



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Desenvolupament de vies de valorització per a un residu industrial

Ricard Reynaldos i Sistané



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartitqual 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartitqual 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Desenvolupament de vies de valorització per a un residu industrial

Ricard Reynaldos i Sistané



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Programa de doctorat d'*Enginyeria i Tecnologia Avançades*

Desenvolupament de vies de valorització per a un residu industrial

Ricard Reynaldos i Sistané

Director:

Dr. Joan Llorens Llacuna

Tutor:

Dr. Joan Mata Álvarez

Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica, Universitat de Barcelona

Barcelona, abril de 2017

*“Més enllà de la nit que m’envolta
negra como l’abisme insondable,
jo agraeixo al Déu que sigui
per la meva ànima invicta.”*

(Extracte d’*Invictus*; W. E. Henley)

AGRAÏMENTS

Al final sembla que tot arriba per al qui sap esperar. Després d'una tesi accidentada amb força entrebancs, he aconseguit acabar aquest projecte o almenys arribar a la defensa. El món del residus em va portar a la universitat a iniciar un doctorat que no té res a veure amb el present i pràcticament sis anys després puc dir que aquest cicle s'ha acabat.

No obstant això, en el transcurs d'aquesta etapa he pogut créixer com a investigador i he après tot el que he pogut del Dr. Llorens, tingui a veure amb la tesi o no.

M'agradaria mencionar els col·laboradors Adrià i Aurora, que es van unir en aquesta tasca i de ben segur que el fruit de la seva feina es reconeix en aquesta tesi.

Agraeixo especialment als meus companys de despatx, en Jordi i l'Alexandra Bonet, els temps que hem compartit a la universitat. Segur que no en podria haver tingut uns de millors, l'únic que lamento és no haver pogut treballar més al seu costat.

També a la meva família, que m'ha donat suport amb molta paciència durant aquests anys. Especialment a l'àvia Anita, que m'ha estat preguntant cada cop que em veia durant el transcurs d'aquests anys: "Quan t'examinaran dels estudis aquells que fas?".

Menciono obligatòriament a tots els meus companys del *Puro Pelicano* (en especial a El Ena) que han compartit amb mi l'etapa universitària. I a tots els meus amics extra universitaris que m'han donat un copet a l'espatlla quan he estat de fang fins a les orelles: l'Aleix, l'Angel, l'Anna, l'Antoniete, en Cabri (per deixar-se la wifi encesa i permetre que li *mangui* internet), en Jan (per ser sempre el meu amic), en Jose, na Laura (que encara no li he tornat el ratolí que em va deixar per escriure un resumet i l'he acabat usant per tota la tesi), la Mari...

Per últim, només per crear una miqueta de suspens, a la Sara. Aquest últim any ha estat genial i espero que a partir d'ara, sense una tesi pel mig, els que vinguin estiguin molt millor.

A tots, moltes gràcies.

Índex

Resum	1
1. Introducció	5
1.1 Producció de residus a la indústria galvànica	7
1.1.1 La indústria galvànica	7
1.1.2 Residus generats a la indústria galvànica.....	12
1.2 Gestió actual de residus de la indústria galvànica.....	18
1.3 Hidrometal·lúrgia.....	23
1.3.1 Conceptes generals.....	23
1.3.2 Lixiviació	24
1.3.3 Purificació i concentració.....	25
1.3.4 Obtenció de metalls o compostos metàl·lics.....	28
1.3.5 Propostes per valoritzar fang galvànic mitjançant la hidrometal·lúrgia que es troben en la bibliografia.....	29
1.4 Extracció líquid-líquid	32
1.4.1 Consideracions prèvies	32
1.4.2 Tipus de solvents extractors	34
1.4.3 Disseny d'un procés de separació	37
1.4.4 Equipament industrial	41
1.4.5 Recuperació de Cu(II) mitjançant solvents extractors	42
1.4.6 Extracció de Ni(II) amb solvents orgànics.....	43
1.4.7 Recuperació de Cr(III) mitjançant solvents extractors.....	43
2. Objectius	45
3. Materials i mètodes	49
3.1 Material usat.....	51
3.1.1 Reactius sòlids	51
3.1.2 Reactius líquids	51
3.1.3 Reactius orgànics	51
3.1.4 Útils i material consumible	52
3.1.5 Aparells	52
3.1.6 Fang galvànic	52
3.2 Metodologia aplicada.....	53
3.2.1 Homogeneïtzació de fang.....	53
3.2.2 Anàlisi del fang mitjançant fluorescència de raigs X.....	53
3.2.3 Càlcul d'humitat al fang.....	54

3.2.4	Dissolució de fang amb àcid sulfúric	54
3.2.5	Assajos d'electrodeposició	54
3.2.6	Anàlisi de deposicions catòdiques mitjançant difracció de raigs X	55
3.2.7	Assajos de precipitació	55
3.2.8	Preparació de la fase orgànica	56
3.2.9	Preparació de solucions aquoses sintètiques	56
3.2.10	Assajos d'extracció líquid-líquid.....	56
3.2.11	Assajos d'elució	57
3.2.12	Anàlisi de les solucions aquoses	57
3.2.13	Càlcul d'errors en les concentracions.....	57
3.3	Dificultats en el procés d'extracció líquid-líquid	58
3.3.1	Degradació del solvent extractor.....	58
3.3.2	Aparició d'una tercera fase.....	58
3.3.3	Aparició de grumolls en la fase orgànica.	59
4.	Resultats i discussió	61
4.1	Recuperació de coure i níquel sense operacions d'extracció líquid-líquid	65
4.1.1	Introducció	65
4.1.2	Resultats i discussió	66
4.1.3	Resum i conclusions.....	87
4.2	Recuperació de Cu(II) i Ni(II) amb Acorga M5640.....	89
4.2.1	Introducció	89
4.2.2	Resultats i discussió	90
4.2.3	Resum i conclusions.....	105
4.3	Extracció de Cr(III) amb Primene 81R	107
4.3.1	Introducció	107
4.3.2	Resultats i discussió	111
4.3.3	Resum i conclusions.....	123
4.4	Separació de Cr(III) i Ni(II) amb Primene 81R	124
4.4.1	Introducció	124
4.4.2	Resultats i discussió	126
4.4.3	Resum i conclusions.....	137
4.5	Proposta de procés industrial.....	138
4.5.1	Introducció	138
4.5.2	Resultats i discussió	142
4.5.3	Resum i conclusions.....	152
5.	Conclusions i recomanacions	153

5.1	Conclusions.....	155
5.2	Recomanacions	156
6.	Nomenclatura.....	157
6.1	Naturalesa dels solvents extractors comercials esmentats	159
6.2	Símbols i variables.....	160
7.	Bibliografia.....	163
8.	Annexos	173

Resum

L'augment de la demanda i el progressiu esgotament dels jaciments minerals per a produir metalls emprats en la indústria galvànica, fa que els residus d'aquesta indústria, que habitualment són gestionats als abocadors com un rebuig, siguin avui dia un producte potencialment valorable.

L'objectiu d'aquesta tesi es desenvolupar processos per a valoritzar un residu generat a les empreses galvàniques. Aquest tipus d'empresa genera un gran volum d'aigües residuals, amb baixes concentracions de metalls, resultants dels processos de rentat. Aquestes aigües se sotmeten a un tractament de depuració físicoquímic que genera un rebuig sòlid anomenat fang galvànic. Aquest fang està format bàsicament per una mescla d'hidròxids metàl·lics, sulfat de calci i aigua.

El contingut metàl·lic del fang estudiat en aquesta tesi està format per una barreja de crom, níquel, coure i ferro. Per a transformar aquest residu en un producte valoritzable s'estudia la separació dels metalls que poden acabar en forma de sals o òxids o en directament en forma metàl·lica per deposició catòdica.

En el transcurs de la recerca s'han estudiat diversos processos de separació: la lixiviació, la precipitació selectiva, l'electrodeposició i l'extracció líquid-líquid mitjançant diferents agents complexants. Cada una d'aquests processos de separació precisa d'unes condicions d'operació perquè la separació sigui efectiva i potencialment econòmica industrialment. La major part de la tesi tracta d'investigar com encadenar els diversos processos de separació i trobar les condicions òptimes de cada procés de separació per a obtenir uns productes finals valoritzables.

El resultat del treball de la tesi ha portat a dissenyar una sèrie de processos de separació que, aplicats al fang galvànic, porten a productes finals amb un cert potencial econòmic des del punt de vista industrial.

A continuació es resumeixen alguns d'aquest processos de separació:

- 1) S'ha comparat diferents mètodes de lixiviació del fang galènic: lixiviació per complexació, lixiviació oxidant i lixiviació àcida. D'aquestes tres tècniques, la lixiviació per complexació i la lixiviació oxidant no permeten la separació dels metalls valoritzables amb un rendiment elevat. La lixiviació àcida, amb àcid sulfúric 5%, permet la dissolució d'un 96% Cu(II), 99% Ni(II) i 98% Cr(III). Els insolubles resultants continguts en el fang, pràcticament tot CaSO₄, són separats per filtració.
- 2) La separació de metalls en solució mitjançant la precipitació selectiva d'hidròxids és una tècnica senzilla per a la que és possible l'obtenció de concentrats de metalls a partir de les diferències existents entre els productes de solubilitat que tenen les sals d'hidròxid formades. No obstant, la puresa dels productes obtinguts és molt baixa ja que existeix coprecipitació d'altres metalls.

- 3) S'ha estudiat l'electrodeposició per a l'obtenció de càtodes metàl·lics de coure i níquel a partir de la solució lixiviada. El rendiment elèctric i la morfologia del càtode obtingut es poden veure influenciats per la composició de l'electròlit, per això, s'han establert les condicions de treball a les quals és possible l'obtenció de metall mitjançant aquesta tècnica. En el cas de l'electrodeposició de coure, és possible obtenir coure metàl·lic pur, no obstant, la baixa concentració en la que es troba a l'electròlit obliga a treballar a baixes densitat de corrent (1 A/dm^2) per a evitar la formació d'anomalies al dipòsit (com ara dentrites o cremats). L'aplicació de l'electrodeposició de níquel no és possible, ja que la baixa concentració de Cr(III) que conté l'electròlit (100ppm) no fa possible una adequada deposició.
- 4) L'extracció líquid-líquid amb determinats agents extractants mereix un èmfasi especial degut a la seva elevada selectivitat en les separacions. Depenent de les característiques d'aquests agents extractants es produeix certa selectivitat per una determinada barreja dels metalls. L'extracció líquid-líquid a més de separar permet concentrar i per això és aplicable a separar i/o purificar un metall a partir d'una mescla metàl·lica residual de concentració diluïda. Una vegada purificat un metall la seva concentració porta a productes d'ús industrial. S'ha aprofundit en l'estudi de dos agents extractants: una oxima (Acorga M5640) i una amina primària (Primene 81R). S'ha estudiat la seva selectivitat de cara al fang galvànic s'ha adequat cada solvent a la matriu del licor galvànic i s'ha estimat les operacions de separació industrial que permeten la valorització dels metalls.

L'agent extractant Acorga M5640 permet l'extracció selectiva de Cu(II) i de Ni(II) seleccionant el pH de treball adequat. D'aquesta manera és possible obtenir solucions concentrades i purificades de cada un dels dos metalls, a partir de les quals és possible l'aplicació de tècniques com l'electrodeposició o cristallització per a l'obtenció de productes comercials. En un ampli interval de pH, l'agent extractant Acorga M5640 no interacciona amb el Cr(III), lo que permet obtenir solucions concentrades de sulfat de coure ($45,8 \text{ g/L Cu(II)}$) i de sulfat de níquel ($24,0 \text{ g/L Ni(II)}$) que són separables en forma metàl·lica mitjançant l'electrodeposició o en forma d'hidròxids mitjançant la precipitació. El crom de l'extracte es pot precipitar en forma d'hidròxid de crom pràcticament pur (93% Cr(OH)_3 (deshidratat)).

S'ha utilitzat l'amina primària Primene 81R per a l'extracció de Cr(III), que és un procés ben conegut. No obstant això, la interacció d'aquests no és del tot coneguda. Per aquest motiu s'ha estudiat l'estequiometria del complex format i s'ha proposat una possible estructura d'aquest complex d'acord amb els estudis realitzats. L'estructura proposada és la següent: $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CrOHSO}_4$, on RNH_3 és l'agent extractor Primene 81R.

S'ha utilitzat l'amina primària Primene 81R per a separar el Cr(III) del Ni(II), del lixiviat àcid del fang galvànic, en el que s'ha separat prèviament el coure. S'han estudiat les condicions de treball per a que aquest agent extractor sigui selectiu pel Cr(III). Això ha permès la valorització del Cr(III) i la purificació del Ni(II). Mitjançant aquesta operació és possible obtenir una solució concentrada de sulfat de crom(III) ($41,8 \text{ g/L Cr(III)}$) amb una puresa elevada ($> 99\%$).

Un cop analitzades les diferents operacions de valorització dels metalls del fang galvànic, s'han esbossat tres propostes de processos industrials per a recuperar els metalls continguts al fang galvànic. Els processos industrials proposats són els següents: i) els metalls obtinguts són separats mitjançant l'electrodeposició i la precipitació selectiva i no s'apliquen tècniques de concentració, ii) s'aplica l'extracció líquid-líquid de Cu(II) i Ni(II) usant l'agent extractor Acorga M5640 i iii) el Cr(III) s'extreu amb l'amina primària Primene 81R i com en el cas anterior, el Cu(II) i Ni(II) es separen amb l'oxima Acorga M5640. Aquests tres processos s'han comparat tenint en compte el factor de recuperació, la puresa dels productes obtinguts, la complexitat tècnica i l'estimació econòmica global. Tenint en compte aquests factors, s'ha conclòs que la proposta i), que no usa tècniques de concentració, no és un procés econòmicament viable ja que ofereix uns productes amb un valor afegit baix. Tant el procés ii) com el iii) són econòmicament sostenibles. Aquest últim procés afegeix més valor industrial als productes extraient Cu(II) i Ni(II) amb Acorga M5640 i el Cr(III) amb Primene 81R. Això no obstant, la seva complexitat tècnica és elevada.

En el cas de continuar en aquesta línia de recerca, com que els processos teòrics d'extracció i reextracció, han estat dissenyats basant-se en assajos a nivell de laboratori, haurien de ser executats a nivell de planta pilot, per a donar validesa i viabilitat als resultats obtinguts. Una de les etapes clau dels processos de valorització és la minimització dels residus generats. En aquesta tesi s'ha considerat l'operació de cristallització del Na_2SO_4 per evitar la producció d'aigües residuals. Sense aquesta operació, els processos industrials proposats perden viabilitat. Per tant, seria important definir la qualitat del producte resultant i estudiar els costos reals per dur a terme aquesta operació.

1. Introducció

1.1 Producció de residus a la indústria galvànica

1.1.1 La indústria galvànica

Les indústries del sector galvànic comprenen les empreses dedicades a modificar la superfície original d'una peça mitjançant un tractament superficial. Aquests tractaments s'utilitzen principalment per prevenir la corrosió, millorar les seves propietats tècniques (resistència al desgast, erosió, duresa, millora de l'adhesió per a un tractament posterior...) i donar un aspecte més atractiu.

La indústria galvànica no produeix productes, sinó que dona un servei a altres indústries, com l'automobilística, construcció, equipament industrial, informàtica, ornamental...

1.1.1.1 Introducció

Els paràmetres d'operació dels tractaments galvànics són molt diversos en funció del material, la forma de la peça, l'acabat final desitjat de la superfície i de les propietats que es vulguin incorporar (resistència mecànica, propietats anticorrosives, brillantor...).

El punt comú en tot procés galvànic és que la superfície del material ha de tenir un grau de neteja elevat a l'entrada del bany per tal que es pugui realitzar una bona deposició del metall a la superfície. Aquest requisit s'assoleix amb un conjunt d'operacions anomenades tractaments previs.

Quan la peça surt de qualsevol bany del procés, té lloc un arrossegament del líquid del bany. L'arrossegament es deu en part a la forma de la peça i a la tensió superficial del líquid, que dona lloc a una fina pel·lícula de líquid sobre la superfície de la peça. Aquest líquid arrossegat s'elimina en una etapa de rentat abans d'entrar la peça al següent bany. Així s'evita la contaminació d'electròlits degut a la barreja de líquids de banys diferents. Com que les peces poden passar per diferents banys per al seu tractament, hi ha d'haver diferents fases de rentat al llarg de tot el procés (veure Figura 1.1).

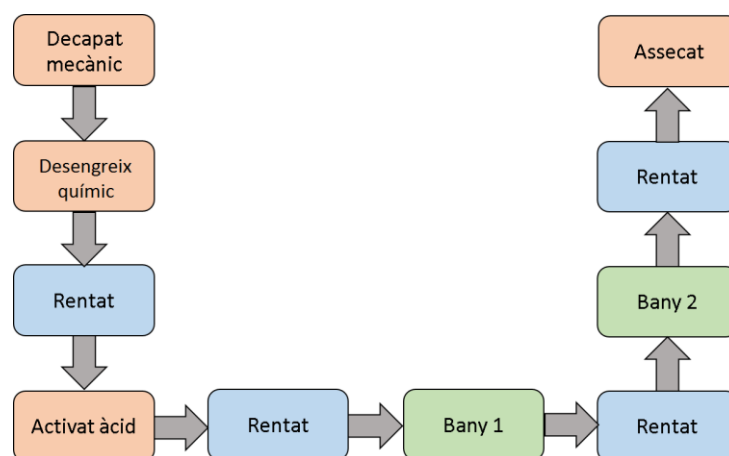


Figura 1.1. Diagrama de flux d'un procés galvànic amb tres tractaments previs i dos banys.

L'aigua està present a totes les fases del procés de rentat i el seu consum és elevat. La qualitat de l'aigua ha de ser òptima, ja que les impureses que porta podrien influir en el resultat del tractament. Per a evitar això, moltes empreses usen tècniques per millorar la qualitat de l'aigua. Els processos més utilitzats industrialment per la modificació de l'aigua d'entrada són: la descalcificació i la desionització mitjançant bescanvi iònic i/o osmosi inversa (Generalitat de Catalunya, 2002).

1.1.1.2 Tractaments previs

Tal com s'ha esmentat anteriorment, abans del recobriment de la peça, es requereix un tractament previ superficial, que consisteix en eliminar les impureses orgàniques i inorgàniques (restes de greixos, olis, *taladrines* i substàncies similars com refrigerants i lubricants, així com restes d'òxids) degudes als processos anteriors com ara la conformació mecànica, el polit, el tallat, l'emmagatzematge i el transport. Les impureses també poden provenir del procés d'engreixament de les peces, que s'usa com a protecció anticorrosiva temporal.

Els sistemes de preparació de la peça són molt variats i depenen principalment del tipus de superfície a recobrir (la mida i la forma), del metall amb el que es recobrirà, del tipus d'acabat i del grau de neteja exigida. Els tractaments previs més comuns solen ser decapats mecànics, desengreixats químics i activació superficial mitjançant àcids.

- Decapat mecànic

El decapat mecànic consisteix en eliminar mecànicament brutícia i residus com ara pols, restes de pastes de polir, greix, olis, capes d'òxid, etc. El decapat mecànic es duu a terme mitjançant un polit mecànic amb cintes abrasives, raspalls, equips de vibració o projectant a gran velocitat, mitjançant aire comprimit, un material sòlid abrasiu (sorra, escòries, granalla d'acer, etc.) sobre la superfície en qüestió. Amb aquest sistema, es van eliminant les capes d'impureses que es troben adherides a la superfície a tractar. El material abrasiu utilitzat depèn de diferents factors com el rendiment del producte, la possibilitat de recuperació, l'aspecte desitjat de l'acabat i del material de base de la peça.

- Desgreixat químic

El desgreixat químic pot realitzar-se amb dissolvents orgànics o en solucions aquoses alcalines amb poder hidrolitzant pels greixos per donar tensioactius (detergents) per emulsionar greixos. En el primer cas, el *desgreixat químic amb dissolvents*, aquest s'utilitza per a eliminar restes de greixos, pintures i vernissos.

Amb el *desgreixat químic amb detergents*, s'aconsegueix eliminar qualsevol tipus de greix gràcies a la presència d'elements tensioactius que disminueixen la tensió interfacial aigua-greix que facilita l'emulsionat del greix no hidrolitzat.

Per a millorar l'etapa de desgreixament químic és habitual aplicar altres tècniques fisico-químiques combinades amb l'acció dels reactius usats. L'aplicació de sistemes d'agitació

per aire, d'impacte mecànic mitjançant ultrasons o eliminació d'òxids mitjançant sistemes electrolítics, són algunes de les tècniques aplicades per a millorar el sistema de decapat.

- *Decapat químic àcid*

Mitjançant l'atac amb àcids s'eliminen els òxids metàl·lics de la superfície a recobrir. Entre els principals àcids que s'utilitzen destaquen l'àcid clorhídric i l'àcid sulfúric.

Durant aquest procés, degut a l'acció dels àcids sobre els òxids, es poden generar a la superfície de la peça productes no desitjats. Aquests productes s'eliminen mitjançant additius (inhibidors, neutralitzadors, etc.) i un posterior rentat amb aigua.

1.1.1.3 Processos galvànics

Les operacions de tractaments de superfícies consisteixen en la immersió de la peça en un bany que conté els reactius necessaris per aconseguir les propietats desitjades. El mètode d'aplicació del recobriment galvànic depèn de les característiques i propietats de la peça: espessor, uniformitat, adherència, etc.

Després de l'eliminació de qualsevol tipus de greix o òxid metàl·lic de la superfície a recobrir, es procedeix al procés d'electrodeposició amb un material que li dona les propietats anticorrosives i decoratives desitjades. Segons el material a recobrir i les característiques finals que es pretenen del recobriment, s'utilitzen diferents tècniques i materials.

- *Recobriments electroquímics*

El mecanisme de recobriment electrolític utilitza el pas de corrent elèctric a través de la interfase formada entre una dissolució que conté ions metàl·lics i la peça a recobrir, dintre d'una cubeta electrolítica. La peça actua com a càtode atraient els ions (cations) metàl·lics de la dissolució, que es depositaran sobre la superfície al reduir-se a l'estat d'oxidació zero. L'ànode està format per peces de gran puresa del metall a dipositar per mantenir la concentració del bany estable, al produir-se el procés d'oxidació que dona els cations del metall. A més, a la dissolució electrolítica també s'hi afegeixen additius que realitzen la funció d'abrillantar, regular el pH (tampons), millorar la conductivitat, etc.

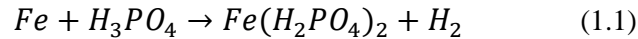
Alguns dels recobriments de la indústria galvànica són: el zincat, el cadmiat, niquelat, courejat, cromat, estanyat, etc. Cada recobriment té la seva funció: augmentar la resistència a la corrosió, afavorir la deposició d'altres metalls o oferir un aspecte més atractiu.

- *Tractaments de conversió de superfície*

En els tractaments de conversió de superfície, s'efectua una reacció química amb el metall de la superfície de la peça metàl·lica. Industrialment destaquen la fosfatació, el pavonat i l'anodització d'alumini.

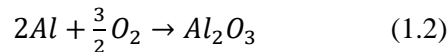
El procés de *fosfatació* consisteix en la formació de capes de fosfats sobre la superfície del metall a tractar, habitualment ferro. A més de protegir contra la corrosió, facilita el treball

mecànic dels metalls tractats. El procés s'aconsegueix introduint la peça a recobrir en una solució diluïda d'àcid fosfòric on s'hi produeix la reacció:



El *pavonat* consisteix en l'oxidació de la superfície controlant el procés de manera que es formi una capa de magnetita (Fe_3O_4) que protegeix l'acer, millorant la seva durabilitat, qualitat i aspecte.

D'altra banda, el procés *d'anodització de l'alumini* consisteix en una oxidació anòdica que pot considerar-se un procés de passivació accelerada mitjançant el pas del corrent elèctric que provoca la reacció:



- *Recobriments metàl·lics per immersió*

Els recobriments metàl·lics per immersió, també anomenat recobriment químic o erròniament "*electroless plating*", duen a terme la reducció del metall a la superfície de la peça sense necessitat de corrent elèctric. Això és possible gràcies a què el potencial de reducció del metall contingut a l'electròlit és més elevat que el de la reacció d'oxidació del metall que desplaça, seguint el mateix principi que el procés de cementació (explicat més endavant). Normalment s'utilitza per recobrir acer o ferro amb zinc, estany o alumini (metalls de baix punt de fusió). També s'usa en orfèbreria per a donar acabats de plata o or al coure.

1.1.1.4 Rentats

Com s'ha comentat anteriorment, durant el procés galvànic, les peces passen per diferents rentats. La qualitat de les peces finalitzades anirà estretament lligada a la qualitat dels rentats. Així doncs, el rentat és un procés important, ja que elimina les impureses que arrossega la peça. Com a resultat d'aquesta operació, s'obté una aigua residual que conté els components del bany diluïts i, per tant, està contaminada amb metalls pesants.

És habitual que els tancs de rentat siguin desbordants, introduint aigua neta en continu i retirant l'aigua contaminada per un sistema de sobreexidors. D'aquesta manera la concentració del bany roman estable dins d'uns determinats intervals de concentració d'impureses.

Existeixen diferents sistemes de rentat:

- Rentat simple: Només s'aplica una etapa de rentat després del bany de tractament (veure Figura 1.2). Aquest sistema requereix un cabal d'aigua molt elevat i genera un gran volum d'aigües residuals.

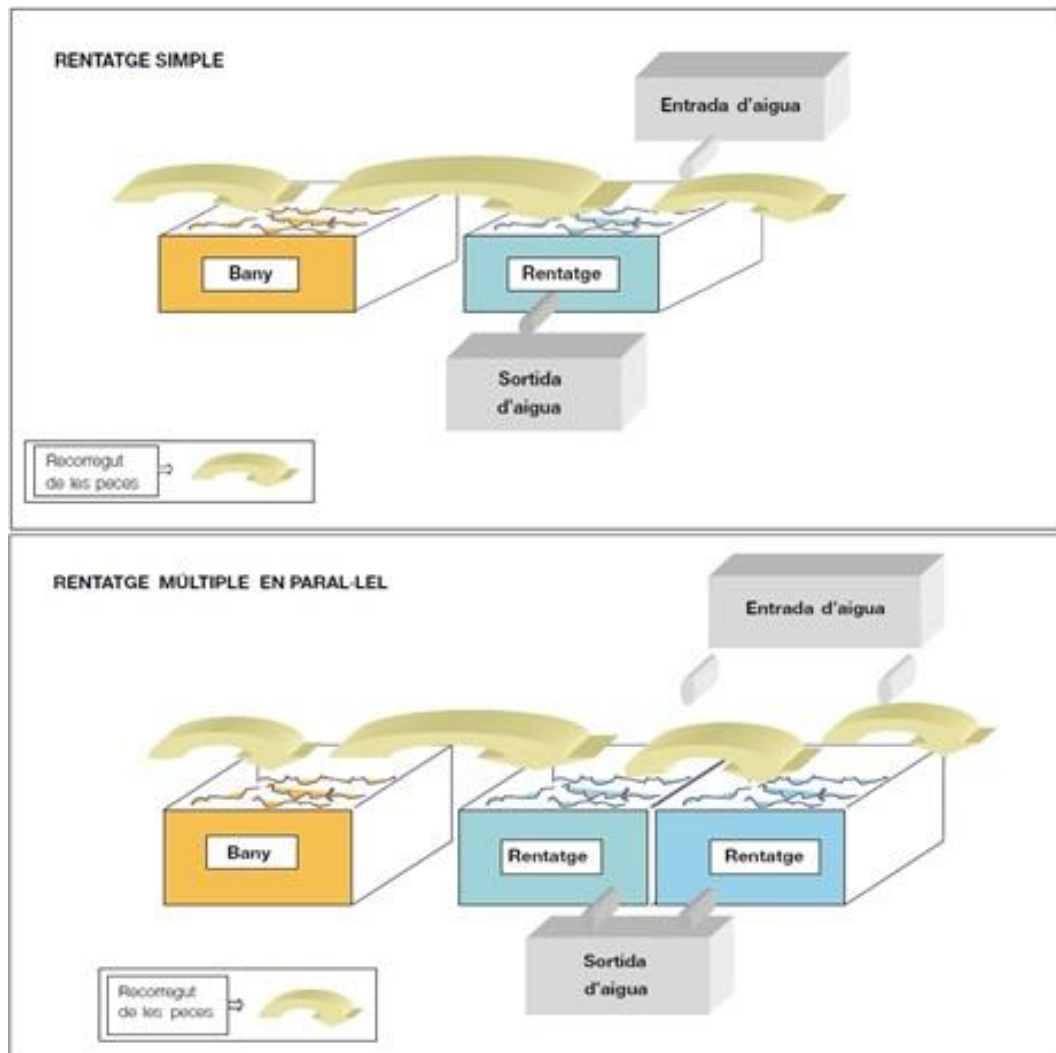


Figura 1.2. Figura superior: Esquema d'un sistema de rentat simple on només s'aplica una etapa de rentat després del bany de tractament. Figura inferior: Esquema d'un sistema de rentat múltiple en paral·lel que consisteix en diverses etapes de tanques de rentat simple disposades en paral·lel de forma que l'aigua de rentat i les peces van en flux creuat (Generalitat de Catalunya, 2002).

- Rentat múltiple en paral·lel: Consisteix en diverses etapes de tanques de rentat simple disposades en paral·lel de forma que l'aigua de rentat i les peces van en flux. Cada tanca està proveït d'una entrada i sortida d'aigua que regula la concentració d'impureses (veure Figura 1.2).

- Rentat múltiple en cascada: Aquest mètode busca la minimització del volum d'aigües residuals rentant les peces que surten del bany en diverses etapes on l'aigua de rentat circula en contracorrent segons el sentit de circulació de les peces (veure Figura 1.3).

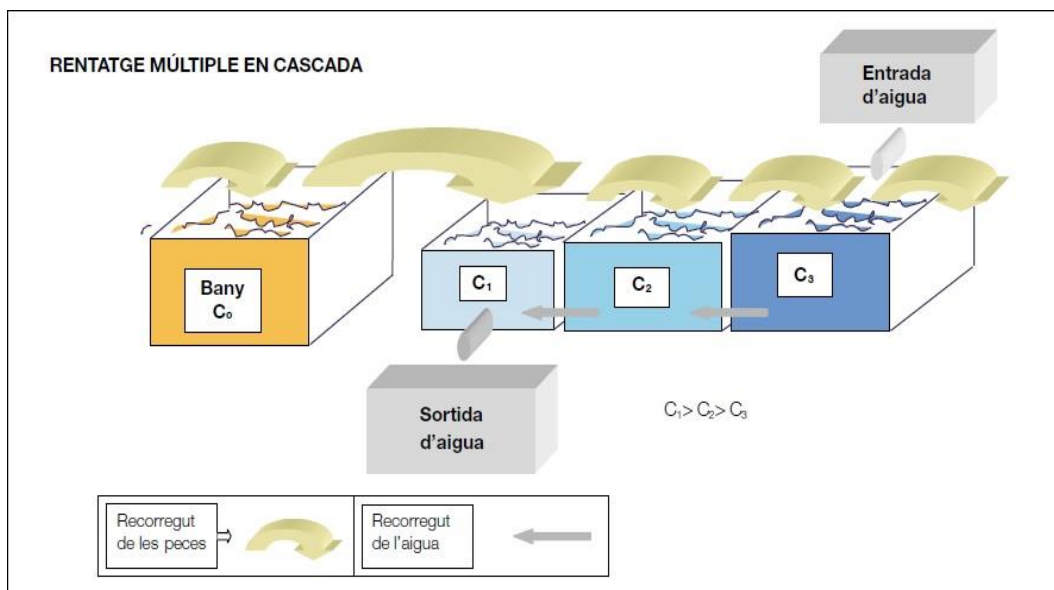


Figura 1.3. Esquema d'un sistema de rentat múltiple en cascada on l'aigua circula per diverses etapes en contracorrent segons el sentit de circulació de les peces (Generalitat de Catalunya, 2002).

L'entrada d'aigua del sistema de rentat es disposa a l'últim tanc, aquest no desbordarà a una sortida d'aigua sinó que ho farà al penúltim tanc, repetint el mateix procediment per cada etapa del procés de rentat. D'aquesta manera les peces avancen en un sistema de tancs de neteja en direcció oposada a l'aigua. Així les peces amb més impureses contacten amb les aigües de rentat amb més metall i les peces amb menys impureses surten del tanc alimentat amb l'aigua neta.

Les aigües residuals resultants del procés de rentat no poden ser abocades directament a la xarxa de sanejament degut al seu impacte ambiental. Per aquest motiu hauran de ser tractades per reduir la concentració de contaminants fins que compleixin amb les normatives vigents.

1.1.2 Residus generats a la indústria galvànica

En el transcurs de les operacions dutes a terme per la indústria galvànica descrites anteriorment, existeix una generació de residus associada a cada etapa del procés (veure Figura 1.4). Molts residus presenten una toxicitat elevada i no és possible abocar-los o tractar-los com a deixalles ordinàries. Existeix una legislació que regula la càrrega contaminant màxima d'aquests residus i obliga a gestionar-los de forma adequada per a minimitzar l'impacte al medi ambient.

Els residus generats durant un procés galvànic es poden classificar en els següents grups:

- **Aigües del procés de tractament:** Aigües resultants dels rentats durant i després del procés de tractament que contenen els mateixos compostos que les solucions dels banys. Aquests residus tenen concentracions molt petites d'elements tòxics però es generen en continu mentre la producció està en marxa per tant, el seu volum és elevat. Aquestes aigües se solen tractar en depuradores fisicoquímiques a la pròpia empresa eliminant per

precipitació els elements contaminants. D'aquesta manera és possible abocar les aigües resultants a la xarxa de clavegueres.

- **Reposició de banys:** Aquests residus són el resultat de la substitució dels electròlits dels diferents banys o dels àcids de decapat. Els banys electrolítics són substituïts quan hi apareixen contaminacions que interfereixen en el procés o quan la concentració d'electròlit s'esgota. Els àcids del procés de decapat són retirats periòdicament quan l'àcid s'esgota. Acostumen a tenir concentracions molt elevades de metall, additius i àcids. Tot hi que poden tractar-se a les depuradores fisicoquímiques de l'empresa, les altes concentracions de tòxics fan que aquests residus acostumin a ser gestionats per terceres empreses especialitzades en el tractament de residus.

- **Emissions a l'atmosfera:** Algunes de les etapes del procés emeten residus gasosos o partícules en suspensió a l'aire. Poden provenir d'operacions de pretractament (pols, partícules, compostos orgànics volàtils), emissions difuses procedents del decapat amb dissolvents i vapor d'aigua en el cas que els banys treballin a temperatures $>50^{\circ}\text{C}$. És habitual treballar amb aspiracions i capotes per evitar que l'habitable de treball sigui perillós per als treballadors.

- **Sòlids:** Poden ser de naturaleses molt diverses, com partícules metàl·liques procedents de polits i decapats mecànics, material abrasiu usat i desgastat, llots resultants del tractament fisicoquímic de les diferents aigües residuals, bidons i envasos bruts, etc.

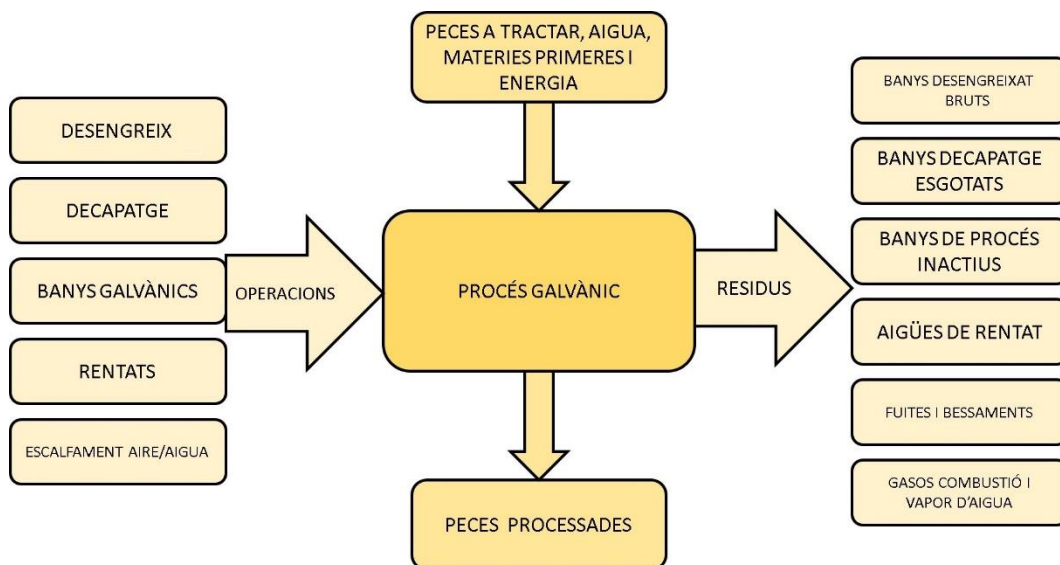


Figura 1.4. Diagrama de flux de la generació de residus en un procés galvànic.

1.1.2.1 Tractaments fisico-químics d'aigües residuals

Les aigües residuals resultants dels rentats i els banys esgotats i contaminats, representen el 50% dels residus generats a la indústria galvànica (Generalitat de Catalunya, 2002). Tal com s'ha esmentat anteriorment, les empreses galvàniques disposen de depuradora fisicoquímica per poder tractar aquestes aigües residuals perquè compleixin amb els

requisits establerts en les normatives corresponents i poder ser abocat al medi ambient (veure Taula 1.1 i Taula 1.2)

Taula 1.1. Límits d'abocament de contaminants no metàl·lics. CB: (Consorti per a la Defensa de la Conca del Besòs, 1994), ACA: (Agència Catalana de l'Aigua, 2004), EPSAR: (Generalitat Valenciana, 2015), CABB: (Consortio de Aguas Bilbao Bizkaia, 2006), CM: (Comunidad de Madrid, 2015).

	Unitats	Consorti Besòs	ACA	EPSAR	CABB	CM
Temperatura	°C	40	-	40	45	40
pH	-	6-11	5,5-9,5	5,5-9	6-9,5	6-10
Sòlids en suspensió	mg/L	750	-	500	600	1000
DBO5	mgO ₂ /L	750	-	500	-	1000
DQO	mgO ₂ /L	1500	-	1000	-	1750
Conductivitat	uS/cm	5000	-	3000	-	7500
Cianurs	mg/L	2	0,5	0,5	2	5
Clorurs	mg/L	2000	2000	2000	2000	2000
Fluorurs	mg/L	10	6	12	50	15
Sulfurs lliures	mg/L	1	1	2	2	5
Sulfats	mg/L	1000	2000	1000	1500	1000
Sulfits	mg/L	20	-	2	-	-
Nitrats	mg/L	100	44	20	-	-
Amoníac	mg/L	50	12	25	-	-
Fòsfor total	mg/L	50	30	15	-	-
Matèries extractables	mg/L	150	-		-	-
Fenols totals	mg/L	2	-	2	-	-
Tensioactius aniònics	mg/L	5	-		40	25

Taula 1.2. Límits d'abocament de contaminants metàl·lics. CB: (ConSORCI per a la Defensa de la Conca del Besòs, 1994), ACA: (Agència Catalana de l'Aigua, 2004), EPSAR: (Generalitat Valenciana, 2015), CABB: (ConSORCIO de Aguas Bilbao Bizkaia, 2006), CM: (Comunidad de Madrid, 2015).

	Unitats	ConSORCI Besòs	ACA	EPSAR	CABB	CM
Alumini	mg/L	20	1	10	-	20
Antimoni	mg/L	-	-	-	0,5	-
Arsènic	mg/L	1	-	1	1,5	1
Bari	mg/L	20	-	20	20	20
Bor	mg/L	5	-	3	-	3
Cadmi	mg/L	0,5	0,1	0,5	1,5	0,5
Coure	mg/L	3	0,2	1	7,5	3
Crom(VI)	mg/L	0,5	-	0,5	0,5	1
Crom(III)	mg/L	-	-	2	-	-
Crom total	mg/L	5	2		7,5	3
Estany	mg/L	10		5	10	2
Ferro	mg/L	20	2	5	30	10
Manganès	mg/L	5	-	5	-	2
Mercuri	mg/L	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1
Níquel	mg/L	5	2	5	5	5
Plata	mg/L	-	-	-	1	1
Plom	mg/L	1	0,2	1	3	1
Seleni	mg/L	0,5	-	0,5	5	1
Titani	mg/L	5	-	-	-	-
Zenc	mg/L	10	3	-	15	3

Les empreses que treballen realitzant acabats de crom, per exemple, han de tenir un procés de reducció de crom hexavalent, Cr(VI). El Cr(VI) és una substància cancerígena i molt perillosa per al medi ambient, es troba en dissolució en un ampli rang de pH i per tant els processos de precipitació convencionals no aconsegueixen eliminar-lo. És necessari disminuir la seva toxicitat reduint-lo a crom trivalent, Cr(III). Habitualment, aquesta reducció es duu a terme mitjançant bisulfit sòdic. Posteriorment, el Cr(III) és precipitat en forma d'hidròxid.

No només els metalls aporten tota la càrrega contaminant de les aigües residuals, també és possible que hi hagi agents complexants o additius molt perillosos que és necessari eliminar. El cianur, per exemple, és usat als banys electrolítics com a agent complexant. És habitual trobar-lo en banys d'or, plata, coure, etc. Les aigües residuals resultants d'aquests processos han de ser tractades per eliminar aquests complexants. Això es duu a terme mitjançant l'oxidació del cianur a cianat. Els oxidants poden ser: peròxid d'hidrogen, hipoclorit de sodi, etc.



Figura 1.5. Depuradora fisico-química per al tractament d'aigües residuals formada per un tanc de neutralització, dos decantadors i un filtre de premsa (Chumillas and Tarongi, 2014).

Un cop s'han aplicat els tractaments pertinents i s'ha reduït la toxicitat de les aigües, el precipitat és concentrat en decantadors i en filtres premsa (veure Figura 1.5). El sobrenedant líquid és abocat a la xarxa de sanejament si compleix amb tots els requisits establerts per l'organisme que regeix la conca hidrogràfica.

El residu sòlid resultant de la filtració (veure Figura 1.6), també anomenat “*tortó*” (per la forma en que surt de les plaques de la premsa), és un fang format per hidròxids multi-metàl·lics i sulfat de calci (en el cas que s'usi hidròxid de calci com a regulador de pH). Com que l'operació de filtració no aconsegueix separar tota l'aigua del sòlid, el fang generat té un elevat percentatge d'aigua (80-60%). La concentració i la naturalesa del metall que conté el fang dependrà dels processos que es duguin a terme a l'empresa on és generat.



Figura 1.6. Aspecte de fangs d'hidròxids metàl·lics resultants del tractament d'aigües a les depuradores provinents de diferents empreses galvàniques.

Normalment els fangs tenen un elevat contingut d'aigua juntament amb una baixa concentració d'una barreja d'hidròxids de diferents metalls i altres sals no metàl·liques que dificulten els processos de valorització. Per tant, habitualment aquests residus es gestionen enviant-los als abocadors.

1.2 Gestió actual de residus de la indústria galvànica

Segons el *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes* (PRTR) del *Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente*, a Espanya, a l'any 2013, existien 241 empreses del sector del tractament de superfícies. La Taula 1.3 indica la distribució d'aquestes empreses per comunitats autònomes. Com es pot veure, el 60% del sector de la galvanotècnia està concentrat principalment en quatre comunitats autònomes: Catalunya, Comunitat Valenciana, Madrid i País Basc. Aquest fet no és d'estranyar, ja que aquestes comunitats autònomes estan fortament industrialitzades i, com s'ha indicat abans, les empreses galvàniques treballen per donar servei a altres sectors.

Taula 1.3. Distribució autonòmica de les empreses del sector galvànic a Espanya (PRTR España, 2015).

Comunitat autònoma	Nombre d'empreses	Percentatge (%)
Andalusia	14	6
Aragó	14	6
Cantàbria	7	3
Castella i Lleó	16	7
Castella la Manxa	6	2
Catalunya	45	19
Comunitat Valenciana	30	12
Galícia	17	7
Madrid	28	12
Navarra	13	5
País Basc	42	17
La Rioja	6	2
Astúries	3	1

Tot i que cada cop més les empreses aposten per la minimització, totes generen residus i tenen l'obligació de gestionar-los segons la legislació a la que estiguin sotmeses. El productor del residu és el responsable dels residus que genera. A la Figura 1.7 es mostra la quantitat de residus que generen les empreses galvàniques espanyoles entre l'any 2007 i el 2013. Com es pot veure, tot i que existeix fluctuacions entre anys, aquest sector genera residus de l'ordre de 4 milions de tones cada any.

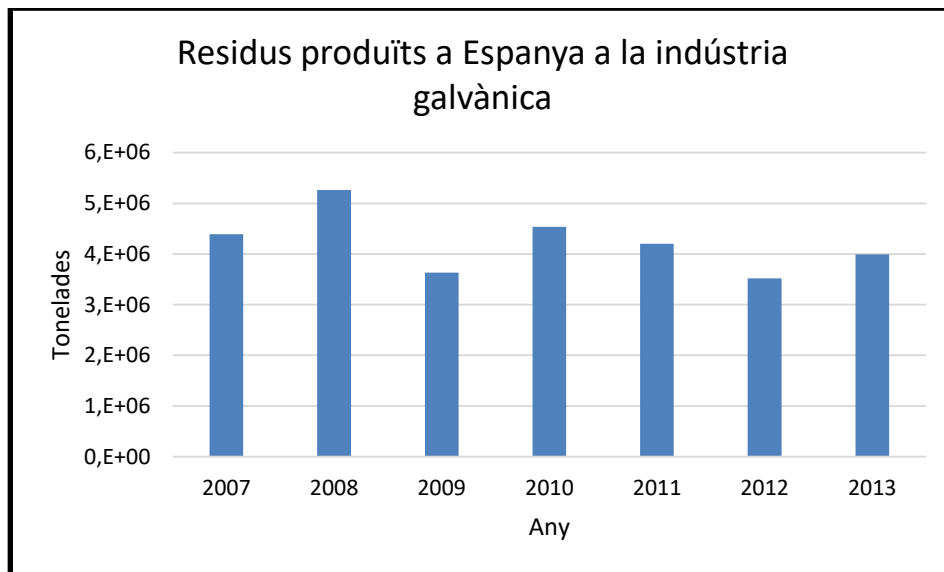


Figura 1.7. Producció de residus de la indústria galvànica a Espanya (PRTR España, 2015).

Cadascun dels residus produïts té la seva destinació definida per les seves característiques. Existeixen empreses especialitzades i autoritzades que s'encarreguen de la recollida, la determinació, l'anàlisi i la selecció de la destinació més adequada per a cada residu.

A grans trets, existeixen dues vies per a la gestió d'aquests residus: l'eliminació i la valorització. L'eliminació comporta el vessament d'aquests al medi aquàtic, abocadors, dipòsits permanents (contenidors dins de mines), inertització en forma de material per a la construcció, etc. La valorització consisteix en la utilització d'un residu com a un recurs útil per al mateix o altres processos. Les opcions de valorització són diverses. Els residus poden ser usats com a combustibles, com a adobs, com a tractament de sòls per aconseguir millores ecològiques, reciclatge i generació de matèries primeres.

Valorització de residus

Tot i que és possible barrejar-ho, valorització i reciclatge no són exactament el mateix. S'entén per valorització de residus el resultat que fa possible que un residu o un rebuig producte de l'esgotament d'un recurs consumible, aconsegueixi altres resultats finals d'utilitat, sent usat per a la creació de nous recursos, ja siguin materials o energètics.

D'altra banda, el reciclatge és també una operació de valorització, però és més restrictiva, ja que té com a objectiu aconseguir que un residu producte d'un procés torni a ser, en part o totalment, el que va ser d'origen. L'operació de reciclatge busca tornar el residu al seu estat originari per a la seva reutilització.

Perquè un residu sigui valoritzable és necessari que es compleixin tres premisses: i) que existeixi un procés tècnicament i econòmicament viable per a la valorització, ii) que la producció sigui suficientment gran com per justificar la valorització i iii) que els costos d'eliminació del residu siguin més elevats que els del residu valoritzat. Que els costos d'eliminació siguin més elevats que els de valorització és important perquè les empreses, habitualment, escullen l'opció de gestió que sigui més rendible. Per tant la política de taxes

d'abocament i d'ajuts de la regió és determinant per què els processos de valorització es considerin una solució viable.

L'escassetat i l'encariment de les matèries primeres, fa que propostes inicialment descartades per ser inviables econòmicament, passin a ser considerades com a opcions d'obtenció de recursos. Segons dades del *Bureau of International Recycling* (BIR, 2015), els percentatges de material reciclat utilitzat a les indústries metal·lúrgiques a escala global són actualment elevats: 33% de l'alumini, 35% del plom, 40% del coure i 30% del zinc.

Tenint en compte que l'ús de material recuperat pot abaratir els costos dels processos industrials, tampoc s'ha de desestimar l'impacte ambiental que té l'explotació de recursos naturals. La minimització del desgast als recursos naturals i la destrucció dels ecosistemes que això comporta, són beneficis no quantificables econòmicament d'interès mundial. El *BIR* estima que per cada tona d'alumini que es recicla s'estalvia vuit tones de bauxita i l'excavació de 7,6 metres cúbics de terra. Amb aquestes dades, no és d'estranyar la tendència a l'alça per a la cerca de processos per a valoritzar residus.

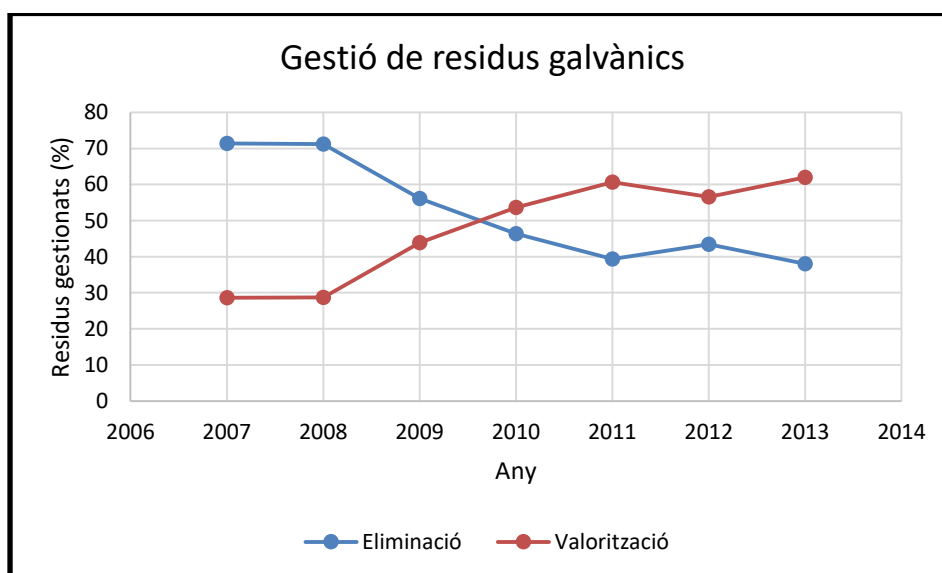


Figura 1.8. Evolució anual de la gestió de residus de la indústria galvànica a Espanya (PRTR España, 2015).

Com es pot veure a la Figura 1.8, a la indústria galvànica també s'ha seguit aquesta tendència. En set anys el percentatge de rebuïjos valoritzats s'ha doblat. A la Figura 1.9 es mostra les diferents finalitats que tenen aquests residus valoritzats. Entre elles, destaca la recuperació de metall, representant un percentatge majoritari dels residus valoritzats.

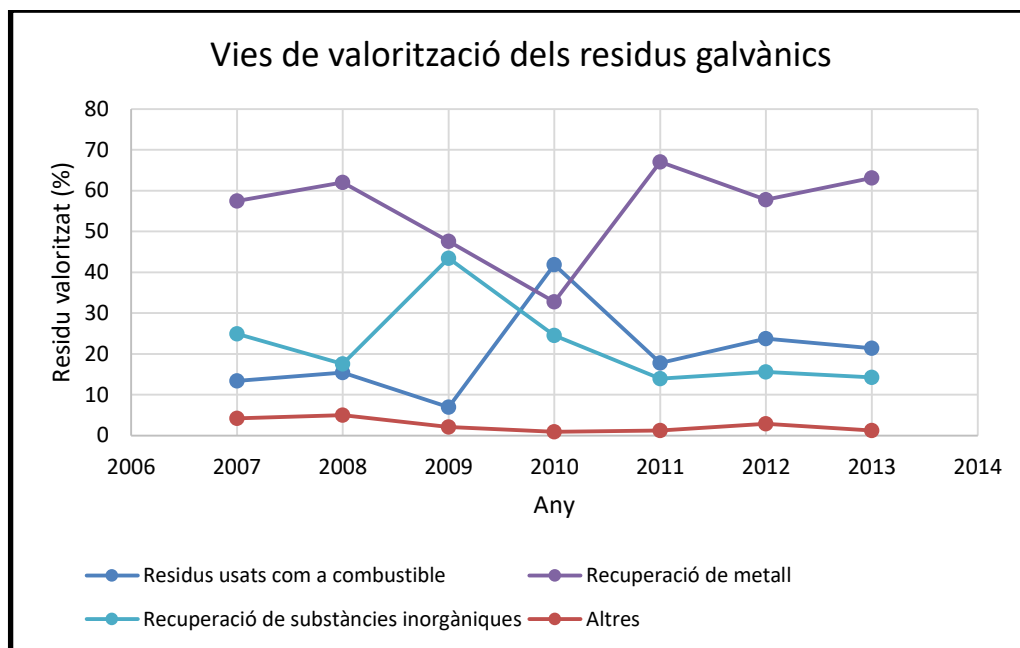


Figura 1.9. Evolució anual de les vies de valorització de residus industrials de la indústria galvànica a Espanya (PRTR España, 2015).

Valorització de residus amb contingut metàl·lic

A més a més dels residus produïts per la indústria galvànica, hi ha moltes altres fonts productores de residus amb contingut metàl·lic: piles i bateries, components electrònics, catalitzadors esgotats, tractaments de pells, làmpades i fluorescents, reveladors d'arts gràfiques, etc. Actualment, mentre que existeixen empreses que no es dediquen al reciclatge, però sí que els hi és possible admetre residus com a matèries primeres per als seus processos productius, n'hi ha d'altres que es dediquen exclusivament a la valorització de residus. Aquestes companyies acostumen a especialitzar-se en el tractament d'un tipus de residu o tenen diferents línies de tractament per a cadascun d'ells.

La indústria que s'encarrega de valoritzar els residus metàl·lics de la indústria galvànica pertany al sector de la metal·lúrgia. Aquests tipus d'empreses poden usar operacions de dos tipus: operacions pirometal·lúrgiques (o de via seca) o operacions hidrometal·lúrgiques (o de via humida). La pirometal·lúrgia treballa a altes temperatures amb productes en estat sòlid, líquid i gasós, mentre que la hidrometal·lúrgia treballa mitjançant reaccions en fase aquosa i a baixes temperatures.

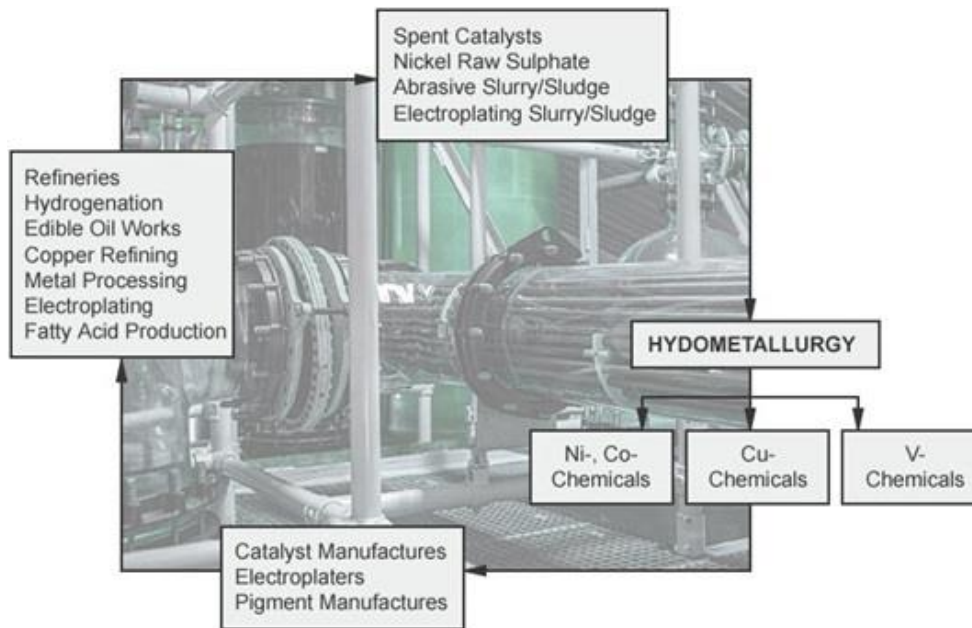


Figura 1.10. Esquema on es representa el cicle dels residus valoritzats per l'empresa Nickelhütte que són reintroduïts al mercat tancant el cicle (Nickelhütte Aue GmbH, 2015).

La Figura 1.10 mostra un l'esquema del cicle dels residus valoritzats en l'empresa Nickelhütte, la qual, usant la hidrometal·lúrgia, transforma diferents residus amb contingut metàl·lic i els reintrodueix al mercat com a matèries primeres de les indústries del sector galvànic, dels pigments i dels catalitzadors. Tancant el cicle dels materials s'aconsegueix augmentar la sostenibilitat d'aquestes empreses i la reducció del seu impacte al medi ambient.

El grau d'èxit que té un procés de recuperació s'avalua mitjançant el factor o índex de recuperació, expressat per l'equació:

$$fr = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (1.3)$$

on m_i és la quantitat inicial del metall a valoritzar i m_f és la quantitat final de metall recuperat.

La qualitat del producte obtingut en un procés de valorització també s'avalua segons la seva puresa:

$$\%puresa = \frac{m_a}{\sum m_n} \times 100 \quad (1.4)$$

on m_a és la massa de la substància valoritzada i $\sum m_n$ és la massa de totes les substàncies contingudes en el producte acabat.

