

FISICO-QUIMICA METALURGICA

RECICLAJE, METALES PRECIOSOS Y OTROS Clase 01/01

Prof. Dr. Leandro Voisin A.





PART IV

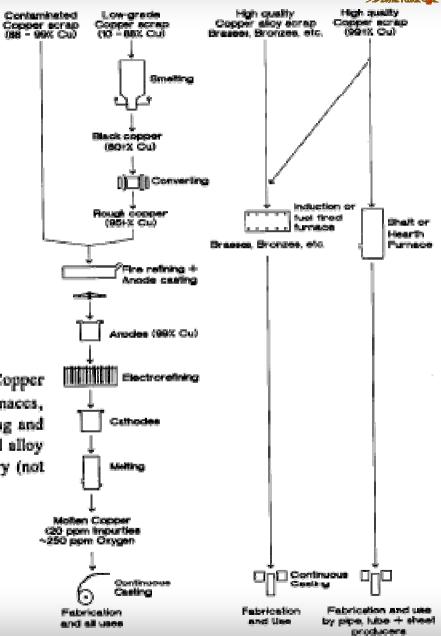
Reciclaje, co-productos, recuperación y refino de metales preciosos desde chatarras de metales bases





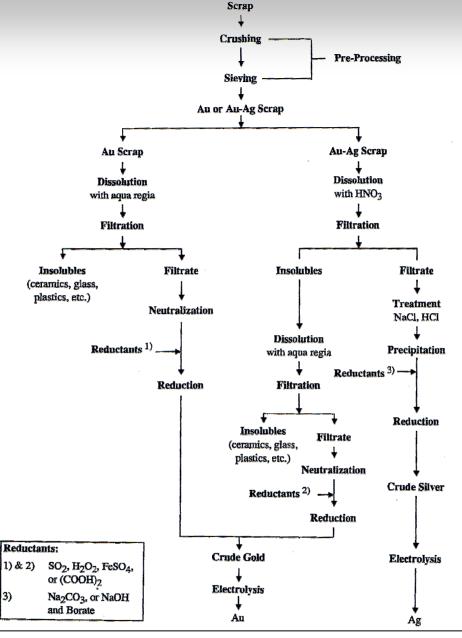
Producción de cobre a partir de reciclaje

FIG. 1.9. Flowsheet of Processes for Recovering Copper and Copper Alloys from Scrap. Low-grade scrap is usually smelted in blast furnaces, but several other processes are used, e.g. top blown rotary smelting and electric furnace smelting (Metallgesellschaft, 1993). Contaminated alloy scrap is melted, slagged and east as ingots for the foundry industry (not shown).







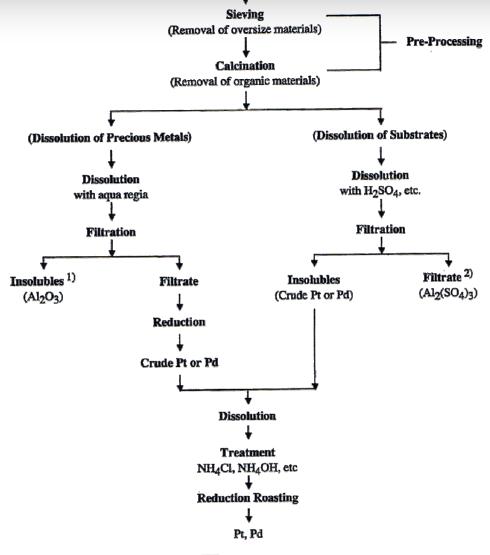


Proceso de reciclaje de PM desde chatarras electrónica industrial.

 $Reductores\ 1)\ y\ 2)\ SO_2,\ H_2O_2,\ FeSO_4\ o\ (COOH)_2\ y\ 3)\ Na_2CO_3\ \delta\ NaOH\ y\ Boro.$







Scrap

- recycled and used as refractory materials
- 2) re-used for dissolved aluminum content

Proceso de reciclaje de PM desde chatarras de catalizadores.

1) Reciclado y utilizado como ladrillos refractarios 2) Reusado como aluminio.



