



**Universidad de Sevilla
Escuela Superior de Ingenieros
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental**

**RECUPERACIÓN DEL GERMANIO PRESENTE EN LA
CENIZA VOLANTE PRODUCIDA EN UNA PLANTA GICC
QUE EMPLEA CARBONES DE LA CUENCA DE
ENCASUR EN PUERTOLLANO**

**Memoria que presenta la Ingeniera Industrial Fátima Arroyo Torralvo para
optar al grado de Doctora por la Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2007

JOSÉ F. VALE PARAPAR, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CERTIFICA: Que la presente memoria titulada: "RECUPERACIÓN DEL GERMANIO PRESENTE EN LA CENIZA VOLANTE PRODUCIDA EN UNA PLANTA GICC QUE EMPLEA CARBONES DE LA CUENCA DE ENCASUR EN PUERTOLLANO", presentada por el ingeniero industrial D^a. Fátima Arroyo Torralvo para optar al grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección de los Drs. D. Constantino Fernández Pereira y D. Joaquín Olivares de Valle.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado en Sevilla, a ocho de enero de dos mil siete.

Fdo. Jose F. Vale Parapar

D. CONSTANTINO FERNÁNDEZ PEREIRA CATEDRÁTICO, Y D. JOAQUÍN OLIVARES DEL VALLE, PROFESOR TITULAR, DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CERTIFICAN: Que D^a. Fátima Arroyo Torralvo ha realizado bajo nuestra dirección, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla, el trabajo que bajo el título “RECUPERACIÓN DEL GERMANIO PRESENTE EN LA CENIZA VOLANTE PRODUCIDA EN UNA PLANTA GICC QUE EMPLEA CARBONES DE LA CUENCA DE ENCASUR EN PUERTOLLANO”, presenta en esta memoria y que constituye su tesis para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado en Sevilla, a ocho de enero de dos mil siete.

Fdo. Joaquín Olivares de Valle

Fdo. Constantino Fernández Pereira

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría manifestar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la ejecución de esta tesis doctoral.

Ante todo, quiero dar las gracias a David por su apoyo incondicional, su inestimable ayuda y por otras tantas cosas que son difíciles de explicar. Por supuesto a Irene, por su sonrisa. Al resto de mi familia quiero agradecerle todos sus cuidados y mimos.

A los directores de esta tesis, los profesores doctores Constantino Fernández Pereira y Joaquín Olivares del Valle por su paciencia, dedicación, tiempo y esfuerzo. Ambos me han enseñado sin reservas y suponen una referencia para mí.

A Vanesa García y a Paqui Gómez, muchas gracias por su ayuda con la planta y a Efi Tsolaki por la compañía en los ensayos de laboratorio. La experimentación habría sido casi imposible sin su colaboración.

A mis compañeros, Ángel García, Manuel Alcalde, Rosario Villegas, José Vale, Teresa de Manuel, Yolanda Luna, Carlos Leiva y Luís Vilches, gracias por sus consejos y por su paciencia. De la misma forma, gracias a Custodia Fernández por sus charlas y su disposición; y Antonio Vargas, por su ayuda con el documento.

A M^a Luisa Martínez, Manuel Valenzuela, Jesús Ferrera, Miguel Rodríguez, Maite Saavedra y Rafael Moriana, gracias por los análisis y por su ayuda en la planta piloto.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra *Jaume Almera* del CSIC por todos los análisis. Especialmente tengo que agradecer a Xavier Querol su colaboración, y a Oriol Font toda su ayuda, ánimo y preocupación.

Al Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Barcelona, en especial a Josep M^a Chimenos y Ana Inés Fernández, por su ayuda en la parte experimental.

Por supuesto, gracias a ELCOGAS por apoyar esta investigación, sobre todo a Pilar Coca, quién además me ha ofrecido sus consejos y conocimientos sobre la tecnología GICC.

Muchas gracias a todos los participantes del proyecto HIVALUE por su interés por este trabajo.

Finalmente, al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, por permitirme realizar esta tesis doctoral.

ÍNDICE

ÍNDICE RESUMIDO

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ABREVIATURAS

OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

PLANTEAMIENTO DE LA TESIS DOCTORAL

RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE GENERAL**ABREVIATURAS****OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL****PLANTEAMIENTO DE LA TESIS DOCTORAL****RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL****CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS**

1. Introducción	I-1
2. La ceniza volante de la combustión del carbón	I-3
2.1. Producción y utilización	I-3
2.2. Recuperación de metales de la ceniza volante.....	I-5
3. La tecnología de gasificación. La central térmica GICC de ELCOGAS en Puertollano	I-7
3.1. Introducción	I-7
3.2. La central GICC de Puertollano	I-9
3.2.1 Implantación.....	I-9
3.2.2. Antecedentes	I-10
3.2.3. Descripción del proceso de gasificación.....	I-11
3.2.4. Descripción de la planta.....	I-12
3.2.5. Emisiones y vertidos	I-16
4. Comportamiento de los elementos traza del combustible durante la gasificación en la planta GICC de referencia	I-18
4.1. Enriquecimiento de los elementos traza en la ceniza volante o en la escoria de la central de referencia	I-20
4.2. Enriquecimiento de Ge en la ceniza volante de la central de referencia.....	I-24
5. Características del germanio.....	I-27
5.1. Propiedades físicas	I-27
5.2. Propiedades químicas	I-28
5.3. Compuestos	I-28
5.4. Fuentes.....	I-30
5.5. Aplicaciones	I-31
6. Lixiviabilidad de la ceniza volante	I-33
6.1. Especiación	I-33
6.2. Estudios de lixiviación	I-35

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS (cont.)

7. Métodos de separación y concentración del germanio.....	I-37
7.1. Técnicas basadas en el intercambio iónico	I-37
7.2. Técnicas basadas en la flotación	I-38
7.3. Técnicas basadas en la extracción con solventes	I-38
7.4. Extracción líquido-líquido basado en la complejación del Ge con catecol	I-40
7.5. Técnicas basadas en la precipitación	I-43
7.5.1. Precipitación de Ge con CAT y un surfactante (CTAB).....	III-45

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

1. MATERIALES Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	II-1
1.1. Introducción	II-1
1.2. Materiales	II-1
1.2.1. La ceniza volante	II-1
1.2.2. Solvente	II-2
1.3. Métodos y técnicas de análisis	II-2
1.3.1. Análisis de muestras sólidas.....	II-2
1.3.2. Caracterización de muestras sólidas.....	II-5
1.3.3. Determinación del contenido de metales en solución	II-6
1.3.3.1. Método colorimétrico para la determinación del germanio.....	II-6
1.3.3.2. Métodos espectrométricos para la determinación de elementos en solución acuosa	II-8
2. Extracción del Ge a escala laboratorio	II-10
2.1. Extracción del germanio de las cenizas. Lixiviación	II-10
2.1.1. Lixiviación con ácidos	II-10
2.1.2. Lixiviación con agua.....	II-11
2.1.3. Lixiviación con agua más un agente oxidante	II-11
2.1.4. Lixiviación con agua más un agente complejante	II-11
2.2. Separación y concentración del germanio en solución.....	II-12
2.2.1. Destilación del tetracloruro de germanio	II-12
2.2.2. Extracción mediante resinas de intercambio iónico	II-14
2.2.3. Flotación.....	II-14

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS (cont.)