1.3 Hidrometal·lúrgia

A l'àmbit de la metal·lúrgia extractiva, la hidrometal·lúrgia es defineix com el conjunt de tractaments que s'apliquen tant a minerals, concentrats o altres materials amb contingut metàl·lic a través de processos que produeixen la dissolució d'un o més dels seus components i la seva posterior recuperació (Ballester et al. 2000).

En aquesta tesi s'ha escollit aplicar tècniques hidrometal·lúrgiques degut a que les seves característiques ofereixen una sèrie d'avantatges respecte a les pirometal·lúrgiques:

- La hidrometal·lúrgia és més adequada davant de matrius complexes.
- La hidrometal·lúrgia és viable per al tractament de materials empobrits o difícils de concentrar.
- La hidrometal·lúrgia permet la separació de metalls químicament molt similars.
- En la hidrometal·lúrgia les emissions de pol·lució atmosfèriques són molt reduïdes.
- Els residus líquids i sòlids produïts a la hidrometal·lúrgia poden ser manejats fàcilment amb sistemes poc complexos.
- En la hidrometal·lúrgia s'aconsegueix una alta especificitat química i flexibilitat que pot ser controlada sota amplis marges per aconseguir separacions.

Tenint en compte que l'objectiu d'aquest estudi és proposar un procés de valorització d'un residu amb concentracions baixes de metall, que pot tenir una composició amb certa variabilitat, i que es pretén reduir l'impacte mediambiental que té la indústria galvànica, la selecció de tècniques hidrometal·lúrgiques es consideren adequades.

1.3.1 Conceptes generals

Un procés hidrometal·lúrgic acostuma a estar format per tres etapes: lixiviació, concentració i/o purificació i obtenció del metall o compost metàl·lic desitjat (veure Figura 1.11). Depenent de les característiques de la matèria primera, és habitual aplicar pretractaments de tipus físicoquímic previs al procés hidrometal·lúrgic. Aquestes operacions tenen com a objectiu facilitar o fer possible l'etapa de lixiviació. Alguns d'aquests tractaments són la trituració, molta, calcinació, reducció, fusió, etc.

Habitualment, el resultat d'un procés de lixiviació treballa amb solucions diluïdes amb concentracions polimetàl·liques molt baixes. Això fa necessari l'aplicació d'operacions de purificació i de concentració de la dissolució. Aquestes operacions consisteixen en tècniques com ara la precipitació, l'extracció amb solvents orgànics, el bescanvi iònic i l'adsorció sobre carbó. El desenvolupament d'aquestes tècniques ha fet possible la viabilitat econòmica de l'obtenció de metalls de fonts cada cop més pobres i amb matrius més complexes.

L'última etapa d'un procés hidrometal·lúrgic és l'obtenció del metall pur o en forma de compost valoritzable. L'elecció de la tècnica per recuperar el metall dependrà de la puresa que es vulgui aconseguir i de les característiques de la dissolució de què es disposa. Les operacions més usades per a aquesta finalitat són la cementació, la cristal·lització, l'electrodeposició, la precipitació i la reducció amb gasos.

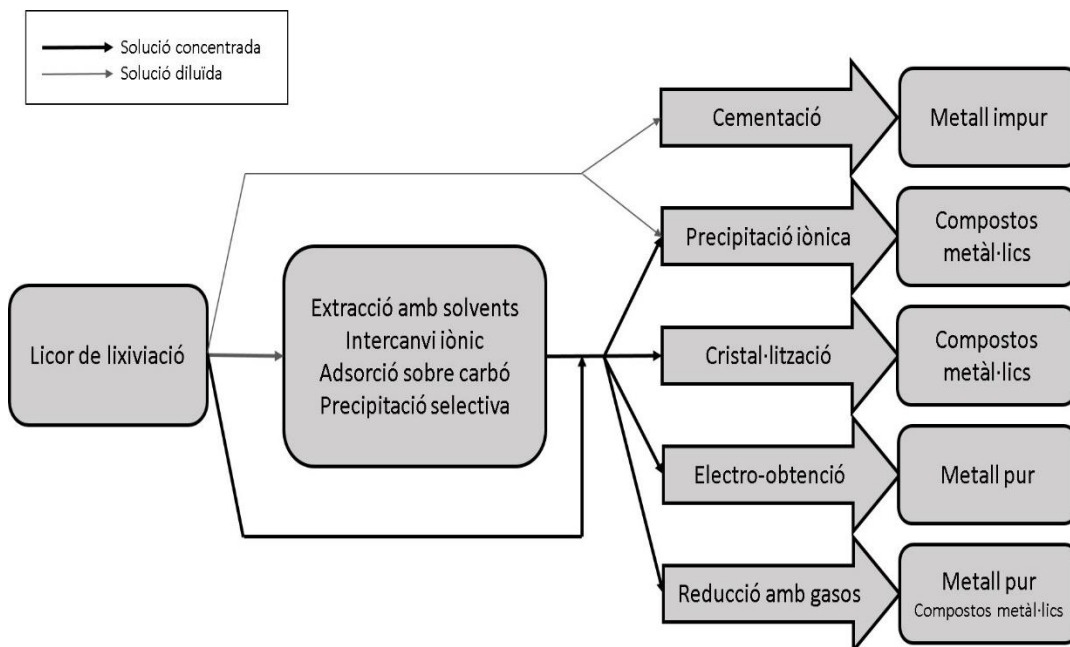


Figura 1.11. Esquema de mètodes de tractament de licors de lixiviació en funció de la seva concentració i producte final (Ballester et al. 2000).

1.3.2 Lixiviació

La lixiviació consisteix en una extracció sòlid-líquid, en el qual un dissolvent, que pot ser una solució de productes químics o de microorganismes, es posa en contacte amb un sòlid perquè es produeixi la dissolució d'un o més dels seus components per a la seva recuperació.

- Lixiviació química

S'entén per lixiviació química el procés de dissolució d'un o més metalls valuosos usant diferents reactius químics. S'acostuma a aplicar com a reactius àcids, bases, reductors, oxidants, agents complexants o una combinació d'alguns d'aquests.

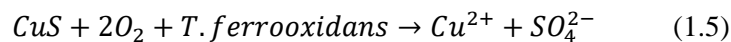
La selecció del reactiu dependrà de diversos factors, com ara: les propietats del metall a dissoldre, el cost del reactiu, la selectivitat per a dissoldre el metall desitjat, la possibilitat de la seva regeneració etc.

És possible millorar la selectivitat d'un dissolvent per a un metall en particular modificant certes condicions del procés. La concentració d'agent lixiviant, la temperatura i el temps de contacte poden ser rellevants tant a l'hora d'incrementar el rendiment de dissolució del metall desitjat com a l'hora de reduir l'atac d'altres substàncies no desitjables contingudes al substrat.

- Lixiviació bacteriana

La lixiviació bacteriana està provocada per la catàlisi que certs microorganismes exerceixen durant la dissolució de determinats substrats minerals. Aquests microorganismes usen el substrat com a font d'electrons per als seus processos metabòlics. En aquest tipus de lixiviació les reaccions es duen a terme a baixa temperatura (Ballester et al. 2000).

La bactèria més usada en aquests processos és la *Thiobacillus ferrooxidans* que oxida minerals sulfurats a sulfats, alliberant els metalls presents. Una reacció típica d'aquest procés és (Rodríguez, 2005):



D'aquesta manera, el metall contingut en els compostos sulfurats és solubilitzat (lixiviat) i queda disponible per a la seva recuperació.

Al comparar la lixiviació bacteriana amb altres tècniques metal·lúrgiques, cal destacar que aquest procés permet tractar minerals amb un contingut metàl·lic molt pobre. Amés, no produeix emissions gasoses amb sofre, el consum de reactius és molt reduït i el seu consum energètic és baix al no treballar a temperatures altes. No obstant això, la lixiviació bacteriana es duu a terme mitjançant reaccions lentes, obtenint-se lixiviat amb concentracions molt baixes i la seva aplicació requereix elevades inversions en equipament. Actualment, la lixiviació bacteriana comercial només s'aplica per a l'obtenció de metalls amb un valor econòmic elevat, com ara el coure, l'urani o l'or, a partir de menes minerals pobres en aquests metalls.

1.3.3 Purificació i concentració

En un procés de purificació o concentració, sempre hi ha dues fases en contacte: sòlid-líquid o líquid-líquid. Es considera una operació de purificació si les impureses passen d'una fase a l'altra. Per altra banda, es considerarà una operació de concentració si el metall desitjat és el que canvia de fase.

Els licors de lixiviació requereixen tractaments de concentració/purificació en funció de si el metall d'interès és minoritari respecte a un altre metall primari, si existeix més d'un metall d'interès, si hi ha més d'un metall amb propietats químiques similars o si el metall principal es troba contaminat amb impureses.

Les principals tècniques per a la purificació i/o concentració de licors de lixiviació són:

- Precipitació selectiva

- ❖ Hidròlisi: Molts ions metàl·lics poden ser hidrolitzats per formar compostos molt poc solubles. La regulació del pH per a la precipitació en forma d'hidròxid és la manera més senzilla de separar un metall de la seva solució. A l'Annex A es mostren alguns dels valors del producte de solubilitat d'alguns hidròxids metàl·lics. Amb aquests

valors és possible deduir la tendència dels hidròxids a precipitar en funció del pH del medi. Aquesta informació també es troba en diagrames de solubilitat d'hidròxids metàl·lics com els de la Figura 1.12.

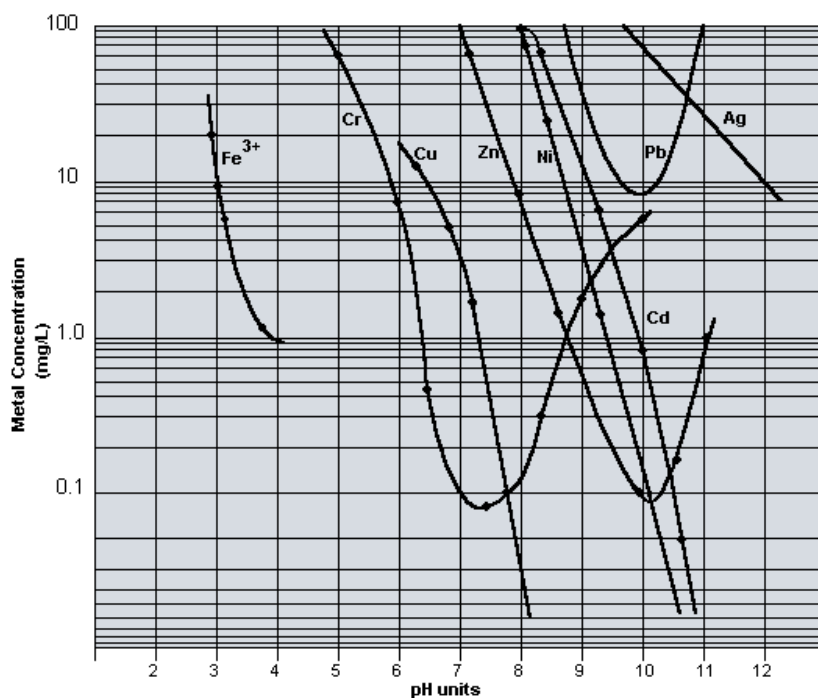


Figura 1.12. Diagrama de solubilitat de metalls pesants en funció del pH (Hoffland Environmental Inc., 2015).

Depenent de la naturalesa dels metalls en dissolució i modificant el pH, a vegades és possible obtenir un precipitat pur o eliminar impureses.

- ❖ **Precipitació de sals:** Una altra manera de precipitació selectiva consisteix en la separació de metalls en forma de compostos insolubles. Aquests compostos insolubles, formats per l'addició de determinats reactius, es deuen a reaccions generalment més complexes que les d'hidròlisi i tenen unes condicions de treball més estrictes i uns costos més elevats degut al consum de reactius.

La precipitació selectiva de sulfurs metàl·lics, que habitualment tenen un producte de solubilitat força ordres de magnitud inferiors al dels hidròxids (veure Annex A), és un cas habitual de precipitació de compostos específics.

- Extracció amb solvents orgànics

Un procés d'extracció líquid-líquid és una operació unitària que consisteix en la transferència de matèria entre dues fases immiscibles: una aquosa i l'altra orgànica. Aquestes fases se situen una sobre l'altra en funció de la seva densitat. En la majoria de casos, la fase orgànica és menys densa que l'aquosa i se situa en la part superior (veure Figura 1.13).



Figura 1.13. Fotografia d'un embut de decantació en una extracció líquid-líquid amb solvents orgànics a escala de laboratori.

Normalment l'agent extractor, soluble en la fase orgànica, es posa en contacte amb el metall o metalls a extreure de la fase aquosa mitjançant agitació. El complex format per l'agent extractor i el metall es concentra a la fase orgànica degut al seu caràcter hidrofòbic. Posteriorment, a la fase orgànica separada de l'aquosa, se li retira el metall en un procés anomenat elució o reextracció.

- Bescanvi iònic

El bescanvi iònic amb resines especials és una tècnica usada per a separar una espècie química a partir de les seves solucions diluïdes. Les resines de bescanvi iònic consisteixen en estructures polimèriques reticulades i poroses en forma d'esferes o perles. L'estructura polimèrica reticulada està funcionalitzada amb grups que poden ser àcids, bàsics o estructures formadores de complexos.

Les resines actuen captant ions de les solucions aquoses i cedint una quantitat equivalent d'uns altres ions. Depenent de la naturalesa dels seus grups funcionals, les resines es classifiquen en aniòniques i catiòniques. Un cop iniciat el procés de bescanvi iònic, la capacitat de la resina comença a disminuir, ja que va perdent grups funcionals.

Les espècies iòniques captades a les resines de bescanvi iònic poden ser recuperades amb una solució regenerant. D'aquesta manera la resina recupera la major part de la seva capacitat de bescanvi original i pot ser destinada a un altre cicle de procés. Actualment el número de resines funcionalitzades és elevat (Lewatit, 2016) i això augmenta molt les possibilitats de ser usades en processos de purificació/concentració.

- Adsorció amb carbó activat

Un procés d'adsorció consisteix en la retenció d'una substància sobre una superfície sòlida. El carbó activat és un material microporós adsorbent amb una elevadíssima superfície específica (1000 m²/g). És usat en el camp de la hidrometal·lúrgia per a la separació de determinats metalls en forma aniònica. El procés de recuperació del metall es duu a terme

mitjançant la seva elució modificant el pH. Això no restableix completament el carbó activat a les seves condicions originals. Per generar el carbó actiu cal sotmetre'l a un procés tèrmic amb temperatures relativament elevades

1.3.4 Obtenció de metalls o compostos metàl·lics

- Electrodeposició.

L'electrodeposició consisteix en la transformació electroquímica d'un metall dissolt en forma iònica a metall en forma metàl·lica, depositat sobre un càtode, mitjançant l'aplicació d'energia elèctrica. L'electròlit, pot ser un licor de lixiviació o el resultat del seu tractament previ de purificació. Aquest estarà contingut a una cel·la electrolítica, habitualment de PVC, amb un sistema d'elèctrodes, format per ànodes i càtodes, disposats de forma intercalada.

Industrialment és desitjable que els ànodes siguin completament insolubles, ja que en cas contrari, es produeixen contaminacions o sorgeixen defectes al dipòsit catòdic. Els materials anòdics més comuns consisteixen en aliatges de plom, estany i antimoni o titani amb recobriments de metalls nobles com platí, iridi o ruteni. Els càtodes acostumen a ser suports d'acer inoxidable, tractats amb una sèrie de vernissos que permetin la separació posterior del metall depositat.

És habitual aplicar aquesta tècnica per obtenir metalls nobles com ara or, coure, plata, níquel, manganès, etc.

- Reducció amb gasos

L'aplicació de gasos reductors en hidrometal·lúrgia s'utilitza per produir pols metàl·liques a partir de solucions purificades de metall o a partir de solucions amb cert contingut amb metalls nobles en dissolució. En el cas dels metalls més actius, com ara urani, vanadi, molibdè i tungstè, els productes de la reducció seran diferents òxids metàl·lics.

S'han estudiat diversos gasos amb característiques reductores com ara SO_2 o CO , però l'únic que s'aplica industrialment és H_2 .

- Cementació

La cementació d'un metall a partir d'una solució, consisteix en una reacció redox espontània en la que un metall redueix els ions d'un metall més noble en dissolució, fent-lo precipitar en estat metàl·lic.

El metall usat en un procés de cementació ha de tenir un potencial de reducció estàndard inferior al del metall a reduir. Com que la reacció es produeix a la superfície del metall, s'acostuma a usar en forma de pols o llimadura. És habitual treballar amb excessos de metall cementant per assolir velocitat de reacció acceptables o per recuperar impureses que es troben en concentracions baixes. Per tant, la qualitat del metall obtingut amb aquesta tècnica no sol ser molt elevada.

Habitualment s'aplica aquesta operació per a la recuperació de metalls preciosos en solució, ja que aquests tenen un potencial de reducció molt gran.

- Cristal·lització

La cristal·lització és el procés físic de separar una sal en forma de cristall des d'una solució aquosa per sobresaturació d'aquesta. S'usa habitualment per a l'obtenció de substàncies pures i en algunes ocasions també s'aplica al camp de la hidrometal·lúrgia.

El fet que les solubilitats de la majoria de sals metàl·liques disminueixen al reduir la temperatura, facilita el procés de sobresaturació de les solucions amb concentracions baixes. Dos metalls en solució químicament semblants poden ser separables per cristal·lització si existeixen diferències de solubilitats prou grans entre ells.

1.3.5 Propostes per valoritzar fang galvànic mitjançant la hidrometal·lúrgia que es troben en la bibliografia.

Tal com s'ha comentat anteriorment, la recuperació de metalls continguts en residus usant processos hidrometal·lúrgics es tracta cada cop amb més interès, degut a l'escassetat de les reserves naturals de matèries primeres. La demanda creixent de metall (veure Figura 1.14), incrementa el preu del metall (veure Figura 1.15) i l'impacte mediambiental que ocasionen aquests residus.

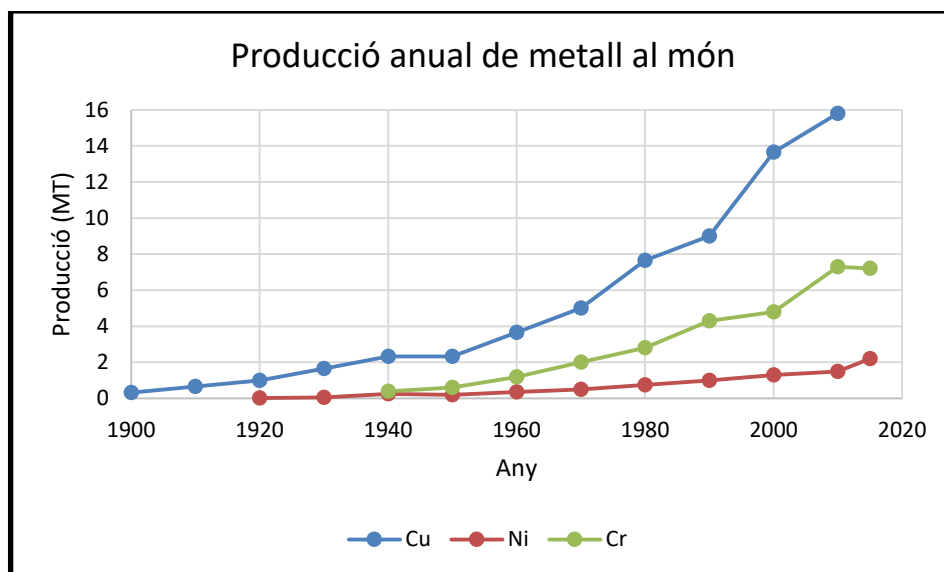


Figura 1.14. Producció anual de metall al món (PRTR España, 2015).

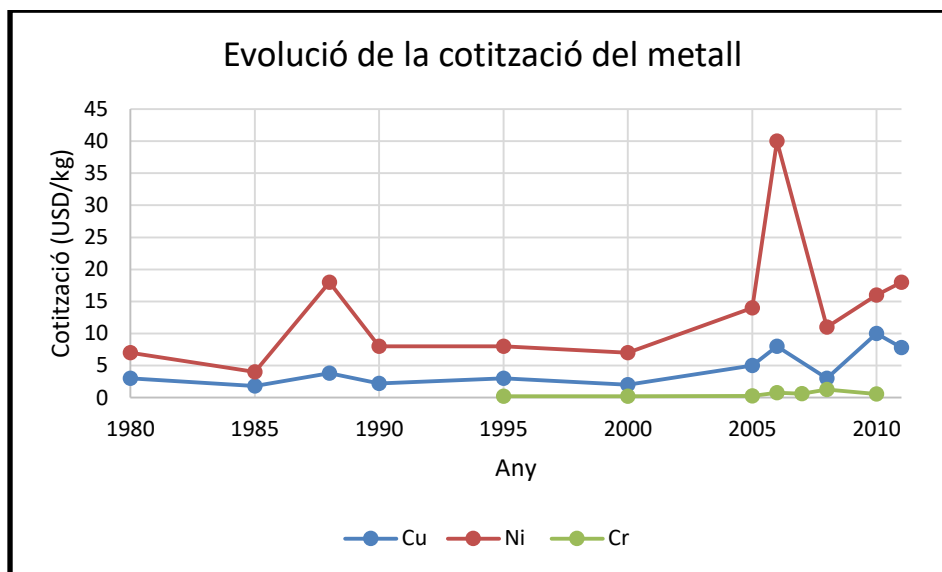


Figura 1.15. Evolució anual de la cotització dels següents metalls: Cu(II), Ni(II) i Cr(III) (London Metal Exchange, 2015).

L'interès en recuperar metalls a partir de fangs galvànics queda reflectit en el nombre creixent d'articles publicats a les revistes científiques, existint recerca en aquest camp des de fa més de trenta anys i les publicacions d'avanços en els últims quinze anys s'han vist notablement incrementades.

La bibliografia en aquest camp mostra una àmplia quantitat d'estudis en que s'adapten diferents tècniques de separació i es proposen processos per a la valorització per a aquest tipus de residus amb l'objectiu de la seva reinserció com a matèries primeres al mercat.

La lixiviació química de fang galvànic és viable usant diferents àcids, els més usats són HCl, H₂SO₄ i HNO₃, degut a que els rendiments de dissolució de metall obtinguts poden ser superiors a 99,5% (Garole et al., 2012). Tot hi que la majoria d'autors realitzen la dissolució amb àcid sulfúric (Peng et al., 2011; Fornari and Abbruzzese, 1999) s'han realitzat estudis de lixiviació aplicant altres reactius que permeten una dissolució selectiva de certs tipus de metalls. La lixiviació amb amoníac/bicarbonat d'amoni aconsegueix una dissolució selectiva de Cu(II) i Ni(II) realitzant complexos amònics en medi bàsic, reduint d'aquesta manera la presència d'altres metalls amb menys valor a la solució com el Cr(III) i el Fe(III) (Vilarinho et al., 2012). Tot i que la selectivitat de lixiviació dels metalls valuosos és més elevada, la velocitat és més lenta i no s'assoleixen rendiments d'extracció superiors al 60% (Silva et al., 2005a).

La lixiviació del crom contingut als tortons galvànics i posterior concentració es pot aconseguir mitjançant una oxidació de Cr(III) i retirant-lo en forma de solució de Cr(VI) (James et al., 2000). Per exemple, aplicant hipoclorit a pH entre 8-10 i 50°C s'obtenen rendiments del 99%.

Usant bacteris com *Acidithiobacillus ferrooxidans*, la lixiviació bacteriana es presenta com a alternativa a la lixiviació química (Bayat and Sari, 2010). Amb la lixiviació bacteriana s'aconsegueixen uns rendiments elevats amb una certa selectivitat a Zn(II), Ni(II) i Cu(II) davant de Cd(II), Pb(II) i Cr(VI).

Molts d'aquests processos de lixiviació tenen com a resultat un licor amb concentracions de metall suficientment elevades per aplicar operacions d'obtenció dels metalls purs, podent prescindir de tècniques de concentració.

La separació dels metalls en solució, obtinguts a partir d'un lixiviat amb sulfúric, pot dur-se a terme mitjançant precipitacions selectives. S'ha demostrat que la precipitació selectiva en forma de sulfurs, mitjançant la injecció de sulfhídric a diferents pHs, és tècnicament viable (Kuchar et al., 2010). L'augment de temperatura fins a 50 - 60°C d'un licor galvànic amb presència de fosfats, és capaç de precipitar el Cr(III) selectivament en una matriu amb altres metalls com ara Ni(II), (Twidwell et al., 1986; Twidwell and Dahnke, 2001). L'oxidació de Cr(III) a Cr(VI) amb H₂O₂ a pH 10 i 60°C fa possible la precipitació selectiva i quantitativa d'hidròxid de níquel (Kuchar et al., 2010) amb l'obtenció d'una solució de cromat que pot ser enriquida i usada directament en la indústria galvànica.

La separació de Ni(II) i Cr(III) mitjançant la hidròlisi és complicada degut a què es produeix coprecipitació dels dos metalls (Gupta et al., 2002). Per realitzar aquesta separació amb èxit, és necessari redissoldre la fracció sòlida resultant d'una primera precipitació i repetir el procés de precipitació per poder arribar a un concentrat de cada metall d'una puresa del 98%. També s'ha proposat la inclusió de mètodes físics, com ara els ultrasons, per a assistir la hidròlisi per a la separació de Cr(III), i altres metalls d'escàs valor, de Ni(II) i altres metalls més valuosos, obtenint recuperacions superiors a 90% (Li et al., 2010).

Tal com s'ha esmentat anteriorment, la cementació proporciona la possibilitat de recuperar Cu(II) amb llimadura de ferro, essent un procés freqüent en el camp de la hidrometal·lúrgia (Twidwell et al., 1986). Aquest sistema requereix treballar amb un excés de llimadura per aconseguir separar quantitativament tot el Cu(II). El producte obtingut d'aquesta operació consisteix en 22,4% Cu i 75,1% Fe; per tant, ha de ser tractat per al seu refinat. Aquest tipus de productes acostumen a ser processats a les fonderies.

L'aplicació directa de l'electrodeposició de Cu(II) en un lixiviat en medi sulfúric i en presència de diferents impureses, com Cr(III), Fe(III), Ni(II) i Zn(II), és viable gràcies a l'elevat potencial de reducció estàndard del coure (Peng et al., 2011). A diferència del Cu(II), per a dur-se a terme adequadament l'electrodeposició de Ni(II), han de trobar-se unes condicions de treball específiques de pH, puresa i concentració. L'índex de recuperació, f_r , o la puresa del metall pot ser minvat en cas de no controlar aquests paràmetres. Per aconseguir una electrodeposició quantitativa de níquel, aquest ha d'estar lliure d'impureses tals com Cr(III) (Mohanty et al., 2002), Zn(II) (Peng et al., 2011), Cu(II) i Fe(III) (Das and Gogia, 1991). Si el licor no conté Fe(III) ni Cr(III), gràcies a una dissolució amònica (Fornari and Abbruzzese, 1999), el Cu(II) pot ser esgotat de la solució per electrodeposició, obtenint-se una solució de Ni(II) pura que permet recuperar ambdós metalls, coure i níquel purs amb una morfologia acceptable i elevats rendiments energètics.

Tant mateix, tal com s'ha esmentat a l'apartat anterior, per tal de millorar la qualitat del producte, un licor de lixiviació pot requerir un tractament de concentració o purificació previ a l'obtenció del producte final. L'extracció líquid-líquid s'ha aplicat en llixiviats polimetàl·lics, provinents de residus galvànics, per aconseguir ambdós objectius: concentrar un dels metalls i purificar una solució concentrada.

Usant el solvent extractor D2EHPA (àcid (2-etilhexil)-fosfòric), s'ha aconseguit la recuperació pràcticament quantitativa de Zn(II) d'un lixiviat amb un alt contingut amb

Ni(II), Cu(II) i Cr(III) (Silva et al., 2005b). De manera similar, s'ha proposat un procés de recuperació de Cu(II) usant LIX 622 (5-nonil salicilaldoxima) amb resultats exitosos (Twidwell and Dahnke, 2001), la matriu d'aquest residu conté Fe(III), Cr(III), Zn(II), Cd(II), Co(II) i Ni(II). El solvent extractor Primene 81R (amina primària alifàtica) s'ha utilitzat per extraure Cr(III) i Fe(III) en uns efluent amb un elevat contingut en Ni(II) (Juan et al., 1998). El solvent extractor Cyanex 923 (òxid de fosfina) s'ha utilitzat per extraure completament metalls minoritaris com ara Fe(III), Al(III), Zn(II) i Cu(II) d'una solució de Cr(III) i Ni(II) (Gupta et al., 2002).

1.4 Extracció líquid-líquid

1.4.1 Consideracions prèvies

Un procés d'extracció consisteix en dues etapes principals: l'extracció i la reextracció o elució. En alguns processos usen etapes de suport com la depuració o el condicionat, quan la fase orgànica no compleix les condicions necessàries per a l'operació d'elució o el seu reciclat. La Figura 1.16 mostra un esquema d'un procés amb les etapes esmentades.

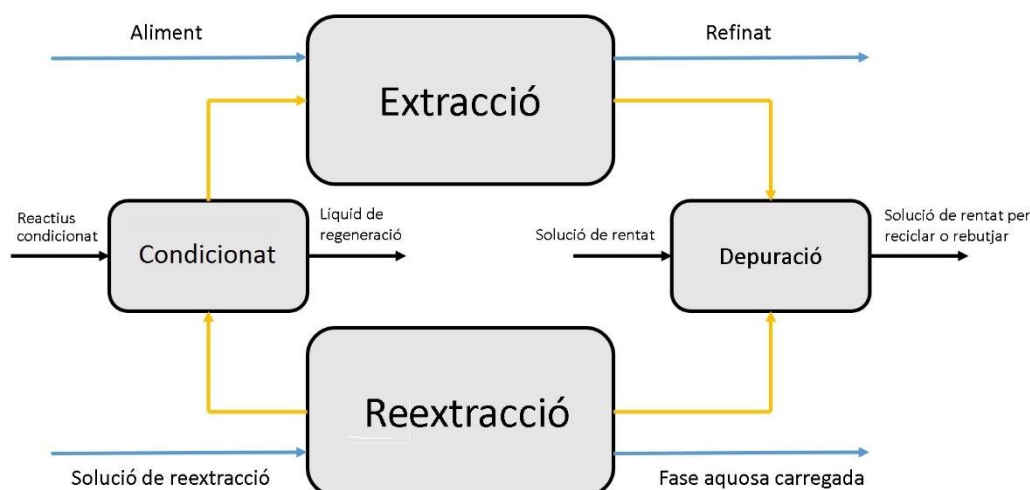


Figura 1.16. Esquema general d'un procés d'extracció líquid-líquid genèric.

En l'etapa d'extracció, l'aliment o dissolució a tractar conté el metall d'interès i la fase orgànica conté els agents extractants capaços de separar-lo de forma preferent. Les fases resultants s'anomenen refinat, que és la dissolució aquosa esgotada, i extracte orgànic, que és el dissolvent orgànic amb la fracció de metall pertinent extreta.

A la fase de reextracció el metall torna de nou a una fase aquosa posant en contacte l'extracte orgànic amb una solució de reextracció aquosa. D'aquesta manera es regenera la fase orgànica, recuperant-la per aplicar-se a un nou procés d'extracció, i així poder treballar en circuit tancat. El resultat d'aquesta etapa és l'obtenció d'un metall amb una puresa superior i/o una concentració més elevada que en la dissolució inicial a tractar.

Les etapes d'extracció i reextracció són presents a tots els processos. En alguns casos, és necessari introduir una etapa de depuració de la fase orgànica per eliminar impureses, la qual se sol situar entre l'etapa d'extracció i la de reextracció. En altres processos, la fase orgànica esgotada no es pot reciclar directament cap a l'extracció i és necessari sotmetre-la a un procés de condicionat per recuperar les propietats inicials d'extracció o selectivitat.

Com s'ha esmentat anteriorment, l'objectiu d'una extracció líquid-líquid pot ser l'increment de concentració d'un metall a partir d'una solució diluïda, la separació d'un solut metàl·lic a partir d'una mescla o la de purificació d'una solució eliminant les impureses que conté.

El coeficient de distribució o repartiment, D , mesura la distribució del metall entre les dues fases quan s'assoleix l'equilibri:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1.6)$$

on $[M]_{org}$ és la concentració de solut a la fase orgànica i $[M]_{aq}$ és la concentració de solut a la fase aquosa.

També és comú usar el rendiment d'extracció o percentatge d'extracció, $\%Ef$, com a resultat quantitatiu del procés d'extracció:

$$\%Ef = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100 \quad (1.7)$$

on V_{aq} és el volum de la fase aquosa i V_{org} és el volum de la fase orgànica.

Quan es treballa amb un sistema amb més d'un component metàl·lic extractable, per exemple A i B, cadascun d'aquests té el seu coeficient de distribució propi, D_A i D_B respectivament i tenint en compte l'expressió 1.7, cada component tindrà el seu rendiment d'extracció $\%Ef_A$ i $\%Ef_B$.

Les diferències de solubilitat d'una sèrie de components entre ambdues fases es pot aprofitar per extreure l'espècie més soluble a la fase orgànica i separar-la de les menys solubles. D'aquesta manera, s'estableix el concepte del factor de separació α , com la relació entre dos coeficients de distribució de dues espècies diferents.

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} \quad (1.8)$$

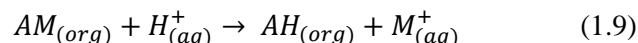
Si α és superior a 2 es considera que el sistema és prou selectiu a una de les espècies i és abordable la realització de la possible separació.

El valor de pH en el que l'agent extractant ha separat el 50% del solut objectiu és anomenat pHs de semiextracció, pH_{50} . La comparació del pH_{50} de diferents metalls, en unes mateixes condicions de treball, es considera com un índex de viabilitat d'un procés de separació. Una diferència entre pH_{50} igual o superior a 1 ($\Delta pH_{50} \geq 1$) permet una separació eficient.

L'etapa de reextracció consisteix en la recuperació de l'espècie metàl·lica de la fase orgànica, amb la regeneració simultània de les capacitats extractives del solvent extractor, el que permet que es torni a fer servir per tancar el cicle del procés.

Depenent de la naturalesa del solvent extractor, es treballa en solucions reextractores que contenen el reactiu que permet la inversió del procés d'extracció. Aquestes solucions poden ser àcides, bàsiques, d'alta concentració salina o simplement aigua.

Per exemple, en el cas dels solvents quelants les altes concentracions de protons en el medi aquós, solucions àcides, fan desplaçar l'equilibri de la reacció alliberant el metall complexat de la fase orgànica:



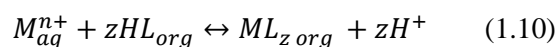
1.4.2 Tipus de solvents extractors

Existeixen diferents tipus de substàncies orgàniques aplicables a l'extracció de metalls que normalment s'anomenen solvents extractors. Aquestes substàncies s'enllacen amb els metalls a través de diferents reaccions químiques. Algunes d'elles són força complexes, però normalment les reaccions es poden interpretar com a reaccions simplificades i gràcies a això es poden abordar models matemàtics d'extracció.

S'han proposat diferents mètodes i criteris per a la classificació dels solvents extractors. Tenint en compte la seva reactivitat, aquestes substàncies es poden agrupar en tres tipus: extractants quelants, neutres i intercanviadors de ions.

Extracció per formació de quelats

Els reactius orgànics capaços de formar quelats tenen almenys dos radicals lligands a la molècula, un grup funcional amb un protó làbil (alcohols, tiols, etc.) i un grup bàsic sense càrrega (amines, cetones, etc.). Aquests grups funcionals poden substituir fàcilment les molècules d'aigua de coordinació, que tenen alguns metalls en solució, formant un anell covalent i neutre. Tal com es pot veure a la Figura 1.17, en un compost quelat el metall forma part de l'estructura orgànica estant envoltat pel lligand. Els compostos formats d'aquesta manera, són poc solubles en aigua però es dissolen fàcilment en els solvents orgànics.



Un exemple de solvents extractors que s'usen com agents extractors de metalls i actuen com a quelats són les hidroxooximes (Acorga M5640, LIX63...), les oximes (Kelex 100) i les β -dicetones (Hostarex DK16).

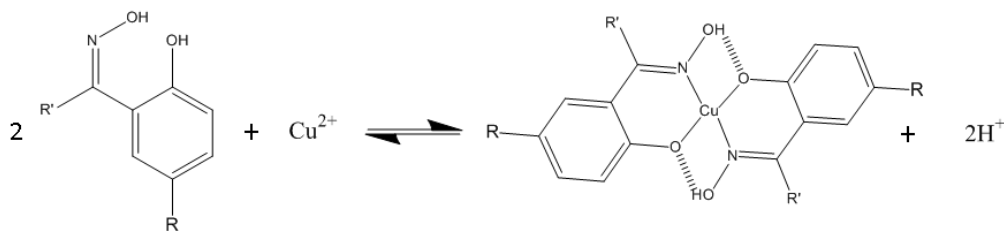
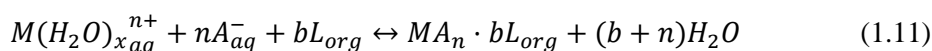


Figura 1.17. Formació de quelat entre Cu(II) i una oxima (Wilson et al., 2014).

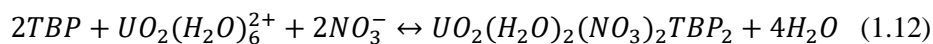
Extracció neutra

S'origina a partir d'un complex neutre de metall que es troba insaturat des del punt de vista de molècules coordinades i supleix aquesta carència amb molècules d'aigua, de manera que en el compost $MA_z(H_2O)_x$ la suma $z+x$ és el seu número de coordinació màxim. El mecanisme d'extracció dels extractants neutres consisteix en la substitució de les molècules d'aigua coordinades a un metall en la solució aquosa per molècules orgàniques del solvent. Un cop s'ha dut a terme la substitució de les molècules d'aigua amb el reactiu orgànic, el complex resultant serà un adducte lipofílic neutre que tindrà tendència a dissoldre's a la fase orgànica augmentant així la constant de distribució. També s'anomenen extractants neutres ja que la càrrega del metall catiónic es troba neutralitzada amb ions de càrrega oposada. La reacció simplificada que es duu a terme és la següent:



En aquest cas la neutralització de la càrrega del ió metàl·lic s'ha dut a terme amb la molècula orgànica coordinada amb càrrega negativa. En altres casos el ió metàl·lic en la fase aquosa ja està neutralitzat per lligands inorgànics de càrrega negativa.

Els solvents extractors de tipus neutres poden estar formats per diversos conjunts radicalaris com ara cetones (Metil-isobutil-cetona, MIBK), derivats organofosforosos (tributilfosfat, TBP; trioctilfosfina òxid, TOPO) i alquil sulfits (di-n-hexilsulfit). Els derivats organofosforosos, en concret el TBP, han tingut especial rellevància en el camp de la indústria nuclear per a l'obtenció d'urani formant estructures lipofíliques (veure Figura 1.18) mitjançant el mecanisme d'extracció, (Billard et al., 2011):



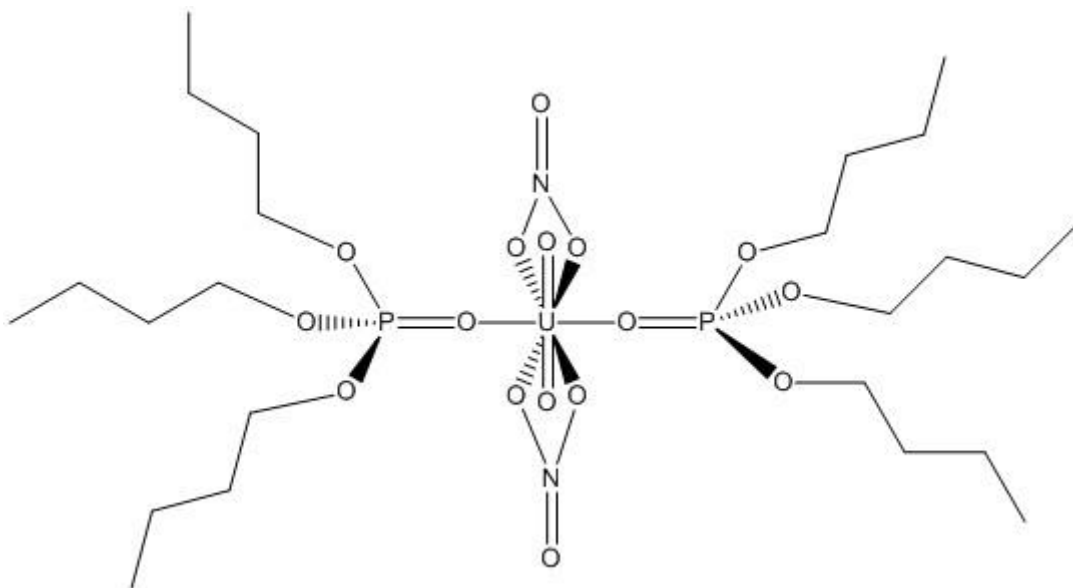


Figura 1.18. Complex format per TBP i urani (Rydberg et al., 2004).

Extracció per intercanvi iònic

❖ Extracció per intercanvi catiónic

El procés d'intercanvi catiónic suposa l'intercanvi de cations metàl·lics amb ions hidrogen del reactiu (solvent extractor) dissolt a la fase orgànica. Aquests solvents extractors se solen anomenar extractants àcids. Els mecanismes d'extracció que es duen a terme amb aquests agents extractants poden ser expressats de forma simplificada amb la següent expressió:



Un exemple de solvents extractants àcids són els derivats d'àcids fosfòrics (àcid di-(2-etilhexil) fosfòric, D2EHPA; àcid dialquilfosfínic, Cyanex 272) i alguns àcids carboxílics (àcid neodecanoic, Versatic 10).

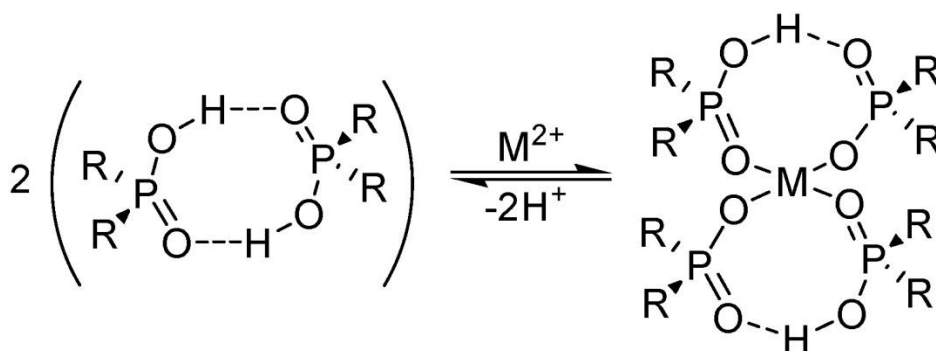


Figura 1.19. Formació de complex amb un solvent orgànic derivat de l'àcid fosfòric (Wilson et al., 2014).

❖ Extracció per intercanvi aniònic

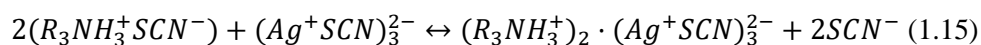
Els metalls que reaccionen amb lligands inorgànics per formar complexos carregats negativament poden ser extrets cap a la fase orgànica mitjançant cations amb grans radicals lipofílics. Aquest procés és anomenat intercanvi aniònic.

Els solvents extractors que es comporten d'aquesta manera són generalment amines d'elevat pes molecular. Aquestes amines, inicialment neutres, reaccionen amb el medi protonant-se formant una sal a la fase orgànica. Aquesta sal és la forma activada de l'agent extractant capaç de captar metalls aniònics cap a la fase orgànica. Això es porta a terme mitjançant l'intercanvi del contraió obtingut durant el procés de protonació, seguint el mecanisme simplificat:



Les amines extractores es classifiquen segons el nombre de cadenes orgàniques enllaçades al nitrogen, havent amines primàries (Primene 81R, Primene JMT, N1923, etc.), secundàries (Adogen 283, etc.), terciàries (Alamine 336, Adogen 382, TOA, etc.) i quaternàries (Aliquat 336). Les amines quaternàries no necessiten activació àcida ja que al tenir quatre cadenes enllaçades al nitrogen aquest ja està carregat positivament.

L'extracció de plata en medi tiocianat pot dur-se a terme amb l'amina terciària trioctilamina, TOA, com a solvent extractor, mitjançant la següent reacció, (Sanuki et al., 2000):



1.4.3 Disseny d'un procés de separació

Extracció

❖ Etapa única d'extracció

El rendiment en un procés en una etapa única d'extracció és funció tant del coeficient de distribució com la relació de volums entre les fases (veure equació 1.7). Per tant, depenent del percentatge de component desitjat que es vulgui separar, es regula la relació de volums orgànic/aquós (O/A) de l'etapa. Si en el sistema existeixen altres substàncies extractables amb un coeficient de distribució inferior i s'augmenta la relació O/A, la puresa del producte final es podrà veure afectada per l'aparició de contaminacions.

❖ Extracció en múltiples etapes i corrents creuats

Un procés d'extracció en múltiples etapes i corrents creuats consisteix en el contacte d'un determinat volum de fase aquosa amb una sèrie de volums de fase orgànica fresca de forma successiva (veure Figura 1.20). Això permet treballar amb relacions O/A menors que en el cas d'una etapa única d'extracció, augmentant així el factor de separació. D'aquesta manera s'obtenen diverses fraccions orgàniques amb una puresa

superior. Els extractes orgànics obtinguts de les diferents etapes poden agrupar-se per obtenir un resultat millor que l'aconseguit amb la tècnica d'etapa única d'extracció.

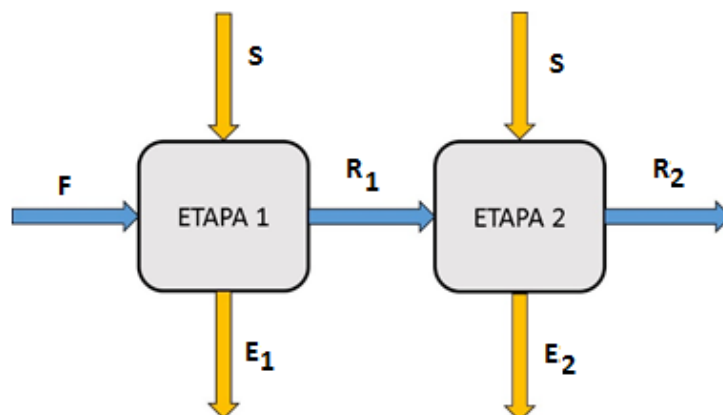


Figura 1.20. Diagrama simplificat d'un procés d'extracció en corrents creuats en el qual la fase aquosa (blau) entra en contacte en més d'una etapa d'extracció amb una fase orgànica fresca (groc).

Per estimar l'evolució de les concentracions en les diferents etapes del sistema i el número d'etapes necessàries per completar l'extracció fins a un rendiment d'extracció desitjat, es pot construir un diagrama en el que es representin els equilibris de cada etapa i les concentracions dels corrents. La Figura 1.21 mostra un diagrama per al càlcul d'etapes d'un procés d'extracció en corrents creuats de 4 etapes. El nombre d'interseccions de la línia d'operació (línies paral·leles inclinades amb un angle directament proporcional a la relació de volums A/O) amb la corba d'equilibri indica el nombre d'etapes que són necessàries al sistema. El valor equivalent a l'eix de les ordenades en aquest punt permet predir la concentració de metall, a la fase orgànica resultant de l'etapa d'extracció. Per altra banda, el valor equivalent a l'eix de les abscisses indica la concentració de metall restant a la fase aquosa.

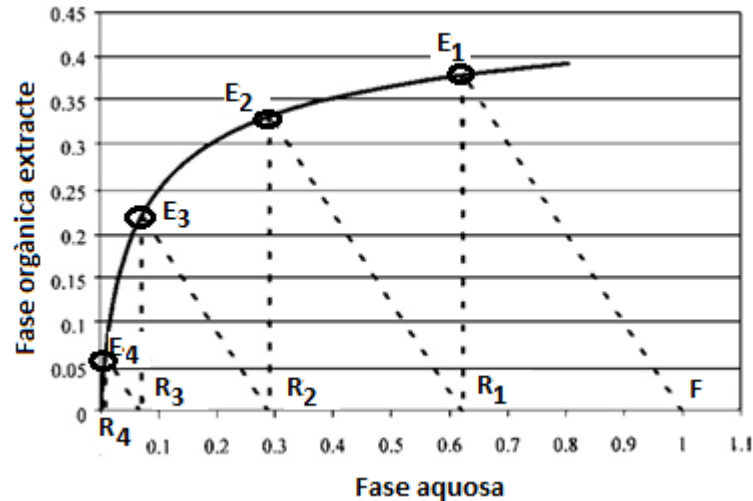


Figura 1.21. Diagrama d'extracció d'un procés en corrent creuat en que és necessari quatre etapes de contacte per a la separació quantitativa de la substància desitjada (Rydberg et al., 2004).

❖ Extracció en etapes en contracorrent

El sistema d'extracció en etapes en contracorrent disposa de diverses etapes en les que l'aliment i la fase orgànica fresca en la seva totalitat passa per totes les etapes de forma successiva en direccions oposades (veure Figura 1.22). D'aquesta manera la fase orgànica fresca es posa en contacte amb el refinat de la penúltima etapa que té una concentració de metall molt baixa. La fase orgànica, a mesura que va avançant per les diferents etapes, es posa en contacte amb solucions aquoses amb concentració creixent de solut. Seguint aquest procediment, la concentració de metall a la fase orgànica va augmentant d'etapa en etapa. Aquest mètode d'extracció minimitza el volum de fase orgànica necessària per a una separació determinada.

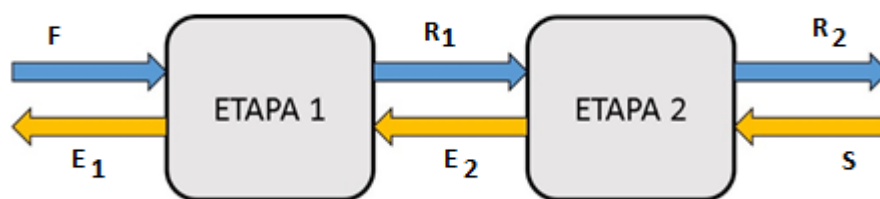


Figura 1.22. Diagrama simplificat d'un procés d'extracció en contracorrent en el qual la fase aquosa (blau) entra en contacte en més d'una etapa d'extracció avançant en sentit contrari a la fase orgànica (groc).

Un sistema d'extracció en continu en contracorrent es pot dissenyar a partir del número d'etapes teòriques. Per determinar aquest número s'usa el diagrama anàleg al McCabe-Thiele utilitzat en destil·lació (veure Figura 1.23) en el que es representa l'equilibri entre fases i una recta d'operació que implica que el volum de les fases és constant al llarg del procés. L'equilibri només depèn de la naturalesa dels components del sistema. El pendent de la recta d'operació, que prové del balanç de matèria, depèn de la relació de volums de

fase aquosa/orgànica. La recta d'operació es construeix passant pel punt que representa la concentració de metall en el refinat final i la concentració de metall en la fase orgànica fresca i amb un pendent igual a la relació de volums (fase aquosa)/(fase orgànica). Situant sobre la recta d'operació la concentració inicial de metall a la dissolució fèrtil, es traça una línia paral·lela a l'eix d'abscisses fins a la corba d'equilibri i en aquesta intersecció es traça una línia paral·lela a l'eix d'ordenades fins a la recta d'operació. El procés es va repetint de forma reiterativa fins assolir la concentració del refinat final i en cada intersecció amb la corba d'equilibri es troba una etapa teòrica d'equilibri.

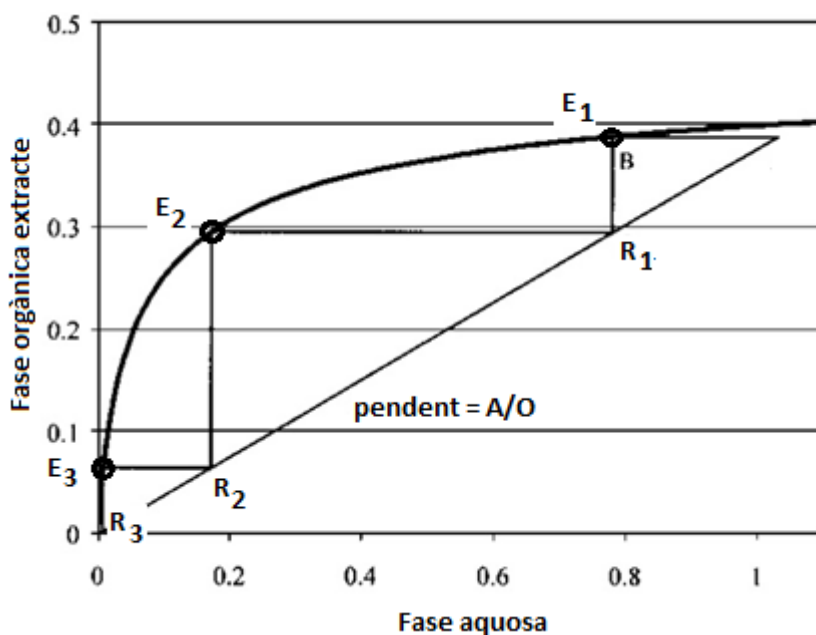


Figura 1.23. Diagrama de McCabe-Thiele en el que són necessàries tres etapes de contacte en contracorrent per extreure quantitativament la substància desitjada (Rydberg et al., 2004).

Reextracció o elució

L'objectiu del procés de reextracció consisteix en la recuperació del metall contingut a la fase orgànica carregada amb una solució reextractora. Aquesta solució pot contenir àcids, bases, agents complexants o ser simplement aigua.

El procés de reextracció es duu a terme de manera anàloga als mètodes d'extracció descrits anteriorment. Es pot treballar aplicant una etapa simple de reextracció, el sistema multi-etapa amb corrents creuats o el sistema multi-etapa en contracorrent.

El mètodes de disseny d'un procés d'elució també són similars als esmentats en el cas de l'extracció. Això no obstant, en aquest cas, la representació dels eixos de les isoterms s'invertiran. La concentració de metall a la fase orgànica serà representada a l'eix de les abscisses i la concentració de metall a la fase aquosa serà representada a l'eix de les ordenades. Partint de la concentració de metall a la fase orgànica inicial, és possible calcular el nombre d'etapes necessàries que el procés requereix per tenir el rendiment desitjat.

1.4.4 Equipament industrial

Per realitzar una extracció líquid-líquid a nivell industrial, es poden usar diferents instal·lacions: columnes (poden ser de rebliment, de plats o de polvorització), extractors centrífugs o sistemes d'etapes mescladors-sedimentadors. Aquests últims són els més usats en hidrometal·lúrgia ja que corresponen a les etapes d'equilibri esmentades anteriorment, requereixen poca inversió, són fàcils d'usar i són fàcilment adaptables a qualsevol escala. Tal com el seu nom indica, està format per un sistema que mescla les dues fases i un sistema que les separa. A la Figura 1.24 es mostra un esquema del sistema mesclador-sedimentador.

Els mescladors habitualment estan formats per un agitador mecànic i un dipòsit desbordant de suficient grandària per assolir un temps de residència que permeti assolir l'equilibri entre fases. El sedimentador consisteix en una cambra on les dues fases mesclades se separen per decantació estàtica. Aquest procés és facilitat per plaques coalescents que acceleren la fusió de gotes d'una mateixa fase, augmentant així la velocitat de separació de fases. Un cop les dues fases s'han separat, cadascuna sobreix per un sistema desbordant que les separa.

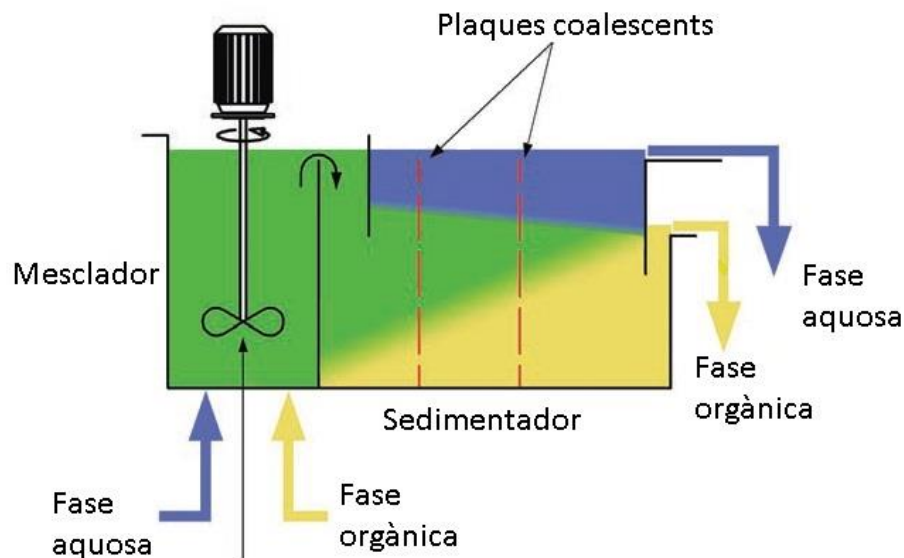


Figura 1.24. Esquema d'un sistema mesclador-sedimentador (Wikipedia, 2015).

Com s'ha comentat anteriorment, realitzar una separació completa en una sola etapa és infreqüent, ja que requeriria treballar amb un gran volum de solvent amb el conseqüent cost econòmic. Per aquesta raó, la majoria de processos industrials apliquen la tècnica de l'extracció multietapa en continu i en contracorrent. Aquest sistema requereix un nombre de mescladors-sedimentadors equivalent al nombre d'etapes teòriques d'equilibri. Aquests dispositius es disposen intercalats, tal com es mostra a la Figura 1.25, de manera que cada sedimentador condueix la fase corresponent al mesclador de l'etapa següent.

