



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 220 952 A1

4(51) C 01 G 55/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 G / 255 387 7	(22)	04.10.83	(44)	10.04.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck“, Forschungsinstitut für NE-Metalle, 9200 Freiberg, Lessingstraße 41, DD
------	---

(72)	Pfrepper, Gerd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Liebmann, Regine, Dipl.-Chem.; Knothe, Max, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD
------	--

(54) Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Silber aus Abfallösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Palladium bzw. von Palladium und Silber aus Abfallösungen, insbesondere salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen oder von palladium- und silberhaltigen Edelmetallrückständen, durch Fällung. Ziel der Erfindung ist die weitgehend quantitative Abtrennung von Palladium bzw. von Palladium und Silber aus Abfallösungen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Pd bzw. von Pd und Ag anzugeben, das direkt auf salpetersaure Abfallösungen, d. h. ohne vorherige Veränderung der Salpetersäurekonzentration, angewandt werden kann. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zu der Lösung Bromidionen im zur Bildung von PdBr_2 und AgBr notwendigen stöchiometrischen Verhältnis oder im Überschuß zugesetzt werden, sich bildendes molekulares Brom durch Erhitzen und/oder Spülen mit einem Schleppegas wie beispielsweise Luft oder Stickstoff entfernt und der entstehende Niederschlag auf bekannte Weise von der Lösung abgetrennt wird.

1

Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Silber aus
Abfallösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Palladium bzw. von Palladium und Silber aus Abfallösungen, insbesondere salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen oder von palladium- und silberhaltigen Edelmetallrückständen, durch Fällung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Literatur sind Verfahren zur Palladiumgewinnung aus Gemischen mit verschiedenen Platinmetallen, aus Spaltproduktlösungen und Katalysatorrückständen bzw. von Silber vor allem aus Edelmetallschrott beschrieben worden. Zur selektiven Gewinnung von Palladium aus salpetersauren Lösungen werden empfohlen:

- die Extraktion mit Tricaprylmenomethylammoniumchlorid (C. A. Colvia, ARH-1346 (1969); J. V. Panesko, ARH-733 (1968)),

- die Sorption an Aktivkohle bzw. an mit Komplexbildner modifizierter Aktivkohle (US-PS 2 848 048),
- die Sorption an oder die Fällung mit Metallferrocyaniden (DD-WP 141 267)
- die Sorption durch chelatbildende Ionenaustauscher (DE-AS 15 32 131; DE-AS 19 64 922).

Daneben sind Fällungsverfahren angegeben worden, die auf der Reduktion zum elementaren Palladium z. B. durch Äthylen oder Propylen (GB-PS 1 312 862), CO (US-PS 4 163 664) oder Wasserstoff (GB-PS 1 073 007) bzw. auf der Bildung von Niederschlägen mit Rhodanid (DE-OS 19 35 169), Jodid (DE-AS 11 53 737), Dimethylglyoxim (DE-AS 23 40 213) oder Olefinen (DE-AS 18 16 162) sowie auf der Schwerlöslichkeit der Doppelsalze Cs_2PdCl_6 und Rb_2PdCl_6 und Rb_2PdCl_6 (FR-PS 2 320 263) beruhen.

Zur Gewinnung von Silber aus Abfallösungen dient die Zementation z. B. mit Eisen oder Kupfer, die Fällung von Silberchlorid oder die Sorption durch Hexacyanoferrate, z. B. gemeinsam mit Gold (DE-AS 21 25 542).

Die Nachteile der genannten Verfahren bestehen u. a. darin, daß

- die Lösungen in vielen Fällen weitgehend neutralisiert werden müssen,
- bei den reduktiven Verfahren Salpetersäure aufgrund ihrer Oxidationswirkung stört,
- eine Reihe von Sorbentien (chelatlbildende Austauscher) empfindlich gegen Bestrahlung und Oxidation ist,
- ein relativ hoher Aufwand bei der Aufarbeitung der Konzentrate notwendig ist (z. B. im Falle der Hexacyanoferrate).

Außerdem ist kein Verfahren bekannt, bei dem Palladium und Silber gemeinsam aus der salpetersauren Lösung, die beim Auslaugen von Edelmetallschrott mit Salpetersäure entsteht, gewonnen werden können.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die weitgehende quantitative Abtrennung von Palladium bzw. von Palladium und Silber aus Abfallösungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Pd bzw. von Pd und Ag anzugeben, das direkt auf salpetersaure Abfallösungen, d. h. ohne vorherige Veränderung der Salpetersäurekonzentration, angewandt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zu der Lösung Bromidionen im zur Bildung von PdBr_2 und AgBr notwendigen stöchiometrischen Verhältnis oder im Überschuß zugesetzt werden, sich bildendes molekulares Brom durch Erhitzen und/oder Spülen mit einem Schleppegas wie beispielsweise Luft oder Stickstoff entfernt wird und der entstehende Niederschlag auf bekannte Weise von der Lösung abgetrennt wird.

In Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an Bromidionen wird die Bildung von löslichen PdBr_4^{2-} -Komplexen, wodurch der Fällungsgrad von Pd erniedrigt wird, vermieden. Die Möglichkeit der Anwendung eines Bromidionenüberschusses beruht auf

der neuen Erkenntnis, daß PdBr_4^{2-} -Komplexe durch Salpetersäure bei Konzentrationen $> 1,5 \text{ mol/l}$ unter Bildung von PdBr_2 infolge Oxidation des freien überschüssigen Bromids zu elementarem Brom zerstört werden. Das entstehende Brom kann aus der Lösung durch Erhitzen oder Spülen mit einem Schleppegas (z. B. Luft oder Stickstoff) auf einfache Weise entfernt werden. Eine besonders effektive Abtrennung des Broms und damit eine schnelle Fällung von PdBr_2 wird bei höheren HNO_3 -Konzentrationen und durch Spülen mit Schleppegas bei erhöhter Temperatur erreicht.

Damit kann das Bromidfällungsverfahren entscheidend verbessert werden. Zum einen ist die genaue Kenntnis des Pd- und Ag-Gehaltes der Lösung, wie sie bei Fällung mit stöchiometrischen Bromidmengen erforderlich ist, nicht notwendig, zum anderen ist bei der Weiterverarbeitung keine erhöhte Korrosionswirkung zu erwarten, da nach erfolgter Oxidation das Filtrat nach Abtrennung des PdBr_2 - bzw. PdBr_2^- und AgBr -Niederschlags frei von überschüssigen Bromidionen ist.

Die Fällung von PdBr_2 ist durch eine hohe Selektivität gekennzeichnet: der Niederschlag ist in einem breiten Bereich der HNO_3 -Konzentration von 0,1 bis 10 mol/l stabil. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit der Abtrennung des Palladiums von anderen Elementen, z. B. verschiedenen Spaltprodukten (Cs, Sr, Rh, Zr, Ru, Seltene Erden) oder Übergangsmetallen (Cu, Zn, Fe, Sn), die Bestandteile edelmetallhaltiger Abfalllösungen, z. B. salpetersauren Laugen von Elektronikbauteilen, sind, ohne daß die Lösung vorbehandelt, z. B. neutralisiert werden muß.

Enthalten solche Lösungen auch Silber, so können beide Elemente gemeinsam durch Bromidionen ausgefällt und abgetrennt werden, da auch Silber, wie bekannt, mit den Bromidionen einen schwerlöslichen Niederschlag bildet.

Als Fällungsmittel können HBr sowie lösliche Metallbromide wie NaBr, KBr oder CaBr_2 verwendet werden; im Falle der Alkalibromide werden grobkörnigere Niederschläge erhalten. Aufgrund der beträchtlichen Selektivität für Pd und Ag ist es möglich, das Fällungsmittel in hohen Konzentrationen anzuwenden, wodurch insbesondere bei hohen Gehalten an den zu fällenden Elementen das Volumen der Lösung durch das Fällungsmittel nicht wesentlich erhöht wird und damit Nachfolgeprozesse nur wenig beeinflusst werden.

Die erhaltenen Niederschläge setzen sich gut ab und können nach bekannten Verfahren abgetrennt werden, z. B. mittels Filtration durch Papierfilter oder Glasfritten oder auch durch Zentrifugieren. Zur Bildung grobkörnigen Niederschlags empfiehlt es sich, die Fällung in der Hitze durchzuführen und den Niederschlag nach Abkühlen der Lösung abzutrennen. Die Filtrierbarkeit des Niederschlags kann insbesondere im Falle silberfreier Lösungen verbessert werden, wenn als Fällungsmittel ein Gemisch von Bromid- und Ferrocyanidionen verwendet wird; dabei entsteht ein Gemisch von Palladiumbromid und Palladiumferrocyanid.

Das Verfahren kann auf Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit Palladiumgehalten von $> 0,1 \text{ mg/ml}$ sowie auf palladium- und silberhaltige Abfallösungen, z. B. Laugelösungen von Elektronikschrott, die einen hohen Kupfergehalt besitzen, angewandt werden. Bei palladium- und silberhaltigen Abfallösungen können die Gehalte auf

Werte von etwa 30 - 35 mg Pd/ml bzw. < 1 mg Ag/l abgereichert werden. Durch Anschließen weiterer Verfahrensstufen können diese Gehalte noch weiter gesenkt werden.

Die Erfindung wird an nachstehenden Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

50 ml einer Modellpurexlösung mit einem Pd-Gehalt von 0,45 mg/ml sowie einem Gehalt von 0,78 mg Ru/ml, 0,75 mg Ce/ml und einer HNO_3 -Konzentration von 3 mol/l werden unter Rühren mit 2 ml 0,23 molarer HBr versetzt, was einem molaren Verhältnis Pd zu Br von 1 : 2,2 entspricht.

