



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 393 A1**4(51) **C 01 G 55/00**  
**C 01 G 5/00****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 01 G / 270 355 3	(22)	06.12.84	(44)	06.11.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

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

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

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


---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung 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 weitgehende quantitative Abtrennung von Palladium bzw. von Palladium und Silber. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Silber bereitzustellen, das trotz der Unbeständigkeit von Thiocyanat in salpetersauren Lösungen die Abtrennung dieser Elemente mit hoher Selektivität gewährleistet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem die Hauptmenge an Palladium und Silber durch unterstöchiometrische Zugabe von Thiocyanat in die salpetersaure Lösung und die verbleibenden Restgehalte durch Zugabe von Ferrocyanid ausgefällt werden, wobei eine  $\text{HNO}_3$ -Konzentration  $\leq 7,5$  mol/l eingestellt und der Anteil an Ferrocyaniden so bemessen wird, daß insgesamt ein Überschuß an Fällungsmittel vorhanden ist.

## Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Silber aus Abfallösungen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung 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

Zur Gewinnung von Palladium aus salpetersauren Lösungen verschiedener Edelmetalle bzw. aus Spaltproduktlösungen und Katalysatorrückständen bzw. von Silber vor allem aus Edelmetallschrott sind eine Reihe von Extraktions-, Ionenaustausch- und Fällungsverfahren beschrieben worden.

Im einzelnen sind das für Palladium:

- Extraktion mit Tricaprylmonomethylammoniumchlorid (C. A. Coloin: ARH-1346 (1969), H. V. Panesker: ARH-733 (1968))
- Sorption an Aktivkohle (USP 3.848 048)
- Sorption an oder die Fällung mit Metallferrocyaniden (WP 141 267)
- Sorption durch chelatbildende Ionenaustauscher (DE-AS 1 532 131, DE-AS 1 964 922)
- Fällungsverfahren mit Äthylen und Propylen (GB-PS 1 312 862), Kohlenmonoxid (USP 4 163 664), Wasserstoff (GB-PS 1 073 007), Rhodanid (DE-OS 1 935 169), Jodid (DE-AS 1 153 737), Dimethylglyoxim (DE-AS 2 340 213) und Olefinen (DE-AS 1 816 162) sowie auf Grundlage der Bildung der Doppelsalze  $Cs_2PdCl_6$  bzw.  $Rb_2PdCl_6$  (FR-PS 2 320 263).

Für die Gewinnung von Silber dient die Zementation mit Eisen oder Kupfer, die Fällung von Silberchlorid oder die Sorption durch Ferrocyanide (DE-AS 2 125 542).

Für die gemeinsame Abtrennung von Pd und Ag aus salpetersaurer Lösung ist die Fällung mit Bromid im Überschuß mit nachfolgender Umwandlung des löslichen  $PdBr_4^{2-}$  in unlösliches  $PdBr_2$  durch Erhitzen oder längeres Durchleiten von Luft vorgeschlagen worden (WP C 01 G/255 387 7 und WP C 01 G/259 533 0).

Die aufgeführten Verfahren weisen verschiedene Nachteile auf. So ist bei der Fällung mit Bromid zu beachten, daß während des Prozesses in der Lösung freie Bromionen

auftreten und ferner bei der Umsetzung des  $\text{PdBr}_4^{2-}$  zu  $\text{PdBr}_2$ , elementares Brom freigesetzt wird, wodurch eine Gefährdung der Apparaturen durch Korrosion erfolgt. Ferner ist diese Umwandlung energie- und zeitaufwendig.

Die Fällung des Pd mit Ferrocyaniden gemäß WP 141 267 wird, wie eingehende Versuche ergaben, durch die Anwesenheit von Kupfer dahingehend gestört, daß Kupfer bevorzugt gefällt wird und erst nach langen Ruhezeiten (15 - 20 h) das Pd weitgehend ausgefällt wird. Eine befriedigende Pd-Abtrennung kann zwar durch Fällung mit sehr verdünnten Ferrocyanidlösungen erreicht werden, jedoch führt dies bei salpetersauren Lösungen von Elektronikschrott, die immer Kupfer als Hauptbestandteil enthalten, zu einer starken Volumenzunahme (u. U. zu einer Verdoppelung des Lösungsvolumens), wodurch die weitere Verarbeitung gestört wird. Ferner wurde gefunden, daß aus solchen Lösungen das Ag, entgegen dem Verhalten in kupferfreien Lösungen, nicht vollständig fällbar ist, so daß merkliche Silberanteile (ca. 10 - 20 % vom Vorlaufen) in der Lösung verbleiben.

