

**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**1584 08**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 22 B 5/10

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 22 B/ 2292 663  
(31) A2060/80;A6053/80

(22) 15.04.81  
(32) 16.04.80;12.12.80

(44) 12.01.83  
(33) AT;AT

(71) siehe (73)

(72) HANS, WALTER;REITERER, HANS D.,DR.;EICHBERGER, ERNST,DIPL.-ING.;LAZAR, GERHARD,MAG. DR.;AT;

(73) VOEST-ALPINE AG, WIEN;AT;

(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

**(54) VERFAHREN ZUR RUECKGEWINNUNG VON METALLEN AUS METALLSALZLOESUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen der 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7. und 8. Nebengruppe des periodischen Systems aus ihren Salzlösungen, insbesondere aus salzsäurehaltigen Lösungen. Erfindungsgemäß wird zur Fällung der Metalle als Hydroxyde oder Karbonate aus ihren sauren Metallsalzlösungen neutralisiert. Der Niederschlag wird abgepreßt und fein verteiltes Metall desjenigen Metalls, welches als Salz vorlag, sowie ein Kohlenstoffträger aus Abfallprodukten, insbesondere in Form von vermahlenden Duroplasten wie Phenolharzen, Aminformaldehydharzen, Epoxyharzen, Polyestern, und  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt. Alle Bestandteile dieses Gemenges müssen hierbei feinkörnig und bevorzugt mit einer maximalen Korngröße von 0,5 mm eingesetzt werden. Anschließend wird das Gemenge in einen Reduktionsreaktor verbracht, in welchem dieses Gemenge mechanisch bewegt und zur Reduktion des als Salz vorliegenden Metalls auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Metalls erhitzt wird. Die bei der Reduktion gebildeten CO- und  $\text{CO}_2$ -haltigen Abgase werden nachverbrannt und zum Trocknen des abgepreßten Metallniederschlags verwendet.

229266 3

Berlin, den 20. 8. 1981

AP C 22 B/ 229 266/3

59 095 12

Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus Metallsalzlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen der 1., 2., 4., 5., 6., 7. und 8. Nebengruppe des periodischen Systems aus ihren Salzlösungen, insbesondere aussalzsäurehaltigen Lösungen.

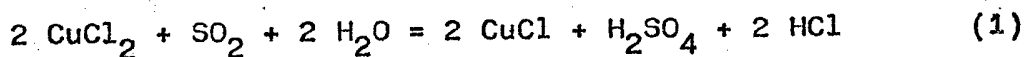
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Metalle der genannten Nebengruppen zeichnen sich durch mehr oder minder unlösliche Karbonate bzw. Hydroxyde oder Oxyhydrate aus und treten in einer mehr oder weniger großen Anzahl verschiedener Wertigkeitsstufen auf. Für die Rückgewinnung dieser Metalle aus Ätzlösungen für diese Metalle bzw. von Metallen aus Abbeizen, wie sie beispielsweise in der Printplattenindustrie anfallen, wurden bereits eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen, welche durchwegs einen hohen technischen Aufwand erforderten. Eine elektrolytische Rückgewinnung aus den eingangs genannten Metallsalzlösungen wird durch die mehr oder minder hohe Chloridkonzentration so weit erschwert, daß sie nur bei Anwendung aufwendiger technologischer Vorkehrungen möglich erscheint. In Anwesenheit von salzsauren Lösungen ist es bei den eingangs genannten Metallen nicht möglich, chloridfreie Niederschläge auszufällen. Bei den bekannten Verfahren zur Behandlung der eingangs genannten Salzlösungen wird unter Verwendung von Natronlauge, Soda und/oder gebranntem Kalk neutralisiert, worauf der gebildete Niederschlag abgetrennt wird. Der Nieder-

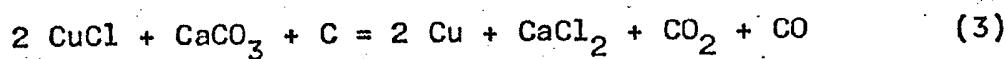
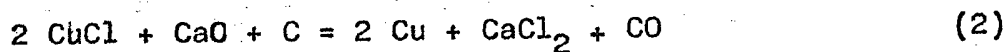
229266 3 - 2 -

schlag aus kupfersalzhaltigen Lösungen der Printplatten und Elektronikbauteileindustrie kann hierbei etwa 50 % Kupfer enthalten. Da die Ätzlösungen in der Printplattenindustrie in der Regel Wasserstoffperoxyd und Salzsäure enthalten, enthalten auch die ausgefällten Kupferniederschläge mehr oder minder große Mengen an Chloriden.