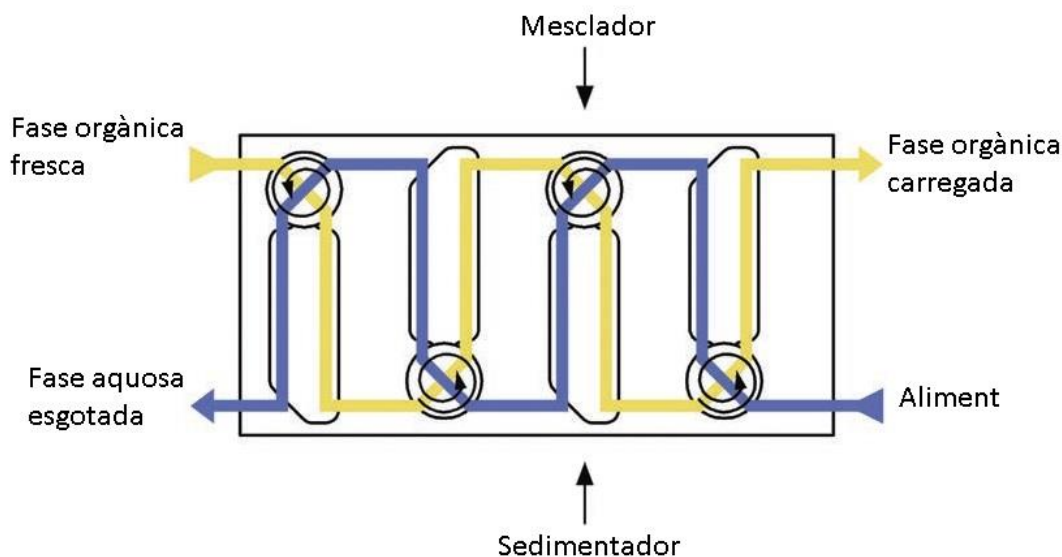


Figura 1.25. Esquema d'un procés d'extracció en contracorrent en el que la fase aquosa (blau) entra en contacte amb la fase orgànica (groc) en quatre etapes (Wikipedia, 2015).

Aquest procés es duu a terme en un conjunt de condicions de treball ben definides. Per això, cada etapa ha de ser controlada amb els sensors pertinents i modificada en cas d'existir desviacions de l'interval establert pels paràmetres del procés. Algun dels paràmetres que se solen controlar són: el pH, la conductivitat i la temperatura.

1.4.5 Recuperació de Cu(II) mitjançant solvents extractors

Actualment, l'extracció amb solvents orgànics aplicada a la recuperació Cu(II) ha estat àmpliament estudiada. És habitual trobar aquesta operació lligada a un procés d'electrodeposició, ja que l'excés d'àcid produït a les cel·les electrolítiques és usat per a reextreure el Cu(II) de la fase orgànica. Per tant, l'objectiu de l'extracció de Cu(II) acostuma a ser la concentració del metall a condicions de treball del procés d'electrodeposició per optimitzar el seu rendiment.

Històricament la hidrometal·lúrgia ha estat molt lligada a l'obtenció del Cu(II), tant que actualment el 25% de coure mundial és produït per la via hidrometal·lúrgica (Rodríguez, 2005). Per això existeixen molts processos que s'han aplicat tant a lixiviats de minerals com a concentrats de la indústria minera (Sridhar et al., 2009; Lu and Dresinger, 2013; Deep et al., 2010). Com que actualment la recuperació de residus cada cop té més pes, s'està treballant en l'aplicació d'aquests mètodes en materials de diferents orígens com ara: bateries gastades (Pranolo et al., 2010), banys de decapat esgotats (Barakat and Mahmoud, 2001), rebuïjos de tubs de radiadors de cotxe (Barakat and Mahmoud, 2000), etc. No és d'estranyar que les matrius en que es troba el Cu(II) de les solucions residuals o lixiviades, siguin igualment diverses.

Existint aquesta gran variabilitat de la composició, tant de metalls com del medi en el que es troba el coure, s'ha proposat l'aplicació de diferents tipus de d'agents extractants. S'han

aplicat solvents extractors formadors de quelats com LIX 984N (Dermentzis et al., 2011) en aigües residuals de la indústria galvànica que, prèviament, en medi amònic, s'ha aconseguit extreure separatament Cu(II) i Ni(II) a diferents pHs, 4 i 10,5 respectivament. També s'han emprat els solvents extractors formats per amines ramificades (Aliquat 336, Quartamin TPR i Adogen 464), que actuen com intercanviadors aniónics i s'han usat per recuperar Cu(II) de solucions cianurades procedents de processos de producció de metalls preciosos (Alonso-González et al. 2010).

1.4.6 Extracció de Ni(II) amb solvents orgànics

El níquel metàl·lic s'ha obtingut tant usant la pirometal·lúrgia com la hidrometal·lúrgia. El procés hidrometal·lúrgic treballa amb solucions concentrades de Ni(II) obtingudes de mineral de *laterita* que habitualment conté Ni(II), Co(II), Cu(II) i Fe(III).

Malgrat que s'han estudiat i proposat millores (Hutton-Ashkenny et al., 2015), no és freqüent que un solvent extractor tingui una selectivitat molt elevada de Ni(II) davant d'altres metalls. El procediment més habitual per extreure el Ni(II) consisteix en purificar prèviament la solució, separant els altres metalls continguts mitjançant extraccions amb solvents o altres operacions hidrometal·lúrgiques (Lett, 2004). Per tant, normalment l'objectiu principal d'una operació d'extracció de Ni(II) és l'obtenció d'una solució més concentrada.

Tant el mineral de *laterita* com altres residus metàl·lics, com les bateries esgotades, contenen Ni(II) i Co(II). La química d'aquests metalls és molt similar i per això és comú aplicar un procés d'extracció d'ambdós metalls alhora, per aïllar-los de la matriu en què es troben (Cheng et al., 2015). La separació de Co(II) de solucions que contenen Ni(II) és complicada, però es pot dur a terme amb èxit mitjançant la combinació de dos agents extractors, el Primene JMT i el Cyanex 272, (Coll et al., 2012). També és possible aplicar amines terciàries, com Alamine 336, per separar Co(II), Zn(II) i Mn(II) dels lixiviat del mineral laterític, ja que l'extracció de Ni(II) amb aquest agent és nul·la. Posteriorment se separa el Ni(II) amb altres agents extractants, com ara intercanviadors catiónics com Versatic 10 (Zhu et al., 2012).

En cas d'absència del Co(II), s'ha usat solvents extractors formadors de quelats, com ara LIX 984N i Acorga M5640 que, en un medi amònic, són capaços de realitzar la coextracció de Cu(II) i Ni(II), eluint-los selectivament usant diferents concentracions d'àcid sulfúric (Sridhar et al., 2009; Sridhar and Verma, 2011).

1.4.7 Recuperació de Cr(III) mitjançant solvents extractors

El crom és un metall usat per la seva resistència a la corrosió a la indústria metal·lúrgica i galvànica. No obstant això, també és molt apreciat com a pigment, per al tractament de la fusta, catalitzador, tractament de pells i per a la producció de material refractari.

Tal com s'ha esmentat anteriorment, la demanda de metall ha augmentat els últims anys. Tanmateix, les reserves de mineral de crom estan localitzades a pocs països, (veure Figura 1.26). Aquest fet ha portat al desenvolupament de processos de recuperació d'aquest metall a partir de deixalles produïdes a les indústries on s'utilitza.

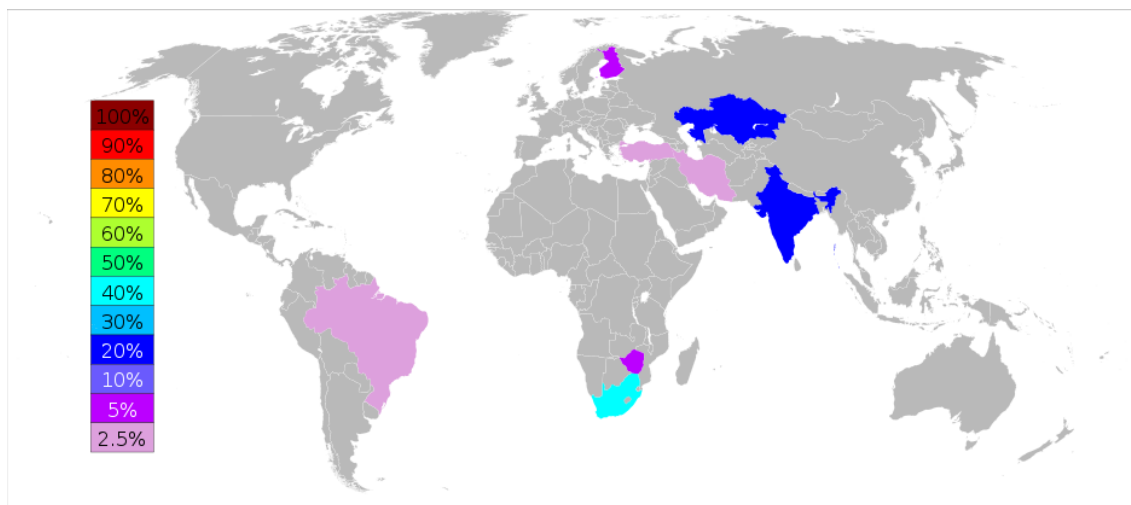


Figura 1.26. Distribució mundial de la producció de crom l'any 2002 (Wikipedia, 2015).

Tradicionalment la major part del crom s'ha produït per pirometal·lúrgia, per això no hi ha tant desenvolupament de processos hidrometal·lúrgics per a la seva producció com en el cas del Cu(II) i Ni(II). Aquest fet, i el seu escàs valor en comparació amb altres metalls presents en els residus, (veure Figura 1.15), fa que en molts casos sigui considerat un residu gestionat per a ser eliminat, (Peng, et al., 2011) o per a ser valoritzat per a altres processos més rendibles (Juan et al., 1998). Així i tot, s'han proposat diversos processos usant l'extracció líquid-líquid per a la valorització d'aquest metall. El crom es pot trobar als lixiviatos en forma de Cr(III) i Cr(VI), depenent del seu estat d'oxidació aplicant-se diferents solvents extractors. El Cr(VI), en forma de cromat i els seus derivats aniònics (dicromats), que són les espècies en les que es troba en solució, és soluble a un ampli rang de pH per tant és possible extreure'l amb diferents tipus d'agents extractants. Els més usats són els intercanviadors aniònics, com ara les amines radicalàries, actuant amb el mecanisme mostrat a l'expressió (1.15), (Schrötterová and Nekovar, 2000). Aquest tipus de solvents extractors són capaços d'extreure el Cr(VI) selectivament en presència d'altres metalls com Ni(II), Cu(II), Fe(III) i Zn(II) (Bachmann et al., 2010).



El Cr (III) en canvi, precipita, en forma d'hidròxid, en pHs superiors a 4. Molts solvents extractors no són capaços d'extreure el Cr(III) en pHs àcids o tenen el rendiment molt baix. Per a evitar aquest fenomen, s'han proposat agents extractants de naturalesa àcida com el Cyanex 272 i D2EHPA saponificats o amoïnats (Pandey et al., 1996; Senthilnathan et al., 2005). El Primene 81R és capaç de separar el Cr(III) en pHs més baixos de 4. Malgrat tot, la seva selectivitat no és elevada (Juan et al., 1998).

2. Objectius

La necessitat de valoritzar els metalls continguts en residus industrial galvànics ens porta a estudiar diferents tècniques de separació, purificació i concentració de metalls en els licors de lixiviats de fangs galvànics. Entre aquestes tècniques, l'extracció líquid-líquid ocupa un lloc prominent degut a la seva versatilitat per a ésser aplicada amb èxit en mescles complexes.

L'objectiu global d'aquesta tesi és estudiar i desenvolupar un procés que possibiliti la recuperació industrial dels metalls valuosos continguts en un fang galvànic. Aquest objectiu principal inclou una sèrie d'objectius parcials:

- Establir un procés de lixiviació per a solubilitzar el metalls valuosos, continguts en el fang galvànic, procurant solubilitzar el mínim possible els components no valoritzables.
- Dissenyar processos eficients de recuperació individual dels metalls valuosos solubilitzats, sense necessitat d'etapes prèvies de concentració, si és possible.
- Definir l'abast d'aplicació i l'adequació de l'agent extractor comercial Acorga M5640 al licor de lixiviació per a separar Cu(II) i Ni(II).
- Desenvolupar un mètode selectiu, usant l'agent extractant comercial Primene 81R, per a tractar una solució compresa de Ni(II) i Cr(III) en medi sulfat.
- Desenvolupar un mètode selectiu per a tractar solucions que contenen Ni(II) i Cr(III) en medi sulfat, usant l'agent extractant comercial Primene 81R.
- A partir de tota la informació obtinguda, realitzar propostes tècnicament viables que puguin ésser rendibles a nivell industrial.

3. Materials i mètodes

3.1 Material usat

A continuació s'especifica la naturalesa i la procedència dels reactius, materials de laboratori i aparells emprats en la realització d'aquest treball.

3.1.1 Reactius sòlids

- Sulfat de níquel hexahidratat (Sigma-Aldrich Química S.A., Madrid)
- Sulfat de coure pentahidratat (Panreac, Barcelona)
- Crom(III) potassi sulfat dodecahidratat (Panreac, Barcelona)
- Sulfat de ferro(III) hidratat (Panreac, Barcelona)
- Carbonat d'amoni (Panreac, Barcelona)

3.1.2 Reactius líquids

- Àcid sulfúric 96% (Panreac, Barcelona)
- Àcid sulfúric 25% (Panreac, Barcelona)
- Àcid sulfúric 1 M (Panreac, Barcelona)
- Hidròxid de sodi 1 M (Panreac, Barcelona)
- Hidròxid de sodi 32% (Panreac, Barcelona)
- Amoníac 28% (Prolabo, Barcelona)
- Hipoclorit de sodi 10% (Panreac, Barcelona)

3.1.3 Reactius orgànics

- Primene 81R (DOW Chemical Company, Alemanya)
Component: mescla d'amines primàries alifàtiques ramificades C₁₂ i C₁₄
Número CAS: 68955-53-3
Pes molecular: 171,3g/mol
Densitat: 801g/L
- Acorga M5640 (Cytec France SAS, França)
Component: 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima
Número CAS: 174333-80-3
Pes molecular: 263,4g/mol
Densitat (25°C): 956g/L
- Exxsol D80 (Proquibasa, Barcelona)
Component: querosè destil·lat del petroli
Número CAS: 64742-47-8
Pes molecular: 177g/mol
Densitat (15,6°C): 800g/L

- Exxsal 10 (Proquibasa, Barcelona)
Component: isodecanol
Número CAS: 68526-85-2
Pes molecular: 158g/mol
Densitat (20°C): 831g/L

3.1.4 Útils i material consumible

- Tubs i taps de plàstic per a anàlisi de 20 mL (Trallero & Schlee, Barcelona)
- Càtodes de coure, mida 10x4 cm (MATUTE)
- Microfiltres de 45 µm (Trallero & Schlee, Barcelona)
- Xeringues 2 mL (Trallero & Schlee, Barcelona)
- Pipetes de Pasteur de plàstic (Brand, Barcelona)
- Micropipeta de 20-200 µl i 0,5-5 mL (Brand, Barcelona)
- Ànodes de 93% Pb 7% Sn, mida 10x4 cm (Amat Metalplast, Tarragona)
- Paper de filtre 60 g/m² (Trallero & Schlee, Barcelona)

3.1.5 Aparells

- El rectificador elèctric *Blausonic - 5A FA-350*
- Estufa *J.P.Selecta - Conterm 2000210*
- Balança *Precisa XT 620M*
- Balança *Satorius - TE214S*
- pHmetre *Crison - Multimeter 44/44P*
- Agitador magnètic *IKA - Color Squid*
- Agitador magnètic amb control de temperatura - *BlueSpin*
- Bomba de buit *TUV Rheinland -ME 1C*
- Espectròmetre de plasma (ICP) *Perkin Elmer - OPTIMA 3200 RL*
- Difractòmetre de raigs X *PANalytical - X'Pert PRO MPD θ/θ Bragg-Brentano*
- Espectròmetre de fluorescència de raigs X *Panalytical PW 4400/40 Axios-Advance*
- Forn d'inducció de radiofreqüència *Perle'X-3*

3.1.6 Fang galvànic

El fang galvànic usat en aquesta tesi, s'ha obtingut de la depuradora físicoquímica d'una empresa galvànica típica de l'entorn de Barcelona. En la Figura 3.1 es pot veure l'aspecte d'aquest fang galvànic. La composició amb metalls del fang és: 7,04% de Cr(III), 2,36% de Ni(II), 1,82% de Cu(II), 0,05% de Fe(III) i també conté un 1,47% de Ca²⁺. El fang també conté un 71% d'aigua. L'empresa que ha generat aquest residu està especialitzada en el cromat de peces de plàstic i metàl·liques. Per tant, el Cr(III) és el metall majoritari al fang, seguit del Ni(II) i Cu(II). La presència de Fe(III) és deguda a arrossegaments d'alguna etapa de decapat del suport metàl·lic o d'algun additiu com ara floculants fèrrics. La presència

de Ca^{2+} en forma de sulfat càlcic, poc soluble és deguda a què a les depuradores es regula el pH amb una solució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Figura 3.1. Aspecte dels típics tortons de fang galvànic usats en aquesta tesi.

3.2 Metodologia aplicada

3.2.1 Homogeneïtzació de fang

Com que els residus poden presentar composicions amb una certa variabilitat, s'ha partit d'una quantitat elevada de fang i s'ha homogeneïtzat per treballar sempre amb una mostra constant i prou representativa. Això s'ha dut a terme agafant una mostra de diferents saques de residus de l'empresa productora. S'han seleccionat deu saques diferents, agafant 0,5 kg de cadascuna. Les mostres resultants s'han ajuntat a un recipient de 25 litres, s'han esmicolat i homogeneïtzat.

3.2.2 Anàlisi del fang mitjançant fluorescència de raigs X

Els residus galvànics s'han analitzat semi-quantitativament usant la tècnica de fluorescència de raig X.

- Preparació de la mostra

La mostra s'ha analitzat en forma de perla (vidre fos i solidificat) per eliminar l'efecte que diferents sals metàl·liques podrien donar sobre cada element analitzat. La perla s'ha obtingut amb 0,15 g de mostra calcinada a 500°C , per eliminar la matèria orgànica i la humitat, barrejats amb 6 g amb una mescla de tetraborat i metaborat de liti afegint-hi 5 mg de iodur de liti com a agent tensioactiu. La mescla resultant s'ha homogeneïtzat i s'ha fos a 1120°C en un forn d'inducció.

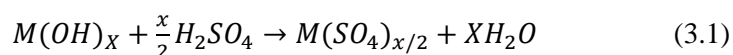
3.2.3 Càlcul d'humitat al fang

El càlcul d'humitat del fang s'ha fet per diferència de massa. En una placa de petri tarada amb una balança amb precisió de quatre decimals, s'han pesat uns 20 g de fang humit i s'ha introduït aquesta placa a l'estufa a 100°C fins arribar a pes constant.

3.2.4 Dissolució de fang amb àcid sulfúric

Els assajos de dissolució del fang amb H₂SO₄ s'han dut a terme a temperatura ambient amb agitació magnètica (600 rpm) durant 8 hores en un vas de precipitats de 250 mL.

Aquest fang prové de depuradores fisicoquímiques que utilitza Ca(OH)₂ per al tractament de les aigües del procés. Això fa que es formi CaSO₄ i que els metalls pesants precipitin en forma d'hidròxid insoluble. Per tant, a l'aplicar un atac amb àcid sulfúric, les reaccions que es duen a terme són del tipus:



El lixiviat és separat per filtració i analitzat per ICP Plasma. La composició del residu sòlid insoluble es calculada per balanç de matèria.

3.2.5 Assajos d'electrodeposició

Els assajos d'electrodeposició s'han dut a terme en una cel·la electrolítica, que consisteix en un vas de precipitats de 150 mL agit magnèticament. Cada elèctrode està agafat a una barra col·lectora de coure amb una pinça metàl·lica. Aquestes barres estan en contacte amb les pinces de boca dentada que les connecten amb el rectificador de corrent. Aquesta instal·lació es mostra a la Figura 3.2.

Abans de cada assaig s'ha retirat la capa d'òxid de les barres col·lectores, elèctrodes i pinces de boca dentada, per disminuir la resistència elèctrica de la cel·la. Això s'ha dut a terme amb un manyoc de fils d'alumini, realitzant cercles sobre les superfícies metàl·liques per deixar-les el màxim polides possibles. Un cop polides les superfícies, les restes de pols d'òxid s'han netejat amb aigua i s'han assecat amb paper.

Els electròlits assajats han estat solucions sintètiques i lixiviat del fang galvànic.

Els elèctrodes s'han col·locat verticalment un davant de l'altre a una distància de 1,5 cm amb una superfície submergida cadascun de 18,04 cm². L'agitació s'ha fet amb un agitador magnètic a 300 rpm.

L'amperatge de treball en cada assaig s'ha seleccionat curtcircuitant el sistema i regulant-lo amb el botó "CURRENT" fins al valor desitjat. El voltatge aplicat és regulat amb el botó

“VOLTAGE” fins que s’il·lumina el pilot vermell “SET POINT”. Just en aquest moment es comença a comptar el temps, $t = 0$ s.

Des del moment inicial fins al final es prenen mostres a diferents intervals de temps per analitzar-ne la composició. Els volums de mostra han estat de 100 μL , de forma que el volum total de solució es pugui considerar pràcticament constant (sostracció d’1 sobre 1500 cada vegada que es treu una mostra).

Un cop s’ha acabat un assaig, es retiren els elèctrodes, es renten amb aigua calenta i s’assequen amb acetona.



Figura 3.2. Instal·lació del sistema d’electro-deposició de Cu(II).

3.2.6 Anàlisi de deposicions catòdiques mitjançant difracció de raigs X

- Preparació de la mostra i condicions d’anàlisi

Els càtodes procedents dels assajos d’electrodeposició s’han retallat a una mida de 50 x 50 mm^2 i s’han posicionat sobre un suport de vidre en el porta-mostres del difractòmetre. La font de raigs X ha estat la típica de tub de coure ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) i el goniòmetre ha escombrat 2θ des de 5 a 100 $^\circ$ amb increments de 0,017 $^\circ$ amb un temps de mesura de 50 segons per increment.

3.2.7 Assajos de precipitació

Els assajos de precipitació s’han dut a terme en una solució obtinguda a partir del lixiviat de fang galvànic amb el coure esgotat mitjançant un procés d’electrodeposició. S’ha treballat amb un volum de 75 mL d’aquesta solució en un vas de 150 mL. El pH s’ha regulat afegint diferents volums d’hidròxid de sodi i s’ha agitat cada solució el temps suficient per

assolir l'equilibri. Un cop assolit l'equilibri, la solució és decantada. Amb una xeringa de 2 mL, s'ha separat un volum de la solució i s'ha filtrat amb un microfiltre de 45 µl. El filtrat resultant s'ha analitzat i s'ha corregit la concentració tenint en compte el volum d'hidròxid de sodi afegit per modificar el pH. La composició del precipitat s'ha deduït amb el compliment del balanç de matèria.

3.2.8 Preparació de la fase orgànica

La fase orgànica en cada assaig s'ha preparat pipetejant el volum de solvent extractor i modificador, amb la micropipeta de 0,5-5 mL, addicionant-lo a una proveta i enrasant-lo fins a un volum de 100 mL amb el dissolvent. La mescla de components orgànics resultant s'ha transvasat a una botella de vidre de 250 mL amb tap de rosca i s'ha agitat per homogeneïtzar el contingut.

3.2.9 Preparació de solucions aquoses sintètiques

Les solucions dels metalls sintètiques s'han preparat amb la sal dels metalls corresponents en forma de sulfats. S'han pesat les quantitats de sal necessàries per assolir les concentracions requerides. Utilitzant 150 mL d'aigua desionitzada, s'han dissolt les sals escalfant fins a 65°C. Un cop aconseguida la dissolució, s'ha refredat i enrasat amb aigua desionitzada fins al volum requerit. Les fases aquoses s'han guardat en botelles de vidre amb tap roscat.

3.2.10 Assajos d'extracció líquid-líquid

Els assajos d'extracció líquid-líquid s'han dut a terme en vials de vidre de 30mL, excepte els assajos que han requerit un recipient de volum superior. Amb una micropipeta (de 0,5-5 mL) s'afegeixen els volums de fase aquosa i orgànica requerits. Es tapen els vials i s'agiten magnèticament, enregistrant el pH de la fase aquosa en funció del temps. Quan s'assoleix l'equilibri i el pH no varia, es fan addicions d'àcid sulfúric o hidròxid sòdic per portar el pH al valor desitjat.

En el cas dels assajos que requereixen treballar a una temperatura diferent a l'ambient, es disposen els vials, amb el sistema d'agitació, dins d'un bany termostatitzat on s'hi realitzen els processos d'extracció. En aquests casos el pH de la fase aquosa es mesura després d'equilibrar la temperatura de la mostra amb l'ambient.

La fase aquosa es retira usant una pipeta Pasteur i és analitzada per ICP Plasma. La concentració de metall a la fase orgànica es dedueixen mitjançant el balanç de matèria.

3.2.11 Assajos d'elució

Els assajos d'elució s'han realitzat a partir d'una fase orgànica extractora carregada amb metalls. Aquesta s'ha obtingut mitjançant el mètode d'extracció líquid-líquid, descrit anteriorment, però usant un volum total més gran. La fase orgànica carregada, s'ha guardat en una ampolla de vidre amb tap roscat.

La fase aquosa reextractora s'ha preparat en una proveta de 250 mL. S'han introduït un volum d'aigua desionitzada i després el volum calculat de reactiu reextractor. La proveta s'ha enrasat amb aigua desionitzada amb l'ajuda d'un comptagotes. Aquesta solució s'ha guardat en una ampolla de vidre amb tap de rosca.

S'ha pipetejat el volum desitjat de fase orgànica carregada i de solució reextractora i s'han posat en contacte amb agitació magnètica. Un cop assolit l'equilibri, s'han separat les fases usant un embut de decantació i s'ha analitzat la fase aquosa. La concentració de metall a la fase orgànica s'ha deduït amb el balanç de matèria.

3.2.12 Anàlisi de les solucions aquoses

Les solucions aquoses s'han analitzat quantitativament usant la tècnica d'ICP Plasma.

- Preparació de la mostra

El pretractament de les solucions a analitzar consisteix en la seva dilució per assolir concentracions d'anàlit dintre de l'interval de concentracions de treball de l'aparell. Depenent de la concentració de l'anàlit a la solució aquosa, s'han pipetejat 20, 100 o 1000 µl de mostra, s'han afegit 10 µl d'àcid nítric concentrat i s'han enrasat amb aigua desionitzada fins a un volum de 100 mL. Una vegada homogeneïtzat, es prenen 20 mL per a ser analitzats.

3.2.13 Càlcul d'errors en les concentracions

Per al càlcul d'errors en les concentracions en els assajos d'extracció amb solvents orgànics, s'ha tingut en compte l'error analític (ICP Plasma) i s'ha considerat que els errors associats als volums i masses obtinguts amb les pipetes i balances són pràcticament negligibles. Els resultats d'aquests càlculs s'han representat a les gràfiques de resultats finals més rellevants.

3.3 Dificultats en el procés d'extracció líquid-líquid

3.3.1 Degradació del solvent extractor

Al treballar en un medi aquós oxidant la fase orgànica pot sofrir processos de degradació. Això pot ocasionar una pèrdua de capacitat de càrrega de la fase orgànica a l'hora de tornar-la a reutilitzar. Per altra banda, en medi sulfúric es pot donar la degradació de les oximes mitjançant reaccions lentes (Hughes et al. 1981). Un medi nítric seria molt més agressiu per a la fase orgànica i no permetria treballar a pHs inferiors a 2 (Alguacil et al. 2002).

La reextracció de Cr(III) del seu complex amb Primene 81R amb aigua oxigenada, oxidant-lo a Cr(VI) degrada completament la fase orgànica i no permet el seu reciclatge. La Figura 3.3 mostra un assaig de reextracció oxidativa amb la fase orgànica ennegrida degut als processos d'oxidació.

S'han descartat els medis altament oxidants per a evitar la degradació de la fase orgànica.



Figura 3.3. Elució de Cr(III) amb aigua oxigenada.

3.3.2 Aparició d'una tercera fase

No s'ha pogut realitzar una separació completa entre les fases en els assajos d'extracció de Cr(III) en els que s'han utilitzat una fase orgànica amb Primene 81R i el dissolvent. La dificultat de la separació prové de l'aparició d'una tercera fase formada per una emulsió estable entre la fase orgànica i la fase aquosa, que impedeix la separació de les dues fases. Aquest fenomen és evitable a l'adició de l'agent modificador de l'equilibri líquid-líquid i de la tensió interfacial, isodecanol (Tait and Shillington, 1993). A la Figura 3.4 es mostra un assaig d'extracció de Cr(III) en presència de Ni(II) en el que s'observa la formació d'una tercera fase entre la fase orgànica i la fase aquosa.

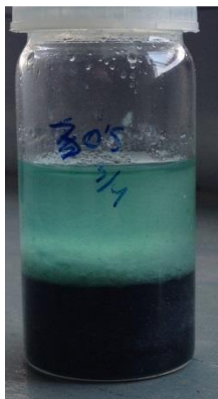


Figura 3.4. Formació d'una tercera fase entre l'aquosa i l'orgànica en un procés d'extracció per a la separació de Cr(III) i Ni(II) amb Primene 81R.

3.3.3 Aparició de grumolls en la fase orgànica.

Els grumolls que a vegades apareixen en la fase orgànica són de substància emulsionada o partícules sòlides floculades. Aquests grumolls d'aparença nodular poden contenir aire i modifiquen la viscositat de la fase orgànica impedit la seva regeneració i la reextracció dels metalls. L'origen d'aquets grumolls pot ser degut a l'aparició de substàncies insolubles en la fase orgànica. Les causes poden ser diverses: la formació de complexos organometàl·lics insolubles, una força iònica a la fase aquosa inadequada, les característiques de l'extractant i el dissolvent i els seus productes de degradació, etc. Aquests grumolls s'han donat especialment en els assajos de separació de Cr(III) i Ni(II) amb Primene 81R (veure Figura 3.5).



Figura 3.5. Grumolls formats a la fase orgànica durant un procés d'extracció de Cr(III) amb Primene 81R.

4. Resultats i discussió

En aquesta tesi s'han estudiat diferents vies per a la valorització d'un residu que conté Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) i Ca²⁺. Per transformar aquest residu en productes amb valor afegit, es busca separar cadascun dels metalls continguts mitjançant una sèrie d'operacions usades a l'àmbit de la hidrometal·lúrgia.

Primer de tot, s'ha tractat el fang galvànic amb una solució lixiviant per solubilitzar els metalls valuosos. Amb aquesta operació s'aconsegueix separar la fracció insoluble del fang, considerada un residu i és retirada del procés.

La solució resultant consisteix en un lixiviat amb una concentració metàl·lica baixa. Aquest lixiviat, en cas que les propietats químiques dels metalls en solució i la seva concentració ho permetin, és tractat aplicant operacions d'obtenció de metall com ara l'electrodeposició i la precipitació. En cas de que aquests mètodes no siguin prou efectius, el lixiviat és tractat amb operacions de concentració o purificació com ara l'extracció líquid-líquid. Aquest mètode permet obtenir solucions concentrades i purificades dels components de la solució fèrtil i, a partir d'aquestes, es pot aplicar operacions d'obtenció de metall amb un rendiment més elevat.

La Figura 4.1 mostra esquemàticament les vies de valorització seguides per a la recuperació dels 3 metalls valoritzables (níquel, coure i crom) que conté el fang.

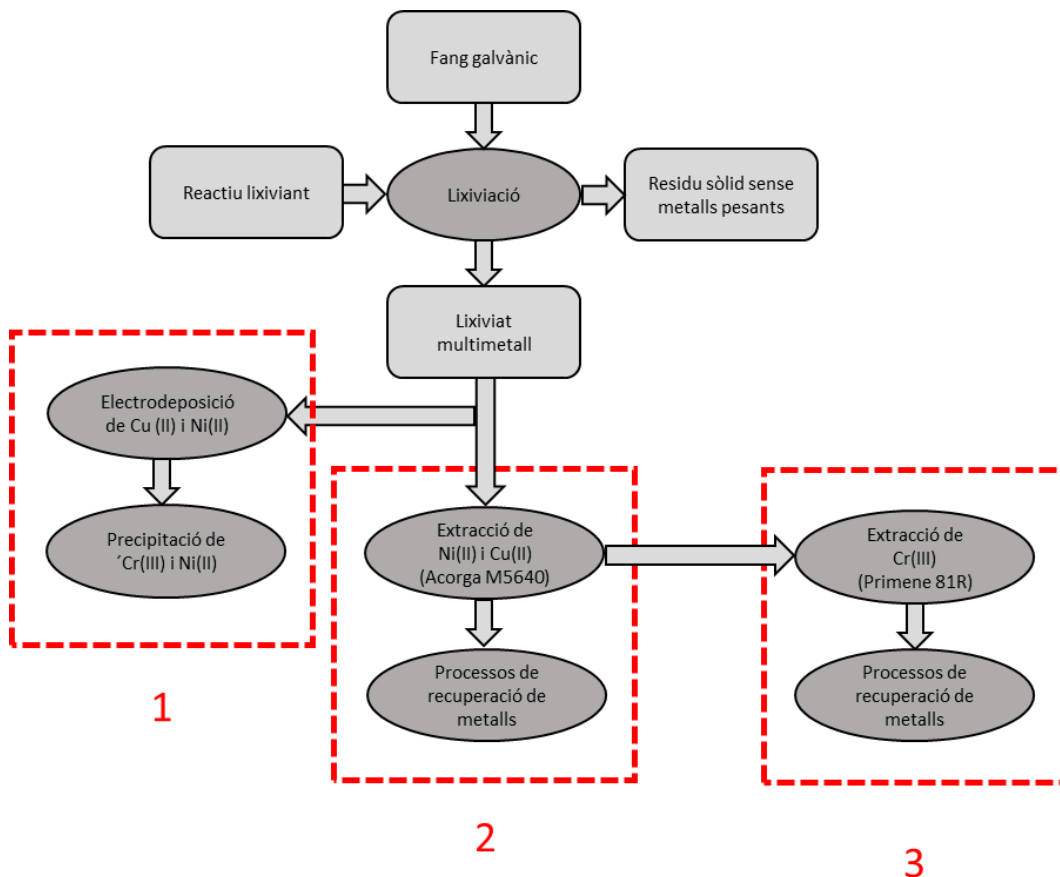


Figura 4.1. Esquema general de les vies de valorització seguides en aquest treball.

Aquest estudi s'ha estructurat en cinc apartats, quatre dels quals són experimentals mentre que el darrer tracta l'estimació econòmica i tècnica dels tres processos proposats per a la valorització del fang. Els apartats són els següents:

1. Recuperació de coure i níquel sense operacions d'extracció líquid-líquid

En aquest apartat s'ha considerat que el lixiviat de fang galvànic té una concentració suficientment elevada com per aplicar operacions de recuperació de metalls com l'electrodeposició i la precipitació. D'aquesta manera, aquest procés, prescindeix d'operacions d'extracció líquid-líquid.

L'electrodeposició i la precipitació són les operacions de recuperació usades per a la recuperació de coure i níquel. El crom s'ha considerat no valoritzable amb aquests mètodes.

2. Recuperació de coure i níquel del lixiviat amb el solvent extractor Acorga M5640

L'aplicació d'operacions d'extracció líquid-líquid usant l'oxima Acorga M5640, com a solvent extractor, permet la separació del Cu(II) i Ni(II) continguts al lixiviat galvànic. D'aquesta manera, s'obté com a resultat unes solucions concentrades pures de Cu(II) i Ni(II). Això permet un increment de la qualitat dels productes obtinguts respecte a l'apartat anterior.

3. Extracció de crom amb Primene 81R

És conegut que el solvent extractor Primene 81R és capaç d'extreure Cr(III) d'una solució amb medi sulfat. No obstant això, la interacció d'aquests no és del tot coneguda. Per aquest motiu s'ha estudiat l'estequiometria del complex format i s'ha proposat una possible estructura d'aquest complex.

4. Separació de crom i níquel del lixiviat amb el solvent extractor Primene 81R

A partir del lixiviat galvànic amb el coure esgotat, s'ha aplicat l'amina primària extractora Primene 81R per separar el Cr(III) del Ni(II) en solució. S'han estudiat les condicions de treball perquè aquest solvent extractor sigui selectiu a Cr(III). Això permet una valorització del Cr(III) i una purificació del Ni(II) contingut al lixiviat.

5. Proposta de procés industrial

Un cop establert la viabilitat tècnica de les diferents operacions de valorització estudiades, s'han realitzat tres propostes de processos industrials. Aquests processos s'han comparat tenint en compte el factor de recuperació, la puresa del producte obtinguda, la complexitat tècnica i el balanç econòmic global. D'aquestes tres propostes s'ha escollit la més avantatjosa com a la més adequada per a tractar el residu galvànic d'una manera sostenible.

4.1 Recuperació de coure i níquel sense operacions d'extracció líquid-líquid

4.1.1 Introducció

En aquest capítol s'estudien les diferents etapes del procés de valorització del fang galvànic. La lixiviació, la separació d'insolubles i la recuperació dels metalls, són algunes de les etapes estudiades en aquest apartat.

En aquest treball es considera que les concentracions dels metalls en el lixiviat són prou elevades per poder aplicar directament les operacions de recuperació dels metalls sense necessitat d'operacions prèvies de concentració.

Degut a l'escàs valor econòmic del crom, ferro i calci davant del níquel i el coure, se'ls ha considerat com a metalls no valoritzables i se'ls ha tractat com a residu a gestionar.

No és sempre possible separar els metalls valoritzables dels no valoritzables en el procés de lixiviació. Per aquest motiu, en aquest treball també es considera el lixiviat en que hi ha metalls valoritzables i no valoritzables.

La precipitació en forma d'hidròxid o hidròlisi és una operació àmpliament usada, tant per a la purificació del lixiviat (Li et al. 2010) com per a la generació de concentrats metàl·lics (Jandova et al. 2000). Depenent de la seva composició, concentració i puresa, aquests concentrats poden ser usats per alimentar processos hidrometal·lúrgics i pirometal·lúrgics o com a matèria primera per a la producció d'òxids metàl·lics per a la indústria dels pigments.

L'electrodeposició a gran escala de coure i níquel provinents dels seus minerals no es du a terme directament d'una solució lixivada, ja que la presència d'impureses a les cel·les electrolítiques pot malmetre els ànodes i reduir el rendiment energètic del procés. No obstant això, en els processos de recuperació de metall a partir de residus, on es donen volums més petits, sí que s'ha usat aquesta tècnica amb èxit, prescindint d'operacions de purificació de l'electròlit (Peng et al. 2011; Marcelo et al. 2006; Vegliò et al. 2003).

Les operacions utilitzades per a la recuperació dels metalls valoritzables seran la precipitació dels hidròxids i l'electrodeposició. En aquest capítol la precipitació i l'electrodeposició s'adeqüen a la composició de la solució, tenint en compte el factor de recuperació dels metalls, el rendiment de l'operació i la puresa obtinguda del producte resultant.

En la Figura 4.2 s'esquematitza el procés de lixiviació i les vies de valorització dels metalls del fang estudiat.

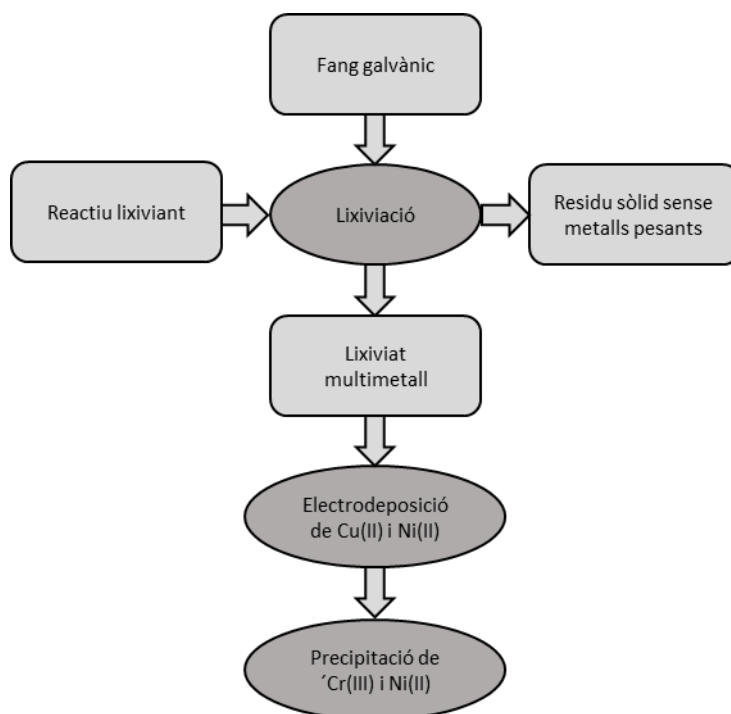


Figura 4.2. Esquema del procés de valorització de Cu(II) i Ni(II) sense operacions d'extracció líquid-líquid.

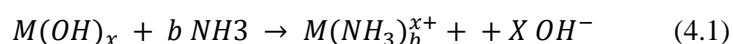
4.1.2 Resultats i discussió

4.1.2.1 Lixiviació de fang galvànic

La primera operació que s'aplica al fang galvànic és la lixiviació. Com que la composició del fang pot tenir un efecte important en el procés de lixiviació, es comparen diferents operacions de lixiviació química en les que es busca una certa selectivitat per separar els metalls desitjats dels considerats no valoritzables.

- Lixiviació amb formació de complexos amoniacals

La lixiviació mitjançant la complexació amoniacal aprofita la tendència de certs metalls a formar complexos amb l'amoniac que són solubles en un ampli interval de pH. Aquest mètode s'ha aplicat obtenint bons resultats per a la separació de Cu(II) i Ni(II) amb matrius que contenen Ca²⁺, Cr(III), Fe(III) i Pb(II), (Richardson 1997). Aquests processos es basen en la següent reacció:



S'ha aplicat aquest mètode al residu de la indústria galvànica per a valorar la possibilitat de lixiviar Cu(II) i Ni(II) selectivament, separant-los d'aquesta manera del sòlid restant, format pels metalls considerats no valoritzables.

En un vas de 250 mL es posa en contacte durant 5 hores i agitació magnètica 20 g de fang amb una sèrie de solucions lixiviantes amòniques formades per un interval de concentració

entre 25 i 150 g/L de NH_3 i NH_4HCO_3 , amb una relació de líquid/sòlid = 10 (L/S = 10) (Silva et al. 2005a).

La Figura 4.3 mostra el percentatge d'elements lixiviatos en funció de la concentració de la solució lixiviant. L'assaig en el que s'ha dissolt una quantitat més elevada de metall és el que correspon a una solució amb 150 g/L NH_3 i 150g/L NH_4HCO_3 . En aquest assaig els percentatges lixiviatos dels elements que contenia el fang han estat 61,5% Ni(II), 55,2% Cu(II), 17,5% Cr(III) i 2,6% Fe(III). El Ca^{2+} no ha estat representat, ja que no ha passat a la dissolució d'una forma rellevant. Aquest procés no ha aconseguit dissoldre un percentatge del Cu(II) i Ni(II) contingut al fang prou elevat com per considerar-lo econòmicament rendible. Malgrat tot, la lixiviació amoniacal ha demostrat certa selectivitat en la separació de Cu(II) i Ni(II) davant de Cr(III), Fe(III) i Ca^{2+} , obtenint-se d'aquesta manera una primera separació dels metalls considerats no valoritzables.

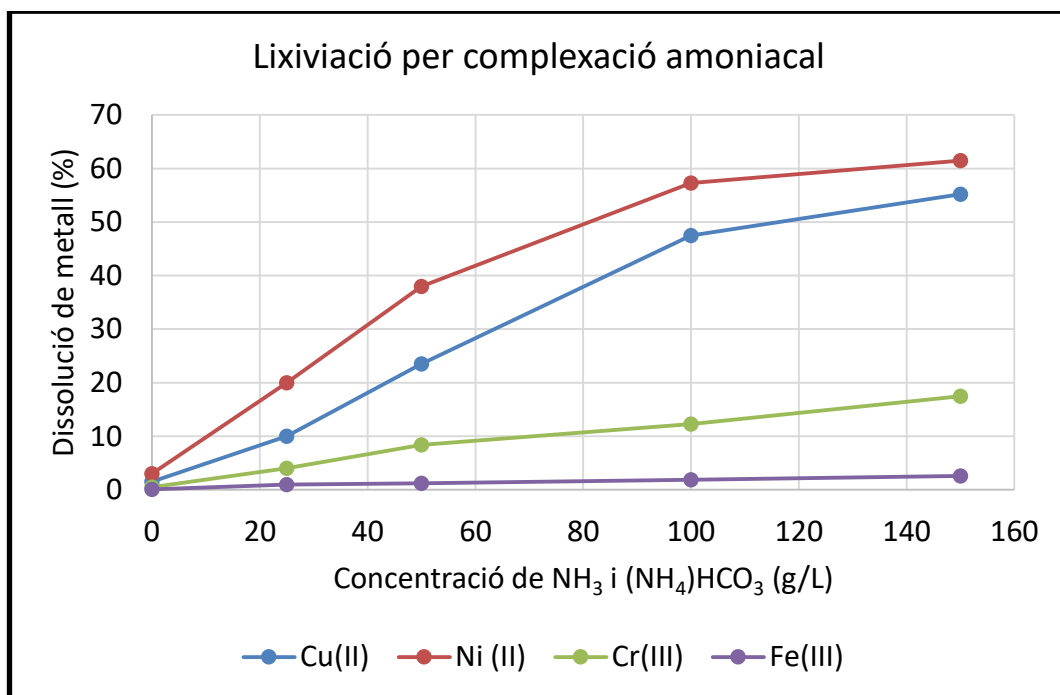
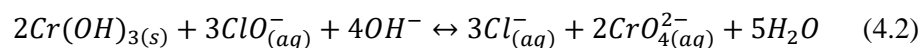


Figura 4.3. Percentatge d'elements lixiviatos en funció de la concentració de NH_3 i $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ en la solució lixiviant. L/S = 10; temps de lixiviació = 5 h.

- Lixiviació per oxidació amb hipoclorit sòdic, NaClO

La lixiviació per oxidació amb NaClO té com a objectiu solubilitzar selectivament el Cr(III), contingut als tortons, oxidant-lo en forma de Cr(VI). Es busca l'obtenció d'un sòlid concentrat format principalment per hidròxid de Cu(II) i Ni(II), i un lixiviat de cromat.

La lixiviació selectiva oxidant es realitza posant en contacte el residu galvànic, amb una solució de NaClO , de concentració variable, a $T = 50^\circ\text{C}$ i pH bàsic, (James et al. 2000). La solució d'hipoclorit oxida el Cr(III) contingut en la suspensió de fang solubilitzant-lo en forma de Cr(VI), degut a la reacció:



Aquest assaig es duu a terme en un vas tapat de 250 mL en un bany termostatitzat a 50°C. Es mesclen 20 g de fang en 100 mL d'una solució d'hipoclorit de sodi de diferents concentracions (fins a 4,7 cops la quantitat estequiomètrica). Es porta el sistema fins a pH = 10, amb hidròxid de sodi i es manté amb agitació durant 2 hores.

En tots els assajos realitzats, tal com mostra la Figura 4.4, el crom és el metall majoritari que s'ha dissolt a la solució lixiviant. El rendiment màxim de Cr(III) dissolt que s'ha obtingut en aquest procés de lixiviació és de 39,4%. El Ni(II), el Cu(II) i el Fe(III) no s'han vist afectats i romanen en el fang. El Ca²⁺ ha estat exclòs de la Figura 4.4, ja que no presenta cap variació.

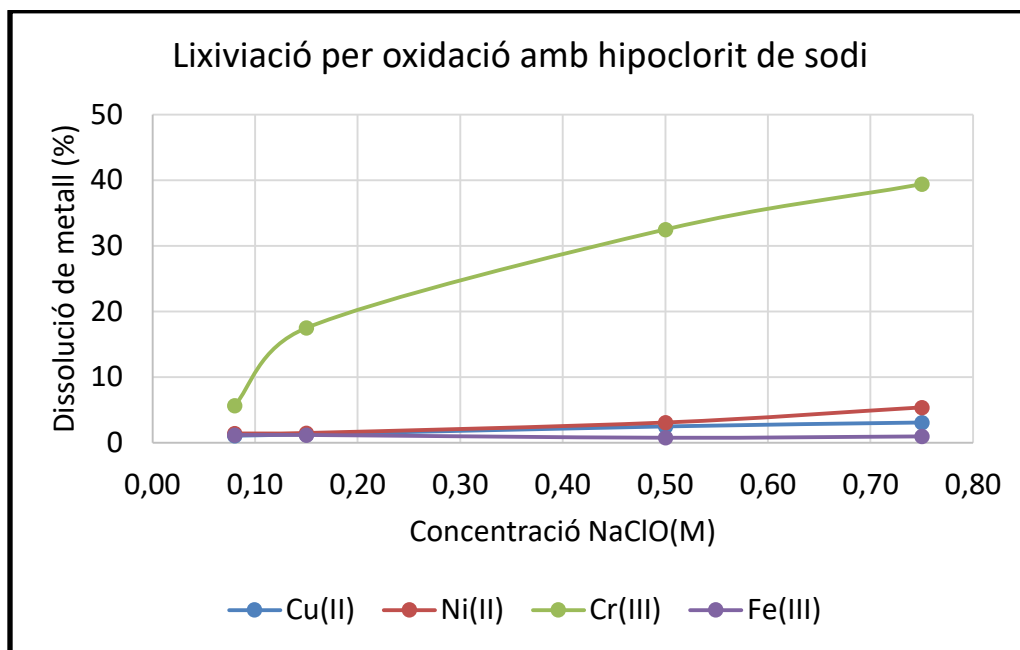
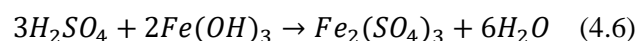
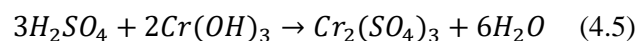
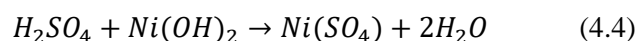
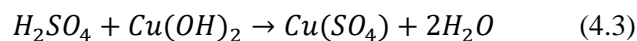


Figura 4.4. Lixiviació oxidant del Cr(III) amb NaClO a 50°C. El pH final s'ha ajustat a 10; L/S = 5; temps de lixiviació = 2 h.

- Lixiviació àcida amb H₂SO₄

La lixiviació àcida amb H₂SO₄ persegueix la dissolució dels hidròxids dels metalls que formen part del fang galvànic. Considerant que tot el Cu(II), Fe(III), Ni(II) i Cr(III) estan en forma d'hidròxid, les reaccions que tenen lloc seran les següents:



Aquest procés, per tant, només s'aconsegueix separar el Ca²⁺, que romandrà en estat sòlid en forma de CaSO₄ poc soluble.

En un vas de precipitats de 250 mL, es posa en contacte 20 g de residu galvànic amb 100 mL d'una solució amb un excés d'àcid sulfúric, 3 vegades l'estequiomètrica (corresponent

al 7,5% en pes de H_2SO_4) i es manté en agitació durant 45min. Per tal de mantenir una concentració final elevada dels metalls, s'ha escollit la relació $L/S = 5$. Amb solucions lixivies de Cu(II) i Ni(II) concentrades, és possible aplicar directament operacions de recuperació de metall d'una forma més senzilla i eficient.

En la Figura 4.5 es mostra l'evolució del percentatge de metall lixiviat amb una solució del 7,5% en pes de H_2SO_4 amb una relació $L/S = 5$. S'observa que a partir de 20 min el percentatge de metall lixiviat pràcticament no canvia. L'aplicació d'aquesta operació aconseguix una dissolució de més del 95% en pes pel Cu(II) , Ni(II) i Cr(III) i de més del 90% pel Fe(III) .

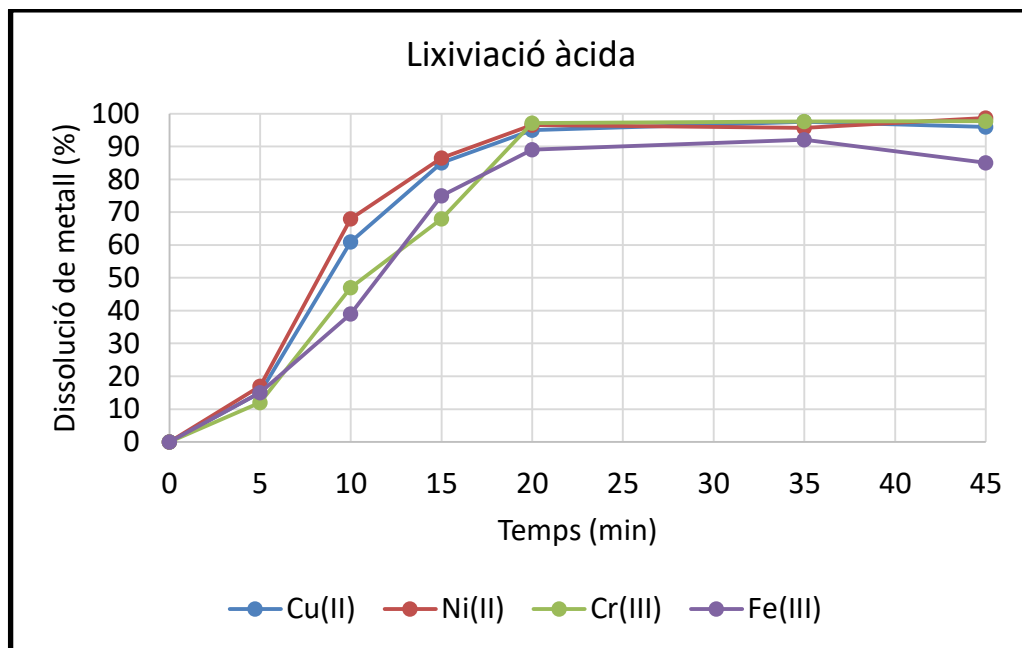


Figura 4.5. Evolució amb el temps de lixiviació del percentatge de metall lixiviat amb una solució del 7,5% en pes de H_2SO_4 amb una relació $L/S = 5$. S'observa que a partir de 20 min el percentatge de metall lixiviat pràcticament no canvia.

- Comparació de lixiviacions

S'han assajat tres tipus de lixiviacions: amb formació de complexos amoniacals, amb oxidació del Cr(III) a Cr(VI) i àcida. A la Taula 4.1 es mostren els rendiments de dissolució de cada metall obtingut en cadascuna d'aquestes lixiviacions. Tal com es pot veure en aquesta comparació, la lixiviació per complexació, tot hi ser selectiva als metalls desitjats, no obté un rendiment elevat de dissolució. La lixiviació oxidant, treballant amb un excés de reactiu, només aconseguix retirar selectivament un 39,4% del Cr(III) . La lixiviació àcida ha aconseguit dissoldre de forma quantitativa el Cu(II) i Ni(II) tot i que el Cr(III) i Fe(III) són dissolts conjuntament de la mateixa manera.

Taula 4.1. Percentatge de metalls lixiviat amb els diferents tipus de lixiviació: amb formació de complexos, oxidant i àcida.

Tipus de lixiviació	Percentatges de metall lixiviat			
	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)	Fe (%)
Complexació	57,3	62,6	24,6	2,7
Oxidació	3,1	5,4	39,4	1,0
Àcida	96,0	98,7	97,1	85,3

El baix rendiment de la lixiviació per complexació i per oxidació comporta la necessitat d'aplicar més etapes i/o d'incrementar el reactiu lixiviant, la qual cosa que incrementa el cost del procés. Aquest fet pot dificultar la viabilitat d'un procés industrial. Per tant, l'estudi del comportament del sistema amb un augment de reactiu o operacions no es realitza.

La lixiviació àcida, tot hi tenir un alt rendiment, no és un procediment selectiu per separar els metalls desitjats i requereix l'aplicació d'altres tècniques hidrometal·lúrgiques per separar el Cr(III) i el Fe(III).

Tenint en compte aquests resultats es considera que la lixiviació àcida és la més convenient, ja que permet un alt rendiment de dissolució de Cu(II) i Ni(II), i un baix percentatge de pèrdues d'aquests metalls a l'etapa de lixiviació.

- Concentració mínima d'àcid

Per a conèixer la concentració mínima necessària d'àcid sulfúric i mantenir un rendiment elevat de dissolució dels metalls, es realitza una sèrie d'assajos amb diferents concentracions d'àcid en el reactiu lixiviant.

La Figura 4.6 mostra el percentatge de metalls lixiviat en funció de la concentració d'àcid sulfúric com a líquid lixiviant. S'observa que la quantitat estequiomètrica d'àcid necessària, igual a 2,77% en pes d'àcid, no és suficient per a una dissolució completa dels metalls continguts al fang. El temps de lixiviació ha estat sempre de 20 min. Treballant en aquestes condicions s'estima que la concentració òptima d'àcid, per a la dissolució de la mostra, és del 5%, ja que s'obté la dissolució de més del 95% del Cu(II), Ni(II) i Cr(III) contingut al fang. Això comporta aplicar pràcticament el doble d'àcid que l'estrictament estequiomètric. S'ha observat que en el cas dels assajos realitzats amb una solució amb concentració d'àcid inferior al 5%, hi havia partícules de fang d'una certa mida no solubilitzades. Aquest fet indica que la mida de partícula del fang a l'etapa de lixiviació pot ser un paràmetre a tenir en compte per a una futura millora del procés.