2.2.4. Extracción con solventes	II-14
2.2.4.1. Extracción con tetracloruro de carbono.....	II-16
2.2.4.2. Extracción mediante complejación con catecol y trioctilamina.....	II-16
2.2.5. Precipitación mediante adición de CAT y CTAB	II-17

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Extracción de germanio a escala de laboratorio.....	III-1
1.1. Introducción.....	III-1
1.2. Lixiviación del germanio presente en las cenizas volantes	III-2
1.2.1. Lixiviación ácida.....	III-2
1.2.1.1. Lixiviación con ácido clorhídrico	III-3
1.2.1.2. Lixiviación con ácido sulfúrico	III-6
1.2.2. Lixiviación con agua.....	III-8
1.2.3. Lixiviación con agua más un agente oxidante.....	III-12
1.2.4. Lixiviación con agua más un agente complejante	III-13
1.2.4.1. Lixiviación con una solución de ácido oxálico	III-13
1.2.4.2. Lixiviación con soluciones de catecol.....	III-14
1.3. Separación y concentración del germanio en solución.....	III-17
1.3.1. Destilación del tetracloruro de germanio	III-18
1.3.2. Extracción mediante resinas de intercambio iónico	III-19
1.3.3. Flotación.....	III-20
1.3.4. Extracción con tetracloruro de carbono.....	III-24
1.4. Método de separación y concentración del Ge basado en la complejación con catecol y trioctilamina	III-27
1.4.1. Estudio preliminar	III-28
1.4.2. Efecto del pH de la fase acuosa	III-31
1.4.3. Efecto de la relación catecol/germanio	III-37
1.4.4. Efecto de la relación trioctilamina/germanio	III-39
1.4.5. Efecto del tiempo de residencia.....	III-42
1.4.6. Confirmación de la estequiometría del complejo Ge-CAT-TOA.....	III-43
1.4.7. Efecto del pH de la solución re-extractante	III-45
1.4.8. Posibilidades de concentración del germanio en la solución final.....	III-52
1.4.9. Mecanismos de re-extracción.....	III-61

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (cont.)

1.5. Precipitación con CAT y CTAB	III-62
1.5.1. Efecto de la cantidad de CAT	III-63
1.5.2. Efecto del orden de adición de los reactivos	III-67
1.5.3. Precipitación sin adición de CAT fresco	III-67
1.5.4. Efecto del pH	III-67
1.5.5. Tostación de los precipitados	III-70
2. Extracción de germanio en procesos continuos	III-80
2.1. Ensayos en una planta de ensayos de lixiviación.....	III-80
2.1.1. Equipos	III-80
2.1.2. Puesta en marcha de la instalación.....	III-86
2.1.3. Operación por lotes.....	III-87
2.1.4. Operación en continuo.....	III-88
2.1.5. Discusión de resultados.....	III-89
2.2. Planta piloto para la extracción del germanio	III-91
2.2.1. Diseño del proceso	III-91
2.2.2. Descripción general de la planta piloto	III-92
2.2.2.1. Almacenamiento de productos	III-98
2.2.2.2. Equipos principales.....	III-98
2.2.2.3. Equipos auxiliares.....	III-98
2.2.2.4. Almacenamiento de residuos	III-98
2.3. Diseño y descripción de los equipos principales.....	III-98
2.3.1. Dosificador de sólidos.....	III-99
2.3.2. Reactor de lixiviación	III-99
2.3.3. Filtro rotatorio de vacío	III-100
2.3.4. Tanque de descarga del filtro	III-103
2.3.5. Reactor de complejación	III-103
2.3.6. Sistema de extracción-re-extracción líquido-líquido.....	III-104
2.3.6.1. Equipo mezclador-decantador de extracción	III-105
2.3.6.2. Equipo mezclador-decantador para re-extracción	III-107
2.3.6.3. Tanque de preparación de la solución extractante	III-110
2.3.6.4. Campana extractora	III-110
2.3.7. Tanque de preparación de la solución re-extractante	III-111
2.3.8. Tanque de recogida de extracto acuoso concentrado	III-111

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (cont.)

2.3.9. Bombas	III-111
2.3.10. Válvulas.....	III-112
2.3.11. Tuberías	III-113
2.4. Experiencias en la planta piloto	III-114
2.4.1. Tiempo de residencia en el reactor de lixiviación	III-117
2.4.2. Relación líquido-sólido en el reactor de lixiviación	III-117
2.4.3. Velocidad de agitación en el reactor de lixiviación	III-119
2.4.4. Humedad de la torta de ceniza.....	III-119
2.4.5. Tiempo de residencia en el reactor de extracción.....	III-121
2.4.6. Relación FA/FO (φ_e).....	III-122
2.4.7. Posibilidades de re-extracción ácida o básica.....	III-123
2.4.8. Tiempo de residencia en el reactor de re-extracción y relación FO/FR (φ_r)	III-123
2.4.9. Reutilización de corrientes en la extracción I-I.....	III-127
2.4.9.1. Reutilización del extracto orgánico tras la re-extracción.....	III-127
2.4.9.2. Reutilización del extracto orgánico sin realizar la re-extracción. Concentración del Ge	III-130
2.4.9.3. Reutilización de la fase re-extractante. Concentración del Ge	III-131

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES**BIBLIOGRAFÍA****ANEXOS**

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Figura I.1. Producción de los distintos residuos generados en el procesado del carbón en la Unión Europea en 2004. Total de residuos producidos: 63,8 millones de toneladas	I-3
Figura I.12. Utilización en la Unión Europea de los distintos residuos generados en el procesado del carbón en 2004. Total de residuos utilizados: 34,4 millones de toneladas.....	I-3
Figura I.3. Previsión del crecimiento de la capacidad de gasificación en el mundo	I-8
Figura I.4. Comparación entre tecnologías diferentes: residuos sólidos generados.....	I-8
Figura I.5. Vista de la central GICC de ELCOGAS en Puertollano.....	I-10
Figura I.6. Esquema general del proceso de gasificación integrada de ciclo combinado	I-13
Figura I.7. Emisiones de la planta de ELCOGAS vs. Legislación.....	I-16
Figura I.8. Clasificación de los elementos traza según su comportamiento durante la combustión o gasificación según Clarke y Sloss (1992)	I-22
Figura I.9. Clasificación de los elementos traza por su comportamiento durante la gasificación en la central GICC de referencia	I-23
Figura I.10. Estructura del complejo germanio-catecol.....	I-41
Figura I.11. Curva de distribución del complejo Ge-CAT según Pokvroski y Schott (2000).....	I-42
Figura I.12. Estructura del CTAB	I-45
Figura I.13. Esquema simplificado de una micela.....	I-46

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

Figura II.1. Distribución granulométrica de la ceniza de referencia.....	II-2
Figura II.2. Sistema utilizado para la lixiviación ácida.....	II-10
Figura II.3. Sistema utilizado para la lixiviación con soluciones complejantes	II-12
Figura II.4. Montaje inicial para la destilación del tetracloruro de germanio.....	II-13
Figura II.5. Montaje para la destilación del tetracloruro de germanio a partir del lixiviado	II-13
Figura II.6. Estructuras de los diferentes ligandos utilizados en la flotación de germanio	II-14
Figura II.7. Esquema general del proceso de extracción con solventes.....	II-15
Figura II.8. Ensayos a escala de laboratorio de extracción líquido-líquido con catecol y trioctilamina.....	II-17

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura III.1. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 7h de lixiviación con HCl 6M.....	III-4
Figura III.2. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 24h de lixiviación con HCl 6M.....	III-4
Figura III.3. Rendimientos de extracción de Ge (RL) con HCl 9M.....	III-5
Figura III.4. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 7h de lixiviación con HCl 9M.....	III-5
Figura III.5. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 24h de lixiviación con HCl 9M.....	III-6
Figura III.6. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes utilizando diferentes soluciones de H ₂ SO ₄ como lixiviantes	III-7
Figura III.7. Rendimientos de extracción de Ge (RL) obtenidos con agua bidestilada.....	III-8
Figura III.8. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes a temperatura ambiente, utilizando agua bidestilada como agente lixivante.....	III-10
Figura III.9. Rendimientos de extracción de Ge (%) (RL) a temperatura ambiente utilizando agua tratada como agente lixivante	III-11
Figura III.10. Rendimientos de extracción (RL) de algunos elementos obtenidos con una solución de ácido oxálico 0,5 M.....	III-14
Figura III.11. Rendimientos de extracción de Ge (RL) obtenidos en los ensayos de lixiviación con una solución de catecol.....	III-15
Figura III.12. Rendimientos de extracción del Ge y de los principales elementos interferentes en los ensayos de extracción con resinas.....	III-20
Figura III.13. Porcentajes de re-extracción (RR) del Ge y de los principales elementos interferentes en los ensayos de extracción con resinas.....	III-20
Figura III.14. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con pirogalol a pH 3,9.....	III-22
Figura III.15. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con catecol a pH 4,4.....	III-22
Figura III.16. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con resorcina a pH 4,3.....	III-22
Figura III.17. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con hidroquinona a pH 1,9.....	III-23
Figura III.18. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con trioctilamina (izquierda) y dodecilamina (derecha) como colectores.....	III-23
Figura III.19. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de extracción con Cl ₄ C a partir de lixiviados ácidos.....	III-25
Figura III.20. Rendimientos de extracción obtenidos en el ensayo de extracción con Cl ₄ C a partir de lixiviados acuosos acidificados.....	III-26
Figura III.21. Proceso de extracción líquido-líquido con trioctilamina y catecol	III-28

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (Cont.)