Eine gemeinsame Abtrennung des Pd und Ag aus salpetersauren Lösungen kann durch Fällen mit Thiocyanat erfolgen, da die Schwerlöslichkeit des  $\text{AgSCN}$  bekannt und Pd gemäß DE-OS 1 935 169 mit Thiocyanat weitgehend gefällt wird. Dabei muß mindestens die stöchiometrisch erforderliche Thiocyanatmenge eingesetzt werden; im Durchführungsfall aber stets ein deutlicher Fällmittelüberschuß, um eine praktisch quantitative Fällung zu gewährleisten. Die technologische Realisierung wird aber dadurch entscheidend beeinträchtigt, daß Thiocyanat in salpetersauren Lösungen

unbeständig ist und sich unter Gasentwicklung (nitrose Gase, HCN und HSCN) und Wärmeentwicklung zersetzt. Eigene Untersuchungen zeigten, daß die Geschwindigkeit der Reaktion von Thiocyanat mit  $\text{HNO}_3$  sowohl mit steigenden Thiocyanat- als auch wachsenden Salpetersäuregehalten zunimmt. Bei einer Thiocyanatkonzentration von 0,3 mol/l und Zimmertemperatur trat bei einem Salpetersäuregehalt von 2 mol/l innerhalb 90 min, bei einem  $\text{HNO}_3$ -Gehalt von 9 mol/l bereits innerhalb von 5 min die Zersetzungsreaktion ein, wobei diese in vielen Fällen explosionsartig verlief. Auch in salpetersauren Edelmetalllösungen, z. B. 3 M salpetersauren Laugelösungen von Elektronikschrott, die neben Pd und Ag größere Mengen an Cu, Pb und Sn enthielten, beobachtete man bei der Fällung mit einem 10 % Überschuß an Thiocyanat (bezogen auf die Edelmetalle) nach kurzer Zeit eine deutliche Erwärmung und eine starke Gasentwicklung.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist eine weitgehend quantitative Abtrennung von Palladium bzw. von Palladium und Silber aus Abfalllösungen unter Vermeidung der oben aufgeführten Nachteile.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Ausgehend von den technischen Ursachen der Mängel der bekannten Lösungen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Pd bzw. Pd und Ag bereitzustellen, das trotz der Unbeständigkeit von Thiocyanat in salpetersauren Lösungen die Abtrennung dieser Elemente mit

hoher Selektivität gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem die Hauptmenge an Palladium und Silber durch unterstöchiometrische Zugabe von Thiocyanat in die salpetersaure Lösung und die verbleibenden Restgehalte durch Zugabe von Ferrocyanid ausgefällt werden, wobei eine  $\text{HNO}_3$ -Konzentration  $\leq 7,5 \text{ mol/l}$  eingestellt und der Anteil an Ferrocyaniden so bemessen wird, daß insgesamt ein Überschuß an Fällungsmittel vorhanden ist.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß im Gegensatz zu freien Thiocyanat-Ionen die  $\text{AgSCN-}$  und  $\text{Pd(SCN)}_2$ -Niederschläge gegenüber Salpetersäure in einem weiten  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereich (bis zu  $7,5 \text{ mol/l}$ ) auch bei langen Kontaktzeiten (mindestens 8 Tage) stabil sind.

Diese Stabilität gegenüber  $\text{HNO}_3$  ist auf die Thiocyanate des Pd und Ag beschränkt. So bildet sich in kupferhaltigen Laugelösungen von Elektronikschrott ein schwarzer Niederschlag von  $\text{Cu(SCN)}_2$ , der aber durch  $\text{HNO}_3$  zerstört wird. Die Reaktionszeiten der oxydativen Zersetzung dieses Niederschlages betragen in  $0,5 - 2 \text{ M HNO}_3$  einige Stunden und in  $\geq 3 \text{ M HNO}_3$  wenige Minuten.