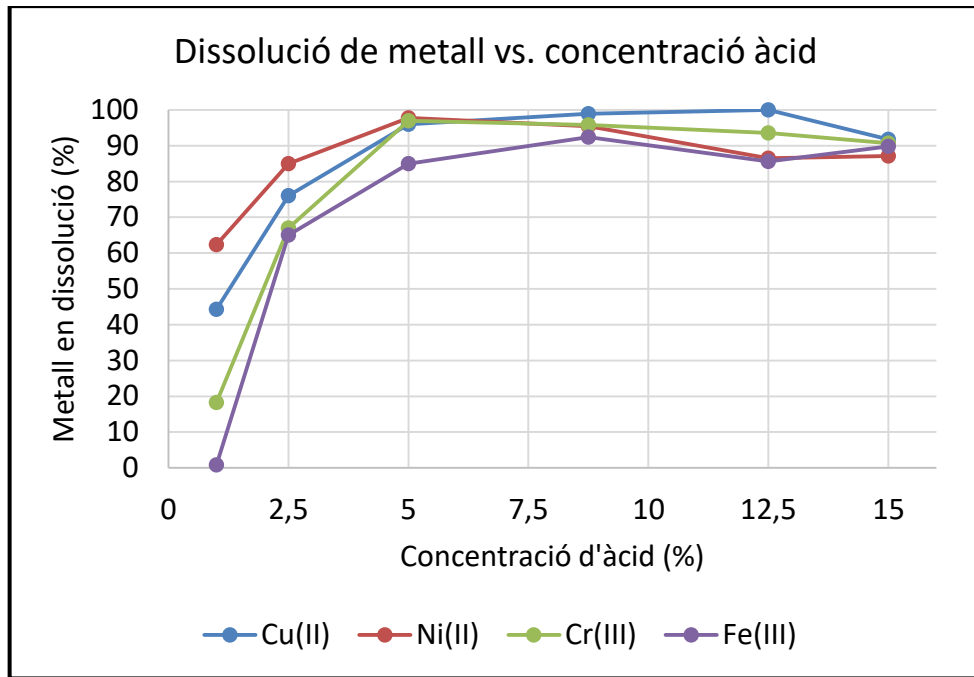


Figura 4.6. Percentatge de metall dissolt en funció de la concentració de l'àcid sulfuric utilitzat. Temps de lixiviació = 20 min, amb una relació L/S = 5.

Els assajos de lixiviació que es realitzaran al llarg del treball, s'han dut a terme amb les següents condicions: concentració d'àcid 5% en pes, L/S = 5 i el temps de lixiviació de 20 minuts. La composició resultant del lixiviat obtingut és de 3,18 g/L Cu(II), 4,13 g/L Ni(II), 11,33 g/L Cr(III) i 0,15 g/L Fe(III) tot a un pH de 0,77.

4.1.2.2 Separació d'insolubles

El resultat de la lixiviació àcida del residu galvànic produeix una fracció líquida i una fracció sòlida insoluble. La fase sòlida insoluble està formada bàsicament per CaSO_4 , i en menor mesura, per un percentatge de sals de metall que no s'ha aconseguit solubilitzar.

Per separar aquesta aquestes dues fases, es decanta la solució durant 15 min i el líquid sobrenedant es filtra amb un filtre de cel·lulosa de mida de porus 5 μm . L'aspecte del lixiviat filtrat és d'un verd maragda intens (veure Figura 4.7). D'una dissolució de 50,1 g de fang s'obtenen 6,9 g de sòlid no dissolt amb un 79,5% d'humitat i el 20,5% sòlid insoluble. Com que la humitat continguda als sòlid té la mateixa composició que el sobrenedant filtrat, és necessari aplicar-li un rentat per recuperar el metall que conté. Aquest rentat es duu a terme afegint, a un vas de precipitats 50 mL d'aigua al sòlid no dissolt i agitant durant 15 min. La solució resultant es torna a filtrar. El sòlid no dissolt i assecat es mostra a la Figura 4.8.



Figura 4.7. Aspecte del líquid lixiviat després de filtrat (esquerra) vista lateral; (dreta) vista superior.

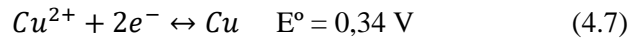


Figura 4.8. Aspecte del sòlid insoluble resultant al final de tot el procés de lixiviació àcida, rentat i assecat.

4.1.2.3 *Obtenció de coure metàl·lic per electrodeposició*

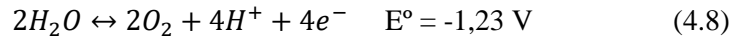
S'investiga la precipitació electrolítica per a la recuperació del Cu(II) de la solució lixivada. El coure és el metall més noble present en la dissolució. És a dir, el seu potencial de reducció estàndard és el més gran (veure Annex B). Això implica que a l'aplicar un potencial elèctric a l'electròlit, el metall més afavorit termodinàmicament per reduir-se sobre el càtode serà el Cu(II).

En un procés industrial d'electrodeposició de Cu(II) amb un ànode insoluble, la reacció principal que es duu a terme al càtode és la següent:



on E° és el potencial estàndard de la semireacció.

Per altra banda, la reacció principal que es duu a terme a l'ànode és:



Per tant, la reacció global del sistema és:



Per cada assaig d'electrodeposició es té en compte el rendiment elèctric del procés, l'aspecte del càtode i el percentatge de recuperació del coure.

El rendiment elèctric del procés d'electrodeposició es calcula mitjançant:

$$Re(\%) = \frac{m_e}{m_t} \cdot 100 \quad (4.10)$$

on m_e és la massa de coure depositada a l'elèctrode experimentalment i m_t és la massa teòrica que s'hauria de depositar a l'elèctrode.

La massa de coure teòrica és calculada mitjançant la llei de Faraday:

$$m = \frac{Q}{q \cdot n} \cdot \frac{M}{N_A} = \frac{I \cdot t}{q \cdot n} \cdot \frac{M}{N_A} \quad (4.11)$$

on m és la massa depositada a l'elèctrode (g)

Q és la quantitat de càrrega elèctrica total que ha passat per l'electròlit (C);

q és la càrrega d'un electró ($-1,6 \cdot 10^{-19}$ C);

n és el número d'electrons estequiomètrics intercanviats en el procés (mol);

M és la massa molar de la substància (g/mol);

N_A és la constant de Faraday (96.500 C·mol);

I és la intensitat elèctrica (A);

t el temps transcorregut (s).

Es valora visualment la morfologia del càtode: la brillantor, l'homogeneïtat, la presència d'irregularitats (nòduls, arborescències, zones cremades, etc.). Tot això defineix la qualitat del dipòsit catòdic.

El factor de recuperació és calculat mitjançant un balanç de matèria:

$$f_r(\%) = \frac{[M]_{inicial} - [M]_{final}}{[M]_{inicial}} \cdot 100 \quad (4.12)$$

Els càtodes metàl·lics obtinguts mitjançant l'electrodeposició són analitzats per espectrometria de difracció de raig X. Aquest mètode permet estudiar la cristal·linitat dels metalls depositats durant aquests assajos.

- Efecte de la presència d'impureses a l'electròlit

La presència d'altres metalls a l'electròlit durant el procés d'electrodeposició pot tenir conseqüències desfavorables per al procés. Algunes d'elles poden ser: disminució del rendiment elèctric, aparició de defectes al càtode, degradació anòdica, etc. Degut a què el lixiviat és una solució multimetall, es procedeix a estudiar la influència de la concentració dels altres metalls en la solució durant el procés d'obtenció de coure.

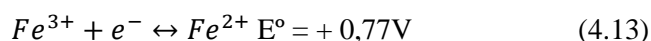
S'estudia l'efecte de cada un dels metalls presents a l'electròlit per separat. Es realitza una sèrie d'assajos amb dissolucions sintètiques que contenen una quantitat fixa de coure i àcid sulfúric (5 g/L Cu(II), 50 g/L H₂SO₄) i quantitats variables de cada metall a l'electròlit.

L'interval de concentracions de Ni(II), Cr(III) i Fe(III) a les solucions sintètiques analitzades comprèn la concentració d'aquests metalls en el lixiviat real.

Els assajos d'electrodeposició es duen a terme a una densitat de corrent de 2 A/dm² durant 75 minuts. En aquestes condicions, els assajos realitzats en absència d'interferències tenen un rendiment elèctric del 98,3%.

- Influència de la presència de l'ió Fe(III) a l'electròlit

El ferro és dels metalls més comuns i es troba conjuntament amb altres metalls als minerals usats per les explotacions metal·lúrgiques. Això fa que s'hagi desenvolupat mètodes per a la seva eliminació dels electròlits o els efectes de la seva presència a les cel·les electrolítiques. En el cas concret de l'electrodeposició de Cu(II), s'ha establert que les impureses de Fe(III) a l'electròlit comporten un consum energètic degut a un cicle de reaccions que es donen al càtode i ànode (Das and Gopala Krishna 1996; Ehsani et al. 2012). Seguint la reacció (4.13), el Fe(III) és reduït a Fe(II) al càtode i el Fe(II) és oxidat a Fe(III) a l'ànode. D'aquesta manera es consumeix part dels electrons subministrats al sistema, reduint el rendiment de deposició de coure.



Aquest fet queda evidenciat interpretant els resultats dels assajos mostrats a la Figura 4.9, on s'observa una caiguda del rendiment elèctric en presència de Fe(III), en un interval de concentració entre 0,05 g/L i 2 g/L de Fe(III). L'evolució del rendiment elèctric es comporta de forma inversament proporcional a la concentració de Fe(III). Per tant, la presència d'aquest metall a l'electròlit perjudica el rendiment global del procés.

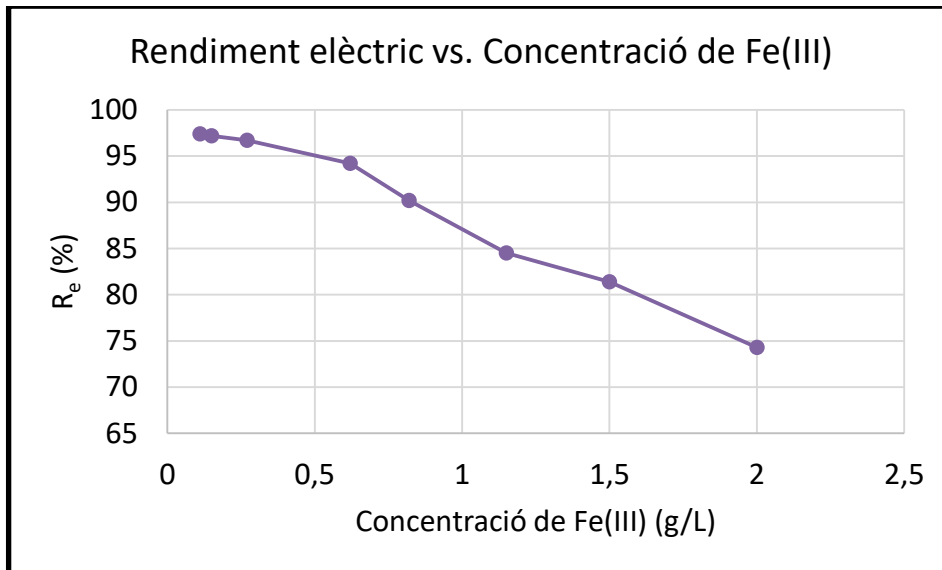


Figura 4.9. Efecte de la concentració de Fe(III) en la solució sobre el rendiment d'electrodeposició de Cu(II).

- Influència de la presència de l'ió Ni(II) a l'electròlit

La reacció reducció del Ni(II) a níquel metàl·lic (equació 4.14), a diferència de la de reducció de Cu(II), (equació 4.7), i Fe(III), (equació 4.13), té un potencial de reducció estàndard molt petit i per tant es troba molt menys afavorida termodinàmicament (Annex B). Tenint en compte aquest valor, l'ordre de concentració de Ni(II) en el fang a tractar i l'equació de Nerst (4.15), es pot establir que la reacció de reducció de Ni(II) difícilment tindrà lloc en presència de ions Cu(II) i/o Fe(III).



$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log(K) \quad (4.15)$$

on ΔE és el diferencial de potencial corregit de la reacció

ΔE° és el diferencial de potencial de la reacció en condicions estàndard

n és la quantitat d'electrons intercanviats durant la reacció

R és la constant dels gasos ideals

T és la temperatura del sistema

K la constant d'equilibri de la reacció

L'efecte de la presència de Ni(II) a l'electròlit durant l'electrodeposició de Cu(II) s'ha estudiat a l'interval de concentració comprès entre 0,67 g/L i 7,2 g/L Ni(II). Tal com es mostra a la Figura 4.10, tots els assajos realitzats han tingut un rendiment elèctric entre un 95% i un 97% coincidint amb els valors esperats i els estudis existents a la bibliografia (Vegilò et al. 2003). Per tant, la presència de Ni(II) amb aquestes concentracions no té un efecte significatiu en el rendiment del procés d'electrodeposició de coure.

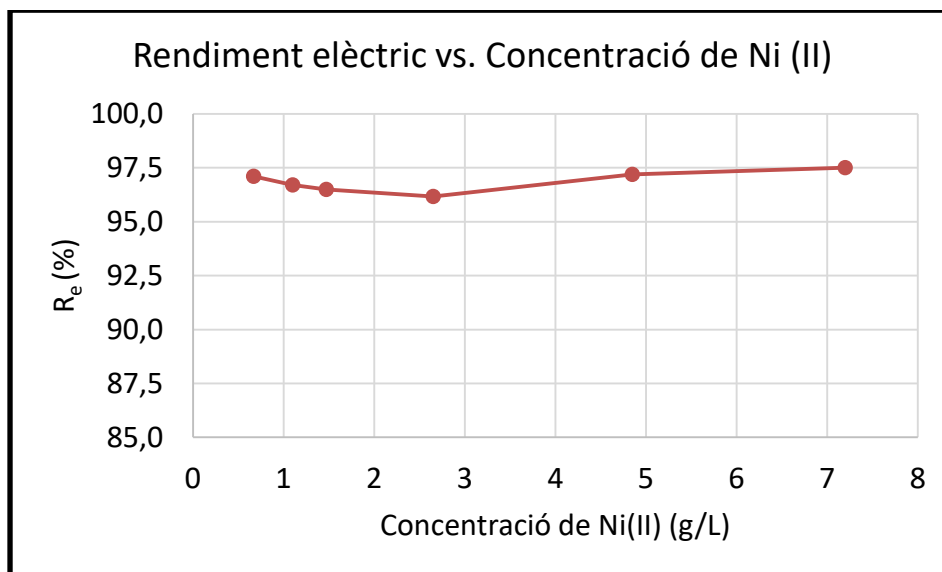
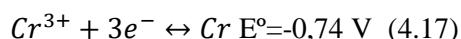
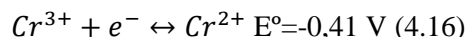


Figura 4.10. Efecte de la concentració de Ni(II) en la solució sobre el rendiment d'electrodeposició de Cu(II).

- Influència de la presència de l'ió Cr(III) a l'electròlit

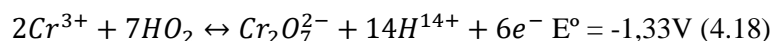
El Cr(III) és un metall majoritari a la solució lixiviada (11,33 g/L). En aquest cas l'interval de concentracions de Cr(III) estudiat a les solucions sintètiques ha estat comprès entre 2,5 i 18 g/L, més elevades que en el casos del Fe(III) i Ni(II).

L'aplicació d'un potencial elèctric en un bany de Cr(III) pot produir les dues reaccions de reducció següents:



Aquestes reaccions tenen un potencial estàndard de reducció molt petit, i tal com s'ha esmentat en el cas de l'ió Ni(II), no estan afavorides termodinàmicament. Això fa que en presència de Cu(II) sigui molt difícil que tinguin lloc. No obstant això, com es pot veure a la Figura 4.11, el rendiment d'electrodeposició de Cu(II) disminueix notablement a partir d'una concentració de 13,77 g/L de Cr(III).

Aquest fet evidencia que l'increment de la concentració de Cr(III) permet que tingui lloc alguna reacció redox que a baixes concentracions no té lloc. És possible que a l'ànode es produeixi la següent reacció:



Aquesta reacció consisteix en una oxidació amb un potencial de reducció estàndard negatiu i similar al de la reacció d'oxidació de l'aigua (veure equació 4.8).

Aplicant l'equació de Nerst (equació 4.15), la diferència de potencial (ΔE) de l'oxidació del Cr(III) augmenta en incrementar la seva concentració a la solució assolint un ordre

similar al de l'oxidació de l'aigua. Això permet l'oxidació de Cr(III) sigui possible a l'ànode a concentracions elevades generant com a producte de reacció els anions dicromat (Pletcher and Walsh 1990). Els anions dicromats produïts d'aquesta manera seran reduïts a Cr(III) al càtode ocasionant un consum elèctric que no genera coure metàl·lic, similar al cicle redox produït pel Fe(III)/Fe(II). Aquest fet pot explicar la disminució del rendiment elèctric a concentracions elevades de Cr(III).

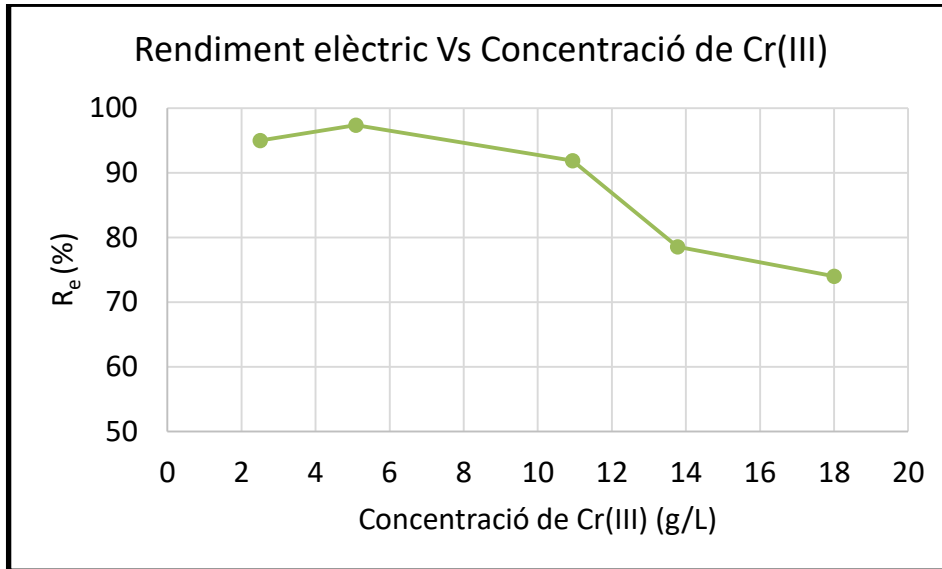


Figura 4.11. Influència de la concentració de Cr(III) sobre el rendiment d'electrodeposició de Cu(II).

- Comparació entre solució sintètica i real

Un cop estudiat el comportament individual de cada metall a l'electròlit, durant la recuperació de Cu(II), es compara el comportament del lixiviat de fang galvànic real amb el d'una solució sintètica de composició similar. A la Taula 4.2 es mostra les composicions d'ambdues solucions.

Taula 4.2. Composicions del lixiviat real i de la solució sintètica de composició similar.

	Cu(II) (g/L)	Ni(II) (g/L)	Cr(III) (g/L)	Fe(III) (g/L)
Solució sintètica	3,62	4,23	10,66	0,25
Lixiviat	3,18	4,13	11,33	0,15

Es realitza l'electrodeposició a les mateixes condicions que a l'assaig anterior, amb una densitat de corrent de 2 A/dm² i durant 75 minuts. El rendiment obtingut de la solució sintètica és del 89,7%, un valor coherent amb els resultats anteriors. En canvi, la recuperació de Cu(II) de la solució lixivada ha tingut un rendiment del 83,2%. Aquest resultat és inferior que els resultats obtinguts a partir de solucions sintètiques, però del mateix ordre.

A la Figura 4.12 es pot veure l'aspecte dels càtodes obtinguts a cada assaig. Malgrat que ambdós càtodes presenten defectes a la seva superfície, el seu aspecte és brillant i suau en

els dos casos. El càtode obtingut de la solució lixiviada és d'un color una mica més fosc que l'obtingut de la solució sintètica.



Figura 4.12. Aspecte dels càtodes obtinguts en l'electrodeposició del Cu(II) amb el lixiviats real (figura de l'esquerra) i amb la solució sintètica de composició similar (figura de la dreta).

Comparant els rendiments elèctrics obtinguts a l'assaig amb una solució sintètica amb el fang lixiviats, es fa evident que no és possible reproduir el resultat exacte del d'una matriu real amb una solució sintètica. Tanmateix, és possible tenir una aproximació força fiable del seu comportament.

Com s'ha dit en la introducció, la indústria galvànica usa additius al bany per a obtenir acabats metàl·lics diferents. Aquests additius fan que es creïn complexos metàl·lics amb potencials de reducció estàndard diferents. Aquests additius són arrossegats als rentats en la mateixa mesura que els metalls, així que el fang residual pot contenir certa quantitat d'aquests compostos. Aquests, i altres metalls minoritaris presents al fang, poden ser la causa de la divergència entre els resultats obtinguts de la solució sintètica i el lixiviats de fang galvànic.

- Efecte de la densitat de corrent i la concentració de Cu(II)

Com que s'ha vist que els resultats obtinguts de les solucions sintètiques no poden reproduir exactament el comportament de les solucions lixiviades, a partir d'ara es treballa només amb fang lixiviats real.

Per estudiar la influència de la densitat de corrent aplicada durant la deposició de Cu(II), es realitza una sèrie d'assajos aplicant diferents densitats de corrent al sistema. A la Figura 4.13, el percentatge de Cu(II) a l'electròlit és representat per a seguir l'evolució del procés al llarg del temps. Es pot veure que a l'augmentar la densitat de corrent augmenta la velocitat de reducció de Cu(II) al càtode. De tota manera, tots els assajos mostren un canvi de tendència en arribar a concentracions <10%, alentint el procés de deposició.

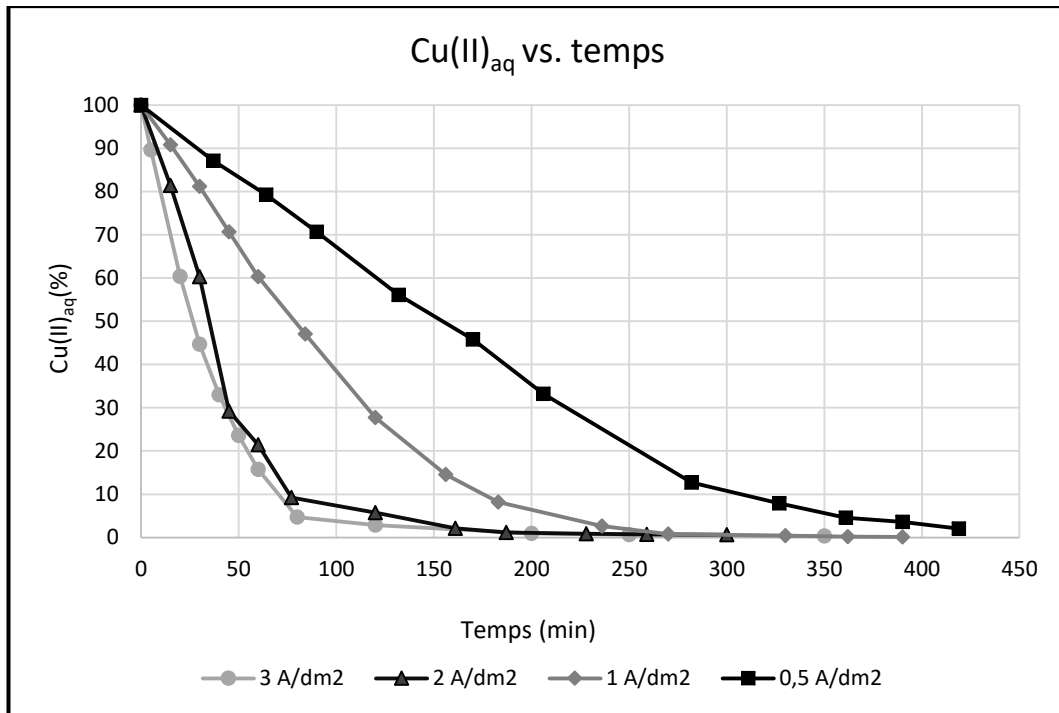


Figura 4.13. Evolució de l'eliminació de coure del lixiviat en funció del temps per a diferents densitats de corrent.

A la Figura 4.14 es representa l'evolució del rendiment elèctric del sistema amb la concentració de Cu(II) a l'electròlit. Quan la concentració de Cu(II) és superior a 2 g/L, tots els assajos tenen valors de rendiment elevats. No obstant això, al reduir la concentració de coure, fins a valors inferiors a 0,25 g/L, el rendiment dels quatre assajos realitzats, a diferents densitats de corrent, és inferior a 30%. Comparant els diferents assajos, es pot veure que l'aplicació d'una densitat de corrent més baixa aconsegueix mantenir un elevat rendiment elèctric fins a concentracions inferiors.

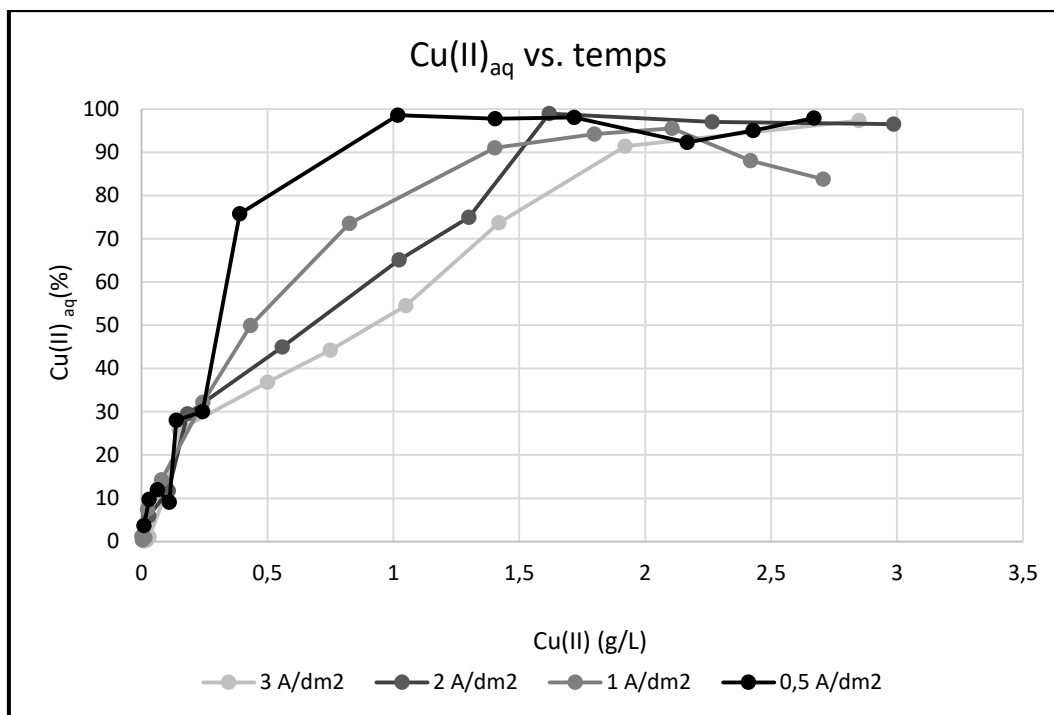


Figura 4.14. Eliminació de coure del líquid en funció de la concentració de Cu(II) en el líquid per a diferents densitats de corrent.

S’ha escollit com a punt final d’electrodeposició de Cu(II) la concentració de 75 ppm. En aquestes condicions es considerarà que la recuperació ha estat pràcticament quantitativa ($\approx 98\%$). A concentracions més baixes el temps necessari per recuperar més Cu(II) és massa elevat i el rendiment elèctric baixa notablement.

La Taula 4.3 mostra el temps necessari per aconseguir una recuperació de Cu(II), fins al punt final establert d’electrodeposició per a diferents densitats de corrent. També es compara l’eficiència energètica en aquest interval de treball. Tal com s’ha esmentat anteriorment, al disminuir la densitat de corrent augmenta el temps necessari d’electrodeposició i també el rendiment elèctric del procés.

Taula 4.3. Comparació del temps necessari per a una recuperació quantitativa de Cu(II) i el rendiment elèctric en funció de les densitats de corrent.

Densitat de corrent (A/dm ²)	Temps (min)	Rendiment elèctric (%)
3,00	90	38
2,00	161	44
1,00	270	56
0,50	390	70

A la Figura 4.15 es mostra els càtodes de coure obtinguts a cada assaig. Comparant-los s’observa que a l’augmentar la densitat de corrent augmenten els defectes a la superfície del càtode. El Cu(II) depositat a densitats elevades és més porós, rugós i poc uniforme; això fa que la seva adherència sigui baixa i s’engruna quan és manipulada. Tots els càtodes s’han obtinguts d’un color molt més fosc que els obtinguts a partir de la solució sintètica. Aquest

fenomen anomenat “cremat” és degut a la formació d’hidrogen al càtode, que serà afavorit amb l’esgotament de metall a l’electròlit. Evitar aquest enfosquiment del càtode és possible enriquint l’electròlit, reduint la densitat de corrent o elevant la velocitat d’agitació de la cel·la electrolítica.

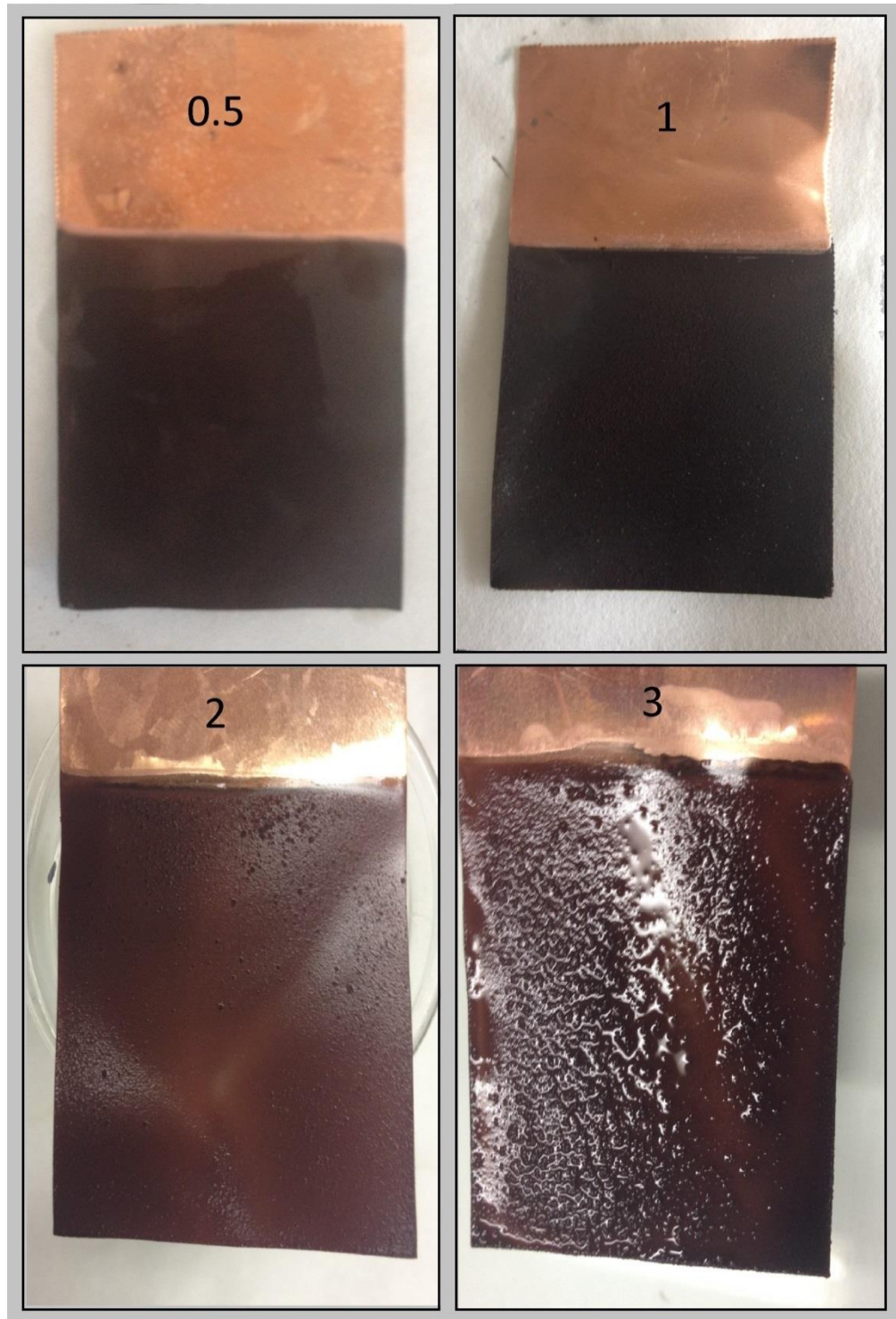


Figura 4.15. Aspecte dels càtodes de coure després dels diferents assajos. Les densitats de corrent han estat: superior esquerra $\rightarrow 0,5 \text{ A/dm}^2$, superior dret $\rightarrow 1 \text{ A/dm}^2$, inferior esquerra $\rightarrow 2 \text{ A/dm}^2$ i inferior dret $\rightarrow 3 \text{ A/dm}^2$.

Els defectes durant la deposició a densitats de corrent 2 A/dm^2 i 3 A/dm^2 promouen gradients de densitats de corrent a la superfície catòdica i conseqüentment l'aparició de nòduls i principis de creixements dendrítics. Aquest fenomen no són desitjables perquè la seva evolució provoca contactes entre ànode i càtode, formant curtcircuits a les cel·les electroliques.

Els problemes d'adherència del Cu(II) en el transcurs dels assajos a 3 A/dm^2 i 2 A/dm^2 s'evidencien amb la presència de llimadures metàl·liques que s'han anat desprenent del càtode durant el procés de deposició (veure Figura 4.16). Aquest fenomen fa que es seleccioni, com a condicions de treball del procés, la densitat de corrent màxima en que s'ha pogut obtenir un dipòsit de Cu(II) amb bona adherència. És a dir, 1 A/dm^2 .



Figura 4.16. Llimadures de coure despreses del càtode durant l'assaig a 3 A/dm^2 .

Els càtodes de coure obtinguts durant l'electrodeposició d'una solució de Cu(II) pura i el lixiviat de fang galvànic en les condicions de treball esmentades, s'han analitzat mitjançant difracció de raigs X. Els màxims de difracció principals del coure metàl·lic corresponen a estructures cristallines (111), (200) i (220) a angles 43° , 49° i 74° , respectivament. La Figura 4.17 compara els dos diagrames de difracció obtinguts. Es pot veure que ambdós tenen el mateix nombre de màxims que coincideixen als mateixos angles 2θ . L'única diferència entre els diagrames de difracció és la intensitat del màxim que correspon al pla (111), en un angle 43° , que en el cas del càtode de coure produït a partir del lixiviat és menys intensa. Aquests resultats posen de manifest que el coure produït a partir del lixiviat és pur. De tota manera, és possible considerar que les seves estructures cristallines siguin lleugerament diferents a les del càtode de coure produït a partir de la solució de Cu(II) sintètica.

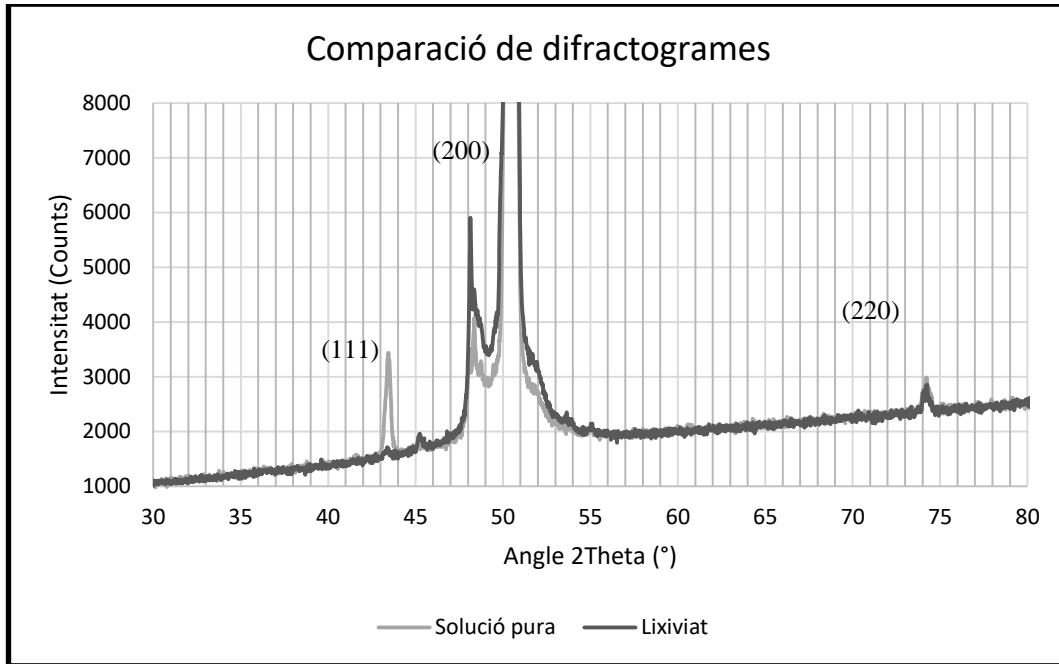


Figura 4.17. Comparació dels diagrames de difracció dels càtodes obtinguts durant l'electrodeposició de coure a 1 A/dm² a partir d'una solució de Cu(II) pura (línia gris) i la solució lixivada (línia negra).

4.1.2.4 Purificació d'una solució de Ni(II) per precipitació d'hidròxids

La recuperació del Ni(II) contingut al lixiviat es duu a terme mitjançant la precipitació dels altres metalls, considerats no valoritzables.

Coneixent les diferències existents entre els productes de solubilitat, K_{ps} , que tenen els hidròxids dels metalls a la solució (Annex A), s'estudia l'evolució de la solució en funció del pH. L'objectiu d'aquest procediment és trobar unes condicions de treball que ajustant el pH es pugui eliminar el Cr(III), el Fe(III) i el Cu(II) (restant de l'esgotament electrolític) del sistema amb unes pèrdues mínimes de Ni(II).

La separació de metalls trivalents com Cr(III), Fe(III) i Al(III) per hidròlisi és una operació habitual en els processos hidrometal·lúrgics en què es pretén recuperar Ni(II). No obstant això, tal com s'ha esmentat anteriorment, la separació Cr(III) de Ni(II) mitjançant un procés d'hidròlisi amb una sola etapa s'acostuma a obtenir productes de puresa baixa i per això es fa necessari a més d'una etapa quan es vol augmentar la puresa (Gupta et al. 2002).

Aquest procediment, permet precipitar tot els altres metalls purificant la solució de Ni(II) i per tant, valoritzar la solució per a l'obtenció de l'hidròxid que finalment es transforma en l'òxid, que és un producte de mercat.

El sòlid precipitat resultant d'aquest procés, al ser una mescla polimetàl·lica, formada per Cr(III), Fe(III) i Cu(II), té un valor escàs i s'ha de gestionar com a residu.

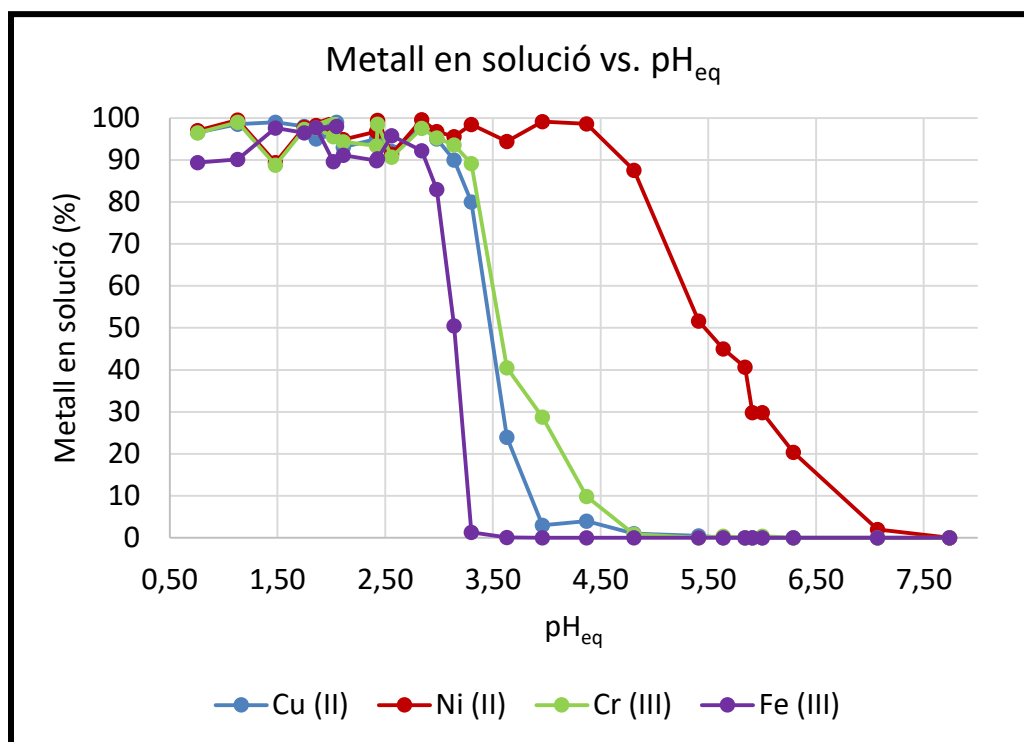


Figura 4.18. Percentatge dels metalls en solució en funció del pH.

La Figura 4.18 mostra els percentatges dels metalls en solució en funció del pH. Els resultats obtinguts mostren que, coincidint amb els seus productes de solubilitat, el Fe(III) és el metall que més tendència té a precipitar quan s'augmenta el pH de la solució, seguit del Cr(III) i per últim el Ni(II). Els pHs de precipitació són 3,14, 3,63 i 5,41 respectivament. Així mateix, la resta de Cu(II) que no s'ha retirat a l'etapa d'electrodeposició, és eliminada per coprecipitació en aquesta etapa.

El pH en què s'aconsegueix el factor de separació màxim és 4,81. En aquestes condicions, el Cu(II) i el Fe(III) han precipitat de forma quantitativa, $\approx 100\%$. Per altra banda, el Cr(III) ha precipitat en un 99,1% i el Ni(II) en un 12,0%. No és possible realitzar una precipitació quantitativa de Cr(III), Cu(II) i Fe(III) en una etapa sense que hi hagi coprecipitació de Ni(II). Això comporta una reducció del factor de recuperació del procés de valorització del Ni(II).

La quantitat de Ni(II) precipitat durant la co-precipitació no justifica la inclusió d'una segona etapa al procés. És a dir, una redissolució i precipitació dels metalls no desitjats, ja que el cost del tractament de les aigües residuals que comporta un procés d'hidròlisi és molt superior al de l'escassa quantitat de Ni(II) que quedava per recuperar.

La composició de la solució resultant en un pH de 4,81 és 3,63 g/L Ni(II) i 0,10 g/L Cr(III). La Taula 4.4 mostra el contingut metàl·lic del precipitat a pH 4,81 filtrat i assecat.

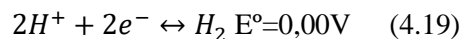
Taula 4.4. Contingut metàl·lic del sòlid separat durant el procés de precipitació a pH 4,81 del licor lixiviat. Ha estat assecat a l'estufa a 100°C fins arribar a pes constant.

Contingut metàl·lic del precipitat			
Cu(II) (%)	Ni(II) (%)	Cr(III) (%)	Fe(III) (%)
0,3	2,1	48,0	0,6

4.1.2.5 *Obtenció de níquel metàl·lic per electrodeposició*

Es proposa la recuperació del Ni(II), contingut a la solució purificada anteriorment, mitjançant l'electrodeposició de níquel metàl·lic.

L'electrodeposició de Ni(II) industrial és un procés més complicat i requereix de més control que no pas el del Cu(II). Degut al seu baix potencial de reducció estàndard, la presència d'altres components a l'electròlit pot comportar reaccions competidores que redueixen el rendiment del procés, redueixen la qualitat del càtode o l'anul·len completament. Una de les reaccions parasitàries més comuns que es pot donar en el procés de reducció de Ni(II) a pH àcid és la reducció d'hidrogen:



Això fa necessari, durant l'obtenció de níquel metàl·lic, disposar d'un electròlit pur amb una concentració de metall elevada i amb el pH de la cel·la regulat. El tampó que s'usa habitualment és el bòric, que ajusta el pH en un interval entre 3 i 5.

- Efecte de la presència de Cr(III) a l'electròlit

La presència de Cr(III) a la cel·la electrolítica pot afectar negativament en el procés. Per valorar aquest efecte, es realitza una sèrie d'assajos d'electrodeposició de Ni(II) amb un interval de concentracions de Cr(III) entre 0 i 300 ppm.

Els assajos d'electrodeposició es duen a terme en una concentració de 4 g/L de Ni(II), pH 3, 70°C, 10 g/L d'àcid bòric i a 2,2A/dm² durant 60 minuts (Xie and Dreisinger 2010). El rendiment elèctric obtingut a cada assaig és representat a la Figura 4.19. S'observa que el sistema no tolera concentracions més elevades de 50 ppm de Cr(III) sense tenir una caiguda de rendiment molt elevada.

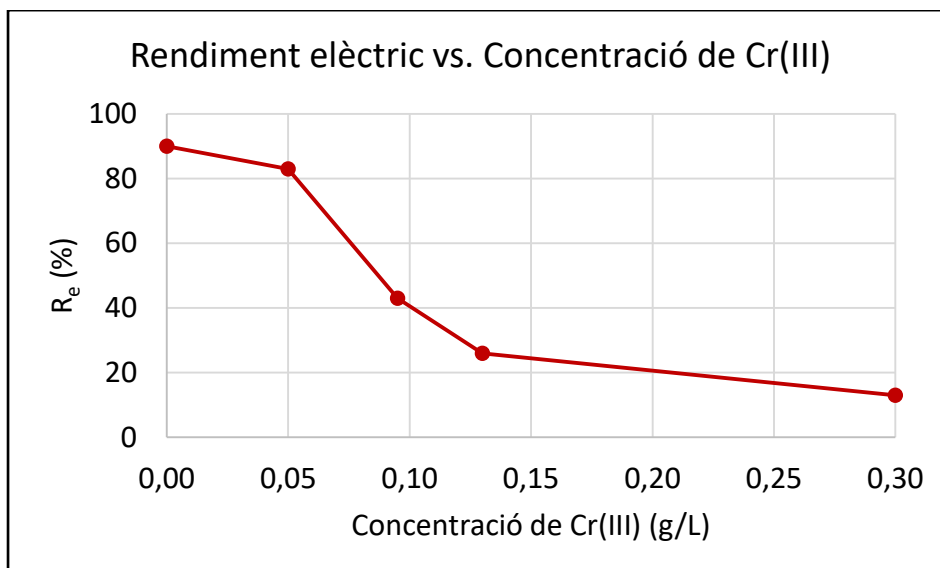


Figura 4.19. Evolució del rendiments elèctrics d'electrodeposició de Ni(II) en funció de la concentració de Cr(III) a l'electròlit. Condicions de l'electròlit inicial: 4 g/L de Ni(II), pH = 3, 70°C, 10 g/L d'àcid bòric. Condicions de treball: 2,2 A/dm², t = 60 min.

A la Figura 4.20 es mostra tres càtodes resultants de l'electrodeposició de Ni(II) en presència de diferents concentracions de Cr(III) a l'electròlit. Els resultats obtinguts són semblants als obtinguts per Zhou et al. 2000. El càtode 1 de la Figura 4.20 correspon a un assaig amb 50 ppm de Cr(III). El dipòsit de níquel presenta una densitat elevada amb un aspecte homogeni i un tacte suau. Els càtodes 2 i 3 amb concentracions a l'electròlit de 100 i 300 ppm Cr(III) respectivament, presenten una adherència més baixa amb despreniments en els extrems. També s'observen zones d'aspecte grogós que, tal com indica Mohanty et al. 2002, podria ser degut a una reducció anòmala de Cr(III) i a la precipitació de Cr(OH)₃ o Cr(OH)SO₄ a la superfície del càtode. També és possible, tal com s'ha esmentat en el cas de la deposició de Cu(II), que es dugui a terme a l'ànode l'oxidació de Cr(III) a Cr(VI) a l'estar afavorida pel pH més elevat.

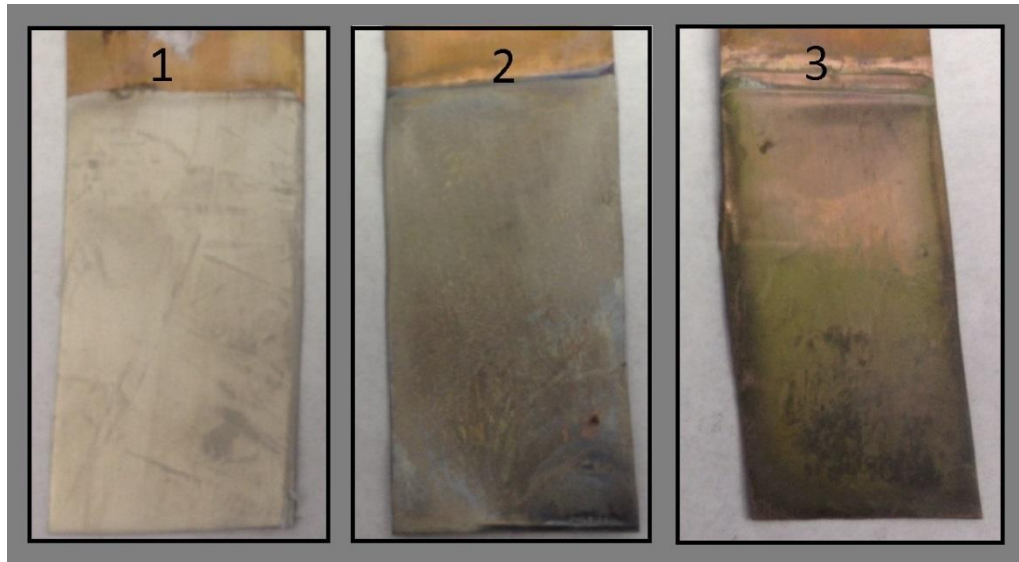


Figura 4.20. Aspecte dels càtodes en l'electrodeposició de Ni. Les concentracions de Cr(III) a l'electròlit han estat: esquerra→50 ppm, central→100 ppm i dreta→500 ppm.

Coincidint amb els resultats bibliogràfics, els valors experimentals han evidenciat que, en les condicions de treball indicades anteriorment no és possible la recuperació de níquel metàl·lic per electrodeposició en presència de concentracions de Cr(III) superiors a 50 ppm. Com que la purificació del lixiviat no ha estat capaç d'eliminar el Cr(III) per sota d'aquesta concentració sense tenir coprecipitacions importants de Ni(II), es desestima l'aplicació d'aquesta tècnica.

4.1.2.6 Precipitació de d'hidròxid de níquel

Davant la impossibilitat de l'obtenció de níquel metàl·lic per mitjà d'electroobtenció, es procedeix a concentrar el Ni(II) mitjançant la seva precipitació en forma d'hidròxid.

Una solució lixiviada, amb el Cu(II) esgotat i el Cr(III) i Fe(III) retirat per precipitació, amb característiques similars a l'obtinguda al punt 4.1.2.4, es porta a pH_{eq} de 8,20 addicionant hidròxid de sodi 30%. La suspensió resultant es decanta durant 20 min i es filtra. El precipitat retint pel filtre té un 80% d'humitat. Aquest producte es renta amb aigua desionitzada i s'asseca a l'estufa. La composició de la pols d'hidròxid resultant és de 60,9% Ni(II) i 1,6% Cr(III). L'hidròxid de níquel pur té un 63,3% de Ni(II), i per tant, el producte retint té una riquesa superior al 95%.

4.1.3 Resum i conclusions

La valorització de Cu(II) i Ni(II) contingut al fang galvànic s'ha dut a terme amb bons resultats. S'ha recuperat el Cu(II) en forma metàl·lica (riquesa del 100%) i el Ni(II) en forma d'hidròxid (de riquesa superior al 95%) amb factors de recuperació del coure i níquel del fang d'un 91% i 85%, respectivament.

Això s'ha dut a terme mitjançant un procés de lixiviació, una d'electroobtenció i dos processos d'hidròlisi: un per a la purificació del Ni(II) en solució i un altre per a la formació de l'hidròxid de níquel.

S'han estudiat diferents tipus de lixiviacions: complexant amb amoníac, oxidant amb NaClO i àcida amb H₂SO₄. Realitzant una comparació entre elles, s'ha arribat a la conclusió que l'única que aconsegueix proporcionar un rendiment elevat de dissolució és la lixiviació àcida. Posant en contacte amb el fang àcid sulfúric del 5% en pes amb una relació L/S = 5 durant 20 minuts és possible dissoldre el 96% Cu(II), 98,7% Ni(II), 97,7% Cr(III) i 85,3% Fe(III). La solució resultant a pH 0,77 conté: 3,18 g/L Cu(II), 4,13 g/L Ni(II), 11,33 g/L Cr(III) i 0,15 g/L Fe(III).

El factor de recuperació del Cu(II) en solució per electrodeposició és 98% del Cu(II), aplicant una densitat de corrent de 1 A/dm² durant 270 minuts. No és possible augmentar la densitat de corrent sense perdre adherència i qualitat del dipòsit. El coure recuperat no presenta estructures cristal·lines d'altres metalls.

La solució resultant és purificada precipitant el Cr(III), el Fe(III) i el Cu(II) en forma d'hidròxid, augmentant el pH fins a 4,81. El 12,0% del Ni(II), 99,1% del Cr(III) i tot el Fe(III) i Cu(II) de la solució precipita en aquest procés, obtenint-se una solució final formada per 3,63 g/L Ni(II) i 0,10 g/L Cr(III). El precipitat polimetàl·lic és tractat com a residu.

No és possible la recuperació de níquel metàl·lic per electrodeposició. La presència de Cr(III) a l'electròlit perjudica al sistema disminuint el rendiment i causant defectes al càtode. La solució es porta a pH 8,20 i es precipita el metall contingut i forma un concentrat de Ni(OH)₂. La composició del concentrat filtrat, rentat i assecat és 60,9% Ni(II) i 1,6% Cr(III). L'hidròxid de níquel obtingut finalment té una riquesa superior al 95%.

4.2 Recuperació de Cu(II) i Ni(II) amb Acorga M5640

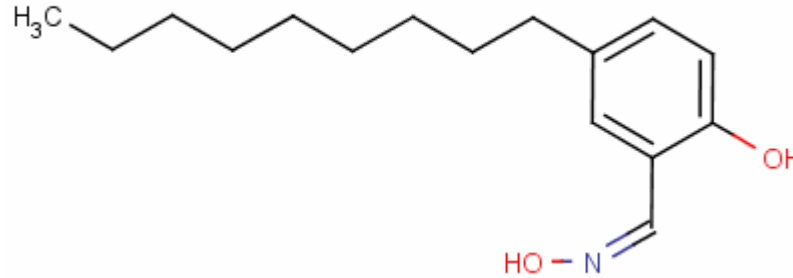


Figura 4.21. Estructura de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima amb comercial Acorga M5640.

4.2.1 Introducció

Tal com s'ha vist al capítol anterior, és possible recuperar Cu(II) i Ni(II) dels residus galvànics sense necessitat de processos de preconcentració. Tanmateix, la qualitat dels productes obtinguts no és adient com per plantejar un procés industrial prou útil. L'esgotament electrolític de Cu(II) provoca morfologies anòmales als càtodes obtinguts, la separació de Fe(III) i Cr(III) per precipitació causa pèrdues significatives del Ni(II) contingut a la solució i la presència de residus de Cr(III) a la solució resultant de NiSO₄ impossibilita un procés d'obtenció de níquel electrolític.

Per evitar aquesta sèrie d'inconvenients s'estudia l'aplicació d'un solvent extractor per a separar el Cu(II) i el Ni(II) de la matriu del lixiviat. L'objectiu d'aplicar la tècnica de l'extracció líquid-líquid és incrementar el factor de recuperació dels metalls i augmentar la puresa i la qualitat dels productes resultants.

Actualment, el mercat ofereix diversos solvents extractors selectius a Cu(II). Les empreses COGNIS i CYTEC ofereixen una sèrie d'oximes extractores sota el nom comercial de LIX i Acorga, respectivament. Les dues han demostrat la seva viabilitat operacional. En un estudi de Taylor et al. 2011 s'ha posat de manifest que l'agent extractor LIX 984N és capaç de recuperar Cu(II) a pH 1,5 en un medi nítric en presència d'altres metalls com Fe(III), Ni(II), Zn(II) i Pb(II). També s'ha posat en rellevància la gran selectivitat de LIX 84-I i LIX 622N a pH 1, davant d'altres metalls com Ni(II), Co(II) i Zn(II), (Panigrahi et al. 2009). Les propietats de l'agent extractant Acorga M5640 (2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima) s'han estudiat àmpliament i és ben coneguda la seva afinitat per al Cu(II) davant de Fe(III) (Deep et al. 2010). Aquest agent extractant s'aplica a diversos processos de recuperació de Cu(II) amb matrius complexes com concentrats de la indústria minera (Deep et al. 2010), lixiviat de bateries esgotades (Nan et al. 2006) i ferralla rebutjada de tallers de laminació (Nawaz and Naveed 2006).

L'agent extractant Acorga M5640 també s'ha aplicat en l'extracció d'altres metalls, tals com Ni(II). S'ha suggerit la viabilitat d'un procés de recuperació de Ni(II) a partir de solucions amòniques (Alguacil and Cobo 1998). També s'ha estudiat la coextracció de Cu(II) i Ni(II) realitzant una reextracció selectiva, usant diferents solucions reextractants, per a l'obtenció de solucions diluïdes de cada metall (Sridhar and Verma 2011).

Basant-se en aquesta informació bibliogràfica, s'ha estudiat la recuperació Cu(II) i Ni(II) aplicant les propietats selectives d'Acorga M5640, dissolt en querosè, al lixiviat àcid del fang galvànic. A diferència dels estudis existents a la bibliografia, aquí s'ha adequat un procés d'extracció selectiu a Cu(II) seguit d'un altre selectiu a Ni(II), evitant la coextracció d'aquests dos metalls. D'aquesta manera, el producte resultant de cada procés d'extracció consisteix en una solució enriquida i pura a partir de la qual es pot aplicar diferents processos de recuperació. La Figura 4.22 representa un esquema del procés de valorització dels metalls coure i níquel amb l'agent extractant Acorga M5640.