Figura III.22. Rendimientos de extracción del sistema Ge+CAT+TOA Ge a diferentes pHs. Estudio preliminar	III-29
Figura III.23. Coeficientes de reparto (D) obtenidos en los ensayos de extracción con CAT y TOA para diferentes pHs. Estudio preliminar	III-30
Figura III.24. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge, obtenidos en los ensayos preliminares de extracción con CAT y TOA	III-30
Figura III.25. Rendimientos de extracción de Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 1.	III-32
Figura III.26. Coeficientes de reparto del Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 1.	III-33
Figura III.27. Coeficientes de reparto (D) de los principales elementos interferentes para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\varphi_e = 2$. Experiencia 1.....	III-33
Figura III.28. Coeficientes de reparto (D) de los principales elementos interferentes para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\varphi_e = 4$. Experiencia 1.....	III-33
Figura III.29. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\varphi_e = 2$. Experiencia 1.....	III-34
Figura III.30. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\varphi_e = 4$. Experiencia 1.....	III-34
Figura III.31. Rendimientos de extracción de Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 2.	III-35
Figura III.32. Coeficientes de reparto (D) para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 2	III-36
Figura III.33. Factores de separación (α) para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 2	III-36
Figura III.34. Rendimiento de extracción de Ge (%) para diferentes cantidades de CAT añadidas. Experiencia 2 con patrón de Ge.....	III-39
Figura III.35. Rendimientos de extracción de Ge para distintas proporciones TOA/Ge	III-39
Figura III.36. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge en función del tiempo de residencia.....	III-42
Figura III.37. Comprobación de la estequiometría del complejo Ge-CAT	III-44
Figura III.38. Comprobación de la estequiometría del complejo Ge-CAT-TOA.....	III-45
Figura III.39. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) obtenidos en la experiencia 2 de re-extracción con ácidos	III-49
Figura III.40. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) obtenidos en la experiencia 3 de re-extracción con ácidos	III-50
Figura III.41. Rendimientos de extracción en función del φ_e (FA/FO)	III-52
Figura III.42. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes del Ge en función del φ_e (FA/FO).....	III-53

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (cont.)

Figura III.43. Esquema del proceso de reutilización de la FO.	III-54
Figura III.44. Rendimientos de extracción de Ge (%) del ensayo de reutilización del EO, añadiendo la TOA antes de cada extracción.....	III-58
Figura III.45. Rendimientos de precipitación (RP) obtenidos e en el ensayo de precipitación con CAT y CTAB de patrones de Ge	III-64
Figura III.46. Aspecto de las soluciones tras la adición a los lixiviados de CTAB y CAT y tras el ajuste de pH (5, 4, 3, 2 y 1).....	III-65
Figura III.47. Detalle de la solución 1 (proporción CAT/Ge = 1,94) (izquierda) y de la solución 4 (proporción CAT/Ge = 5,72) (derecha).....	III-66
Figura III.48. Rendimientos de precipitación del Ge en función del pH.....	III-68
Figura III.49. Esquema del ensayo de precipitación con CTAB de un lixiviado para ver la influencia del pH.....	III-68
Figura III.50. Difractograma del S1 tras su tostación	III-71
Figura III.51. Microfotografía SEM del sólido S1 tras su tostación	III-71
Figura III.52. Difractograma del sólido S2 tras su tostación	III-72
Figura III.53. Microfotografías SEM del sólido S2 tras su tostación	III-72
Figura III.54. Difractograma del sólido S3 tras su tostación	III-73
Figura III.55. Microfotografías SEM del sólido S3 tras su tostación. Aspecto general (izquierda) y detalle de pequeños cristales de GeO ₂ y CaO (derecha).....	III-73
Figura III.56. Difractograma del sólido S4 tras su tostación	III-74
Figura III.57. Microfotografía SEM del sólido S4 tras su tostación	III-74
Figura III.58. Microfotografías SEM del sólido S4 tras su tostación	III-75
Figura III.59. Difractograma del sólido S5 tras su tostación	III-75
Figura III.60. Microfotografías del sólido S5 tras su tostación. Aspecto general del calcinado (izquierda) y detalle de los cristales de GeO ₂	III-76
Figura III.61. Esquema del montaje original de la planta.....	III-81
Figura III.62. Reactor de precalentamiento del agua (R-1) (izquierda) y reactor de dosificación de agua de entrada al reactor (R-2) (derecha).....	III-82
Figura III.63. Reactor de lixiviación (R-3) (vista exterior).....	III-82
Figura III.64. Detalles del interior del reactor R-3 (tubo buzo y sistema de agitación) (izquierda) y de la salida del reactor (válvula de bola) (derecha).....	III-83
Figura III.65. Reactor de dosificación (R-4) de la salida del reactor de lixiviación	III-83
Figura III.66. Esquema general del nivel intermedio.....	III-84
Figura III.67. Centrífuga	III-84
Figura III.68. Detalle de la centrífuga abierta (sistema de apertura y saco de ceniza centrifugada)	III-85

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (cont.)

Figura III.69. Sistema dosificador de sólidos	III-85
Figura III.70. Panel del programa de control de la planta	III-86
Figura III.71. Concentraciones de metales en los lixiviados correspondientes al ensayo de operación por lotes	III-87
Figura III.72. Esquema del montaje de equipos utilizados para los ensayos de adición en continuo.....	III-88
Figura III.73. Concentraciones de metales en los lixiviados correspondientes al ensayo en continuo	III-89
Figura III.74. Diagrama de flujos del proceso en la planta piloto	III-93
Figura III.75. Implantación de la planta piloto	III-94
Figura III.76. Vista izquierda de la implantación de la planta piloto	III-95
Figura III.77. Alzado de la implantación de la planta piloto.....	III-96
Figura III.78. Vista derecha de la implantación de la planta piloto.....	III-97
Figura III.79. Dosificador de sólidos	III-99
Figura III.80. Reactor de lixiviación	III-100
Figura III.81. Esquema del filtro	III-102
Figura III.82. Esquema del eje interno (izquierda), de la pieza intermedia (derecha) y disposición de ambas piezas en el filtro (centro).....	III-102
Figura III.83. Vista general del filtro rotatorio (izquierda) y conexiones del filtro (derecha).....	III-103
Figura III.84. Reactor de complejación y tanque de descarga del filtro	III-104
Figura III.85. Esquema del decantador de la fase de extracción.....	III-106
Figura III.86. Decantador del sistema de extracción.....	III-107
Figura III.87. Forma de los deflectores utilizados en el decantador del sistema de extracción	III-107
Figura III.88. Vista general del sistema de extracción líquido-líquido, campana extractora y tanque de descarga de la solución concentrada	III-108
Figura III.89. Vista del tanque de preparación de la solución orgánica extractante y bombas del sistema de extracción líquido-líquido.....	III-109
Figura III.90. Esquema del decantador de la fase de re-extracción	III-109
Figura III.91. Evolución de la concentración de germanio en solución en función del tiempo de lixiviación.....	III-117
Figura III.92. Evolución de la concentración de germanio en solución en función del tiempo para diferentes relaciones L/S	III-118
Figura III.93. Esquema del proceso de extracción líquido-líquido	III-120
Figura III.94. Esquema del ensayo de reutilización del extracto orgánico tras la re-extracción	III-128
Figura III.95. Esquema del ensayo de reutilización del extracto orgánico.....	III-131
Figura III.96. Esquema del ensayo de reutilización de la fase re-extractante	III-131

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (cont.)

