



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 105 177.4**

(22) Anmeldetag: **21.05.2013**

(43) Offenlegungstag: **27.11.2014**

(51) Int Cl.: **C22B 7/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Brandt, Birgit, Dr., 96515 Sonneberg, DE**

(74) Vertreter:  
**Olgemöller, Luitgard, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
81545 München, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>197 40 164</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>689 14 399</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>691 03 486</b>	<b>T2</b>
<b>WO</b>	<b>2004/ 007 801</b>	<b>A1</b>

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Gewinnung metallischer Anteile sowie von metallabgereichertem Material aus metallhaltigen Materialien**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung metallischer Anteile sowie von metallabgereichertem Material aus metallhaltigen Materialien, enthaltend zeitlich nacheinander entweder alle oder zumindest die Schritte A, B, D, F oder die Schritte A, C, E, G:

A) Zerkleinern des metallhaltigen Materials,

B) In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit wässriger Lauge derart, dass metallische Anteile aus dem Material in die laugehaltige Lösung übertreten und ein metallabgereichertes Material entsteht,

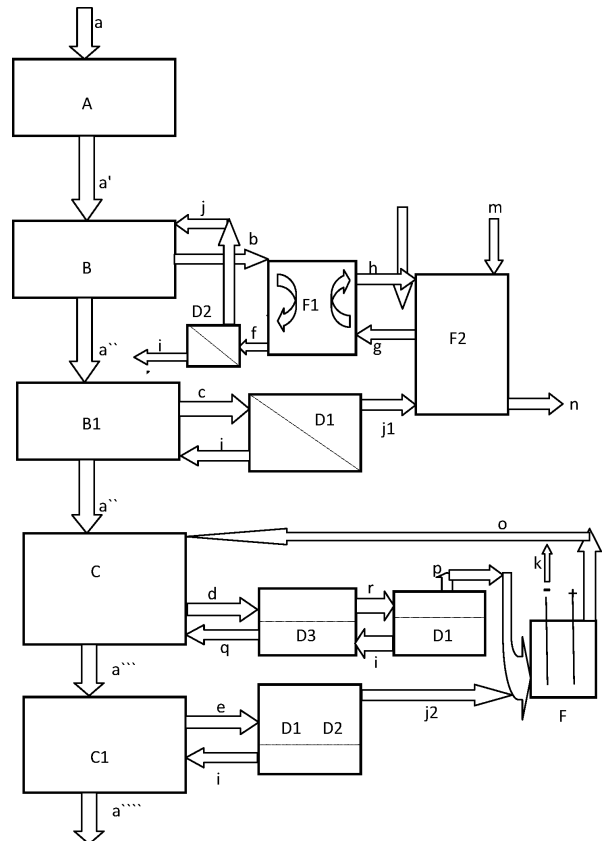
C) In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit wässriger Säure derart, dass metallische Anteile aus dem Material in die saure Lösung übertreten und ein metallabgereichertes Material entsteht,

D) Auftrennung der Lösung aus Schritt B) mittels Diffusionsdialyse oder Nanofiltration derart, dass eine laugehaltige Lösung und eine metallhydroxidhaltige Lösung entsteht, Rückführung der laugehaltigen Lösung in die Laugebehandlung gemäß Schritt B), und Zufuhr der metallhydroxidhaltigen Lösung zu Schritt F),

E) Auftrennung der Lösung aus Schritt C) mittels Diffusionsdialyse oder Nanofiltration derart, dass eine säurehaltige Lösung und eine metallsalzhaltige Lösung entsteht, Rückführung der säurehaltigen Lösung in die Säurebehandlung gemäß Schritt C) und Zufuhr der metallsalzhaltigen Lösung zu Schritt G),

F) Abtrennung von Metall aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Elektrolyse oder Fällung oder Elektrodialyse mit bipolaren Membranen,

G) Abtrennung von Metall aus der metallsalzhaltigen Lösung aus Schritt C) mittels Elektrolyse oder Fällung oder Elektrodialyse mit bipolaren Membranen.



## Beschreibung

**[0001]** Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufbereitung und zum Recycling von metallhaltigen anorganischen und/oder organischen, ggfs. gebrauchten Materialien wie Glas, Keramiken, Kunststoffen und dergleichen sowie die dabei gewonnenen Wertstoffe – Metalle, Glas, Kunststoffe etc. In der Praxis können solche metallhaltigen, gebrauchten Materialien z. B. elektronische Bauteile, Althandys, Flachbildschirme oder Solarzellen sein. In solchen Bauteilen sind zumeist viele Metalltypen enthalten, wobei sich deren Zusammensetzung zukünftig schnell ändern kann. Zielstellung ist die Rückgewinnung der möglichst sortenreinen Metalle, des Glases, des keramischen Materials und/oder der/s Kunststoffe/s in jeweils möglichst hochwertiger Form. Dabei sollen Metalle wie z. B. Tellur, Gallium, Cadmium, Indium, Zinn, Zink, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Wolfram, Palladium, Germanium, Rhodium, Rhenium, Rhutenium, Gold, Platin, Zirkonium, Lanthan, Europium und/oder Neodym zurückgewonnen werden.

**[0002]** Alt- und Gebrauchsglas aus Privathaushalten, einschließlich Glas aus elektronischen und elektrischen Bauteilen und Geräten sowie aus der Industrie fällt heute in großen Mengen an und ist durch verschiedene Komponenten, insbesondere Metalle und organische Bestandteile, verunreinigt, resultierend z. B. aus Verschlüssen, aus Beschichtungen und aus Etiketten.

**[0003]** Weitere Quellen für metallhaltige Abfälle sind Elektronikschrott, z. B. Leiterplatten, der neben den Metallen auch Kunststoffe enthalten kann, sowie metallhaltige Sedimente, Böden, Stäube, z. B. aus Müllverbrennungsanlagen, die neben Metallen auch schwer lösliche, keramikähnliche anorganische Verbindungen enthalten können.

**[0004]** Glas aus Haushalten, aus elektronischen und elektrischen Bauteilen und Geräten sowie aus der Industrie, z. B. aus Solarzellen und Bildschirmen kann Metalle, wie z. B. Tellur, Gallium, Cadmium, Kobalt, Indium, Zinn, Zink, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Wolfram, Palladium, Gold, Antimon, Wismut, Cer, Mangan, Germanium, Rhodium, Selen, Strontium, Lanthan, Samarium, Niob, Titan, Europium und/oder Neodym enthalten. Je nach Herkunft des Recycling-Materials können hier in der Praxis viele verschiedene Metalle in der Regel in oxidischer Form, z. B. als Pigment zur Glasfärbung, in unterschiedlicher Kombination und Konzentration auftreten (s. z. B. DE 1421853, DE 693 06 965, DE 197 01 095, DE 697 18 927, US 8304356).

**[0005]** Anstelle von oder ergänzend zu Glas können solche elektronischen und elektrischen Bauteile und Geräte auch Kunststoffe oder weitere nichtmetallische Stoffe enthalten. Beispielhaft zu nennen sind hier Handys oder Flachbildschirme. Derartige metallhaltige Recycling-Materialien können somit eine sehr komplexe, z. T. auch wechselnde chemische Zusammensetzung bezogen auf Metallgehalte, Anteile an organischen oder anorganischen Verbindungen aufweisen.

**[0006]** Blei gelangt oftmals in das Altglas infolge von Bleikristallglas, welches in der Regel 24 Masse% Bleioxid (PbO) enthält, oder aufgrund anderer bleihaltiger Gläser.

**[0007]** Eisenmetallverunreinigungen werden bereits gemäß dem Stand der Technik mittels Magnetabscheidung aus dem Altglas abgetrennt. Eine Feinabtrennung metallischer Bestandteile bis in den ppm-Bereich ist damit jedoch sehr wahrscheinlich nicht möglich.

**[0008]** Andererseits sind Metalle, Glas, Kunststoffe und andere nichtmetallische Materialien wertvolle Rohstoffe, die für technologisch hochwertige Produkte verwendet werden können. Bei Glas muss die Reinheit bei Verwendung für spezielle, hochwertige, optische Gläser unterhalb von 10 ppm liegen, s. z. B. Dissertation Adelheid Schütz, Untersuchungen zum Verhalten polyvalenter Ionen in Natriumborosilicatgläsern mit verschiedenen Methoden, Friedrich-Schiller-Universität Jena 1973, S. 4–16.

**[0009]** Für die Entfernung von metallischen Verunreinigungen aus Glas bis in den ppm-Bereich werden im Stand der Technik zwar Technologien genannt, z. B. Elektrolyse von geschmolzenem Glas (SHANCI BAO et al.: Journal of None-Crystalline Solids 184(1995) 194–199; J. C. FAJARDO et al.: Journal of None-Crystalline Solids 213 & 214(1997) 95–100; DE 103 20 733). Die Wirtschaftlichkeit derartiger Verfahren ist jedoch sehr zweifelhaft, da zunächst die gesamte Glasmenge auf sehr hohe Temperaturen von > 1000°C erhitzt werden muss. Ein solches Verfahren ist daher teuer und mit hohem Stromverbrauch verbunden. Zusätzlich wird die hohe Viskosität von Glasschmelzen den Stofftransport sehr wahrscheinlich und erheblich erschweren.

**[0010]** Die Metallabtrennung mittels Elektrolyse aus Lösungen mit wenigen ppm Metallanteilen in der Lösung erfordert gemäß dem Stand der Technik bereits im wässrigen Medium bei Umgebungstemperatur besondere

Maßnahmen, um einen ausreichend schnellen Stofftransport der Metallionen an die Oberfläche der negativen Elektrode zu realisieren. Derartige Maßnahmen sind z. B. geringe Stromdichte bzw. hohe Elektrodenoberfläche, hohe Konvektion in der Elektrolysezelle, welche die Kosten des Verfahrens erhöhen.

**[0011]** In DE 2008 058 530 wird ein Verfahren zur Aufbereitung von Solarzellen beschrieben, wonach das Glas zuerst mechanisch zerkleinert wird und danach mittels 15%-iger Salzsäure behandelt wird. Es wird jedoch nicht angegeben, wie die Metalle aus der salzsauren Lösung abgetrennt werden. Darüber hinaus wird in DE 2008 058 530 auch eine Behandlung mit weiteren Säuren wie Schwefelsäure oder alkalischer Lauge in nicht beschrieben. Ferner fällt hier eine Metallsalzlösung an, über deren weitere, umweltfreundliche Aufbereitung keine Aussage getroffen wird.

**[0012]** Die Aufbereitung von Beizsäuren mittels Elektrolyse sowie Abtrennung von Metallen mittels Metallgewinnungselektrolyse ist dem Fachmann bekannt (HARTINGER, Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag München Wien 1991/2007, VOLKMAR M. SCHMIDT, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 402 ff; BIRGIT STRENG, jetzt BRANDT, Dissertation, TU Dresden 1987, Wasserstoffelektroden in technischen Elektrolyseprozessen unter Einsatz von Wolframcarbid als Elektrokatalysator).

**[0013]** Die Verfahren Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration, Mikrofiltration sind als einzelne Verfahren bekannt. Dies gilt auch für die Aufkonzentrierung von Metallionen in wässrigen Lösungen mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose. Die Trenngrenzen derartiger Verfahren liegen bei:

- Umkehrosmose:  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  m
- Nanofiltration:  $10^{-7}$  bis  $10^{-9}$  m
- Ultrafiltration:  $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$  m

(MATTHIAS KRAMER, HEINZ STREBEL, GERNOT KAYSER, Internationales Umweltmanagement: Band III: Operatives Umweltmanagement im Kontext, Betriebswirtschaftlicher Verlag Dr. Th. Gabler/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2003, MATTHIAS KRAUME: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Grundlagen und Apparative Umsetzungen, Springer Verlag 2004, S. 261 ff). Die Nanofiltration zur Sulfatabtrennung aus metallbelasteten Abwässern im Tagebau ist in DE 10 2007 004 310, WO 2012109313 beschrieben.

**[0014]** Verfahren zur Behandlung von wässrigen Lösungen mittels Aktivkohle und/oder Oxidation mittels Ozon, UV-Licht, Wasserstoffperoxid, Chlor und/oder anderen Oxidationsmitteln und/oder anderen oxidativ wirkenden Prozessen zur Entfernung von organischen Verbindungen sind im Stand der Technik für sich alleine bekannt.

**[0015]** In EP 0650209 wird ein hydrometallurgisches Verfahren zur Aufbereitung von Batterien beschrieben, wobei zunächst eine Zerkleinerung und danach eine Auflösung der Metall mittels Säure erfolgt. Anschließend werden die Metalle mittels Ionenaustausch und Elektrolyse abgetrennt. Die an Metallen verarmte Lösung wird mit Diffusionsdialyse, Elektrodialyse und Umkehrosmose aufgearbeitet, um die reine Säure zurückzugewinnen. Zur Metallauflösung beschreibt EP 0650209 jedoch nicht die Verwendung von Laugen oder die Anwendung von chemischen Zusätzen zur Löslichkeitsverbesserung. In EP 0650209 ist auch die Nanofiltration nicht genannt. Auch das In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einem weiteren Material, welches ein gegenüber der Standardwasserstoffelektrode positiveres, elektrochemisches Potential aufweist, während des Auflösens der metallischen Anteile ist in EP 0650209 nicht genannt.

**[0016]** EP 2027591 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von seltenen Erden aus Leuchtstofflampen, u. a. mittels saurer Behandlung. Membranfiltrations- und Elektrolyseverfahren werden in dieser Patentschrift jedoch nicht beschrieben.

**[0017]** Verdampfung und Fällung sind traditionelle Verfahren, die u. a. in der Analytik und Wassertechnik Anwendung finden und dem Fachmann bestens bekannt sind. Die Verdampfung hat jedoch den Nachteil eines hohen Energieverbrauchs.

**[0018]** Für das Recycling komplex zusammengesetzter Wertstoffe mit mehreren Metallen wie elektronische Bauteile sind somit bereits viele einzelne Technogien verfügbar. Jedoch ist es dem Fachmann nicht möglich mit nur einem Verfahren oder einer einfacheren Verfahrenskombinationen derart komplexe Stoffgemische aufzubereiten. Es fehlt somit eine maßgeschneiderte Verfahrenskombination, welche insbesondere die Rückgewinnung mehrerer Metalltypen in möglichst sortenreiner und in der Praxis verwertbarer Form ermöglicht.

**[0019]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines wirtschaftlich sinnvollen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Abtrennung metallischer Anteile aus metallhaltigen Materialien sowie der Gewinnung metallischer Anteile (reiner Metalle oder von Metallgemischen) sowie von metallabgereichertem Material daraus, wobei die metallhaltigen Materialien nichtmetallische, anorganische, z. B. Glas, Keramiken, und/oder organische Materialanteile, z. B. Kunststoffe, textile Anteile, Papier enthalten oder daraus bestehen können. Vorgenannte metallische Anteile können dabei in metallischer, oxidischer und/oder anderweitig chemisch gebundener Form vorliegen. Die Schwierigkeit besteht hierbei darin, ein anpassungsfähiges Verfahren bereitzustellen, mit dem o. g. komplexe metallhaltige Materialien aufbereitet werden können. Zielstellung ist die Realisierung eines weitestgehend geschlossenen Stoffkreislaufes mit möglichst wenig Reststoff- oder Abwasseranfall. Eine weitere Aufgabe ist die Rückgewinnung der einzelnen Metalle in möglichst hochwertiger, vorzugsweise metallischer Form oder zumindest die deren Anreicherung, z. B. als ein Metallgemisch, in metallischer, hydroxidischer oder oxidischer Form. Zielstellung ist ferner die Rückgewinnung der Nichtmetalle, z. B. als gereinigtes Glas, oder deren Aufbereitung in eine verwertbare Form, z. B. Metall-abgereicherte Kunststoffe zur Herstellung von Recycling-Kunststoff oder zur energetischen Verwertung.

**[0020]** Definitionen wichtiger Begriffe im Sinne dieser Erfindung: Nachfolgend genannte Begriffe sind dem Fachmann zwar bekannt. Diese Begriffe sollen jedoch zur Klarstellung nochmals näher erläutert werden. Im Zweifelsfall verstehen sich diese wie in einschlägigen Fach- und Lehrbüchern auf dem Gebiet der Chemie, insbesondere der anorganischen Chemie in wässrigen, insbesondere metallhaltigen Lösungen, sowie auf den Gebieten Wasseraufbereitungstechnik, Membrantrennverfahren zur Wasseraufbereitung und Recyclingtechnologien erläutert.

**[0021]** Alle nachfolgend genannten Lösungen, Laugen und/oder Säuren verstehen sich immer als jeweils wässrige Lösungen derselben. Der nachfolgend verwendete Ausdruck "und/oder" umfasst beliebige und sämtliche Kombinationen eines oder mehrerer aufgeführter Elemente.

**[0022]** "Metallhaltiges Material": Alle festen Materialien, welche in jedem Fall mindestens ein Metall enthalten und daneben zusätzlich mindestens ein nichtmetallisches und/oder anorganisches und/oder organisches Material enthalten. Diese Materialien sind vorzugsweise in Wasser und in wässrigen Laugen und Säuren unlöslich. Beispiele für vorgenannten anorganischen Anteil sind Glasmaterialien und keramische Materialien. Organische Materialien im Sinne dieser Erfindung können zum Beispiel Kunststoffe oder Naturstoffe sein. Beispiele für solche metallhaltigen Materialien sind: Mit Blei, Eisen oder weiteren Metallen verunreinigtes Altglas, Flachbildschirme, Leiterplatten aus gebrauchten elektronischen Bauteilen, Schlacken aus Verbrennungsprozessen, metallkontaminierte Erdböden, Stäube, Sedimente oder Baumaterialien.

**[0023]** "Metall": Jedes chemische Element, welches im Periodensystem der Elemente den Metallen zuzuordnen ist. Charakteristisch für Metalle ist die metallische Bindung oder Metallbindung. Diese bezeichnet eine chemische Bindung, wie sie bei Metallen und in Legierungen vorliegt. Die metallische Bindung ist durch das Auftreten von frei beweglichen (delokalisierten) Elektronen im Metallgitter gekennzeichnet, die unter anderem für die makroskopischen Eigenschaften elektrische Leitfähigkeit, metallischer Glanz, Duktilität (Schmiedbarkeit, Verformbarkeit) verantwortlich sind. Sie wird durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Metallionen und freien Elektronen verursacht. Beispiele für solche Metalle sind: Eisen, Blei, Germanium, Gallium, Indium, Zinn, Zink, Zirkonium, Wolfram, Vanadium, Kupfer, Kobalt, Lithium, Nickel, Mangan, Tantal, Niob, Chrom, Cadmium, Gold, Silber, Tellur, Osmium, Thallium, Iridium, Platin, Palladium, Rhenium, Gallium, Tellur, Vanadium, Antimon, Wismut, Tellur, Metalle, welche ausgewählt sind aus den Lanthaniden oder Actiniden des Periodensystems der Elemente wie Lanthan, Cer, Lanthan, Yttrium, Ytterbium Europium oder Neodym, auch seltene Erden genannt. Die Metalle können im metallhaltigen Material bevorzugt in rein metallischer Form, in oxidischer Form, als Salz oder als chemische Verbindungen vorliegen.

**[0024]** "Kunststoff": Kunststoffe sind organische Polymere, auch Plastik, Plast oder Plaste genannt, welche aus monomeren organischen Molekülen hergestellt sind. Unterschieden wird dabei zwischen drei großen Gruppen: Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere. Kunststoffe können sowohl aus linearen Ketten als auch aus verzweigten und vernetzten Ketten bestehen und enthalten überwiegend organische Makromoleküle. Die Kettenlänge der einzelnen polymeren Moleküle variiert z. B. zwischen einigen tausend Moleküleinheiten bis über eine Million monomeren organischen Moleküleinheiten. Weitere Kunststoffe können Chemiefasern, Kunstharze in Lack- und Klebstoffen sein. Ein Werkstück aus Kunststoff besteht aus einer sehr großen Vielzahl sehr langer, ineinander verschlungener Molekülketten (Polymeren), die aus sich stets wiederholenden Grundeinheiten (Monomeren) zusammengesetzt sind. Beispielsweise wird der Kunststoff Polypropylen durch Polymerisation aus Propen hergestellt. LECHNER, GEHRKE, NORDMEIER: Makromolekulare Chemie, 4. Auflage 2010, Birkhäuser Verlag, Basel/Schweiz, S. 4 ff.

**[0025]** "Glas oder Glasmaterial": Amorpher Feststoff, häufig bestehend aus oder enthaltend Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), welcher für Licht im für den Menschen sichtbaren Bereich durchlässig ist. Glasmaterial ist häufig verunreinigt z. B. mit anderen Metalloxiden wie Bleioxid, mit organischen Materialien wie Bernstein oder Acrylglas, oder mit Metall. Bleioxid ist in der Regel in Kristall- und Fensterglas enthalten. Unter „Alt- und Gebrauchsglas“, einschließlich Glas aus elektronischen und elektrischen Bauteilen und Geräten sowie aus der Industrie“ ist hierbei bereits verwendetes oder bereits gebrauchtes Glas aus der industriellen Verwendung, z. B. aus gebrauchten Geräten, oder aus Privathaushalten zu verstehen. Darüber hinaus kann solches „Glas“ auch ein beliebiges neues, ungebrauchtes Glas enthalten.

