



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 619

Int.Cl.³ 3(51) B 01 D 11/00
C 01 G 55/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D/ 2409 894

(22) 23.06.82

(44) 04.01.84

- (71) ADW DER DDR, ZI F. ISOTOPEN- UND STRAHLENFORSCHUNG; DD;
(72) FRITSCH, ERICH, DIPL.-CHEM.; BEER, MANFRED, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
GORSKI, BRUNHILDE, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) ADW DER DDR ZI F. ISOTOPEN- UND STRAHLENFORSCHUNG 7050 LEIPZIG PERMOSERSTR. 15

(54) VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON RHODIUM AUS SALPETERSAUREN LÖSUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Rhodium aus salpetersauren Lösungen, insbesondere aus Lösungen der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung oder von Sekundärrohstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst alle bei Normaltemperatur und kurzen Kontaktzeiten mit neutralen schwefelorganischen Verbindungen oder deren Lösungen extrahierbaren Stoffe mit bekannten Trennverfahren abgetrennt werden und anschließend das Rhodium mit den schwefelorganischen Verbindungen in längeren Kontaktzeiten und/oder bei erhöhter Temperatur extrahiert wird. Als Extraktionsmittel eignen sich vor allem Dialkylsulfide. Die Reextraktion des Rhodiums kann mit Thioharnstoff oder mit konzentrierter Salpetersäure vorgenommen werden.

240989 4

1

Verfahren zur Abtrennung von Rhodium aus salpetersauren Lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Rhodium aus salpetersauren Lösungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Rhodium aus Metallgemischen, insbesondere aus Edelmetallgemischen, sind bekannt. So wurde vorgeschlagen (DE-PS 1175442), Rhodium und Ruthenium aus wäßrigen Abfalllösungen der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen zu gewinnen, indem durch Umsetzung mit Salzsäure die Chloridlösungen dieser Elemente hergestellt und aus diesen Lösungen die Sulfide gefällt werden. Aus den Niederschlägen wird zunächst das Ruthenium abgetrennt und anschließend das Rhodiumsulfid in basenlösliches $\text{Na}_3 \text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ umgewandelt, dann in den Hexachlororhodiumkomplex überführt und dieser zum Metall reduziert.

Ein weiterer Vorschlag (DE-AS 2144155) betrifft die Abtrennung von Iridium aus wäßrigen Mineralsäuren Lösungen, die Ir(IV) und Rh(III) und gegebenenfalls noch Nickel und/oder Cobalt enthalten, durch Extraktion mit Tri-n-butylammoniumchlorid in Methylenchlorid.

Bei der Gewinnung der Platinmetalle aus Erzlagerstätten ist es häufig erforderlich, Platin, Iridium und Rhodium aus wäßrigen Lösungen, die neben diesen Metallen noch eine Reihe anderer Ele-

240989 4

2

Iridium in den vierwertigen Zustand überführt und gemeinsam mit dem Platin mit Aminen extrahiert. Das in der wäßrigen Phase verbleibende Rhodium wird als $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gefällt und dieses mit Hydrazin oder Wasserstoff unter Druck zum Metall reduziert (DE-OS 2459098; US-PS 3960549).

Der Nachteil der bekannten Verfahren besteht darin, daß im Fall salpetersaurer Lösungen diese erst in das Chloridsystem umgewandelt werden müssen. Gerade bei der Aufarbeitung von Spaltproduktlösungen aus bestrahlten Kernbrennstoffen und bei der Wiedergewinnung von Sekundärrohstoffen fallen aber überwiegend salpetersaure Lösungen an, die zudem besonders fremdstoffreich sind, so daß sich bei der Gewinnung von Rhodium nach den bekannten Verfahren Verunreinigungen in der Regel nicht vermeiden lassen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Abtrennung von Rhodium aus salpetersauren Lösungen, auch aus solchen, in denen das Rhodium in geringen Konzentrationen neben Begleitstoffen in größeren Konzentrationen vorliegt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Rhodium anzugeben, das sich direkt auf salpetersaure Lösungen anwenden läßt und gute Trenneffekte gegenüber anderen Metallen aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Rhodium aus salpetersauren Lösungen besteht darin, daß zunächst alle bei Normaltemperatur und kurzen Kontaktzeiten mit neutralen schwefelorganischen Verbindungen extrahierbaren Stoffe mit bekannten Trennverfahren abgetrennt werden und anschließend das Rhodium mit schwefelorganischen Verbindungen oder deren Lösungen durch längere Kontaktzeiten oder/und bei erhöhter Temperatur extra-

hiert wird.