Figura III.97. Rendimientos de re-extracción en las sucesivas re-extracciones realizados en la planta piloto..... III-132

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Tabla I.1. Producción y utilización de la ceniza volante en la Unión Europea en el año 2004 (en kt).....	I-5
Tabla I.2. Centrales de gasificación anteriores a la planta de ELCOGAS.....	I-11
Tabla I.3. Resumen de los principales valores de diseño de la central de referencia.....	I-14
Tabla I.4. Características del combustible de diseño la central de de referencia.....	I-14
Tabla I.5. Características del gasificador de la central de referencia	I-15
Tabla I.6. Características de diseño del gas limpio de la central de referencia.....	I-16
Tabla I.7. Concentraciones de elementos traza en el combustible de la planta de referencia (datos del proyecto HIVALUE). Comparación con la de carbones de Puertollano (Alastuey et al., 2001) y mundiales (Swaine, 1990). Composición de la CV de la central de referencia (Font, 2007) y de la central termica de Puertollano (Alastuey et al., 1999)	I-19
Tabla I.8. Factores de enriquecimiento relativo de los elementos en las cenizas volantes y escorias de la central de referencia	I-23
Tabla I.9. Desviación del comportamiento de algunos elementos traza en la gasificación.....	I-24
Tabl I.10. Propiedades físicas del germanio	I-27
Tabla I.11. Propiedades del dióxido de germanio.....	I-29
Tabla I.12. Minerales que contienen germanio y contenidos en germanio	I-30
Tabla I.13. Principales menas que contienen minerales de germanio y porcentaje del mismo ...	I-30
Tabla I.14. Rangos de extracción (%) de los elementos presentes en la CV de referencia mediante lixiviación con agua para diferentes relaciones L/S.....	I-35
Tabla I.15. Rangos de pH, conductividad, y concentraciones de los principales aniones presentes en los lixiviados acuosos de la CV de referencia	I-35

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla II.1. Composición química de la ceniza de referencia	II-2
Tabla II.2. Elementos interferentes del método de determinación de Ge con fenilfluorona desarrollado por Cluley	II-7

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla III.1. Solubilidad de óxidos y sulfuros de germanio en algunos solventes.....	III-2
Tabla III.2. Rendimientos de extracción de Ge (%) utilizando una solución de HCl 6M.....	III-3

CAPÍTULO III. (cont.)

Tabla III.3. Rendimientos de extracción de Ge (%) tras 24h de lixiviación con distintas soluciones de HCl	III-6
Tabla III.4. Rendimientos de extracción de Ge (%), utilizando diferentes soluciones de H ₂ SO ₄ como lixiviantes.....	III-7
Tabla III.5. Condiciones experimentales de la experiencia 1 de lixiviación con agua bidestilada.....	III-8
Tabla III.6. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de lixiviación con agua bidestilada.....	III-9
Tabla III.7. Rendimientos de extracción de Ge (%) obtenidos a 50°C, utilizando agua bidestilada como agente lixivante	III-9
Tabla III.8. Condiciones experimentales de la experiencia 3 de lixiviación con agua bidestilada.....	III-9
Tabla III.9. Rendimientos de extracción de Ge (%) obtenidos a temperatura ambiente utilizando agua bidestilada como agente lixivante. Experiencia 3.....	III-10
Tabla III.10. Condiciones del ensayo de lixiviación con agua tratada	III-11
Tabla III.11 Rendimientos de extracción de Ge (%) con soluciones de peróxido de hidrógeno	III-12
Tabla III.12. Rendimientos de extracción (%) del Ge y de los principales elementos interferentes utilizando lixiviación secuencial con H ₂ O ₂	III-13
Tabla III.13. Rendimientos de extracción de Ge (RL _{Ge}) utilizando una solución de ácido oxálico 0,5 M como agente lixivante	III-14
Tabla III.14. Rendimientos de extracción (%) de Ge y de los principales elementos interferentes obtenidos en los ensayos de lixiviación con una solución de catecol	III-16
Tabla III.15. Composición (mg/L) de los lixiviados obtenidos en el ensayo de lixiviación con agua y con ácido oxálico 0,5M.....	III-16
Tabla III.16. Porcentajes de Ge, Ga, As, Sb y V en el residuo de destilación y pérdidas producidas en el ensayo de destilación a partir de soluciones ácidas	III-18
Tabla III.17. Condiciones experimentales de las experiencias de recuperación de Ge de un lixiviado (LIX) utilizando resinas catiónicas y aniónicas	III-19
Tabla III.18. Condiciones experimentales de las experiencias de flotación de germanio con diferentes ligandos	III-21
Tabla III.19. Condiciones experimentales de las experiencias de extracción con Cl ₄ C a partir de lixiviados ácidos	III-25
Tabla III.20. Condiciones de lixiviación utilizadas para la experiencia de extracción con Cl ₄ C a partir de lixiviados acuosos acidificados.....	III-26
Tabla III.21. Rendimientos de re-extracción (%) obtenidos en el ensayo de extracción con Cl ₄ C a partir de lixiviados acuosos acidificados	III-27

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (Cont.)

Tabla III.22. Condiciones experimentales del estudio preliminar de extracción I-I del Ge mediante complejación con CAT y TOA.....	III-28
Tabla III.23. Condiciones experimentales de la experiencia 1 de extracción con CAT y TOA a partir de una solución ácida	III-32
Tabla III.24. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de extracción con CAT y TOA a partir de una solución ácida	III-35
Tabla III.25. Condiciones experimentales de la experiencia 1 de extracción con CAT y TOA con diferentes cantidades de CAT.....	III-37
Tabla III.26. Rendimientos de extracción de Ge (%) para diferentes cantidades de CAT. Experiencia 1	III-38
Tabla III.27. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de extracción con CAT y TOA, empleando diferentes cantidades de CAT.....	III-38
Tabla III.28. Coeficientes de reparto (D) obtenidos en los ensayos de extracción de Ge con distintas proporciones molares TOA/Ge.....	III-40
Tabla III.29. Condiciones experimentales del ensayo de extracción con relaciones CAT/Ge y TOA/Ge compensadas	III-41
Tabla III.30. Rendimientos de extracción de Ge (%) en el ensayo de extracción con relaciones CAT/Ge y TOA/Ge compensadas	III-41
Tabla III.31. Condiciones experimentales del ensayo de extracción del sistema Ge-CAT-TOA para diferentes tiempos de extracción.....	III-41
Tabla III.32. Porcentajes de extracción de distintos elementos en función del tiempo de contacto FA – FO	III-42
Tabla III.33. Condiciones experimentales de los ensayos de extracción con NaOH. Experiencia 1	III-46
Tabla III.34. Rendimientos de re-extracción de Ge (RR_{Ge}) obtenidos en la experiencia 1 de re-extracción con NaOH.....	III-46
Tabla III.35. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de re-extracción con NaOH.....	III-46
Tabla III.36. Rendimientos de re-extracción de Ge (RR_{Ge}) obtenidos en la experiencia 2 de extracción con NaOH.....	III-47
Tabla III.37. Condiciones experimentales del ensayo de re-extracción con ácidos. Experiencia 1	III-47
Tabla III.38. Rendimientos de re-extracción de Ge (RR_{Ge}) obtenidos en la experiencia 1 de extracción con H_2SO_4 o HCl	III-48
Tabla III.39. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de re-extracción con ácidos	III-48
Tabla III.40. Condiciones experimentales del ensayo de re-extracción con soluciones ácidas. Experiencia 3	III-50
Tabla III.41. Composiciones de tres extractos concentrados de Ge	III-51
Tabla III.42. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de extracción con diferentes relaciones ϕ_e	III-52

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (Cont.)