**[0026]** "Keramisches Material": Keramik, auch keramische Massen, bezeichnet eine Vielzahl anorganischer, nichtmetallischer Stoffe, z. B. Steingut, Steinzeug, Porzellan und Sondermassen für die Feuerfest-Industrie. Der Begriff keramisches Material umfasst neben den Werkstoffen, die für die Herstellung keramischer Produkte verwendet werden, und ihrer Aufbereitung zur eigentlichen Keramik (Tonkeramik, technische Keramik, Glaskeramik, Verbundkeramik) auch die aus Keramiken geformten und gebrannten Gegenstände selbst, die als Bauteile, Gebrauchs- und Ziergegenstände oder Werkzeuge verwendet werden. (KOLLENBERG: Technische Keramik, Vulkan-Verlag GmbH, 2004)

**[0027]** "Lauge": Alkalische Lösungen, auch Laugen oder Basen genannt, sind im engsten Sinne wässrige Lösungen von Metallhydroxiden wie zum Beispiel von Natriumhydroxid (Natronlauge) oder Kaliumhydroxid (Kalilauge). Diese Metallhydroxide zählen zu den Alkalihydroxiden. Außerdem ist darunter auch jede Lösung von Basen zu verstehen. Dazu zählen unter anderem Ammoniak (Ammoniakwasser). Wässrige Lösungen reagieren alkalisch, wenn die Konzentration der Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) die der Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) übersteigt. In diesem Fall ist der pH-Wert größer als 7. JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973 und spätere Ausgaben.

**[0028]** "Säure": Säuren sind alle chemischen Verbindungen, die in der Lage sind, Protonen ( $\text{H}^+$ ) an einen Reaktionspartner zu übertragen – sie können Protonendonator sein. In wässriger Lösung ist der Reaktionspartner im Wesentlichen Wasser. Es bilden sich Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), der pH-Wert der Lösung wird damit gesenkt. Säuren reagieren mit sogenannten Basen unter Bildung von Wasser und Salzen. Eine Base kann somit eine Säure neutralisieren. JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973 und spätere Ausgaben.

**[0029]** "Löseprozess": Überführung der metallischen Anteile im metallhaltigen Material aus dem vorzugsweise metallischen in den ionischen, im wässrigen Medium gelösten Zustand.

**[0030]** Erfindungsgemäß wird oben genannte Aufgabe dadurch gelöst, dass das Verfahren zur Gewinnung metallischer Anteile sowie von metallabgereichertem Material aus metallhaltigen Materialien zeitlich nacheinander zumindest die folgenden obligatorischen Schritte A, B, C, D, E, F, G oder die Schritte A, B, D, F oder die Schritte A, C, E, G beinhaltet:

A) Zerkleinern des metallhaltigen Materials,

B) In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit wässriger Lauge derart, dass metallische Anteile aus dem Material in die laugehaltige Lösung übertreten und ein metallabgereichertes Material entsteht,

C) In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit wässriger Säure derart, dass metallische Anteile aus dem Material in die saure Lösung übertreten und ein metallabgereichertes Material entsteht,

D) Auftrennung der Lösung aus Schritt B) mittels Diffusionsdialyse oder Nanofiltration derart, dass eine laugehaltige Lösung und eine metallhydroxidhaltige Lösung entsteht, Rückführung der laugehaltigen Lösung in die Laugebehandlung gemäß Schritt B), und Zufuhr der metallhydroxidhaltigen Lösung zu Schritt F),

E) Auftrennung der Lösung aus Schritt C) mittels Diffusionsdialyse oder Nanofiltration derart, dass eine säurehaltige Lösung und eine metallsalzhaltige Lösung entsteht, Rückführung der säurehaltigen Lösung in die Säurebehandlung gemäß Schritt C) und Zufuhr der metallsalzhaltigen Lösung zu Schritt G),

F) Abtrennung von Metall aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Elektrolyse oder Fällung oder Elektrodialyse mit bipolaren Membranen,

G) Abtrennung von Metall aus der metallsalzhaltigen Lösung aus Schritt C) mittels Elektrolyse oder Fällung oder Elektrodialyse mit bipolaren Membranen.

**[0031]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann zusätzlich mindestens einen der nachfolgenden Schritte umfassen:

- A0) Vorsortieren des metallhaltigen Materials nach Materialklassen und ggf. Mischen metallhaltiger Materialien,
- A1) Abtrennung von eisenhaltigen Materialien mit Hilfe eines oder mehrerer Magneten,
- A2) Flotation zur Trennung von Metallanteilen und hydrophoben Anteilen, welcher Schritt vor Schritt A) oder vor Schritt A0) oder nach Schritt B) oder C) erfolgen kann,
- A3) Waschen des metallhaltigen Materials zur Entfernung von Ölen oder Fetten und/oder Abtrennen wasserlöslicher Salze,
- A4) Chemische Analyse des metallhaltigen Materials zur Bestimmung der Metallanteile, wobei die Schritte A0), A1), A3) und A4) vor den Schritten B) und/oder C) erfolgen und Schritt A2) entweder vor Schritt A0) oder vor Schritt A) oder vor oder nach den Schritten B) und/oder C) erfolgt,
- B0) Entfernung organischer Anteile aus der laugehaltigen Lösung nach Durchführung des Schritts B).
- B1) Abtrennen des metallabgereicherten Materials von der in Schritt B) gebildeten laugehaltigen Lösung und optional Reinigen und/oder Waschen derselben,
- C0) Entfernung organischer Anteile aus der sauren Lösung aus Schritt C),
- C1) Abtrennen des metallabgereicherten Materials von der in Schritt C) gebildeten sauren Lösung und optional Reinigen und/oder Waschen derselben,
- C2) Abtrennung von Metall aus den gemäß C1) abgetrennten Feststoffen mit einem neutralen chemischen Agens oder mittels elektrochemischer Auflösung,
- D0) Aufkonzentrierung der metallhydroxidhaltigen Lösung und/oder der laugehaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse.
- D1) Anreicherung der gelösten Metalle aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Selektivionenaustausch.
- E0) Aufkonzentrierung der metallsalzhaltigen Lösung und/oder der säurehaltigen Lösung aus Schritt E) mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse.
- E1) Anreicherung der gelösten Metalle aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt E) mittels Selektivionenaustausch.
- F0) Reinigen und/oder Waschen von in Schritt F) abgetrenntem Metall und optional Trocknen und/oder Einschmelzen des gereinigten/gewaschenen Metalls, soweit dieses in Schritt F) einer Elektrolyse unterworfen wurde,
- F1) Behandeln des Fällungsrückstandes aus Schritt F) mittels Filtration, ggf. Waschen, ggf. Trocknen, Verhüttung und/oder thermischer Behandlung, soweit dieses in Schritt F) einer Fällung unterworfen wurde,
- G0) Reinigen und/oder Waschen von in Schritt G) abgetrenntem Metall und optional Trocknen und/oder Einschmelzen des gereinigten/gewaschenen Metalls, soweit dieses in Schritt G) einer Elektrolyse unterworfen wurde,
- G1) Behandlung des Fällungsrückstandes aus Schritt G) mittels Filtration, ggf. Waschen, ggf. Trocknen, Verhüttung und/oder thermischer Behandlung, soweit dieses in Schritt G) einer Fällung unterworfen wurde.
- G2) Metallabtrennung aus dem Lauge- und Säure-unlöslichen festen Rückstand aus Schritt B) oder C)
- G3) Gewinnung anorganischer Materialien, wie Kunststoff, Glas oder Keramik, aus dem Lauge- und Säure-unlöslichen festen, ggfs. Nichtmetalle enthaltenden Rückstandes aus Schritt B oder C oder aus Schritt C1
- G4) Behandlung der verdünnten Waschflüssigkeiten aus den Prozessen A3, B1, C1:
- In A3: Abtrennung der Öle und Fette mittels Mikro- oder Ultrafiltration oder Aktivkohlefilter
- In B1: Abtrennung der Metalle mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse, thermische Verdampfung oder bevorzugt mittels Selektivkationenaustausch, noch mehr bevorzugt mittels Nanofiltration.
- In C1: Abtrennung der Metalle mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse, thermische Verdampfung oder bevorzugt mittels Selektivkationenaustausch, noch mehr bevorzugt mittels Nanofiltration.

**[0032]** Die vorgenannte Verfahrenskombination wird in einer entsprechenden, erfindungsgemäßen Kombination aus den dazugehörigen technischen Anlagen durchgeführt.

**[0033]** Die Fig. 1 bis Fig. 3 erläutern die Erfindung, wobei

**[0034]** Fig. 1 die Behandlung von metallhaltigem Material, z. B. von zerkleinertem Glas mit Säure (b), Lauge (d), entionisiertem Wasser (c, e) in einem Behälter mit Sieb- und Trichterboden zeigt,

**[0035]** Fig. 2 einen Selektivkationenaustausch zur Abtrennung von Metallen aus einer Behandlungslösung in einem Behälter mit Sieb- und Trichterboden darstellt, und

**[0036]** Fig. 3 ein vereinfachtes Ablaufschema am Beispiel der Behandlung von metallhaltigem Glas zeigt (ergänzende und/oder weitere zwischengelagerte Verfahrensstufen sind dabei zusätzlich möglich).

**[0037]** Erfindungsgemäß ist das metallhaltige Material ausgewählt aus folgenden kommerziell erhältlichen, in der Regel gebrauchten Produkten oder Baugruppen derselben oder Gemischen derselben: Computer, Laptops, Batterien, Handys, Telefone, Leiterplatten, Solarzellen, Altglas, üblicherweise vorsortiert nach Farben, Flachbildschirme, Bildröhren, Kameras, insbesondere Digitalkameras, Motoren, Magnete, elektronischen Bauteilen, sonstigen Elektronikschrott oder elektronischen Geräten, metallhaltigen Sedimenten, Böden, Stäuben, jeweils aus Haushalten und/oder Industrie.

**[0038]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung wird mit der hier beschriebenen Verfahrenskombination zumindest ein Metall, ausgewählt aus Lithium, Eisen, Blei, Germanium, Gallium, Indium, Zinn, Zink, Zirkonium, Wolfram, Molybdän, Kupfer, Cobalt, Nickel, Mangan, Tantal, Niob, Gold, Chrom, Cadmium, Silber, Tellur, Osmium, Thallium, Iridium, Platin, Palladium, Rhenium, Gallium, Antimon, Wismut, Vanadium, Metallen, welche ausgewählt sind aus den Lanthaniden oder Actiniden des Periodensystems der Elemente wie Lanthan, Cer, Yttrium, Ytterbium, Europium, Praseodym oder Neodym, auch seltene Erden genannt, in reiner metallischer Form, in mit einem oder mehreren weiteren Metallen legierter Form, als Metallgemisch, in oxidischer Form, in hydroxidischer Form, in mit einem oder mehreren weiteren Metallen legierter Form, als chemische Verbindung, z. B. als Salz, u. a. als Chlorid, Sulfat, Fluorid, Bromid, Jodid, Acetat, Tartrat, zurückgewonnen.

**[0039]** Durch die spezielle Kombination der o. g. Verfahrensschritte wird erfindungsgemäß ein nahezu geschlossener, gegenüber dem Stand der Technik neuer und deutlich verbesserter Kreislaufprozess, bei dem Metalle und nichtmetallische Materialien in ihrer hochwertigsten oder in möglichst hochwertigen Form zurückgewonnen werden, zur Verfügung gestellt. Zumindest erfolgt eine Anreicherung der Metalle und Rückgewinnung als Metallgemisch. Nichtmetallische Materialien, z. B. Glas, Kunststoffe, können bei diesem Verfahren von metallischen Anteilen befreit und somit gereinigt werden. Diese Ziele werden erfindungsgemäß durch die Anwendung von Verfahren mit besonders hoher Selektivität und hoher Trennschärfe wie Membrantrennverfahren, Elektrolyse, Ionenaustausch erreicht. Dadurch es ist möglich, die Metalle in sehr reiner Form zurückzugewinnen. Die Kombination vorgenannter, derart hoch selektiver Verfahren, insbesondere der Nanofiltration, mit geeigneten, durch die Anwendung von Zusätzen unterstützten Löseprozessen ist völlig neu und auch für den Fachmann nicht naheliegend. Die Konzeption eines derart komplexen und auf das Recycling von Metallen ideal zugeschnittenen Verfahrens erfordert ein umfangreiches Know-how, langjährige Erfahrungen auf den betreffenden Gebieten, intensive Recherchen und komplexe sowie kombinierte Überlegungen.

**[0040]** Erfindungsgemäß fallen bei diesem Prozess folgende Produkte an:

- Ein von Metallen gereinigtes oder metallabgereichertes nichtmetallisches Material, wie Glas, Kunststoff, Keramik.
- Metalle oder Metallgemische in vorzugsweise hochwertiger, sortenreiner, ggf. metallischer Form.
- Säuren (metallabgereichert), Laugen (metallabgereichert), Wasser – jeweils zur Wiederverwendung im vorgenannten Prozess.

**[0041]** Vorteilhafterweise werden bei dieser Verfahrenskombination infolge der Anwendung von Verfahren mit besonders guter Trennschärfe wie Membrantrennverfahren und Elektrolyse feste oder schlammartige Nebenprodukte komplexer oder undefinierter Zusammensetzung, die andernfalls teuer als Sondermüll entsorgt werden müssten, weitestgehend ausgeschlossen. Dadurch werden hohe Entsorgungskosten gespart und gleichzeitig die Umwelt geschont. Damit wirkt diese Verfahrenskombination besonders umweltfreundlich und ressourcenschonend. Der Prozess läuft unter milden Bedingungen bei Temperaturen von ca.  $\leq 100^\circ\text{C}$  ab. Die elektrochemischen Verfahren Elektrolyse, Elektrodialyse und Elektrodialyse lassen sich über die Stromdichte sehr gut elektrisch steuern. Die Membrantrennverfahren Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration lassen sich über die elektrische Ansteuerung der jeweils zugehörigen Pumpen bezüglich Durchfluss und Druck elegant regeln. Damit steht ein leicht automatisierbarer Prozess zur Verfügung. Die vorliegende Verfahrenskombination ist flexibel anpassbar an den jeweiligen Anwendungsfall bzw. an die jeweilige chemische Zusammensetzung des metallhaltigen Materials.

**[0042]** Die o. g. erfindungsgemäßen, obligatorischen Verfahrensschritte A, B, C, D, E, F, G sowie die optionalen Schritte A0, A1, A2, A3, A4, B0, B1, C1, C2, D0, D1, E0, E1, G0, G1, G2, G3, G4 werden nachfolgend im Einzelnen erläutert:

Schritt A: Zerkleinerung des metallhaltigen Materials:

**[0043]** Die Zerkleinerung soll die spezifische Oberfläche des metallhaltigen Materials derart und so weit erhöhen bzw. das metallhaltige Material in so kleine Partikel überführen, dass während der nachfolgenden chemi-

schen Behandlung mittels Lauge (Schritt B) und/oder Säure (Schritt C) ein direkter Kontakt zwischen Flüssigkeit (Säure, Lauge oder neutrale Lösung) und der Oberfläche der im metallhaltigen Material enthaltenen metallischen Anteile zustande kommt und dadurch die Überführung der metallischen Anteile in einen gelösten, ionischen Zustand, d. h. Überführung von Metall zu gelösten Metallionen ermöglicht wird. Vorab ist zu prüfen, ob pyrophore oder explosive Anteile im Recyclingmaterial enthalten sind, um Anlagen- bzw. Brandschäden zu vermeiden, z. B. Neodym. Derartige Bestandteile sollten entweder in der Vorsortierung A0 abgetrennt werden. Andernfalls sind in der Zerkleinerung in Abhängigkeit von dem jeweiligen brandgefährlichen Anteil geeignete, jeweils im Stand der Technik bekannte Brandschutzmaßnahmen zu treffen. Bei Neodym wäre dies z. B. der Zusatz von Kühlwasser während der Zerkleinerung.

**[0044]** Die Zerkleinerung erfolgt erfindungsgemäß zum Beispiel durch Brechen, Mahlen und/oder anderweitige mechanische und/oder physikalische (z. B. Kälte- und/oder Wärmebehandlung und/oder chemische Zerkleinerung, wobei die Werkstoffe der Zerkleinerungsmaschine, welche das metallhaltige Material berühren, so zu wählen sind, dass kein weiterer oder nur ein geringer Eintrag weiterer Metalle erfolgt. Erfindungsgemäß kann für den Zerkleinerungsprozess (A), **Fig. 3**, ein Backenbrecher, der mit gleichen oder ähnlichen Materialien beschichtet ist, für den Zerkleinerungsschritt verwendet werden, s. EP 0440188, EP 1494810, EP 1645333. Weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt können die medienberührenden Bauteile dieses Backenbrechers gekühlt sein. Erfindungsgemäß wird das Recyclingmaterial zeitlich vor oder während der Zerkleinerung gekühlt, z. B. auf  $-20$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$ . Dadurch wird bereits vor der eigentlichen Zerkleinerung eine Materialversprödung erzielt, welche den nachfolgenden Zerkleinerungsvorgang unterstützt und zu einer Reduktion der Partikelgröße nach Zerkleinerung beiträgt.

**[0045]** Der Metallgehalt des vormals metallhaltigen, festen Materials zeitlich nach Schritt C oder Schritt C1 kann durch die mittels Zerkleinerung erreichte, einstellbare Korngröße und Oberfläche des metallhaltigen Materials sowie durch die Art, Konzentration, Temperatur und Zusätze in der Lauge, in der Säure bzw. der neutralen Lösung gemäß Schritt B, C bzw. C2 gesteuert werden. Eine derartige Optimierung kann der Fachmann im Rahmen von Routineversuchen durchführen. Im Zweifelsfall und bei hochwertigen Bestandteilen im metallhaltigen Material ist die Korngröße des zerkleinerten metallhaltigen Materials so gering wie möglich zu wählen und die Löseprozesse mittels Lauge (Schritt B), mittels Säure (Schritt C) bzw. mittels neutraler Lösung C2 so vollständig wie möglich durchzuführen.

**[0046]** Je feiner zerteilt und je höher die spezifische Oberfläche des metallhaltigen Materials ist, desto besser ist die Angriffsmöglichkeit der Lauge, der Säure bzw. der neutralen Lösung und desto schneller wird die nachfolgende Laugung/Säurebehandlung/Behandlung in neutraler Lösung ablaufen und desto höher werden die Konzentrationen an den enthaltenen Metallen in der sauren, laugehaltigen bzw. neutralen Lösung liegen. Aus wirtschaftlichen Gründen ist ein Optimum sinnvoll, weil auch der apparative und energetische Aufwand für den Zerkleinerungsvorgang berücksichtigt werden muss. Ein Optimum könnte bei einer Korngröße z. B. bei gemahlenem Glas, Keramik oder Kunststoff von  $0,00001$  bis  $5,0$  mm, bevorzugt bei  $0,1$  bis  $1,0$  mm liegen. Die spezifische Oberfläche des metallhaltigen Materials dürfte mit dieser Vorgehensweise so weit vergrößert werden, so dass der überwiegende Teil der metallischen, z. B. Eisen- und Blei-Verunreinigungen durch die nachfolgende Behandlung mit Säure und/oder Lauge abgetrennt werden. Der Metallgehalt des metallhaltigen Materials kann theoretisch bis auf nahe Null reduziert werden. In der Praxis orientiert sich der angestrebte Metallgehalt im so behandelten Material, z. B. Glas oder Kunststoff, an der technischen Anwendung desselben bzw. dessen weiterer Verwendung z. B. als hochreines Glas.

**[0047]** Ausnahmsweise kann erfindungsgemäß die Zerkleinerung entfallen, wenn das metallhaltige Material zu Beginn dieses Verfahrens bereits in so zerkleinerter Form vorliegt, so dass ein direkter Kontakt zwischen der Oberfläche des zu lösenden Metalls mit dem jeweiligen Lösemittel möglich ist. D. h. das jeweilige Metall darf nicht oder nicht vollständig von jeweils unlöslichen Werkstoffen (z. B. Kunststoff) umgeben sein. Der Fachmann kann solche Materialien zumindest orientierend mittels Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse analysieren, um zu entscheiden, ob in der jeweiligen Situation eine Zerkleinerung durchzuführen ist oder nicht.

Schritt B: Lösen von laugelöslichen, metallischen Anteilen  
aus dem metallhaltigen Material (z. B. Blei, Zinn aus Glas):

**[0048]** Dieser Vorgang erfolgt durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des zerkleinerten, metallhaltigen Materials resultierend aus Schritt A oder A1 oder A2 oder A3 mit verdünnter Lauge, bevorzugt Natronlauge und/oder Kaliumhydroxidlauge und/oder Ammoniak, bevorzugt bei einer Laugekonzentration von 3 bis 20 Masse%, besonders bevorzugt  $10..20$  Masse%. Die Laugekonzentration sollte schon aus sicherheitstechnischen Grün-



den so gering wie nur möglich gewählt werden. Vorgenannte Laugen können erfindungsgemäß weitere anorganische und/oder organische Zusätze enthalten, welche die Löslichkeit eines oder mehrerer im metallischen Material enthaltener, zu lösender Metalle beeinflussen können. Solche Zusätze können sein: Sauerstoff, Tenside, Tartrat, Citrat, Acetat sowie weitere Anionen organischer Säuren und/oder deren Gemische, Saccharose oder sonstige organische und/oder anorganische, chemische Verbindungen, welche die Bildung stabiler, wasserlöslicher Komplexe des betreffenden Metalls unterstützen, ggfs. auch Glanzbildner oder Netzbildner gemäß NASSER, KANANI: Galvanotechnik Grundlagen Verfahren Praxis, Carl Hanser München Wien Verlag 2009, Seite 123–131. Die Art der Lauge, etwaige darin enthaltene chemische Zusätze sowie die Temperatur während des Lösevorganges werden dabei jeweils erfindungsgemäß so gewählt, dass sich in jeweils einer Laugeart immer nur ein oder zumindest wenige Metallarten lösen. Die einzelnen Metalle werden somit zeitlich nacheinander und entsprechend ihrer Löslichkeit in der jeweiligen Laugeart durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einer Laugeart oder einem Laugegemisch entsprechend der Löslichkeit des jeweiligen Metalls in der betreffenden Lauge gelöst. Die Löslichkeit von Metallen in den einzelnen Laugearten ist dem Fachmann bekannt. Dadurch kann die zeitlich nachgelagerte, chemische Auflösung der weiteren Metallart mit einer weiteren Laugeart erfolgen, wodurch erfindungsgemäß eine Trennung der einzelnen Metallarten bewirkt wird. Das Lösen der metallischen Anteile kann erfindungsgemäß alternativ oder ergänzend durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einem weiteren Material, welches gegenüber dem Standardelektrodenpotential des zu lösenden Metalls (innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe) ein positiveres, elektrochemisches Potential aufweist, erfolgen und welche demzufolge wie eine positiv geladene Anode in einem Elektrolyseprozess fungieren kann. Vorgenanntes positiv geladenes Material kann z. B. die Wand eines Behälters sein, in dem der Löseprozess erfolgt, oder eine oder mehrere in diesen Behälter hineinragende Elektroden, wobei das positivere Potential auch durch eine, ggfs. entsprechend elektronisch gesteuerte Gleichspannungsquelle erzwungen werden kann. Die dazu ggfs. erforderliche negativ geladene Elektrode kann ein in diesem Behälter befindliches, evtl. an dessen Oberfläche mit einem flüssigkeitsdurchlässigen, elektrisch nicht oder wenig leitfähigem Material sein, z. B. ein mit einem dichtgewebten Polypropylenfilter versehenes 1.4571 – Edelstahlmaterial.

