

**CONTRIBUTION TO THE DEVELOPMENT OF
HYDROMETALLURGICAL SEPARATION AND
CONCENTRATION TECHNIQUES FOCUSED ON
PRECIOUS METALS RECOVERY**

**Memòria presentada per optar al Grau de
Doctor en Ciències Químiques - Menció Doctor Europeu**

MIQUEL ROVIRA i BOIXADERAS

Barcelona, desembre de 1997

**Departament
d'Enginyeria Química**

**Unitat de Química Inorgànica
i Analítica**

E.T.S.E.I.B.
Diagonal, 647
E-08028 Barcelona
Tels. (3) 401 65 57/70/54
Fax (3) 401 58 14/66 00/71 50

La Dra. **ANA MARIA SASTRE REQUENA**, Professora Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya

CERTIFICA

Que la present memòria de títol: **“CONTRIBUTION TO THE DEVELOPMENT OF HYDROMETALLURGICAL SEPARATION AND CONCENTRATION TECHNIQUES FOCUSED ON PRECIOUS METALS RECOVERY”** ha estat realitzada sota la meua direcció, per **Miquel Rovira i Boixaderas**, Llicenciat en Ciències Químiques i que constitueix la seva Tesi per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques - Menció Doctor Europeu.

I per a que així consti i tingui els efectes oportuns, signo la present certificació a Barcelona, el 4 de desembre de mil nou-cents noranta-set.

Dra. Ana Maria Sastre Requena

Un cop finalitzat aquest treball vull agrair a totes aquelles persones que m'han ajudat en qualsevol aspecte durant aquests anys:

Aquesta Tesi Doctoral ha estat dirigida per la Dra. Ana M. Sastre, a la qual agraeixo molt profundament els seus suggeriments, dedicació, interès i disponibilitat, així com l'impuls que m'ha proporcionat per a realitzar estades a l'estranger i participar a congressos.

Al Dr. Josep Arnaldos i al Dr. José Luis Cortina també els hi agraeixo la seva col.laboració en aquest projecte: al José Luis Cortina l'ajuda dispensada així com les molt bones estones passades al Departament, i al Josep Arnaldos els seus consells i la seva valuosa aportació en el camp de les resines impregnades i del llit fluiditzat.

Així mateix faig extensiu el meu agraïment al tots els altres professors del Departament que han col.laborat directament o indirectament en aquesta Tesi: al Dr. Manuel Aguilar per les seves reflexions i a la Dra. Núria Miralles per l'interès mostrat. De forma especial també vull agrair al Dr. Joan de Pablo per haver confiat en mi, al igual que el Dr. Ignasi Casas. Al Dr. Antonio Florido, Dra. Adriana Farran, Dra. María Martínez i Dr. Javier Giménez, també moltes mercès per tot.

Al Dr. Shigendo Akita per haver-me acceptat a treballar al *Nagoya Municipal Industrial Research Institute* i per tot el que va fer junt amb la seva muller per a mi durant l'estada al Japó. Al Dr. Shigendo Akita a més, li agraeixo l'ajuda que em va proporcionar en la preparació del congrés d'Antalya. Igualment tinc molt bon record de l'acolliment rebut per part del Dr. Hiroshi Takeuchi de la *Nagoya University*.

També vull mostrar el meu reconeixement envers al Dr. George P. Demopoulos per al bon tracte rebut i tot el que vaig aprendre a la *McGill University* de Montreal i al Dr. Seyed N. Ashrafizadeh per introduir-me a les membranes líquides.

Igualment al Dr. Jean-Pierre Brunette, de l'*École Européene de Chimie, Polymères et Matériaux, Université Louis Pasteur*, d'Estrasburg, li agraeixo l'ajuda desinteressada durant la meva estada a França.

A la Dra. Isabel Villaescusa, de la *Universitat de Girona*, per les facilitats proporcionades per a la realització de proves amb llit fluiditzat al seu laboratori.

Al Dr. Anil Kumar per haver-se llegit algunes parts d'aquesta Tesi i per als seus comentaris de gran interès.