Tabla III.43. Valores de los coeficientes de reparto del Ge en función del φ_e (FA/FO).....	III-53
Tabla III.44. Condiciones experimentales del ensayo de reutilización de la FOR.....	III-54
Tabla III.45. Condiciones experimentales de las experiencias de reutilización del FOR sin añadir TOA.....	III-55
Tabla III.46. Rendimientos de extracción de Ge en las sucesivas etapas de la experiencia de reutilización de la FOR.....	III-55
Tabla III.47. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización del EO, añadiendo la TOA en la primera extracción	III-56
Tabla III.48. Rendimientos de extracción de Ge (%) de la experiencia de reutilización del EO, añadiendo la TOA en la primera extracción	III-56
Tabla III.49. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización del EO, añadiendo la TOA antes de cada extracción	III-57
Tabla III.50. Condiciones experimentales utilizadas en la experiencia realizada para estudiar la relación EO/FR	III-59
Tabla III.51. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) en función de la relación volumétrica EO/FR	III-59
Tabla III.52. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización de una FR de NaOH 1M	III-60
Tabla III.53. Condiciones experimentales del ensayo de reutilización de una FR de HCl 3M ...	III-60
Tabla III.54. Observaciones realizadas en el ensayo preliminar de precipitación de un patrón de Ge mediante adición de CTAB	III-62
Tabla III.55. Condiciones experimentales de los ensayos de precipitación con CAT y CTAB de patrones de Ge	III-63
Tabla III.56. Condiciones experimentales de los ensayos de precipitación de Ge con CAT y CTAB a partir de soluciones procedentes de la extracción con solventes.....	III-64
Tabla III.57. Condiciones experimentales de los ensayos de precipitación del Ge con CAT y CTAB en lixiviados de CV	III-64
Tabla III.58. Rendimientos de precipitación obtenidos en el ensayo de precipitación de Ge con CAT y CTAB a partir de un lixiviado de cenizas	III-66
Tabla III.59. Efecto del orden de adición de los reactivos en la precipitación de Ge con CTAB	III-67
Tabla III.60. Comparación entre el lixiviado y el filtrado tras la precipitación con CTAB.....	III-69
Tabla III.61. Condiciones en las que se han obtenido los sólidos seleccionados para las pruebas de tostación.....	III-70
Tabla III.62. Composición del precipitado S1 tras tostación (%p/p)	III-71
Tabla III.63. Contenido de elementos mayoritarios (óxidos, en %) de los sólidos tras tostación	III-76
Tabla III.64. Contenido de elementos minoritarios (mg/kg) de los sólidos tras tostación.....	III-77
Tabla III.65. Concentraciones de metales (mg/L) en el lixiviado correspondiente a la puesta en marcha de la instalación	III-86

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (cont.)

Tabla III.66. Bombas utilizadas en la planta piloto.....	III-111
Tabla III.67. Válvulas utilizadas en la planta piloto	III-112
Tabla III.68. Tuberías utilizadas en la planta piloto.....	III-113
Tabla III.69. Ejemplo de diagrama de Gant para el funcionamiento de la planta piloto en modo continuo.....	III-116
Tabla III.70. Rendimientos de lixiviación del germanio a 24 h para distintas relaciones L/S ...	III-119
Tabla III.71. Concentraciones de germanio en el lixiviado (mg/L) para diferentes velocidades de agitación.....	III-119
Tabla III.72. Humedad de la torta de ceniza (%)......	III-120
Tabla III.73. Condiciones experimentales comunes en los ensayos realizados en la planta piloto para estudiar la extracción I-I	III-121
Tabla III.74. Rendimientos de extracción de Ge (%) para diferentes tiempos de residencia en el T-6	III-122
Tabla III.75. Influencia de la relación FA/FO en la extracción de Ge.....	III-122
Tabla III.76. Rendimientos de re-extracción del Ge obtenidos en la planta piloto.....	III-123
Tabla III.77. Experiencias realizadas para el estudio del tiempo de residencia en el reactor de re-extracción	III-124
Tabla III.78. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) para diferentes tiempos de residencia en el reactor de re-extracción. $\varphi_r = 5$	III-124
Tabla III.79. Rendimientos de re-extracción de Ge para diferentes tiempos de residencia en el reactor de re-extracción. $\varphi_r = 10$	III-125
Tabla III.80. Composición de los extractos acuosos obtenidos en los ensayos de re-extracción de germanio para diferentes tiempos de residencia en el reactor de re-extracción.....	III-126
Tabla III.81. Rendimientos de extracción, re-extracción y global del Ge (%) para sucesivas etapas de extracción-re-extracción en la planta piloto	III-129
Tabla III.82. Composiciones de algunas soluciones obtenidas en el ensayo de reutilización de la FOR (re-extracción básica).....	III-129

ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

α : Factor de separación

φ_e : Relación entre el volumen de la fase acuosa y el de la fase orgánica (V_{ac}/V_{org})

φ_r : Relación entre el volumen de la fase re-extractante y el de fase orgánica (V_{re}/V_{org})

ASTM: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Ensayo y Materiales)

ASU: Unidad de Separación de Aire

BET: Brunauer, Emmett y Teller

C: Porcentaje de ceniza

CAT: Pirocatequina

Cble: Combustible

% cz : Porcentaje de ceniza en la ceniza volante

Ce: Concentración de un elemento

$C_{e_{cble}}$: Concentración del elemento en el combustible

$C_{e_{CV}}$: Concentración del elemento en la ceniza volante

$C_{e_{ESC}}$: Concentración del elemento en la escoria

CLFC: Combustión en Lecho Fluido Circulante

COS: Sulfuro de carbonilo

CPC: Caldera de carbón pulverizado

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CTAB: Bromuro de Cetil Trimetil Amonio

CV: Ceniza Volante

D: Coeficiente de extracción, de distribución o de reparto

DDA: Dodecilamina

DIN: Deutches Institut fur Normung (Instituto Alemán de Normalización)

DLA: Defense Logistics Agency (Agencia de Logística de la Defensa)

ENCASUR: Empresa Carbonífera del Sur

EO: Extracto Orgánico

FA: Fase acuosa

FBC: Fluidificación en Lecho Circulante

FER: Factor de Enriquecimiento Relativo

FGD: Desulfuración del Gas de Salida

FO: Fase Orgánica

FR: Fase Re-extractante

FRX: Fluorescencia de Rayos X

GA-AAS: Espectrometría de Absorción Atómica de Amalgama de Oro

GICC: Gasificación Integrada con Ciclo Combinado

HQ: Hidroquinona

ICP-AES: Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente

ICP-MS: Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente

IQA: Ingeniería Química y Ambiental

L/S: Relación entre el volumen de fase líquida y la masa de fase sólida

LOI: Pérdida por Ignición

MDEA: Metildietanolamina

PET: Polietilén tereftalato

PFA: Bomba de teflón

PG: Pirogalol

RE: Rendimiento de extracción

RL: Rendimiento de extracción en la etapa de lixiviación

RN: Resorcina

RP: Rendimiento de precipitación

RR: Rendimiento de re-extracción

S: Coeficiente de re-extracción

SDA: Ceniza del Spray Dryer

SEM-EDX: Microscopía Electrónica con Analizador de Rayos X de Energía Dispersiva

SMMP: Societe Miniere et Metallurgique de Peñarroya (Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya)

TOA: Trioctilamina

XRD: Difracción de Rayos X

I. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

1. INTRODUCCIÓN

El carbón hoy por hoy es una fuente indispensable de energía y su conversión directa en energía o en otro tipo de combustibles genera millones de toneladas de subproductos cada año. La generación de energía eléctrica y la incineración de residuos producen anualmente en la Unión Europea cerca de 60 Mt de residuos. Aproximadamente el 50% de estos residuos se utilizan como aditivo para cemento y hormigón. Según las circunstancias, estos subproductos pueden ser un recurso valioso o un material residual con importantes costes de vertido.

La cantidad y características de estos residuos dependen de varios factores, incluyendo la modalidad de preparación del carbón, la tecnología aplicada para la generación de electricidad y las técnicas utilizadas para el control de la contaminación (AICIA, 2003).