**[0049]** Durch dieses Verfahren werden vorzugsweise zeitlich zuerst diejenigen Metalle aus dem metallhaltigen Material gemäß Schritt B) herausgelöst, welche jeweils laugelöslich bzw. in basischen Hydroxid-Lösungen, vorzugsweise in wässrigen Lösungen enthaltend Alkalihydroxide, löslich sind.

**[0050]** Alternativ kann gemäß einer besonderen Ausführungsform dieser Erfindung die saure Behandlung des metallhaltigen Materials/Lösung von säurelöslichen Metallen aus dem metallhaltigen Material zeitlich vor der Behandlung mit Laugen erfolgen. Die Entscheidung, ob zeitlich zuerst eine alkalische oder saure Laugung erfolgt, richtet nach der Art und den Mengen der im metallhaltigen Material enthaltenen Metalle sowie nach deren Löslichkeiten.

**[0051]** Beispielhaft sind nachfolgend Löslichkeiten von Metallen in Laugen genannt:  
Blei und Bleioxid/PbO: Gut löslich in heißer Lauge. MARCEL POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Printed in the USA by National Association of Corrosion Engineers, Second English Edition 1974, Seite 461 ff.

Zinn: Auflösung in Laugen zu Hexahydroxostannaten. JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973, S. 341 ff und spätere Ausgaben.

Schritt C: Lösen von säurelöslichen, metallischen Anteilen aus dem metallhaltigen Material:

**[0052]** Dieser Prozess erfolgt durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit verdünnter Säure, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Huminsäuren oder Gemischen derselben, bevorzugt bei einer Säurekonzentration von 5–25 Masse%. Erfindungsgemäß kann die Säure, je nachdem, welches Metall gelöst werden soll, spezielle Zusätze enthalten, welche die Löslichkeit des betreffenden, zu lösenden Metalls verbessern. Solche Zusätze können sein: Sauerstoff, Tenside, Tartrat, Citrat, Acetat sowie weitere Anionen organischer Säuren und/oder deren Gemische, welche die Bildung stabiler, wasserlöslicher Komplexe des betreffenden Metalls unterstützen, ggf. auch Glanzbildner oder Netzbildner gemäß NASSER, KANANI: Galvanotechnik Grundlagen Verfahren Praxis, Carl Hanser München Wien Verlag 2009, Seite 123–131. Für den Fall, dass das metallhaltige Material mehrere, verschiedene Metallarten enthält, so wird die Art der Säure und der Zusätze so gewählt, dass diese Lauge immer nur eine oder so wenig wie möglich Metallarten auflöst. Dadurch kann die zeitlich nachgelagerte, chemische Auflösung der weiteren Metallart mit einer weiteren Säureart erfolgen, wodurch eine Trennung der einzelnen Metallarten möglich ist.

**[0053]** Die Art der Säure, etwaige darin enthaltene, chemische Zusätze sowie die Temperatur während des Lösevorganges werden dabei erfindungsgemäß jeweils so gewählt, dass sich in jeweils einer Säureart immer nur ein oder zumindest wenige Metallarten lösen. Die einzelnen Metalle werden somit zeitlich nacheinander und entsprechend ihrer Löslichkeit in der jeweiligen Säureart durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einer Säureart oder einem Säuregemisch entsprechend der Löslichkeit des jeweiligen Metalls in der betreffenden Säure gelöst. Die Löslichkeit von Metallen in den einzelnen Säurearten ist dem Fachmann bekannt.

**[0054]** Geeignete Säuren zum Auflösen der Metalle sind beispielhaft nachfolgend aufgelistet: z. B. gemäß:

- JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973 und spätere Ausgaben.
- HOLLEMAN, WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, 1995
- VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag 2006, OD 25
- <http://www.seilnacht.com/Lexikon>

Eisen:

- wässrige verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, vorzugsweise 10 bis 20 Masse% oder
- 3–5%ige Citronensäurelösung, Zugabe von Ammoniak bis pH 3,5 bis 4, bei 80 bis 95°C über 4–10 Stunden zirkulieren. Kupfer:
- Konzentrierte Schwefelsäure, die resultierende Kupfersalz-haltige Schwefelsäure-Lösung kann durch Zugabe zu entionisiertem Wasser verdünnt werden. Oder:
- Heiße verdünnte Schwefelsäure. Oder:
- 3–5%ige Citronensäurelösung, Zugabe von Ammoniak bis pH 9,5...10, Zugabe von 1 Masse% Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) und anschließend bei 80 bis 95°C über 2–6 Stunden zirkulieren (s. VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag 2006, OD 25)

Blei:

Auflösung mittels 20%iger Essigsäure unter Luftzutritt, ggf. bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 70°C oder in wässriger, verdünnter Salpetersäure, wobei sich Bleinitrat bildet. Gut löslich in heißer Lauge.

Indium:

Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, vorzugsweise mit 10 bis 20 Gew.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Zinn:

Auflösung in Laugen zu Hexahydroxostannaten, Auflösung in verdünnter Salzsäure zu Zinn (II)- oder Zinn (IV)-chlorid.

Zink:

Wässrige verdünnte Schwefelsäure, vorzugsweise 10...25 Gew.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20 bis 98°C, bevorzugt bei 50 bis 95°C, noch mehr bevorzugt bei 90 bis 95°C, wässrige verdünnte Salzsäure vorzugsweise 10 bis 25 Gew.% HCl.

Wolfram:

Unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, aber löslich in einem Gemisch von Salpetersäure und Fluss-Säure.

Titan:

Unlöslich in Säuren, außer in Fluss-Säure und langsame Auflösung in heißer Salzsäure.

Tantal:

Unlöslich in Säuren, außer in Fluss-Säure und langsame Auflösung in heißer, rauchender Schwefelsäure.

Gold:

Königswasser.

Silber:

Königswasser.

Palladium:

Königswasser, konzentrierte Salpetersäure, heiße konzentrierte Schwefelsäure

Iridium:

Unlöslich in allen Säuren.

**[0055]** Europium, Neodym, Praseodym: Diese Metalle bilden jeweils gut lösliche Sulfate.

**[0056]** Es ist bekannt, dass sich die Actiniden und Lanthaniden des Periodensystems der Elemente gut in verdünnten Mineralsäuren lösen und sich daher in der sauren Behandlungslösung aus Schritt C anreichern werden.

**[0057]** Spezialfall: Das metallhaltige Material enthält mehr als ein chemisches Element, welches den Metallen zuzuordnen ist: Erfindungsgemäß werden für den Fall, das mehrere Metalle im metallhaltigen Material enthalten sind, diese einzelnen Metallarten in jeweils verschiedenen Laugen und/oder Säuren gemäß Schritt B) und/oder C) und/oder C2) chemisch gelöst. Dieser Lösevorgang erfolgt durch In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit der jeweiligen Lauge, Säure oder neutralen Lösung. Die zeitliche Abfolge dieser Lösevorgänge für die einzelnen Metallarten richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung des metallhaltigen Materials, konkret nach der Art der enthaltenen Metalle (z. B. Blei oder Zinn) und nach deren jeweiligen quantitativen Anteilen im metallhaltigen Material. Beispielhaft sind hier die Metalle Indium und Zinn genannt. Erfindungsgemäß werden zeitlich zuerst das Zinn und Blei mittels einer Lauge, bevorzugt Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung (je 10...20 Gew. % NaOH oder KOH) gelöst, bevorzugt bei höherer Temperatur von 40...90°C (HOLLEMANN, WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, 1995, S. 962). Zeitlich danach werden säurelösliche Metalle wie, Zink, Indium mittels einer Säure, bevorzugt Schwefelsäure oder Salzsäure (jeweils 10 bis ca. 20 Gew. %) gelöst. Vorgenannte Löseprozesse können bei einer Temperatur zwischen ca. 0°C, Raumtemperatur und 100°C, bevorzugt bei 40–60°C erfolgen. Die Säure- bzw. Laugekonzentration wird so gewählt, dass der chemische Löseprozess für das jeweilige Metall möglichst wenig Zeit beansprucht. Typische Werte für die Säurekonzentration sind z. B. 100 bis 300 g Schwefelsäure pro Liter, bevorzugt 200 g Schwefelsäure pro Liter oder 100 bis 300 g Chlorwasserstoff pro Liter.

**[0058]** Bei der Entscheidung, welche Säure oder Lauge zum Herauslösen der Metalle gewählt wird, ist schließlich noch zu berücksichtigen, welche weiteren, insbesondere nichtmetallischen Materialien das metallhaltige Material enthält und welche chemischen Folgereaktionen zwischen Säure bzw. Lauge und den nichtmetallischen Anteilen erfolgen können. So können Kunststoffanteile durch die jeweilige Lauge angegriffen werden. Dadurch können organische Verbindungen in Lösung gehen, welche die späteren Prozesse, z. B. Nanofiltration oder Elektrolyse beeinflussen können. Daher ist es in jedem Fall empfehlenswert, im Falle von Kunststoffanteilen im metallhaltigen Material eine Flotation A2, welche oben als fakultativer Prozess-Schritt gekennzeichnet wurde, zur Vorabtrennung von Kunststoffen vorzusehen. Die Löslichkeit der einzelnen Metalle in den verschiedenen Lauge- und Säurearten ist dem Fachmann bekannt oder kann aus einschlägigen Fach- und Lehrbüchern entnommen werden. Beispielhaft sind oben (Beschreibung Schritt B und C) einige Löslichkeiten angegeben.

**[0059]** Da das Blei im Glas sehr wahrscheinlich aus Bleikristallglas resultiert, welches als PbO vorliegt, wird beim Laugen eines gemahlene, bleihaltigen Glases z. B. mit hochkonzentrierter Natriumhydroxidlösung ein Plumbat, vermutlich der Wertigkeit (IV) als Natriumsalz von  $\text{HPbO}_2^{2-}$  oder  $\text{PbO}_3^{2-}$  entstehen (s. MARCEL POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Printed in the USA by National Association of Corrosion Engineers, Second English Edition 1974, Seite 461 ff).

**[0060]** Es ist zu erwarten, dass bei dieser Lauge-Behandlung gleichzeitig Silikat aus dem Glas in die Lauge gelöst übergeht. Ein entsprechender Anionenaustauscher würde daher vermutlich auch Silikat aufnehmen, so

dass die Kapazität des Anionenaustauschers je nach dessen Selektivität bezüglich Blei und Silikat zumindest beeinträchtigt wird. Erfindungsgemäß kann jedoch auch ein Anionenaustauscher aus dem Stand der Technik so gewählt werden, der selektiv nur die jeweils abzutrennenden Metallanionen aufnimmt, nicht jedoch Silikat. Alternativ oder gleichzeitig kann das Silikat – gemäß dieser Erfindung – auch abgetrennt werden z. B. mittels Kristallisation, bevorzugt durch Einleiten von Kohlendioxid oder Luft in die Lösung und nachgelagerte Filtration.

**[0061]** Gemäß einer besonderen Ausgestaltungsform dieser Erfindung wird während der Behandlung des metallhaltigen Materials mit Lauge der Metallgehalt z. B. durch die Wahl der Verfahrensparameter wie Zeitdauer der Behandlung, Lauge-/Säurekonzentration, Temperatur, so gezielt eingestellt, dass dadurch ein nichtmetallisches Material mit definierten, vorab eingestellten/m Metallgehalt/en entsteht. Solche erfindungsgemäße Produkte können z. B. sein: Kunststoffe, Keramiken, textile Materialien oder Glas mit vorab definierten Anteilen an speziellen Metall/en, z. B. Silber, Kupfer zur Einstellung einer definierten elektrischen Leitfähigkeit oder Zink, um Kunststoffe, Keramiken, textile Materialien mit visuellen, metallischen Effekten zu erhalten.

Schritt D:

**[0062]** Auftrennung der Lösung aus Schritt B) in eine laugehaltige Lösung und in eine metallhydroxidhaltige Lösung:

- mittels Diffusionsdialyse (auch Basedialyse genannt) oder Nanofiltration.
- Rückführung laugehaltigen Lösung aus der Diffusionsdialyse in Schritt B (Laugebehandlung).
- Zufuhr der metallhydroxidhaltigen Lösung zu Schritt G1 (Behandlung des Rückstandes aus der Fällung) oder Schritt G2 (Metallabtrennung aus dem Lauge- und säureunlöslichen festen Rückstand aus Schritt B oder C).
- Optional: Rückführung der mittels Nanofiltration, Umkehrosiose und/oder Elektrodialyse von Ionenangereicherten Lösung in den Waschprozess gemäß Schritt B1.

Diffusionsdialyse:

**[0063]** Die Trennung von freier Säure aus Beizsäuren, d. h. aus Säuren, die infolge des Metallbeizvorganges gelöste Metallsalze enthalten und die aus der Metalloberflächenbehandlung resultieren, mittels Nanofiltration oder Diffusionsdialyse ist z. B. aus DE 197 40 164 bekannt. Bei der Diffusionsdialyse erfolgt eine Abtrennung des überwiegenden Teils von freier Säure oder Lauge aus Metallsalzhaltigen Lösungen. Diese Abtrennung erfolgt im Wesentlichen infolge von Diffusion durch eine Kunststoffmembran, insbesondere eine Anionenaustauschermembran, als Trennmedium, welche jeweils die freie Säure bzw. freie Lauge passieren lässt, nicht aber die Metallkationen hindurch lässt. Der Diffusionsdialyse wird somit eine laugehaltige Metallhydroxid-Lösung aus Schritt B oder eine säurehaltige Metallsalz-Lösung aus Schritt C sowie jeweils Wasser, vorzugsweise entionisiert, zugeführt. Das entionisierte Wasser nimmt die Lauge bzw. Säure während der Diffusionsdialyse auf. Am Ausgang der Diffusionsdialyse liegt eine Säure- bzw. Laugelösung sowie eine von Säure bzw. Lauge angereicherte, metallionenhaltige Lösung vor. (s. z. B. KURT MARQUARDT: REIN-U. REINSTWASSERAUFBEREITUNG, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 328 f).

Nanofiltration:

**[0064]** Die Nanofiltration ist als Verfahren allein im Stand der Technik bekannt, s. z. B. THOMAS MELIN, R. RAUTENBACH: Membranverfahren: Grundlagen Der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2007, S. 255 ff.

**[0065]** Geeignete Nanofiltrationsmembranen sind erfindungsgemäß herkömmliche auch für die Abtrennung von Salzen verwendbare Membranen. Dabei handelt es sich um organische oder anorganische Porenmembranen, deren Poren einen Durchmesser von 1 bis 500 Å aufweisen. Sie bestehen vorteilhafterweise aus organischem Material, das ionische Gruppen enthält.

**[0066]** Besonders vorteilhaft sind Membranen mit einer Trenngrenze von 50 bis 1000, bevorzugt 100 bis 200 g/mol Atommasse bzw. Molekularmasse. Um das Permeat durch die Membran zu drücken, werden Drücke von 0,5 bis 5,0 MPa vorzugsweise 1,5 bis 2,5 MPa angewandt. Die Membranen weisen in der Regel Permeatflussraten von bis zu 150 bis 200 l/hm<sup>2</sup> auf. Als Membranmaterialien sind beispielsweise Polytetrafluorethylen, Polyamid, Polysulfon, Polyethersulfon, Sintermetall, Cellulose, Celluloseacetat, Polyaramid, Polyether, Polyethersulfon, Polyvinylidenfluorid oder Keramik verwendbar. Die Membranen können verschiedene Formen aufweisen, z. B. plattenförmig, blattförmig, röhrenförmig, in Form einer Tasche, eines Konus oder von Hohlfasern vorliegen. Bei starker Druckbelastung können die Membranen durch Drahtsiebe oder Lochplatten me-

chanisch gestützt werden. Die Porengröße und Trenngrenze der Nanofiltrationsmembran kann durch die Wahl der Verfahrensbedingungen während des Temperns variiert und ebenfalls dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden. Derartige Membranen können im Handel erworben werden und sind beispielsweise in EP-A-0 037 382, EP 1102818, H. Stratmann, H. Chmiel, Chem.-Ing.-Techn. 57(1985) 581–596 und W. Pusch, A. Walch, Angew. Chem. 94 (1992) 670–695 beschrieben. Aus solchen Membranen hergestellte Membranmodule und daraus hergestellte Nanofiltrationsanlagen können ebenso kommerziell bezogen werden.

**[0067]** Die Abtrennung und Aufkonzentrierung der zweiwertigen und mehrwertigen, d. h.  $> 1$ -wertigen Metallsalze (z. B. von Eisen, Zink und Blei) aus den sauren und basischen Behandlungslösungen aus den Schritten B und C, aus den zugehörigen Waschprozessen B1 und C1 sowie aus den dem Regenerat(en) des(der) Ionenaustauscher(s) kann erfindungsgemäß mittels Nanofiltration erfolgen. Dabei fällt ein Konzentrat an, welches hinsichtlich der zwei- und mehrwertigen Metallsalze angereichert ist und welches wie weiter unten beschrieben – nach erforderlichenfalls weiterer Aufbereitung (z. B. nach erfindungsgemäßer Aktivkohlebehandlung zur Abtrennung von organischen Verbindungen) – erfindungsgemäß einer Elektrolyse zur Metallabtrennung unterworfen wird.

**[0068]** Im Falle der Verwendung einwertiger Säuren wie Salzsäure zum Lösen der Metalle in Schritt C kann das saure, weitestgehend metallionenfreie Filtrat aus der Nanofiltration erfindungsgemäß – ggf. nach Säurenachdosierung – z. B. dichtegesteuert – zur Behandlung (saurer Löseprozess) des metallhaltigen Materials in Schritt C) verwendet werden.

**[0069]** Die Behandlungslösung gemäß Schritt C1) – in der Regel das säurehaltige Waschwasser des metallhaltigen Materials kann erfindungsgemäß mittels Nanofiltration und/oder Umkehrosiose und/oder Elektrodialyse und/oder Elektrodialyse und/oder Ionenaustausch aufkonzentriert werden. Das so gewonnene, säurehaltige, metallsalzhaltige Konzentrat wird erfindungsgemäß mit der aus Schritt C) resultierenden sauren Behandlungslösung vereinigt und weiter aufbereitet. Das dabei anfallende von Säure und Metallsalzen gereinigte Permeat bzw. Filtrat wird erfindungsgemäß für Schritt C1) (Waschprozess) wiederverwendet.

**[0070]** Das basische, weitestgehend metallfreie Filtrat aus der Nanofiltration kann erfindungsgemäß – ggf. nach Laugenachdosierung – dichtegesteuert – zur Behandlung (basischer Löseprozess) des metallhaltigen Materials in Schritt B) verwendet werden.

**[0071]** Die Behandlungslösung gemäß Schritt B1) – in der Regel das basische Waschwasser des metallhaltigen Materials kann erfindungsgemäß mittels Nanofiltration und/oder Umkehrosiose und/oder Elektrodialyse und/oder Elektrodialyse und/oder Ionenaustausch aufkonzentriert werden. Das so gewonnene, basische, metallsalzhaltige Konzentrat wird erfindungsgemäß mit der aus Schritt B) resultierenden basischen Behandlungslösung vereinigt und weiter aufbereitet. Das dabei anfallende von Lauge und Metallsalzen gereinigte Permeat bzw. Filtrat wird erfindungsgemäß für Schritt B1) (Waschprozess) wiederverwendet.

**[0072]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung werden in den einzelnen, sauren Lösungen die ionisch gelösten Metalle ausgewählt aus den Lanthaniden oder Actiniden des Periodensystems der Elemente wie Lanthan, Cer, Lanthan, Yttrium, Ytterbium Europium oder Neodym, auch seltene Erden genannt, durch folgende Verfahren angereichert: Nanofiltration, Elektrodialyse, Elektrodialyse, thermische Verdampfung, Umkehrosiose. Erfindungsgemäß erfolgt vorgenannte Anreicherung als Gemisch der o. g. Metalle in ihrer ionischen Form bevorzugt mittels Nanofiltration.