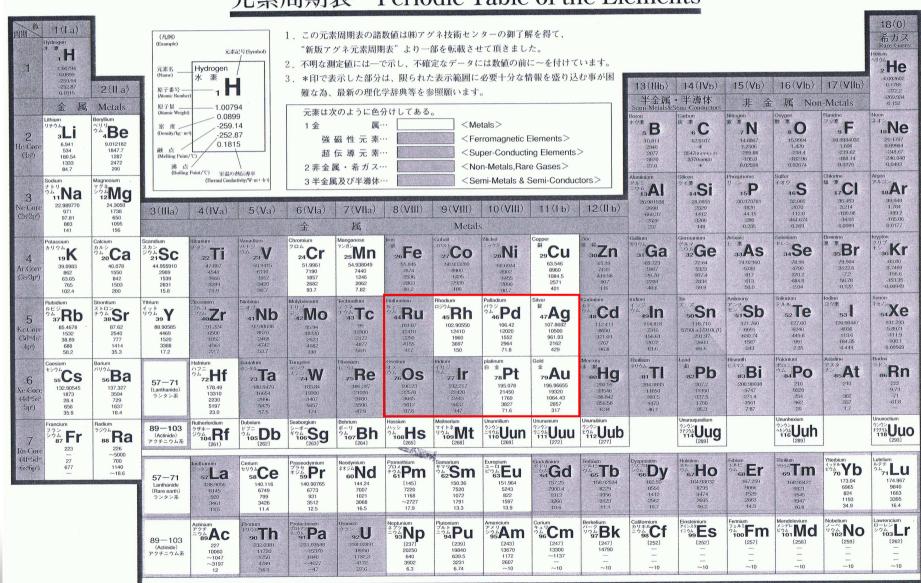


A generic name Precious Metals "PM" is given to gold, silver, and the six platinum group metals "PGM" (platinum, palladium, rhodium, iridium, osmium and ruthenium). These metals have a long history and close relationship with manking, and they have exerted considerable influence on the development of society because of their special characteristic





元素周期表 Periodic Table of the Elements







The variety of processes used in the recovery and refining of PM can be classified into two major process categories which are based on the differences in the raw material sources

- ~ from <u>primary sources</u>, those concentrates obtained from mined platinum bearing copper-nickel sulfide ores, etc.
- ~ from <u>secundary raw material sources</u> such as recycled industrial products, spent catalyst, electronic scrap, spent electrolytes, and jewerly scrap.

The recovery method chosen depends on the physical form of the source, its precious metal content, and the nature of the other elemets present.





Secundary metallic sources

- ~ high grade (with a high precious metal content, ex, jewerly scrap): dissolved with acids, recovery by electrowining, ion exchange or group separation precipitation.
- ~ low grade: crushing and sizing, upgrading by beneficiation and/or concentration by physical and mechanical means, and then are processed for recovery and refining by the methods mentioned above.





Recovery and Refining of Precious Metals from Primary Sources





Part I, Contents

A.- Recovery and Refining of PGM

- Raw materials found with nickel and copper sulfide concentrate
- Raw materials from the Merensky Reef in South Africa
- Conventional method
- Solvent Extraction technology (SX)

INCO Acton Refinery Method, (Canada)
Matthey Rustenburg Refinery Method (South Africa)
Lonrho Refinery Method (South Africa)

B.- Recovery and Refining of Gold and Silver

- Cyanidation process
- Recovery and refining from base metal slimes





A.- Recovery and refining of PGM

There are two primary sources for the PGM:

- ~ Those found along the chromite vein in pyroxene deposits in South Africa`s Bushveld complex
- ~ Those derived from anodes slimes, a by-product of primary copper and/or nickel electrorefining.

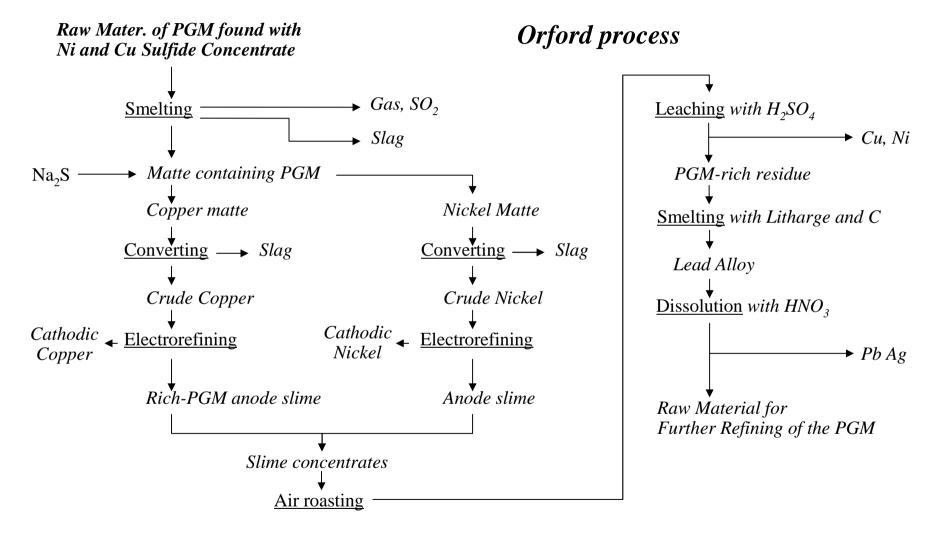
Aluvial deposits of native platinum or alloys such as osmiridium are so scarce that they are not included.