Zur Aufarbeitung von Kupfersalzen, insbesondere Kupferchloriden, ist bereits ein Verfahren bekannt geworden, bei welchem Kupfer (II)-Salze unter Verwendung von  $\text{SO}_2$  zu Kupfer (I)-Salzen reduziert werden. Die diesbezüglichen Anlagen sind aufwendig und unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Überlegungen in keiner Weise geeignet, quantitative Umwandlungen zu erzielen.



Das auf diese Weise gebildete Kupfer(I)-Chlorid wurde gemäß einem bekannten Vorschlag in der Folge mit Kalziumkarbonat oder Kalziumoxyd und Kohle oder Koks über längere Zeit erhitzt, um Kupfer (I) zu metallischem Kupfer zu reduzieren.



#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Aufarbeitung der eingangs genannten Metallsalzlösungen, welches einfacher und rascher durchführbar ist.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die als Hydroxyde

229266 3 - 3 -  
- 2a -

oder Karbonate vorliegenden Metallsalze in nur einer Verfahrensstufe zu Metall zu reduzieren.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Metallsalzlösungen zur Fällung der Metalle als Hydroxyde oder Karbonate neutralisiert werden, daß hierauf nach Abpressen des Niederschlages fein verteiltes Metall desjenigen Metalls, welches als Salz vorliegt, zusammen mit einem Kohlenstoffträger aus Abfallprodukten, insbesondere in Form von vermahlenden Duroplasten wie Phenolharzen, Aminformaldehydharzen, Epoxyharzen, Polyestern, und  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt wird, wobei alle Bestandteile dieses Gemenges feinkörnig, vorzugsweise mit einer maximalen Korngröße von 0,5 mm, eingesetzt werden, und daß dieses Gemenge mechanisch bewegt und zur Reduktion des als Salz vorliegenden Metalls auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Metalls erhitzt wird. Wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hierbei, daß unmittelbar aus derjenigen Oxydationsstufe, in welcher das Metall bei der Neutralisation als Karbonat oder Oxydhydrat bzw. Hydroxyd ausgefällt wird, in Anwesenheit des fein verteilten reduzierten Metalls, welches einen autokatalytischen Effekt im Sinne eines Redoxgleichgewichtes ausübt, in nur einer Verfahrensstufe zu Metall reduziert wird. Hierbei werden die der Reduktion zu unterwerfenden Feststoffe der Mischung feinkörnig, vorzugsweise

229266 3

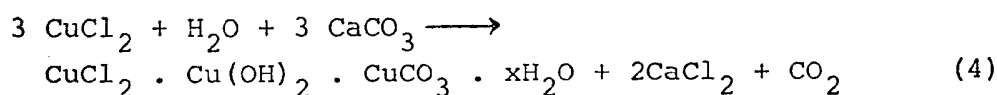
-4-

-3-

mit einer maximalen Korngröße von 0,5 mm, insbesondere mit maximalen Korngrößen von 0,1 bis 0,2 mm, eingesetzt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Feststoffreaktionen wesentlich erhöht wird.