**[0073]** Weiterhin erfindungsgemäß werden die einzelnen ionisch gelösten Metalle, ausgewählt aus den Lanthaniden oder Actiniden des Periodensystems der Elemente wie Lanthan, Cer, Lanthan, Yttrium, Ytterbium Europium oder Neodym, auch seltene Erden genannt, jeweils als einzelne Metalle mittels Nanofiltration in den jeweiligen Lösungen angereichert und abgetrennt. Diese Abtrennung kann erfindungsgemäß derart gelingen, dass die Trenngrenze der Nanofiltrationsmembran auf die relative Atommasse, den Ionenradius und die jeweilige Ladungszahl jeder abzutrennenden Metallart so genau abgestimmt wird, so dass das abzutrennende Metall von der Nanofiltrationsmembran im Konzentrat zurückgehalten wird. Dabei wird bei gleicher Ladungszahl in der Regel zuerst das Metall mit der größeren relativen Atommasse bzw. dem größeren Ionenradius und immer nur eine Metallart abgetrennt bzw. im Konzentrat der Nanofiltration zurückgehalten, wobei Trenngrenze der Nanofiltrationsmembran so eingestellt wird, dass diejenigen Metalle mit kleinerer relativer Atommasse bzw. kleinerem Ionenradius die Nanofiltrationsmembran durchdringen bzw. in das Permeat bzw. Filtrat der Nanofiltration gelangen. Zeitlich danach erfolgt erfindungsgemäß die Abtrennung desjenigen Metalls mit der nächst kleineren relativen Atommasse bzw. kleinerem Ionenradius aus dem Permeat bzw. Filtrat der vorhergehenden Nanofiltrationsstufe. Dadurch können zeitlich nacheinander die einzelnen Metalle sequenziell abgetrennt wer-

den können. Dabei werden die für die Abtrennung des jeweiligen Metalls vorgesehenen Nanofiltrationsmodule oder Nanofiltrationsanlagen jeweils entsprechend in Reihe geschaltet. In gleicherweise Weise können erfindungsgemäß auch andere Metalle des Periodensystems der Elemente als die Lanthaniden oder Actiniden im erfindungsgemäßen Verfahren voneinander getrennt und angereichert werden. Die Trenngrenze einer Nanofiltrationsmembran kann z. B. über die Wahl der mittels der Herstellungsbedingung einstellbaren größten Porengröße der jeweils verwendeten Nanofiltrationsmembran vorgegeben werden, s. z. B. EP1603663 A1, DE197 41 498, DE 198 11 708.

#### Schritt E:

**[0074]** Auftrennung der Lösung aus Schritt C) in eine säurehaltige Lösung und in eine metallsalzhaltige Lösung:

- mittels Diffusionsdialyse (auch Säuredialyse genannt) oder Nanofiltration
- Rückführung der säurehaltigen Lösung aus der Diffusionsdialyse in Schritt C (Säurebehandlung).
- Zufuhr der metallsalzhaltigen Lösung (Salz der jeweils in Schritt C verwendeten Säure) zu Schritt G1 (Behandlung des Rückstandes aus der Fällung) oder Schritt G2 (Metallabtrennung aus dem Lauge- und Säure-unlöslichen festen Rückstand aus Schritt B oder C).
- Optional: Rückführung der mittels Nanofiltration, Umkehrosiose und/oder Elektrodialyse von Ionenangereicherten Lösung in den Waschprozess gemäß Schritt C1.

**[0075]** Eine mit Metall, z. B. Eisen, Zink angereicherte Salzsäure aus Schritt C kann z. B. wie folgt aufbereitet werden: Zunächst wird der überwiegende Teil der freien Säure, mittels Diffusionsdialyse abgetrennt. Anschließend werden die Metallionen in der säureangereicherten Lösung resultierend aus der Diffusionsdialyse mittels Nanofiltration aufkonzentriert. Anschließend sind für die Elektrolyse ggf. störende Metalle abzutrennen, z. B. mittels Zinkstaub. Die Metallabtrennung (z. B. Zink) erfolgt dann in Schritt G, z. B. mittels Metallgewinnungselektrolyse, vorzugsweise Membranelektrolyse.

**[0076]** Die Diffusionsdialyse und Nanofiltration wurden bereits oben unter Schritt D beschrieben und werden in Schritt E analog angewandt.

#### Elektrodialyse, Elektrodiarrese:

**[0077]** Bei der Elektrodialyse werden Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Potentials, welches durch eine externe Gleichspannungsquelle erzwungen wird, durch eine semipermeable Membran transportiert. Die verwendeten kationen- und anionenselektiven Membranen sind nur für positiv bzw. negativ geladene Ionen durchlässig. Durch die Anordnung einer Vielzahl von Kammern zwischen einer positiv (Anode) und negativ (Kathode) geladenen Elektrode (innerhalb eines Stacks), die abwechselnd von anionen- und kationenselektiven Membranen begrenzt sind, können Ionen aus der Lösung entfernt und gleichzeitig aufkonzentriert werden. Die Kammern befinden sich zwischen flächenförmigen Elektroden- der elektrisch positiv geladenen Anode und der elektrisch negativ geladenen Kathode. Durch diese Anordnung werden die Ionen der Lösung in einigen Kammern aufkonzentriert, während sie in anderen Kammern von Ionen angereichert werden. Dadurch wird eine Entsalzung bewirkt, es entstehen ein Konzentratstrom und ein Diluatstrom. Kationenselektive Membranen bestehen in der Regel aus sulfoniertem Polystyrol, während anionenselektive Membranen aus Polystyrol mit quaternären Aminen aufgebaut sind. (Quellen s. z. B. KURT MARQUARDT: REIN-U. REINST-WASSERAUFBEREITUNG, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 18 ff S. 326, Rapp, H. -J., 2006, Elektrodialyse, in Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, eds K. Ohlrogge and K. Ebert, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. doi: 10.1002/3527609008.ch13, VOLKMAR M. Schmidt: Elektrochemische Verfahrenstechnik, Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, 2003, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA Weinheim, Kapitel Elektrodialyse, S. 180 ff).

**[0078]** Die Elektrodialyse zur Aufkonzentrierung bzw. Abreicherung von Ionen aus Schwefelsäurelösung ist in DE 42 31 028 beschrieben. Die Verfahren Elektrodialyse und Elektrodiarrese sind zwar in der Regel teurer (investitionsbezogen und betriebskostenbezogen) als Nanofiltration, Umkehrosiose und Ionenaustausch, ermöglichen aber – wie allgemein bekannt- die Aufkonzentrierung verdünnter Metallsalzlösungen bis zur Löslichkeitsgrenze, so dass diese Verfahren Aufkonzentrierungen in einem i. d. R. umfangreicheren Konzentrationsbereich (im Vergleich zu Umkehrosiose, Nanofiltration und Ionenaustausch).

**[0079]** Als ein weiteres, jedoch seltener angewandtes Verfahren zur Herstellung hochreiner Wässer ist die Elektrodiarrese, auch Elektrodeionisation genannt, zu erwähnen (z. B. beschrieben in F&S Filtrieren und Separieren 24(2010)5, S. 230–238; EP 0 803 474). Die Elektrodiarrese bietet zwar den Vorteil eines höheren Rein-

heitsgrades des zurückgewonnenen Wassers, ist aber empfindlicher gegen Verblockungen mit ausgefällten Salzen ist, so dass die Elektrodialyse daher in der Regel zu bevorzugen ist.

#### Umkehrosmose:

**[0080]** Die Umkehrosmose ist als Verfahren allein zur Aufkonzentrierung und Entionisierung von Lösungen im Stand der Technik umfangreich dokumentiert, s. z. B. THOMAS MELIN, R. RAUTENBACH: Membranverfahren: Grundlagen Der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2007, S. 245 ff; KURT MARQUARDT: REIN-U. REINSTWASSERAUFBEREITUNG, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 2ff, S. 175 ff. Entsprechende Membranen, Membranmodule und Umkehrosmoseanlagen können kommerziell bezogen werden.

**[0081]** Bei der Umkehrosmose (s. Fig. 2, D2) wird die Lösung, z. B. das von Metallionen abgereicherte Filtrat aus dem Selektivionenaustauscher (F1) auf einer Membran gepresst. Diese Membran hält gelöste Bestandteile wie Ionen im Konzentrat ( $j_1$ ,  $j_2$ ) zurück, währenddessen das von gelösten Bestandteilen weitestgehend abgereicherte Permeat bzw. Filtrat ( $i$ ) die Umkehrosmosemembran passiert. Der Grad der Aufkonzentrierung der jeweiligen Lösung ist durch deren osmotischen Druck begrenzt. Je höher die Aufkonzentrierung erfolgen soll, desto größer ist der durch die Pumpe aufzuwendende Druck in der Umkehrosmose und demzufolge der energetische und apparative Aufwand.

#### F) Metallabtrennung aus metallhaltiger, basischer Lösung aus Schritt D mittels:

- Abtrennung als Metall mittels Metallgewinnungselektrolyse oder
- Abtrennung als Metallhydroxid oder Metallsalz mittels Fällung oder
- Abtrennung als Metallhydroxid mittels Elektrodialyse mit bipolaren Membranen und
- Rückführung der laugehaltigen Lösung zu Schritt B (Laugebehandlung).

#### G) Metallabtrennung aus metallhaltiger, saurer Lösung aus Schritt E mittels:

- Abtrennung als Metall mittels Metallgewinnungselektrolyse oder
- Abtrennung als Metall mittels Fällung oder
- Abtrennung als Metallhydroxid mittels Elektrodialyse mit bipolaren Membranen.
- Rückführung der säurehaltigen Lösung zu Schritt C (Säurebehandlung).

#### Metallgewinnungselektrolyse

**[0082]** Die Elektrolyse dient der Zurückgewinnung von Metallen aus metallsalzhaltigen Lösungen. Diese Lösung, z. B. die metallsalzhaltige Lösung aus Schritt C, ggf. nach Säureabtrennung mittels Diffusionsdialyse, fungiert als Elektrolyt und befindet sich in einem Behälter in dem die negativ geladene Kathode und die positiv geladene Anode eintauchen, s. Fig. 3(F). Die negativ geladene Kathode und die positiv geladene Anode werden mit z. B. durch einen Galvanostaten oder eine Batterie mit konstantem Gleichstrom versorgt. Erfindungsgemäß liegen die bevorzugt im wässrigen Elektrolyten enthaltenen ionisch gelösten Metalle als Sulfat und/oder als Silikat und/oder als Phosphat und/oder als Carbonat und/oder als Bromid und/oder als Hydroxid vor. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es auch denkbar, dass der Elektrolyt Chlorid, Fluorid, Nitrat enthält – in diesem Fall ist jedoch mit der anodischen Freisetzung von toxischen Gasen, z. B. Chlorgas infolge Oxidation von Chlorid zu Chlor an der Anode, zu rechnen. Darüber hinaus ist generell in allen vorgenannten Fällen davon auszugehen, dass durch die bei der Elektrolyse freiwerdenden Gase, z. B. Sauerstoffentwicklung an der Anode, an den Elektroden Elektrolyt als Aerosol in die Umgebungsluft getragen wird, so dass Vorkehrungen zum Schutz von Mensch und Umwelt zu treffen sind, z. B. in Form geeigneter Filtersysteme, welche im Stand der Technik bekannt sind.

**[0083]** In VOLKMAR M. SCHMIDT, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 12 und 402 ff und BIRGIT STRENG, Dissertation, TU Dresden 1987, Wasserstoffelektroden in technischen Elektrolyseprozessen unter Einsatz von Wolframcarbid als Elektrokatalysator sind beispielhafte Bedingungen für die elektrolytische Gewinnung von Metallen genannt:

Metall	Elektrolyt	Temperatur	Stromdichte
Cobalt	CoSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60°C	0,16 kA/m <sup>2</sup>
Zink	ZnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40°C	0,4–1 kA/m <sup>2</sup>

Chrom	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	80°C	0,75 kA/m <sup>2</sup>
Kupfer	$\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	40°C	0,17 kA/m <sup>2</sup>
Cadmium	$\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	35°C	0,1 kA/m <sup>2</sup>

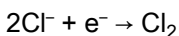
**[0084]** Erfindungsgemäß können mittels Metallgewinnung auch Metall-Legierungen gewonnen werden.

**[0085]** Die kathodische Abtrennung von Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen bei 70°C aus wässriger, chloridischer Eisen-, Chrom-, Nickel-Lösung wird z. B. beschrieben in: BIRGIT STRENG, Dissertation, TU, 1987 (Titel: ebenda). Indium kann gemäß MARCEL POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Printed in the USA by National Association of Corrosion Engineers, Second English Edition 1974, S. 440 u. a. aus seiner Sulfat- oder Chlorid-Lösung kathodisch, elektrolytisch abgeschieden werden.

**[0086]** Die einzustellende Gleichstromdichte zur Stromversorgung der Anode und Kathode, welche durch den Fachmann im Rahmen von Routineversuchen optimiert werden kann, um eine möglichst hohe Stromausbeute zu erzielen, richtet sich nach der Konzentration der kathodisch abzuschcheidenden Metallionen in der Lösung und weiteren Verfahrensbedingungen wie Temperatur, Strömungsverhältnisse, Art des Metalls. Die positiv geladenen Metallionen wandern während der Elektrolyse zur negativ geladenen Kathode und werden dort als Metall abgeschieden. Die Kathode wird in der Regel diskontinuierlich aus der Elektrolysezelle entnommen, wobei das so gewonnene Metall abgetrennt wird. Als Elektrodenmaterialien und -Konstruktionen können erfindungsgemäß alle im Stand der Technik bekannten Materialien bzw. welche dem Fachmann für Galvanotechnik bzw. Elektrolysetechnik bekannt sind, Anwendung finden. Beispielhaft ist die elektrolytische Abscheidung von Zink zu nennen. Elektrochemisch unedlere Metalle werden während der Elektrolyse kathodisch nicht abgeschieden. Die Elektrolytlösung reichert sich daher im Laufe der Zeit mit unedleren Metallen, z. B. Natrium, Kalium, Aluminium, Neodym, Praseodym, Lanthan, Cer an. Vorgenannte im Vergleich zum Zink unedlere Metall müssen somit kontinuierlich, diskontinuierlich oder quasikontinuierlich aus der Elektrolytlösung abgereichert werden. Demgegenüber sammeln sich im Vergleich zum Zink elektrochemisch edlere Metalle, wie Gold und Silber in fester metallischer, ggf. oxidischer oder hydroxidischer Form, suspendiert am Boden der Elektrolysezelle.

**[0087]** Als Anodenmaterialien können erfindungsgemäß und beispielhaft verwendet werden: z. B. Graphit, lösliche Elektroden bestehend aus demjenigen Metall, das kathodisch abgeschieden werden soll, Edelmetalle wie Platin, edelmetallbeschichtete Materialien wie platinbeschichtetes Titan, Blei oder Bleilegierungen. Mögliche Kathodenmaterialien sind Aluminiumfolie, elektrisch leitfähiges Gummimaterial, leitfähige Kunststoffe. Weitere denkbare Kathodenmaterialien sind Blech, Streckmetall oder Sieb bestehend aus demselben Material, welches auch kathodisch abgeschieden werden soll. Die metallsalzhaltige Elektrolytlösung kann Zusätze enthalten, welche eine glatte Metallabscheidung während der Elektrolyse begünstigen, z. B. Gelatine, Saccharose, Zucker, Tartrat, Citrat, Acetat und/oder Anionen organischer Säuren und/oder deren Gemische und/oder weitere organische Verbindungen. Derartige Zusätze sind dem Fachmann für Galvanotechnik auch als sogenannte Glanzbildner oder Netzmittel bekannt (NASSER, KANANI: Galvanotechnik Grundlagen Verfahren Praxis, Carl Hanser München Wien Verlag 2009, Seite 123–131).

**[0088]** Erfindungsgemäß kann die Metallgewinnungselektrolyse als Membranelektrolyse betrieben werden, insbesondere dann, wenn die Metallauflösung in Schritt C mittels verdünnter oder konzentrierter Salzsäure, mit Salpetersäure und/oder mit Fluss-Säure erfolgte. Bei der anodischen Reaktion in salzsaurem Lösung wird toxisches Chlorgasgebildet gemäß (was in der Praxis zu erheblichen Arbeitsschutzproblemen oder weiterem apparativen Aufwand zur Chlorabtrennung führen würde):



**[0089]** Standardelektrodenpotential gegenüber der Standardwasserstoffelektrode = 1,359 V Bei der Membranelektrolyse werden Anoden und Kathodenraum durch eine kationenselektive Membran voneinander getrennt. Diese kationenselektive Membran lässt nur Kationen, z. B. Zinkionen passieren, nicht aber Anionen wie Chlorid. Die von Metallen abzureichernde, chloridische Lösung, z. B. salzsaure Zinkchloridlösung wird dem Kathodenraum zum Zwecke der Metallabtrennung zugeführt. Dem Anodenraum wird eine Sulfat-Lösung des jeweiligen zu lösenden Metalls zugeführt, z. B. Zinksulfatlösung. Das Prinzip der Membranelektrolyse wird z. B. in EP 0234256 A1, DE 4020560 beschrieben.



Fällung (als Alternative zur Metallgewinnungselektrolyse):

**[0090]** Viele Metalle wie Zink, Eisen, Kobalt, Chrom können mittels Fällung z. B. mit verdünnter Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxidlösung abgetrennt werden, s. z. B. HARTINGER wie oben, S. 264 ff): Dabei werden die Metalle als hydroxidische und/oder oxidische, metallischen Verbindungen aus Lösungen ausgefällt bzw. in den festen, suspendierten Zustand überführt. Anschließend erfolgt in der Regel eine Abtrennung der Feststoffe mittels Filtration, z. B. über eine Filterpresse, und ggfs. Waschen mit entionisiertem Wasser. Dieser Feststoff kann danach getrocknet und z. B. thermisch zum Metall aufbereitet bzw. reduziert werden. Denkbar ist auch eine Wiederauflösung dieses Feststoffes in Säure oder Lauge in einem separaten Behälter, um aus der resultierenden metallionenhaltigen Lösung anschließend eine Metallgewinnungselektrolyse durchzuführen. Nachteilig ist hier, dass während der Fällung in der Regel mehrere Metalle adsorptiv mitgefällt werden und daher der mittels Fällung und Filtration gewonnene Feststoff keine hohe Reinheit aufweist. Die Fällung ist daher kein Verfahren mit hoher Trennschärfe, soll aber an dieser Stelle vollständigkeithalber mit genannt werden. Erfindungsgemäß ist aber eine solche Fällung gerade dann wirtschaftlich sinnvoll, wenn nur wenige oder nur eine Metallart(e)n im metallhaltigen Material enthalten ist und wenn das oder die Metalle üblicherweise durch Verhüttung großtechnisch hergestellt werden. Beispielfhaft zu nennen sind hier die Metalle Blei und Eisen.

**[0091]** Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (als Alternative zur Metallgewinnungselektrolyse oder zur Fällung):

Die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen allein ist im Stand der Technik bekannt und z. B. in DE69807865T2, Engel, D., Lehmann, T., Weißland, G. and Piccari, J. (1994), Elektrodialyse mit bipolaren Membranen – Rückgewinnung von Säure und Base aus salzhaltigen Abwässern. Chemie Ingenieur Technik, 66: 686–689. doi: 10.1002/cite.330660512 beschrieben.

**[0092]** Zeitlich vor einer Elektrodialyse mit bipolaren Membranen kann überschüssige Lauge bzw. Säure jeweils mit Diffusionsdialyse abgetrennt werden. Die mittels Diffusionsdialyse (s. Fig. 3, D3) gewonnene weitestgehend metallionenfreie Lauge bzw. Säure (q) wird in die Schritte B (Laugebehandlung) bzw. C (Säurebehandlung) zurückgeführt.

**[0093]** Metallsalze können mittels Elektrodialyse mit bipolaren Membranen in deren korrespondierendes Metallhydroxid und die entsprechende Säure getrennt werden gemäß:

Metallsalz + Wasser → Metallhydroxid + Säure

**[0094]** Es handelt sich um eine Kombination der konventionellen Elektrodialyse bei der Abtrennung eines Salzes und der elektrodialytischen Wasserdissoziation.

**[0095]** Die so gewonnene Säure wird gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrenskombination in die Säurebehandlung (Schritt C) zurückgeführt. Das Metallhydroxid, z. B. Lithiumhydroxid, kann als Produkt gewonnen bzw. für die Herstellung neuer Produkte wiederverwendet werden

**[0096]** Bei der vorliegenden Verfahrenskombination kommt Elektrodialyse mit bipolaren Membranen wegen der begrenzten Wasserlöslichkeit vieler Metallhydroxide nur in wenigen Fällen in Betracht, insbesondere dann, wenn das metallhaltige Material Lithium bzw. Lithiumverbindungen und/oder Zinn bzw. Zinnverbindungen enthält, da vorgenannte Hydroxide in Wasser löslich sind. ggf. auch bei Blei bzw. Bleiverbindungen. Voraussetzung für die Anwendung der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen bei der erfindungsgemäßen Verfahrenskombination ist, dass zugeführte Lösung lediglich solche Metalle (z. B. Lithium, Natrium, Kalium) enthält, deren Hydroxide ausreichend löslich sind. Die Aufkonzentrierung der Lauge darf nur so weit erfolgen, dass das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Metallhydroxids unterschritten wird.

A0) Vorsortierung nach Materialklassen (zeitlich vor Schritt A/Zerkleinerung) Diese erfolgt z. B. durch mechanische Verfahren oder durch manuelles Sortieren nach: Geräten, Baugruppen und Bestandteilen mit möglichst ähnlicher chemischer Zusammensetzung wie Computer, Laptops, Batterien, Handys, Telefone, Leiterplatten, Altglas, üblicherweise vorsortiert nach Farben, einschließlich bleihaltige Gläser, Flachbildschirme, Bildröhren, Kameras, insbesondere Digitalkameras, Beleuchtungsmittel wie Energiesparlampen, Motoren, Magnete, Leiterplatten, elektronischen Bauteilen, sonstigen Elektronikschrott oder elektronischen Geräten metallhaltigen Sedimenten, Böden, Stäuben, – jeweils aus Haushalten und/oder Industrie. Dieses Verfahren allein ist im Stand der Technik ebenso bekannt.

A1) Magnetabscheidung zur Eisentrennung (zeitlich nach Zerkleinerung gemäß Schritt A0 und nach Schritt A) und vor Laugebehandlung gemäß Schritt B) und vor Säurebehandlung gemäß Schritt C) sowie vor einem etwaigen Waschprozess). Dieses Verfahren allein ist im Stand der Technik ebenso bekannt.