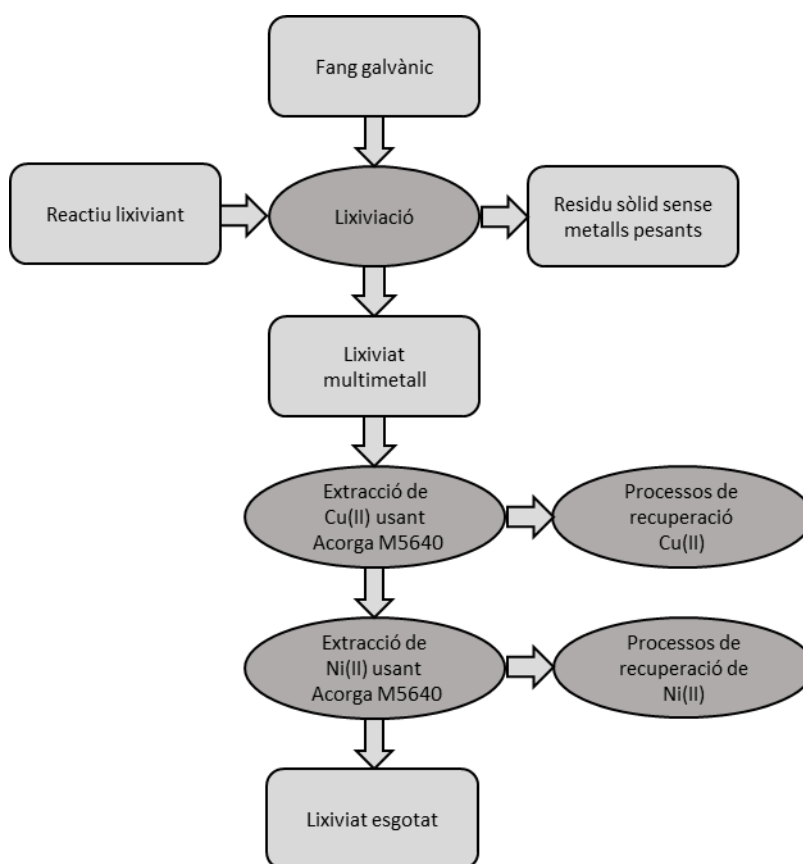
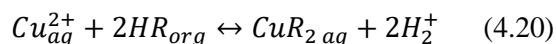


Figura 4.22. Esquema del procés de valorització de Cu(II) i Ni(II) mitjançant operacions d'extracció líquid-líquid amb Acorga M5640.

4.2.2 Resultats i discussió

L'extracció de metalls usant l'agent extractant Acorga M5640, ha estat aplicada per a l'extracció de diferents metalls i en diferents matrius. El mecanisme d'extracció que segueix aquest agent extractant consisteix en l'associació amb el metall mitjançant la

formació d'un complex quelat, alliberant protons al medi. En el cas del Cu(II), que és el metall amb que s'ha aplicat més, la seva relació estequiomètrica amb el solvent és 2, seguint la reacció següent (Nawaz and Naveed 2006):



L'estructura del quelat resultant de la complexació entre una oxima i Cu(II) s'ha mostrat a la Figura 1.17

4.2.2.1 Efecte del temps de contacte

L'efecte del temps de contacte a l'extracció de metall usant Acorga M5640 s'ha estudiat agitant una solució amb 3,51 g/L Cu(II) a pH 2,53 amb una solució orgànica amb un 10% Acorga M5640 en querosè. L'assaig s'ha dut a terme amb una relació de volums orgànic/aquós = 1 (O/A = 1) i a temperatura 21°C. La Figura 4.23 mostra l'evolució de l'extracció de Cu(II) durant 45 min. En ella es veu que el sistema ha assolit l'equilibri als 10 min.

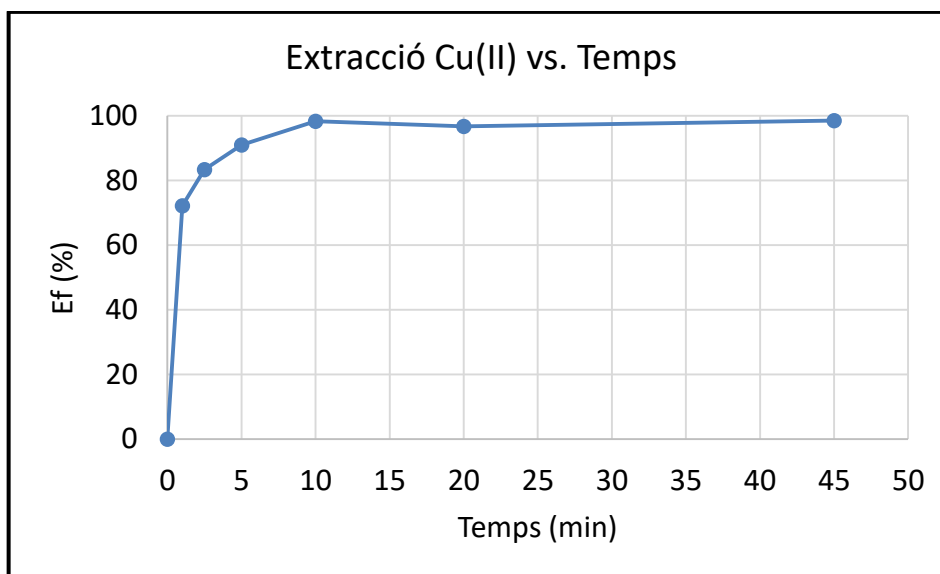


Figura 4.23. Extracció de Cu(II) en funció del temps. Fase orgànica: 10% en volum d'Acorga M5640; fase aquosa: 3,51 g/L Cu(II); O/A = 1.

El temps necessari per completar el procés d'elució s'estudia posant en contacte una fase orgànica carregada amb 3,35 g/L Cu(II) amb una solució reextractora amb 180 g/L H₂SO₄ durant 45 min. La Figura 4.24 mostra els resultats obtinguts, on es pot veure que el procés d'elució arriba a l'equilibri en 20 min.

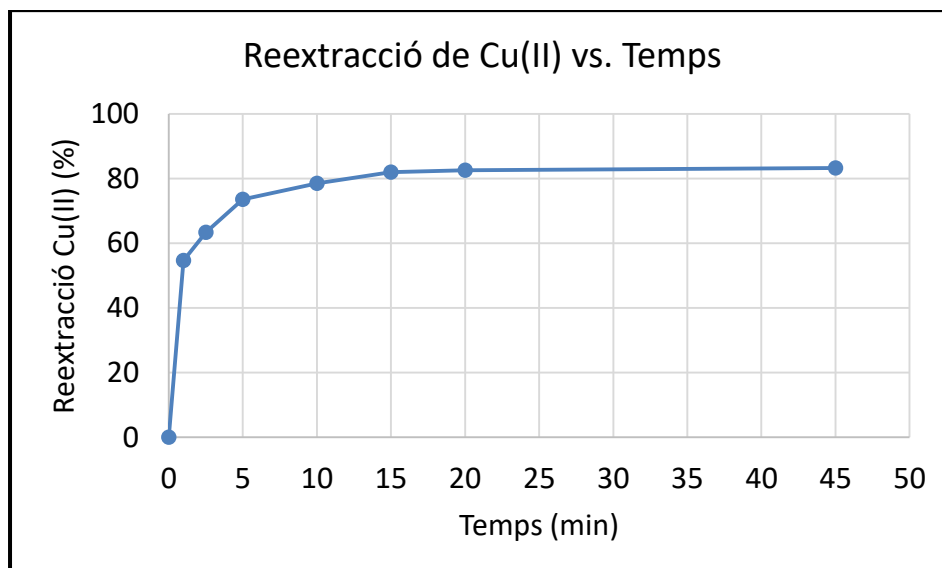


Figura 4.24. Reextracció de Cu(II) de la fase orgànica en funció del temps. Fase orgànica inicial: 3,35 g/L Cu(II), 10% en volum d'Acorga M5640; solució reextractora: 180 g/L H₂SO₄; O/A = 1.

4.2.2.2 Efecte del pH d'equilibri

L'efecte del pH a l'equilibri d'extracció s'ha estudiat realitzant una sèrie d'assajos, amb solucions dels metalls majoritaris al lixiviat, en un ampli interval de pH, usant una fase orgànica formada per 10% en volum d'Acorga M5640 amb una relació O/A = 1.

La Figura 4.25 mostra una representació de les isoterms d'extracció de cada metall, obtingudes en aquests assajos. Coincidint amb la bibliografia, l'afinitat per complexar els metalls en solució amb Acorga M5640 és Cu(II) > Fe(III) > Ni(II). En canvi, el Cr(III) no es veu afectat de forma significativa per la fase orgànica.

Comparant aquests resultats obtinguts, es pot veure que el Cu(II), Fe(III) i Ni(II) tenen un pH₅₀ de -1,05, 2,55 i 4,14, respectivament. Existeix una diferència de pH₅₀ entre el Cu(II) i Fe(III) de 3,60 i entre el Cu(II) i Ni(II) de 5,19. Aquests resultats suggereixen que és possible proposar un procés d'extracció selectiu per separar cadascun d'aquests metalls seleccionant els pHs adients.

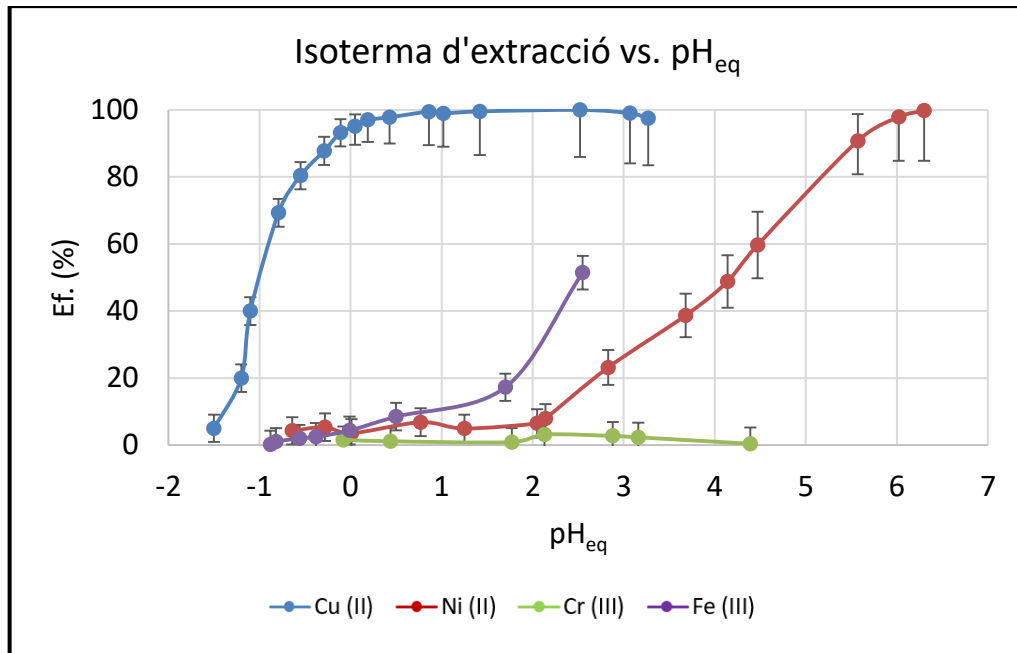


Figura 4.25. Comparació de les isoterms d'extracció a temperatura 21°C de Cu(II), Ni(II), Cr(III) i Fe(III) en funció del pH. La fase orgànica usada està formada 10% en volum d'Acorga M5640 en querosè.

4.2.2.3 Recuperació de Cu(II) de la solució

- Extracció de Cu(II)

S'estudia el pH d'extracció de Cu(II) en el que el rendiment de l'operació és màxim amb l'extracció del mínim d'impureses possible mitjançant una comparació dels factors de separació de Cu(II)/Ni(II) ($\alpha_{Cu/Ni}$) i de Cu(II)/Fe(III) ($\alpha_{Cu/Fe}$) a diferents pHs. La Taula 4.5 mostra els resultats obtinguts en cada assaig. No s'ha inclòs el factor de separació Cu(II)/Cr(III) ($\alpha_{Cu/Cr}$) ja que, al no seguir cap tendència a l'interval de pH estudiat, els seus valors no ofereixen cap informació.

Com es pot veure, a l'interval de pH estudiat, el rendiment de l'extracció de Cu(II) augmenta amb el pH. A partir de pH 1,10 es considera que l'extracció de Cu(II) és quantitativa (>99%). Des dels pHs més àcids, els factors de separació Cu(II)/Ni(II) i Cu(II)/Fe(III) augmenten en augmentar el pH degut a l'increment d'extracció de Cu(II), cada cop més elevada, i a l'extracció pràcticament nul·la dels altres metalls. Aquesta tendència es manté fins a pH 2,09, en que $\alpha_{Cu/Fe}$ disminueix degut a l'inici de l'extracció de Fe(III) i a la precipitació de l'hidròxid Fe(OH)₃.

El pH on existeix un màxim d'ambdós factors de separació és 1,48. A aquest pH la relació d'extracció de Cu(II) amb els altres metalls és màxima. Les condicions de treball dels següents assajos d'extracció de Cu(II) són fixades a un pH_{eq} 1,50 ± 0,10.

Taula 4.5. Eficiència dels assajos d'extracció i factors de separació de Cu(II) en funció del pH_{eq} . Fase orgànica 10% en volum d'Acorga M5640 en querosè i $\text{O/A} = 1$.

pH	Ef. (%)	$\alpha_{\text{Cu/Ni}}$	$\alpha_{\text{Cu/Fe}}$
-0,75	69,3	271	385
-0,5	80,4	89	575
-0,25	87,8	125	659
-0,1	93,2	367	764
0,25	95,1	1078	503
0,53	97,0	854	296
0,75	97,8	1225	755
1,1	99,5	1402	850
1,48	99,6	2570	1096
2,09	100,0	2751	667
2,52	99,0	625	460

- Disseny de procés d'extracció de Cu(II)

El disseny d'un procés de separació de Cu(II) amb Acorga M5640 10% s'estudia mitjançant la construcció d'un diagrama d'etapes d'equilibri, anàleg al McCabe-Thiele utilitzat en destil·lació binària, calculant el rendiment del procés a l'aplicar dues etapes d'extracció. Per això es realitza una sèrie d'assajos amb diferents relacions O/A en un interval comprès entre 0,1 i 8. Tal com s'ha establert anteriorment, aquests assajos es duen a terme a un pH d'equilibri de 1,50 per elevar l'extracció de Cu(II) i minimitzar l'extracció d'altres metalls. La fase aquosa usada consisteix en una solució sintètica similar a l'obtinguda en el procés de dissolució de fang galvànic, realitzada com al capítol anterior, formada per 3,18 g/L Cu(II), 4,84 g/L Ni(II), 11,80 g/L Cr(III) i 0,11 g/L Fe(III).

La isoterma resultant es representa a la Figura 4.26, on es relaciona els valors obtinguts de concentració de Cu(II) a la fase orgànica en equilibri amb la concentració de Cu(II) a la fase aquosa. Es pot veure que aplicant una recta d'operació amb una relació O/A = 1 i dues etapes de contacte, és possible completar l'extracció del Cu(II) de la solució aquosa inicial obtenint un rendiment del 100%.

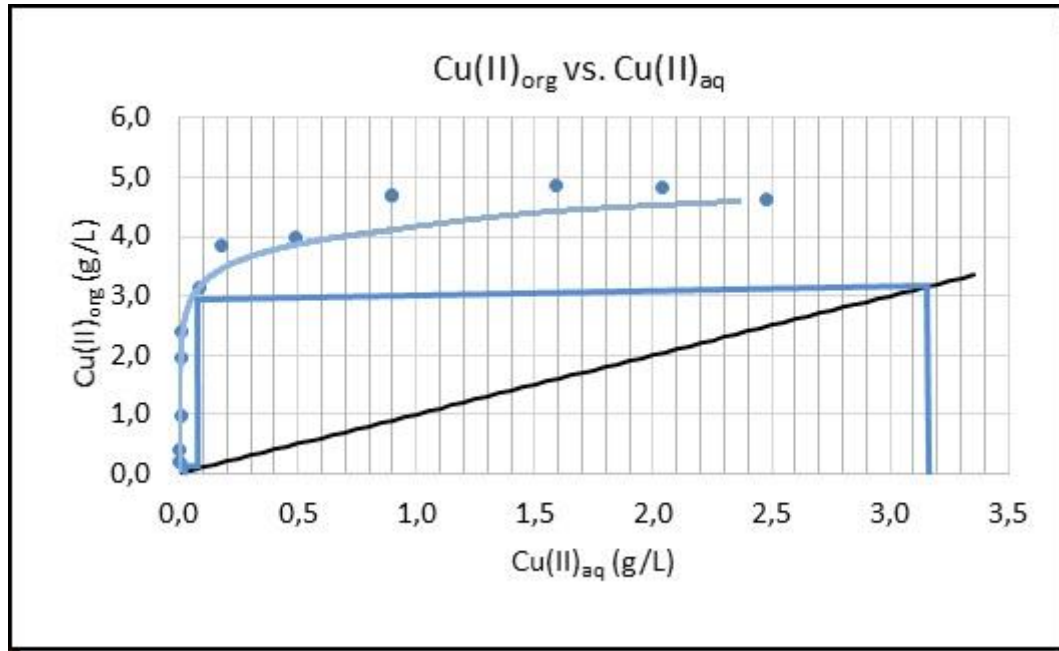


Figura 4.26. Diagrama d'etapes d'equilibri en el procés d'extracció de Cu(II) a $\text{pH}_{\text{eq}} 1,50 \pm 0,10$. Fase aquosa inicial: 3,18 g/l Cu(II), 4,84 g/L Ni(II), 13,80 g/l Cr(III) i 0,11 g/L Fe(III). Fase orgànica inicial: 10% en volum d'Acorga M5640 en querosè. Recta d'operació O/A = 1.

En tots els assajos realitzats, el valor del contingut de metalls no desitjats és negligible. Les petites variacions que s'han observat en la concentració de Ni(II), Cr(III) i Fe(III) a la fase aquosa, s'han atribuït a l'error experimental.

La Figura 4.27 mostra un esquema del procés d'extracció de Cu(II) amb dues etapes amb l'evolució de les concentracions de metall al llarg del sistema.

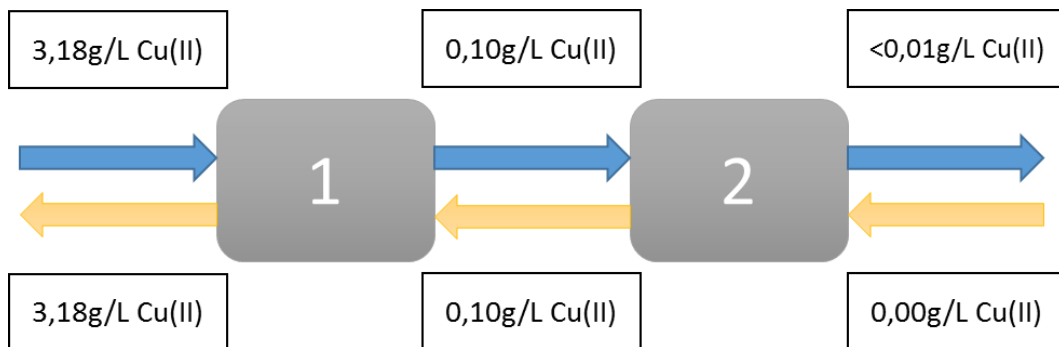


Figura 4.27. Esquema d'un procés teòric d'extracció de coure amb dues etapes en contra corrent. Fase orgànica: 10% en volum d'Acorga M5640 en querosè; fase aquosa: 3,18 g/L Cu(II), 4,84 g/L Ni(II), 13,80 g/L Cr(III) i 0,11 g/L Fe(III); relació entre fases O/A = 1; $\text{pH}_{\text{eq}} 1,50 \pm 0,10$.

-Reextracció de Cu(II)

L'estudi de l'elució de Cu(II) de la fase orgànica es duu a terme mitjançant una solució reextractora sintètica que simula un electròlit àcid esgotat d'un procés d'electrodeposició de coure. La composició d'aquesta solució és de 24,38 g/L Cu(II) i 180 g/L H_2SO_4 . Aquesta

solució reextractant es posa en contacte amb la fase orgànica carregada amb 3,69 g/L Cu(II), durant 20 min, aplicant un interval de relacions O/A entre 0,25 i 15.

La Taula 4.6 compara els rendiments de reextracció de Cu(II) per cada relació O/A. S'observa la tendència a disminuir el rendiment d'elució a l'incrementar la relació O/A. Aquest fenomen és degut a que la concentració de protons de la solució reextractora no és suficient per a l'intercanvi de tot el contingut de Cu(II) de la fase orgànica.

Taula 4.6. Reextracció de Cu(II) per a diferents relacions entre fases. Solució orgànica inicial: 3,69 g/L Cu(II). Solució reextractant inicial: 24,38 g/L Cu(II) i 180 g/L H₂SO₄.

O/A	Cu(II) _{aq} (g/L)	Cu(II) _{org} (g/L)	Rendiment (%)
0,25	25,29	0,05	98,6
0,5	25,92	0,60	83,8
1	26,20	1,07	71,0
2	29,26	1,25	66,0
3	30,67	1,60	56,7
5	34,64	1,64	55,5
7	37,30	1,85	50,0
15	47,09	2,18	41,0

Els valors obtinguts en aquest estudi demostren que és possible obtenir un electròlit enriquit fins a les condicions de treball d'un procés industrial d'electrodeposició (40-50 g/L Cu(II)) (Davenport 2002). Això és possible aplicant una relació O/A = 15 i obtenint un rendiment de l'operació de reextracció baix. Només el 41,0% del Cu(II) contingut a la fase orgànica és recuperat d'aquesta manera.

La Figura 4.28 representa els valors d'equilibri de concentracions de Cu(II) a cadascuna de les fases. En ella es pot veure que la isoterma presenta una tendència amb un pendent poc pronunciat. Els equilibris de distribució entre fases de Cu(II), D_{Cu} , a les condicions de treball, no són suficientment elevats com per realitzar un procés de reextracció amb un rendiment elevat. Aquest fet dificulta el disseny d'un procés industrial d'obtenció d'una solució concentrada de Cu(II).

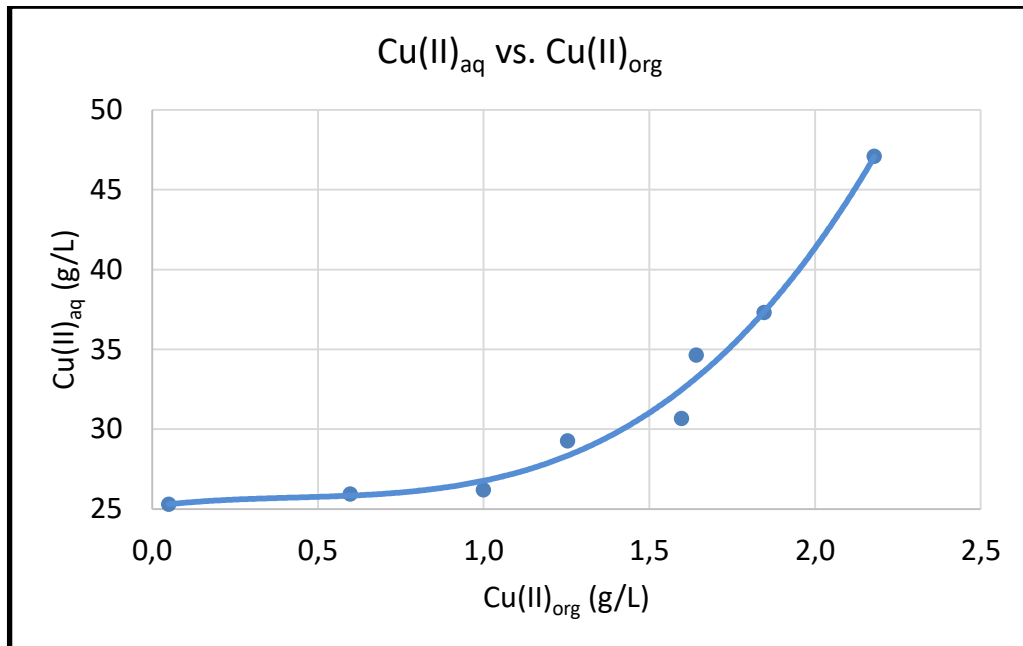


Figura 4.28. Isoterma de reextracció de Cu(II). Fase orgànica inicial: 10% en volum d'Acorga M5640 en querosè amb 3,69 g/L Cu(II). Fase aquosa inicial: 24,38 g/L Cu(II); 180 g/L H₂SO₄. Condicions de treball: pH_{eq} 1,50, t = 20 min, temperatura = 21°C.

- Modificació de la fase orgànica

A l'apartat anterior s'ha posat de manifest que la reextracció de Cu(II) d'una fase orgànica carregada, presenta dificultats per obtenir la solució suficientment concentrada de l'ordre desitjat, 40-50 g/L de Cu(II) per ser viable industrialment. El baix rendiment de l'Acorga M5640 en aquestes condicions i els llargs temps de contacte requerits també han estat evidenciats en diversos estudis anteriors (Deep et al. 2010, Agarwal et al. 2010). Per evitar aquests inconvenients, s'ha proposat la introducció a la fase orgànica d'un agent modificador de l'equilibri líquid-líquid i de la tensió interfacial. S'ha demostrat que la presència d'un alcohol de cadena llarga, com l'isodecanol i l'isotridecanol, millora el rendiment de l'etapa de reextracció facilitant l'increment de la concentració resultant de Cu(II).

Per millorar el rendiment de la reextracció de Cu(II), s'ha realitzat una sèrie d'assajos d'extracció, a pH d'equilibri 1,50, amb diferents concentracions d'isodecanol.

La Figura 4.29 **Figura 4.29** compara diferents isoterms d'extracció amb la fase orgànica modificada i la isoterma de la fase orgànica no modificada. Tal com ha estudiat Agarwal et al. 2010, es comprova que l'increment de la concentració d'agent modificador disminueix la concentració màxima de Cu(II) que pot extreure la fase orgànica. Evidenciant aquest fenomen, se selecciona com a fase orgànica de treball la que té 2,5% en volum d'isodecanol degut al seu impacte inferior a la isoterma d'extracció.

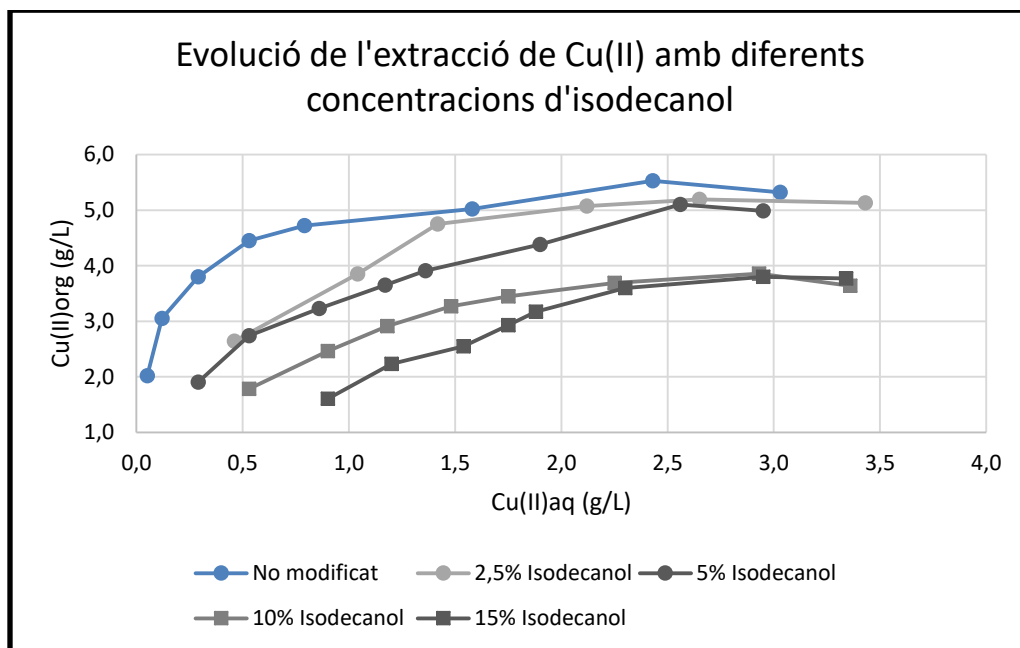


Figura 4.29. Comparació d'isotermes d'extracció usant fases orgàniques amb diferents concentracions d'isodecanol com a agent modificador i 10% en volum d'Acorga M5640. Condicions de treball: $\text{pH}_{\text{eq}} 1,50$; $t = 20 \text{ min}$.

S'han realitzat diferents assajos de reextracció aplicant una fase orgànica modificada amb 2,5% en volum d'isodecanol i carregada amb 4,22 g/L de Cu(II). La Taula 4.7 mostra els resultats obtinguts en aquest experiment. Com es pot veure el rendiment de reextracció ha augmentat significativament en comparació amb els assajos realitzats amb la fase orgànica sense l'agent modificador de l'equilibri líquid-líquid i de la tensió interfacial.

Taula 4.7. Reextracció de Cu(II) per a diferents relacions entre fases quan la fase orgànica conté 2,5% en volum d'isodecanol. Fase orgànica inicial: 10% en volum d'Acorga M5640 modificada amb 2,5% en volum d'isodecanol i 2,62 g/L Cu(II). Solució reextractant inicial: 24,38 g/L Cu(II) i 180 g/L H_2SO_4 .

O/A	Cu(II) _{aq} (g/L)	Cu(II) _{org} (g/L)	Rendiment (%)
2	29,50	0,06	97,9
3	31,81	0,14	94,6
5	35,29	0,43	83,4
7	38,51	0,60	77,1
10	44,15	0,72	72,6
15	49,82	0,97	63,2

Els resultats obtinguts es representen a la Figura 4.30 i es comparen amb els obtinguts amb la fase orgànica no modificada. Es fa evident la diferència existent entre els pendents d'ambdues isotermes. L'addició de l'agent modificador a la fase orgànica ha afavorit la tendència del Cu(II) a ser alliberat per a la mateixa concentració d'àcid, incrementant la concentració final a fase aquosa enriquida.

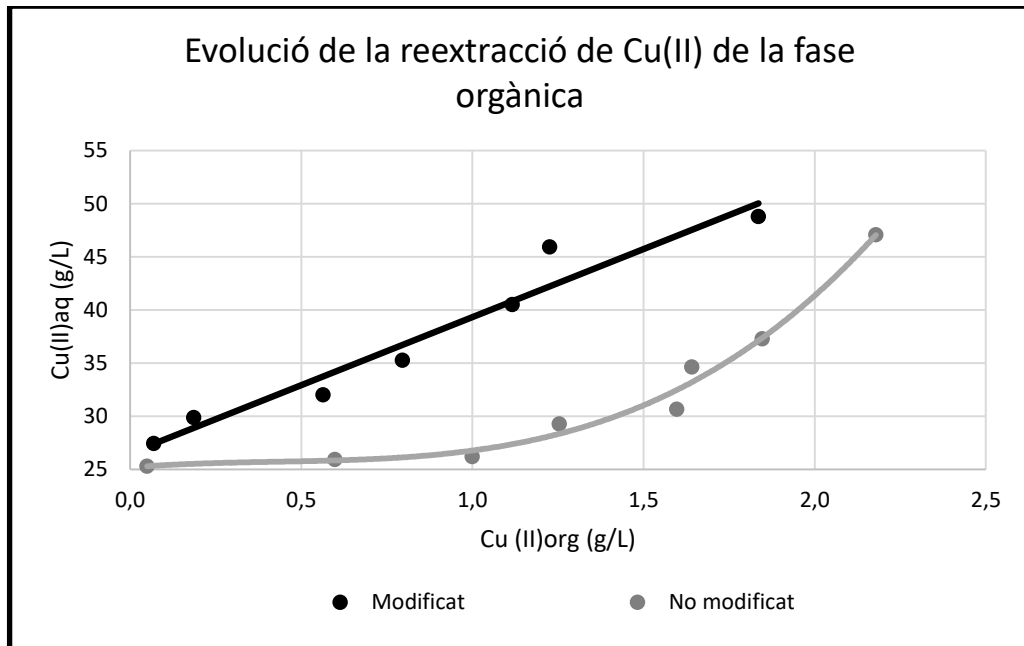


Figura 4.30. Isotermes de reextracció de Cu(II) usant diferents fases orgàniques. Fase orgànica no modificada (negra): 10% en volum d'Acorga M5640 en querosè; 3,69 g/L Cu(II). Fase orgànica modificada (gris): 10% en volum d'Acorga M5640 i 2,5% en volum d'isodecanol en querosè; 4,22 g/L Cu(II). Solució reextractant inicial: 24,38 g/L Cu(II); 180 g/L H₂SO₄.

Aquesta millora de l'operació de recuperació de Cu(II) permet operar amb una eficiència més elevada i la possibilitat de treballar amb relacions O/A més petites. La Figura 4.31 mostra un diagrama d'etapes d'equilibris, en el que s'indica la viabilitat d'un procés de reextracció aplicant tres etapes de contacte operant amb una relació O/A = 5. A partir d'una fase orgànica enriquida amb 4,22 g/L Cu(II), és possible obtenir una solució concentrada de l'ordre de treball de les cel·les d'electrodeposició de coure industrials.

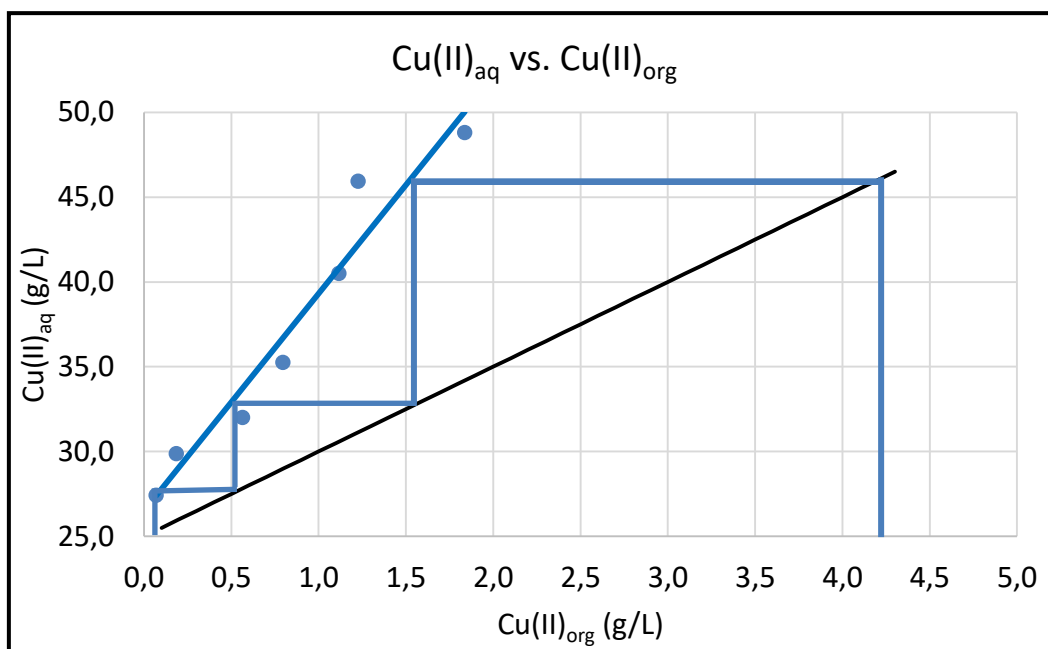


Figura 4.31. Diagrama d'etapes d'equilibri en contracorrent en la reextracció de Cu(II). Fase orgànica inicial: 4,22 g/L Cu(II); 10% en volum d'Acorga M5640, 2,5% en volum d'isodecanol en querosè. Solució reextractant inicial: 24,38 g/L Cu(II); 180 g/L H₂SO₄. Recta d'operació O/A = 5.

La Figura 4.32 mostra un esquema amb les concentracions de coure calculades, a partir del diagrama d'etapes d'equilibri, de cadascuna de les tres etapes de contacte.

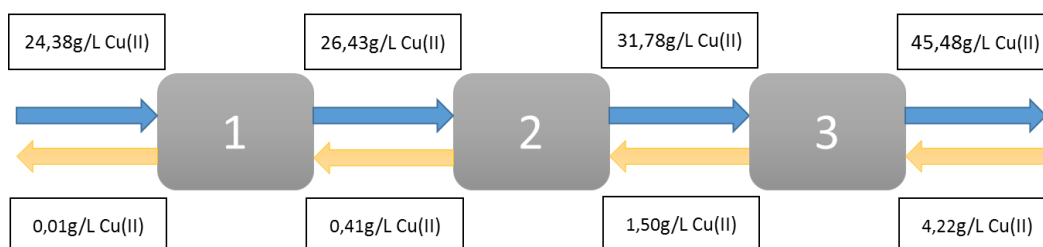


Figura 4.32. Esquema d'un procés teòric de reextracció de coure amb tres etapes. Fase orgànica inicial: 10% en volum d'Acorga M5640 i 2,5% en volum d'isodecanol carregada amb 4,22 g/L Cu(II). Solució reextractant inicial: 24,38 g/L Cu(II); 180 g/L H₂SO₄. Relació entre fases O/A = 5.

La solució concentrada de Cu(II), obtinguda usant una solució sintètica que simula un electròlit esgotat, fa tècnicament viable l'alimentació d'una cel·la electrolítica que produeixi coure metàl·lic. La Figura 4.33 mostra l'acollament d'un procés de lixiviació i d'extracció-elució amb una cel·la electrolítica.

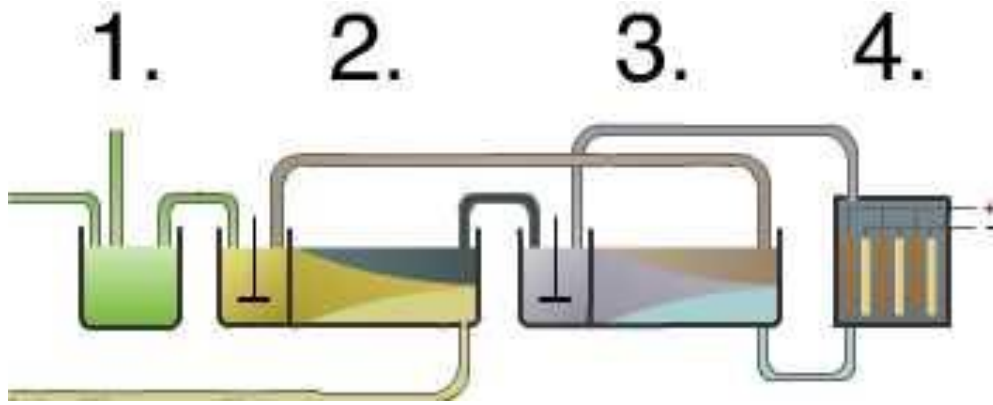


Figura 4.33. Esquema de procés hidrometal·lúrgic: (1) dissolució; (2) extracció; (3) reextracció i (4) electrodeposició (BioMineWiki, 2015). L'extracció i la reextracció poden tenir diverses etapes d'equilibri que no es mostren a l'esquema.

4.2.2.4 Recuperació de Ni(II) de la solució

- Extracció de Ni(II)

Un cop retirat el Cu(II) de la solució sintètica de lixiviat, es procedeix a la recuperació de Ni(II). Tal com es pot veure en la Figura 4.25, el pH_{50} del Fe(III) és més petit que el del Ni(II). Així doncs, per realitzar una extracció de Ni(II) selectiva, primer és necessari separar el Fe(III) de la solució. Com que el Fe(III) es troba en el lixiviat en una concentració molt baixa, i el seu valor és escàs, no es planteja un procés d'extracció líquid-líquid per retirar-lo. El Fe(III) és retirat de la solució mitjançant una precipitació selectiva del seu hidròxid augmentant el pH fins a 3,30, seguit d'una filtració. Amb aquest procés s'aconsegueix separar el 98,9% del Fe(III) i un 10,9% de Cr(III) en forma d'hidròxid. Tal com es pot veure en la Figura 4.18, l'hidròxid de crom precipita molt abans que el de níquel i una mica després que el de ferro.

La composició resultant de la solució, un vegada realitzada aquesta operació, és 11,01 g/L Cr(III) i 4,36 g/L Ni(II). El contingut residual de Fe(III) a la solució és negligible.

L'extracció de Ni(II) en presència de Cr(III) és possible, ja que tal com s'ha mostrat a la Figura 4.25, en les condicions estudiades, el Cr(III) no mostra cap interacció significativa amb l'agent extractant Acorga M5640.

El pH_{50} del Ni(II) és 4,20. Així, per realitzar una extracció amb un rendiment elevat, és necessari treballar a pHs superiors a aquest. De tota manera, aquest paràmetre queda limitat per la precipitació del Cr(III) en forma d'hidròxid, que es dona a l'interval de pH situat entre 3,30 i 4,00. Per tant, per evitar la presència de partícules sòlides al sistema, que ocasionarien la formació de grumolls a la fase orgànica, es realitza els assajos a un pH_{eq} 3,30.

El coeficient de distribució entre fases del Ni(II), D_{Ni} , en aquestes condicions és molt petit, així que el rendiment d'extracció és baix. Com que no és possible modificar el pH per incrementar el rendiment, es realitzen els assajos modificant la concentració d'agent extractant a la fase orgànica i augmentant la relació O/A.

La Figura 4.34 mostra els percentatges d'extracció de Ni(II) posant en contacte una fase orgànica amb 20% en volum d'Acorga M5640, en querosè, amb una relació O/A = 2. En aquestes condicions és possible treballar a pHs més àcids, separant una part significativa del Ni(II) de la solució aquosa inicial.

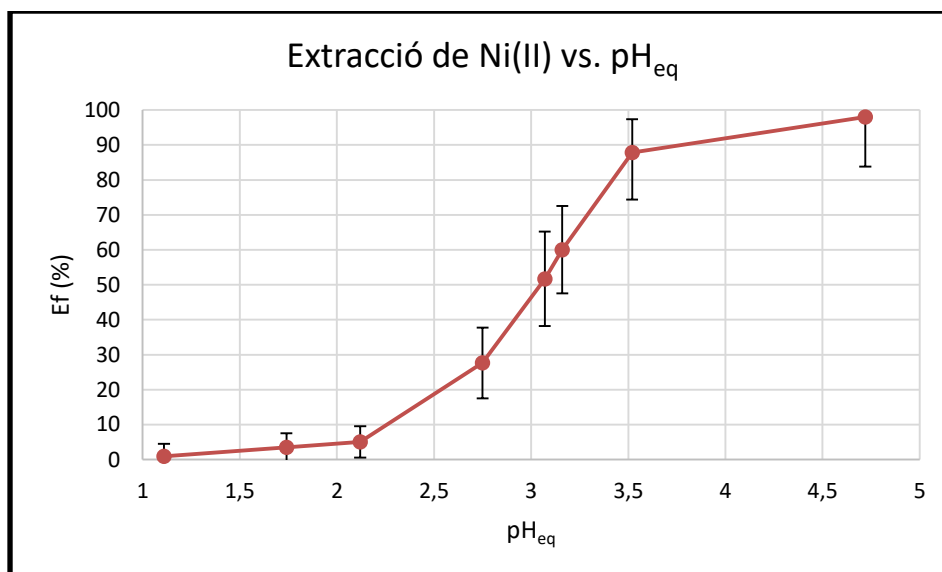


Figura 4.34. Eficiència en l'extracció de Ni(II) en funció del pH_{eq}. Fase aquosa inicial: 4,25 g/L Ni(II). Fase orgànica inicial: 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè. Relació entre fases O/A = 2.

- Disseny de procés d'extracció de Ni(II)

El procés de separació de Ni(II) de la solució s'estudia mitjançant la construcció d'un diagrama d'etapes d'equilibri en contracorrent. Es realitzen una sèrie d'assajos en un interval de relacions O/A entre 0,20 i 10. La fase aquosa sintètica usada està formada per 10,54 g/L Cr(III) i 4,63 g/L Ni(II). Es treballa amb una fase orgànica amb una concentració del 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè.

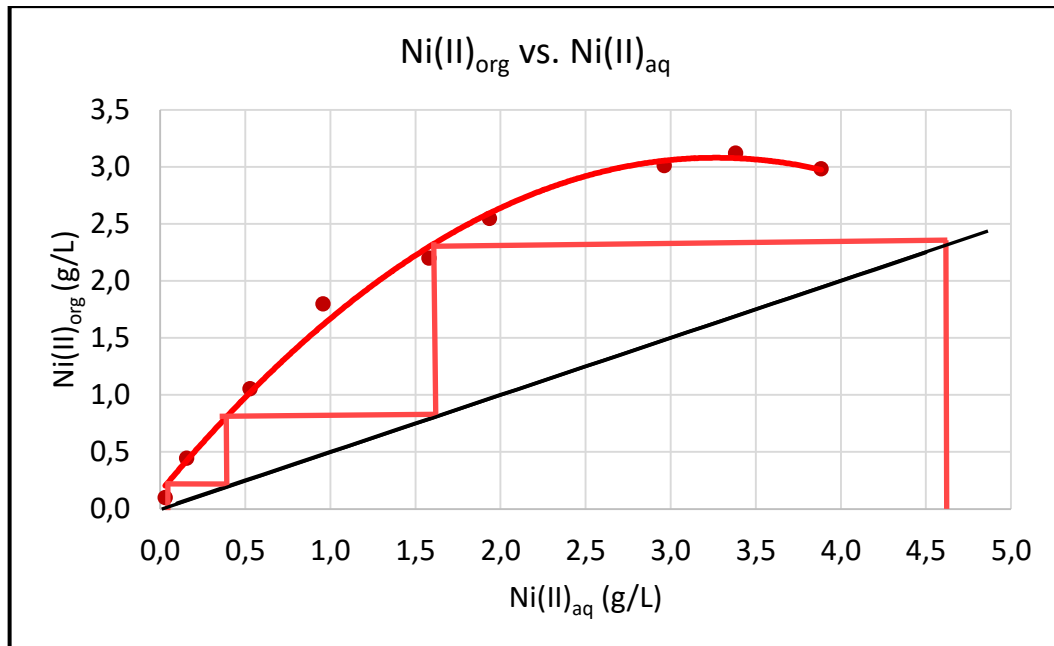


Figura 4.35. Diagrama d'etapes d'equilibri en contracorrent en l'extracció de Ni(II). Fase aquosa inicial: 10,54 g/L Cr(III) i 4,63 g/L Ni(II). Fase orgànica inicial: 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè. Recta d'operació O/A = 2; $\text{pH}_{\text{eq}} 3,30 \pm 0,10$.

La Figura 4.35 representa els equilibris de contentació de Ni(II) entre ambdues fases a cada assaig, amb una recta d'operació O/A = 2. El procés teòric que es proposa usant aquest mètode aplica tres etapes de contacte, obtenint un rendiment de recuperació del 98%. La concentració de Cr(III) a les fases orgàniques en tots casos és inferior al 5% de la quantitat de metall contingut a la fase orgànica. La Figura 4.36 mostra un esquema amb els càlculs de les concentracions d'equilibri de cada etapa.

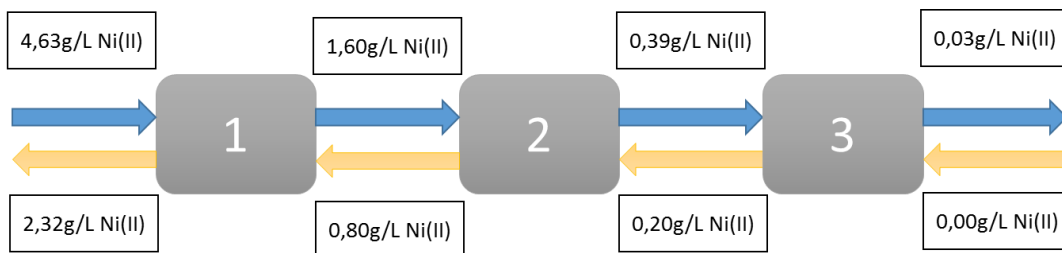


Figura 4.36. Esquema d'un procés teòric d'extracció de Ni(II) amb dues etapes. Fase orgànica inicial: 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè. Fase aquosa inicial: 4,63 g/L Ni(II), 10,54 g/L Cr(III). Relació entre fases O/A = 2; $\text{pH}_{\text{eq}} 3,30 \pm 0,10$.

- Reextracció de Ni(II)

L'objectiu de la recuperació de Ni(II) és l'obtenció d'una solució concentrada de sulfat de níquel. Aquesta solució podrà ser usada per a l'obtenció de diferents matèries primeres: níquel metàl·lic generat per electrodeposició, sulfat de níquel hexahidratat format per cristallització o òxid de níquel mitjançant la calcinació de l'hidròxid.

Es realitza l'operació de reextracció amb una solució de 80 g/L H₂SO₄. Per tenir concentracions de Ni(II) elevades a la fase aquosa, s'ha treballat amb un interval O/A entre 0,3 i 25. La fase orgànica s'enriqueix prèviament amb Ni(II), seguint les condicions establertes anteriorment, obtenint una concentració final de 1,64 g/L de Ni(II) i 0,04 g/L Cr(III).

La Taula 4.8 compara els resultats obtinguts i mostra que és tècnicament possible obtenir solucions concentrades de Ni(II) de l'ordre de 25 g/L. Seguint la tendència dels assajos realitzats, és plausible pensar que es pot incrementar aquesta concentració augmentant la relació O/A, o la concentració d'àcid a la solució reextractora. La dificultat de treballar amb relacions O/A elevades, no ha fet possible obtenir un valor superior de Ni(II) amb la solució reextractora. L'aplicació de solucions reextractores amb una concentració d'àcid superior no s'ha estudiat en el transcurs d'aquesta tesi.

En tots els assajos realitzats, les concentracions de Cr(III), a la fase aquosa final, són inferiors a 30ppm i la puresa de les solucions de Ni(II) és superior al 99%. Tal com s'ha esmentat anteriorment, al Capítol 4.1.2.5, és possible obtenir Ni metàl·lic en presència de Cr(III) sempre que aquest tingui una concentració inferior a 50ppm. Per tant, la solució de sulfat de níquel enriquida resultant del procés d'extracció i elució pot ser usada per a un procés d'electrodeposició de càtode metàl·lic.

Taula 4.8. Rendiments del procés de reextracció de Ni(II) en funció de la relació O/A. Fase orgànica inicial: 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè i 1,64 g/L Ni(II). Solució reextractora inicial: 80 g/L H₂SO₄. Les columnes Ni(II)_{aq} (g/L) i Ni(II)_{org} (g/L) mostren les concentracions de níquel en les fases aquosa i orgànica en equilibri, respectivament.

O/A	Ni(II) _{aq} (g/L)	Ni(II) _{org} (g/L)	Rendiment (%)
0,3	0,53	0,03	98,4
0,7	1,06	0,03	98,0
1,0	1,57	0,05	96,7
1,7	2,64	0,04	97,7
2,7	4,20	0,04	97,3
3,3	5,23	0,05	96,9
5,0	7,50	0,12	92,6
6,7	9,51	0,19	88,1
8,3	11,57	0,23	85,7
10,0	13,42	0,28	82,9
13,3	17,74	0,29	82,1
16,7	20,47	0,39	75,8
20,0	21,97	0,52	67,8
25,0	24,87	0,63	58,5

Usant els valors de les concentracions de Ni(II) entre les dues fases en equilibri dels assajos obtinguts, es construeix un diagrama d'etapes d'equilibri teòriques en contracorrent (EETCC), Figura 4.37. A partir d'aquest, és possible dir que per aconseguir una recuperació superior al 95%, és necessari treballar amb una relació entre de O/A = 15, en un procés

amb tres etapes de contacte. A la Figura 4.38 es mostra l'esquema del procés teòric de reextracció, amb tres etapes, amb les concentracions de Ni(II) calculades a cada cabal.

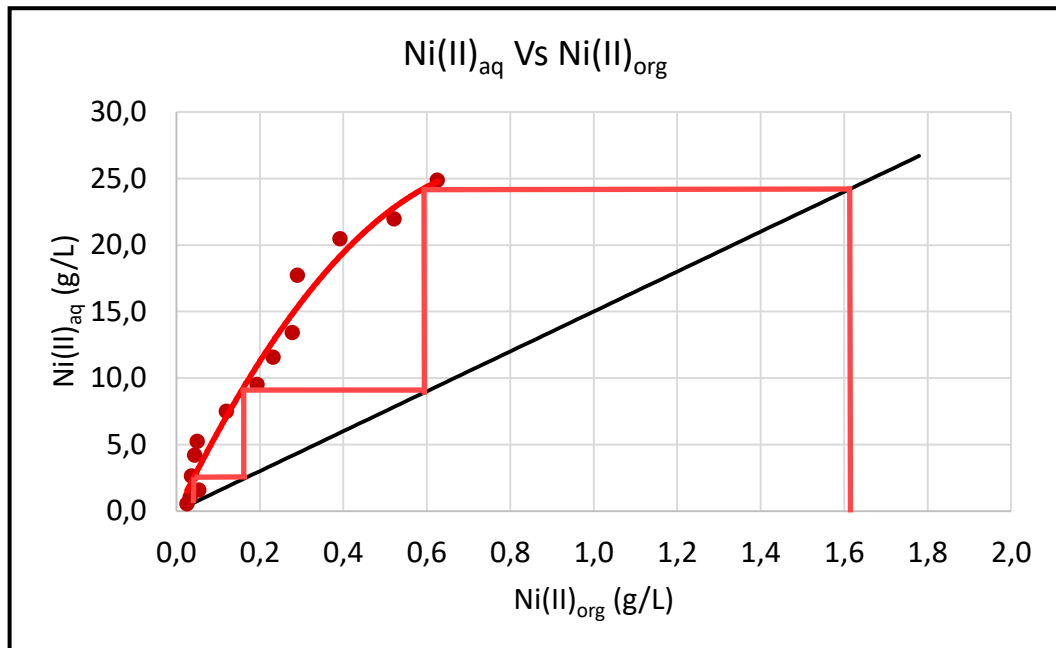


Figura 4.37. Diagrama d'etapes d'equilibri en contracorrent de reextracció de Ni(II). Fase orgànica inicial: 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè, 1,64 g/L Ni(II) i 0,04 g/L Cr(III). Solució reextractant inicial: 80 g/L H₂SO₄. Recta d'operació O/A = 15.

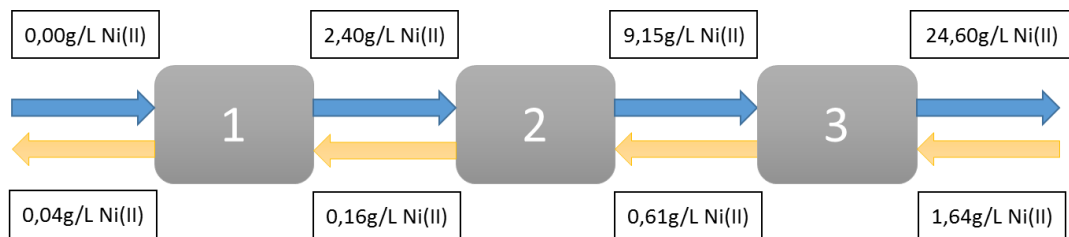


Figura 4.38. Esquema d'un procés d'etapes d'equilibri teòriques en contra corrent de reextracció de Ni(II) amb tres etapes. Fase orgànica inicial: 20% en volum d'Acorga M5640 en querosè, 1,64 g/L Ni(II) i 0,04 g/L Cr(III). Solució reextractant inicial: 80 g/L H₂SO₄. Relació entre fases O/A = 15.

4.2.3 Resum i conclusions

Per a la recuperació de Cu(II) i Ni(II), es proposa utilitzar l'agent extractant Acorga M5640 mitjançant dos processos d'extracció líquid-líquid selectius a partir d'una solució sintètica similar a un lixiviat d'un residu galvànic.

Treballant a pH 1,50 i amb una relació O/A = 1, l'extracció de Cu(II) és molt selectiva davant del Fe(III), Ni(II) i Cr(III). S'ha proposat un sistema d'extracció teòric de dues etapes en contracorrent que pot assolir una recuperació completa de Cu(II). En aquest procés la coextracció d'altres metalls és negligible. El procés de reextracció es duu a terme

amb una solució reextractora sintètica, similar a un electròlit esgotat d'una cel·la electrolítica industrial, que consisteix en 180 g/L H_2SO_4 i 24,38 g/L Cu(II) . El producte resultant de la reextracció de Cu(II) és un electròlit enriquit, dins del rang de treball dels processos d'electro-deposició industrials (40-50 g/L Cu(II)). En aquestes condicions, la solució reextractora té un rendiment molt baix, només és capaç de recuperar el 41% del Cu(II) de la fase orgànica. Per a resoldre aquesta dificultat es modifica la fase orgànica amb un 2,5% d'isodecanol. La presència d'aquest agent modificador de l'equilibri líquid-líquid i de la tensió interfacial incrementa la transferència de Cu(II) en contacte amb la solució reextractora i permet proposar un sistema de reextracció de tres etapes amb una relació O/A = 5, obtenint una concentració final calculada de 45,83 g/L Cu(II) , tenint un impacte baix en el procés d'extracció.

Degut a la precipitació d'hidròxid de crom, no es possible extreure Ni(II) a pH superior a 3,30. A aquest pH, l'extracció de Ni(II) té un rendiment baix, de l'ordre del 40% i per això es treballa amb una fase orgànica amb 20% Acorga M5640 i amb una relació O/A = 2. En aquestes condicions, és possible recuperar el 97% del Ni(II) de la solució, aplicant un sistema de tres etapes en contracorrent. El Ni(II) es recupera de la fase orgànica amb una solució reextractora formada per 80 g/L H_2SO_4 , amb tres etapes de contacte i amb una relació O/A = 15. Mitjançant aquesta operació, és possible obtenir una solució concentrada fins a 24,00 g/L Ni(II) . La puresa de la solució resultant és superior a 99%, fent viable un procés d'electrodeposició per a l'obtenció de càtodes de níquel metàl·lic.

4.3 Extracció de Cr(III) amb Primene 81R

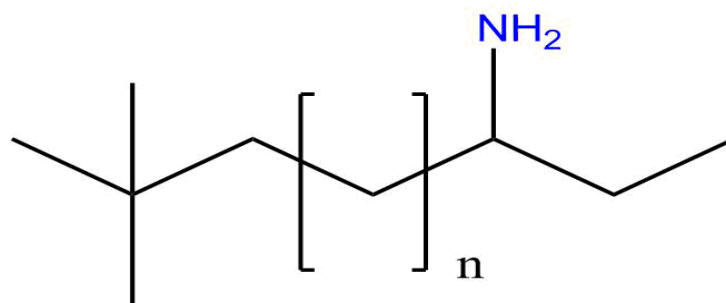


Figura 4.39. Estructura de l'agent extractant comercial Primene 81R. Consta d'una mescla isomèrica C₁₂ i C₁₄ d'amines primàries ramificades.