Es bildet sich spontan ein dunkelbrauner Niederschlag von PdBr_2 , der nach 5 Minuten auf einem Glasfilter gesammelt wird. Der Fällungsgrad des Pd beträgt 96,1 %, die begleitenden Elemente Ru, Rh, To, Cs, Sr und Ce befinden sich quantitativ in Lösung.

Beispiel 2

5 ml einer Modellpurexlösung mit einem Pd-Gehalt von 4,5 mg/ml und einem Gehalt von 7,5 mg Cs/ml, 2,5 mg Sr/ml, 30 mg Ce/ml werden unter Rühren mit 1 ml 0,42 m KBr-Lösung versetzt. Der sich bildende braune Niederschlag wird nach 5 Minuten über ein Faltenfilter von der Lösung abgetrennt. Der Fällungsgrad des Pd beträgt 98,8 %.

Beispiel 3

Zu 50 ml einer palladium- und silberhaltigen Lauge-
lösung von Elektronikschrott mit einem Gehalt von
1,25 mg Pd/ml, 2 mg Ag/ml und 254 mg Cu/ml und einer
HNO₃-Konzentration von 3,9 mol/l wird unter intensivem
Rühren 1 ml einer 2,3 molaren HBr eingetropft. Der sich
bildende braune Niederschlag wird auf einer Glasfritte
gesammelt. Der Fällungsgrad beträgt für Pd 97 %
und für Ag 99,9 %.

Beispiel 4

Wird die Fällung, wie im Beispiel 3 beschrieben, mit 5,5 ml
einer 0,42 molaren NaBr-Lösung durchgeführt, so beträgt
der Fällungsgrad für Pd 98 % und für Ag 99,9 %. Wird die
NaBr-Lösung durch eine 0,42 molare KBr- oder eine 0,21
molare CaBr₂-Lösung ersetzt, so betragen die entsprechen-
den Fällungsgrade 98 % und 99,8 % bzw. 98,1 % und 99,1 %.

Beispiel 5

Zu 10 ml einer palladium- und silberhaltigen Laugelösung
von Elektronikschrott mit einem Gehalt von 1,25 mg Pd/ml,
2 mg Ag/ml, 254 Cu/ml und einer HNO₃-Konzentration von
3,9 mol/l werden in der Hitze 0,15 ml einer 0,05 molaren
K₄[Fe(CN)₆]-Lösung und anschließend 1,45 ml einer
0,424 molaren KBr-Lösung gegeben. Nach Abkühlen der
Lösung wird über eine Glasfritte filtriert und der Nieder-
schlag auf einem Papierfilter gesammelt. Der Fällungsgrad
beträgt für Pd 98,7 % und für Ag 99,9 %.

Beispiel 6

Zu 10 ml einer Laugelösung von Elektronikschrott mit Gehalten von 8,2 g Pd/l, 18 g Ag/l, 2,1 g Pb/l, 44 g Cu/l und einer HNO_3 -Konzentration von 2,4 mol/l werden 750 ml einer 5 molaren NaBr-Lösung gegeben. Das entspricht einem Fällungsmittelüberschuß von 15 %. Zur Entfernung des Bromidüberschusses wird im Verlaufe von 30 Stunden Luft durch die Lösung gesaugt und dann der Niederschlag von PdBr_2 und AgBr auf einem Papierfilter gesammelt. Der Fällungsgrad beträgt für Pd 99,5 % und für Ag 99,9 %. Die Restgehalte in der Lösung sind dementsprechend 35 mg Pd/l bzw. 0,3 mg Ag/l. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn mit Lösungen gearbeitet wird, deren Gehalte 6,3 g Pd/l, 14 g Ag/l, 1,9 g Pb/l, 150 g Cu/l und 1,9 mol/l HNO_3 betragen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Silber aus Abfallösungen, insbesondere aus salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen oder von palladium- und silberhaltigen Edelmetallrückständen durch Fällen als schwerlösliches Halogenid, Abtrennen des sich bildenden Niederschlages, dadurch gekennzeichnet, daß zu der Lösung Bromidionen im zur Bildung von PdBr_2 und AgBr notwendigen stöchiometrischen Verhältnis oder im Überschuß zugesetzt werden, sich bildendes molekulares Brom durch Erhitzen und/oder Spülen mit einem Schleppegas wie beispielsweise Luft oder Stickstoff entfernt und der entstehende Niederschlag auf bekannte Weise von der Lösung abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällungsmittel HBr oder lösliche Bromide wie NaBr , KBr oder CaBr_2 verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung in der Hitze und/oder mit einem Gemisch aus Bromid- und 2 bis 3 Mol-% Ferrocyanidionen erfolgt.