A2) Flotation Trennung von Metallen und hydrophoben Anteilen (insbesondere Kunststoffe), welche auch vor Schritt A oder nach Schritt B oder C erfolgen kann.

**[0097]** Die Flotation ist ein bekanntes, chemisch-physikalisches Verfahren zur Trennung von hydrophoben Partikeln und Metallen. Dabei wird Luft in die Lösung eingetragen, wobei sich Luftblasen an den hydrophoben Partikeln anlagern, welche dadurch nach oben getragen werden und aufschwimmen, währenddessen sich schwerere Partikeln – wie Metalle – am Boden absetzen. S. z. B. EP 0581089; EP 2109503, PAREKH, MILLER: *Advances in Flotation Technology*, Society of Mining, Metallurgy, Exploration, Inc. 1999, ISBN-0-87335-184-3.

**[0098]** Bei der erfindungsgemäßen Verfahrenskombination wird die Flotation zur Trennung von gewichtsbezogen schweren Anteilen wie Metallen, z. B. Eisen, Blei einerseits und hydrophoben Anteilen wie Kunststoffen andererseits sowie zur Vortrennung von Metallen wie Kupfer und Edelmetallen angewandt. Die Flotation kann erfindungsgemäß entweder zeitlich direkt im Anschluss an die Zerkleinerung (A), oder nach der Magnetabscheidung (A1) oder nach der Laugebehandlung (B) oder nach der Säurebehandlung (C) erfolgen. Die Flotation erfolgt alternativ, erfindungsgemäß zeitlich vor Schritt A (Zerkleinerung), sofern vor der Zerkleinerung zwingend störende, leicht aufschwimmende Teilchen abzutrennen sind. Dies ist z. B. bei der Glasaufbereitung der Fall, da z. B. Papier, Flaschenverschlüsse aus Haushaltsaltglas in den nachfolgenden Prozeßstufen stören würden.

**[0099]** Die Flotation kann zeitlich vor Schritt A) oder vor Schritt A0) erfolgen, wenn das aufzubereitende metallhaltige Material zu Beginn des Verfahrens bereits in einem zerkleinerten Zustand vorliegt, so z. B. bei Sedimenten, Stäuben und metallkontaminiertem Erdböden.

**[0100]** Die Flotation kann erfindungsgemäß auch nach Schritt B oder C erfolgen, wenn durch die saure und/oder basische Laugung leicht aufschwimmende Partikel, z. B. Kunststoffe, welche in der Regel hydrophobe Oberflächeneigenschaften haben, freigesetzt werden.

A3) Waschprozess, Entfernung von Ölen, Fetten vom metallhaltigen Material und/oder Abtrennung bzw. Auflösung von wasserlöslichen Salzen: (zeitlich vor oder nach Schritt A (Zerkleinerung) und vor Schritt B) : Waschprozess mit dem Ziel der Entfernung von Ölen und Fetten von der Oberfläche des zerkleinerten, metallhaltigen Materials durch In-Kontakt-Bringen des zerkleinerten, metallhaltigen Materials mit Wasser, welches entionisiert sein kann, Tenside und/oder Ethanol und/oder andere Lösemittel oder Chemikalien, welche die Löslichkeit von Fetten und Ölen erhöhen (z. B. Aceton) enthält bei einer Temperatur zwischen ca. 0° bis 100°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 70°C, s. Beispiel 1.

A4) Chemisch-physikalische Analyse des metallhaltigen Materials bezüglich Metallanteile

Die chemisch-physikalische Analyse des zerkleinerten, metallhaltigen Materials bezüglich der Metallanteile erfolgt jeweils zeitlich nach Schritt A (Zerkleinerung) und vor Schritt B (Laugebehandlung), z. B. mittels bekannter Verfahren wie Atomabsorptionsspektroskopie oder Nass-Spektroskopie und ggf. Rasterelektronenmikroskopie, ggf. energiedisperse Röntgenspektroskopie zur Ermittlung der Art und Konzentrationsanteile der verschiedenen Metalle im metallhaltigen Material, um das weitere Aufbereitungsverfahren anzupassen. Anhand der Art und Menge der im zerkleinerten Material enthaltenen Metalle ist zu entscheiden oder regelungstechnisch zu lösen, wie die nachgelagerte Auflösung und Aufbereitung der Metalle konzipiert wird.

B0) Entfernung organischer Anteile aus der Behandlungslösung nach Schritt B:

Der überwiegende Teil der organischen Bestandteile wird mittels Flotation (A2) abgetrennt. Sofern jedoch noch organische Verbindungen in der Lösung enthalten sind, so können diese z. B. in den Verfahren Umkehrosmose, Nanofiltration, Diffusionsdialyse, Elektrodialyse, Elektrodialyse und Metallgewinnungselektrolyse/Membranelektrolyse stören (z. B. Verblockung der Membranen, Herabsetzung der kathodischen Stromausbeute). Die Entfernung der organischen Verbindungen kann, in der Regel durch getrennte Behandlung der einzelnen Lösungen, zeitlich nach der Zerkleinerung gemäß Schritt A) und vor Laugebehandlung gemäß Schritt B) und vor Säurebehandlung gemäß Schritt C) sowie vor einem etwaigen Waschprozess (B1, C1) und/oder vor Schritt E und F (d. h. vor Diffusionsdialyse, vor Nanofiltration, vor Elektrolyse) erfolgen.

**[0101]** Die Abtrennung und ggf. Oxidation von organischen Inhaltsstoffen, welche während der Laugung des metallhaltigen Materials in Lösung gehen können und in späteren Prozeßstufen stören können, erfolgt z. B. mittels Aktivkohle, Ozon-, Wasserstoffperoxid, Luft-/Sauerstoff-Behandlung/-Vermischung/-Einleitung in die Lösung, Behandlung mittels ultraviolettem Licht, In-Kontakt-Bringen mit einem Material, welches das gleiche oder ein höheres elektrochemisches Potential aufweist als das Oxidationspotential der zu oxidierenden organischen Verbindung. Die oxidative oder Sauerstoffbehandlung kann vorzugsweise auch elektrolytisch, anodisch, z. B. im Anodenraum oder Anodenbereich der Metallgewinnungselektrolyse erfolgen. Alternativ und je nach Art der

organischen Inhaltsstoffe können diese organischen Stoffe reduziert werden. Die Reduktion kann erfolgen z. B. mittels Wasserstoff im Augenblick von dessen Entstehung ("statu nascendi") oder durch In-Kontakt-Bringen mit einem Material, welches ein ausreichend geringes elektrochemisches, ggf. galvanostatisch erzwungenes Potential aufweist, um die betreffende organische Verbindung elektrochemisch zu reduzieren, ablaufen.

B1) Reinigung oder Waschen des metallhaltigen Materials resultierend aus Schritt B zur Entfernung der Lauge von der Oberfläche des metallhaltigen Materials

**[0102]** Die Oberfläche des laugebehandelten, metallhaltigen Materials, z. B. Glas aus Schritt B kann vor weiterer Behandlung durch Schritt C durch mindestens einen der folgenden Schritte behandelt werden, um Lauereste von deren Oberfläche zu entfernen:

- Spülen mit Wasser, welches wärmer als Raumtemperatur sein kann und/oder Reinigungstenside enthalten kann und/oder
- Spülen mittels entionisiertem Wasser, welches wärmer als Raumtemperatur sein kann und/oder Reinigungstenside enthalten kann, behandelt werden und/oder
- Freiblasen mit Luft, welche unter einem Druck stehen kann, der größer ist als der atmosphärische Druck, insbesondere Druckluft und/oder
- Absaugen mittels Vakuum.

**[0103]** Dieser Schritt kann beispielhaft in dem Behälter (gemäß **Fig. 1**) wie unter Schritt B beschrieben durchgeführt werden, indem diesen Behälter entionisiertes Wasser zugeführt wird, ideal bei konvektiver Strömung, z. B. durch Vibration oder Schwingungen. Das so mit Lauge angereicherte Wasser wird aus dem Behälter z. B. über einen Siebboden abgelassen oder über ein Filter geleitet und mittels Schritt F weiter aufbereitet.

**[0104]** Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die Schritte B1-Entfernung der Lauge von der Oberfläche des metallhaltigen Materials- und/oder C1-Entfernung der Säure von der Oberfläche des metallhaltigen Materials- auch weggelassen werden. Dies ist möglicherweise dann ökonomisch sinnvoll, wenn nach Schritt B und/oder C nur geringe Mengen an Säure bzw. Lauge an der Oberfläche des metallhaltigen Materials haften, z. B. infolge Abperlen der Säure bzw. Lauge, weil die Oberfläche zuvor hydrophobiert wurde (Lotuseffekt).

C0) Entfernung organischer Anteile aus den Behandlungslösungen aus Schritt C – erfolgt analog Schritt B0.

C1) Reinigung oder Waschen des festen Materials resultierend aus Schritt C

Die Oberfläche des säurebehandelten, metallhaltigen Materials, z. B. Glas nach Schritt B kann vor weiterer Behandlung durch Schritt C durch mindestens einen der folgenden Schritte behandelt werden, um Säurereste von deren Oberfläche zu entfernen:

- Spülen mit Wasser, welches wärmer als Raumtemperatur sein kann und/oder Reinigungstenside enthalten kann und/oder
- Spülen mittels entionisiertem Wasser, welches wärmer als Raumtemperatur sein kann und/oder Reinigungstenside enthalten kann, behandelt werden und/oder
- Freiblasen mit Luft, welche unter einem Druck stehen kann, der größer ist als der atmosphärische Druck, insbesondere Druckluft und/oder
- Absaugen mittels Vakuum.

**[0105]** Dieser Schritt kann beispielhaft in dem Behälter (gemäß **Fig. 1**) wie unter Schritt B beschrieben durchgeführt werden, indem diesen Behälter entionisiertes Wasser zugeführt wird, ideal bei konvektiver Strömung, z. B. durch Vibration oder Schwingungen. Das so mit Lauge angereicherte Wasser wird aus dem Behälter (**4**) z. B. über einen Siebboden (**5**) abgelassen oder über ein Filter geleitet und mittels Schritt G4 (d. h. mittels Elektrodialyse oder Elektrodialyse oder bevorzugt Umkehrosmose oder noch mehr bevorzugt Nanofiltration) weiter aufbereitet.

**[0106]** Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die Schritte B1-Entfernung der Lauge von der Oberfläche des metallhaltigen Materials- und/oder C1-Entfernung der Säure von der Oberfläche des metallhaltigen Materials- auch weggelassen werden. Dies ist möglicherweise dann ökonomisch sinnvoll, wenn nach Schritt B und/oder C nur geringe Mengen an Säure bzw. Lauge an der Oberfläche des metallhaltigen Materials haften, z. B. infolge Abperlen der Säure bzw. Lauge, weil die Oberfläche zuvor hydrophobiert wurde (Lotuseffekt).

C2) Metallabtrennung aus dem festen, unlöslichen Rückstand aus Schritt C:

- Metallauflösung mit neutralen chemischen Mitteln oder
- mittels elektrochemische Auflösung in neutraler, saurer oder basischer Lösung

**[0107]** Gold und Silber können auch mittels Alkalicyanid-Lösung aufgelöst werden. Bevorzugt wird Natrium- oder Kaliumcyanid-Lösung, 0,1 Gew.% bis 0,25 Gew.% unter Belüftung angewandt (BRIAN J. ALLOWAY: Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, S. 340 ff).

**[0108]** Alternativ können die Schritte B) – Laugebehandlung und C) – Säurebehandlung auch in einem Schritt in neutraler Lösung, welche ein Salz enthalten kann, erfolgen. Das Lösen der metallischen Anteile erfolgt dabei durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einem weiteren Material, welches gegenüber dem Standardelektrodenpotential des zu lösenden Metalls (innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe) ein positives, elektrochemisches Potential aufweist. Vorgenanntes positiver geladenes Material kann z. B. die Wand eines Behälters sein, in dem der Löseprozess erfolgt, oder eine oder mehrere in diesen Behälter hineinragende Elektroden, welche z. B. aus abriebfesten Platin-Iridium-beschichteten Titan bestehen können, wobei das positivere Potential durch In-Kontakt-Bringen des aufzulösenden Metalls mit positiven Pol (Anode) einer Gleichspannungsquelle erzwungen werden kann. Die dazu ggfs. erforderliche negativ geladene Elektrode kann ein in diesem Behälter befindliches, evtl. an dessen Oberfläche mit einem flüssigkeitsdurchlässigen, elektrisch nicht oder wenig leitfähigem Material (z. B. als Stab oder Blech) sein, z. B. ein mit einem dichtgewebten Polypropylenfilter versehenes 1.4571 – Edelstahlmaterial. Beispielhaft kann die anodische Auflösung von Zinkpartikeln in einer schwefelsauren Lösung (z. B. 200 g Schwefelsäure/l) beschrieben werden. Die Zinkpartikel fungieren dann als Partikelelektrode, die mit anodischem Strom durch die in den Behälter hineinragende Anode gespeist werden. Derartige Partikelelektroden sind z. B. VOLKMAR M. SCHMIDT, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 257 ff beschreiben. Ähnlich wie bei einer Raffinationselektrolyse lösen sich die Zinkpartikel ganz oder teilweise (in Schwefelsäure zu Zinksulfat) auf.

**[0109]** Das Lösen der metallischen Anteile kann alternativ oder ergänzend auch und/oder durch In-Kontakt-Bringen der Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einem weiteren Material, welches gegenüber dem Standardelektrodenpotential des zu lösenden Metalls (innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe) ein positives, elektrochemisches Potential aufweist, erfolgen. Vorgenanntes positiver geladenes Material kann z. B. die Wand eines Behälters sein, in dem der Löseprozess erfolgt, oder eine oder mehrere in diesen Behälter hineinragende Elektroden, wobei das positivere Potential auch durch eine Gleichspannungsquelle erzwungen werden kann. Die dazu ggfs. erforderliche negativ geladene Elektrode kann ein in diesem Behälter befindliches, evtl. an dessen Oberfläche mit einem flüssigkeitsdurchlässigen, elektrisch nicht oder wenig leitfähigem Material sein, z. B. ein mit einem dichtgewebten Polypropylenfilter versehenes 1.4571 – Edelstahlmaterial.

**[0110]** Dies kann in einem Behälter erfolgen, in welchen das zerkleinerte metallhaltige Material, wie Glas z. B. mittels Förderband zugeführt wird. Zur Durchmischung kann erfindungsgemäß z. B. von unten in den Behälter über einen Siebboden Luft zugeführt werden. Alternativ kann der Behälter erfindungsgemäß Vibrationen und/oder Schwingungen ausgesetzt werden, damit eine konvektive Strömung zwischen den Glaspartikeln erzeugt wird. Der Behälter kann z. B. gummierten Edelstahl der Güte 1.4571, auch V4A-Stahl genannt, bestehen. Bevorzugte Lösungen zur Ablösung der metallischen Verunreinigungen sind wässrige, verdünnte Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, ggf. auch Salpetersäure. Alle anderen Säuren sind denkbar, aber vermutlich zu teuer, ungeeignet in der Handhabung und/oder zu wenig wirksam.

**[0111]** Bevorzugt wird Schwefelsäure angewandt, da das Sulfat in der nachfolgenden Elektrolyse beständig gegen anodische Oxidation ist bzw. ein ausreichend hohes elektrochemisches Oxidationspotential aufweist. Denkbare Konzentrationsbereich der Säure zur Behandlung des gemahlten Glases: 1 bis 80 Masse-%. In der Praxis ist in der Regel eine Säure-Konzentration zwischen 15 bis 30 Masse%, bevorzugt 15 bis 25 Masse% sinnvoll. Die Säurekonzentration sollte schon aus sicherheitstechnischen Gründen so gering wie nur möglich gewählt werden. Bei Salpetersäure ist bei höheren Konzentrationen die Bildung toxischer nitroser Gase zu berücksichtigen. Bei Kontakt mit organischen Ionenaustauschern kann Salpetersäure, insbesondere bei hoher Säurekonzentration, zu Explosionen führen. Es sollten daher bevorzugt andere Säuren als Salpetersäuren zur Anwendung kommen.

**[0112]** Bevorzugt wird das Verfahren, worin das metallhaltige Material mindestens ein Metall enthält, so geführt, dass in Schritt B) und/oder C) oder in neutraler Lösung die Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einem weiteren Material in Kontakt gebracht wird, welches ein gegenüber dem Standardelektrodenpotential des zu lösenden Metalls positiveres elektrochemisches Potential aufweist, wobei verschiedene Metallarten in mehreren, jeweils getrennten Schritten nacheinander mit wässriger neutraler Lösung, Lauge und/oder Säure gelöst werden, wobei das elektrochemische Potential von Schritt zu Schritt ansteigen kann und wobei die Zusammensetzung der Lösung und/oder das elektrochemische Potential so gewählt wird, dass nur ein einziges

metallisches, chemisches Element oder nur so wenig wie möglich metallische, chemische Elemente selektiv gelöst werden.

D0) Aufkonzentrierung der metallhydroxidhaltigen Lösung und/oder der laugehaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse.

**[0113]** Nanofiltration, Umkehrosmose und Elektrodialyse wurden oben bereits unter Schritt D und E beschrieben und dienen in Schritt D0 einerseits der Aufkonzentrierung und Anreicherung der Metallionen in der laugehaltigen Lösung. Außerdem kann die laugehaltige, von Metallen abgereicherte Lösung mittels Nanofiltration, Umkehrosmose oder Elektrodialyse aufkonzentriert werden

D1) Anreicherung der gelösten Metalle aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Selektivionenaustausch, s. **Fig. 2**.

**[0114]** Der Selektivkationenaustausch (zur Metallabtrennung und Anreicherung der Metall-Ionen im Regenerat des Ionenaustauschers, s. **Fig. 2**):

Der Selektivionenaustausch kann erfindungsgemäß der Anreicherung von Metallionen in der metallhydroxidhaltigen Lösung resultierend aus Schritt B oder aus der Diffusionsdialyse in Schritt D dienen.

**[0115]** Erfindungsgemäß können die gelösten Metallionen, z. B. Eisen aus der Lösung durch das (z. B. in einem Behälter in Form einer Schüttung befindlichen, partikelförmigen) Ionenaustauscherharz aufgenommen und stattdessen z. B. Natrium-Ionen oder Wasserstoff-Ionen an die Lösung abgegeben werden.

**[0116]** Selektivionenaustausch zur Abtrennung (auch zur fraktionierten Abtrennung) von Metallen aus wässrigen Lösungen ist bekannt. Ionenaustauscher bestehen in der Regel aus hochvernetztem Polystyrol oder Polyacrylat und liegen in Form von kleinen kugelförmigen Partikeln mit einem Durchmesser ca. 0,3 bis 1,3 mm vor. An der Oberfläche solcher Ionenaustauscher befinden sich im Falle von Kationenaustauschern negativ geladene funktionelle Gruppen – in der Regel Sulfon- ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), Phosphon-, oder Carboxylatgruppen, die ein positiv geladenes Kation anziehen und festhalten. Zur Schwermetallabtrennung aus Lösungen werden in der Literatur insbesondere Chelatharze genannt, z. B. mit Aminomethylgruppen und/oder Aminomethylstickstoffheterocyclengruppen, s. z. B. DE 10 2007 034 732. Im Falle von Anionenaustauschern sind die funktionellen Gruppen quartäre Amine (z. B.  $-\text{NR}_3\text{OH}$ ) oder tertiäre Amine ( $-\text{NR}_2$ ), wobei R jeweils ein für die gewünschte Anionenaustauschreaktion geeigneter organischer Rest ist. Diese Verankerung ist reversibel, so dass unter bestimmten Bedingungen ein Austausch mit den in der Prozesslösung vorliegenden Metallionen möglich ist. (HARTINGER, Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Hanser Verlag 1991/Nachdruck 2007, S. 323ff, DE 100 50 680, DE 699 18 995, EP 2 025 387, EP 2305381 A2).

**[0117]** Im Stand der Technik sind auch feste, flächenförmige Materialien bekannt, so dass bezüglich des Ionenaustausches grundsätzlich auch eine andere Verfahrensführung denkbar ist, z. B. Einbau des flächenförmigen Ionenaustauschers in einen Stack (wie bei der Elektrodialyse) und Durchleitung der Behandlungslösung durch die dadurch im Stack entstehenden Kammern. Die Behandlungslösung durchströmt dabei das aus Partikeln bestehende Ionenaustauscher-Bett von oben nach unten oder umgekehrt.

**[0118]** Ggf. liegt noch Silikat in der Lösung vor, welches jedoch wegen seiner negativen Ladung durch den Kationenaustauscher nicht aufgenommen werden dürfte.

**[0119]** Die Auswahl des Kationenaustauschers richtet sich nach der Art des/der abzutrennenden Metalle/s und weiteren chemisch-physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Behandlungslösung.

**[0120]** So könnte man die Blei-Anteile aus einer Behandlungslösung eines Imino-Di-Essigsäure-Ionenaustauscher-Chelatharz abtrennen, welches in Form kleiner Partikel einer Größe zwischen 0,1 bis 10 mm, bevorzugt 0,3 bis 1,3 mm, vorliegt.

**[0121]** Bei Verwendung von Salpetersäure zur Behandlung von gemahlenem Glas (als metallhaltiges Material) wäre zu beachten, dass das Blei durch die Salpetersäure aufgenommen werden kann. Ferner ist die Entstehung organischer Nitroverbindungen infolge des Kontaktes zwischen Salpetersäure und Ionenaustauscherharz nicht auszuschließen, was die Verwendung von höherkonzentrierter Salpetersäure vermutlich ausschließt.