Als neutrale schwefelorganische Verbindungen eignen sich vor allem Dialkylsulfide mit einer Kohlenstoffatomzahl von 6 bis 20 sowie deren Gemische, also z. B. Dibutylsulfid oder Dioctylsulfid. Da Dialkylsulfide in reiner oder verdünnter Form auch eine Reihe anderer Metalle, wie z. B. Palladium, Silber, Quecksilber und Gold, schnell und effektiv extrahieren, ist es gemäß Erfindung erforderlich, diese vor der eigentlichen Rhodiumextraktion abzutrennen. Das kann zweckmäßigerweise durch Extraktion mit den gleichen schwefelorganischen Verbindungen oder ihren Lösungen wie für das Rhodium, aber bei kurzen Kontaktzeiten und bei Normaltemperatur erreicht werden.

Für die Extraktion des Rhodiums ist eine Salpetersäurekonzentration zwischen 0,1 und 6 Mol/l, am besten zwischen 3 und 4 Mol/l erforderlich.

Während die Temperatur im ersten Verfahrensschritt bei Anwendung schwefelorganischer Verbindungen zur Abtrennung störender Metalle nicht höher als Zimmertemperatur sein sollte, ist sie bei der Extraktion des Rhodiums auf 25 bis 70 °C zu erhöhen. Unter diesen Bedingungen ergeben sich Extraktionszeiten für das Rhodium von 20 Minuten bis 180 Minuten.

Als Lösungsmittel für die schwefelorganischen Verbindungen eignen sich bekannte Lösungsmittel wie wasserunlösliche Alkohole oder deren homologe Gemische, Alkane, Aromaten oder auch chlorierte Kohlenwasserstoffe (Tetrachlorkohlenstoff).

Der durch die Stabilität der Rhodiumaquakomplexe bedingte langsame Ligandenaustausch (und die dadurch bedingte langsame extraktive Abtrennung) kann durch Acceleratoren beschleunigt werden. In Frage kommen dafür solche Verbindungen wie Dimethylsulfoxid.

Rhodium läßt sich aus der organischen Phase effektiv reextra-

hieren, z. B. mit Thioharnstoff oder konzentrierter Salpetersäure (Salpetersäurekonzentration größer als 6 N).

Ausführungsbeispiel

1. Eine salpetersaure Lösung enthält außer $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Rhodium noch die Metallionen Cu^{2+} , Fe^{3+} , Na^{+} und Zn^{2+} in Konzentrationen 10^{-2} Mol/l. Da die Begleitelemente unter den Bedingungen der Rhodiumextraktion nicht mitextrahiert werden, kann sofort die Rhodiumextraktion vorgenommen werden. Dazu wird die Salpetersäurekonzentration auf 3,5 Mol/l eingestellt und als Extraktionsmittel Di-n-butylsulfid eingesetzt. Die Extraktionstemperatur beträgt 60°C , das Volumenverhältnis wäßrige Phase zu organische Phase 1 : 1. Nach einer Kontaktzeit von 20 Minuten in einem thermostatisierbaren Schüttel- oder Rührgefäß werden die Phasen getrennt. In der organischen Phase befinden sich mehr als 98 % des ursprünglich in der wäßrigen Phase enthaltenen Rhodiums. Die anderen Metallionen sind in der organischen Phase nicht nachweisbar.
2. In einer salpetersauren Lösung sind $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Rhodium und $3,7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Palladium enthalten. Da das Palladium unter den Bedingungen der Rhodiumextraktion mitextrahiert wird, ist es erforderlich, das Palladium vorher zu entfernen. Dazu wird die Salpetersäurekonzentration der Ausgangslösung auf 4 Mol/l eingestellt und mit einer Lösung von Di-n-octylsulfid in Tetrachlorkohlenstoff (Konzentration des Sulfids im Lösungsmittel 1 Mol/l) bei Zimmertemperatur und einem Phasenverhältnis von 1 : 1 20 Minuten lang in Kontakt gebracht. Danach sind mehr als 99 % des Palladiums in der organischen Phase enthalten. Nach der Phasentrennung wird die zurückbleibende salpetersaure Lösung erneut auf eine Salpetersäurekonzentration von 4 Mol/l eingestellt, die Temperatur auf 60°C erhöht und das Rhodium mit reinem Di-n-butylsulfid extrahiert.
3. Eine Lösung, die ca. 0,3 Mol/l HNO_3 ist, enthält folgende Men-