4.3.1 Introducció

En aquest capítol, es tracta la separació del Cr(III) mitjançant l'extracció líquid-líquid usant una amina alifàtica primària comercial com a agent extractor, el Primene 81R.

La bibliografia (Li et al. 2011) estableix que hi ha interacció electroestàtica entre amines primàries i sulfats. En un medi sulfúric, existeixen diferents espècies de l'amina amb sulfat depenent del pH del sistema. La forma de l'amina disponible per a l'extracció de metall, és a dir, la forma activa de l'amina, es troba en medis sulfats moderadament àcids. L'amina es troba protonada (RNH₃⁺), en forma de sal, (RNH₃)₂SO₄, i és soluble a la fase orgànica degut a la presència de les cadenes orgàniques hidrofòbiques. La reacció típica de formació de la sal és:



En medis fortament àcids, l'hidrogen sulfat comença a ser present a la fase aquosa, l'amina protonada s'associa amb aquests anions, donant lloc a una forma no complexant que és la sal àcida:



Aquests fenòmens tenen com a conseqüència la delimitació d'un interval de pH en què les amines primàries són capaces de formar complexos amb metalls. Aquest interval abastarà des d'un pH inferior, en què es comença a protonar l'anió sulfat (pH≈1,5) fins a un pH superior, en què desprotona l'amina (pH≈9).

Primene 81R

A l'àmbit de l'extracció líquid-líquid, les amines primàries són usades per a la recuperació i separació de metalls. La interacció que té una amina primària, amb un metall dependrà de la naturalesa del metall i del medi en el que es trobi.

En aquest estudi s'ha seleccionat una amina primària comercial com a agent extractor, subministrada per l'empresa DOW. El nom comercial d'aquest agent extractor és Primene

81R. Aquest producte consta d'una mescla isomèrica de C₁₂ i C₁₄-tert-alquil amina, veure Figura 4.39 i Figura 4.40. Aquesta amina alifàtica, a part d'agent extractor, s'utilitza a la indústria per manufacturar tints, pigments, com a additiu per a lubricants i per refinar productes químics.

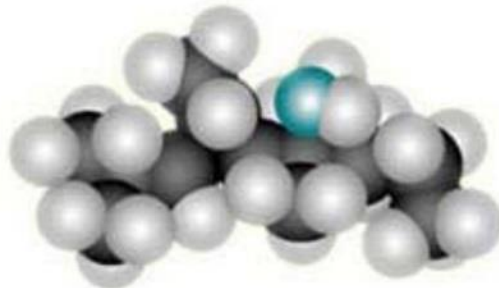


Figura 4.40. Estructura del l'agent extractor, Primene 81R (DOW Chemical Company, 2015).

Al tractar-se d'un agent extractor del tipus intercanviador d'anions, pot realitzar l'extracció d'un metall en estat aniònic, realitzant un intercanvi promogut per interaccions electroestàtiques. Aquest fenomen es dona quan hi ha metalls que poden estar complexats, com l'or quan es troba en una solució amb cianur (Au(CN)₂⁻), també es dona quan es troben en forma d'oxoanions, com ara el V(V) en forma de VO₄³⁻ o el Cr(VI) en forma de CrO₄²⁻.

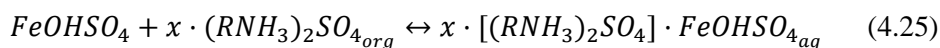
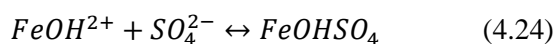
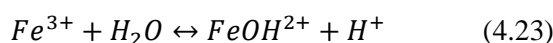
En el cas de no existir metalls en forma aniònica, aquest solvent és capaç d'extreure un metall en forma neutra, formant un adducte amb la sal de sulfat de l'amina. Un exemple d'aquest cas és l'extracció de Fe(III), que pot donar complexos aquosos neutres amb grups hidroxil quan es troba en medi sulfat (Schrötterová and Nekovar 1999; Alguacil et al. 1987).

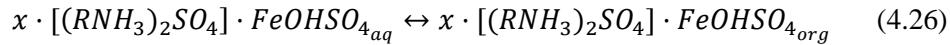
Per això es pot dir que el mecanisme d'extracció d'aquesta amina primària depèn de la naturalesa del metall i del medi en que es trobi.

Context

S'ha escollit aquest solvent degut a l'existència d'estudis a la bibliografia, que usant el Primene 81R o amines primàries molt similars com ara el Primene JMT, revelen la viabilitat de l'extracció de Cr(III) i altres metalls amb el mateix estat d'oxidació.

L'extracció de metalls amb càrrega elèctrica +3, amb l'agent extractor Primene 81R ha estat estudiada per diversos autors (Morais and Ciminelli 2007; de Juan and Meseguer 1998; Bryan and July 1963). D'entre ells, el Fe(III) és el metall més estudiat amb aquestes característiques i, tot i que s'admet que es pot formar més d'un complex d'extracció, alguns dels autors (Schrötterová and Nekovar 1999) coincideixen amb la proposta següent:





$$K_{ap} = \frac{[(RNH_3)_2SO_4]_{org}^x [H^+]_{aq}}{[Fe^{3+}]_{aq} [SO_4^{2-}]_{aq} [(RNH_3)_2SO_4]_{org}^x} \quad (4.27)$$

on x és un coeficient estequiomètric.

Tal com es pot veure en les reaccions anteriors, el Primene 81R, en forma de sulfat, $(RNH_3)_2SO_4$, actua com a agent extractant neutre, separant l'hidroxo-complex de Fe(III) de la solució aquosa mitjançant la formació d'un adducte.

Els esforços aplicats a l'extracció del Cr(III) amb aquest solvent han estat més discrets. El Cr(III), essent un àcid de Lewis com el Fe(III), també pot formar hidroxo-cations a pHs moderadament àcids. Degut a aquest paral·lisme, es vol comprovar si el mecanisme d'extracció de Cr(III) és anàleg al proposat a la bibliografia per al de Fe(III).

La Figura 4.41 mostra una simulació, feta amb el programa *Hydra-Medusa*, de l'especiació del sulfat de Cr(III) a un rang de pH comprès entre 1 i 6. En aquest interval de pH, el Cr(III) en solució forma diversos complexos aquosos. A partir de pH 3,4 el crom comença a precipitar i així, les seves espècies aquoses disminueixen.

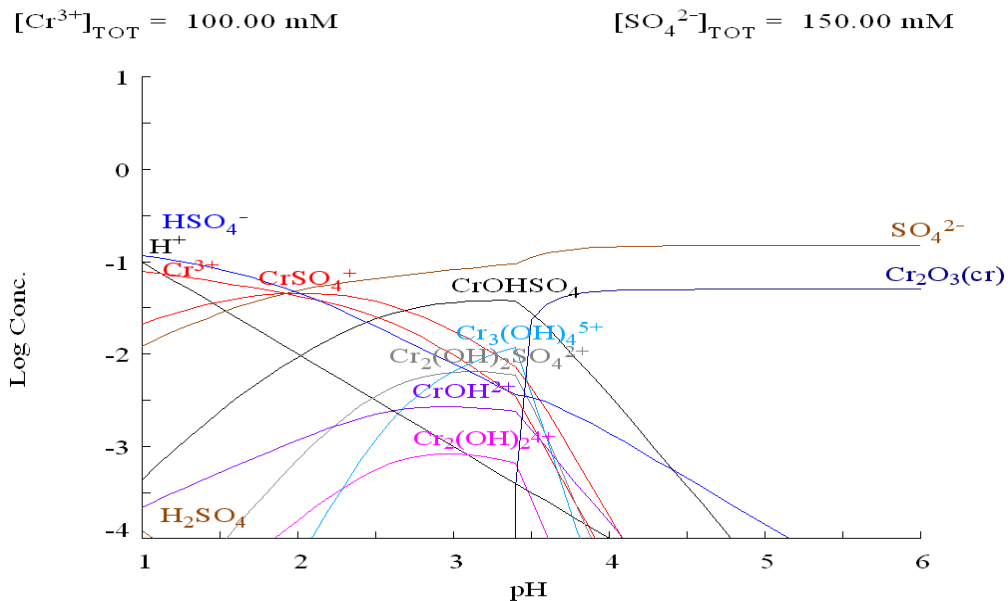


Figura 4.41. Evolució de l'especiació del sulfat de crom(III) en un rang de pH comprès entre 1 i 6, simulada amb el software Hydra-Medusa.

Molts dels complexos que es mostren a la Figura 4.41 estan formats per grups hidroxils com ara $CrOHSO_4$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$, $Cr_2(OH)_2SO_4^{2+}$, $CrOH^{2+}$, $Cr_2(OH)_2^{2+}$ i $Cr_2(OH)_4^{4+}$. L'augment de l'espècie $Cr(OH)SO_4$ neutra, aquosa amb el pH, fa pensar en la possibilitat que sigui viable un mecanisme d'extracció similar al del Fe(III).

És rellevant la presència de diversos complexos aquosos en què hi participa més d'un àtom de Cr(III), com ara: $Cr_3(OH)_4^{5+}$, $Cr_2(OH)_2SO_4^{2+}$ i $Cr_2(OH)_4^{4+}$. Gràcies a la formació de

complexos amb el grup hidròxil, el Cr(III) pot polimeritzar formant anells de quatre amb l'oxigen. Aquest fenomen s'anomena olació (Stunzi and Marty 1983).

L'olació consisteix en la formació de complexos polinuclears amb estructura d'anell o de cadena connectats amb enllaços OH, Figura 4.42. Els compostos resultants del fenomen d'olació de Cr(III), o compostos olats, han estat estudiats en el camp de l'adobat de pells, degut a què aquest complex participa en la reticulació de les proteïnes usades als banys, essencialment les subunitats de col·lagen (Imer and Varnali 2000).

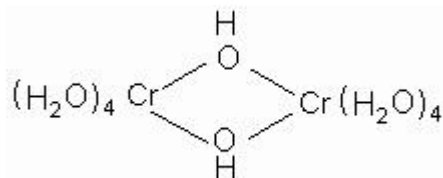


Figura 4.42. Exemple d'estructura resultant de la polimerització dels complexos aquosos de Cr(III).

Aquests complexos són estables degut a la formació de l'anell de quatre àtoms, sent més afavorits que el complex amb un enllaç senzill. Els ions sulfats afavoreixen aquest complex aportant més estabilitat a l'estructura (Grace and Spiccia 1993). Segons la bibliografia, aquest complex es comença a formar a partir de pH 2,80 (Stunzi and Marty 1983).

Les reaccions d'olació comencen amb la hidròlisi de les sals de metalls tals com Cr(III), Fe(III), Ni(II) i Al(III). El grau d'hidròlisi s'incrementa en funció de la temperatura, del pH i de la naturalesa de l'anió existent a la solució.

Si s'introdueix una base a una solució de Cr(III) en medi sulfat, però no suficient per neutralitzar completament el medi, es podrà donar el procés de polimerització preferentment al de precipitació de l'hidròxid.

Tal com s'ha proposat a la bibliografia, metalls que formen anells olats poden tenir una possible interacció amb el Primene 81R. Per exemple, en el cas del Fe(III), es proposa la formació d'un complex d'extracció amb la seva forma dimèrica (veure Figura 4.43).

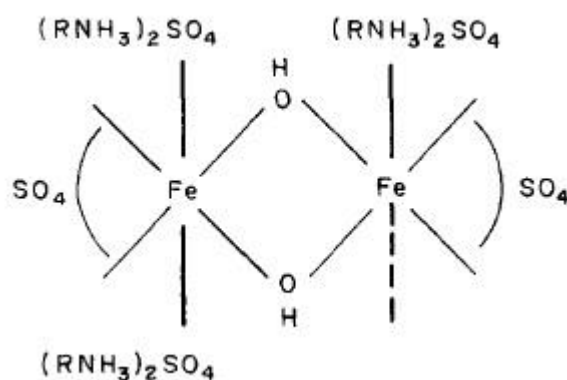


Figura 4.43. Estructura d'un possible complex olat de Fe(III) amb Primene 81R en medi sulfat (Alguacil and Amer 1986).

4.3.2 Resultats i discussió

4.3.2.1 Consideracions prèvies

- Interacció de les amines primàries amb àcid sulfúric

Tal com s'ha explicat anteriorment, les amines primàries, en presència d'àcid sulfúric, poden activar-se mitjançant protons i es poden trobar en forma de sal a la fase orgànica. Aquesta sal pot estar en forma de sulfat o d'hidrogen sulfat, depenent del pH amb el que es troba la solució en equilibri.

El Primene 81R és actiu per realitzar una extracció de metall quan es troba en forma de sulfat $((\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4)$. El valor del pH per a què aquesta forma sigui possible no ha de ser fortament àcida, ja que es forma la sal d'hidrogensulfat $((\text{RNH}_3)\text{HSO}_4)$, ni tampoc molt bàsica, ja que l'amina del Primene 81R es desprotona expulsant el sulfat de la fase orgànica (RNH_2) .

Per conèixer l'interval de pH d'activitat del Primene 81R, es proposa una sèrie d'assajos d'interacció del Primene 81R amb l'àcid sulfúric. Es calcula la relació molar entre el sulfat i Primene 81R per a la fase orgànica, $(\text{S}/\text{P})_{\text{org}}$. Es posa en contacte 100 mL de fase orgànica amb un 10% en volum de Primene 81R i 100 mL d'una solució amb una concentració de sulfat 2,25 M, el pH_{eq} final resultant és 0,09. Seguidament, s'addicionen diferents volums d'una solució d'hidròxid sòdic del 30% en pes per modificar el pH. El sistema s'equilibra i s'analitza, per ICP, la quantitat de sulfat existent a la fase aquosa després de cada addició. La concentració de sulfat a la fase orgànica es calcula per diferència amb la quantitat total adicionada. A la Figura 4.44 es mostren els resultats obtinguts.

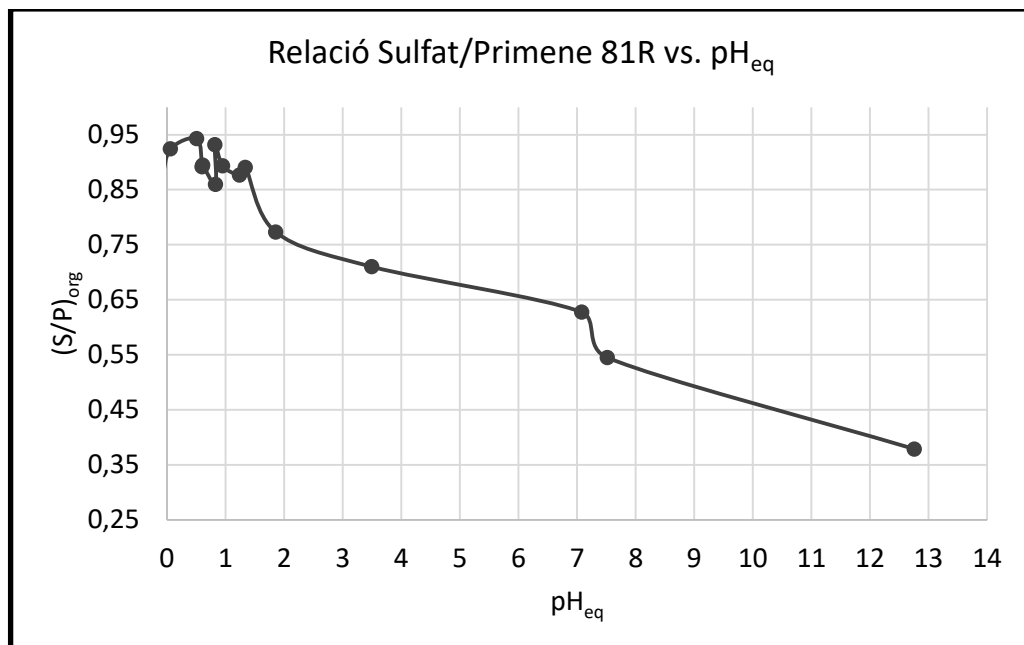


Figura 4.44. Relació molar Sulfat/Primene 81R a la fase orgànica en funció del pH d'equilibri. Condicions de treball: temperatura = 21°C, temps de contacte = 4 hores.

Els resultats obtinguts mostren que a pHs inferiors a 1,25 la relació $(S/P)_{org}$ és superior a 0,85 i, per tant, gran part del Primene 81R es troba en la forma no activa per a l'extracció degut a la presència d'hidrogen sulfat. A l'augmentar el pH, aquesta relació disminueix progressivament. A $pH = 7$, la relació $(S/P)_{org}$ es troba a 0,63, molt similar a 0,5. Pràcticament tot el Primene 81R es troba en forma de sulfat $((RNH_3)_2SO_4)$, la forma activa per a l'extracció. En aquest punt, el Primene 81R es troba completament disponible per a l'extracció de Cr(III). Quan el medi es fa alcalí la relació $(S/P)_{org}$ baixa, ja que l'amina es desprotona i impossibilita realitzar l'extracció. Per tant, l'interval de pH hàbil per a l'extracció amb Primene 81R en medi sulfat es troba entre pH 2 i 7.

- Ús de l'isodecanol com a modificador de l'equilibri líquid-líquid i de la tensió interfacial

La presència d'un agent estabilitzant del procés d'extracció a la fase orgànica és habitual quan el l'agent extractor no compleix amb tots els requisits per realitzar una bona separació de fases. En el cas del Primene 81R, s'acostuma a afegir isodecanol a la fase orgànica per modificar la tensió interfacial i per disminuir el temps d'equilibri de fases i evitar l'aparició d'emulsions (de Juan and Meseguer 1998; Lozano and de Juan 2001). A la Figura 4.45 es mostren les dues fases després d'un procés d'extracció sense agents estabilitzants del procés d'extracció, com l'isodecanol. Els efectes negatius són: la formació d'una tercera capa entre fases, l'augment del temps d'equilibri de fases i l'aparició d'una emulsió estable a la fase aquosa. Degut a aquests fenòmens que perjudiquen el sistema d'extracció, es treballa amb un 10% en volum d'isodecanol.

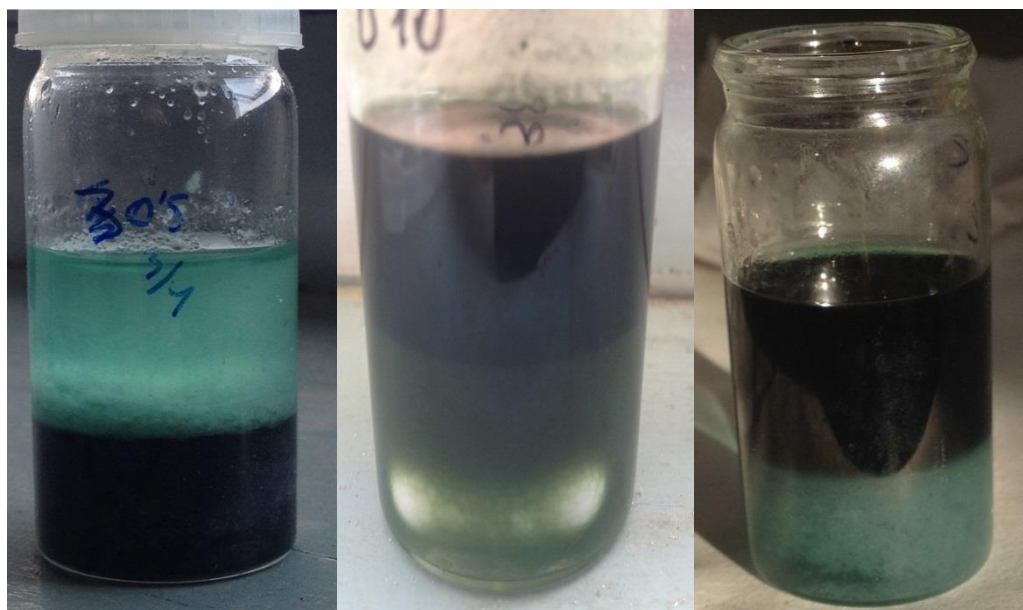


Figura 4.45. Fotografies d'efectes negatius en el procés d'extracció de Cr(III) amb Primene 81R. Esquerra: formació d'una tercera fase entre la fase orgànica i la fase aquosa. Centre: separació entre fases lenta i poc definida. Dreta: formació d'una emulsió estable entre la fase orgànica i la fase aquosa. Aquests efectes negatius es poden evitar amb la presència d'un agent estabilitzant del procés d'extracció com l'isodecanol.

- Temps de contacte

Per a poder entendre els mecanismes que actuen en el procés d'extracció de Cr(III), es fa un seguiment de dos paràmetres del sistema mentre evoluciona cap a l'equilibri. Aquest seguiment dura tres dies. Els paràmetres que es controlen són el pH i la concentració de Cr(III) que ha passat a la fase orgànica.

Aquest assaig es realitza en un vas de precipitats de 250 mL, amb 100 mL de solució aquosa i 100 mL de fase orgànica a temperatura 21°C i amb agitació. El pH es mesura de forma contínua i cada cert temps, durant els tres dies, l'agitació es para i, al separar-se les fases, amb una micropipeta s'extreu 200 µL de fase aquosa per al seu anàlisi.

La Figura 4.46 mostra l'evolució de la concentració de Cr(III) en la fase orgànica i del pH en funció del temps de contacte del sistema. Es pot veure com el pH disminueix ràpidament fins a arribar a un valor de 2,84. A partir de 33 h (1980 min) l'evolució del pH és molt lenta. No obstant això, encara existeixen lleugeres variacions fins a les 71 h (4260 min). A diferència del pH, l'augment de la concentració de Cr(III) a la fase orgànica creix d'una forma important al llarg de tot l'assaig. Aquests resultats indiquen que durant el transcurs de tot aquest temps el sistema no ha assolit l'equilibri.

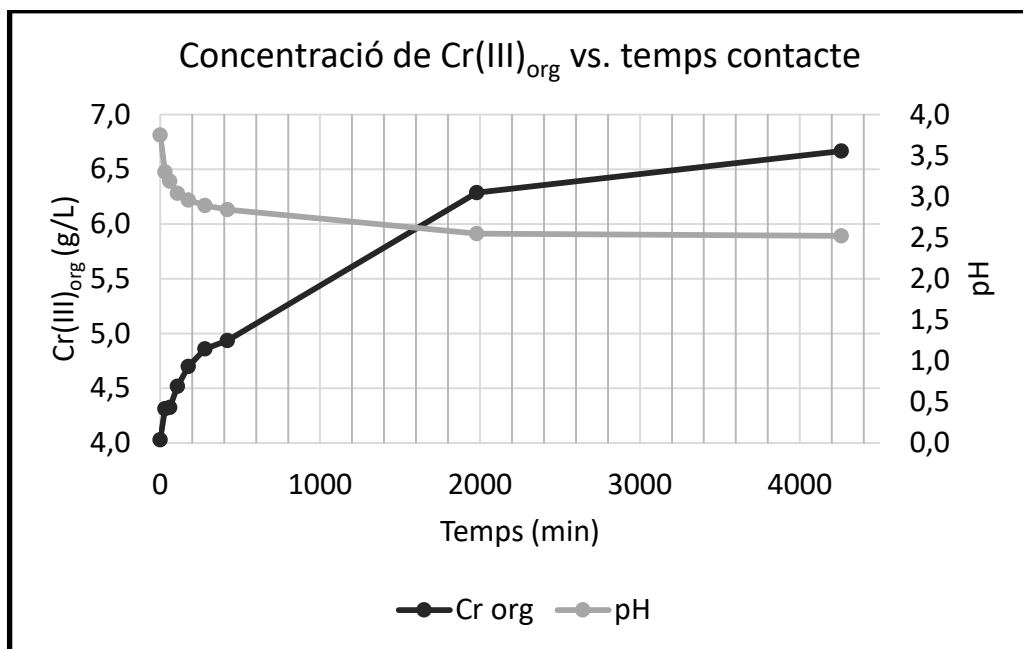


Figura 4.46. Evolució de l'extracció de Cr(III) (negra) i el pH (gris) amb el temps. Fase orgànica inicial: 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 16,51g/L Cr(III). Condicions de treball: temperatura 21°C, relació entre fases O/A = 1,5.

- Temperatura de treball

Tal com s'ha posat en evidència a l'assaig anterior, la cinètica de l'extracció del Cr(III) és lenta i en tres dies no ha arribat a l'equilibri químic. Per tal d'accelerar el procés i poder obtenir resultats més ràpidament, es fa l'assaig a una temperatura de 49°C.

Això es realitza submergint un vas de 250 mL a un bany termostatitzat. El vas és tapat per evitar variacions de volum per evaporació. Els volums de cada fase són els mateixos que a

l'assaig anterior: 100 mL de fase aquosa i 100 mL de fase orgànica. La Figura 4.47 representa l'evolució del pH i la concentració de Cr(III) a la fase orgànica amb el temps de contacte. En aquest cas, l'equilibri químic s'assoleix a les 6,4 h (385 min), el sistema evoluciona fins a un pH de 2,86 i una concentració de 8,10 g/L Cr(III) a la fase orgànica.

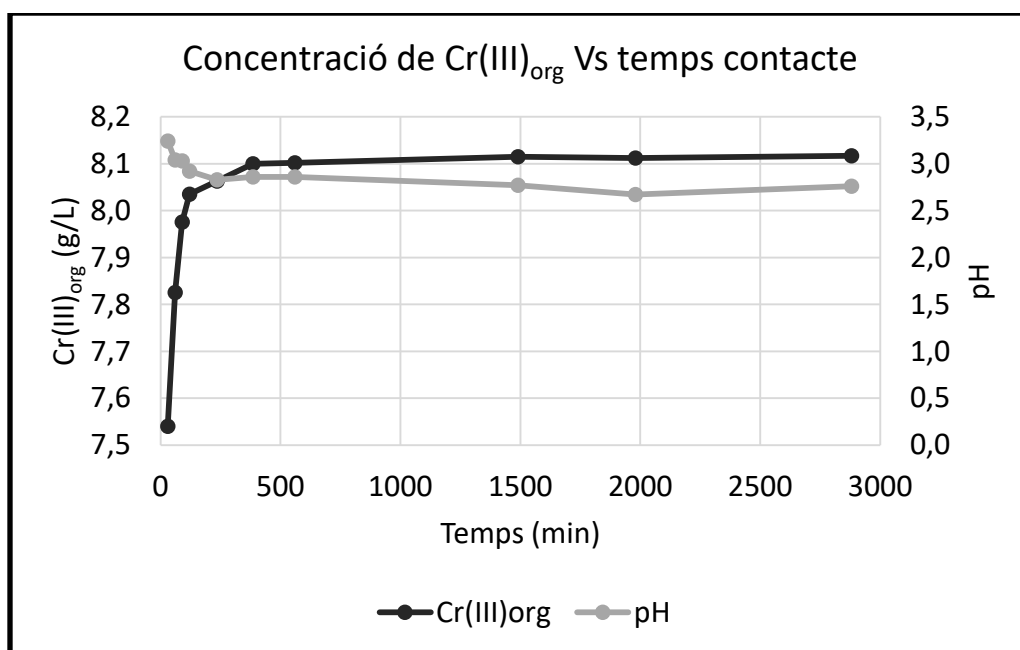


Figura 4.47. Comparació de l'evolució de l'extracció de Cr(III) (negra) i el pH (gris) en funció del temps de contacte, a una temperatura de treball de 49°C. Fase orgànica inicial: 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 16,51g/L Cr(III). Relació entre fases O/A = 1,5.

La Figura 4.48 compara la concentració de Cr(III) a temperatura 21°C i a 49°C. Mentre que a temperatura 21°C no s'ha aconseguit arribar a l'equilibri químic en 71 h (4260 min), l'assaig a 49°C ha assolit l'estabilitat en 6,4 h (385 min). La temperatura augmenta la velocitat d'extracció i permet realitzar assajos en condicions d'equilibri químic més ràpidament. També és rellevant l'augment de concentració de Cr(III) a la fase orgànica a l'incrementar la temperatura del sistema. Això podria indicar que la temperatura influeix al coeficient de distribució del Cr(III) entre les dues fases (D_{Cr}). Tanmateix, és possible que a temperatura 21°C, el sistema sigui capaç de seguir extraient Cr(III) fins al mateix valor que l'assaig a 49°C, si es deixa en contacte suficient temps per assolir l'equilibri químic.

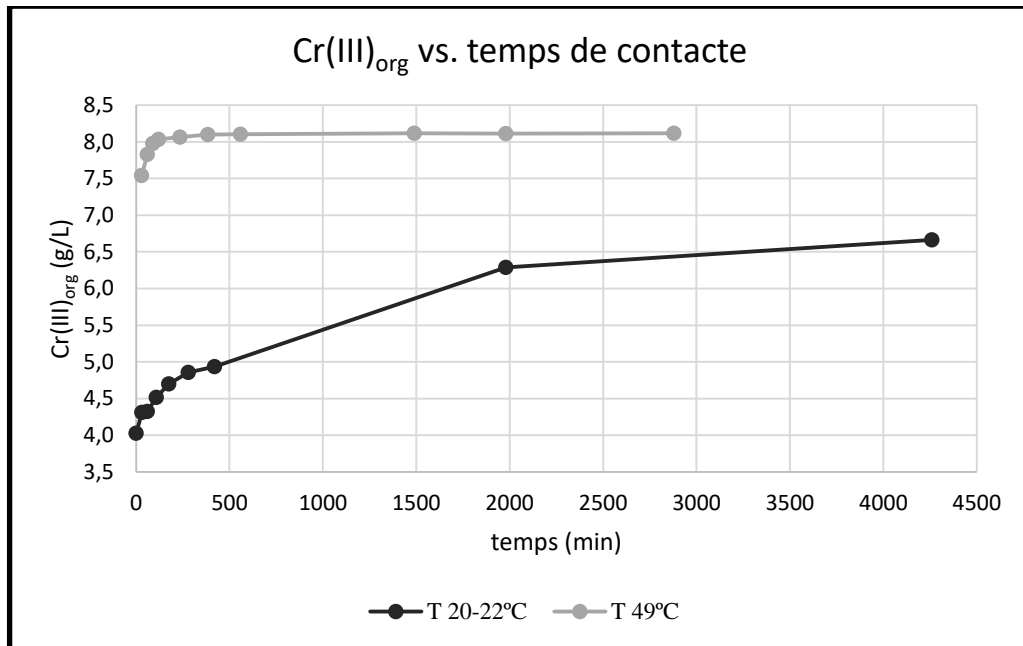


Figura 4.48. Comparació d'extracció de Cr(III) en funció del temps de contacte a diferents temperatures de treball. Fase orgànica inicial: 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 16,51g/L Cr(III). Relació entre fases O/A = 1,5.

- Relació entre fases

Tal com caldria esperar, la relació entre fases no és una variable que afecti al coeficient de repartiment (D_{Cr}) o quocient entre la concentració d'una espècie a la fase orgànica i la seva concentració a la fase aquosa. És a dir, a diferents relacions O/A i mantenint les condicions d'equilibri, la relació de concentracions de Cr(III) entre fases hauria de ser igual. Això no obstant, en un sistema com aquest on hi ha un agent extractor que reacciona químicament i es pot esgotar, el coeficient de repartiment, en determinades circumstàncies, pot ser inferior a l'esperat.

Per tal d'il·lustrar aquest fenomen s'ha realitzat una sèrie d'assajos d'extracció dins de l'interval de relacions O/A comprès entre 4 i 1/3. Aquests assaigs s'han realitzat amb una concentració de Primene 81R del 10% (0,44 M), pH d'equilibri 3,00 i la concentració de sulfats de 30 ± 2 g/L.

En la Figura 4.49 es mostra el coeficient de repartiment del Cr(III) en funció de la relació O/A. El coeficient de repartiment, D_{Cr} , es manté regularment constant als assajos amb relacions O/A de 4, 2 i 4/3. En canvi, als assajos amb relacions O/A inferiors a 4/3, el valor de D_{Cr} disminueix considerablement. Això és degut a que el Primene 81R de la fase orgànica està saturat de Cr(III) i no admet més metall i, per tant, el sistema no pot evolucionar fins a un equilibri que li correspondria si hi hagués prou agent extractor disponible.

Els assajos en què el solvent extractor es troba saturat de crom, la relació molar existent entre les concentracions de Cr(III) i Primene 81R (Cr/P) es manté constant a un valor igual a 1/2. Aquest fet indica que la relació estequiomètrica entre el Primene 81R i el Cr(III) pot ser 2:1.

Per tal de treballar amb un sistema en el que el Primene 81R no sigui limitant, i el sistema pugui arribar al valor D_{Cr} d'equilibri, es treballa amb una relació O/A = 4/3.

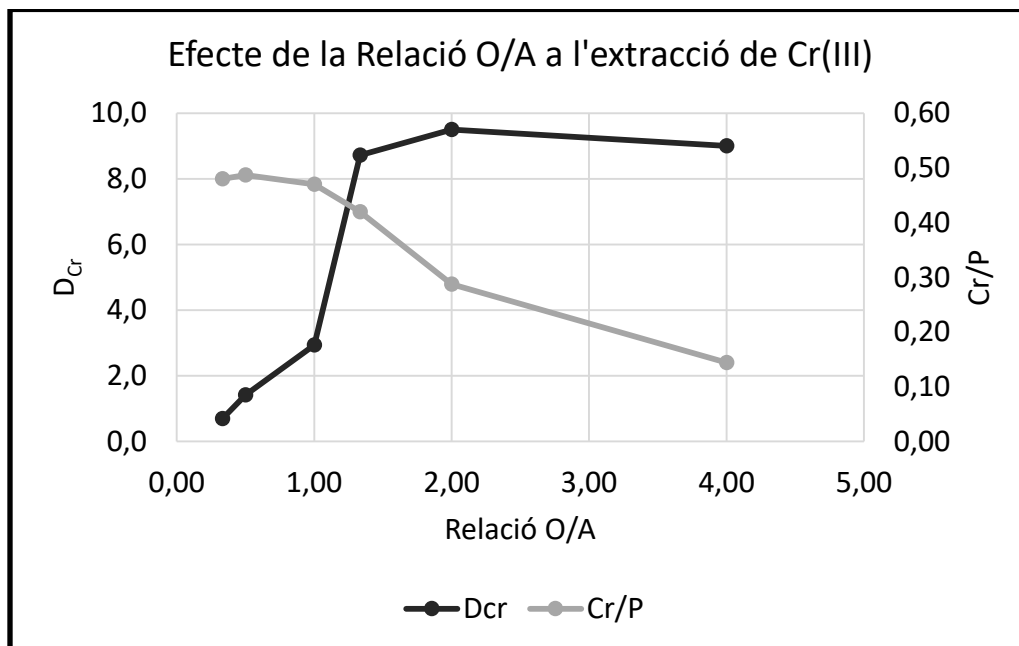


Figura 4.49. Efecte de relació O/A en l'extracció de Cr(III). Negra: evolució del coeficient de repartiment del Cr(III) (D_{Cr}). Gris: relació Cr(III)-Primene 81R (Cr/P) a la fase orgànica. Composició de la fase orgànica inicial: 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Composició de la fase aquosa inicial: 12,79g/L Cr(III), 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} . Condicions de treball: $pH_{eq} = 3,00$; $T = 49^\circ C$.

4.3.2.2 Estudi del complex d'extracció

Per estudiar el complex de Cr(III) format a la fase orgànica, es realitza una sèrie d'assajos per veure la influència de tres de les variables que regulen el model d'extracció proposat per al Fe(III) i el Primene 81R, tenint en compte la relació d'equilibri (en l'equació 4.27), la concentració de l'agent extractor, la concentració de sulfats i el pH. S'analitza l'efecte de la variació d'un paràmetre mentre els altres es mantenen fixos. D'aquesta forma s'obtenen les relacions estequiomètriques entre el Primene 81R, Cr(III) i SO_4^{2-} , el que permet proposar una possible estructura pel complex d'extracció.

- Influència del pH a l'extracció de Cr(III)

S'estudia la dependència del coeficient de distribució del Cr(III), (D_{Cr}), amb el pH. Es realitzen una sèrie d'assajos dins d'un interval de pH comprès entre 0,61 i 5,85. Es posa en contacte una fase aquosa, que conté 13,40 g/L Cr(III) i 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} , amb una fase orgànica, que conté 10% de Primene 81R i 10% en volum d'isodecanol, amb una relació O/A = 1,33.

La Figura 4.50 mostra l'evolució d'extracció de Cr(III) en funció del pH_{eq} . En aquestes condicions, el pH_{50} del Cr(III) es troba a 1,45 i s'aconsegueix una extracció de Cr(III)

completa a partir de pH 4,65. La Figura 4.51 mostra l'aspecte de les fases obtingudes, la gradació de colors entre les fases de diferents assajos permet conèixer qualitativament el rendiment de l'extracció de Cr(III).

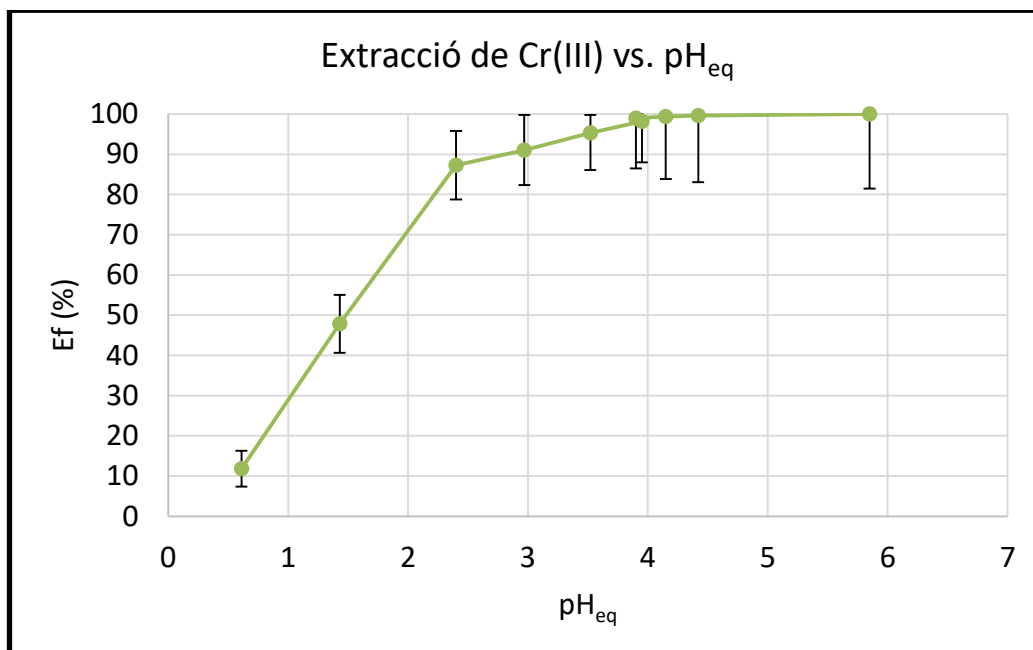


Figura 4.50. Eficiència de l'extracció de Cr(III) en funció del pH. Fase orgànica inicial: 10% Primene 81R, 10% isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 13,40 g/L Cr(III) i 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} . Condicions de treball: relació entre fases O/A = 1,33; T = 49°C; t = 7h.

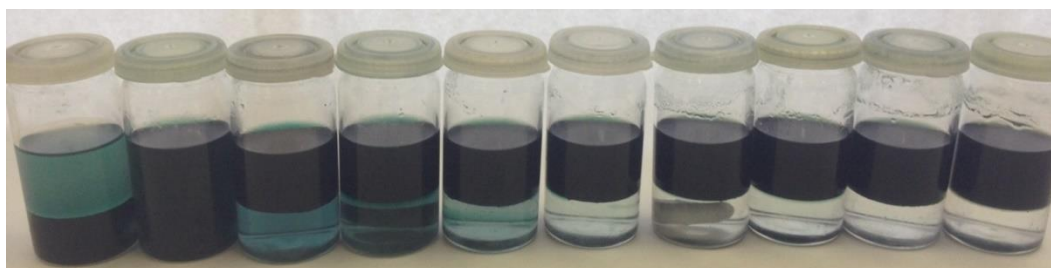
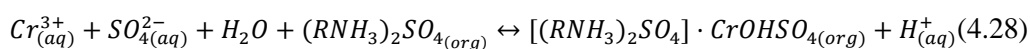


Figura 4.51. Comparació d'assajos d'extracció de Cr(III) amb Primene 81R a diferent pH d'equilibri. Els vials estan disposats de pH_{eq} més àcid (dreta) a pH_{eq} més bàsic (esquerra).

En la Figura 4.52, es mostra la correlació entre el logaritme del coeficient de distribució de Cr(III) ($\log D_{\text{Cr}}$) amb el pH_{eq}. S'observa que hi ha una clara correlació lineal entre el $\log D_{\text{Cr}}$ i pH_{eq}, amb un pendent amb un valor aproximat d'1. Amb això s'obté que la relació $D_{\text{Cr}} \cdot [\text{H}^+]^1 = \text{Constant}$. Aquesta relació coincideix amb la constant d'equilibri de la següent possible reacció, on indica que el complex es forma amb el ió CrOH^{2+} :



$$\frac{[(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4] \cdot \text{CrOHSO}_4_{(\text{org})}}{C_{(\text{aq})}^{3+}} \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{ap}} \quad (4.29)$$

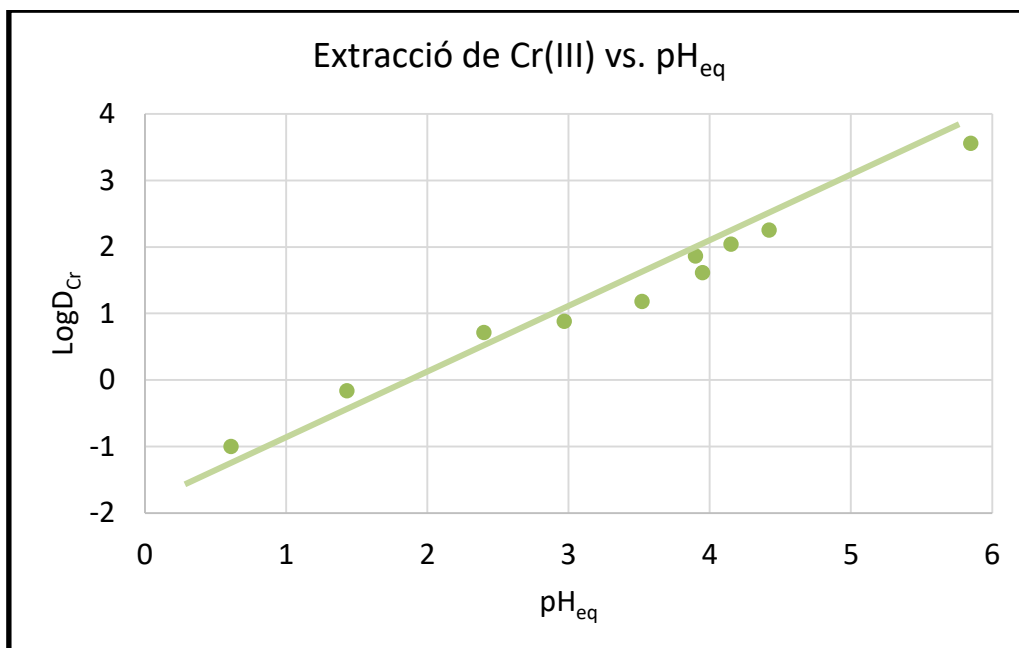


Figura 4.52. Evolució del $\log D_{Cr}$ en funció del pH; Fase orgànica inicial: 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 13,40 g/L Cr(III) i 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} . Relació entre fases O/A = 1,33; T = 49°C; temps de contacte = 7h. El pendent de la recta que passa pels punts és aproximadament 1.

- Influència de la concentració de Primene 81R a l'extracció de Cr(III)

La dependència del coeficient de distribució del Cr(III), D_{Cr} , amb la concentració de Primene 81R s'estudia mitjançant una sèrie d'assajos, usant fases orgàniques amb diferents concentracions d'agent extractor, en un interval comprès entre 1% i 12% en volum. Aquestes fases orgàniques es posen en contacte amb una fase aquosa que inicialment conté 13,40 g/L Cr(III) i 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} . La relació entre fases de, O/A, es manté sempre igual a 1,33.

El pH d'equilibri de cada assaig es regula fins a un valor constant de $3,00 \pm 0,10$. Se selecciona aquest pH_{eq} degut a que l'eficiència d'extracció a aquest punt és superior al 90%.

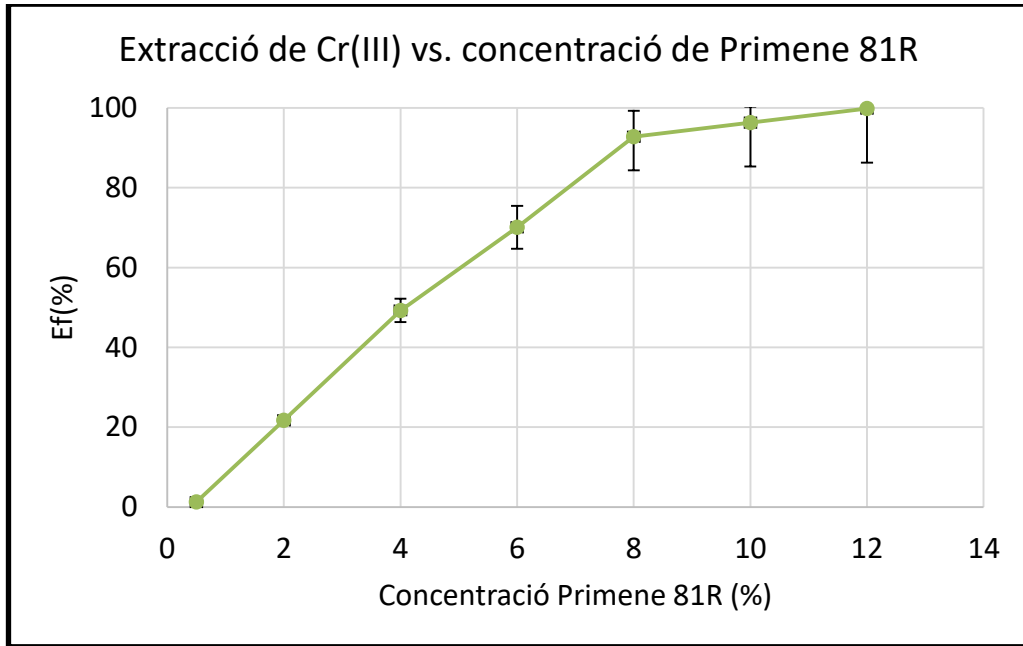


Figura 4.53. Eficiència de l'extracció de Cr(III) en funció del percentatge en volum de Primene 81R. Fase aquosa inicial: 13,40 g/L Cr(III) i 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} . Condicions de treball: $\text{pH}_{\text{eq}} 3,00 \pm 0,10$, relació entre fases O/A = 1,33; $T = 49^\circ\text{C}$; temps de contacte = 7h.

A partir dels resultats obtinguts, es construeix la Figura 4.53, on es pot veure que, a partir d'una concentració del 10% de Primene 81R (0,44 M), el rendiment de l'extracció de Cr(III) és superior al 96%. La Figura 4.54 mostra l'aspecte final de les fases obtingudes en els diferents punts de la Figura 4.54.

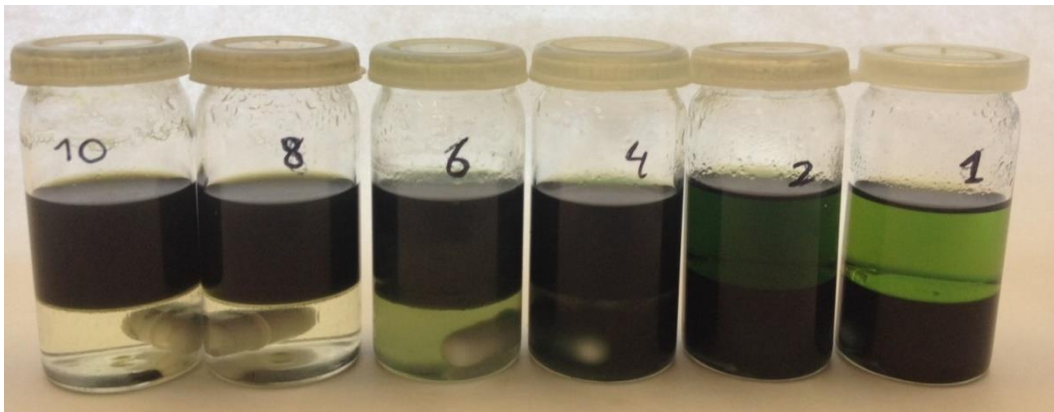


Figura 4.54. Aspecte de les extraccions corresponents a la Figura 4.53. les concentracions de Primene 81R van des de 1 fins el 10% en volum. Els números escrits en els vials corresponen a les concentracions de Primene 81R.

La Figura 4.55 mostra l'evolució de $\log D_{Cr}$, amb la concentració de Primene 81R, $\log[P]$, seguint una tendència lineal amb un pendent aproximat de 2. Això porta a que la relació $D_{Cr} \cdot (1/P^2) = \text{Constant}$. Aquesta relació coincideix amb la constant d'equilibri de la reacció de complexació (4.28):

$$\frac{[(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4] \cdot \text{CrOHSO}_4(\text{org})}{\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}} \cdot \frac{1}{[(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4]} = K_{ap} \quad (4.30)$$

Aquest valor suggereix que hi ha una relació estequiomètrica, del complex majoritari format, amb l'amina alifàtica, de 2 a 1, tal com s'ha evidenciat en assajos anteriors (veure Figura 4.49). Per tant, es considera que una molècula d'agent extractor activat, formada per dues molècules de Primene 81R ((RNH₃)₂SO₄), s'enllaça amb una molècula de Cr(III) i el complex resultant és extret cap a la fase orgànica del sistema.

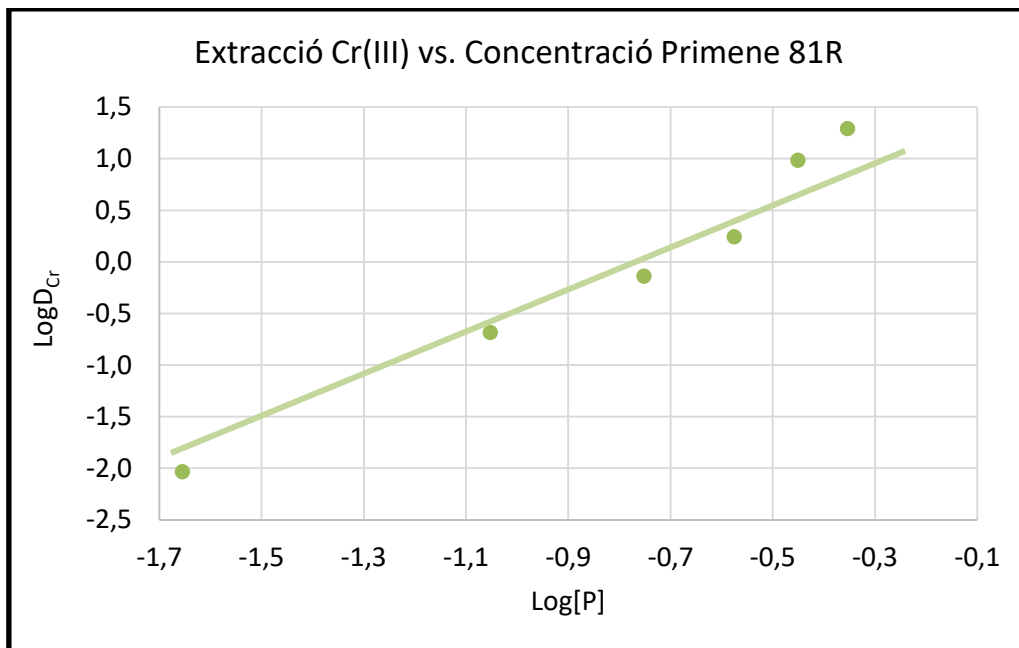


Figura 4.55. Evolució del logaritme de D_{Cr} amb el logaritme de la concentració de Primene 81R, $\log[P]$. Fase aquosa inicial: 13,40 g/L Cr(III) i 30 ± 2 g/L SO_4^{2-} . Condicions de treball: pH_{eq} 3,00 \pm 0,10, relació entre fases O/A = 1,33; T = 49°C; temps de contacte = 7h. El pendent de la recta que passa pels punts és aproximadament 2.

- Influència de la concentració de sulfats a l'extracció de Cr(III)

Segons el model d'extracció proposat, el sulfat participa en la formació del complex de Cr(III)-Primene 81R. Per aquest motiu, la concentració de sulfat disponible a la fase aquosa afecta l'equilibri d'extracció i, per tant, al coeficient de distribució del Cr(III) (D_{Cr}).

Aquesta afirmació es demostra experimentalment realitzant una sèrie d'assajos amb una concentració de sulfats a l'equilibri en un interval comprès entre 7,4 i 29,3 g/L SO_4^{2-} . Aquests assajos es realitzaran a pH d'equilibri $3,00 \pm 0,10$, una concentració de 10% en volum de Primene 81R activat i relació entre fases de O/A = 1,33.

La Figura 4.56 mostra que a l'augmentar la concentració de ions sulfat al medi s'incrementa el rendiment d'extracció del Cr(III).

La Figura 4.57 mostra la relació de $\log D$ amb $\log[SO_4^{2-}]$ que, tot i tenir una correlació més baixa que en el cas de la concentració de $\log[P]$ i pH, és possible assignar una tendència lineal amb una pendent aproximadament d'1. Això porta a que la relació $D_{Cr} \cdot (1/[SO_4^{2-}])^1 = \text{Constant}$. Aquesta relació coincideix amb la constant d'equilibri de la reacció de complexació (4.28):

$$\frac{[(RNH_3)_2SO_4] \cdot CrOHSO_4(org)}{C_{Cr^{3+}}(aq)} \cdot \frac{1}{[SO_4^{2-}]} = K_{ap} \quad (4.31)$$

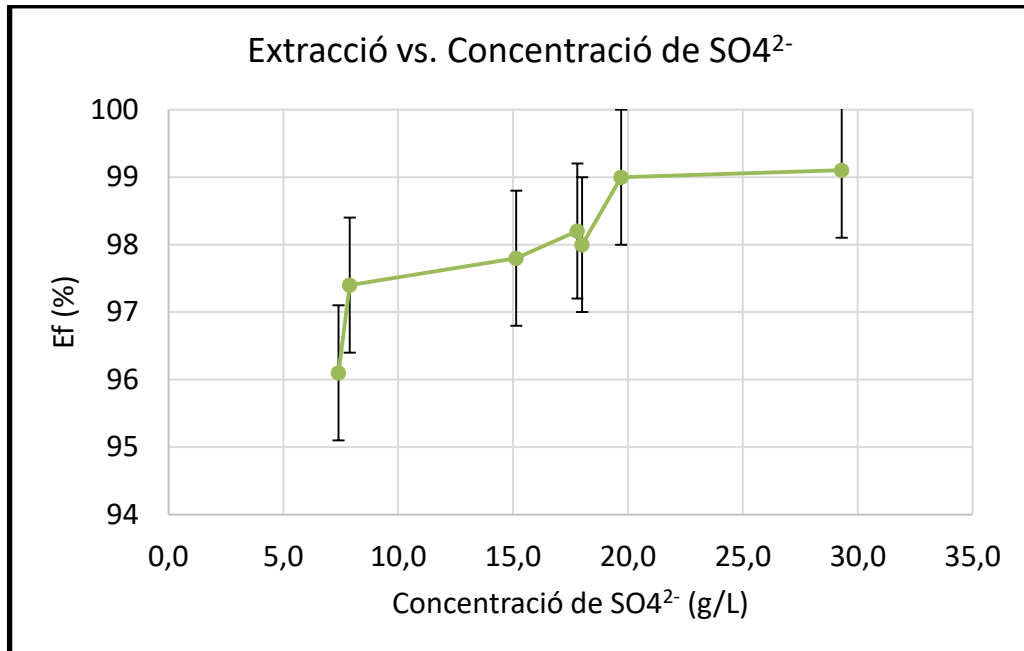


Figura 4.56. Eficiència de l'extracció de Cr(III) en funció de la concentració de sulfats a l'equilibri. Fase aquosa inicial: 13,40 g/L Cr(III). Condicions de treball: pH_{eq} $3,00 \pm 0,10$, relació entre fases O/A = 1,33; $T = 49^\circ C$; temps de contacte = 7 h.

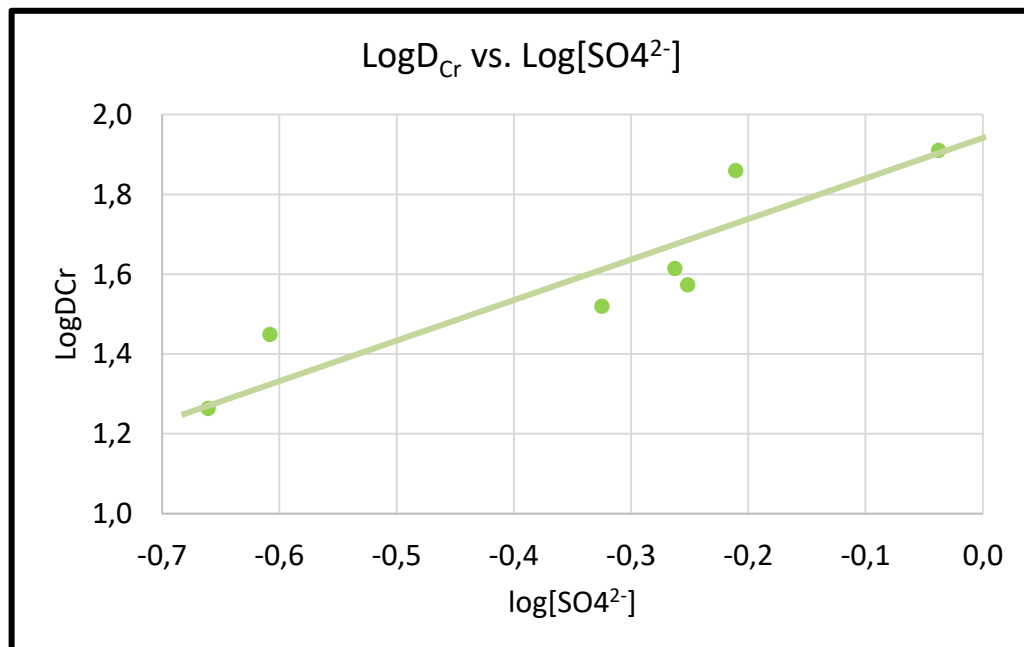
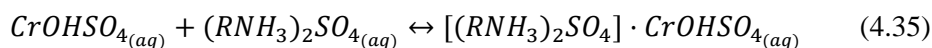
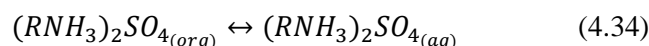
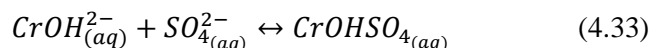
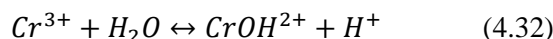


Figura 4.57. Evolució del $\log D_{Cr}$ amb $\log[SO_4^{2-}]$. Fase aquosa inicial: 13,40 g/L Cr(III). Condicions de treball: pH_{eq} $3,00 \pm 0,10$, relació entre fases O/A = 1,33; $T = 49^\circ C$; $t = 7$ h. El pendent de la recta és aproximadament 1.