 $\underline{Major\ primary\ PGM} = Pt,\ Pd$ $\underline{Minor\ secondary\ PGM} = Ru,\ Rh,\ Os\ and\ Ir$



Raw materials found with nickel and copper concentrate





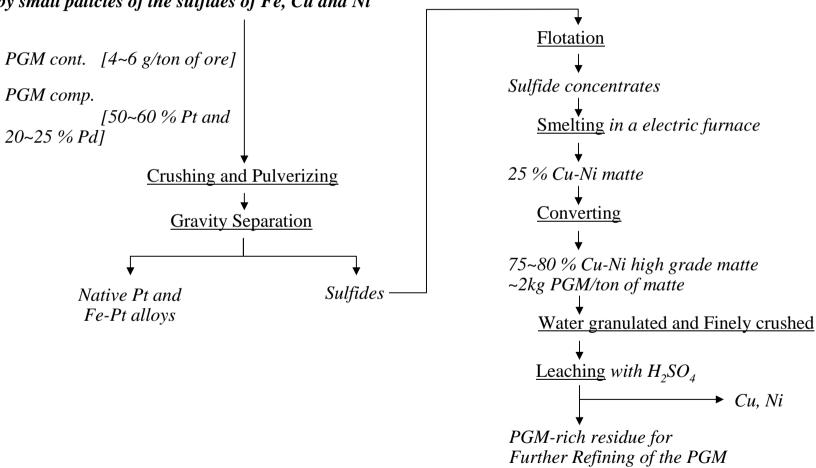
The pressurized carbonyl process practiced by INCO Canada strips Ni as gaseous Ni carbonyl, and leaves residues that contain PGM



Raw materials from the Merensky Reef in South Africa



Raw Mater. of Pt-bearing Iron-chromite reef layers accompanied by small paticles of the sulfides of Fe, Cu and Ni



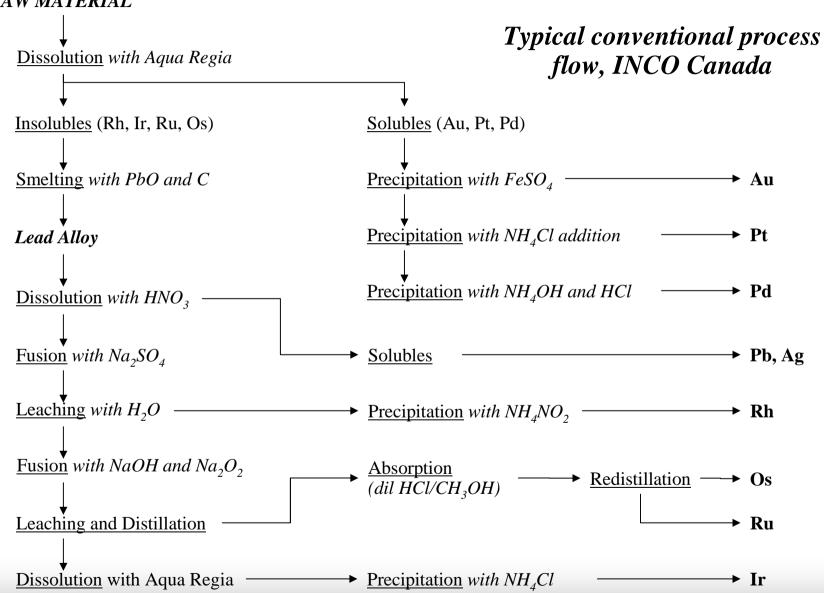
For raw materials, the Pt, partly in the form of native metal, is invariably found as a Fe-Pt alloy and/or as the sulfide, and arsenide of Fe, Cu or Ni.



