefäß (1) druckdicht ausgeführt ist und eine unter der Badoberfläche angeordnete Begasungs- bzw. Einblasvorrichtung (6) für sauerstoffhaltiges Gas, insbesondere gasförmigen Sauerstoff, aufweist.
- 25 17. Vorrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Aufrechterhaltung des Betriebsdrucks und zur Vermeidung der Aufnahme von Kohlensäure, der Elektrolyt durch wenigstens ein flüssigkeitsgefülltes Sperrgefäß (12) von der Atmosphäre getrennt ist.
- 30 18. Vorrichtung nach Anspruch 16 und 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Elektrolysegefäß (1) eine zwischen Anode (3) und Kathode (4) angeordnete ionenpermeable Trennwand (5) aufweist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Elektrolysegefäß (1) mit einer Umwälz- und Filtriereinrichtung (13, 14) verbunden ist.
- 35 20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Festlegung der der Filtriereinrichtung (14) zu entnehmenden und einer Verdampfereinrichtung zuzuführenden Flüssigkeitsmenge eine Leitfähigkeitsmeßzelle (15) und eine elektronische Regeleinrichtung (16) vorgesehen sind.

Hiezu 3 Blatt Zeichnungen

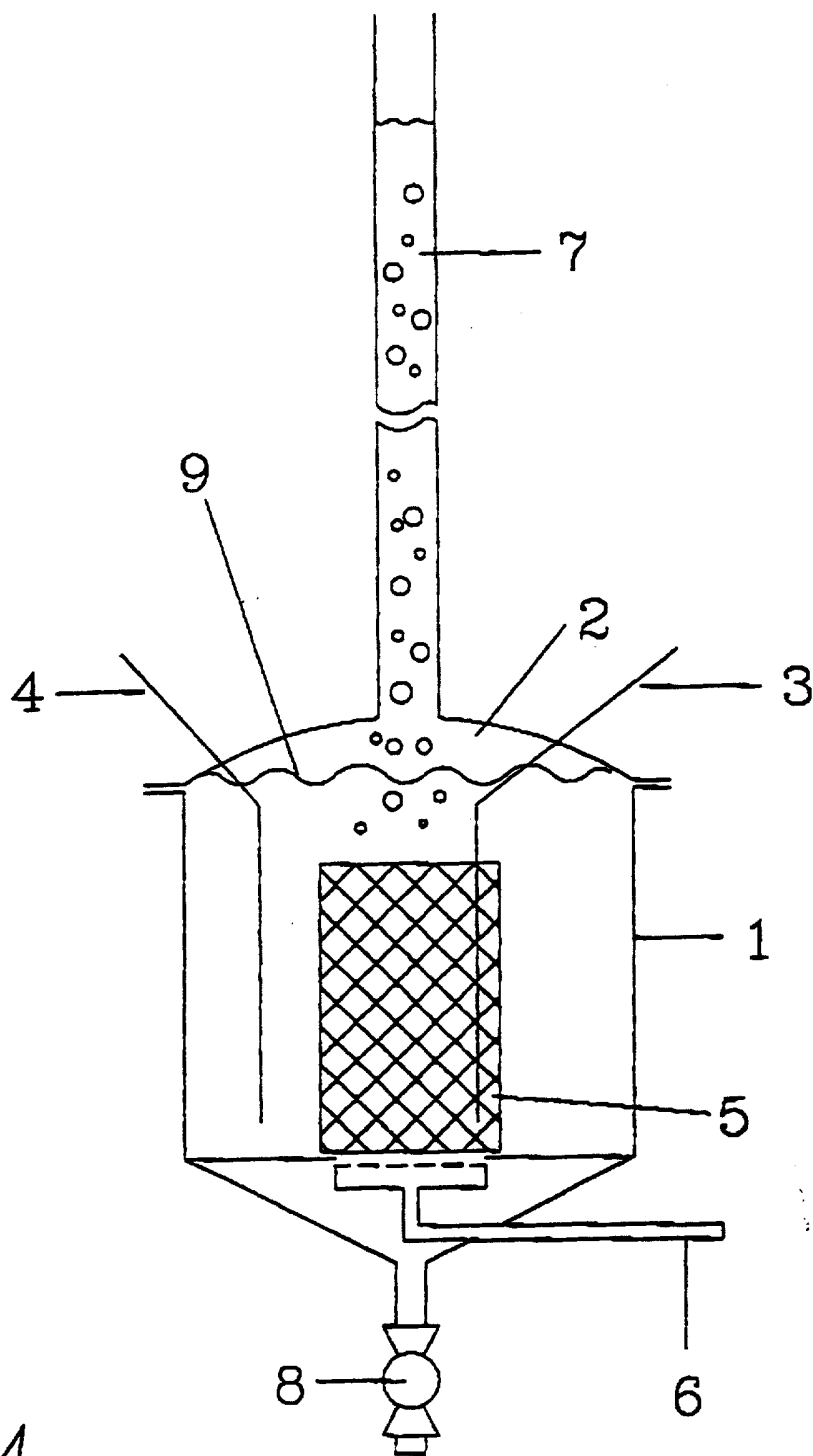


Fig. 1

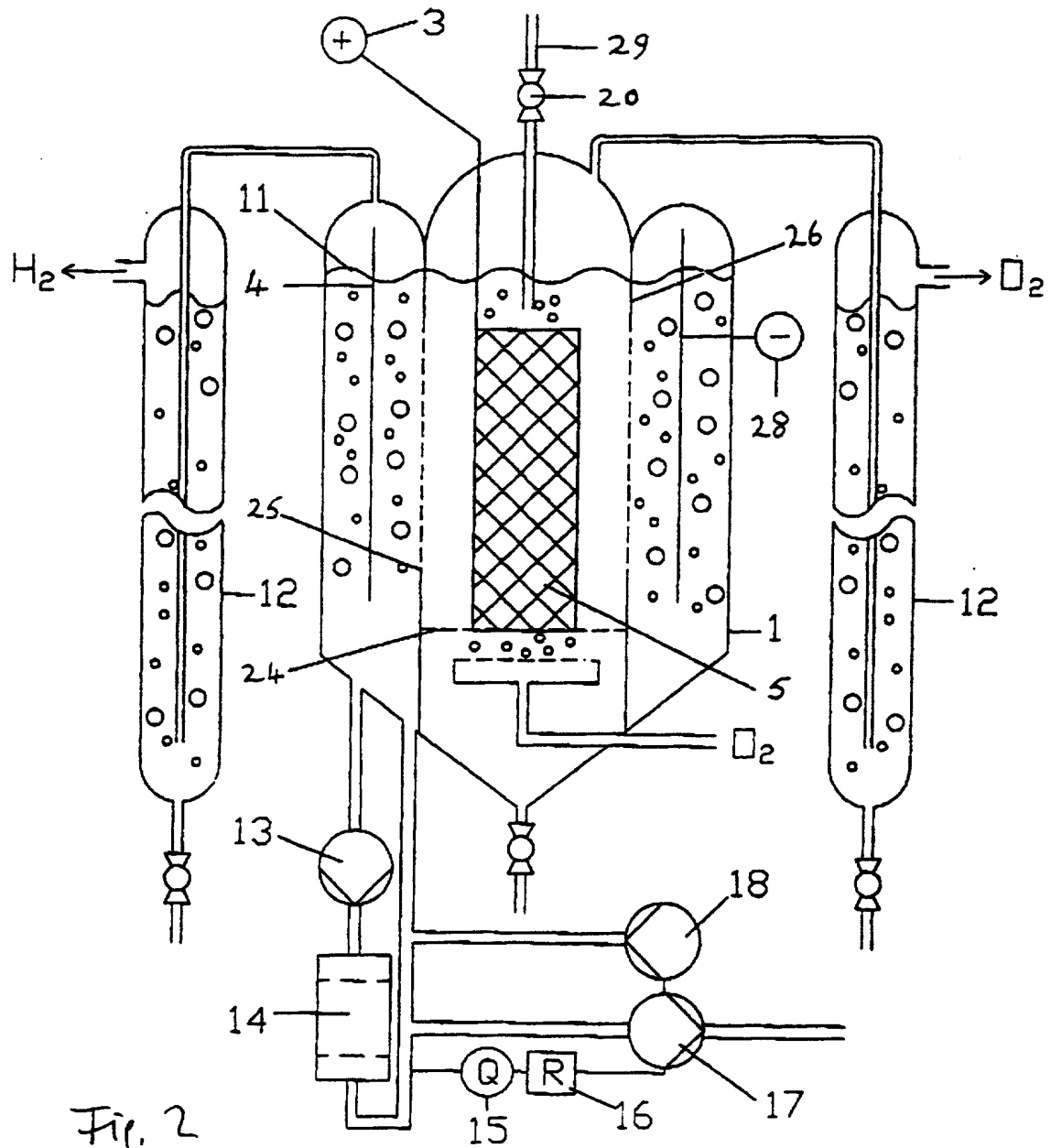


Fig. 2

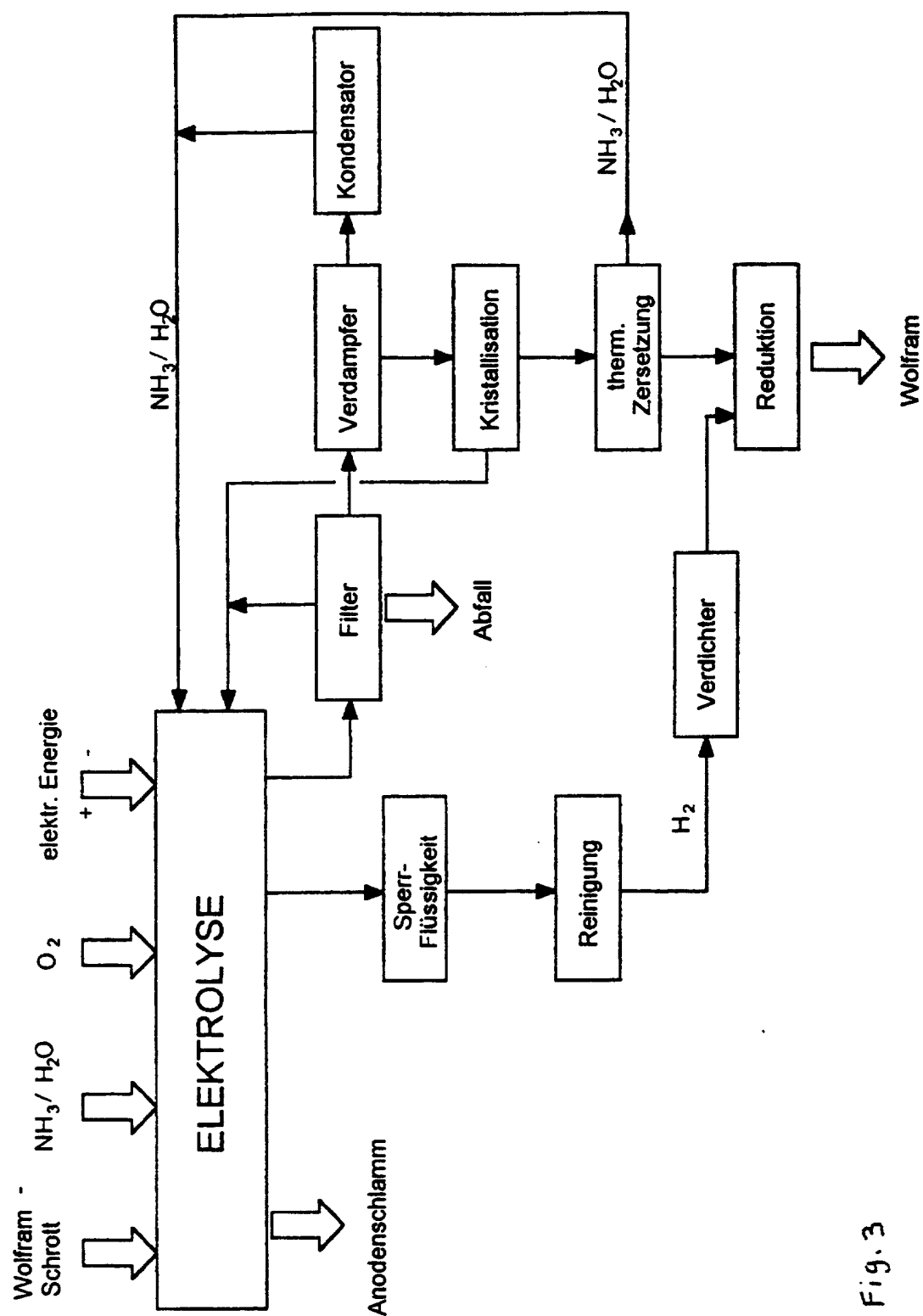


Fig. 3