



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 033 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 / 277 004 0	(22)	04.06.85	(44)	06.08.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Pfrepper, Gerd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pfrepper, Regine, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Abtrennung von Palladium aus sauren Lösungen

(57) Um die Selektivität der Pd-Abtrennung aus sauren Lösungen, insbesondere aus Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff oder aus edelmetallhaltigen Laugelösungen von Spezienschrott, durch Fällung mit Ferrocyanidionen bzw. durch Sorption an schwerlöslichen Ferrocyaniden zu erhöhen, wird das Fällungsmittel bzw. das Sorbens in substöchiometrischen Mengen zugesetzt. Pd-II-Ionen bauen Ferrocyanidionen ab, wobei Pd-II hauptsächlich in schwerlöslichen Pd(CN)₂ überführt wird. Der Reinheitsgrad des abgetrennten Palladiums wird wesentlich erhöht.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Abtrennung von Palladium aus sauren Lösungen durch Fällung mit Ferrocyanidionen bzw. durch Sorption an schwerlöslichen Ferrocyaniden, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fällungsmittel bzw. das Sorbens in substöchiometrischen Mengen, bezogen auf den Palladiumgehalt, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge an eingesetztem Fällungsmittel bzw. Sorbens im Bereich von 0,4 bis 0,8 der stöchiometrischen Menge liegt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fällung bzw. die Sorption bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fällung mit substöchiometrischen Mengen Ferricyanidionen bzw. die Sorption an substöchiometrischen Mengen schwerlöslicher Ferricyanide durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Palladium aus sauren Lösungen, insbesondere aus Abfalllösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff oder aus edelmetallhaltigen Laugelösungen von Spezialschrott, durch Fällung mit Ferrocyanid bzw. durch Sorption an Ferrocyaniden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Palladium kann aus sauren Lösungen weitgehend selektiv durch Extraktion, Ionenaustausch mit Anionenaustauschern oder chelatbildenden Ionenaustauschern und Fällung abgetrennt werden. Besonders günstig ist die Fällung mit Ferrocyanidionen bzw. die Sorption an schwerlöslichen Ferrocyaniden (DD-WP 141 267) wegen ihrer Einfachheit, der großen Empfindlichkeit der Palladiumfällung, dem hohen Konzentrierungseffekt und der Tatsache, daß die palladiumhaltige Lösung im allgemeinen ohne Vorprozesse (z. B. Neutralisation) eingesetzt werden kann. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß trotz der hohen Selektivität für Palladium bei Anwendung eines Fällungsmittelüberschusses aus der palladiumhaltigen Lösung weitere Elemente ausgefällt bzw. sorbiert werden. Bei der Palladiumabtrennung aus Abfalllösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff wird neben dem Palladium je nach Art des eingesetzten Sorbens auch ein Teil des in solchen Lösungen enthaltenen radioaktiven Cäsiums vom Sorbens aufgenommen, so daß aufgrund der hohen spezifischen Aktivität des Spaltcäsiums aufwendige Reinigungsoperationen erforderlich sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der Selektivität der Palladiumabtrennung aus sauren Lösungen durch Fällung bzw. Sorption.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Abtrennung von Palladium durch Fällung mit Ferrocyanidionen bzw. durch Sorption an schwerlöslichen Ferrocyaniden so zu verändern, daß die Selektivität der Abtrennung erhöht wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Zugabe des Fällungsmittels bzw. des Sorptionsmittels in substöchiometrischer Menge, bezogen auf den Palladiumgehalt der Lösung, erfolgt. Trotz der substöchiometrischen Mengen an Fällungsmittel bzw. Sorbens wird überraschenderweise eine (annähernd) quantitative Fällung bzw. Sorption des Palladiums erreicht. Bisher wurde dafür mindestens eine stöchiometrische Menge an Fällungsmittel bzw. Sorbens für erforderlich gehalten. Die Erfindung baut auf der neuen Erkenntnis auf, daß Pd-II-Ionen in der Lage sind, Ferrocyanidionen abzubauen, wobei Fe-II-Ionen freigesetzt werden und Pd-II hauptsächlich in schwerlösliches $\text{Pd}(\text{CN})_2$ überführt wird. Da mit einem Ferrocyanidion auf diese Weise drei Pd-II-Ionen ausgefällt werden, erhöht sich die Fällungsausbeute von Palladium im Vergleich zum theoretischen Wert um 50%. Die für eine (annähernd) quantitative Fällung des Palladiums erforderliche Fällungsmittel- bzw. Sorbensmenge liegt deshalb im Bereich des 0,4- bis 0,8fachen der stöchiometrischen Menge.

Als Fällungsmittel wird z. B. eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, als Sorbens ein festes Metallferrocyanid, z. B. Uranium-, Silber-, Cadmium-, Blei-, Zink-, Nickel-, Kupfer- oder Cobaltferrocyanid, eingesetzt.