A tot els companys i amics del dins i fora del Departament que han fet possible disfrutar d'un ambient simpàtic durant aquests anys. Al Xavier Herranz, Luisa Hurtado i Nobuhisa Hyodo per haver col.laborat molt eficientment en algunes parts d'aquest treball. A la Carme Serra per ser una excel.lent amiga i companya de despatx, a la Dra. Fátima que m'ha ajudat sempre que he tingut dubtes, al Dr. Vicenç per les seves aportacions científiques i les estones passades a l'Alguer, al Madi i a l'Erny per als seus consells pràctics, a l'Òscar per ajudes varies, a l'Elena per explicar-me el funcionament de l'ICP, a la Isabel Pérez, Mireia, Rubens, Víctor, Santi Ruíz, Lara, Isabel Villuendas, Abdel, Ramon Jané, Noèlia, Conchi, Ra, Xavier Riera, Juan Ramon, Susana, Francesc Morell, Eliana, Elizabeth, Reda, Monir, Pep, Gemma...

A la meva família per al suport de tot tipus rebut per tal que pogués estudiar, sobretot als meus pares per al seu recolzament incondicional, a en Josep i la Montse i evidentment a l'Adrià que també ha col.laborat a la seva manera.

A la Montserrat per ajudar-me en moltíssimes coses i per haver tingut paciència tant quan he estat aquí com a fora, moltes gràcies!

Aquest treball ha estat possible gràcies a la concessió d'una Beca de Formació de Postgrau del *Programa Nacional de Formación de Personal Investigador (Ministerio de Educación y Ciencia)*.

La present Tesi Doctoral ha estat finançada mitjançant els projectes: MAT93-0621-C03-02 CICYT (*Ministerio de Educación y Ciencia*), QUI96-1025-C03-02 CICYT (*Ministerio de Educación y Cultura*), QFN93-4414 CIRIT i 96SGR00101 CIRIT (*Generalitat de Catalunya*).

**CONTRIBUTION TO THE DEVELOPMENT OF HYDROMETALLURGICAL
SEPARATION AND CONCENTRATION TECHNIQUES FOCUSED ON
PRECIOUS METALS RECOVERY**

Miquel Rovira i Boixaderas

**Departament d'Enginyeria Química
Universitat Politècnica de Catalunya**

Aquesta Tesi Doctoral resumeix el treball presentat en els següents articles:

- I. ***Selective Liquid-Liquid Extraction of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Media by Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid (DEHTPA)***
M. Rovira, J. L. Cortina i A. M. Sastre
Solvent Extraction and Ion Exchange (Sotmès per a publicació)
- II. ***Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid-Membrane Transport of Palladium(II) using Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid***
M. Rovira i A. M. Sastre
Journal of Membrane Science (Sotmès per a publicació)
- III. ***Permeation of Iridium(IV) and Metal Impurity Chlorocomplexes through a Supported Liquid Membrane Designed for Rhodium Separation***
S. N. Ashrafizadeh, G. P. Demopoulos, M. Rovira i A. M. Sastre
Separation Science and Technology (En premsa)
- IV. ***Impregnated Resins Containing Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid (DEHTPA) for the Extraction of Palladium(II). I. Preparation and Study of the Retention and Distribution of the Extractant on the Resin***
M. Rovira, L. Hurtado, J. L. Cortina, A. M. Sastre i J. Arnaldos
Solvent Extraction and Ion Exchange (En premsa)
- V. ***Impregnated Resins containing Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid (DEHTPA) for the Extraction of Palladium(II). II. Selective Palladium Recovery from Hydrochloric Acid Solutions***
M. Rovira, J. L. Cortina, J. Arnaldos i A. M. Sastre
Solvent Extraction and Ion Exchange (Sotmès per a publicació)
- VI. ***Recovery of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions using Impregnated Resins containing Alamine 336***
M. Rovira, L. Hurtado, J. L. Cortina, J. Arnaldos i A. M. Sastre
Reactive and Functional Polymers (En premsa)