5

Vorzugsweise wird bei der Aufarbeitung von Kupfer-Salzlösungen aus der Printplattenbeizerei die Neutralisation lediglich mit Kalziumkarbonat einer Korngröße von maximal 0,5 mm vorgenommen und bis zu einem pH-Wert von maximal 6 durchgeführt. Die Reaktionsgleichungen lassen sich hiebei wie folgt formulieren:



15 Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag enthält neben wechselnden Mengen an Chlorid auch unverbrauchten Kalk. Vorzugsweise wird nachfolgend so vorgegangen, daß metallisches Kupfer, sowie der Kohlenstoffträger in Form von fein gemahlenen Printplattenstanzabfällen, vorzugsweise in Mengen  
20 von 10 bis 30 Gew.%, des zu reduzierenden Gemisches zugesetzt werden, und daß zur Reduktion des Kupfers auf Temperaturen von etwa 1100°C erhitzt wird. Durch die Printplattenstanzabfälle wird metallisches Kupfer eingebracht, welches mit Kupfer(II) wie folgt reagieren kann:



Die Printplatten enthalten in der Regel etwa 10 % Kupfer bezogen auf ihr Gewicht. Die restlichen 90 % werden von Kunststoffen, wie in Phenolharzen getränkten Papieren, Polyestern od.dgl., gebildet. Die verwendeten Kunststoffe sind Duro-  
30 plaste und erlauben es, die Printplattenabfälle fein zu vermahlen. Beim Vermahlen der Printplattenabfälle ist es gleichzeitig möglich, die mit diesen Printplatten verbundenen Kupferschichten äußerst feinkörnig einzubringen, wodurch der autokatalytische Effekt des Kupfers besser zur Wirkung ge-  
35 langen kann. Der organische Anteil der Printplatten kann nach einer Verkohlungs als Kohlenstoffträger herangezogen werden,

229266 3

-5-  
-4-

wobei der zu behandelnde Neutralisationsniederschlag mit gemahlenem Printplattenabfall und Kalk innig vermischt, in einem Hochtemperaturofen in gedeckten Tiegeln auf eine Temperatur von etwa  $1100^{\circ}\text{C}$  gebracht wird, wobei die Prozesse  
5 nach den Gleichungen (2), (3) und (5) simultan ablaufen. Das metallische Kupfer sammelt sich am Boden der Tiegel und kann gut von der Schlacke abgetrennt werden. Vorzugsweise wird hiefür während des Erhitzens bei gleichzeitiger mechanischer Bewegung des Gemisches, beispielsweise in einem  
10 Drehrohrofen, eine  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -hältige reduzierende Atmosphäre aufrechterhalten.

Erfindungsgemäß wird in vorteilhafter Weise dem zu reduzierenden Gemisch Kalziumkarbonat in Mengen von 10 bis 30 Gew.% bezogen  
15 auf das Gemisch zugesetzt.

Um die Verkohlung des insbesondere bei Printplatten in Form von Kunststoffen vorliegenden Kohlenstoffträgers sicherzustellen, wird vorzugsweise die Erhitzung in zwei Phasen vor-  
20 genommen, wobei in einer ersten Phase die Temperatur vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 10 bis  $20^{\circ}/\text{Min.}$  auf 400 bis  $500^{\circ}\text{C}$  gebracht wird, und in einer unmittelbar anschließenden zweiten Phase die Temperatur mit einer höheren Geschwindigkeit, vorzugsweise 20 bis  $30^{\circ}/\text{Min.}$  auf den Schmelz-  
25 punkt des zu reduzierenden Metalls erhöht wird. In der ersten Phase wird die für die Zersetzung des Kunststoffes erforderliche Zeit durch die langsamere Erwärmung sichergestellt. Im Falle von Kupfersalzen wird die gesamte Darstellung des Kupfer(I)-Chlorides entbehrlich und damit ein aufwendiger und  
30 energieintensiver Verfahrensschritt erspart. Ein Teil der für die Reduktion erforderlichen Energie wird hiebei durch die Verkohlung der Printplattenabfälle aufgebracht. Die Kosten des Verfahrens werden durch den Einsatz von Kalk, wie er ohnedies für den Reduktionsprozeß notwendig ist, stark gesenkt

35

Da die Salzlösungen nicht nur als saure Salzlösungen vor-

229266 3 -6-  
-5-

liegen können, sondern vielmehr beispielsweise in der Print-  
plattenindustrie auch als ammoniakalische Salzlösungen an-  
fallen, kann erfindungsgemäß den sauren Salzlösungen vor  
ihrer Neutralisation mit  $\text{CaCO}_3$  alkalische, insbesondere  
5 ammonialkalische Salzlösungen, des gleichen Metalls bis zur  
Erzielung eines pH-Wertes von maximal 3,5 zugesetzt werden.  
Auf diese Weise können saure und alkalische Salzlösungen  
gleichzeitig verarbeitet werden.