- Proposta del mecanisme d'extracció de Cr(III)

Els experiments realitzats han suggerit que la relació estequiomètrica entre el Primene 81R activat ((RNH₃)₂SO₄), Cr(III) i SO₄²⁻ sigui 1:1:1 respectivament. Un complex, definit empíricament, que respecta les relacions trobades és el següent: (RNH₃)₂SO₄·CrOHSO₄. Aquest complex s'explica considerant el sistema de reaccions següent:



A partir d'aquest sistema de reaccions la constant d'equilibri aparent vindria donada per la següent equació:

$$K_{ap} = \frac{[(RNH_3)_2SO_4] \cdot CrOHSO_{4(org)} [H^+]_{aq}}{[Cr^{3+}]_{aq} [SO_4^{2-}]_{aq} [(RNH_3)_2SO_4]_{org}} \quad (4.37)$$

Substituint $[Cr^{3+}]_{aq}$ i $[(RNH_3)_2SO_4] \cdot CrOHSO_{4(org)}$, per la relació donada per D_{Cr} :

$$K_{ap} = \frac{D_{Cr} [H^+]_{aq}}{[SO_4^{2-}]_{aq} [(RNH_3)_2SO_4]_{org}} \quad (4.38)$$

Aplicant logaritmes, s'obté la següent expressió:

$$\log K_{ap} = \log D_{Cr} + \log [H^+]_{aq} - \log [SO_4^{2-}]_{aq} - \log [(RNH_3)_2SO_4]_{org} \quad (4.39)$$

Per tant el coeficient de distribució entre fases del Cr(III) és descrit per:

$$\log D_{Cr} = -\log [H^+]_{aq} + \log [SO_4^{2-}]_{aq} + \log [(RNH_3)_2SO_4]_{org} + \log K_{ap} \quad (4.40)$$

Sabent que $-\log [H^+] = pH$:

$$\log D_{Cr} = +pH + \log [SO_4^{2-}]_{aq} + \log [(RNH_3)_2SO_4]_{org} + \log K_{ap} \quad (4.41)$$

Segons aquesta expressió proposada, el coeficient de distribució entre fases de Cr(III), D_{Cr} , estaria influenciat pel pH, la concentració de Primene 81R a la fase orgànica, la concentració de sulfats i la constant aparent d'equilibri K_{aq} , la qual és funció de la temperatura segons la clàssica equació de Van't Hoff:

$$\log K_{ap} = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (4.42)$$

on ΔS° és la variació estàndard d'entropia (J/(K·mol));

ΔH° és la variació estàndard d'entalpia (J/mol);

$R = 8,314$ J/(K·mol);

i T la temperatura (K).

El complex proposat s'ha basat amb les relacions estequiomètriques obtingudes experimentalment. Aquest complex pot ser olat com proposa la Figura 4.42. No obstant, amb els assajos realitzats no és possible assegurar si el complex principal d'extracció està formant anells. També hi podrien coexistir, amb menor extensió, altres complexos minoritaris que competirien per a l'extracció del Cr(III).

4.3.3 Resum i conclusions

S'han estudiat les condicions de treball òptimes per a realitzar l'extracció de Cr(III) amb Primene 81R. El rang de pH hàbil per a l'extracció està limitat a pH elevat per la formació del hidròxid de Cr(III) i la possible desprotonació de l'amina i a pH baix per la formació de l'hidrogensulfat. S'ha comprovat que a la temperatura de 21°C el sistema no assoleix l'equilibri químic al cap de 3 dies de contacte. Per altra banda, treballant a una temperatura superior a 49°C s'accelera el procés i s'arriba a l'equilibri en 7 hores.

Els experiments han permès deduir, que en les condicions de l'extracció, el complex format segueix una relació 1:1:1 entre els compostos $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4$, Cr(III) i SO_4^{2-} , respectivament. Una fórmula pel complex que estaria d'acord amb el que s'ha vist seria: $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CrOHSO}_4$. El complex proposat conté un grup hidroxil associat al Cr(III) que fa possible l'existència d'un complex d'extracció olat, tal com s'ha proposat en el cas de l'extracció de Fe(III).

4.4 Separació de Cr(III) i Ni(II) amb Primene 81R

4.4.1 Introducció

Els ions de metalls en solució amb càrrega elèctrica 2+ no són extrets en medi sulfat per amines primàries, com el Primene 81R (Bryan and July 1963). Entre aquests metalls inactius en el procés d'extracció, es troba el Ni^{2+} . Aquest fet es demostra posant en contacte una fase orgànica, amb Primene 81R, i una solució de sulfat de níquel(II). En la Figura 4.58 es pot veure com al posar en contacte una solució de sulfat de níquel(II) amb una fase orgànica, amb Primene 81R, no hi ha transferència del color del níquel d'una fase a l'altre. Aprofitant aquest fet i també la viabilitat de l'extracció de Cr(III) amb Primene 81R, estudiada anteriorment, es proposa un procés d'extracció selectiu per a recuperar el Cr(III) de solucions formades per Cr(III) i Ni(II) en medi sulfat. Aquest procés és aplicable en el lixiviat de fang galvànic, un cop separat el Cu(II) i el Fe(III) per altres tècniques.



Figura 4.58. Imatge que s'obté al posar en contacte una solució aquosa de sulfat de níquel(II) amb una fase orgànica amb Primene 81R. El color original de la solució de sulfat de níquel(II) no canvia per la presència de la fase orgànica.

La viabilitat de la proposta s'analitza amb un experiment preliminar d'extracció on una solució inicial que conté una mescla de Cr(III) i Ni(II) en medi sulfat es posa en contacte amb una fase orgànica que conté el Primene 81R. El resultat es mostra en la Figura 4.59 i s'observa com la fase orgànica aconsegueix extreure per complet tant el Cr(III) com el Ni(II) de la fase aquosa. Aquest resultat indica que existeix alguna interacció entre el Ni(II) i el Cr(III) que possibilita l'extracció del Ni(II) amb Primene 81R, inicialment no prevista.

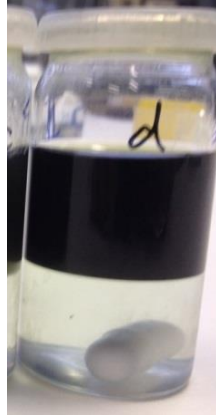


Figura 4.59. Imatge que s'obté al posar en contacte una solució aquosa amb Cr(III) i Ni(II) amb un excés de fase orgànica que conté un 10% en volum Primene 81R i 10% en volum d'isodecanol. El color original de la solució aquosa amb Cr(III) i Ni(II) desapareix completament degut a la presència de la fase orgànica. $\text{pH}_{\text{eq}} = 5,17$.

En aquest capítol s'estudia la viabilitat d'una separació de Cr(III) i Ni(II) definint les condicions experimentals a les que és possible realitzar aquesta separació de forma selectiva. També es proposa una explicació plausible sobre les interaccions entre Ni(II) i Cr(III) que permeten l'extracció simultània d'ambdós metalls. La Figura 4.60 mostra un esquema d'un procés de valorització del fang galvànic usant Primene 81R per a la separació de Cr(III) i de Ni(II).

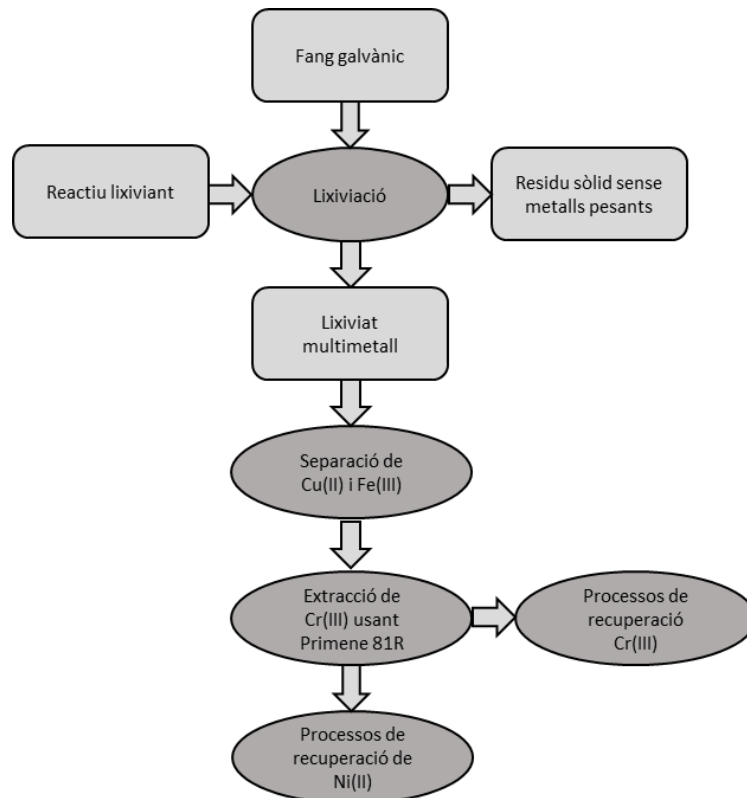


Figura 4.60. Esquema del procés de valorització de Cr(II) i Ni(III) que inclou operacions d'extracció líquid-líquid amb Primene 81R, un cop separat el Cu(II) i el Fe(III) del lixiviat.

4.4.2 Resultats i discussió

4.4.2.1 *Caracterització del procés de separació de Cr(III) en presència de Ni(II)*

L'objectiu principal d'aquesta recerca és realitzar una separació selectiva d'una solució formada per Cr(III) i Ni(II). Per això s'investiguen les condicions de treball que han de permetre que el Primene 81R sigui selectiu cap a un dels dos metalls presents a la fase aquosa.

Inicialment es parteix amb les condicions de treball obtingudes l'estudi de l'extracció de Cr(III) amb Primene 81R. Al llarg d'aquest estudi es treballa amb una fase aquosa que conté 13,88 g/L Cr(III) i 4,45 g/L Ni(II). Aquesta solució té unes característiques similars a les d'un lixiviat de fang galvànic al que s'ha separat el Cu(II) i Fe(III). La fase orgànica utilitzada està formada per 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Tal com s'ha vist anteriorment l'extracció de Cr(III) amb Primene 81R pot estar limitada per la concentració de ions sulfat disponibles a la fase aquosa. Per aquest motiu es treballa amb un excés conegut de Na₂SO₄ fins a assolir una concentració de sulfats de 67,20 g/L.

La relació entre fases, O/A, es manté igual a 1,33. Les fases es posen en contacte per agitació magnètica durant 7 h a una temperatura de 49°C.

- Efecte del pH i concentració d'extractant a la separació de Cr(III) i Ni(II)

L'efecte del pH en l'extracció del Cr(III) i Ni(II) en medi sulfat s'estudia en un interval de pH comprès entre 0,51 i 5,50. En la Figura 4.61 es presenta l'eficiència de l'extracció del Cr(III) i Ni(II) en funció del pH_{eq}. S'observa que el Cr(III) s'extreu a pHs més àcids que el Ni(II). El 50% de l'extracció del crom s'obté a pH 1,30 i el 50% de l'extracció del níquel s'obté a pH = 5,50. En l'interval de pH que va des de 0,5 a 3,85 el Primene 81R és selectiu pel Cr(III), de forma que no s'extreu més d'un 5% del Ni(II) en solució. A partir de pH 3,85 comença a donar-se la coextracció de Ni(II) de forma important. Això podria segur degut a la formació d'un complex de Ni(II)-Cr(III), que només és estable a pHs superiors a 3,85.

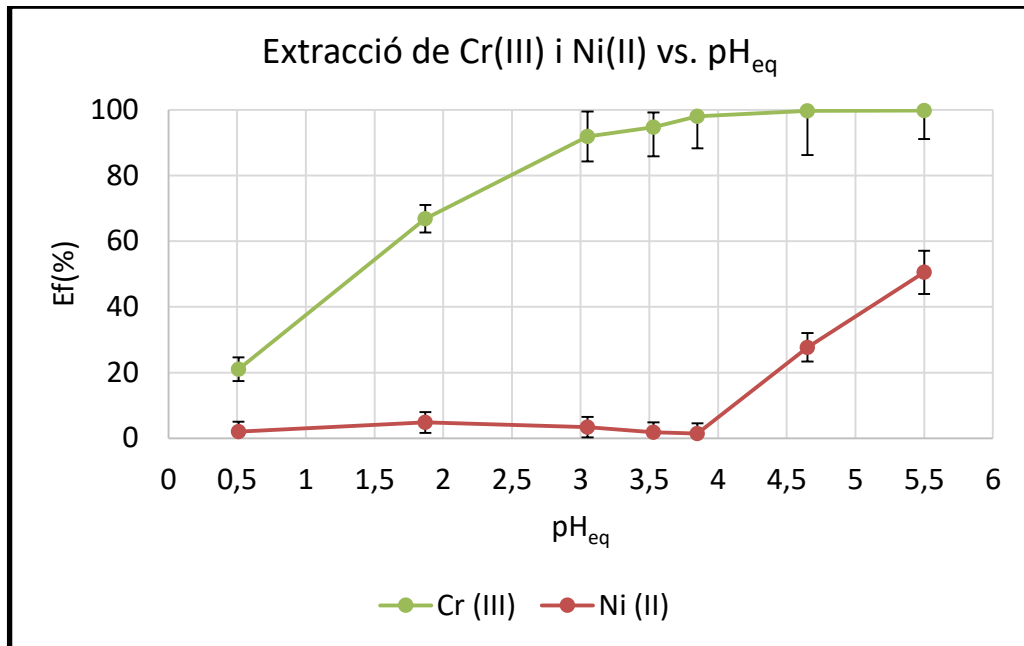


Figura 4.61. Eficiència de l'extracció de Cr(III) i Ni(II) en funció del pH d'equilibri. Fase orgànica inicial amb un 10% en volum de Primene 81R i un 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial amb 13,88 g/L Cr(III), 4,45 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} . Relació entre fases O/A = 1,33. T = 49°C. Temps de contacte = 7 h.

La Figura 4.62 mostra el factor de separació, α , a cada pH analitzat. Aquest factor augmenta al augmentar el rendiment d'extracció de Cr(III) i és màxim a pH 3,53. A partir d'aquest pH, el factor de separació, α , disminueix al començar a incrementar-se l'extracció de Ni(II). En les condicions més favorables, pH 3,53, l'eficiència de l'extracció és de 94,7% i 1,8% pel Cr(III) i el Ni(II), respectivament.

Un cop comprovat, que a partir de pH 3,85 el Ni(II) es comença a extreure de forma rellevant, tenint en compte el factor de separació òptim i la tendència del Cr(III) a precipitar en forma d'hidròxid a pHs elevats, es fixa el pH de treball a $3,50 \pm 0,10$.

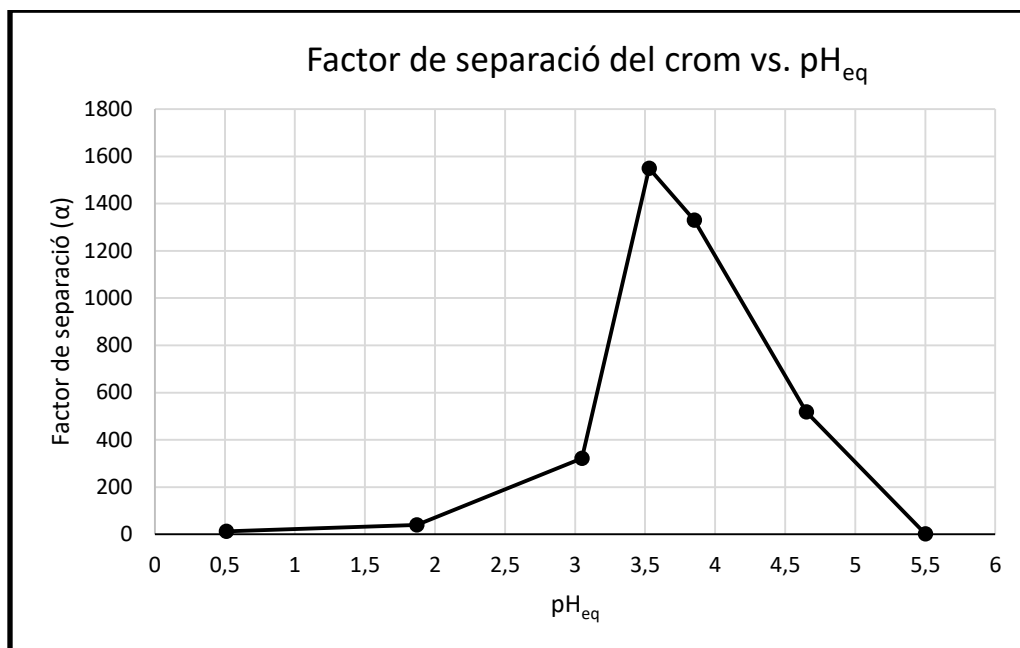


Figura 4.62. Variació del factor de separació, α , amb el pH d'equilibri. Fase orgànica inicial amb un 10% en volum de Primene 81R i un 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial amb 13,88 g/L Cr(III), 4,45 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} . Relació entre fases O/A = 1,33. T = 49°C. Temps de contacte = 7 h.

L'efecte de la concentració de Primene 81R al sistema s'estudia realitzant una sèrie d'assajos en un interval de concentracions comprès entre 0,5 i 18% de Primene en volum i un $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,50 \pm 0,10$. En la Figura 4.63 s'observa que el rendiment d'extracció de Cr(III) augmenta a mesura que augmenta la concentració de Primene 81R i a partir de la concentració del 10%, el rendiment d'extracció de Cr(III) ja és superior al 95%.

En els assajos en què l'agent extractant es troba en excés (>10% en volum), es comprova que un cop s'ha completat l'extracció de Cr(III), no es duu a terme l'extracció de Ni(II). En el pH de treball seleccionat, no es dona cap variació rellevant en el rendiment d'extracció del Ni(II) (<3% d'eficiència).

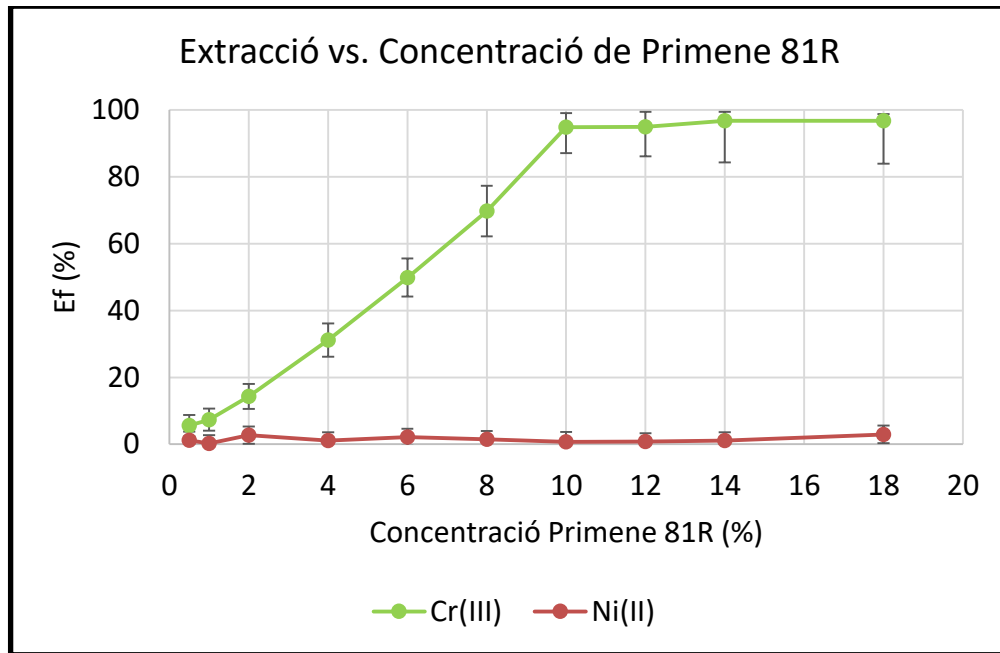


Figura 4.63. Efectivitat de l'extracció de Cr(III) i Ni(II) en funció del percentatge de Primene 81R en la fase orgànica amb un 10% en volum d'isodecanol en querosè. $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,50 \pm 0,10$. Fase aquosa inicial amb 13,88 g/L Cr(III), 4,45 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} . Relació entre fases O/A = 1,33. $T = 49^\circ\text{C}$. Temps de contacte = 7 h.

A la Figura 4.64 es pot veure l'aspecte de les diferents fases aquoses resultants d'aquest assaig. Comparant qualitativament els colors de cada tub d'assaig, és possible seguir l'evolució de l'extracció del Cr(III) a l'augmentar la concentració de l'amina alifàtica.

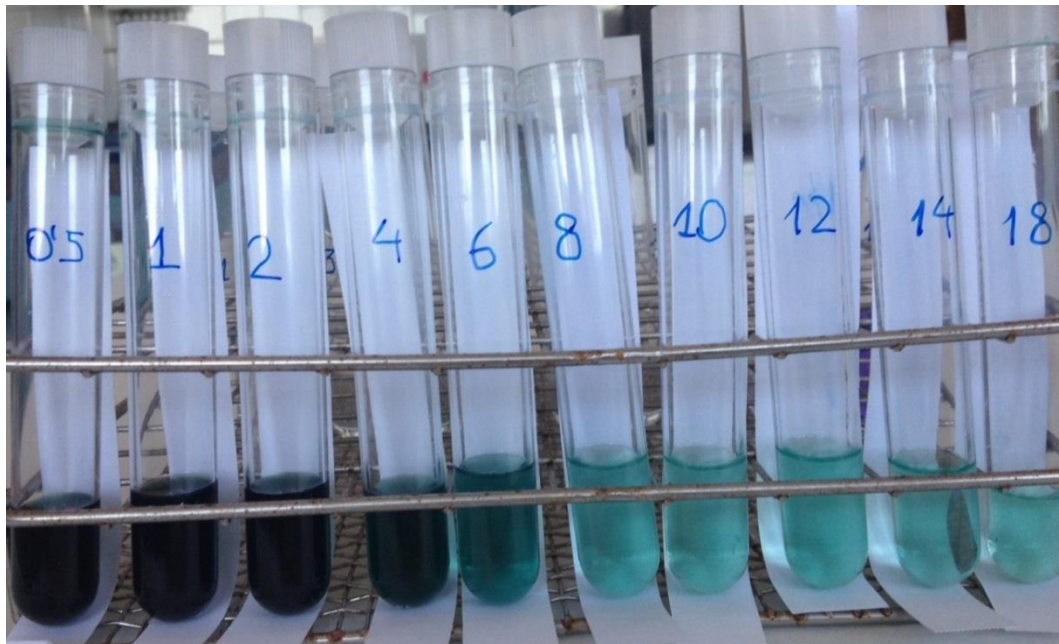


Figura 4.64. Imatge de les extraccions efectuades amb concentracions creixents de Primene 81R. El percentatge de Primene 81R en volum va des de 0,5 fins a 18%, tal com indica la retolació dels tubs. Les diferents concentracions corresponen als punts de la Figura 4.63.

La Figura 4.65 mostra la variació del factor de separació del crom, α , en funció de la concentració de Primene 81R a la fase orgànica. S'observa un augment de α a partir de la concentració 10%, on el rendiment d'extracció de Cr(III) ha arribat a nivells molt elevats. A partir d'aquesta concentració, el factor de separació manté en el mateix ordre, ja que el Cr(III) s'ha extret a nivells pràcticament quantitatius i el Ni(II) es manté encara a la fase aquosa.

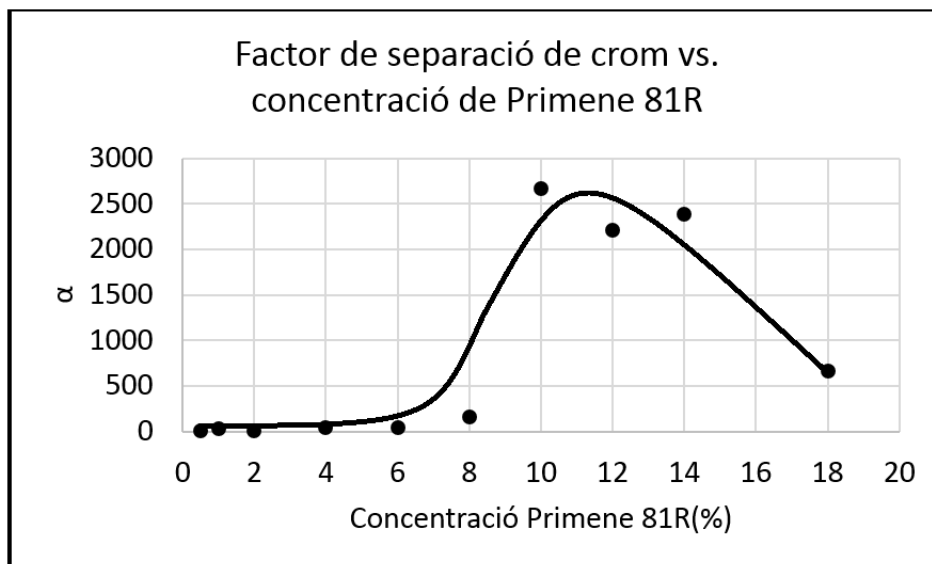


Figura 4.65. Variació del factor de separació, α , amb la concentració de Primene 81R. Fase aquosa inicial amb 13,88 g/L Cr(III), 4,45 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} . $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,50 \pm 0,10$. Relació entre fases O/A = 1,33. $T = 49^\circ\text{C}$. Temps de contacte = 7 h.

4.4.2.2 Disseny d'un procés industrial per a separar el níquel del crom

- Extracció de Cr(III)

S'han definit unes condicions de treball en las què és possible afavorir l'extracció de Cr(III) en presència de Ni(II): medi sulfat amb un pH d'equilibri $3,50 \pm 0,10$ i la fase orgànica amb una concentració de Primene 81R mínima del 10%. Considerant aquestes condicions, es construeix un diagrama d'etapes d'equilibri en contracorrent per a estimar el rendiment d'extracció de Cr(III). Es considera un esquema de dues etapes d'equilibri alimentat amb una solució sintètica que conté 13,75 g/L Cr(III), 4,40 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} .

Es construeix la isoterma d'extracció mitjançant una sèrie d'assajos d'equilibris entre fases amb diferents relacions O/A dins d'un interval comprès entre 10 i 0,33, mantenint el volum de la fase aquosa constant. Es parteix de dues etapes d'equilibri, lo que comporta una relació O/A = 1,33 (veure Figura 4.66). En aquestes condicions, el rendiment teòric d'extracció de Cr(III) és superior a 99,8%. En tots els assajos realitzats, la quantitat de Ni(II) extret a la fase orgànica és inferior al 0,5% del metall inicial en la fase aquosa.

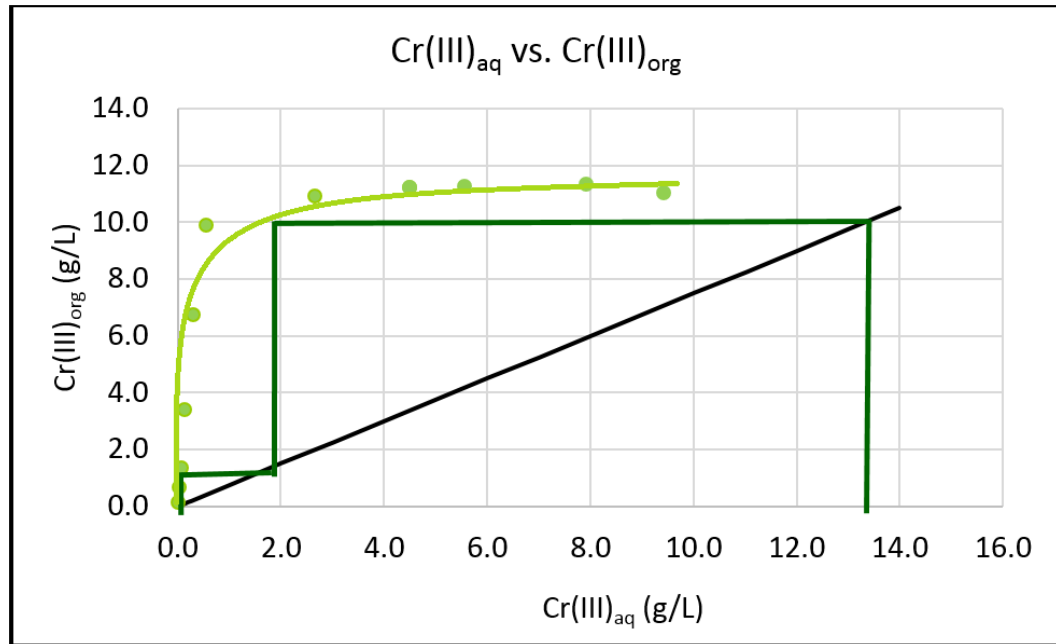


Figura 4.66. Diagrama d'etapes equilibri en contracorrent d'extracció de Cr(III). Fase orgànica inicial: 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 13,88 g/L Cr(III), 4,45 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} . Recta d'operació O/A = 1,33. $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,50 \pm 0,10$. $T = 49^\circ\text{C}$. Temps de contacte = 7 h.

La Figura 4.67 mostra l'esquema de les dues etapes d'equilibri en contracorrent amb l'evolució de la concentració de Cr(III) a la fase orgànica i aquosa en cada corrent. L'extracte final conté 10,34 g/L Cr(III) i una quantitat aproximada de Ni(II) de 0,05 g/L. Per altra banda, el refinat resultant està conté 0,03 g/L Cr(III) i 4,33 g/L Ni(II).

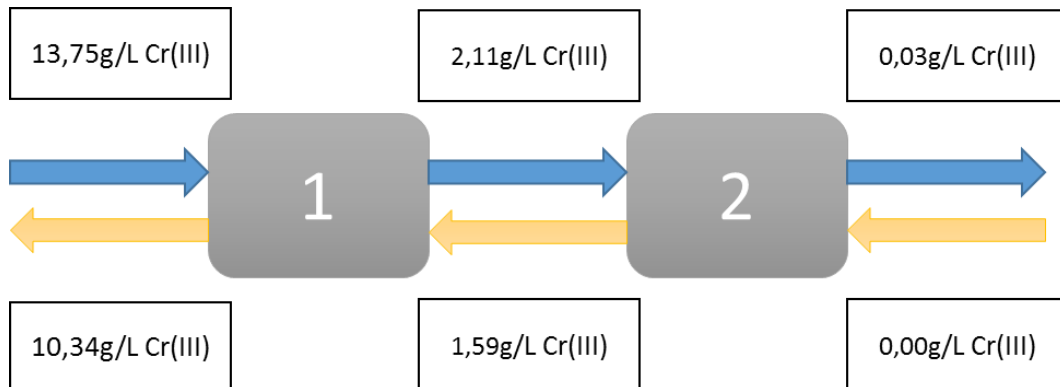


Figura 4.67. Esquema de dues etapes d'equilibri en contracorrent per extreure el Cr(III). Fase orgànica inicial: 10 % Primene 81R. 10 % isodecanol en querosè. Fase aquosa inicial: 13,88 g/L Cr(III), 4,45 g/L Ni(II) i 67,20 g/L SO_4^{2-} . $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,50 \pm 0,10$. Relació entre fases O/A = 1,33. $T = 49^\circ\text{C}$. Temps de contacte = 7 h.

- Reextracció de Cr(III)

La reextracció del Cr(III) de la fase orgànica es pot dur a terme mitjançant diferents procediments: i) una oxidació de Cr(III) a Cr(VI) amb una solució oxidant de H_2O_2 , ii) neutralitzant la fase orgànica amb una solució alcalina de NaOH, (Juan et al. 1998) o iii)

desplaçant o eluint la molècula del complex $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ amb hidrogen sulfat mitjançant una solució de sulfúric. S'ha escollit el mètode d'elució àcida, degut a la degradació de la fase orgànica produïda pel procés d'oxidació i a la tendència d'aparició de grumolls degut a la generació de precipitats produïts per la solució alcalina de NaOH. En el procés de re-extracció s'ha aplicat una solució que conté 180 g/L H_2SO_4 durant 120 min (veure Figura 4.68). A diferència de l'operació d'extracció, l'elució de Cr(III) assoleix l'equilibri en 15 min i, per tant, és possible treballar a la temperatura de 21°C.

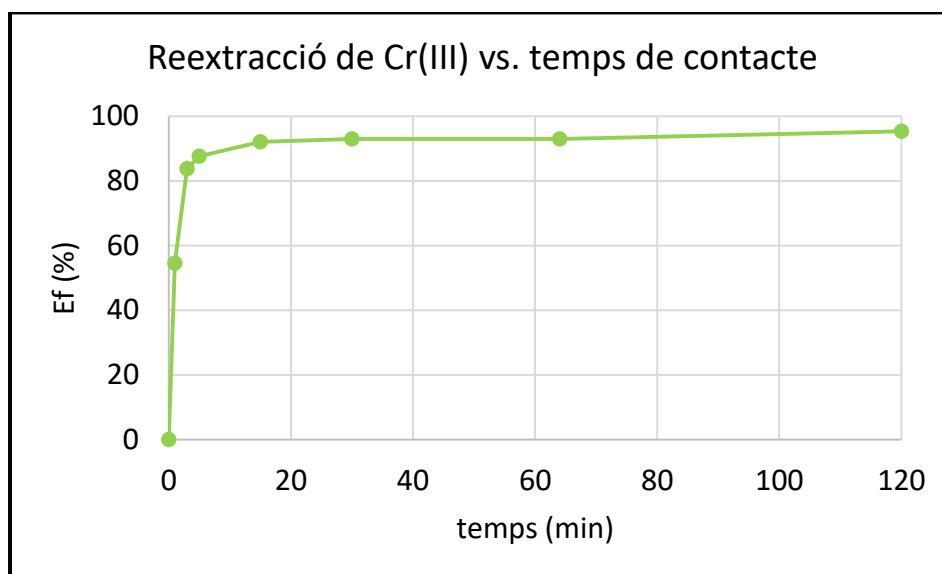
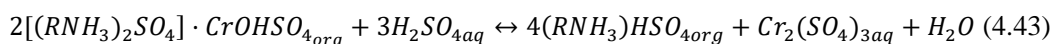


Figura 4.68. Eficiència de la re-extracció de Cr(III) en funció del temps de contacte. Fase orgànica inicial amb 9,02 g/L Cr(III), 10 % Primene 81R i 10 % d'isodecanol en querosè. Fase re-extractora inicial amb 180 g/L H_2SO_4 . Relació entre fases O/A = 1 i temperatura 21 °C.

La fase orgànica resultant de la re-extracció no és igual a la inicial abans de l'extracció: l'agent extractant es troba associat amb hidrogen sulfat, seguint la reacció:



La fase orgànica es pot regenerar per a l'extracció regulant el pH d'equilibri, per neutralitzar l'hidrogensulfat. També és possible pensar en una etapa de condicionament de la fase orgànica abans de l'extracció mitjançant una solució bàsica perquè l'amina alifàtica estigui activada.

Per a proposar un disseny d'un procés de re-extracció es considera el diagrama de 3 etapes d'equilibri en contracorrent alimentat amb una fase orgànica carregada amb 10,45 g/L Cr(III) i 0,06 g/L Ni(II), aplicant un interval O/A comprès entre 0,25 i 30. En Figura 4.69 es pot veure que per a tres etapes d'extracció la recta d'operació ha de complir O/A = 4 i el rendiment final d'elució és del 94,6 % del Cr(III). Proposar un número major d'etapes d'equilibri disminueix la rendibilitat econòmica del procés degut a que l'eficàcia de les últimes etapes disminueix considerablement.

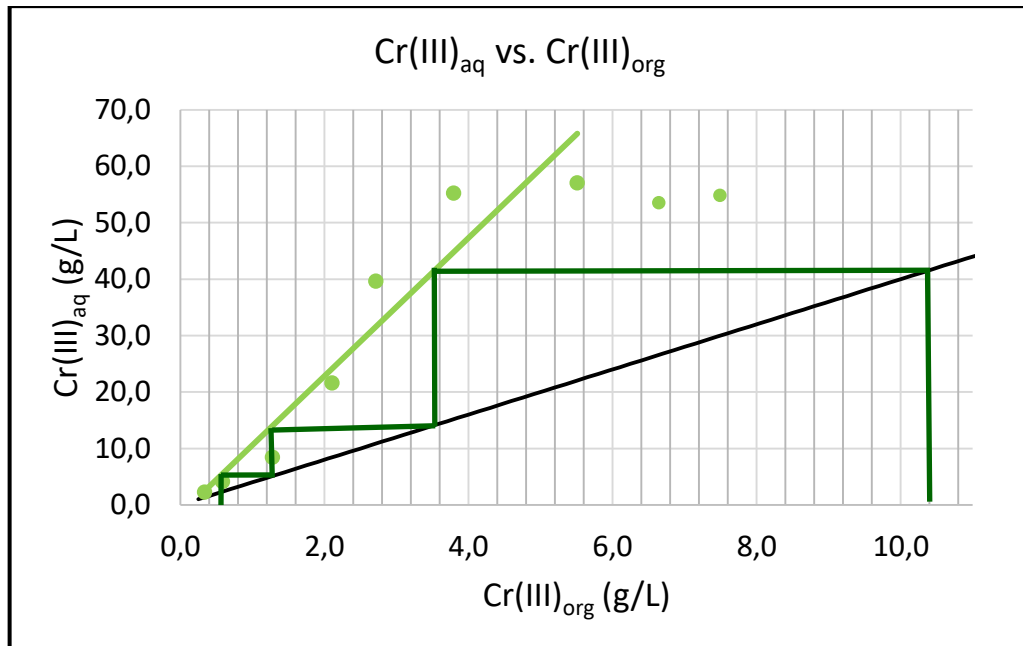


Figura 4.69. Diagrama d'etapes d'equilibri en el procés de reextracció de Cr(III). Fase orgànica inicial: 10,45 g/L Cr(III), 0,06 g/L Ni(II), 10% en volum de Primene 81R, 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase reextractora inicial: 180 g/L SO_4^{2-} . Recta d'operació amb O/A = 4.

A la Figura 4.70 es mostra l'esquema del procés de reextracció de Cr(III) amb els valors de concentracions de Cr(III) calculats a partir del diagrama d'etapes d'equilibri en contracorrent. El producte resultant d'aquest procés és una solució concentrada de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ amb una concentració estimada de 41,80g/L Cr(III) i un contingut de Ni(II) inferior a 0,20 g/L.

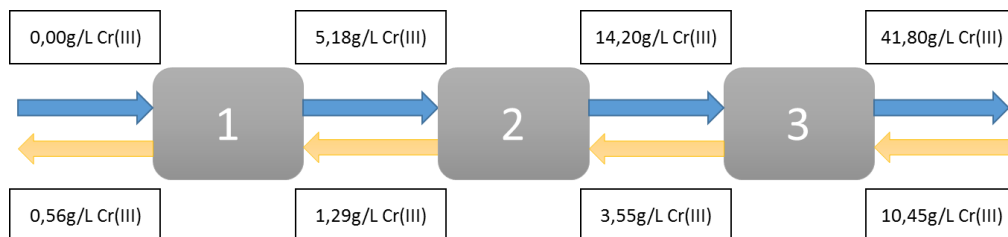


Figura 4.70. Esquema del procés de re-extracció de Cr(III) amb tres etapes d'equilibri en contracorrent. Fase orgànica inicial amb 10,45 g/L Cr(III), 0,06 g/L Ni(II), 10 % en volum de Primene 81R i 10% en volum d'isodecanol en querosè. Fase reextractora inicial amb 180 g/L SO_4^{2-} . Recta d'operació amb O/A = 4.

4.4.2.3 Relació entre Ni(II)-Cr(III)-Primene 81R

En aquest estudi s'ha evidenciat que el Ni(II) només és extret a la fase orgànica si es troba en presència de Cr(III) a la fase aquosa i a partir de pHs superiors a 3,85. Això evidencia la formació d'un complex extractable amb Primene 81R que conté Cr(III) i Ni(II) simultàniament. Dintre de l'exhaustiva recerca bibliogràfica feta sobre els complexos

d'extracció de níquel i crom amb Primene 81R no s'ha pogut trobar cap referència que parli d'aquest complex de crom i níquel, per tant, se'n desconeix l'estequiometria.

En els estudis anteriors només s'ha treballat amb solucions aquoses amb concentracions similars a les obtingudes a partir del lixiviat galvànic, en el que la relació molar Ni(II)/Cr(III) és aproximadament 0,35-0,30. Ara s'estudia la influència de la relació molar Ni(II)/Cr(III) a la fase aquosa en la formació del nou complex extractable. Les relacions molars Ni(II)/Cr(III) estudiades estan en un interval comprès entre 0,10 i 10, i per tal d'afavorir la formació d'aquest complex, aquests assajos es duen a terme a un pH_{eq} de 5, en que el Ni(II) és fàcilment extret.

En la Figura 4.71 es mostra com la relació molar Ni(II)/Cr(III) a la fase orgànica augmenta a mesura que augmenta la relació molar Ni(II)/Cr(III) de la fase aquosa inicial, però que s'atura a un valor màxim de 2. Per altra banda, tots els assajos realitzats amb una relació molar Ni(II)/Cr(III) inicial superior a 1 presenten irregularitats a la fase orgànica, com ara emulsions molt estables que ocasionen dificultats alhora de separar les fases (veure Figura 4.72).

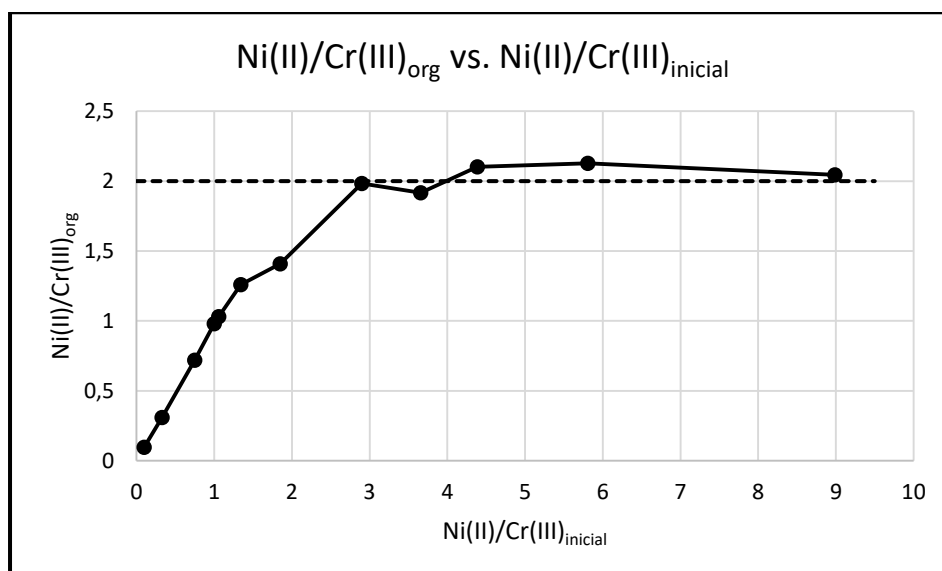


Figura 4.71. Relació molar Ni(II)/Cr(III) a la fase orgànica, a $\text{pH}_{\text{eq}} = 5$, en funció de la relació molar Ni(II)/Cr(III) de la fase aquosa inicial en el procés d'extracció, amb Primene 81R, de crom i níquel simultàniament.

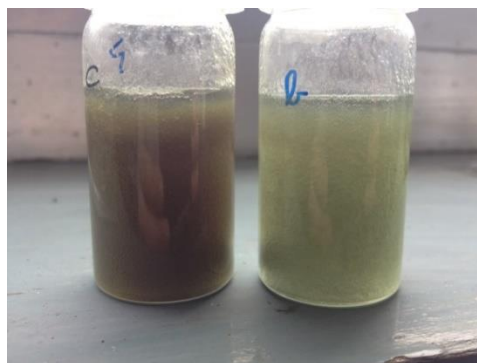


Figura 4.72. Aspecte de les d'emulsions formades durant assaigs d'extracció amb una fase aquosa amb una relació molar inicial Ni(II)/Cr(III) = 3 (dreta) i Ni(II)/Cr(III) = 1,5 (esquerra).

Quan apareixen emulsions es centrifuga per accelerar el procés de separació de fases. El resultat d'aquest procés és la separació d'un precipitat dins de la fase orgànica. Degut a que la fase orgànica és totalment transparent (sense metall), tot indica que el precipitat està format per un complex amb el metall extret durant l'assaig (veure Figura 4.73). Una possible explicació per a aquest fenomen és postular l'existència de dos complexos diferents. Un soluble a la fase orgànica que es dona a relacions molars Ni(II)/Cr(III) \leq 1, i un complex insoluble a la fase orgànica que té lloc en relacions molars Ni(II)/Cr(III) $>$ 1.

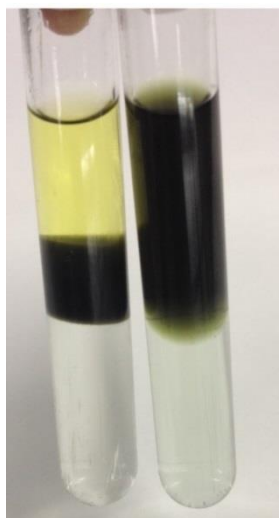


Figura 4.73. Aspecte final del centrifugat de les fases d'un procés d'extracció amb una relació molar aquosa inicial Ni(II)/Cr(III) = 2 (esquerra) amb la presència de precipitat a la fase orgànica, i Ni(II)/Cr(III) = 1 (dreta) fase orgànica sense irregularitats.

- Possible estructura del complex format en els resultats obtinguts

Tenint en compte que l'extracció de Fe(III) amb Primene 81R es dona gràcies a la formació d'un complex olat, i que en el cas del Cr(III) segurament que passa el mateix, es proposa

també un complex olat pel cas del complex de crom i níquel. Es a dir, la formació de complexos olats hetero-metàl·lics.

La unió del Cr(III) amb diferents elements metàl·lics, formant complexos olats, és coneguda: Cr(III)-Fe(III) (Kopylovich et al. 2003), Cr(III)-Co(II) i Cr(III)-Ni(II) (Telushchenko et al. 2000). Per tant, la unió entre el Cr(III) i el Ni(II), existent durant l'extracció amb Primene 81R, s'explicaria mitjançant la formació d'un complex olat soluble a la fase orgànica. De fet un complex d'aquesta naturalesa, però en absència de Primene 81R, ha estat descrit per Telushchenko et al. 2000 (veure Figura 4.74). Aquesta hipòtesi explica la no extracció amb Primene 81R de Ni(II) en absència de Cr(III) i l'extracció de Ni(II) en presència de Cr(III).

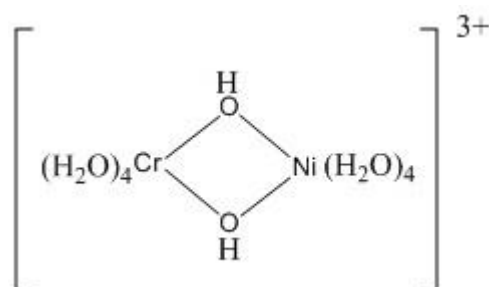


Figura 4.74. Complex olat de níquel i crom (Telushchenko et al. 2000).

La possible formació de dos tipus de complexos a la fase orgànica, un de soluble i un d'insoluble, permet explicar els resultats obtinguts a l'apartat anterior. La formació d'un o l'altre depèn de la relació estequiomètrica entre metalls existent inicialment a la fase aquosa.

En els assajos en què la fase aquosa té una relació molar Ni(II)/Cr(III) ≤ 1 , el complex format és soluble a la fase orgànica. En canvi, en els assajos en que Ni(II)/Cr(III) > 1 , el Ni(II) té una concentració molar superior a la de Cr(III), el complex format és insoluble a la fase orgànica.

Amb els resultats obtinguts, representats a la Figura 4.71 és possible pensar que aquest complex pot tenir una relació molar Ni(II)/Cr(III) = 2. Encara que existeixen estudis en que s'ha demostrat l'existència de complexos olats homometàl·lics de Ni(II) i de Cr(III) formats per més de dos metalls (Imer, and Varnali, 2000), no hi ha cap estudi que hagi evidenciat un complex olat heterometàl·lic, amb més de dos metalls, format per Ni(II) i Cr(III). No obstant es suggereix un complex que està d'acord amb la relació molar Ni(II)/Cr(III) = 2, veure Figura 4.75. Aquesta estructura s'ha proposat a partir dels resultats exposats, sense aplicar cap tècnica per a la seva confirmació. El precipitat format a la fase orgànica no s'ha estudiat més a fons i per tant no ha estat comprovat.

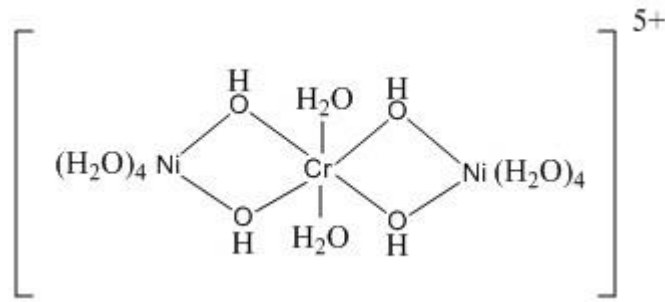


Figura 4.75. Complex olat heterometàl·lic de Cr(III) i Ni(II), insoluble en medi orgànic, que és extret per Primene 81R a relacions molars Ni(II)/Cr(III) >1.

4.4.3 Resum i conclusions

S'ha aconseguit separar satisfactòriament el Cr(III) de Ni(II) d'una solució sintètica usant el solvent extractor Primene 81R.

S'ha observat que no existeix extracció de Ni(II) amb Primene 81R en absència de Cr(III), però en presència d'ambdós metalls a la fase aquosa, es pot donar un fenomen de co-extracció.

Tal com s'ha evidenciat al capítol anterior, a l'incrementar el pH s'incrementa el rendiment d'extracció del Cr(III). En el cas de l'extracció de Ni(II), comença a tenir lloc de forma rellevant a partir de pH 3,85. Tenint en compte el factor de separació, α , entre el Cr(III) i Ni(II) i la precipitació de Cr(III) en forma d'hidròxid, s'ha establert que el pH per a la separació selectiva de Cr(III) ha de ser $3,50 \pm 0,10$. La fase orgànica seleccionada per aquesta separació està formada per 10% en volum de Primene 81R i 10% en volum d'isodecanol en querosè. S'ha proposat un procés d'extracció de dues etapes d'equilibri en contracorrent amb una relació entre fases de O/A = 1,33. El rendiment en l'extracció del crom es superior al 99,5% i el contingut de níquel en l'extracte final és inferior a 0,05 g/L Ni(II).

La reextracció de Cr(III) de la fase orgànica es realitza amb una solució àcida formada per 180g/L H₂SO₄, durant 15 min i a temperatura de 21°C. Es proposa un procés de reextracció de 3 etapes d'equilibri en contracorrent alimentat amb la solució orgànica que conté 41,80 g/L Cr(III) i 0,20 g/L Ni(II).

El fenomen d'extracció de Ni(II) amb Primene 81R en presència de Cr(III) es pot explicar pensant en la formació d'un complex olat hetero-metàl·lic. Aquest complex és soluble a la fase orgànica, si la relació Ni(II)/Cr(III) a la fase aquosa inicial és inferior o igual a 1. En cas contrari, el complex format és insoluble i precipita en la fase orgànica formant grumolls que impossibiliten el reciclatge del solvent extractor.

4.5 Proposta de procés industrial

4.5.1 Introducció

La informació obtinguda en la part experimental d'aquesta tesi ha permès dissenyar operacions de separació dels metalls del fang galvànic per a la seva valorització. Cada una d'aquestes operacions de separació ha estat estudiada, s'ha optimitzat i s'han estimat la seva eficiència sobre el fang industrial.

Amb les dades experimentals i els càlculs realitzats es poden proposar diversos processos de valorització industrial. Combinat diferents operacions de separació és possible suggerir un nombre molt elevat de possibilitats. Entre totes aquestes possibilitats s'han seleccionat i desenvolupat tres processos de valorització del residu galvànic.

L'objectiu d'aquest capítol és fer una estimació sobre la viabilitat econòmica de cada un dels processos suggerits. Per a cada procés, es defineix la matèria primera necessària, l'índex de recuperació de cada metall i les característiques del producte obtingut. També es realitza una estimació dels costos d'operació i del valor dels productes recuperats. Aquesta informació permet estimar el benefici econòmic de cada procés.

- Consideracions prèvies

❖ Estimació de costos operacionals

L'estimació costos de les matèries primeres necessàries per als processos de valorització s'han obtingut a partir de consultes a empreses de distribució de productes químics industrials (Grupo Barcelonesa, 2016 i Quimidroga, 2016). Els costos de gestió de residus s'han obtingut de gestors de residus (Sita Spe Iberica, 2017). Els costos operacionals de processos com la cristallització de Na_2SO_4 i l'assecat de fangs han estat estimats. No s'ha tingut en compte el valor de la inversió inicial, el cost energètic associat als processos (bombes, resistències, etc.), mà d'obra necessària, manteniment... S'ha considerat que les fases orgàniques són recuperades i reciclades, per tant, el seu cost forma part de la inversió inicial. A la Taula 4.9 i la Taula 4.10 es mostra el cost de les matèries primeres i d'operacions necessàries per processar el fang galvànic.

Taula 4.9. Cost matèries primeres necessàries pels processos de recuperació (Grupo Barcelonesa, 2016 i Quimidroga, 2016).

Matèria primera	Cost (€/T)
NaOH 50%	180
H ₂ SO ₄ 98%	90
Aigua	1

Taula 4.10. Cost de diferents operacions. El cost de gestió de residus ha estat obtingut de l'empresa Sita Spe Iberica, els costos de cristallització d'aigües salines i d'assecat de sòlids són estimats.

Operacions	Cost (€)
Gestió residus sòlids (T)	55
Cristallització d'aigües salines (m ³)	25
Electrodeposició (kWh)	0,12
Assecat de sòlids (85-80% humitat) (T)	50

❖ Solubilitat del Na₂SO₄

Les operacions de precipitació d'hidròxids i de regulació del pH amb NaOH a les que es sotmet el sistema, comporten l'increment de la concentració de Na₂SO₄ a les solucions aquoses. La solubilitat del Na₂SO₄ en aigua és molt depenent de la temperatura (Okorafor 1999). L'aparició de cristalls de Na₂SO₄ pot perjudicar el sistema promovent l'aparició de defectes als dipòsits electrolítics, grumolls als sistemes d'extracció líquid-líquid, problemes mecànics com ara obturacions a les bombes, etc. Degut a aquests inconvenients, s'estableix 120 g/L com a concentració màxima de Na₂SO₄ a les solucions aquoses i així evitar la saturació de la solució i la precipitació.

❖ Generació i minimització de residus

Els processos de valorització que es proposen tenen com a conseqüència la generació de residus. Aquests residus són sòlids, com ara els insolubles resultants de la lixiviació de fang (majoritàriament CaSO₄) i la precipitació d'hidròxids considerats no valoritzables, i també líquids formats principalment per solucions amb elevat contingut de Na₂SO₄.

Una part de les aigües residuals generades durant els processos de valorització es poden recircular a l'etapa de dissolució per tal de minimitzar el volum de residu líquid produït. La quantitat recirculable d'aigües residuals ve limitada per la concentració màxima establerta de Na₂SO₄ a la solució, a l'entorn de 120 g/L.

Tenint en compte la naturalesa i el volum dels residus sòlids generats, aquest són destinats bàsicament a abocadors. Per altra banda, la producció de residu líquid i els seus elevats costos de gestió (pràcticament el doble que si fossin sòlids), fa necessari una solució per a la seva eliminació.

Tal com s'ha esmentat anteriorment, la solubilitat del Na₂SO₄ depèn de la temperatura a la que es trobi la solució. Basant-se en aquest fenomen, es proposa la retirada de Na₂SO₄ del sistema mitjançant un procés de cristallització. Actualment, existeixen empreses que ofereixen equips comercials, que usen aquesta tècnica per al tractament d'aigües residuals (M.W. Watermark, 2016).

Aquest procés és facilitat per la concentració elevada de sal, 120 g/L Na_2SO_4 , de les aigües residuals del sistema. D'aquesta manera es redueix la inversió energètica que requereix evaporar elevats volums de líquid i sobresaturar la solució.

Industrialment, el cristall de Na_2SO_4 s'usa com a matèria primera a en processos de fabricació de vidres, pintures, paper, detergents, etc. Per això, aquest residu del sistema pot ser considerat un subproducte i pot ser re-introduït al mercat. No obstant, el valor del cristall de Na_2SO_4 produït es considera nul, 0 €/kg, degut a les impureses metàl·liques que pot contenir aquesta substància i a la necessitat del procés de gestionar el producte generat.

❖ Rentat de sòlids

El sòlid resultant d'un procés de separació per filtració té un nivell d'humitat entre 80-60%. Aquesta gran quantitat d'humitat continguda al sòlid té les mateixes característiques que la solució filtrada. Això vol dir que si la solució conté sals de metall valoritzable, el factor de recuperació d'aquests metalls es veu reduït. En el cas que el fang generat esdevingui un producte acabat, la humitat i les substàncies solubles contingudes en ella, es consideren una font de contaminació.