La mayoría del carbón se utiliza en forma pulverizada en la generación de electricidad. Para utilizar el carbón como fuente de energía es necesario someterlo a un proceso de combustión o de gasificación. En ambos procesos, los componentes no combustibles del carbón producen residuos. A continuación se enumeran los tipos de residuos que pueden ser considerados bajo la clasificación general de residuos de la combustión y la gasificación del carbón:

- Ceniza volante que se recoge en los equipos de control de partículas.
- Ceniza de fondo y escoria, descargadas de la caldera.
- Residuos de combustión en lecho fluido.
- Residuos de los procesos húmedos de desulfuración de los gases de combustión.
- Residuos de los procesos secos y semisecos de desulfuración de gases de combustión.
- Residuos de la gasificación, descargados como escorias vítreas o como residuos de lecho fluido.

La naturaleza de los residuos de gasificación depende mucho del tipo de proceso de gasificación y del tipo de combustible utilizado. La principal fuente de residuos en una planta de gasificación integrada con ciclo combinado (GICC) es el propio proceso de gasificación. En algunos sistemas GICC se utilizan aditivos fundentes tales como piedra caliza para moderar la temperatura de fusión de la ceniza y controlar la viscosidad de la escoria. Estos aditivos cambian la química y la mineralogía de la materia mineral residual producida (Sloss, 1996).

La planta de demostración GICC propiedad de ELCOGAS, emplea como combustible una mezcla de carbón y coque de petróleo, en cuyo proceso se generan unas 120.000 t/a de residuos sólidos que consisten en escoria (90%) y ceniza volante (10%). La composición de la mezcla combustible, así como las características del proceso de gasificación, tienen como

consecuencia que la CV separada posea un contenido anormalmente elevado de algunos metales valiosos, entre ellos Ge, Ga, Ni y V. En concreto, el contenido de Ge (comprendido entre 200 – 420 mg/kg) es excepcionalmente alto en comparación el de las cenizas procedentes de otras centrales. El mercado actual de este elemento hace que sea interesante el estudio de la valorización de dichas cenizas, mediante la recuperación del Ge contenido en ellas.

2. LA CENIZA VOLANTE DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

La norma EN-450 define a la ceniza volante de la combustión del carbón como un polvo fino compuesto principalmente de partículas vítreas esféricas, producidas durante la combustión de carbón pulverizado.

Las características físicas de las cenizas volantes varían dependiendo de la naturaleza del carbón, del diseño del sistema de combustión y del método de control de partículas utilizado (por ejemplo precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, ciclones o depuradores húmedos).

Las cenizas volantes miden normalmente entre 1 y 100 micras de diámetro (Clarke, 1991) y su color varía del gris pálido al gris oscuro, dependiendo de su contenido en carbono.

Los componentes mayoritarios de las cenizas son sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3) y calcio (CaO), y en menor medida, óxidos de magnesio (MgO), sulfatos (SO_4^{2-}), carbono (C) y álcalis (Na_2O y K_2O). Además, presentan contenidos de elementos traza que dependen sobre todo de la composición del carbón utilizado (Thompson y Argent, 1999; Teixeira et al., 1999).

Las cenizas volantes se clasifican según la asociación ASTM (ASTM C618) en dos amplias categorías relacionadas en gran medida con el tipo de carbón quemado:

- Ceniza tipo F, se produce cuando se queman antracitas y carbones bituminosos. Está compuesta básicamente por sílice, alúmina y hierro ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$) y presenta un contenido de CaO menor del 10%.
- Ceniza tipo C, se produce cuando se queman lignitos o carbones sub-bituminosos, por lo que contiene más cal que la ceniza tipo F (normalmente entre 15 - 30%).

2.1. PRODUCCIÓN Y UTILIZACIÓN

De todos los residuos generados en el ciclo del carbón, la ceniza volante es la que se produce en mayor cantidad. En la Figura I.1 se muestra la producción en la Unión Europea de los distintos residuos generados en el procesado del carbón (excluyendo los residuos de minería). En la Unión Europea se generaron en el 2005, 43,4 millones de toneladas de ceniza volante como resultado del procesado de carbón.

Si además se analizan los porcentajes de utilización de estos residuos en el mismo periodo, se puede obtener la Figura I.2, en la que se observa como la ceniza volante también es el residuo más utilizado en la Unión Europea, seguido a gran distancia por el yeso generado en los procesos de desulfuración de gases (FGD).

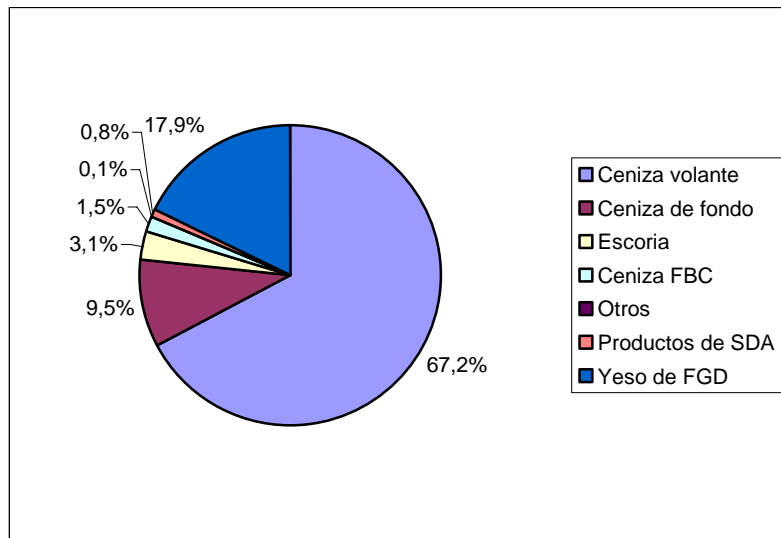


Figura I.1. Producción de los distintos residuos generados en el procesado del carbón en la Unión Europea en 2005. Total de residuos producidos: 64,6 millones de toneladas (datos de ECOBA)

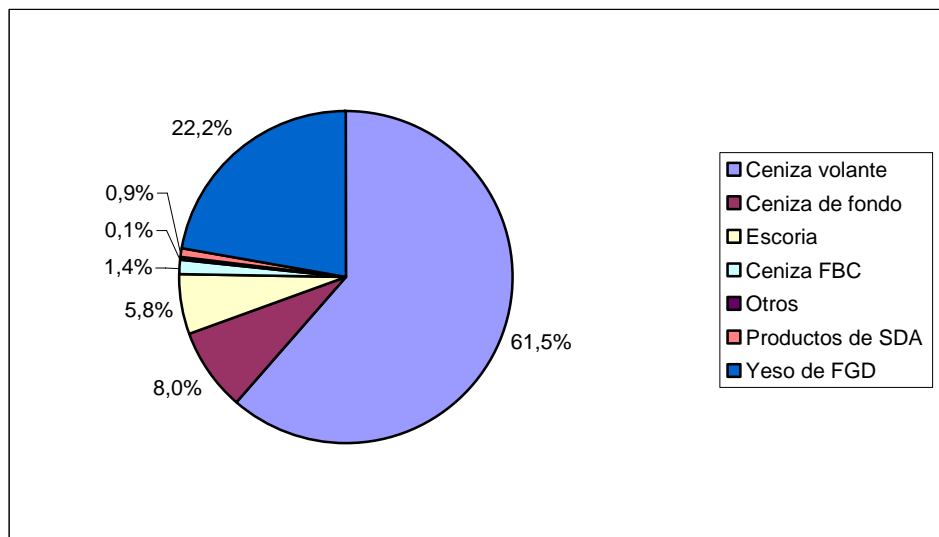


Figura I.12. Utilización en la Unión Europea de los distintos residuos generados en el procesado del carbón en 2005. Total de residuos utilizados: 39,3 millones de toneladas (datos de ECOBA)

Las aplicaciones de las cenizas volantes vienen determinadas por las propiedades físicas y químicas de las mismas. Estas aplicaciones se pueden dividir en dos amplios grupos:

- Aplicaciones en las que la ceniza puede utilizarse directamente. Estas aplicaciones a su vez pueden subdividirse en tres categorías: las que utilizan la ceniza como material puzolánico, las que la usan como relleno y las que aprovechan ciertas características químicas de la ceniza.
- Aplicaciones en las que la ceniza volante requiere algún tratamiento físico o químico para generar el producto final.