Conventional method



RAW MATERIAL







B.- Recovery and refining of Gold and Silver

There are 2 main mineral sources for gold and silver production:

-Sources from the Witwatersrand Basin in South Africa (Au, Ag native, compounds in quartz veins and scattered in gravels).

-Associated with base metal sulfide concentrates such as Cu, Pb and Zn, including arsenides, tellurides or antimonides (PM are concentrated in the electrolytic refining anode slimes).

Gold and Silver Silicious ores are used as slag-forming fluxing agent in pyrometallurgy or they are treated by amalgamation, cyanidation and chlorination methods for metal separation and recovery.





Cyanidation Process

Au, Ag BEARING SILICIOUS ORES

Proceso que se emplea más ampliamente en el mundo

Primary crushing

Mineral Dressing

Handpicking, Gravity separation or

Sorting (Y-ray)

Reagents $Ca/K_1/Na_2-(CN)_2$

Secundary crushing, & Pulverizing & Dissolution Rod mills or Pebble mills

Gangue minerals $(Al_2O_3, SiO_2, etc.)$

 $4Au + 4Ca(CN)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Ca[Au(CN)_2]_2 + 2Ca(OH)_2$

 $2Ag_2S + 5Ca(CN)_2 + 2H_2O + O_2$ $\rightarrow 2Ca[Ag(CN_2)]_2 + Ca(CNS)_2 + 2Ca(OH)_2$

 $Air + O_2 -$

Cyanide leach solution

Filtration

Oliver filter press

Clarified leaching

→ Solid residues

 $Ca[Au(CN_2)]_2 + Zn \rightarrow 2Au + Ca[Zn(CN)]_4 + Ca(OH)_2 + H_2$ $Zn + 2Ca(CN_2) + 2H_2O \rightarrow Ca[Zn(CN)_A] + Ca(OH)_2 + H_2$

Addition of Zn

Spray tower

➤ Removed Dissolved O₂ down 0.5 mg/l

Au, Ag precipitate

Filter press & Drier

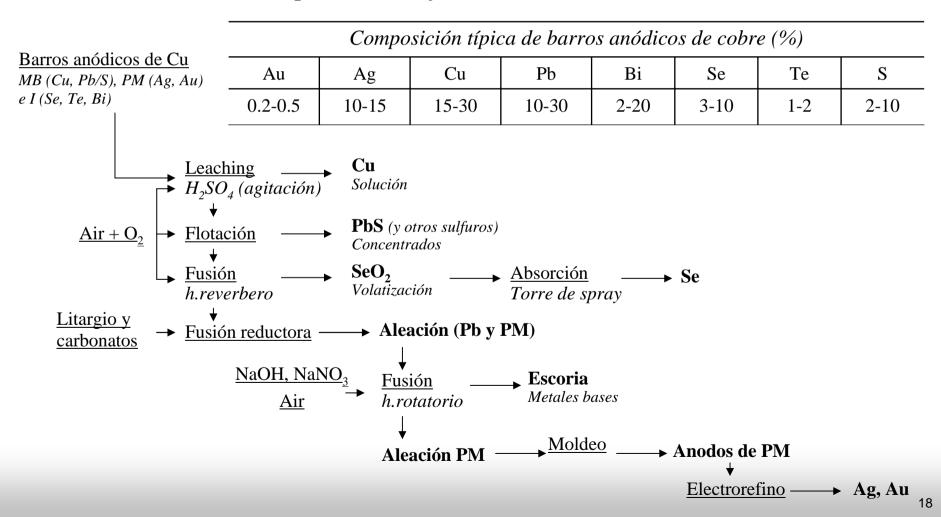
Au, Ag dried precipitate







1. Los barros anódicos generados en la etapa de ER de cobre crudo, contienen Au, Ag como PM y otros elementos tales como Se, Te en traza con compuestos sulfurados insolubles.







Recovery and Refining of Precious Metals from Scrap

Los PM de alta pureza >99.5% son principalmente comercializados en lingotes y utilizados en numerosas aplicaciones industriales como componentes electrónicos, catalizadores, etc. La recuperación de los PM desde chatarras depende fuertemente de la demanda de mercado y de las reservas de sus fuentes primarias (minería de sus minerales asociados).