Die vollständige Zerstörung der schwerlöslichen Metallferrocyanide erfordert bei höheren Reaktionstemperaturen Reaktionszeiten von einigen Stunden (bei z. B. 100°C etwa 8 bis 10 Stunden). Es werden Kapazitäten von 5 bis 9 kg Pd/kg Sorbens erreicht. Bei Einsatz eines löslichen Ferrocyanids als Fällungsmittel sind in der Regel drei Stunden Schüttelzeit bei Zimmertemperatur ausreichend.

Der Abbau der Ferrocyanidionen durch das Palladium erfolgt in einem weiten Bereich der Säurekonzentration; im Fall von Salpetersäure im Bereich von 0,5 bis 9,5 mol/l.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sich der Reinheitsgrad des abgetrennten Palladiums wesentlich erhöht. So enthält der Niederschlag der Palladiumfällung aus einer Modell-Purexlösung mit Kaliumferrocyanid im Überschuß neben Eisen noch 6 bis 30% des in der Lösung vorhandenen Cäsiums, während bei der Fällung mit substöchiometrischen Mengen weniger als 3% Cäsium mitgefällt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch bei Lösungen anwendbar, in denen neben dem Palladium noch andere Metalle enthalten sind, z. B. Silber, Blei, Uranium, Kupfer, Zink, Nickel und Cadmium. Die Fällung des Palladiums mit Ferrocyanidionen wird dadurch nur wenig beeinflusst. So werden z. B. mit 53% der stöchiometrischen Fällungsmittelmenge aus einer fremdmetallfreien salpetersauren Palladiumlösung 98,3%, aus einer Lösung mit zusätzlichen Fremdmetallen im molaren Verhältnis von Palladium zu Metall von 1:1 bei Gegenwart von Blei 93,6%, bei Silber 91% und bei Nickel 87,7% des Palladiums ausgefällt.

Das für Ferrocyanide beschriebene Verfahren ist auch auf Ferricyanide anwendbar, da auch das $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ion durch Pd-II zersetzt wird. Der Effekt der substöchiometrischen Anwendung ist derselbe wie beim Ferrocyanid, d. h. Verbesserung der Reinheit des ausgefällten Palladiums und Erhöhung der Kapazität.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Zu 10 ml einer palladiumhaltigen Lösung in 3 m HNO_3 mit einem Gehalt von 5 mg Pd/ml werden 5 ml einer 0,05 m $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung gegeben, was 106% der stöchiometrischen Fällungsmittelmenge, bezogen auf die Bildung von $\text{PdFe}(\text{CN})_6$, entspricht. Nach 16 Stunden Schütteln befinden sich 99,9% Palladium im Niederschlag. Werden unter sonst gleichen Bedingungen nur 3 ml der 0,05 m $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung zugesetzt, was 64% der stöchiometrischen Fällungsmittelmenge entspricht, so beträgt der Fällungsgrad des Palladiums 99,7%.

Beispiel 2

50 ml einer Modell-Purexlösung mit einem Palladiumgehalt von 4,5 mg/ml in 3 m HNO_3 und einem Cäsiumgehalt von 0,5 mg/ml, die auch die übrigen Spaltprodukte in Originalkonzentrationen sowie Nickel, Aluminium und Natrium enthält, werden mit 20 ml einer 0,05 m $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung versetzt, was 95% der stöchiometrischen Fällungsmittelmenge entspricht. Dabei werden 99% Palladium ausgefällt. Der mitgefällte Cäsiumanteil beträgt 22%. Wird die Fällungsmittelmenge auf die Hälfte reduziert, so werden 88% Palladium ausgefällt und nur noch maximal 3% Cäsium mitgefällt.

Beispiel 3

10 ml einer Lösung von Palladiumnitrat in 3 m HNO_3 mit einem Palladiumgehalt von 5 mg/ml werden mit 50 mg Zinkferrocyanid einer Zusammensetzung $\text{K}_{0,82}\text{Zn}_{1,55}\text{Fe}(\text{CN})_6$ versetzt und das Gemisch 16 Stunden geschüttelt. Danach befinden sich 52,4% Palladium im Sorbens, was einer Gewichtskapazität von 4,9 mmol Pd/g Sorbens entspricht. Die theoretische Kapazität des Sorbens, berechnet aus dem Eisengehalt und bezogen auf die Bildung von $\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, beträgt 4,85 mmol Pd/g. Wird die Sorption jedoch 8 Stunden lang unter Kochen am Rückfluß vorgenommen, so werden 84,3% Palladium vom Sorbens aufgenommen, was einer Kapazität von 8 mmol Pd/g Sorbens entspricht.

Beispiel 4

Zu 10 ml einer palladiumhaltigen Lösung in 3 m HNO_3 mit einem Palladiumgehalt von 5 mg/ml werden 3,1 ml einer 0,05 m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung gegeben, was 50% der stöchiometrischen Fällungsmittelmenge entspricht. Nach 24 Stunden befinden sich 94,3% Palladium im Niederschlag. Bei Verlängerung der Schüttelzeit auf 48 Stunden erhöht sich der Fällungsgrad auf 98,8% Palladium.