- VII. ***Recovery and Separation of Platinum Group Metals using Impregnated Resins containing Alamine 336***
M. Rovira, J. L. Cortina, J. Arnaldos i A. M. Sastre
Solvent Extraction and Ion Exchange (Sotmès per a publicació)
- VIII. ***Palladium Recovery from Automotion Catalyst Converters using Impregnated Resins in a Fluidized Bed Column***
M. Rovira, L. Hurtado, J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre i J. Arnaldos
Second European Meeting on Chemical Industry and Environment. Vol. 2.
Editors: N. Piccinini i R. Delorenzo. *Politecnico di Torino*. Pàg. 469-477 (1996)
Treball presentat a l'Alguer, Itàlia, el 13 de setembre de 1996
- IX. ***Coacervation Characteristics of Nonionic Surfactants and their Application to Metal Separation***
S. Akita, M. Rovira, A. M. Sastre, N. Hyodo i H. Takeuchi
International Symposium on Liquid-Liquid Two Phase Flow and Transport Phenomena. *International Centre for Heat and Mass Transfer*. Ankara. (En premsa)
Treball presentat a Antalya, Turquia, el 5 de novembre de 1997
- X. ***Metal Separation using Coacervation Characteristics of Nonionic Surfactant. I. Equilibrium Distribution of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solutions***
S. Akita, M. Rovira, A. M. Sastre i H. Takeuchi
Separation Science and Technology (Sotmès per a publicació)
- XI. ***Metal Separation using Coacervation Characteristics of Nonionic Surfactant. II. Application of Cloud Point Extraction to Gold Recovery from Printed Substrate***
S. Akita, M. Rovira, A. M. Sastre i H. Takeuchi
Separation Science and Technology (Sotmès per a publicació)

CONTENTS

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 1.1. Precious Metals: Significance and Resources | 1 |
| 1.2. Precious Metals Recovery: Conventional and Alternative Routes | 3 |
| 1.3. Fundamental Chemistry of Precious Metals | 3 |
| 1.4. Solvent Extraction Mechanisms | 6 |
| 1.5. Modern Refining of Precious Metals involving Solvent Extraction | 7 |
| 1.6. Metal Separation Techniques | 9 |
| 1.6.1. Solvent Extraction | 10 |
| 1.6.2. Liquid Membranes | 11 |
| 1.6.3. Solid-Liquid Extraction | 13 |
| 1.6.4. Two-Phase Aqueous-Aqueous Extraction | 15 |
| 1.7. Extractants employed in this Work | 17 |
| 1.7.1. Amines | 17 |
| 1.7.2. 8-Hydroxyquinoline Derivatives | 18 |
| 1.7.3. Organothiophosphorous Acids | 19 |
| 1.7.4. Neutral Polyethers | 20 |
| 2. THE SCOPE OF THIS WORK | 21 |
| 3. EXPERIMENTAL PROCEDURES | 23 |
| 3.1. Liquid-Liquid Extraction | 23 |
| 3.2. Supported Liquid Membranes | 24 |
| 3.3. Impregnated Resins | 24 |
| 3.4. Impregnated Resins combined with a Fluidized Bed Column | 26 |
| 3.5. Cloud Point Extraction | 26 |
| 4. RESULTS AND DISCUSSION | 26 |
| 4.1. Preparation and Characterization of Impregnated Resins | 26 |
| 4.2. Extractant Distribution between the Organic and the Aqueous Phase | 27 |
| 4.3. Metal Extraction Kinetics | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 4.4. Metal Extraction Thermodynamics | 28 |
| 4.5. Metal Stripping | 29 |
| 4.6. Permeation of Pd(II) through Supported Liquid Membranes | 30 |
| 4.7. Cloud Point Extraction of Au(III) | 30 |
| 4.8. Selectivity of Metal Recovery Systems | 30 |
| 4.9. Applications | 31 |
| 5. CONCLUSIONS | 32 |
| 6. REFERENCES | 33 |