**[0122]** Eine Möglichkeit zur technischen Realisierung einer Anlage zum Selektivionenaustausch ist in **Fig. 2** dargestellt. Das Ionenaustauscherharz befindet sich in einem Behälter (4) mit Siebboden (5) und Trichterboden (6). Die metallhaltige Behandlungslösung durchläuft während des Beladevorganges das sogenannte Ionenaustauscherbett (I), wobei die Metallionen vom Ionenaustauscherharz aufgenommen werden und gleich-

zeitig je nach Art des Ionenaustauschers z. B. Wasserstoff- oder Natriumionen an die durchlaufende Lösung abgegeben werden.

**[0123]** Die Regeneration des mit Metallionen beladenen Ionenaustauscherharzes erfolgt durch dessen Kontakt mit Säure, z. B. Schwefelsäure (ca. 10 Gew.%), Salzsäure (ab ca. 6...8 Gew.%), welche in der Regel im Gegenstrom, d. h. von unten über den Trichter- (6) und Siebboden (5) in den Behälter bzw. über das Ionenaustauscherbett (I) geführt wird. Die Regeneration eines Bleibeladenen Kationenaustauscherharzes kann mittels Essigsäure (ab ca. 6..15 Gew.%). Während der Regeneration wird das Kationenaustauscherharz von der Metall-Form und die H<sup>+</sup>-Form überführt.

**[0124]** Das saure Regenerat des Kationenaustauschers kann erfindungsgemäß, ggf. nach Abtrennung von freier Säure mittels Diffusionsdialyse, mittels Metallgewinnungselektrolyse, mittels Elektrodialyse mit bipolaren Membranen oder mittels Fällung (z. B. mit hochkonzentrierter Natriumhydroxid- oder Calciumhydroxidlösung) – wie nachfolgend jeweils beschrieben- von Metallen befreit werden.

**[0125]** Zeitlich nach der Regeneration des Kationenaustauschers kann dieser wieder mit metallionenhaltiger Lösung beladen werden und nach Beladung dann wieder regeneriert werden. Beladung und Regeneration können so zyklusartig jeweils abwechselnd wiederholt werden.

E0) Aufkonzentrierung der metallsalzhaltigen Lösung und/oder der säurehaltigen Lösung aus Schritt E) mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse.

Nanofiltration, Umkehrosmose und Elektrodialyse wurden oben bereits unter Schritt D und E beschrieben.

E1) Anreicherung der gelösten Metalle aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt E) mittels Selektivionenaustausch.

Der Selektivionenaustausch wurde oben bereits unter Schritt D1 beschrieben.

**[0126]** Der Selektivkationenaustausch (zur Metallabtrennung und Anreicherung der Metall-Ionen im Regenerat des Ionenaustauschers, s. Fig. 2):

Der Selektivionenaustausch kann erfindungsgemäß der Anreicherung von Metallionen in der metallsalzhaltigen Lösung resultierend aus Schritt C oder aus der Diffusionsdialyse in Schritt E dienen.

F0) Reinigen und/oder Waschen von in Schritt F) abgetrenntem Metall und optional Trocknen und/oder Einschmelzen des gereinigten/gewaschenen Metalls, soweit dieses in Schritt F) einer Elektrolyse unterworfen wurde.

Reinigung und Waschen können analog Schritt C1 erfolgen.

F1) Behandeln des Fällungsrückstandes aus Schritt F) mittels Filtration, ggf. Waschen, ggf. Trocknen, Verhüttung und/oder thermischer Behandlung, soweit dieses in Schritt F) einer Fällung unterworfen wurde, G0) Behandlung der Metalle aus der Elektrolyse jeweils aus Schritt F und G durch Reinigung und Waschen, ggf. Trocknen und Einschmelzen.

Reinigung und Waschen können analog Schritt C1 erfolgen.

G1) Behandlung des Rückstandes aus der Fällung aus Schritt F und G mittels Filtration, ggf. Waschen, ggf. Trocknen, Verhüttung, thermischer Behandlung.

G2) Weiterbehandlung des Lauge- und Säure-unlöslichen festen, ggfs. edelmetallhaltigen Rückstandes aus Schritt C) z. B. mittels Raffinationselektrolyse (zur Raffinationselektrolyse s. Beispiel 4 unten).

G3) Die Weiterbehandlung des Lauge- und Säure-unlöslichen festen, ggfs. nichtmetallische Materialien enthaltenden Rückstandes resultierend aus Schritt B oder C oder aus Schritt C1 erfolgt erfindungsgemäß wie folgt:

– Chemische Analyse wie unter Schritt A4 beschreiben, um den Metallgehalt im Material festzustellen: Sofern die Analyse ergibt, dass die Metalle in den vorhergehenden Stufen nicht ausreichend abgetrennt wurden, so muss das metallhaltige Material wieder in die Schritte B und C zurückgeführt werden. Falls die Metalle – gemäß chemischer Analyse – in den vorhergehenden Schritten ausreichend abgetrennt wurden, kann die weitere Behandlung wie folgt stattfinden:

– Sofern die Nichtmetalle ausschließlich oder weitestgehend aus Glas bestehen: Einschmelzen des so gereinigten Glases, ggf. im Vakuum, und weitere Verwendung desselben z. B. als optische Gläser.

– Sofern die Nichtmetalle ausschließlich oder weitestgehend aus Kunststoff bestehen: Einschmelzen bzw. Verwendung in einem Recyclingprozess für Kunststoffe.

– Sofern die Nichtmetalle ausschließlich oder weitestgehend aus keramischen Materialien bestehen: Je nach Zusammensetzung der keramischen Materialien als Zuschlagstoffe in der keramischen Produktion oder zur Herstellung von keramischen Produkten, z. B. Steinprodukte für die Bauindustrie.

G4) Behandlung der verdünnten Waschflüssigkeiten aus den Prozessen A3, B1, C1:

– aus A3: Abtrennung der Öle und Fette z. B. mittels Mikro- oder Ultrafiltration oder Aktiv-Kohlefilter.

– aus B1: Abtrennung der gelösten Metallkationen mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse oder bevorzugt mittels Selektivkationenaustausch, noch mehr bevorzugt mittels Nanofiltration:

Die einzelnen laugehaltigen Behandlungslösungen bzw. Spülwässer, welche einer verdünnten, wässrigen laugehaltigen Behandlungslösung entsprechen, werden aufkonzentriert und/oder entionisiert, z. B. mittels Nanofiltration, Umkehrosmose, thermische Verdampfung, Ionenaustausch, Elektrodialyse, Elektrodialyse. Vorgenannte Verfahren wurden bereits oben unter Schritt E beschrieben. Das dabei anfallende Konzentrat wird in Schritt D (Auftrennung in Lauge und Metallhydroxid-Lösung) und hier bei dem jeder Metallart zugehörigen Stoffstrom weiter aufbereitet. Das anfallende, entionisierte Filtrat oder Permeat wird in Schritt B1-Entfernung der laugehaltigen Behandlungslösung von der Oberfläche des metallhaltigen Materials wiederverwendet.

– aus C1: Abtrennung der gelösten Metallkationen mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse, thermische Verdampfung oder bevorzugt mittels Selektivkationenaustausch, noch mehr bevorzugt mittels Nanofiltration:

Die einzelnen säurehaltigen Behandlungslösungen bzw. Spülwässer, welche einer verdünnten, wässrigen säurehaltigen Behandlungslösung entsprechen, werden aufkonzentriert und/oder entionisiert, z. B. mittels Nanofiltration, Umkehrosmose, Verdampfung, Ionenaustausch, Elektrodialyse, Elektrodialyse. Vorgenannte Verfahren wurden bereits oben unter Schritt E beschrieben. Das dabei anfallende Konzentrat wird Schritt E (Auftrennung in Säure und Metallsalzlösung) und hier bei dem jeder Metallart zugehörigen Stoffstrom weiter aufbereitet. Das anfallende, entionisierte Filtrat oder Permeat wird in Schritt C1 – Entfernung der säurehaltigen Behandlungslösung von der Oberfläche des metallhaltigen Materials – wiederverwendet.

F0) Reinigung des mittels Elektrolyse gewonnenen reinen Metalls, z. B. durch Freiblasen mit Luft, Waschen bevorzugt mittels entionisiertem Wasser, ggf. Trocknen, z. B. mittels Ethanol oder Lagerung bei erhöhter Temperatur und Einschmelzen.

**[0127]** Weitere, ergänzende, optional mögliche erfindungsgemäße Verfahrensschritte: Erfindungsgemäß lässt sich – je nach Art und Konzentration der Verunreinigungen und je nach den Anforderungen, z. B. an das gereinigte Glas, dieses Verfahren durch weitere vor-, zwischen- und/oder nachgelagerte Verfahrensschritte, die im Stand der Technik bereits bekannt sind, ergänzen bzw. mit diesen kombinieren. Derartige im Stand der Technik bereits bekannte Verfahren sind z. B.:

– Zugabe von Reduktionsmittel wie Zinkstaub und/oder Reduktion an der negativ geladenen Kathodenseite einer elektrochemischen Zelle – wie Elektrolyse oder Elektro-dialyse, um die Oxidationsstufe eines oder mehrerer Metall gezielt zu verringern.

– Kristallisation, ggf. bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur, zur Abtrennung unerwünschter Salze oder von Siliziumdioxid.

**[0128]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden den Verfahrensstufen: Selektivionenaustausch, Nanofiltration, Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse, Elektrolyse, Extraktion, Diffusionsdialyse und Elektrolyse bzw. Membranelektrolyse jeweils noch eine Filtration mit einer Trenngrenze zwischen 0,05 µm und 500 µm, bevorzugt 0,1 µm und 100 µm, besonders bevorzugt eine Mikrofiltration mit einer Trenngrenze von 0,1 µm und 10 µm, vorgeschaltet, um z. B. feine Glas- oder Kunststoffpartikel abzutrennen, welche in den feinen Kanälen der in den Membranmodulen bzw. in der Anlagentechnik zu o. g. Verfahren u. a. verstopfend wirken können.

**[0129]** Bei der bekannten Mikrofiltration wird die Membran von der Lösung tangential angeströmt, wobei nur ein Teilstrom die Membran durchströmt. Der Filtrationsdruck beträgt ca. 0,1...0,3 MPa. Mikrofiltrationsmembranen können z. B. aus Polypropylen oder Zirkoniumoxid bestehen. Die Mikrofiltration ist z. B. in KURT MARQUARDT: Rein- und Reinstwasseraufbereitung, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 308 ff beschrieben.

#### Oxidative Behandlung:

**[0130]** Die oxidative Behandlung kann der Erhöhung der Oxidationsstufe von gelösten Metallen oder anderen nichtmetallischen Anteilen dienen, um diese Anteile abzutrennen oder weil die oxidierten Verbindungen in der/n nachfolgenden Prozessstufe/n prozesstechnisch vorteilhafter sind als die nicht-oxidierte Form.

#### Reduktive Behandlung:

**[0131]** Die Reduktion kann zur Verringerung der Oxidationsstufe von gelösten Metallen oder anderen nichtmetallischen Anteilen, welche während der Laugung des metallhaltigen Materials in Lösung gehen können und in späteren Prozess-Stufen stören können, angewandt werden. Die reduktive Behandlung dient der Senkung der Oxidationsstufe von gelösten Metallen oder anderen nichtmetallischen Anteilen, um diese Anteile

abzutrennen oder weil die reduzierten Verbindungen in der/n nachfolgenden Prozessstufe/n prozesstechnisch vorteilhafter sind als die nichtreduzierte Form.

**[0132]** Erfindungsgemäß kann aus dem metallhaltigen Material zumindest ein von metallischen Bestandteilen ganz oder teilweise gereinigter Werkstoff ausgewählt aus Glas, Kunststoff oder Keramik sowie mindestens ein Metall und/oder mindestens eine Metall-Legierung und/oder mindestens ein Metallgemisch und/oder eine chemische Verbindung einer oder mehrerer Metalle zurückgewonnen werden. Ein so gereinigtes Glas kann z. B. für optische Bauelemente wiederverwendet werden. Derart gewonnener Kunststoff kann als solcher für die Herstellung von Kunststoffprodukten wiederverwendet werden oder z. B. zur Energiegewinnung verbrannt werden.

**[0133]** Aus den vorstehend beschriebenen Verfahrenskombinationen resultiert eine neue und erfindungsgemäße Kombination aus für sich allein bekannten technischen Anlagen zur Durchführung solcher Verfahren.

#### Beispiel 1

**[0134]** Reinigung der Lösungen resultierend aus Schritt A3, B1 oder C1 (**Fig. 1**): Dazu wird das metallhaltige Material, z. B. Glas (a) in einen Behälter (4) bestehend aus Polypropylen oder Polyethylen mit Siebboden (5) überführt. Der Siebboden (5) hat eine Trenngrenze unterhalb der Partikelgröße des metallhaltigen Materials. Die oben beschriebene Reinigungsflüssigkeit wird möglichst gleichmäßig von oben über das metallhaltige Material versprüht, durchdringt das durch das metallhaltige Material gebildete Festbett und verlässt den Behälter (4) durch einen an der Unterkante des Siebbodens (5) angebrachten Ablauf (wie 3 in **Fig. 2**). Diese Reinigungsflüssigkeit wird anschließend zunächst zur Fett- und Öl-Abtrennung einer Ultra- oder Mikrofiltration bei einer beispielhaften Trenngrenze von 0,5...5 µm unterzogen. Danach werden die Salze mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse oder Ionenaustausch abgetrennt. Das von Metallsalzen gereinigte Filtrat kann in den Prozessen A3, B1, C1 wiederverwendet werden. Die Konzentrate resultierend aus B1 und C1 werden jeweils mit den Behandlungslösungen aus B und C zusammengeführt und aufbereitet.

#### Beispiel 2

**[0135]** Ein bleihaltiges, aufzubereitendes Glasmaterial (a) mit vorwiegend oxidischen Metallanteilen von z. B. 200..300 ppm Blei bei Grünglas (DE 103 20 733 A1, Absatz 0003) wird durch einen Mahlprozess (A), s. **Fig. 3**, bis zu einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 1 µm in einem mit abriebfesten Material, z. B. Siliziumcarbid, beschichteten Behälter mit ebenso abriebfesten keramischen Kugeln, z. B. bestehend z. B. aus Zirkonoxid oder Sinterkorund gemahlen. Das so zerkleinerte Glasmaterial (a') wird in einem säure- und abriebfest ausgekleideten Behälter gemäß **Fig. 1** zunächst Essigsäure (20 Gew.%) versetzt, ggfs. auf ca. 70°C erwärmt und über einem Zeitraum von z. B. 4 Stunden unter Luftzutritt so geschüttelt, dass eine maximale Konvektion erzielt wird. Danach wird das so gewonnene Gemisch mittels Absetzen und Filtration in Feststoff und Flüssigkeit getrennt. Der Feststoff wird – erforderlichenfalls mehrfach – mit der minimal möglichen Menge entionisiertem Wasser säurefrei gewaschen, bis zu einer beliebigen vorab definierten Restfeuchte getrocknet und eingeschmolzen. Der Bleigehalt in dem so behandelten, erfindungsgemäßen Glas wird durch dieses Verfahren deutlich reduziert und kann < 10 ppm betragen.

**[0136]** Die so gewonnene, essigsäure Behandlungsflüssigkeit wird alternativ mittels Diffusionsdialyse behandelt und so > 90% der freien Säure abgetrennt, s. **Fig. 3**. Dabei werden die gelösten Bleianteile durch die Membran zurückgehalten, währenddessen die freie Säure die anionenselektive Membran durchdringt. Die freie Säure wird mittels Nanofiltration, z. B. gemäß EP 1102818, s. (G, **Fig. 3**) aufkonzentriert. Die so zurückgewonnene Säure weist einen Essigsäuregehalt von < 20 Gew.% auf und kann mittels Dichtemessung auf ihren Säuregehalt überprüft bzw. Essigsäure so nachdosiert werden, bis ca. 20 Gew.% Essigsäure erreicht werden. Die verbleibende bleihaltige, säureabgereicherte Lösung kann zwecks Bleiabtrennung wie folgt behandelt werden:

- Abtrennung und Aufkonzentrierung des Bleis mittels Nanofiltration (D1, **Fig. 3**) oder Selektivkationenaustausch (F, **Fig. 3**). Das bleihaltige Konzentrat aus der Nanofiltration bzw. Regenerat aus dem Ionenaustauscher werden für die nachfolgende Fällung verwendet. Das bleifreie Permeat aus der Nanofiltration und die mittels Selektivkationenaustausch von Blei befreite Lösung können nach ggfs. erforderlicher dichtegesteuerter Nachdosierung von Essigsäure wieder für die essigsäure Behandlung des bleiverunreinigten Glases verwendet werden.



– Fällung des Bleis aus dem Konzentrat der vorgenannten Nanofiltration mittels konzentrierter Natriumhydroxidlösung, z. B. bei Raumtemperatur, Filtration und Trocknung des Feststoffes bei z. B. 80°C über mehrere Stunden und dessen Verhüttung/thermische Behandlung in einer Bleihütte zwecks Bleirückgewinnung. Das Filtrat wird nach evtl. erforderlicher dichtegesteuerter Nachdosierung von Natriumhydroxid für die Fällung wiederverwendet.

**[0137]** Im verunreinigten Glas zu Beginn der Behandlung ggf. enthaltene weitere Metalle, insbesondere Eisen, werden durch die Behandlung mit Essigsäure ebenso aufgelöst und gelangen durch den Fällungsprozess in den Bleischlamm.

#### Beispiel 3

**[0138]** Ein indiumhaltiges Polypropylenmaterial, dessen Indium-Gehalt zuvor anhand einer Probe analytisch durch Mahlen, Auflösen in Schwefelsäure der Konzentration 20 Gew.% und mittels Atomadsorptionsspektroskopie ermittelt wurde, weist einen Indium-Gehalt von 500 ppm auf und wird -nach ggfs. erforderlicher Versprödung des Kunststoffes z. B. mittels Kälte- oder Wärmebehandlung- bis zu einer Korngröße von 0,1 bis 0,5 mm zerkleinert. Diese Zerkleinerung kann mittels Brechen, Mahlen und/oder Schneiden erfolgen. Anschließend wird das so zerkleinerte Material bei ca. 30 bis 60°C mittels analysenreiner Schwefelsäure (20 Gew.-%) so lange bei maximal möglicher Konvektion in einem säure- und abriebfest ausgekleideten Behälter gemäß **Fig. 1** behandelt, bis mindestens 90% des darin enthaltenen Indiums als Indiumsulfat in Lösung gegangen sind. Die so gewonnene Lösung wird bei einer Trenngrenze von 10 µm mittels eines Polypropylenfilters filtriert. Das Filtrat wird mittels analysenreiner Aktivkohle von etwaigen organischen Verbindungen in der schwefelsauren Indiumsulfatlösung befreit. Die filtrierte, aktivkohlebehandelte Lösung wird mittels Diffusionsdialyse behandelt, um einen Teil der freien Schwefelsäure abzutrennen. Bei der Diffusionsdialyse fällt einerseits ein Stoffstrom bestehend aus einer metallfreien oder metallarmen Lösung mit ca. 100 bis 150 g Schwefelsäure/l und ca. 1–2 g Indium/l an sowie ein weiterer Stoffstrom, der 10 bis 15 g Indium/l (gelöst als Indiumsulfat) und 20 bis 30 g freie Schwefelsäure enthält, an. Diese Indiumsulfat- und schwefelsäurehaltige Lösung kann zusätzlich mittels Nanofiltration behandelt werden, um einen Indiumgehalt im Konzentrat auf ca. 50 g Indium (gelöst als Indiumsulfat)/l zu erzielen. Die resultierende, analysenreine, schwefelsaure Indiumsulfatlösung wird einer Elektrolyse bei einer Gleichstromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> bei 20...60°C, vorzugsweise bei 40°C, unterworfen. Als Anodenmaterial wird Platinblech, platinbeschichtetes Titan oder Silber mit 1 Gew.% Bleigehalt verwendet. Als Kathode kommt hochpolierte Aluminiumfolie oder Indium-Blech zum Einsatz, welche zeitlich vor Elektrolysebeginn im getrockneten Zustand gewogen wird. Anode und Kathode werden in der Elektrolysezelle parallel, gegenüberliegend, angeordnet. Nach 2 Stunden wird die Kathode aus der Elektrolysezelle entnommen, mit destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol kurz gespült und an Luft getrocknet. Zur Kontrolle und für Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen kann das Kathodenmaterial nach der Elektrolyse gewogen werden, die Differenz dieser Wägung entspricht der mittels Elektrolyse gewonnenem Indiummetall. Das Indium wird von der Aluminiumfolie entnommen. Sofern eine Indiumkathode vorgelegt wurde, wird die durch Elektrolyse verdickte Kathode glatt und so dünn wie technische und wirtschaftlich vertretbar gewalzt und mittels Schneiden wieder auf das erforderliche Kathodenmaß zugeschnitten. Das beim Zuschneiden der neuen Kathode anfallende, übrigbleibende Indium kann wirtschaftlich verwertet werden. Das mittels dieser Elektrolyse gewonnene Indiummetall liegt in hochreiner Form mit > 99 Gew.% Indium vor. Das Kunststoffmaterial kann – je nach Weiterverwendung und fallbezogen – z. B. mit Wasser gewaschen, thermisch eingeschmolzen und wiederverwendet werden. Auch eine Verbrennung des Kunststoffes z. B. zur Energiegewinnung ist denkbar.

**[0139]** Sofern in dem Indium-haltigen Material zu Beginn des Verfahrens Edelmetalle wie Gold und Platin enthalten sind, so werden diese Edelmetalle durch die verdünnte Schwefelsäure-Lösung nicht gelöst. Vor oder spätestens nach dem Säurebehandlungsschritt muss das feste, zerkleinerte, edelmetallhaltige Material einer Flotation unterzogen werden, um Edelmetall und Polypropylen zu trennen.