En la Tabla I.1 se muestran más datos sobre la producción y utilización de la ceniza volante en la Unión Europea en el año 2004.

Tabla I.1. Producción y utilización de la ceniza volante en la Unión Europea en el año 2004 (en kt) (datos de ECOBA)

Producción			42.751
Utilización			
Materia prima para la fabricación de cemento	5.662	Subbase de carreteras	136
Cementos mixtos	2.400	Base de pavimentos	469
Aditivo para hormigón	5.893	Relleno de ingeniería en general	1.419
Bloques de hormigón aireado	801	Relleno estructural	1.647
Bloques de hormigón no aireado	306	Recuperación de suelos	62
Ladrillos y cerámicas	87	Otros rellenos	879
Mampostería	869	Nutrientes de plantas	6
Relleno de asfalto	110	Otros usos	191
Utilización total			20.937
Recuperación de suelos			18.411
Almacenamiento temporal			3.303
Vertido			779

2.2. RECUPERACIÓN DE METALES DE LA CENIZA VOLANTE

Actualmente la principal vía de valorización de las cenizas volantes es su utilización en la fabricación de cemento y hormigones, pero legislaciones más restrictivas relativas a lixiviados y a operaciones de vertido, pueden suponer en el futuro un aumento en los costes de gestión de la ceniza volante. Por ello existe actualmente un gran interés en el desarrollo de nuevas aplicaciones con un mayor beneficio económico, una de las cuales es la recuperación de metales.

Debido a la composición típica de las cenizas volantes de combustión de carbón (Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 , mayoritariamente), el Al, Fe y Si son los metales con mayor posibilidad de recuperación. Existen numerosos estudios en este sentido, como los de Chesley (Chesley et al., 1984), Pickles (Pickles et al., 1990), Lin (Lin et al., 1998) o Matjie (Matjie et al., 2005), entre otros.

Pero estos no son los únicos metales que se pueden recuperar de las cenizas. El elevado precio de algunos metales que se concentran en la CV, junto con la dificultad en algunos casos para extraerlos de los minerales que los contienen, pueden hacer interesante su recuperación. Algunos de estos metales son el germanio, el galio, el níquel, el vanadio o el

zinc. Existen muchos estudios relativos a la recuperación de dichos metales a partir de CV; la mayoría de los métodos desarrollados en ellos se basan en una lixiviación ácida de las cenizas, seguida de una extracción con resinas de intercambio iónico y/o con solventes selectivos.

La recuperación de galio a partir de CV del carbón mediante lixiviación ácida, ha sido descrita por varios autores, como Tsubol (Tsubol et al., 1991), Fang (Fang y Gesser, 1996), Gutiérrez (Gutiérrez et al., 1997) o Fayram (Fayram y Anderson, 2003). Font (2007) ha desarrollado un método basado en la lixiviación con agua de la ceniza volante procedente de una central GICC.

En el caso del vanadio, se han descrito métodos de recuperación mediante lixiviación con soluciones ácidas (Tsubol et al., 1991), soluciones básicas (Lakshman et al., 1990; Edwards et al., 1991) y agua (Akabashi et al., 1987). La separación del V de las impurezas se realiza mediante métodos de extracción con solventes, resinas de intercambio iónico o precipitación (Akita et al., 1995).

Según Izumikawa (Izumikawa, 1986) es posible recuperar zinc a partir de lixiviados ácidos de ceniza mediante la precipitación con NaHS.

La recuperación de germanio a partir de la CV también ha sido ampliamente estudiada. En primer lugar se realiza una lixiviación de la ceniza. Hace ya algún tiempo Aleksandrova describía diferentes procedimientos para la lixiviación del Ge presente en cenizas de carbón con H_2SO_4 (Aleksandrova et al., 1968) y con NaOH (Aleksandrova et al., 1970). En un trabajo de Zagorodnyuk (Zagorodnyuk et al., 1973) se describen las principales fases sólidas con Ge normalmente presentes en las cenizas de carbón (en forma de GeO_2 y germanatos), y se estudia la solubilidad de los compuestos de Ge en diferentes disolventes (agua, amoníaco, NaOH, ácidos orgánicos y otros complejantes orgánicos). Un trabajo interesante en este sentido es el de Jandová, en el que se describen varios procedimientos utilizados para la recuperación del Ge presente en distintos carbones checos (Jandová et al., 2002). En la patente ZA 9800583 (Katabua et al., 1998), se describe un procedimiento para recuperar distintas especies, entre ellas Ge, a partir de una ceniza obtenida tras la combustión de carbón, tratándola con ácido nítrico caliente. Recientemente se ha descrito un proceso de extracción de Ge de cenizas de carbón con ácido sulfúrico (Ma y Wie, 2003). En la patente EP 1408127 (Querol et al., 2002) se describe la extracción de germanio y otros metales de la CV procedente de una central GICC. Esta patente presenta una gran novedad, ya que la recuperación del germanio se consigue exclusivamente con agua.

La separación del Ge de los elementos interferentes en solución se ha realizado mediante precipitación (Jandová et al., 2001a; Font, 2007), destilación del $GeCl_4$ (Jandová et al., 2002), extracción con solventes (Katabua et al., 1998); o incluso mediante flotación (Hernández et al., 2006).

3. LA TECNOLOGÍA DE GASIFICACIÓN. LA CENTRAL TÉRMICA GICC DE ELCOGAS EN PUERTOLLANO

3.1. INTRODUCCIÓN

La gasificación es un proceso termoquímico por el que se transforma un combustible que contiene carbono en un gas de síntesis mediante oxidación parcial con aire, oxígeno o vapor de agua.

Las tecnologías de gasificación difieren entre sí en varios aspectos, pero comparten ciertas características: el combustible se prepara para gasificarse, y puede molerse y secarse, o ser mezclado con agua. A continuación, se adiciona a un gasificador y reacciona con un agente gasificante, aire, vapor u oxígeno, a alta temperatura y presión en una atmósfera reductora, produciendo un gas de síntesis, compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno. Seguidamente, el gas se purifica en diferentes sistemas de tratamiento del gas, que son parte integrada de la planta de gasificación. Estos sistemas limpian el gas de partículas y otras especies contaminantes, principalmente compuestos de azufre, de nitrógeno, halógenos, etc, usando tecnologías, que en la mayoría de los casos requieren un enfriamiento del gas, de ahí que, previo a su limpieza, el gas se enfríe en una caldera. La materia mineral del combustible abandona el gasificador en forma de ceniza volante y de escoria fundida, por lo que el gas de síntesis tiene unos niveles muy bajos de contaminantes.

A nivel industrial, la gasificación del carbón no es un proceso novedoso, sino ampliamente conocido y empleado. A comienzos del siglo XIX ya era usado para producir gas ciudad, empleado para calefacción e iluminación. Posteriormente, la gasificación ha sido muy utilizada para la síntesis de productos químicos como amoníaco, urea, metanol y gasolinas.

Recientemente, ha cobrado un gran interés la aplicación de la gasificación a la generación de electricidad en ciclos combinados, creando la tecnología GICC, utilizando el gas de síntesis como sustituto del gas natural. En esta tecnología se combinan las turbinas de gas, donde se produce la combustión interna del gas de síntesis limpio y la expansión de los gases de combustión a alta temperatura (ciclo Bryton), con las turbinas de vapor, donde se expande el vapor de agua generado en una caldera de recuperación de calor, utilizando la alta temperatura de los gases de escape de la turbina de gas (ciclo Rankine). Esta tecnología posibilita el uso de combustibles sólidos en las centrales modernas de ciclo combinado, de forma limpia y eficiente.

En la Figura I.3 se muestra la previsión del desarrollo de la gasificación (Childress associates 2004, disponible en www.gasification.org).

Los residuos sólidos generados en una central de GICC son menores que los producidos en otro tipo de centrales (ELCOGAS, 2001). En la Figura I.4 se muestran los resultados de un estudio comparativo relativo a los residuos sólidos generados con tres tecnologías diferentes: combustión en lecho fluido circulante (CLFC), caldera de carbón pulverizado (CPC) y gasificación (GICC).