Para seleccionar un proceso de reciclaje de PM eficiente y técnicoeconomicamente adecuado resulta indispensable conocer la naturaleza y las características de los productos industriales y chatarras a procesar.

La recuperación de PM desde fuentes secundarias contempla la recuperación y el posteior refino de los elementos preciosos individuales y debe ser considerado como un proceso global al momento de evaluar su eficiencia y viabilidad.





Tratamientos previos al reciclaje de chatarras que contienen PM

- Tipo de PM contenidos en estos materiales
- Otros materiales constituyentes y sus características
- Estimación del contenido de PM y de otros materiales en las chatarras.
- Metodos de manofactura y formas de las chatarras a ser recicladas.
- Cuando las chatarras a ser recicladas se encuentran en ó son una solución, debemos considerar su composición, característica y la química de los PM que la componen.





Pre-Processing Treatment	Content	Practical Examples
1. Calcination	 Recycled materials which contain organic substances or carbonaceous materials are calcined, whereby producing ashes and decreasing the total amount of scrap materials to be processed in the following processes. Furnaces (classified from the combustion method) include: gate furnace, hearth furnace, fluidized bed furnace, pulverized furnace, rotary furnace, cyclone furnace, multiple hearth furnace, etc. 	 Catalysts with carbon or organic substrates Polishing powders Photographic films and paper wastes Chinawares or electroconductive pastes Precious metals adsorbents and activated carbon from electrolytes Others, including electronic components, etc.





2. Crushing

- Crushing is done to materials which contain precious metal encapsulated so that better liberation and recovery of precious metals, and accurate evaluation of their contents, can be done.
- (2) Crushing methods and machines are selected based on crushing needs and shapes of the recycled materials; examples include: jaw crusher, edge runner crusher, hammer-mill, stamp-mill, ball-mill, etc.

- Alumina-based catalysts
- Glass encapsulated lead scrap
- Solidus materials similar to mine concentrates
- Others: condenser chips, resistors, plastic mold devices, ceramic devices, etc.

3. Classification

- (1) When recycled materials are mixed with other materials not containing precious metals, and they are of different sizes, classification by sieves or gravitational separation is done to concentrate materials containing precious metals.
- (2) Simple classification: hand-shaked sieving; other methods include the vibrating sieveclassification machine, jigging water-table, etc.
- Elimination of oversizes mixed in recycled materials
- Separation of recycled material from others utilizing the differences in size, shape or specific gravity, after treatment by calcination or crushing





Pre-Processing Treatment	Content	Practical Examples
4. Magnetic Separation	 Separation based on magnetic differences of materials. Ordinary magnets fulfill the purpose of separation; the use of stronger magnets such as samarium-cobalt or electromagnets can separate materials such as precious metal surface coatings having nickel electroplating underneath. 	 Elimination of iron metal, iron powders, iron-nickel alloys, etc. Separation and recovery of gold plated materials with nickel undercoatings on copper substrates
5. Filtration	 Filtration separation is done when one of the recycled materials is solid and the other is liquid. Filtration includes: gravity filtration, vacuum filtration, pressurized filtration, centrifugal filtration, etc. 	 Elimination of oversized or alien substances in photographic developer solution or electrolytic solution Separation of electrolytic residues containing precious metals





6. Chemical Treatment	 This is preliminary chemical treatment before refining precious metals. These treatments are often used in subsequent separation and refining during recovery of precious metals from scraps. Reacting certain chemicals with either recycled materials or scraps may make them separable by filtration. 	* Calarysis with precious
7. Electrolysis	 Electrolysis in pre-processing is used to precipitate precious metals on the cathode for recovery from solution. 	Waste solution treatment in electro-plating processes
	(2) This is used in refining of precious metals as well as in pre-processing treatment.	 Treatment of photodeveloper and fixer solution





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de disolución

(1) Chatarra de Oro disuelta en agua regia a la forma de cloruro de oro:

$$2Au + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 4H_2O + 2NO \uparrow + 2AuCl_3$$

 $2AuCl_3 + HCl \rightarrow HAuCl_4$

(2) Oro disuelto en una solución de cianuro bajo la presencia de agentes oxidantes como aire ó peroxido de hidrogeno a la forma de cianuro de oro:

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 \rightarrow 2KAu(CN)_2 + 2KCN$$







REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de reducción

- (1) Cloruro de oro en solución puede ser reducido por una de las siguientes reacciones:
 - a) Reacción con dióxido de azufre:

$$2HAuCl_4 + 3SO_2 + 6H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 8HCl + 2Au$$

b) Reacción con peroxido de hidrogeno alcalino:

$$2HAuCl_4 + 6NaOH + 3H_2O_2 \rightarrow 6H_2O + 3O_2 + 3HCl + 6NaCl + 2Au$$

c) Reacción con sulfato ferroso o con ácido oxálico:

$$HAuCl_4 + 3FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl + Au$$

 $2HAuCl_4 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow 8HCl + CO_2 + 2Au$

d) Reacción con polvo de cobre o de cinc:

$$2HAuCl_4 + 3Zn \rightarrow 3ZnCl_2 + 2HCl + 2Au$$

 $2KAu(CN)_2 + Zn \rightarrow K_2Zn(CN)_4 + 2Au$

e) Reacción electrolítica utilizando una placa de oro como ánodo y un bloque de grafito como cátodo:

$$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$$





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE PLATA DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de disolución

(1) Plata disuelta en ácido nítrico:

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

(2) Plata disuelta en ácido sulfúrico caliente:

$$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + SO_2 \uparrow + Ag_2SO_4$$

(3) Plata disuelta en cianuro:

$$2Ag + 4KCN + H_2O_2 \rightarrow 2KAg(CN)_2 + KCH$$





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE PLATA DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de reducción

- (1) Nitrato de plata puede ser reducido por una de las siguientes reacciones:
 - a) Reacción con polvo de cobre, cinc o aluminio:

$$2AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$$

b) Reacción con formaldehído alcalino:

$$4AgNO_3 + HCHO + NaOH \rightarrow 4NaNO_3 + 3H_2O + CO_2 \uparrow + 4Ag$$

c) Reacción electrolítica:

$$Ag + e^- \rightarrow Ag$$

d) Reducción pirometalúrgica en presencia de cinc en polvo o de carbonato de sodio, luego de la conversión a cloruro de plata:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$$

 $2AgCl + Zn \rightarrow ZnCl_{2} + 2Ag$

(2) Plata en solución de cianuro puede ser fácilmente reducida con polvo de cinc:

$$2KAg(CN)_2 + Zn \rightarrow K_2Zn(CN)_4 + 2Ag$$

(3) Los métodos antes descritos generan una plata con pureza < 99.99 %, sin embargo mediante electrorefinación es posible obtener plata con una pureza superior.





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de disolución

(1) Platino disuelto por agua regia para formar una sal de hexacloruro de platino:

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3H_2PtCl_6 + 4NO \uparrow +8H_2O$$





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de reducción

- (1) El hexacloruro de platino puede ser reducido por una de las siguientes reacciones:
 - a) Reacción con polvo de cinc o aluminio:

$$H_2PtCl_6 + 3Zn \rightarrow 3ZnCl_2 + H_2 \uparrow + Pt$$

b) Reacción con ácido fórmico caliente:

$$H_2PtCl_6 + 2HCOOH \rightarrow 6HCl + 2CO_2 \uparrow + Pt$$

c) Reacción con formaldehído alcalino:

$$H_2PtCl_6 + HCHO + 6NaOH \rightarrow 6NaCl + 5H_2O + CO_2 \uparrow + Pt$$

(2) Calcinación de hexocloroplatino de amonio. El compuesto se obtiene como un precipitado mediante la adición de cloruro de amonio a la solución que contiene los iones de platino:

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2HCl$$

 $(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow 2NH_4Cl + 2Cl_2 + Pt$

Para obtener platino puro, la solución debe ser primero neutralizada con una solución alcalina, debido a la hidrólisis de otros iones metálicos se produce la precipitación de impurezas metálicas las que son removidas por filtración. Posteriormente, la solución filtrada que contiene los iones de platino $(PtCl_6^{-2})$ reacciona con el cloruro de amonio para precipitar $(NH_4)_2PtCl_6$.