10 Bei einigen der eingangs genannten Metalle reicht eine  
Neutralisierung auf einen pH-Wert von 6 für die Ausfällung  
nicht aus. Vorzugsweise wird daher beispielsweise für die  
Fällung von Nickel anschließend an die Neutralisation mit  
 $\text{CaCO}_3$  der pH-Wert auf Werte über 7, insbesondere 7,5, einge-  
15 stellt.

Für die Rückgewinnung der Metalle eignen sich in erster Linie  
saure Abbeizen gegebenenfalls nach Zusatz von alkalischen  
oder ammonialkalischen Abbeizen der Metalle Ti, V, Cr, Mn,  
20 Fe, Co, Ni, Cu und Zn.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen in der Reduk-  
tionszone  $\text{CO}$ -,  $\text{CO}_2$ - und wasserdampfhältige Abgase mit einer  
Temperatur von 1200 bis 1500°C. Diese Abgase enthalten auch  
25 gasförmige, aus der unvollständigen Verbrennung von beispiels-  
weise Kunststoffabfällen als Kohlenstoffträger stammende Ver-  
bindungen, welche teils aggressiv und teils umweltschädlich  
sind.

30 Zur verbesserten Ausnutzung des Wärmeinhaltes der Ofenabgase  
sowie der Entfernung von Schadstoffen aus dem Abgas, welches  
gereinigt in die Atmosphäre entlassen werden soll, und insbe-  
sondere zum Zwecke, die aus den Reduktionsabgasen gewonnene  
Wärme in den Prozeß zurückzuführen, sie also als Prozeßgase  
35 zu verwenden, wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugs-  
weise so durchgeführt, daß die in der Reduktionszone ge-

229266 3

-7-

-6-

bildeten CO- und CO<sub>2</sub>-haltigen Abgase nachverbrannt und in einer nachgeschalteten Trocknungszone zum Trocknen des abgepreßten Metallniederschlags verwendet werden, worauf die aus der Trocknungszone abgezogenen Abgase in einer Waschzone gereinigt und das aus der Waschzone kommende Waschwasser gegebenenfalls zur Erwärmung der zu neutralisierenden Metallsalzlösungen verwendet wird. Eine Erwärmung der sauren Metallsalzlösungen auf etwa 50 °C ist insbesondere bei der Neutralisation mit Kalk zur wesentlichen Verkürzung der Neutralisationszeit von Vorteil.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von Ausführungsbeispielen sowie an Hand des in der Zeichnung dargestellten Fließschemas näher erläutert.

Das Reaktionsgemisch (Neutralisationsniederschlag, gemahlener Printplattenabfall < 1,5 mm, Kalk) wurde in keramischen Tiegeln mit Deckel in einem Hochtemperaturofen einer Temperatur von 1100 °C ausgesetzt, wobei die Temperatur bis zur vollständigen Verkohlung der Printplattenabfälle (mit Phenolharz getränkter Karton) langsam gesteigert wurde. Nach Erreichen von etwa 500 °C wurde die Temperatur rasch auf 1100 °C gebracht. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse der Versuche bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Behandlungstemperaturen.



AP C 22 B/ 229 266/3

59 095 12

229266 3 - 8 -  
- 6a -

Bei- spiel Nr.	Gewichts- teile Nieder- schlag:	Print- platten- abfälle:	Kalk	Temperatur (°C)	Ergebnis
1.)	2	:	1	:	2 750
					Bildung von Cu- Oxyden, keine Reduktion des NS
2.)	2	:	1	:	1 750
					gleiche Ergeb- nisse wie 1
3.)	4	:	1	:	1 750
					Gemisch aus Cu- Kügelchen und Cu-Oxyden

229266 3 -9-  
-7-

4.)	2	:	1	:	1	1100	besseres Ergebnis wie 3
5.)	4	:	1	:	1	1100	Ausbildung von großen Cu-Kügelchen

Aus den obigen Versuchen ergab sich, daß erst bei einem Arbeiten von knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer, befriedigende Ergebnisse erzielt werden können. In den nachfolgenden weiteren Ausführungsbeispielen wurden die Mengen der drei Komponenten des Gemisches variiert und das jeweilige Ausbringen des Metalles bestimmt.