Per evitar la presència d'impureses i la reducció dels factors de recuperació, després de cada operació de separació sòlid-líquid, s'aplica un rentat del sòlid amb aigua. Aquest rentat recupera gran part del metall retingut en la fracció líquida del sòlid humit i disminueix les impureses al sòlid sec resultant. El rendiment d'aquesta operació de rentat està relacionada amb la quantitat d'aigua de rentat introduïda i amb el disseny del procés. Tal com s'ha esmentat a la introducció d'aquesta tesi, una operació de rentat pot ser optimitzada disposant-la en diverses etapes i configurant-les en cascada en contracorrent.

En aquest estudi es simplifica l'operació de rentat plantejant els processos amb una etapa única de rentat amb una quantitat d'aigua total sis vegades superior a la quantitat d'humitat continguda en el sòlid. Es considera que la humitat final dels sòlids filtrats és del 80%. Introduir més etapes de rentat podria millorar els processos i es deixa com una possible millora.

Les aigües de rentat requereixen un nou filtrat per a separar insolubles que poden ser arrossegats. Per tal de reduir residus líquids, les aigües resultants dels processos de rentat es retornen a l'etapa de dissolució, on formaran part de la solució d'àcid sulfúric al 5%. D'aquesta manera el metall contingut en el filtrat de les etapes de rentat es reintrodueix al sistema.

❖ Assecat d'hidròxids

Els d'hidròxids insolubles, obtinguts del procés de valorització, tenen un percentatge important d'humitat (aproximadament 80%). La presència d'humitat al producte final disminueix la concentració del metall valoritzable, incrementa els costos d'emmagatzemat i de transport, dificulta el procés de generació d'òxids metàl·lics i, per tant, disminueix el seu valor. Per solucionar aquests problemes, es proposa l'assecat dels hidròxids metàl·lics hidratats. Aquest procediment s'aplica industrialment i actualment existeixen empreses especialitzades que subministren

equipament dissenyat concretament per a processos de tractament de fang galvànics (M.W. Watermark, 2016 i Met-Chem Inc., 2016). El cost d'aquesta operació, indicat a la Taula 4.10, s'ha estimat tenint en compte que el cost energètic d'assecar aigua aproximadament és 1000kcal/kg, això comporta un 0,06€/kg d'aigua evaporada.

❖ Valoració de productes acabats

El valor dels productes acabats obtinguts a cadascun dels processos industrials proposats és orientatiu (veure Taula 4.11). Per assignar un valor aproximat a cada producte, s'ha tingut en compte el valor del metall en forma metàl·lica (London Metal Exchange, 2015), el contingut de metall i s'ha consultat tarifes a empreses distribuïdores de sals metàl·liques per a la indústria (Grupo Barcelonesa, 2016 i Quimidroga, 2016). Per a estimar el valor de cada producte s'ha tingut en compte la concentració i el grau de puresa en què es troba.

La sal de Na_2SO_4 , tal com s'ha esmentat anteriorment, s'ha valorat a cost zero degut a les impureses que pot contenir i a la necessitat de reducció de residus que té el procés.

Taula 4.11. Estimació del valor dels productes de coure, níquel i crom obtinguts (London Metal Exchange, 2015, Grupo Barcelonesa, 2016 i Quimidroga, 2016).

Productes	Valor (€/kg)
Coure metàl·lic	4,0
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 91%	5,7
NiSO_4 >99%	7,5
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 93%	1,9
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ > 99%	3,0
Na_2SO_4	0,0

4.5.2 Resultats i discussió

4.5.2.1 -Proposta 1

Aquest mètode de valorització està basat en la informació obtinguda a partir dels assajos del Capítol 4.1. El procés no usa tècniques de preconcentració i considera que els únics metalls recuperables són el Cu(II) i el Ni(II), .

Com es pot veure al diagrama de flux mostrat a la Figura 4.76, el fang galvànic és dissolt amb àcid sulfúric, el Cu(II) és separat electrolíticament i el Ni(II) és precipitat en forma d'hidròxid. El Cr(III) i el Fe(III) són tractats com a residu i retirats del procés en forma de fang polimetàl·lic.

Taula 4.12. Quantitat de matèries primeres necessàries i cost operacional per a processar una tona de fang.

	Quantitat	Cost (€)
H ₂ SO ₄ 98% (T)	0,26	23,0
NaOH 50% (T)	0,54	97,8
Aigua (T)	4,87	4,9
Electricitat (kWh)	1,47	0,2
Assecat (T)	0,10	5,0
Gestió residu líquid (m ³)	4,03	100,8
Gestió residu sòlid (T)	0,79	43,7

Anteriorment, s'ha pogut comprovar, que el coure obtingut mitjançant electrodeposició directa de la solució lixiviada és pur. Però, les baixes concentracions de Cu(II) a l'electròlit ocasionen defectes a la superfície del càtode dificultant la seva adherència, Figura 4.15. L'esgotament electrolític del Cu(II) comporta treballar amb un rendiment elèctric baix en densitats de corrent elevades. Això implica treballar amb densitats de corrent inferiors a 1 A/dm² que comporten temps d'operació elevats (veure Taula 4.3). L'aparició de defectes a la superfície del càtode fa que la seva reutilització, per a recuperar Cu(II) d'un altre lixiviat, pugui veure's afectat. Aquest fet pot incrementar el cost operacional de l'electrodeposició.

La recuperació de Ni(II) en forma d'hidròxid mitjançant la precipitació selectiva ofereix un índex de recuperació del procés global baix (85%). Això és degut al fenomen de coprecipitació de Ni(II) durant el procés de separació de Cr(III) i de Fe(III). En aquesta operació un 12% del Ni(II) en solució és retirat del procés i gestionat com a residu.

El contingut de Ni(OH)₂ del producte final rentat i assecat és del 91,0%, veure Taula 4.13. La seva puresa es veu afectada degut a contaminacions de Cr(III), que no han precipitat a l'etapa anterior, i a l'alta concentració de Na₂SO₄, present a la solució que no ha pogut ser eliminada en el filtre de premsa.

Taula 4.13. Composició de l'hidròxid de níquel rentat i assecat obtingut en processar una tona de fang.

Composició del precipitat de níquel		
	Màssica (kg)	Relativa (%)
Ni(OH) ₂	20,4	91,0
Cr(OH) ₃	0,36	1,6
Na ₂ SO ₄	1,7	7,4

Seguint aquest procés de valorització de Cu(II) i Ni(II), és possible obtenir un índex de recuperació de 95% i 85%, respectivament. A la Taula 4.14 es mostra la quantitat de producte obtingut per a cada tona de fang galvànic processat i el valor estimat per a cada un d'ells, seguint les cotitzacions proposades a la Taula 4.11.

Taula 4.14. Quantitat i valor de producte obtingut en una tona de fang.

	Recuperat (kg/T)	Valor (€/T)
Coure >99%	17,8	66,8
Ni(OH) ₂ 91%	22,5	128,0

Tenint en compte el valor dels productes obtinguts (veure Taula 4.14) i els costos d'operació i matèries primeres requerides (veure Taula 4.12), el balanç econòmic de la Proposta 1 per al tractament d'una tona de fang galvànic és -80 €/T, Taula 4.15.

Aquest procés no resulta econòmicament viable degut als elevats costos de gestió i eliminació de residus i l'escàs valor dels productes resultants.

Taula 4.15. Balanç econòmic del processat d'una tona de fang.

Balanç procés	
Cost operacional (€/T)	275
Valor recuperat (€/T)	194
Diferencial (€/T)	-80

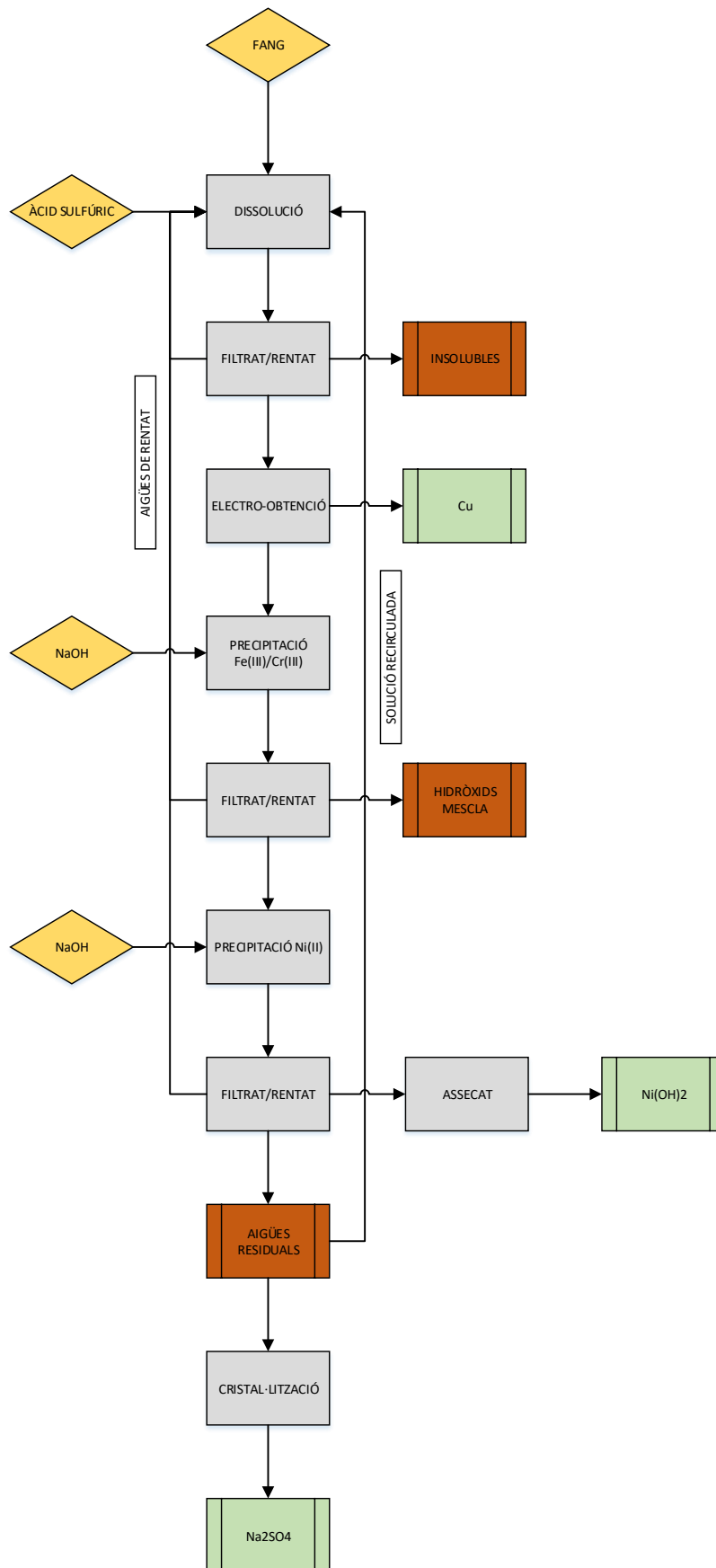


Figura 4.76. Diagrama de procés de la Proposta 1 resultant dels assajos del Capítol 5.1.

4.5.2.2 -Proposta 2

Aquest procés està basat en la informació obtinguda a partir dels assajos del Capítol 4.2. La Proposta 2 recupera el Cu(II) i Ni(II) mitjançant la tècnica de l'extracció líquid-líquid i considera el Cr(III), obtingut a partir d'una hidròlisi, com a un subproducte valoritzable.

Tal com representa la Figura 4.77, el fang galvànic és lixiviat amb àcid sulfúric de la mateixa manera que a la Proposta 1. El Cu(II) i el Ni(II) són separats amb el solvent extractor Acorga M5640 a pH 1,5 i 3,30 respectivament, obtenint en ambdós metalls un índex de recuperació molt elevat (>99%). Els productes resultants d'aquest procés consisteixen en solucions d'elevada concentració i puresa (>99%). Però l'operació d'extracció de Ni(II) amb Acorga M5640 té un rendiment baix, comparant-la amb el del Cu(II). Això fa que sigui necessària una relació O/A superior i una concentració d'agent extractant més elevada, incrementant la inversió inicial en els solvents orgànics i la mida dels sistemes mescladors-sedimentadors.

La solució de Cu(II) recuperada és usada per alimentar un procés continu d'electrodeposició. A diferència de la Proposta 1, l'alta concentració de Cu(II) i la seva regularitat a l'electròlit fan que el rendiment elèctric i la densitat de corrent del procés es vegin incrementats fins a valors de l'ordre de 86-93% i 2,8-3,4 A/dm² (Davenport 2002), respectivament.

La solució obtinguda de sulfat de níquel(II), amb composició estimada d'un 24,60 g/L Ni(II), és comercialitzada en format líquid. Això és degut a la dificultat d'acoblar el procés d'extracció líquid-líquid, usant Acorga M5640, amb una cel·la electrolítica de Ni(II). En una cel·la d'electrodeposició de Ni(II) el pH de treball es troba limitat a l'interval comprès entre 3,00 i 3,50. Per tant, la concentració d'àcid sulfúric no és suficientment elevada com per realitzar una reextracció de Ni(II) de la fase orgànica amb un rendiment elevat. A més a més, el procés d'obtenció de níquel metàl·lic requereix un gran nombre d'additius (Agatzini-Leonardou et al. 2009) que fan necessari el seu reciclatge mitjançant la recuperació de l'electròlit esgotat.

El refinat resultant dels processos d'extracció líquid-líquid, amb un alt contingut de Cr(III), és hidrolitzat i filtrat, i el precipitat obtingut és rentat i assecat, obtenint un producte amb una puresa del 92,5%. A l'haver extret el Cu(II) i Ni(II) prèviament, les contaminacions metàl·liques al concentrat de Cr(III) són molt baixes, però l'alta concentració salina de la solució aporta un percentatge rellevant de Na₂SO₄ al producte acabat, veure Taula 4.16.

Taula 4.16. Composició de l'hidròxid de crom obtingut en processar una tona de fang.

Composició del precipitat de Cr(III)		
	Màssica (kg)	Relativa (%)
Ni(OH) ₂	0,1	0,1
Cr(OH) ₃	112,0	92,5
Na ₂ SO ₄	9,0	7,4

Gràcies a l'extracció líquid-líquid, s'ha reduït les pèrdues de Ni(II) que comporta el procés de precipitació d'hidròxids, d'aquesta manera s'ha incrementat el seu índex de recuperació així com la seva puresa. Aquest fet i la inclusió del Cr(III) com a metall valoritzable fan que els productes obtinguts mitjançant aquest procés tinguin un valor elevat, veure la Taula 4.18. Aquest fet no ha incrementat el volum de matèries primeres necessàries ni costos operacionals de manera proporcional, veure la Taula 4.17 i, per tant el balanç econòmic del processat d'una tona de fang galvànic és de 192 €/T (veure la Taula 4.19), sent un plantejament econòmicament sostenible.

Taula 4.17. Quantitat i cost de matèries primeres i d'operació necessaris per processar una tona de fang.

	Quantitat	Cost (€)
H ₂ SO ₄ 98% (T)	0,26	23,0
NaOH 50% (T)	0,55	98,3
Aigua (T)	4,87	4,9
Electricitat (kWh)	1,47	0,2
Assecat (T)	0,60	28,0
Cristal·lització (m ³)	4,03	100,8
Gestió residu sòlid (T)	0,22	12,1

Taula 4.18. Quantitat i valor de producte obtingut en una tona de fang.

	Recuperat (kg/T)	Valor (€/T)
Cu metàl·lic > 99%	17,8	67
NiSO ₄ > 99%	22,4	169
Cr(OH) ₃ 93%	121	224

Taula 4.19. Balanç econòmic del processat d'una tona de fang.

Balanç procés	
Cost operacional (€)	267
Valor recuperat (€)	459
Diferencial (€)	192

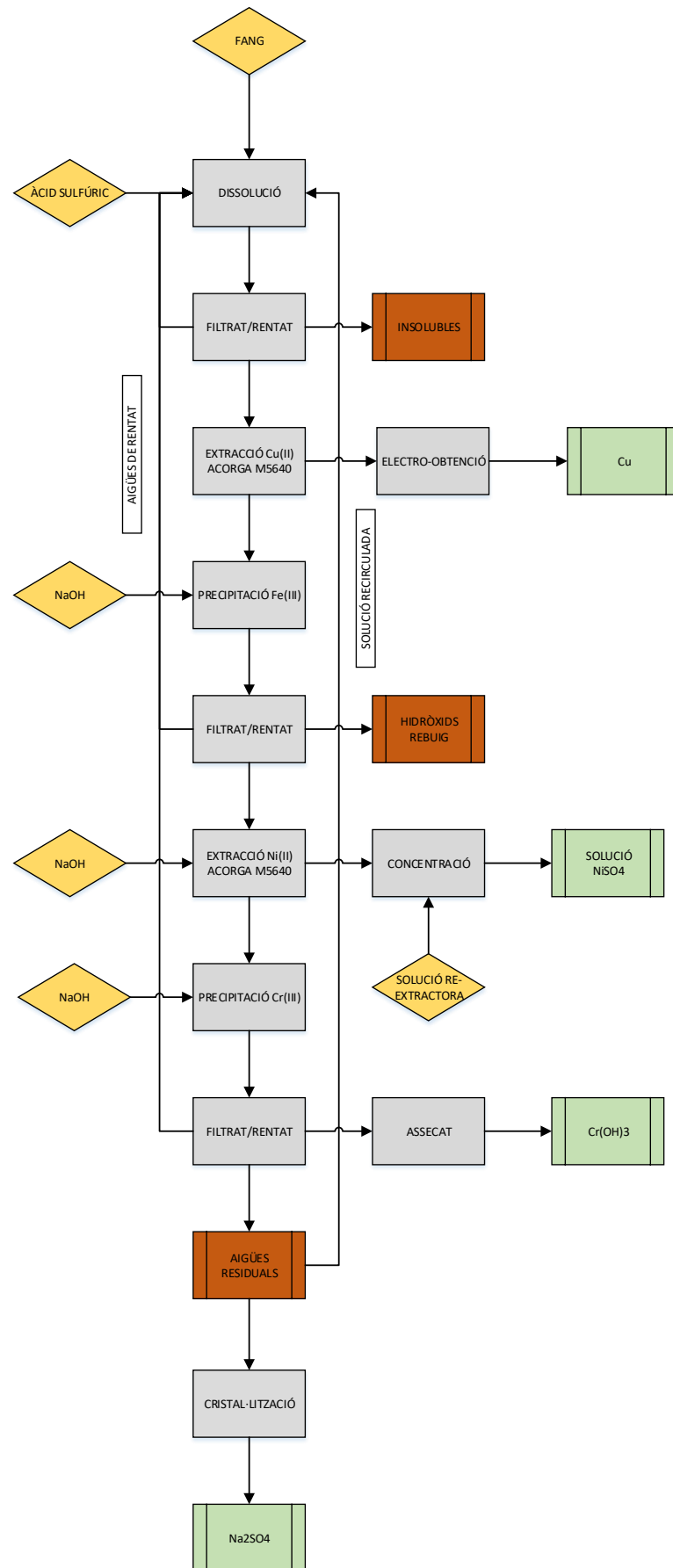


Figura 4.77. Diagrama de procés de la Proposta 2 resultant dels assajos del Capítol 5.2.

4.5.2.3 Proposta 3

La Proposta 3 té en compte els resultats obtinguts del Capítol 4.3 i 4.4. Aquesta, com la Proposta 2, aplica l'extracció líquid-líquid usant l'oxima Acorga M5640 per extreure Cu(II) i Ni(II). Però, en aquest cas s'inclou un procés d'extracció de Cr(III) usant l'amina primària Primene 81R.

Per realitzar l'extracció de Cr(III) és necessari separar el Fe(III) prèviament, ja que el Primene 81R no és inert davant la seva presència. La separació es duu a terme mitjançant la precipitació per hidròlisi.

L'extracció de Cr(III) amb Primene 81R és lenta, requereix més de 72 h en assolir l'equilibri. Treballar a una temperatura més elevada, 49°C, permet escurçar el temps d'extracció fins a un interval comprès entre 3 i 7 h. Tot i ser una millora substancial, aquestes condicions de treball necessàries dificulten la viabilitat tècnica del procés industrial, ja que l'escalfament de la solució i contacte prolongat entre fases requereixen un sistema amb mescladors-decantadors capaços de treballar a una temperatura elevada, evitar les pèrdues de solvents orgànics per evaporació i de dimensions molt elevades o de capacitat de tractament més reduïda.

La fase orgànica resultant de l'etapa de reextracció de Cr(III) no té les mateixes característiques que les inicials. L'amina extractora es troba associada amb hidrogen sulfat. Malgrat ser un complex reversible ajustant el pH_{eq} , aquest fet requereix d'una etapa de condicionament de la fase orgànica amb una solució alcalina, perquè recuperi les propietats inicials. La necessitat d'una etapa extra d'aquestes característiques incrementa la despesa en matèries primeres i augmenta la generació de residus líquids gestionables per cristal·lització.

Taula 4.20. Quantitat i cost de matèries primeres i d'operació necessaris per a processar una tona de fang.

	Quantitat	Cost (€)
H2SO4 98% (T)	0,26	23,0
NaOH 50% (T)	0,59	106,0
Aigua (T)	4,87	4,9
Electricitat (kWh)	1,47	0,2
Assecat (T)	0	0
Cristal·lització (m3)	4,73	118,3
Residu sòlid (T)	0,22	12,1

Tot i els inconvenients que té la Proposta 3, els productes resultants tenen una qualitat molt elevada. El valor de cadascun dels metalls recuperats es veu incrementat degut a que tots són obtinguts per un procés d'extracció líquid-líquid, amb el que s'obtenen productes amb puresa superior al 99%, veure la Taula 4.21. La inclusió d'aquest procés d'extracció no ha disparat els costos d'operació, de manera que el balanç total del processat d'una tona de fang galvànic, mitjançant la Proposta 3, és de 307 €/T.

Taula 4.21. Quantitat i valor de producte obtingut en una tona de fang.

	Recuperat	Valor (€/T)
Cu metàl·lic >99% (kg)	17,8	67
Ni(OH) ₂ >99% (kg)	22,4	169
Cr ₂ (SO ₄) ₃ >99% (L)	111,9	336

Taula 4.22. Balanç econòmic del processat d'una tona de fang.

Balanç procés	
Cost operacional (€)	264
Valor recuperat (€)	571
Diferencial (€)	307

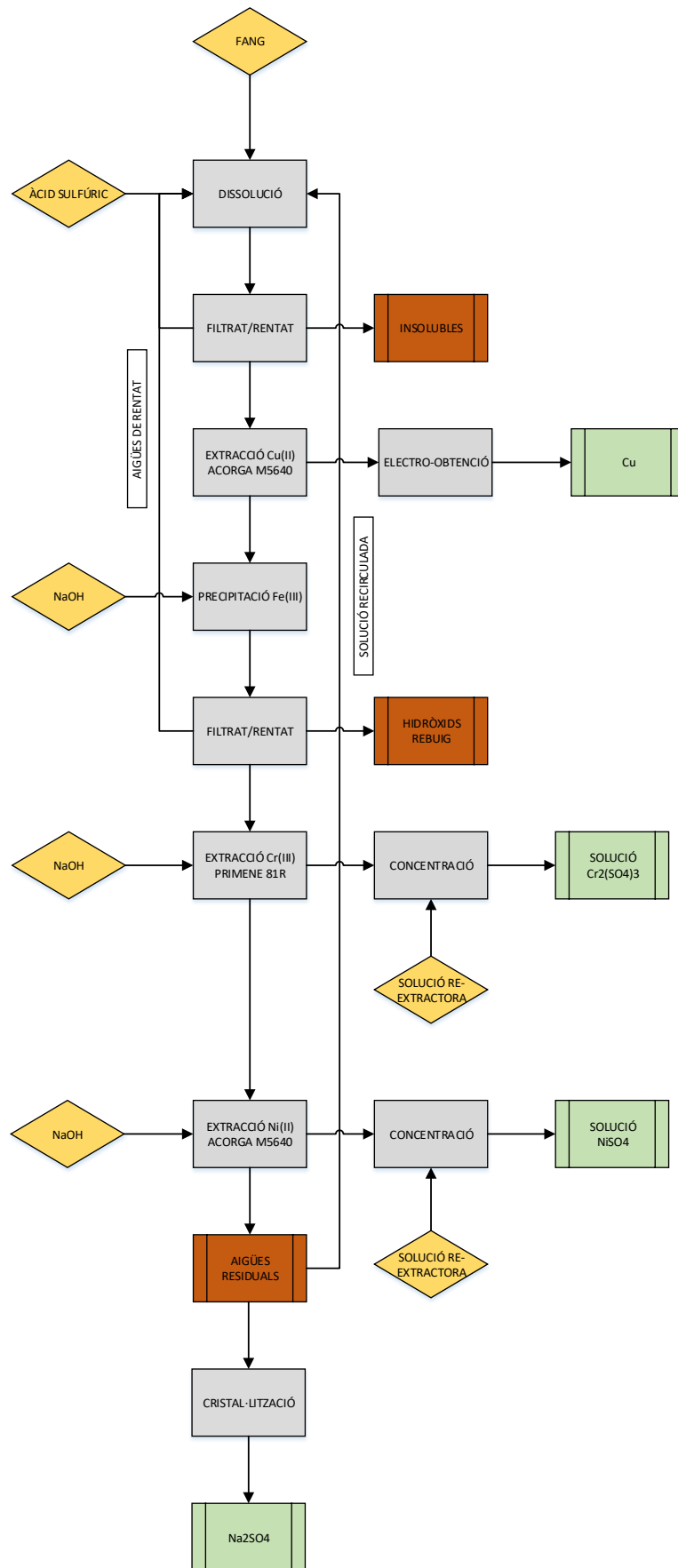


Figura 4.78. Diagrama de procés de la Proposta 3 resultant dels assajos dels Capítol 5.3 i 5.4.

4.5.2.4 Comparació de propostes realitzades

Un cop considerades les tres possibles vies de procés industrial per a la valorització de fang galvànic, es procedeix a contrastar-les.

Com s'ha esmentat anteriorment, la Proposta 1 no és capaç de realitzar un procés d'electrodeposició continu i estable. Això ocasiona defectes al càtode que poden afectar a la seva reutilització. La Proposta 2 i 3, en canvi, gràcies a la inclusió d'un procés d'extracció de Cu(II), és possible alimentar l'electròlit d'una cel·la electrolítica incrementant la qualitat del coure metàl·lic permetent treballar en continu i donant regularitat al producte.

Tal com s'ha posat de manifest anteriorment, les precipitacions selectives formant hidròxids no tenen uns resultats destacables. Tant si s'apliquen per concentrar hidròxids metàl·lics com per purificació de solucions, la presència d'impureses, degudes a coprecipitacions o a sals solubles, són inevitables. Això comporta un índex de recuperació baix, com en el cas del Ni(II) a la Proposta 1, veure Taula 4.23, i una disminució de producte obtingut, com en el cas del Cr(III) de la Proposta 2, 92,5%, Taula 4.24.

La Proposta 3 evita l'obtenció de productes per precipitació usant només aquesta tècnica per a l'eliminació de Fe(III). Malgrat tot, les pèrdues de Cr(III) en aquesta etapa són elevades, de l'ordre de 11% del metall en solució.

Taula 4.23. Comparació dels factors de recuperació de cada metall a les diferents propostes de procés.

	Factor de recuperació		
	Cu(II) (%)	Ni(II) (%)	Cr(III) (%)
PROPOSTA 1	95	85	-
PROPOSTA 2	96	98	86
PROPOSTA 3	96	98	86

Taula 4.24. Comparació de la puresa de cada producte obtingut a les diferents propostes de procés.

	Puresa dels productes obtinguts		
	Cu(II) (%)	Ni(II) (%)	Cr(III) (%)
PROPOSTA 1	>99	91,0	-
PROPOSTA 2	>99	>99	92,5
PROPOSTA 3	>99	>99	>99

La Taula 4.25 compara els balanços econòmics de les tres propostes evidenciant les diferències existents entre els resultats dels diferents processos. La Proposta 1, degut a la baixa qualitat dels productes obtinguts i la gran generació de residus, no és sostenible econòmicament. Les Propostes 2 i 3 aconsegueixen donar suficientment valor als productes obtinguts com per justificar la transformació del residu galvànic.

La Proposta 3, malgrat que el seu balanç econòmic és el més favorable, té complexitat tècnica elevada. Com s'ha esmentat anteriorment, la necessitat de treballar a 49°C i els llargs temps d'extracció del Cr(III), dificulten l'escalat a nivell industrial d'aquest procés.

Taula 4.25. Comparació del balanç econòmic de cada proposta de procés.

	Balanç econòmic (€/T)
PROPOSTA 1	-80
PROPOSTA 2	192
PROPOSTA 3	307

4.5.3 Resum i conclusions

En aquest capítol s'han presentat tres vies de valorització del residu galvànic basades en els resultats dels assajos realitzats al llarg d'aquesta tesi. Tal com s'ha demostrat experimentalment, aquestes propostes són tècnicament viables.

S'ha assignat els costos associats a les matèries primeres, a les operacions realitzades i a la gestió de residus. També s'ha assignat el valor dels productes tenint en compte la seva concentració i puresa. Amb aquests valors s'ha realitzat els balanços econòmics de cada via de valorització.

La Proposta 1, a la que no s'apliquen operacions de concentració de metalls, no és econòmicament sostenible. Els productes de baix valor i l'alta producció de residus fan impossible el seu escalat a nivell industrial. El diferencial obtingut entre els costos d'operació i el valor assignat als productes és de -80 €/T.

La inclusió de la tècnica d'extracció líquid-líquid incrementa la qualitat dels productes obtinguts i per tant el valor afegit d'aquests. Tant la Proposta 2 com la 3 són econòmicament viables, el balanç econòmic de cadascuna d'elles és 192 i 302 €/T, respectivament.

De les tres vies de valorització suggerides, la Proposta 3 és la que més valor afegit aporta al residu. No obstant, s'ha de tenir en compte que és un procés amb una complexitat tècnica elevada, ja que les condicions d'extracció de Cr(III) amb Primene 81R són molt restrictives.

El balanç econòmic favorable de la Proposta 2 i la seva simplicitat d'operació, en comparació a la Proposta 3, fa que sigui el procés seleccionat com a més adequat per a la seva aplicació a nivell industrial.

Un estudi de la Proposta 2 en planta pilot seria el pas adequat per confirmar els resultats estimats obtinguts durant aquest estudi.

5. Conclusions i recomanacions

5.1 Conclusions

- Considerant diferents tipus de lixiviacions (àcida, complexant i oxidant) s'ha demostrat que la lixiviació àcida, mitjançant àcid sulfúric, es la més adequada per a la dissolució dels metalls valoritzables continguts al fang galvànic. Mitjançant la lixiviació àcida s'aconsegueix una solució, que conté el 96% Cu(II), el 99% Ni(II), el 98% Cr(III) i el 85% Fe(III) del fang galvànic, separada majoritàriament per sulfat de calci.
- La recuperació directe del coure i el níquel continguts en el lixiviat àcid, sense tècniques de concentració, limita la seva aplicació industrial degut a la baixa qualitat dels productes obtinguts. El càtode de coure obtingut per electrodeposició presenta anomalies a la superfície com creixements dendrítics i zones "cremades". És necessari treballar a baixes densitats de corrent (inferiors a 1 A/dm²) per a minimitzar aquests efectes. Degut a la presència d'aproximadament 100 ppm de Cr(III) a la solució de Ni(II) no és possible obtenir níquel metàl·lic mitjançant electrodeposició. Per tant, s'ha realitzat una concentració del Ni(II) precipitant-lo en forma d'hidròxid. La riquesa del precipitat resultant, un cop rentat i assecat, és superior al 95% Ni(OH)₂.
- L'extracció líquid-líquid de Cu(II) i Ni(II) amb l'oxima Acorga M5640 ha demostrat ser selectiva i ha permès l'obtenció de solucions concentrades d'aquests metalls separats. En el procés de reextracció de Cu(II), s'ha evidenciat la necessitat de la introducció d'isodecanol a la fase orgànica, com agent que facilita la separació de fases de l'equilibri líquid-líquid, per a l'obtenció de solucions concentrades. El rendiment de l'extracció de Ni(II) ha estat limitat degut a la precipitació del Cr(III), impeding operat a pHs elevats més adequats per l'extracció. Les solucions obtingudes de cadascun d'aquests processos d'extracció tenen una concentració de 45,8 g/L Cu(II) i de 24,0 g/L Ni(II).
- S'han analitzat els principals paràmetres que intervenen en el procés d'extracció del Cr(III) amb l'amina primària Primene 81R en medi sulfat. El resultat de l'estudi a permès elaborar un mecanisme de complexació que explica el funcionament del procés d'extracció estudiat. Una fórmula pel complex que estaria d'acord amb els resultats obtinguts és: (RNH₃)₂SO₄·CrOHSO₄.
- S'ha demostrat que és possible l'extracció de Ni(II) amb Primene 81R en presència de Cr(III) a la fase aquosa. Això és degut a què a pHs superiors a 3,5 existeix una interacció entre aquests dos metalls que permet la seva extracció simultània. És possible que aquesta interacció tingui relació amb un complex olat. S'han establert les condicions necessàries perquè el procés sigui selectiu per a obtenir una solució concentrada de sulfat de crom (III) (41,8 g/L Cr(III)).
- S'han esbossat tres processos industrials per a la valorització dels metalls continguts en el fang galvànic: i) un primer en que es valoritza el coure i el níquel sense l'aplicació de tècniques de concentració, ii) un segon en què s'aplica

l'extracció líquid-líquid per l'extracció només per a Cu(II) i Ni(II) i iii) i un tercer on s'aplica l'extracció líquid-líquid per a Cu(II), Ni(II) i Cr(III). Aquest últim procés afegeix més valor industrial als productes extraient Cu(II) i Ni(II) amb Acorga M5640 i el Cr(III) amb Primene 81R.

5.2 Recomanacions

La realització d'aquesta tesi ha definit una sèrie d'operacions de separació en les que es pot basar un procés industrial per a la recuperació dels metalls continguts en un fang galvànic. Tanmateix, és possible realitzar molts altres assajos per aconseguir un estudi més exhaustiu per aquest objectiu.

Tenint en compte l'experiència adquirida durant aquests anys de treball, se suggereixen una sèrie de recomanacions per a la continuació del estudi.

Aquests suggeriments no s'han dut a terme durant aquesta tesi, no per falta de ganes, sinó per l'escassetat de temps disponible i la necessitat de majors recursos econòmics.

- Els processos teòrics d'extracció i reextracció, dissenyats basant-se en assajos realitzats a nivell de laboratori, haurien de ser executats a nivell de planta pilot. Monitoritzar un procés d'extracció amb una instal·lació, que reproduïxi les etapes d'equilibri proposades. Aquesta és la millor manera de contrastar la validesa i viabilitat dels resultats obtinguts en el laboratori.
- La majoria d'assajos inclosos en aquesta tesi, s'han realitzat a partir de solucions sintètiques que reproduïxen el lixiviat industrial. Seria convenient estendre els processos estudiats, amb les condicions de treball definides, al lixiviat industrial.
- L'etapa d'eliminació de Fe(III) pot aportar diverses complicacions, entre elles la pèrdua d'un percentatge considerable de Cr(III). Es podria valorar la seva separació per extracció i d'aquesta manera eliminar aquest problema. Un dels agents extractants possibles per a aquesta operació podria ser el Cyanex 272.
- L'aplicació de l'amina alifàtica Primene 81R per a l'extracció de Cr(III) presenta moltes complicacions tècniques que dificulten la viabilitat industrial del procés (elevats temps de contacte, temperatura d'extracció elevada, relació molar Ni(II)/Cr(III) restrictives, etc.). Seria convenient buscar un agent extractant comercial que pugui treballar amb unes condicions menys limitants.
- Una de les etapes clau dels processos de valorització és la minimització dels residus generats. En aquesta tesi s'ha considerat l'operació de cristallització del Na_2SO_4 per evitar la producció d'aigües residuals. Sense aquesta operació, els processos industrials proposats perden viabilitat. Per tant, seria important definir la qualitat del producte resultant i estudiar els costos reals per dur a terme aquesta operació.

6. Nomenclatura

6.1 Naturalesa dels solvents extractors comercials esmentats

Acorga M5640: 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima

Adogen 283: di-isotridecilamina

Adogen 382: Triiosdecylamina

Adogen 464: clorur de metilalquil(C₈-C₁₀)amoni

Alamine 336: tri-n-octilamina

Aliquat 336: clorur de trioctilmetilamoni

Cyanex 272: àcid dialquilfosfínic

Cyanex 923: mescla de diferents trialquilfosfines

D2EHPA: àcid (2-etilhexil)-fosfòric

Hostarex DK16: β-dicetona

Kelex 100: 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-quinolinol

LIX 622: 5-nonil salicilaldoxima

LIX63: 5,8-dietil-7-hidroxi-dodecan-6-oxima

LIX 984N: mescla de 5-nonil salicilaldoxima i 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona oxima

MIBK: metil-isobutil-cetona

N1923: metil-octadecil-amina

Primene 81R: mescla d'amines primàries alifàtiques ramificades C₁₂ i C₁₄

Primene JMT: 16-dimetilheptadeca-1-amina

Quartamin TPR: mescla d'amines quaternàries

TBP: tributil fosfat

TOA: trioctilamina

TOPO: trioctil-fosfina òxid

Versatic 10: àcid neodecanoic

6.2 Símbols i variables

D coeficient de distribució o repartiment

$(Cr/P)_{org}$ relació molar de Cr(III) i Primene 81R a la fase orgànica

ΔE és el diferencial corregit de la reacció (V)

ΔE° és el diferencial de la reacció en condicions estàndard (V)

EETCC diagrama d'etapes d'equilibri teòriques en contracorrent

E_f rendiment d'extracció o eficiència d'extracció (%)

f_r factor o índex de recuperació (%)

F constant de Faraday (C/mol)

ΔH° és la variació d'entalpia (J/mol)

I intensitat elèctrica (A)

K constant d'equilibri de la reacció

K_{ap} constant aparent d'equilibri

K_{ps} producte de solubilitat

$\log[P]$ logaritme de la concentració de Primene 81R

L/S relació líquid-sòlid

M massa molar d'una substància (g/mol);

m massa produïda a l'elèctrode (g)

$[M]_{aq}$ concentració de solut a la fase aquosa (g/L)

m_e massa produïda a l'elèctrode experimentalment (g)

m_f massa de metall recuperat al final d'un procés (g)

m_i massa inicial de metall a valoritzar (g)

$[M]_{org}$ concentració de solut a la fase orgànica (g/L)

m_t massa teòrica produïda a l'elèctrode (g)

n número d'electrons estequiòmètrics intercanviats en un procés (mol)

N_A constant de Faraday (C·mol)

O/A relació de volums orgànic-aquós

$pH_{0,5}$ pH de semireacció

pH_{eq} pH d'equilibri químic

$(S/P)_{org}$ relació molar entre sulfats i Primene 81R a la fase orgànica

Q quantitat de càrrega elèctrica total que ha passat per l'electròlit (C)

q càrrega d'un electró (C)

R la constant dels gasos ideals (J/(K·mol))

Re rendiment elèctric (%)

ΔS° és la variació d'entropia (J/(K·mol))

T temperatura (K)

t temps (s)

V_{aq} volum de la fase aquosa (L)

V_{org} volum de la fase orgànica (L)

α factor de separació

7. Bibliografia

Agarwal, S., Ferreira, A., Santos, S., Reis, M.T., Ismael, M., Correia, M. and Carvalho, J., 2010. Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640. *International Journal of Mineral Processing*, 97(1-4), pp.85–91.

Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Karidakis, T. and Katsiapi A., 2009. Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores. *Minerals Engineering*, 22(14), pp.1181–1192.

Agència Catalana de l'Aigua, Proposta d'acord del consell d'administració de fixació de criteris en relació a la vigilància i control de la qualitat de les aigües marines litorals i els paràmetres i límits dels abocaments, 2004. [Última consulta: 5 d'octubre de 2015]. Disponible a:

<http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/sollicituds/criteris_abocaments.pdf>.

Alguacil, F.J. and Amer, S., 1986. The extraction of iron(III) from aqueous sulphate solutions by primene sulphate. *Hydrometallurgy*, 15(3), pp.337–350.

Alguacil, F.J., Amer, S. and Luis, A., 1987. The influence of the diluent on the extraction of iron(III) from aluminium sulphate solutions by the amine Primene 81R sulphate. *Hydrometallurgy*, 18(1), pp.65–73.

Alguacil, F.J. and Cobo, A., 1998. Extraction of nickel from ammoniacal/ammonium carbonate solutions using Acorga M5640 in Iberfluid. *Hydrometallurgy*, 50, pp.143–151.

Alguacil, F.J., Cobo, A. and Alonso, M., 2002. Copper separation from nitrate / nitric acid media using Acorga M5640 extractant Part I: Solvent extraction study. *Chemical Engineering Journal*, 85, pp.259–263.

Alonso-González, O., Nava-Alonso, F., Uribe-Salas, A. and Dreisinger, D., 2010. Use of quaternary ammonium salts to remove copper–cyanide complexes by solvent extraction. *Minerals Engineering*, 23(10), pp.765–770.

Bachmanna, R.T., Wiemkena, D., Tengkiatb, A.B. and Wilichowski, M., 2010. Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil. *Separation and Purification Technology*, 75(3), pp.303–309.

Ballester, A., Verdeja, L.F. and Sancho, J., 2000. *Metalurgia Extractiva, Volumen I, Fundamentos*, Espanya: Editorial Síntesis S.A. ISBN: 84-7738-802-4.

Barakat, M.A. and Mahmoud, M.H.H., 2000. Recovery of Metal Values from Car-Radiator Scrap. *Separation Science and Technology*, 35(14), pp.2359–2374.

Bayat, B. and Sari, B., 2010. Comparative evaluation of microbial and chemical leaching processes for heavy metal removal from dewatered metal plating sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 174, pp.763–769.

Billard, I., Ouadi, A., Jobin, E., Champion, J., Gaillard, C. and Georg, S., 2011. Understanding the Extraction Mechanism in Ionic Liquids: UO_2^{2+} / HNO_3 /TBP/C4-mimTf 2 N as a Case Study. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29(4), pp.577–601.

Bryan, E. and July, R., 1963. Long-chain Alkyl Amines. *Inorganic Chemistry*, 2(5), pp.11–14.

Biominewiki. The free and live knowledge base focused on biohydrometallurgy. [Última consulta: 15 de setembre de 2015]. Disponible a: <http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Main_Page>.

Bureau of International Recycling, 2015. [Última consulta: 9 d'octubre de 2015]. Disponible a: <<http://www.bir.org/>>.

Chenga, C.Y., Urbani, M.D., Davies, M.G., Pranolo, Y. and Zhua, Z., 2015. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. *Minerals Engineering*, 77, pp.17–24.

Chumillas and Tarongi, 2014. [Última consulta: 7 de març de 2016]. Disponible a: <www.chumillas-tarongi.com>.

Coll, M.T., Fortuny, A., Kedari, C.S. and Sastre, A.M., 2012. Studies on the extraction of Co(II) and Ni(II) from aqueous chloride solutions using Primene JMT-Cyanex272 ionic liquid extractant. *Hydrometallurgy*, 125-126, pp.24–28.

Comunidad de Madrid; Ley sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento, 2015. [Última consulta: 5 d'octubre de 2015]. Disponible a: <<http://www.madrid.org/wleg/servlet/Servidor?opcion=VerHtml&nmnorma=374&cdesta cd=P>>.

Consorci per a la Defensa de la Conca del Besòs, Reglament regulador d'aigües residuals, 1994. [Última consulta: 5 d'octubre de 2015]. Disponible a: <http://www.besos.cat/pdf/reglament_regulador_aigues_residuals.pdf>.

Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia, Ordenanza reguladora de la prestación del servicio de saneamiento y depuración del Consorcio de Aguas de Bilbao Bizkai, 2006. [Última consulta: 5 d'octubre de 2015]. Disponible a: <https://www.consorciodeaguas.com/web/Normativa/pdf/OSERVICIO_SAN_C.pdf>.

Das, S.C. and Gogia, S.K., 1991. The effect of Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} during electrowinning of nickel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(1), pp.64–72.

Das, S.C. and Gopala Krishna, P., 1996. Effect of Fe(III) during copper electrowinning at higher current density. *International Journal of Mineral Processing*, 46(1-2), pp.91–105.

Davenport, W.G., 2002. Extractive Metallurgy of copper Fourth Edi., Kidlington: Elsevier Science Ltd. ISBN: 0080440290.

Deep, A., Kumar, P. and Carvalho, J.M.R., 2010. Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640. *Separation and Purification Technology*, 76(1), pp.21–25.

Dermentzis, K.K., Christoforidis, A. and Valsamidou, E., 2011. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *International Journal of Environmental Sciences*, 1(5), pp.697–710.

- Dow Chemical Company, 2015. [Última consulta: 10 octubre de 2015]. Disponible a: <<http://www.dow.com/>>.
- Ehsani, A., Yazici, E.Y. and Deveci, H., 2012. The influence of impurity ions on the electrowinning of copper from waste PCBs leaching solutions. XIII International Mineral Processing Symposium, (1), pp.443–449.
- Fornari, P. and Abbruzzese, C., 1999. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy*, 52(3), pp.209–222.
- Garole D.J., Garole V.J. and Dalal D.S., 2012. Recovery of Metal Value from Electroplating Sludge. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(3), pp.61–63.
- Generalic, Eni. "Periodic Table of the Elements, Calculators, and Printable Materials", 2017. [Última consulta: 10 d'abril de 2017]. Disponible a: <<http://www.periodni.com/>>.
- Generalitat de Catalunya, 2002. Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies. Manuals d'ecogestió, 6. Departament de Medi Ambient, ed., Catalunya: Generalitat de Catalunya. ISBN: 84-393-5660-9.
- Generalitat Valenciana - Entitat de Sanejament d'Aigües, 2015. [Última consulta: 9 d'octubre de 2015]. Disponible a: <<http://www.epsar.gva.es/sanejament/docs/120.pdf>>.
- Gillespie, R.J., Humphreys, D.A., Baird, N.C, Robinson, E.A., 1990. Química, Volum 2, Espanya: Editorial Reverté, S.A., ISBN 84-291-7188-6.
- Grace, R. and Spiccia, L., 1993. Kinetics of anation of Cr (III) hydrolytic oligomers : reaction of dimer with sulphate. *Inorganica Chimica Acta*, 213, pp.103–110.
- Grupo Barcelonesa: Productos Químicos Industriales, 2016. [Última consulta: 30 de gener de 2016]. Disponible a: <grupbarcelonesa.com/esp/default.aspx>.
- Gupta, B., Deep, A. and Tandon, S.N., 2002. Recovery of Chromium and Nickel from Industrial Waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(12), pp.2948–2952.
- Hoffland Environmental Inc., 2015. [Última consulta: 10 d'octubre de 2015]. Disponible a: <<http://hoffland.net/>>.
- Hughes, M.A., Whewell, R.J. and Foakes, H.J., 1981. The remaining three processes are all more selective in the components that they remove. Evaporation tends to remove diluent, and would result in a more concentrated reagent if no other processes occurred. Given the low aqueous solubilities of the oxim. *Hydrometallurgy*, 7, pp.7–26.
- Hutton-Ashkenny, M., Ibane, D. and Barnard, K.R., 2015. Reagent selection for recovery of nickel and cobalt from nitric acid nickel laterite leach solutions by solvent extraction. *Minerals Engineering*, 77, pp.42–51.
- Imer, S. and Varnali, T., 2000. Modeling chromium sulfate complexes in relation to chromium tannage in leather technology : a computational study. *Applied Organometallic Chemistry*, 14, pp.660–669.

- James, M.G., Beattie, J.K. and Kennedy, B.J., 2000. Recovery of chromate from electroplating sludge. *Waste Management & Research*, 18(3), pp.380–385.
- James, M.G., Beattie, J.K. and Kennedy, B.J., 2000. Recovery of chromate from electroplating sludge. *Waste Management & Research*, 18(4), pp.380–385.
- Jandova, J., Stefanová, T. and Niemczyková, R., 2000. Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hydrometallurgy*, 57(1), pp.77–84.
- Juan, D. de, Lozano, L.J. and Meseguer, V., 1998. Extracción de cromo con disolventes orgánicos. Parte III. *Revista Metalurgia Madrid*, 34(5).
- Juan, D. de, Meseguer, L.J.L., 1998. Extracción de cromo con disolventes orgánicos. II parte. Extracción con TBP y con Primene 81R. *Revista Metalurgia Madrid*, 34(4).
- Kopylovich, M.N., Kirillova, A.M., Baevb, A.K. and Pombeiro, A.J.L., 2003. Heteronuclear iron(III)-chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206(1-2), pp.163–178.
- Kuchar, D., Fukuta, T., Kubota, M. and Matsuda, H., 2010. Recovery of Cu, Zn, Ni and Cr from Plating Sludge by Combined Sulfidation and Oxidation Treatment. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, (2), pp.62-66.
- Lewatit – Liquid Purification Technologies –Lanxes, 2016. [Última consulta: 28 d’agost de 2016]. Disponible a: < <http://lpt.lanxess.com/en/lewatit/>>.
- Lett, D.S., 2004. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy : a Review. *Chemistry for Sustainable Development*, (12), pp.81–91.
- Li, C., Xie, F., Ma, Y., Cai, T., Li, H., Huang, Z. and Yuan, G., 2010. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), pp.823–833.
- Li, M., He, Z. and Zhou, L., 2011. Removal of iron from industrial grade aluminum sulfate by primary amine extraction system. *Hydrometallurgy*, 106(3-4), pp.170–174.
- London Metal Exchange, 2015. [Última consulta: 31 d’octubre de 2015]. Disponible a: <lme.com>.
- Lozano, L.J. and Juan, D., 2001. Solvent extraction of polyvanadates from sulphate solutions by primene 81R. Its application to the recovery of vanadium from spent sulphuric acid catalysts leaching solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19(4), pp.659–676.
- Lu, J. and Dreisinger, D., 2013. Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms. *Hydrometallurgy*, 137, pp.13–17.
- M.W. Watermark, 2016. [Última consulta: 11 de gener de 2016]. Disponible a: <mwwatermark.com>.
- Mahmoud, M.H.H. and Barakat, M.A., 2001. Utilization of spent copper-pickle liquor for recovery of metal values. *Renewable Energy*, 23(3-4), pp.651–662.

- Met-Chem Inc -Consultants in Mining and Metallurgy, 2016. [Última consulta: 11 de gener de 2016]. Disponible a: <met-chem.com>.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P. and Das, S.C., 2002. Effect of Cr(III) on the electrodeposition of nickel from acidic sulfate solutions. *Minerals Engineering*, 15, pp.531–537.
- Morais, C. a. and Ciminelli, V.S.T., 2007. Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III). *Minerals Engineering*, 20(8), pp.747–752.
- Nan, J., Han, D. and Zuo, X., 2006. Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries. *Hydrometallurgy*, 84(1-2), pp.75–80.
- Nawaz, S. Naveed, Z., 2006. Copper Extraction from Copper Rolling Mills Scraps using Solvent Acorga M5640. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 28(1), pp.44–50.
- Nickelhütte Aue GmbH, 2015. [Última consulta: 12 d'octubre de 2015]. Disponible a: <nickel-recycling.com>.
- Okorafor, O.C., 1999. Solubility and density isotherms for the sodium sulfate-water-methanol system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(3), pp.488–490.
- Pandey, B.D., Cote, G. and Bauer, D., 1996. Extraction of chromium (III) from spent tanning baths. *Hydrometallurgy*, 40(3), pp.343–357.
- Panigrahi, S., Parhi, P.K., Sarangi, K. and Nathsarma, K.C., 2009. A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N. *Separation and Purification Technology*, 70(1), pp.58–62.
- Peng, C.S., Song, S.X. and Juan, A.O., 2011. Copper and Nickel Recovery from Electroplating Sludge by the Process of. *International Journal of Environmental Research*, 5(3), pp.797–804.
- Pletcher, D. and Walsh, F.C., 1990. *Industrial Electrochemistry* Second Edition, London: Chapman and Hall.
- Pranolo, Y., Zhang, W. and Cheng, C.Y., 2010. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system. *Hydrometallurgy*, 102(1-4), pp.37–42.
- PRTR España - Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, 2015. [Última consulta: 9 d'octubre de 2015]. Disponible a: <prtr-es.es>
- Quimidroga S.A., 2016. [Última consulta: 30 de gener de 2016]. Disponible a: <http://quimidroga.com/>.
- Richardson, H.W., 1997. *Handbook of Copper Compounds and Applications* M. D. Inc, ed., New York. ISBN: 0-8247-8998-9.
- Rodríguez, F.C., 2005. *Biotecnología ambiental*, Madrid: Tebar. ISBN: 978-84-7360-211-2.

- Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C. and Choppin, G.R., 2004. Solvent Extraction Principles and Practice Second Edi., Estats Units d'America: Marcel Dekker Inc. ISBN: 0-8247-5063-2.
- Sanuki, S., Jyumonji, M. and Majima, H., 2000. Extraction of Ag(I) from aqueous thiocyanate solution with Primene JMT or TOA. *Hydrometallurgy*, 55(2), pp.119–136.
- Schrötterová, D. and Nekovar, P., 2000. Extraction of Cr (VI), Mo (VI), and W (VI) from Sulfate Solutions by Primary Amine. *Chemical Papers*, 54(6), pp.393–397.
- Schrötterová, D. and Nekovar, P., 1999. Extraction of Iron (III) from Aqueous Sulfate Solutions. *Chemical Papers*, 53(6), pp.412–416.
- Senthilnathan, J., Mohan, S. and Palanivelu, K., 2005. Recovery of Chromium from Electroplating Wastewater Using DI 2-(Ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Separation Science and Technology*, 40(10), pp.2125–2137.
- Silva, J.E., Soares, D., Paiva, P., Labrincha, A. and Castro, F., 2005a. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), pp.195–202.
- Silva, J.E., Paiva, P., Soares, D., Labrincha, A. and Castro, F., 2005b. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1-3), pp.113–118.
- Sita Spe Iberica, 2017. [Última consulta: 10 d'abril de 2017]. Disponible a: <<http://www.sitaspe.es/>>.
- Sridhar, V. and Verma, J.K., 2011. Extraction of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of manganese-bearing sea nodules using LIX 984N and ACORGA M5640. *Minerals Engineering*, 24(8), pp.959–962.
- Sridhar, V., Verma, J.K. and Kumar, S. a., 2009. Selective separation of copper and nickel by solvent extraction using LIX 984N. *Hydrometallurgy*, 99(1-2), pp.124–126.
- Stunzi, H. and Marty, W., 1983. Early Stages of the Hydrolysis of Chromium (III) in Aqueous Solution. Characterization of a Tetrameric Species. *Inorganic Chemistry*, 22(15), pp.2145–2150.
- Tait, B.K. and Shillington, D.P., 1993. Effect of isodecanol on amine extraction systems. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11(5), pp.877–887.
- Taylor, P., Le, H.L., Jeong, J., Lee, J. and Pandey, B.D., 2011. Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, 32, pp.90–104.
- Telushchenko, E.A., Kopylovich, M.N. and Baev, A.K., 2000. Mechanism of Formation of Hydroxo Complexes in the Systems Cr(III)-M(II)-NO₃-H₂O. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 45(7), pp.1249–1252.
- Twidwell, L.G., Dahnke, D.R., Arthur, B.W. and Nordwick, S.M., 1986. Recovery of metal values from metal-finishing hydroxide sludges by phosphate precipitation. *Hazardous Waste Research Laboratory*, pp.338–351.

- Twidwell, L.G. and Dahnke, D.R., 2001. Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 1(2), pp.76–88.
- Vegliò, F., Quaresima, R., Fornari, P. and Ubaldini, S., 2003. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 23(3), pp.245–252.
- Veit a, H.M., Bernardesa, A.M., Ferreira J.Z., Tenorio J.A.S. and Malfatti, C.F., 2006. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 137, pp.1704–1709.
- Vilarinho, C., Castro, F., Carneiro, F. and Ribeiro, A., 2012. Development of a Process for Copper Recovering from Galvanic Sludges. *Materials Science Forum*, 730-732, pp.575–580.
- Wikipedia, the free encyclopedia, 2015. [Última consulta: 15 d'octubre de 2015]. Disponible a: <en.wikipedia.org/wiki/Main_Page>.
- Wilson, A.M., Bailey P.J., Tasker, P.A., Turkington, J.R., Grant, R.A. and Love J.B., 2014. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *The Royal Society of Chemistry*., 43(1), pp.123–134.
- Xie, F. and Dreisinger, D.B., 2010. Copper solvent extraction from alkaline cyanide solution with guanidine extractant LIX 7950. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(6), pp.1136–1140.
- Zhou, Z., Holm, M. and O'Keefe, T.J., 2000. The effects of Al^{3+} and Cr^{3+} on nickel electrowinning from sulfate electrolyte. *Bulletin of Electrochemistry*, 16(8), pp.358–362.
- Zhu, Z., Zhang, W., Pranolo, Y. and Cheng, C.Y., 2012. Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 127-128, pp.1–7.

8. Annexos

Annex A: Productes de solubilitat de compostos metàl·lics.

Taula 8.1. Productes de solubilitat d'alguns hidròxids metàl·lics a 25°C (Generalic, Eni., 2017).

Compost	Kps
Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$
Cd(OH) ₂	$5,3 \cdot 10^{-15}$
Co(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-15}$
Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
Cu(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-19}$
Fe(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH) ₃	$2,6 \cdot 10^{-39}$
Pb(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Ni(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-16}$
Zn(OH) ₂	$4,1 \cdot 10^{-17}$

Taula 8.2. Productes de solubilitat d'alguns compostos sulfurosos a 25°C (Generalic, Eni., 2017).

Compost	Kps
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$
CdS	$8 \cdot 10^{-27}$
CoS	$2 \cdot 10^{-25}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeS	$6,8 \cdot 10^{-18}$
PbS	$8 \cdot 10^{-28}$
NiS	$3 \cdot 10^{-19}$
ZnS	$1,1 \cdot 10^{-21}$

Annex B:

Taula 8.3. Potencials estàndard de reducció (Gillespie, R.J, 1990).

Semirreacció	E°(V)
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.41
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.13
$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$	+0.40
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.92
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.52
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.76
$\text{Au}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.83