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE PALADIO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de disolución

(1) El paladio puede ser disuelto por agua regia, ácido clorídrico, ácido nítrico caliente ó clorina:

$$\begin{split} Pd + 3HCl + HNO_3 &\rightarrow PdCl_2 + NOCl + 2H_2O \\ PdCl_2 + 2HCl &\rightarrow H_2PdCl_4 \\ 3Pd + 18HCl + 4HNO_3 &\rightarrow 3H_2PdCl_6 + 4NO \uparrow + 8H_2O \\ Pd + Cl_2 &\rightarrow PdCl_2 \end{split}$$





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE PALADIO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de reducción

- (1) El cloruro de paladio en solución puede ser reducido por una de las siguientes reacciones:
 - a) Reacción con polvo de cobre ó cinc:

$$H_2PdCl_4 + 2Zn \rightarrow 2ZnCl_2 + H_2 \uparrow + Pd$$

Este tipo de reacción de reducción mediante la adición de polvos metálicos tanbién es utilizado para nitratos de paladio ó para sulfatos en solución

b) Reacción con ácido fórmico caliente:

$$H_2PdCl_6 + 2HCOOH \rightarrow 6HCl + 2CO_2 \uparrow + Pd$$

c) Reacción con formaldehído alcalino:

$$H_2PdCl_6 + HCHO + 6NaOH \rightarrow 6NaCl + 5H_2O + CO_2 \uparrow + Pd$$

(2) Otros procesos incluyen el tratamiento de soluciones con amonio ó con cloruro de amonio de donde se obtienen los carácteristicos precipitados de color rojo, [PdCl₆(NH₄)₂] y de color amarillo, [PdCl₂ (NH₃)₂]. Estos precipitados pueden ser calcinados bajo ambiente reductor para producir paladio metálico de alta pureza.





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE RODIO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de disolución

(1) El rodio es fundido con bisulfato de potasio para generar sulfato de rodio soluble en agua:

$$4Rh + 12KHSO_4 + 3O_2 \rightarrow 6K_2SO_4 + 6H_2O + 2Rh_2(SO_4)_3$$

- (2) Se procede a formar una aleación compuesta por la sal sulfatada obtenida de la reacción anterior y un décuplo de en exeso de cinc o plomo, la aleación es tratada con ácido clorídrico o nítrico. El residuo remanente luego de remover la solución puede ser facilmente disuelto con agua regia generando cloruro de rodio, H_3RhCl_6 .
- (3) Alternativamente, el rodio puede ser mezclado con cloruro de sodio y saturado con cloro gaseoso para formar una sal soluble de cloruro de sodio-rodio, Na₃RhCl₆.





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE RODIO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de reducción

- (1) El cloruro de rodio ó el sulfato de rodio en solución puede ser reducido por una de las siguientes reacciones:
 - a) Reacción con polvo de cinc:

$$2H_3RhCl_6 + 6Zn \rightarrow 6ZnCl_2 + 3H_2 \uparrow +2Rh$$

b) Reacción con ácido fórmico caliente:

$$2H_3RhCl_6 + 3HCOOH \rightarrow 12HCl + 3CO_2 \uparrow + 2Rh$$

(2) Para lograr la obtención de rodio metálico de alta pureza es recomendable realizar repetidas disoluciones y precipitaciones de la sal de nitrato de rodio, $[(NH_4)_3 Rh (NO_2)_6]$ antes de realizar la reducción. La formación de dicha sal se genera agregando acetato de amonia a las reacciones descritas en a) y b).





REACCIONES BÁSICAS EN LA RECUPERACIÓN DE IRIDIO, OSMIO Y RUTENIO DESDE MATERIALES RECICLADOS

Operación

Reacciones básicas de reducción

Estos metales no pueden ser disueltos directamente en ácidos, sin embargo existen procedimientos generales que consisten en la formación de sus sales solubles en agua y que aseguran sus recuperaciones:

- a) Fusión peróxido-alcalina con NaOH, KNO3 ó KCl.
- b) Clorinación alcalina utilizando cloro gaseoso y NaCl.
- c) Tostación oxidante del Osmio para producir su vapor y luego absorberlo en ácido clorídrico.





RECUPERACIÓN DE PM DESDE MATERIALES RECICLADOS



Cristales (Ariiba) y Soluciones (Abajo) de varios compuestos de metales preciosos. Desde izquierda a derecha:

Nitrato de plata, cloruro de oro, cloruro de platino, cloruro de paladio,

cloruro de rodio, cloruro de iridio y cloruro de rutenio.

```
ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND: --nostringval--
STACK:

/Title
()
/Subject
(D:20110318101945-04'00')
/ModDate
()
/ModDate
()
/Keywords
(PDFCreator Version 0.9.5)
/Creator
(D:20110318101945-04'00')
/CreationDate
(Leandro Voisin A.)
/Author
```