10

Beispiel 6:

Als Einsatz wurde eine Mischung aus

10,0 g Niederschlag

3,01 g Printplattenabfall

15 3,08 g Kalk 98 %

verwendet.

Es wurde nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 1100°C (1 Stunde) eine Kupfermenge von 3,99 g ausgewogen.

Das entspricht einem Ausbringen von etwa 75 bis 80 %.

20 Beispiel 7:

Als Einsatz wurde eine Mischung aus

6,0 g Niederschlag

3,02 g Printplattenabfall

3,01 g Kalk 98 %

25 verwendet.

Es wurde nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 1100°C (1 Stunde) eine Kupfermenge von 2,51 g ausgewogen.

Das entspricht einem Ausbringen von etwa 70 %.

Beispiel 8:

30 Als Einsatz wurde eine Mischung aus

5,0 g Niederschlag

3,98 g Printplattenabfall

2,0 g Kalk 98 %

verwendet.

35 Es wurde nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 1100°C (1 Stunde) eine Kupfermenge von 0,57 g ausgewogen.

229266 3 <sup>-10-</sup>  
~~-8-~~

Das entspricht einem Ausbringen von etwa 20 %.

Beispiel 9:

Als Einsatz wurde eine Mischung aus

3,14 g Niederschlag

0,67 g Printplattenabfall

5 1,09 g Kalk 98 %

verwendet.

Es wurde nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 1100°C (1 Stunde) eine Kupfermenge von 0,87 g ausgewogen.

Das entspricht einem Ausbringen von etwa 55 %.

10

In dem in der Zeichnung dargestellten Fließschema ist mit 1 ein Neutralisationsreaktor bezeichnet, welchem die sauren Metallsalzlösungen und das Neutralisationsmittel durch die Leitungen 2 und 3 zugeführt werden. Der Neutralisations-

15 reaktor ist auf einer Temperatur von etwa 50°C gehalten.

Die gefällten Metallverbindungen werden in einer Kammerfilterpresse 4 abgepreßt und der Filterkuchen gelangt über die Leitung 5 in einen Trockner 6, der als Trommeltrockner ausgeführt sein kann. Die getrockneten Metallverbindungen

20 werden über einen Abscheider 7 einem mit einem Rührer ausgestatteten Mischer 8 zugeführt, in welchem Mischer über die Leitung 9 feinverteilter Metall, z.B. Kupfer, und über die Leitung 10 Kohlenstoffträger und gewünschtenfalls Flußmittel, wie SiO<sub>2</sub> oder CaF<sub>2</sub>, zugeführt werden. Die Mischung gelangt

25 über die Leitung 11 in den Reduktionsreaktor 12, der als Tiegelofen ausgeführt sein kann. Unter Zuführung von Wärme wird in dem Reaktor 12 die Reduktion durchgeführt, wobei die heißen Ofenabgase in der Haube 13 gesammelt und durch die Leitung 14 in eine Brennkammer 15 geleitet werden, wo sie

30 nachverbrannt werden. Der Brennkammer 15 kann zusätzliche Wärme durch Verbrennung von Brennstoff aus einem Vorratsbehälter 16 zugeführt werden. Die hoch erhitzten, aus der Brennkammer kommenden Gase werden nun in den Trockner 6 als

35 geführt, wobei sich während der Trockenphase die Abgase auf

229266 3 - 11 -  
- 9 -

200 bis 300°C abkühlen. Diese Trocknungsabgase werden über die Leitung 17 einem Wäscher 18 zugeführt, der als Venturi-Wäscher ausgebildet sein kann. Das gereinigte Abgas strömt über die Leitung 19 in den Kamin 20, während das warme Wasser 5 über die Leitung 21 dem Neutralisationsreaktor zugeführt wird, wobei es zur Erwärmung der zu neutralisierenden Metallsalzlösungen, beispielsweise durch Wärmeaustauscher, verwendet wird.