gen an Metallionen: 2,3 Mol/l Cu^{2+} , 0,17 Mol/l Fe^{3+} , 0,15 Mol/l Zn^{2+} , 0,05 Mol/l Pb^{2+} , 0,05 Mol/l Ag^+ , 0,02 Mol/l Pd^{2+} und 0,01 Mol/l Rh^{3+} . Diese Lösung wird zunächst mit einem Gemisch aus 50 Vol-% Gasöl ($K_t = 144 - 168/1 \text{ mm Hg}$) und 50 Vol-% n-Hexan bei einem Phasenverhältnis von 1 : 1 und einer Temperatur von 20 °C 20 Minuten lang extrahiert. Nach der ersten Extraktionsstufe stellen sich folgende Verteilungskoeffizienten ein: für Kupfer, Eisen, Zink, Blei und Rhodium kleiner als 10^{-2} , für Silber $6,8 \cdot 10^0$ und für Palladium $2,9 \cdot 10^1$. Palladium und Silber lassen sich also in wenigen Extraktionsstufen quantitativ abtrennen.

Danach wird die Säurekonzentration der zurückbleibenden Lösung die alle anderen Elemente einschließlich Rhodium enthält, auf einen Wert von 3 Mol/l Salpetersäure eingestellt. Die Extraktion des Rhodiums wird bei 60 °C mit Di-n-butylsulfid bei einem Phasenverhältnis von 1 : 1 vorgenommen. Nach 20 Minuten sind mehr als 98 % des Rhodiums in der organischen Phase nachweisbar.

4. Ein rhodiumhaltiger organischer Extrakt, der nach den in den Beispielen 1 bis 3 angegebenen Bedingungen erhalten wurde, wird bei 20 °C mit 7 N Salpetersäure behandelt. Das Phasenverhältnis beträgt etwa 1 : 1. Nach 30 Minuten sind mehr als 98 % des Rhodiums aus der organischen Phase in die wässrige Phase übergegangen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Rhodium aus salpetersauren Lösungen, insbesondere aus Lösungen der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung oder von Sekundärrohstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst alle bei Normaltemperatur und kurzen Kontaktzeiten mit neutralen schwefelorganischen Verbindungen oder deren Lösungen extrahierbaren Stoffe mit bekannten Trennverfahren abgetrennt werden und anschließend das Rhodium mit den schwefelorganischen Verbindungen in längeren Kontaktzeiten oder/und bei erhöhter Temperatur extrahiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als neutrale schwefelorganische Verbindungen Alkylsulfide, vorzugsweise Dibutylsulfid und Dioctylsulfid, sowie deren Gemische eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die schwefelorganischen Verbindungen wasserunlösliche Alkohole oder deren homologe Gemische, Alkane, Aromaten oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salpetersäurekonzentration 0,1 bis 6 Mol/l, vorzugsweise 3 bis 4 Mol/l, beträgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion des Rhodiums bei Temperaturen zwischen 25 und 70 °C erfolgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeiten bei der Rhodiumextraktion 20 bis 180 Minuten betragen.
7. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß organische Verbindungen wie Dimethylsulfoxid als Acceleratoren für die Rhodiumextraktion in Mengen von 1 bis 10 Vol-% zugesetzt werden.

240989 4

7

den.

8. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Re-extraktion des Rhodiums aus der organischen Phase mit Thioharnstoff oder mit Salpetersäure (Konzentration größer als 6 Mol/l) erfolgt.