#### Beispiel 4

**[0140]** Leiterplatten, Elektronikschrott und/oder Kupfer-Kabel werden zunächst mittels Schreddern zerkleinert, ggfs. während des Zerkleinern bis auf –40 bis –15°C, bevorzugt bis –20 bis –16°C gekühlt, damit weiche Kunststoffmaterialien infolge Versprödung an den mechanischen Bauteilen nicht schmieren.

**[0141]** Das so geschredderte Material wird danach mittels Flotation in Wasser, welches bevorzugt Tenside enthalten kann, weitestgehend in Metalle und nichtmetallische, überwiegend Kunststoffe getrennt. Die nichtmetallischen, überwiegend Kunststoffe enthaltenden Anteile können einer Sondermüllverbrennung zugeführt werden.

**[0142]** Die Metallischen Anteile enthalten überwiegend Kupfer, daneben zumeist: Aluminium, Zink, Blei, Eisen. Diese zerkleinerten Metalle werden einem Behälter mit Sieb- und Trichterboden wie in **Fig. 1** zugeführt und hier zunächst durch Waschen mit entionisiertem Wasser mittels Besprühen im Bereich der Oberkante des Behälters. Dadurch werden Tenside und andere lösliche Bestandteile abgetrennt. Nach dem Waschen und Abfließen des Restwassers wird Druckluft von oben in den Behälter gleichmäßig – ähnlich wie zuvor – das entionisierte Wasser beaufschlagt, so dass Wasserreste von der Oberfläche der Metalle entfernt werden. Das tensidhaltige Wasser wird über eine Nanofiltrations- oder Umkehrosmoseanlage in ein tensidhaltiges Konzentrat und in entionisiertes Wasser aufgetrennt. Das entionisierte Wasser wird in den Waschprozess zurückgeführt. Das tensidhaltige Konzentrat wird in der Flotation wiederverwendet.

**[0143]** Der Behälter gemäß **Fig. 1** kann an seiner Unterkante/Auslauf Trichterboden schwenkbar gelagert sein, dass dieser danach um einen Winkel von 20 bis 90° geschwenkt wird. Anschließend wird das zerkleinerte Metall manuell oder mechanisch z. B. über einen Förderschnecke und ein Förderband einen Einschmelzprozess zugeführt.

**[0144]** Zunächst, sofern Blei, Zinn und evtl. weitere laugelösliche Metallanteile im Metall enthalten sind, wird das zerkleinerte Metall mittels verdünnter Natronlauge (20 Masse%) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 1...8 Stunden, bevorzugt 5 Stunden behandelt, wobei der Vorgang durch Mischen oder Rühren unterstützt werden kann.

**[0145]** Danach folgt optional ein Waschprozess mit entionisiertem Wasser.

**[0146]** Anschließend wird mittels verdünnter Schwefelsäure (20 Masse%) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 1 bis 8 Stunden, bevorzugt 5 Stunden behandelt, wobei der Vorgang durch Mischen oder Rühren unterstützt werden kann. Dabei werden die Metalle Zink, Eisen, Aluminium und alle Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe ein unedleres Potential gegenüber Kupfer in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode haben, gelöst. Die resultierende Lösung wird mittels Zinkstaub und gleichzeitig oder anschließend mit Aktivkohlefilter filtriert und danach mittels Zinkelektrolyse bei 40°C, einer Stromdichte von 600 A/m<sup>2</sup> Kathodenfläche elektrolysiert.

**[0147]** Danach folgt optional ein Waschprozess mit entionisiertem Wasser.

**[0148]** Kupfer geht dabei nicht in Lösung und verbleibt somit im festen metallischen Material. Dieses feste Material wird entweder oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer eingeschmolzen, um daraus Kupferplatten zu gießen bzw. herzustellen und aus diesen Kupferplatten anschließend hochreines Kupfer mittels Kupferraffinationselektrolyse herzustellen. Die Kupferraffinationselektrolyse wird im Stand der Technik, z. B. in VINKE, MARBACH, VINKE: Chemie für Ingenieure, Oldenburg Wissenschaftsverlag 2008, S. 176 und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 3. Auflage, Band 6, S. 253–304; 4. Auflage, Band 3, S. 262–298, erläutert.

**[0149]** Geeignete Reaktionsbedingungen während der Kupferraffinationselektrolyse VOLKMAR M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 14 sind:  
 Elektrolytzusammensetzung: 10 bis 140 g/cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>; 180–250 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 Stromdichte 10 bis 20 mA/cm<sup>2</sup>  
 Zellspannung 0,15 bis 0,3 V  
 Badtemperatur: 95°C

**[0150]** Im Anodenschlamm sammeln sich alle Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe ein edleres Potential gegenüber Kupfer in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode haben sowie Gold, Silber (RIEDEL, JANIAK, Anorganische Chemie, 2011, Walter de Gruyter Verlag, S. 437).

**[0151]** Der Anodenschlamm wird erfindungsgemäß durch Filtration, Absetzen bzw. im Stand der Technik übliche Fest-Flüssig-Trennverfahren vom Elektrolyten der Elektrolyse abgetrennt, mit entionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und zu Platten eingeschmolzen. Sowohl Anodenschlamm als aus daraus gewonnene Platten stellen erfindungsgemäße Produkte dar. Die ggf. zusätzlich gewalzten Platten werden analog als Anoden zur Raffinationselektrolyse jeweils elektrochemisch edlerer Metalle als Kupfer, z. B. Silber und Gold verwendet. Die Silberaffinationselektrolyse aus nitratsaurer Lösung ist z. B. in HOLLEMAN, WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, 1995, S. 1340 beschrieben.

## Beispiel 5

**[0152]** Fig. 3 wird nachfolgend am Beispiel eines Blei- und Zink-haltigen Glases näher erläutert:

Glas (a) wird in einem Schritt A, z. B. durch Mahlen, bis zu einer Partikelgröße von 0,1 mm zerkleinert und liegt somit als zerkleinertes Glas (a') vor. Dieses zerkleinerte Glas (a') wird anschließend mittels Natriumhydroxid-Lösung (15 Gew.%) in einer Prozeßstufe B, z. B. in einem Behälter gemäß Fig. 1, so lange behandelt, bis sich Masse-bezogen > 90% des im Glas enthaltenen Bleis in der Natriumhydroxid-Lösung gelöst haben. Die resultierende bleihaltige Lösung b wird über ein Selektivionenaustausch-Bett (F1), z. B. gemäß Fig. 2, geleitet und dabei von Blei-Ionen abgereichert. Die Blei-freie oder bleiabgereicherte, noch laugehaltige Lösung f wird mittels Umkehrosmose (D2) aufkonzentriert. Das laugehaltige Konzentrat (p) wird Schritt B zugeführt. Das mittels Umkehrosmose (D2) gleichzeitig anfallende, von Ionen abgereicherte Permeat (i) wird im Spülprozess B1 zum Spülen bzw. zur Entfernung der Lauge von der Oberfläche des zerkleinerten, laugebehandelten Glases (a'') verwendet. Zur Entionisierung des Spülwassers kann anstelle der Umkehrosmose (D2) kann erfindungsgemäß auch eine Nanofiltration, eine Elektrodialyse, eine Elektrodialyse oder eine thermische Verdampfung zur Anwendung kommen, wobei die Elektrodialyse sinnvollerweise zur Feinreinigung bzw. besonders gründlichen Abtrennung von Ionen aus dem Wasser zeitlich im Anschluss an vorgenannte Verfahren angewandt wird. Die Oberfläche des laugebehandelten, zerkleinerten Glases a'' wird in Schritt B1 mittels entionisiertem Wasser von Lauge gereinigt und ggf., z. B. mittels Druckluft von Flüssigkeit freigeblasen. Das resultierende Spülwasser c wird mittels Nanofiltration (D1) oder Umkehrosmose (D2) aufkonzentriert. Das entionisierte Permeat (i) aus der Nanofiltration (D1) oder der Umkehrosmose (D2) wird in den Spülprozess (Schritt B1) zurückgeführt. Das Blei-haltige Konzentrat (j1) wird der Fällung (F2) zugeführt. Im Ergebnis der Fällung F2 fällt ein Blei-haltiges Fällungsprodukt (n), welches mittels Filtration, Umschmelzen bzw. Verhütten weiter aufbereitet werden kann.

**[0153]** In Schritt C wird das Glas z. B. in einem Behälter gemäß Fig. 1 mittels Schwefelsäure-Lösung der Konzentration 15...20 Gew.% behandelt, um weitere Metalle wie Zink aus dem Glas zu lösen. Die resultierende säure- und metallhaltige Lösung wird mittels Diffusionsdialyse (D3) in einen säurereichen, metallarmen Stoffstrom (s) sowie in einen säurearmen und metallreichen Stoffstrom (t) aufgetrennt. Der metallreiche Stoffstrom (t) wird mittels Nanofiltration (D1) aufkonzentriert und einer Elektrolyse (F) zur kathodischen Abtrennung der Metalle zugeführt. Das somit gewonnene Metall (k), z. B. Zink, wird diskontinuierlich aus der Elektrolysezelle (F) entfernt. Gleichzeitig entstehen durch die anodische Sauerstoffentwicklung  $H_3O^+$ -Ionen, so dass eine säureangereicherte Lösung (o) entsteht, welche wieder der Säure-Behandlung (C) zugeführt wird. In Schritt C entsteht somit ein zerkleinertes, laugebehandeltes, säurebehandeltes Glas (a'''), dessen Oberfläche noch von Säure-Resten befreit werden muss, z. B. mittels Spülen mit entionisiertem Wasser und anschließendem Freibleasen mit Druckluft in Schritt C1. Das säure- und metallhaltige Spülwasser (e) aus Schritt C1 wird mittels Nanofiltration (D1) oder Umkehrosmose (D2) aufkonzentriert. Das dabei gewonnene Konzentrat (j) wird der Elektrolysezelle zugeführt. Das gleichzeitig anfallende, von Ionen abgereicherte Permeat (i) der Nanofiltration oder Umkehrosmose wird für den Spülprozess C1 wieder verwendet. Zur Entionisierung des Spülwassers kann erfindungsgemäß anstelle der Umkehrosmose kann auch eine Elektrodialyse, eine Elektrodialyse oder eine thermische Verdampfung zur Anwendung kommen, wobei die Elektrodialyse sinnvollerweise zur Feinreinigung bzw. besonders gründlichen Abtrennung von Ionen aus dem Wasser zeitlich im Anschluss an vorgenannte Verfahren angewandt wird. Im Ergebnis von Schritt C1 wird erfindungsgemäß ein gereinigtes, zerkleinertes Glas (a''') gewonnen, dass durch Umschmelzen weiter verarbeitet werden kann. Sofern zu Beginn des Verfahrens das Glas Eisen anstelle anstelle von Zink enthält, so sollte anstelle der Elektrolyse eine Fällung z. B. mittels Calciumhydroxid-Lösung (15...20 Gew.%) erfolgen. Der entstehende Eisenschlamm kann z. B. in einem Hochofenprozess weiterverarbeitet werden.

**[0154]** Wie oben unter Schritt C beschrieben werden sich die Elemente der Lanthaniden und Actiniden des Periodensystems der Elemente aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in neutralen und basischen Lösungen und ihrer guten Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren in der sauren Behandlungslösung anreichern. Zur Löslichkeit von Lanthaniden und Actiniden s. z. B. JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973, S. 290 ff und spätere Ausgaben. Sofern das metallhaltige Material Lanthaniden und Actiniden enthält, d. h. bei positiven analytischer Nachweis gemäß Schritt A4, so muss der Stoff-Strom o, der die Elektrolyse F verlässt, auf Lanthaniden und Actiniden chemisch-analytisch überwacht werden. Vorgenannte Überwachung muss in gleicher Weise jeweils im Filtrat der Fällung, im Konzentrat der Nanofiltration und im säure- bzw. laugeabgereicherten Stoffstrom der bipolaren Elektrodialyse erfolgen, wenn erfindungsgemäß anstelle der Elektrolyse eine Fällung, eine Nanofiltration oder eine bipolare Elektrodialyse erfolgt. Eine Störung durch die Lanthaniden und Actiniden in der Elektrolyse F, welche als Metallgewinnungselektrolyse im wässrigen Medium arbeitet, ist nicht zu erwarten, da die Lanthaniden und Actiniden ähnlich wie die Alkaliionen von Natrium und Kalium ein gegenüber der Standardwasserstoffelektrode zu negatives Elektrodenpotential aufweisen. Beispielhafte Standardelektrodenpotentiale gegenüber der Standard-

wasserstoffelektrode gemäß ALTMANN u. a.: Chemisch-technische Stoffwerte- eine Datensammlung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983:

Ce/Ce<sup>3+</sup>: -2,48 V

La/La<sup>2+</sup>: -2,522 V

Nd/Nd<sup>3+</sup>: -2,431 V

**[0155]** Die Abtrennung der Lanthaniden und Actiniden aus Stoffstrom o kann wie folgt erfolgen:

– Durch Fällung mittels Oxalsäure 10 Gew. % bei 40...90°C und Abkühlen auf Raumtemperatur bzw. Fällung als Oxalat (s. Jander/Blasius, ebenda, S. 292, DE 3410989, S. 8, EP 2027591).

**[0156]** Das Fällungsprodukt wird abfiltriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen kann in verdünnter Schwefelsäure wieder aufgelöst werden.

– Mittels Selktivionenaustausch z. B.

+ gemäß VI. NEVORAL, Anreicherung von Spuren Seltener Erden aus Mineralwässern durch Ionenaustausch, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 7. II. 1974, Volume 268, Issue 3, pp 189–193, Springer, Part of Springer Science + Business Media oder

+ Abtrennung dreiwertiger Lantanoid- und Actinidmetallionen durch Oberleitung über ein funktionalisiertes Harzbett gemäß Fig. 2, welches funktionelle Gruppen hat, die in der Lage sind, trivalente Metallkationen, insbesondere Lantanoid- und Actinidmetallionen aus der Salzlösung zu entfernen.

– Durch Aufkonzentrierung mittels Nanofiltration bei einer Trenngrenze  $\geq 1$  nm bzw.  $\geq$  einer relativen Atommasse von 140 g/mol. Die Lanthanid- und Actinidsalze können aus dem flüssigen Konzentrat der Nanofiltration mittels Fällung, z. B. durch Zugabe von Oxalsäure zum Oxalat wie oben beschrieben, durch Kristallisation oder durch thermische Eindampfung in einen festen, stabilen Zustand überführt werden.

**[0157]** Die so angereicherten Lanthaniden und Actiniden können auf herkömmlichen Weg entweder als Salz auskristallisiert und getrocknet werden. Aus den Salzschnmelzen z. B. der Chloride oder Fluoride können die Lanthaniden und Actiniden auch als Metall mittels Schmelzflusselektrolyse zurückgewonnen werden, so z. B. Neodym oder Cer, s. z. B. Taschenbuch Chemische Substanzen, Verlag Harry Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, 2007, S. 280. Alternativ können die Lanthaniden und Actiniden z. B. aus ihren Fluoriden mittels Calcium unter Bildung von Calciumfluorid zu den jeweiligen elementaren Metallen umgesetzt werden. Aufgrund ihres elektrochemisch unedlen Charakters sind die Metalle der Lanthaniden und Actiniden an Luft z. T. unbeständig oder oxidationsanfällig, so dass eine Rückgewinnung als Salz in der Praxis besser gehandhabt werden kann.

**[0158]** In Stoffstrom a<sup>''''</sup> verbleiben diejenigen Nichtmetalle und Metalle welche sich mittels der Schritte B und C nicht auflösen lassen. Dies betrifft im vorliegenden Beispiel insbesondere edle Metalle wie Gold und Platin, sowie sehr stark passivierende Metalle wie Wolfram, Titan und Molybdän, welche durch das vorgenannte Verfahren zumindest angereichert wurden, so dass ein edelmetallhaltiges Gemisch entsteht.

**[0159]** Gold kann z. B. wie oben beschrieben mittels Kalium- oder Natriumcyanidlösung bzw. in Anlehnung an den Stand der Technik abgetrennt werden. Der apparative Aufbau kann ähnlich wie bei Schritt B und bzw. wie in Fig. 1 beschrieben erfolgen. Die aus diesen Löseprozessen resultierende Goldcyanid-Lösung kann im Kathodenraum einer Membranelektrolyse elektrolysiert und somit kathodisch Gold-Metall abgeschieden werden.

#### Bezugszeichenliste

1	Zufuhreinrichtung für zerkleinertes Glas
2	Zufuhreinrichtung für Behandlungslösung
3	Ablaufeinrichtung für Behandlungslösung
4	Behälter
5	Siebboden
6	Trichterboden des Behälters
a	Glas
a'	zerkleinertes Glas
a''	Zerkleinertes Glas, laugebehandelt
a'''	Zerkleinertes Glas, säurebehandelt
a <sup>''''</sup>	Zerkleinertes, gereinigtes Glas
b	Basische, metallangereicherte Behandlungslösung
c	Laugehaltiges, metallhaltiges Spülwasser
d	Säurehaltige, metallangereicherte Behandlungslösung

<b>e</b>	Saures, metallhaltiges Spülwasser
<b>f</b>	Eluat aus Selektivionenaustauscher, zum Spülen in B1
<b>g</b>	Regeneriermittel für Selektivionenaustauscher
<b>h</b>	Regenerat aus Selektivionenaustauscher Permeat aus Nanofiltration oder Umkehrosmose
<b>j1</b>	Laugehaltiges Konzentrat aus der Nanofiltration oder Umkehrosmose
<b>j2</b>	Säure-haltiges Konzentrat aus der Nanofiltration oder Umkehrosmose
<b>k</b>	Zurückgewonnenes Metall
<b>l</b>	Selektivkationenaustauschharzbett
<b>m</b>	Fällungsmittel, z. B. Kalziumhydroxid-Lösung, 20 Gew.% (Blei)
<b>n</b>	Fällungsprodukt, z. B. Blei-haltiger Schlamm
<b>o</b>	Säureangereicherte Lösung aus Elektrolyse
<b>p</b>	Säurehaltiges Konzentrat aus der Nanofiltration oder Umkehrosmose
<b>q</b>	Säurereicher Stoffstrom aus Diffusionsdialyse
<b>r</b>	Säurearmer Stoffstrom aus Diffusionsdialyse
<b>A</b>	Zerkleinerung des Glases, z. B. Mahlen
<b>B</b>	Behandlung des zerkleinerten Glases mittels Lauge
<b>B1</b>	Behandlung des zerkleinerten Glases mittels entionisiertem Wasser
<b>C</b>	Behandlung des zerkleinerten Glases mittels Säure
<b>C1</b>	Behandlung des zerkleinerten Glases mittels entionisiertem Wasser
<b>F1</b>	Selektivionenaustauscher
<b>D1</b>	Nanofiltration
<b>D2</b>	Umkehrosmose
<b>D3</b>	Diffusionsdialyse
<b>F</b>	Elektrolyse
<b>F1</b>	Selektivionenaustauscher
<b>F2</b>	Fällung

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 1421853 [0004]
- DE 69306965 [0004]
- DE 19701095 [0004]
- DE 69718927 [0004]
- US 8304356 [0004]
- DE 10320733 [0009]
- DE 2008058530 [0011, 0011]
- DE 102007004310 [0013]
- WO 2012109313 [0013]
- EP 0650209 [0015, 0015, 0015, 0015]
- EP 2027591 [0016, 0155]
- EP 0440188 [0044]
- EP 1494810 [0044]
- EP 1645333 [0044]
- DE 19740164 [0063]
- EP 0037382 A [0066]
- EP 1102818 [0066, 0136]
- EP 1603663 A1 [0073]
- DE 19741498 [0073]
- DE 19811708 [0073]
- DE 4231028 [0078]
- EP 0803474 [0079]
- EP 0234256 A1 [0089]
- DE 4020560 [0089]
- DE 69807865 T2 [0091]
- EP 0581089 [0097]
- EP 2109503 [0097]
- DE 102007034732 [0116]
- DE 10050680 [0116]
- DE 69918995 [0116]
- EP 2025387 [0116]
- EP 2305381 A2 [0116]
- DE 10320733 A1 [0135]
- DE 3410989 [0155]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Friedrich-Schiller-Universität Jena 1973, S. 4–16 [0008]
- SHANCI BAO et al.: Journal of None-Crystalline Solids 184(1995) 194–199 [0009]
- J. C. FAJARDO et al.: Journal of None-Crystalline Solids 213 & 214(1997) 95–100 [0009]
- HARTINGER, Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag München Wien 1991/2007, VOLKMAR M. SCHMIDT, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 402 ff [0012]
- BIRGIT STRENG, jetzt BRANDT, Dissertation, TU Dresden 1987, Wasserstoffelektroden in technischen Elektrolyseprozessen unter Einsatz von Wolframcarbid als Elektrokatalysator [0012]
- Dr. Th. Gabler/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2003, MATTHIS KRAUME: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Grundlagen und Apparative Umsetzungen, Springer Verlag 2004, S. 261 ff [0013]
- LECHNER, GEHRKE, NORDMEIER: Makromolekulare Chemie, 4. Auflage 2010, Birkhäuser Verlag, Basel/Schweiz, S. 4 ff [0024]
- KOLLENBERG: Technische Keramik, Vulkan-Verlag GmbH, 2004 [0026]
- JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973 [0027]
- JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973 [0028]
- NASSER, KANANI: Galvanotechnik Grundlagen Verfahren Praxis, Carl Hanser München Wien Verlag 2009, Seite 123–131 [0048]
- MARCEL POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Printed in the USA by National Association of Corrosion Engineers, Second English Edition 1974, Seite 461 ff [0051]
- JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973, S. 341 ff [0051]
- NASSER, KANANI: Galvanotechnik Grundlagen Verfahren Praxis, Carl Hanser München Wien Verlag 2009, Seite 123–131 [0052]
- JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973 [0054]
- HOLLEMAN, WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, 1995 [0054]
- VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag 2006, OD 25 [0054]
- <http://www.seilnacht.com/Lexikon> [0054]
- VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag 2006, OD 25 [0054]
- HOLLEMANN, WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, 1995, S. 962 [0057]