229266 3 - 12 -  
- 10 -Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen der 1., 2., 4., 5., 6., 7. und 8. Nebengruppe des periodischen Systems aus ihren Salzlösungen, insbesondere aus salzsäurehaltigen Lösungen, gekennzeichnet dadurch, daß die sauren Metallsalzlösungen zur Fällung der Metalle als Hydroxyde oder Karbonate neutralisiert werden, daß hierauf nach Abpressen des Niederschlages fein verteiltes Metall desjenigen Metalles, welches als Salz vorliegt, zusammen mit einem Kohlenstoffträger aus Abfallprodukten, insbesondere in Form von vermahlenden Duroplasten wie Phenolharzen, Aminformaldehydharzen, Epoxiharzen, Polyestern, und  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt wird, wobei alle Bestandteile dieses Gemenges feinkörnig, vorzugsweise mit einer maximalen Korngröße von 0,5 mm, eingesetzt werden, und daß dieses Gemenge mechanisch bewegt und zur Reduktion des als Salz vorliegenden Metalles auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Metalles erhitzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Neutralisation insbesondere für die Fällung von Kupfer-Salzlösungen z. B. aus sauren Abbeizen der Printplattenindustrie, mit Kalziumkarbonat einer Korngröße von maximal 0,5 mm vorgenommen wird und bis zu einem pH-Wert von maximal 6 durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß metallisches Kupfer, sowie der Kohlenstoffträger in Form von fein gemahlenden Printplattenstanzabfällen, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% des zu reduzierenden Gemisches zugesetzt werden, und daß zur Reduktion des

229266 3 - 13 -  
- 11 -

Kupfers auf Temperaturen von etwa 1100 °C erhitzt wird.

4. Verfahren nach einem der Punkte 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß während des Erhitzens bei gleichzeitiger mechanischer Bewegung des Gemisches, beispielsweise in einem Drehrohrföfen, eine CO- und CO<sub>2</sub>-haltige reduzierende Atmosphäre aufrechterhalten wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß dem zu reduzierenden Gemisch Kalziumkarbonat in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gemisch zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Erhitzung in zwei Phasen vorgenommen wird, wobei in einer ersten Phase die Temperatur vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 20 °/Min. auf 400 bis 500 °C erhitzt wird und in einer unmittelbar anschließenden zweiten Phase die Temperatur mit einer höheren Geschwindigkeit, vorzugsweise 20 bis 30 °/Min. auf den Schmelzpunkt des zu reduzierenden Metalles erhitzt wird.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß den sauren Salzlösungen vor ihrer Neutralisation mit CaCO<sub>3</sub> alkalische, insbesondere ammoniakalische Salzlösungen, des gleichen Metalls bis zur Erzielung eines pH-Wertes von maximal 3,5 zugesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1, 2 oder 5 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß für die Fällung von Nickel

229266 3

- 14 -  
- 12 -

anschließend an die Neutralisation mit  $\text{CaCO}_3$  der pH-Wert auf Werte über 7, insbesondere 7,5, eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß saure Abbeizen gegebenenfalls nach Zusatz von alkalischen oder ammoniakalischen Abbeizen der Metalle Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn für die Rückgewinnung eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die in der Reduktionszone gebildeten CO- und  $\text{CO}_2$ -haltigen Abgase nachverbrannt und in einer nachgeschalteten Trocknungszone zum Trocknen des abgepreßten Metallniederschlages verwendet werden, worauf die aus der Trocknungszone abgezogenen Abgase in einer Waschzone gereinigt und das aus der Waschzone kommende Waschwasser gegebenenfalls zur Erwärmung der zu neutralisierenden Metallsalzlösungen verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

229266 3