Daraus ergibt sich die erfindungsgemäße Lösung des Problems dahingehend, daß man mit einer unterstöchiometrischen Menge Thiocyanat, das direkt in die salpetersaure Lösung gegeben wird, die Hauptmenge Pd und Ag (ca. 85 - 95 %) ausfällt. Auf diese Weise kann der in der Oxydierbarkeit des Thiocyanats liegende Nachteil bei der Anwendung dieses Fällmittels in salpetersaurer Lösung beseitigt werden, da die  $\text{AgSCN-}$  und  $\text{Pd(SCN)}_2$ -Niederschläge stabil sind und sich in der Lösung aufgrund der unterstöchiometrischen Fällweise nur Spurengehalte an freien Thiocyanationen befinden, was auch nach langer Reaktionszeit zu keiner erkennbaren Instabilität führt.

Weitere Vorteile ergeben sich daraus, daß, wie festgestellt wurde, die unterstöchiometrische Menge Thiocyanat in Form einer hochkonzentrierten (faktisch gesättigten) Lösung in das Reaktionsgemisch eingebracht werden kann, ohne daß eine Reaktion mit der anwesenden Salpetersäure erfolgte. Weiterhin zeigte sich, daß Pd und Ag auch in Gegenwart von Makromengen von Buntmetallen, insbesondere Cu, die ebenfalls mit Thiocyanat Niederschläge bilden, bevorzugt ausgefällt wird. Deren Anwesenheit beeinträchtigt daher nicht die angestrebte möglichst weitgehende, aber unterstöchiometrische Ausfällung des Ag und Pd.

Die nach der unterstöchiometrischen Fällung noch in der Lösung verbliebenen Restgehalte an Pd und Ag können in einem weiteren Verfahrensschritt abgetrennt werden. Besonders vorteilhaft ist die Fällung mit Ferrocyaniden. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bei der Nachfällung mit Ferrocyaniden die oben erwähnte Störung sowohl der Pd- als auch der Ag-Abtrennung durch die Anwesenheit von Buntmetallen, insbesondere Kupfer, nicht auftritt. Die Fällung verläuft auch dann störungsfrei, wenn die Fällungsmittel nicht nacheinander, sondern als Gemisch zugegeben werden, wobei der  $\text{SCN}^-$ -Anteil stets unter der stöchiometrisch erforderlichen Menge gehalten und der Anteil an Ferrocyaniden so bemessen wird, daß insgesamt ein deutlicher Überschuß an Fällungsmittel vorhanden ist. Die Menge des in der ersten Fällungsstufe zugegebenen Thiocyanatanteils kann dabei 20 ... 95 % betragen, allerdings ist es insbesondere bei hohen Edelmetallkonzentrationen der Lösung und einem hohen Silberanteil günstig, etwa 80 - 90 % der stöchiometrischen Thiocyanatmenge zuzugeben. Da im Fall des Thiocyanats mit nahezu

gesättigten Lösungen ( $\leq 8,5$  molaren Lösungen) gefällt werden kann, wird die Volumenvergrößerung durch die Zugabe des Fällmittels hierbei besonders gering gehalten.

Die Menge der zugegebenen Ferrocyanidlösung sollte so gewählt werden, daß die Gesamtmenge an Thiocyanat und Ferrocyanid einen 10 - 20 % stöchiometrischen Überschuß, bezogen auf den Pd- und Ag-Gehalt, entspricht. Hierbei ist es zweckmäßig, daß die Konzentration der Ferrocyanidlösung 0,2 mol/l nicht übersteigt, um eine rasche Abtrennung des Pd zu gewährleisten. Bei der Fällung ist es günstig, insbesondere bei hohen Fällungsmittelkonzentrationen, das Fällungsmittel langsam zuzugeben und die Lösung dabei intensiv zu durchmischen. Dabei empfiehlt es sich, vor allem in Gegenwart größerer Mengen Kupfer und anderer Übergangsmetalle, die schwerlösliche Ferrocyanide bilden, Rührzeiten von 15 bis 60 min zu wählen sowie zur Erleichterung der Filtration den Niederschlag sich absetzen zu lassen, so z. B. durch Stehen über Nacht.