- MARCEL POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Printed in the USA by National Association of Corrosion Engineers, Second English Edition 1974, Seite 461 ff [0059]
- KURT MARQUARDT: REIN-U. REINST-WASSERAUFBEREITUNG, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 328 f [0063]
- THOMAS MELIN, R. RAUTENBACH: Membranverfahren: Grundlagen Der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2007, S. 255 ff [0064]
- H. Stratmann, H. Chmiel, Chem.-Ing.-Techn. 57(1985) 581–596 [0066]
- W. Pusch, A. Walch, Angew. Chem. 94 (1992) 670–695 [0066]
- KURT MARQUARDT: REIN-U. REINST-WASSERAUFBEREITUNG, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 18 ff S. 326, Rapp, H. -J., 2006, Elektrodialyse, in Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, eds K. Ohlrogge and K. Ebert, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. doi: 10.1002/3527609008.ch13 [0077]
- VOLKMAR M. Schmidt: Elektrochemische Verfahrenstechnik, Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, 2003, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA Weinheim, Kapitel Elektrodialyse, S. 180 ff [0077]
- F&S Filtrieren und Separieren 24(2010)5, S. 230–238 [0079]
- THOMAS MELIN, R. RAUTENBACH: Membranverfahren: Grundlagen Der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2007, S. 245 ff [0080]
- KURT MARQUARDT: REIN-U. REINST-WASSERAUFBEREITUNG, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 2ff, S. 175 ff [0080]
- VOLKMAR M. SCHMIDT, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 12 und 402 ff [0083]
- BIRGIT STRENG, Dissertation, TU Dresden 1987 [0083]
- BIRGIT STRENG, Dissertation, TU, 1987 (Titel: ebenda) [0085]
- MARCEL POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Printed in the USA by National Association of Corrosion Engineers, Second English Edition 1974, S. 440 [0085]
- NASSER, KANANI: Galvanotechnik Grundlagen Verfahren Praxis, Carl Hanser München Wien Verlag 2009, Seite 123–131 [0087]
- HARTINGER wie oben, S. 264 ff [0090]
- Engel, D., Lehmann, T., Weißland, G. and Piccari, J. (1994), Elektrodialyse mit bipolaren Membranen – Rückgewinnung von Säure und Base aus salzhaltigen Abwässern. Chemie Ingenieur Technik, 66: 686–689. doi: 10.1002/cite.330660512 [0091]
- PAREKH, MILLER: Advances in Flotation Technology, Society of Mining, Metallurgy, Exploration, Inc. 1999, ISBN-0-87335-184-3 [0097]
- BRIAN J. ALLOWAY: Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, S. 340 ff [0107]
- VOLKMAR M. SCHMIDT, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 257 ff [0108]
- Hanser Verlag 1991/Nachdruck 2007, S. 323 ff [0116]
- KURT MARQUARDT: Rein- und Reinstwasseraufbereitung, Bd. 391, expert-Verlag 1994, S. 308 ff [0129]
- VINKE, MARBACH, VINKE: Chemie für Ingenieure, Oldenburg Wissenschaftsverlag 2008, S. 176 [0148]
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 3. Auflage, Band 6, S. 253–304; 4. Auflage, Band 3, S. 262–298 [0148]
- VOLKMAR M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik Wiley-VCH Verlag 2003, S. 14 [0149]
- RIEDEL, JANIAK, Anorganische Chemie, 2011, Walter de Gruyter Verlag, S. 437 [0150]
- HOLLEMAN, WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, 1995, S. 1340 [0151]
- JANDER/BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag-Leipzig 1973, S. 290 ff [0154]
- Jander/Blasius, ebenda, S. 292 [0155]
- NEVORAL, Anreicherung von Spuren Seltenen Erden aus Mineralwässern durch Ionenaustausch, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 7. II. 1974, Volume 268, Issue 3, pp 189–193 [0156]
- Taschenbuch Chemische Substanzen, Verlag Harry Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, 2007, S. 280 [0157]

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung metallischer Anteile sowie von metallabgereichertem Material aus metallhaltigen Materialien, enthaltend zeitlich nacheinander entweder alle oder zumindest die Schritte A, B, D, F oder die Schritte A, C, E, G:

A) Zerkleinern des metallhaltigen Materials,

B) In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit wässriger Lauge derart, dass metallische Anteile aus dem Material in die laugehaltige Lösung übertreten und ein metall-abgereichertes Material entsteht,

C) In-Kontakt-Bringen des metallhaltigen Materials mit wässriger Säure derart, dass metallische Anteile aus dem Material in die saure Lösung übertreten und ein metallabgereichertes Material entsteht,

D) Auftrennung der Lösung aus Schritt B) mittels Diffusionsdialyse oder Nanofiltration derart, dass eine laugehaltige Lösung und eine metallhydroxidhaltige Lösung entsteht, Rückführung der laugehaltigen Lösung in die Laugebehandlung gemäß Schritt B) und Zufuhr der metallhydroxidhaltigen Lösung zu Schritt F),

E) Auftrennung der Lösung aus Schritt C) mittels Diffusionsdialyse oder Nanofiltration derart, dass eine säurehaltige Lösung und eine metallsalzhaltige Lösung entsteht, Rückführung der säurehaltigen Lösung in die Säurebehandlung gemäß Schritt C) und Zufuhr der metallsalzhaltigen Lösung zu Schritt G),

F) Abtrennung von Metall aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Elektrolyse oder Fällung oder Elektrodialyse mit bipolaren Membranen,

G) Abtrennung von Metall aus der metallsalzhaltigen Lösung aus Schritt C) mittels Elektrolyse oder Fällung oder Elektrodialyse mit bipolaren Membranen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, zusätzlich umfassend mindestens einen der nachfolgenden Schritte:

A0) Vorsortieren des metallhaltigen Materials nach Materialklassen und ggf. Mischen metallhaltiger Materialien,

A1) Abtrennung von eisenhaltigen Materialien mit Hilfe eines oder mehrerer Magneten,

A2) Flotation zur Trennung von Metallanteilen und hydrophoben Anteilen, welcher Schritt vor Schritt A oder vor Schritt A0) oder nach Schritt B) oder C) erfolgen kann,

A3) Waschen des metallhaltigen Materials zur Entfernung von Ölen oder Fetten und/oder Abtrennen wasserlöslicher Salze,

A4) Chemische Analyse des metallhaltigen Materials zur Bestimmung der Metallanteile, wobei die Schritte A0), A1), A3) und A4) vor den Schritten B) und/oder C) erfolgen und Schritt A2) entweder vor Schritt A0) oder vor Schritt A oder vor oder nach den Schritten B) und/oder C) erfolgt,

B0) Entfernung organischer Anteile aus der laugehaltigen Lösung nach Durchführung des Schritts B),

B1) Abtrennen des metallabgereicherten Materials von der in Schritt B) gebildeten laugehaltigen Lösung und optional Reinigen und/oder Waschen derselben,

C0) Entfernung organischer Anteile aus der sauren Lösung aus Schritt C),

C1) Abtrennen des metallabgereicherten Materials von der in Schritt C) gebildeten sauren Lösung und optional Reinigen und/oder Waschen derselben,

C2) Abtrennung von Metall aus den gemäß C1) abgetrennten Feststoffen mit einem neutralen chemischen Agens oder mittels elektrochemischer Auflösung,

D0) Aufkonzentrierung der metallhydroxidhaltigen Lösung und/oder der laugehaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse,

D1) Anreicherung der gelösten Metalle aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt D) mittels Selektionsaustausch,

E0) Aufkonzentrierung der metallsalzhaltigen Lösung und/oder der säurehaltigen Lösung aus Schritt E) mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse,

E1) Anreicherung der gelösten Metalle aus der metallhydroxidhaltigen Lösung aus Schritt E) mittels Selektionsaustausch,

F0) Reinigen und/oder Waschen von in Schritt F) abgetrenntem Metall und optional Trocknen und/oder Einschmelzen des gereinigten/gewaschenen Metalls, soweit dieses in Schritt F) einer Elektrolyse unterworfen wurde,

F1) Behandeln des Fällungsrückstandes aus Schritt F) mittels Filtration, ggf. Waschen, ggf. Trocknen, Verhüttung und/oder thermischer Behandlung, soweit dieses in Schritt F) einer Fällung unterworfen wurde,

G0) Reinigen und/oder Waschen von in Schritt G) abgetrenntem Metall und optional Trocknen und/oder Einschmelzen des gereinigten/gewaschenen Metalls, soweit dieses in Schritt G) einer Elektrolyse unterworfen wurde,

G1) Behandlung des Fällungsrückstandes aus Schritt G) mittels Filtration, ggf. Waschen, ggf. Trocknen, Verhüttung und/oder thermischer Behandlung, soweit dieses in Schritt G) einer Fällung unterworfen wurde,

G2) Metallabtrennung aus dem lauge- und säureunlöslichen festen Rückstand aus Schritt B oder C mittels Raffinationselektrolyse,



G3) Gewinnung von Glas, Keramik oder Kunststoff aus dem lauge- und säureunlöslichen festen Rückstand aus Schritt B oder C oder aus Schritt C1,

G4) Behandlung der verdünnten Waschflüssigkeiten aus den Prozessen A3, B1, C1:

A3: Abtrennung der Öle und Fette mittels Mikro- oder Ultrafiltration oder Aktivkohlefilter,

B1: Abtrennung der Metalle mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse, thermische Verdampfung oder bevorzugt mittels Selektivkationenaustausch, noch mehr bevorzugt mittels Nanofiltration,

C1: Abtrennung der Metalle mittels Umkehrosmose, Elektrodialyse, Elektrodialyse, thermische Verdampfung oder bevorzugt mittels Selektivkationenaustausch, noch mehr bevorzugt mittels Nanofiltration.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das metallhaltige Material ausgewählt ist aus Computern, Laptops, Batterien, Handys, Telefonen, Leiterplatten, Solarzellen, Altglas, Flachbildschirmen, Bildröhren, Kameras, insbesondere Digitalkameras, Motoren, Magnete, elektronischen Bauteilen, Elektronikschrott, elektronischen Geräten, metallhaltigen Sedimenten, Böden, Stäuben, jeweils aus Haushalten und/oder Industrie.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die wässrige Lauge gemäß Schritt B) Kalium- oder Natriumhydroxidlösung ist, welche löslichkeitswirksame Zusätze enthalten kann, und/oder worin die saure Lösung gemäß Schritt C) Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure ist, welche löslichkeitswirksame Zusätze enthalten kann, wobei die Behandlung gemäß Schritt B) und/oder C) bei einer Temperatur von oberhalb 20°C erfolgen kann.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin in Schritt D) vor der Rückführung der laugehaltigen Lösung in die Laugebehandlung gemäß Schritt B) und/oder der Zufuhr der metallhydroxidhaltigen Lösung zu Schritt F) und/oder worin in Schritt E) vor der Rückführung der sauren Lösung in die Säurebehandlung gemäß Schritt C) und/oder der Zufuhr der metallsalzhaltigen Lösung zu Schritt G) eine Aufkonzentrierung der jeweiligen Lösung mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose oder Elektrodialyse oder thermischer Verdampfung erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das metallhaltige Material mindestens ein Metall enthält, das der Gruppe der Lanthaniden und/oder Actiniden angehört, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aufkonzentrierung mittels Nanofiltration oder Elektrodialyse erfolgt und das Konzentrat der Nanofiltration bzw. der säureabgereicherte, flüssige Stoffstrom der bipolaren Elektrodialyse einer Fällung, vorzugsweise mit Oxalat, einem Selektivionenaustausch oder einer Nanofiltration unterworfen wird.

7. Verfahren gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, worin das metallhaltige Material mindestens ein Metall enthält, gekennzeichnet dadurch, dass in Schritt B) und/oder C) oder in neutraler Lösung die Oberfläche des metallhaltigen Materials mit einem weiteren Material in Kontakt gebracht wird, welches ein gegenüber dem Standardelektrodenpotential des zu lösenden Metalls positiveres elektrochemisches Potential aufweist, wobei verschiedene Metallarten in mehreren, jeweils getrennten Schritten nacheinander mit wässriger neutraler Lösung, Lauge und/oder Säure gelöst werden, wobei das elektrochemische Potential von Schritt zu Schritt ansteigen kann und wobei die Zusammensetzung der Lösung und/oder das elektrochemische Potential so gewählt wird, dass nur ein einziges metallisches, chemisches Element oder nur so wenig wie möglich metallische, chemische Elemente selektiv gelöst werden.

8. Verfahren gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei sowohl Schritt B) als auch Schritt C) durchgeführt werden, **dadurch gekennzeichnet**, Schritt C) zeitlich vor Schritt B) erfolgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Reinigen und/oder Waschen gemäß Schritt B1) und/oder C1) ggf. mittels entionisiertem Wasser und/oder mittels Freiblasen mit Luft und/oder Absaugen mittels Vakuum erfolgt und das dabei anfallende Spülwasser aufkonzentriert und entionisiert wird, wobei das entionisierte Wasser für das Reinigen und/oder Waschen in Schritt B1) und/oder C1) wiederverwendet wird und das laugehaltige Konzentrat zu Schritt D), das säurehaltige Konzentrat zu Schritt E) zugeführt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die Entionisierung des Spülwassers mittels Nanofiltration, Umkehrosmose, thermischer Verdampfung, Ionenaustausch, Elektrodialyse oder Elektrodialyse erfolgt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus dem metallhaltigen Material mindestens eines der Metalle ausgewählt aus Eisen, Blei, Germanium, Gallium, Indium, Zinn, Zink, Zirkonium, Wolfram, Vanadium, Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan, Tantal, Niob, Chrom, Cadmium, Gold, Silber, Tellur, Osmium, Thallium, Iridium, Platin, Palladium, Rhenium, Gallium, Tellur, Vanadium, Antimon, Wismut, Tellur,

Metalle, welche ausgewählt sind aus den Lanthaniden oder Actiniden des Periodensystems der Elemente wie Lanthan, Cer, Lanthan, Yttrium, Ytterbium Europium oder Neodym, auch seltene Erden genannt – jeweils in reiner metallischer Form, in mit einem oder mehreren weiteren Metallen legierter Form, als Metallgemisch in oxidischer Form, in hydroxidischer Form, als Salz, als chemische Verbindung zurückgewonnen wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die löslichkeitswirksamen Zusätze ausgewählt sind aus Anionen organischer Säuren und deren Gemischen, insbesondere Tartrat, Citrat, Acetat, Saccharose und organischen und anorganischen Verbindungen, welche die Bildung stabiler, wasserlöslicher Komplexe des betreffenden, zu lösenden Metalls unterstützen, sowie aus Glanzbildnern und Netzbildnern.

13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in Folge der Durchführung des Schrittes F) und/oder Schrittes G) anfallende(n) Lösung(en) in Schritt B) bzw. C) zurückgeführt werden, wobei sie vor der Rückführung bevorzugt messtechnisch oder analytisch überwacht wird/werden, besonders bevorzugt in Hinblick auf die Parameter pH-Wert und/oder Dichte, und ggf. aufgrund der Überwachung in entsprechender Menge der wässrigen Lauge bzw. Säure für die Durchführung der Schritte B) und/oder C) zugesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die laugehaltige Lösung aus Schritt B) und/oder die säurehaltige Lösung aus Schritt C) einer Elektrolyse unterzogen wird, um metallische Anteile daraus zurückzugewinnen, bevor die Lösungen gemäß Schritt C) und D) aufgetrennt werden.

15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin es sich bei der jeweiligen Elektrolyse um eine Membranelektrolyse handelt.

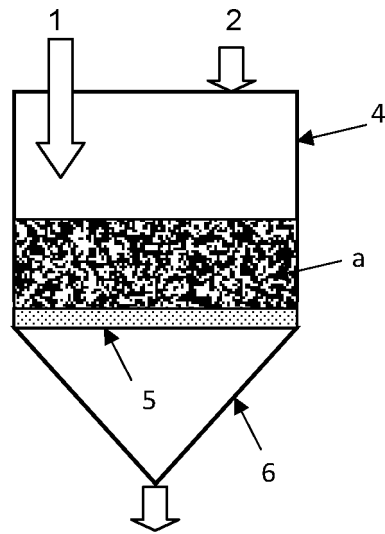
16. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die laugehaltige Lösung aus Schritt B) und/oder die säurehaltige Lösung aus Schritt C) einer Fällung und/oder Filtration und/oder Trocknung unterzogen wird, bevor die Lösungen gemäß Schritt C) und D) aufgetrennt werden.

17. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in Schritt B) und/oder Schritt C) angefallene, metallabgereicherte Material energetisch verwertet oder getrocknet und anschließend eingeschmolzen wird.

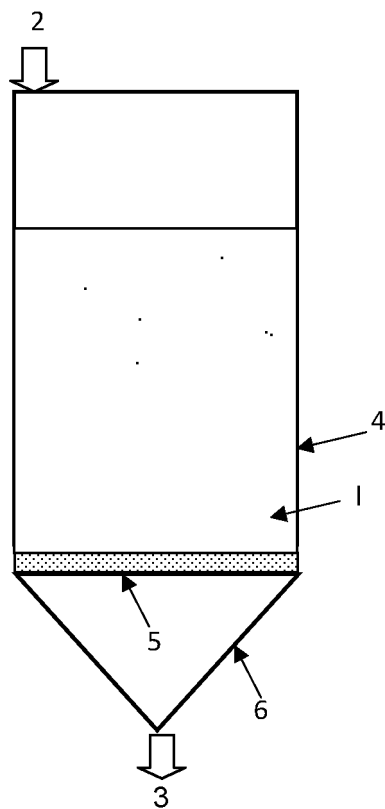
18. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das metallhaltige Material mindestens ein Metall enthält, das der Gruppe der Lanthaniden und/oder Actiniden angehört, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt F) und/oder in Schritt G) eine Elektrolyse oder eine Fällung durchgeführt wird und der Elektrolyt bzw. das Filtrat der Fällung einer Fällung, vorzugsweise mit Oxalat, einem Selektivionenaustausch oder einer Nanofiltration unterworfen wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

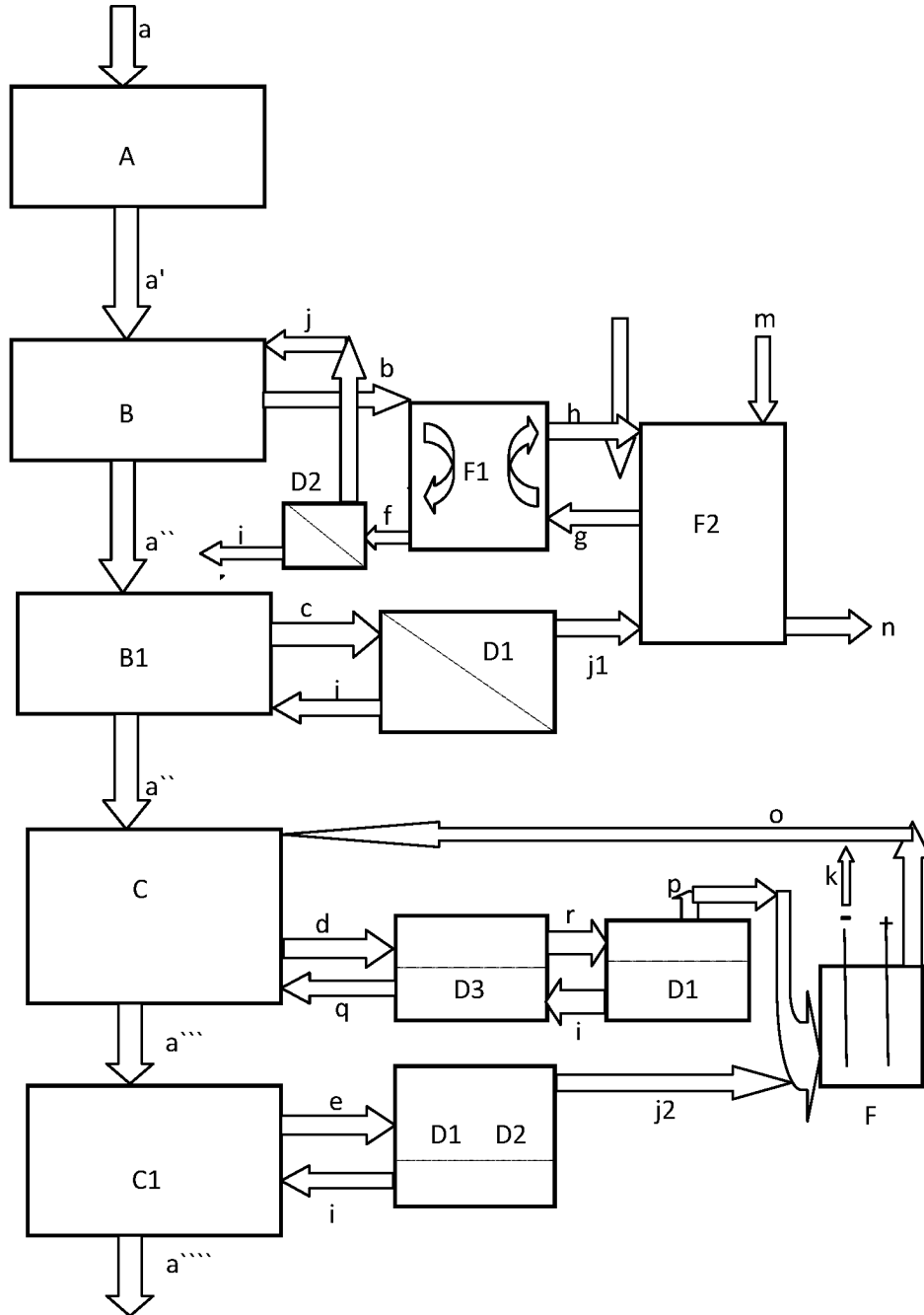
Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3