Die Filtrierbarkeit des Niederschlages kann durch das Verhältnis von Thiocyanat und Ferrocyanid beeinflusst werden. Niederschläge mit einem höheren Thiocyanatanteil sind grobkörniger, während Niederschläge mit einem Anteil von mehr als 30 % Ferrocyanid voluminöser und wasserhaltiger ausfallen.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an nachstehenden Beispielen näher erläutert:

1. Zu 50 ml einer salpetersauren Laugelösung von Elektronenschrott mit einem Gehalt von 8,2 g Pd/l, 18 g Ag/l, 44 g Cu/l werden unter intensivem Rühren 1,7 ml einer 8,45 molaren Kaliumthiocyanatlösung gegeben, was einer Menge von 90 % der für die gemeinsame Pd- und Ag-Fällung notwendigen Menge entspricht. Nach einer Alterungszeit von etwa 5 min werden 6 ml einer 0,2 molaren Kaliumferrocyanidlösung zugegeben und die Suspension 1 h gerührt und nach Absetzen über Nacht wie üblich filtriert. Die Gesamtmenge des Fällungsmittels entspricht einem 20 % Überschuß. Im Niederschlag befinden sich mehr als 99,3 % Pd und 99,8 % Ag.
2. Führt man den Versuch wie in Beispiel 1 angegeben aus und verwendet als Fällungsmittel ein Gemisch von 1,7 ml 8,45 m Kaliumthiocyanat und 6 ml 0,2 m Kaliumferrocyanid, so befinden sich im Niederschlag mehr als 99,5 % Pd und 99,7 % Ag.
3. Zu 50 ml einer salpetersauren Laugelösung von Elektronenschrott, wie sie in Beispiel 1 eingesetzt wurde, gibt man unter intensivem Rühren 1,5 ml einer 8,45 m Kaliumthiocyanatlösung entsprechend ca. 80 % der für eine gemeinsame Pd- und Ag-Fällung erforderlichen Menge und nach einer Alterungszeit von etwa 5 min 8 ml einer 0,2 m Kaliumferrocyanidlösung. Anschließend wird die erhaltene Suspension 4 h gerührt. Die Gesamtmenge des Fällungsmittels entspricht einem 20 % Überschuß. Im Niederschlag befinden sich 99,5 % Ag und mehr als 99,4 % Pd.

4. Führt man den Versuch wie in Beispiel 3 angegeben aus und verwendet als Fällungsmittel ein Gemisch von 1,5 ml 8,45 m Kaliumthiocyanat und 8 ml 0,2 m Kaliumferrocyanid, so befinden sich im Niederschlag mehr als 99,5 % Pd und 99,82 Ag.

### Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Silber aus Abfallösungen, insbesondere salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen oder von palladium- und silberhaltigen Edelmetallrückständen durch Fällung mit Thiocyanat und Ferrocyanid, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptmenge an Palladium und Silber durch unterstöchiometrische Zugabe von Thiocyanat in die salpetersaure Lösung und die verbleibenden Restgehalte durch Zugabe von Ferrocyanid ausgefällt werden, wobei eine  $\text{HNO}_3$ -Konzentration  $\leq 7,5$  mol/l eingestellt und der Anteil an Ferrocyaniden so bemessen wird, daß insgesamt ein Überschuß an Fällungsmittel vorhanden ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung vorzugsweise mit 80 - 90 % der stöchiometrisch erforderlichen Thiocyanatmenge erfolgt und der Anteil an Ferrocyaniden so bemessen wird, daß insgesamt ein 10 - 20 %iger Überschuß an Fällungsmittel, bezogen auf den Pd/Ag-Inhalt, vorhanden ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungsmittel nacheinander oder im Gemisch zugegeben werden.