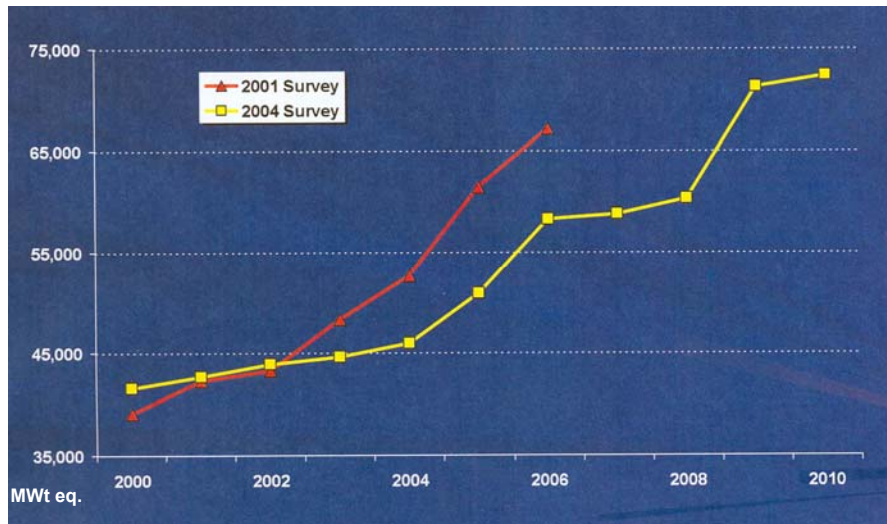


Figura I.3. Previsión del crecimiento de la capacidad de gasificación en el mundo (Childress associates, 2004)

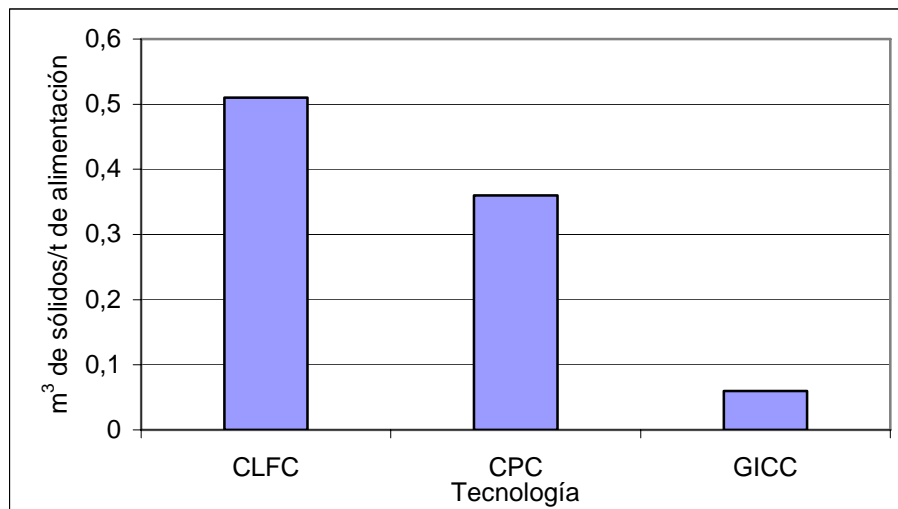


Figura I.4. Residuos sólidos generados por tres tecnologías diferentes (comunicación personal de ELCOGAS)

Debido a las altas temperaturas alcanzadas en el gasificador, los sólidos se obtienen fundamentalmente en forma de una escoria vitrificada insoluble en agua, produciéndose una menor cantidad de cenizas volantes que son arrastradas por la corriente de gases. En la actualidad, cuando no existen otras alternativas, el vertedero proporciona una solución simple para el destino final de los residuos sólidos de la generación eléctrica GICC, en la mayoría de los casos considerados como residuos no peligrosos. Sin embargo, una futura legislación más restrictiva, así como las limitaciones a la explotación de recursos naturales, posiblemente conviertan al vertido en una operación inaceptable en el futuro. La utilización de los subproductos de la combustión del carbón depende de sus propiedades físicas y químicas y de la variabilidad de las mismas y otro tanto se puede decir de los subproductos de la gasificación. Aunque no es una tecnología muy desarrollada, las principales aplicaciones de los subproductos de los procesos GICC se dan en: agricultura, construcción y en su utilización como materiales industriales.

Los residuos de la gasificación del carbón proporcionan una fuente potencial para la recuperación de algunos elementos (normalmente metales) pero dichos metales se suelen encontrar tanto en las escorias como en las cenizas en unos niveles de concentración tan bajos que, en la mayoría de los casos, hacen que no resulte económica su recuperación, salvo que se puedan concentrar o que se trate de metales de alto valor.

Algunos elementos e impurezas se eliminan del gas de síntesis y se recirculan o se recuperan: es el caso por ejemplo del azufre, que se suele recuperar como azufre elemental o ácido sulfúrico.

La composición de los residuos sólidos de las plantas de gasificación depende fundamentalmente de la composición mineral de los combustibles gasificados, y también, aunque en menor medida, influyen el sistema y las condiciones de gasificación empleadas.

En concreto, las cenizas volantes de la planta de gasificación de ELCOGAS en Puertollano presentan concentraciones elevadas de algunos metales de interés económico, como Ga, Ge, Ni y V, entre otros. Ésto se debe en parte al combustible empleado, una mezcla 50/50 de carbón y coque de petróleo:

- el carbón (procedente de las minas de ENCASUR en Puertollano) tiene un alto contenido de algunos elementos traza, especialmente metales pesados (Alastuey et al, 2000).
- y el coque de petróleo (de la refinería REPSOL), contiene cantidades significativas de metales como vanadio y níquel.

Para recuperar los metales, es importante que, además de estar presentes en una alta concentración, sean fáciles de extraer. En este punto, las cenizas volantes de la planta de referencia se diferencian de la mayoría de las generadas en otras plantas de conversión de carbón vía combustión, en que debido a las condiciones reductoras de la gasificación, algunos metales como el germanio, se encuentran en formas fácilmente extraíbles de las mismas.

3.2. LA CENTRAL GICC DE PUERTOLLANO

3.2.1. Implantación (ELCOGAS, 2001)

La planta GICC de ELCOGAS está situada en Puertollano (Ciudad Real), a unos 200 km de Madrid. La superficie ocupada por la central es de 480.000 m².

Muy cerca de la ubicación de la planta se encuentran las minas de ENCASUR, de las cuales se extrae el carbón utilizado en el proceso, y el complejo petroquímico REPSOL, que aporta el coque de petróleo que se utiliza como materia prima en el proceso de gasificación.



Figura I.5. Vista de la central GICC de ELCOGAS en Puertollano

3.2.2. Antecedentes (ELCOGAS, 2001)

La planta de demostración GICC de Puertollano surgió a partir de un proyecto promovido por Endesa y Electricité de France (EDF) con el fin de estudiar la tecnología (entonces emergente) de la gasificación integrada con ciclo combinado del carbón. Dicho proyecto se incluyó en el plan energético nacional del Gobierno Español de 1991-2001, y la iniciativa fue designada como proyecto objetivo por la Dirección General de Energía de la Comisión Europea.

La compañía ELCOGAS se constituyó en 1992 por un acuerdo establecido entre los grupos Endesa, Electricité de France, Sevillana de Electricidad, Iberdrola, Hidroeléctrica del Cantábrico y Electricidade de Portugal, para desarrollar la tecnología GICC. La planta de demostración se construyó en 1998 en Puertollano (Ciudad Real), para la obtención de 330 MW. En 1993, las empresas Enel, National Power, Siemens Ag, Krupp Koppers y Babcock Wilcox Española se unieron a ELCOGAS.

Aunque la tecnología GICC es muy moderna, la central de ELCOGAS no ha sido una de las primeras centrales GICC en implantarse. En la Tabla I.2 se muestran otras centrales GICC existentes.

Al diseñar la planta de ELCOGAS, se efectuó una comparación entre las tecnologías Shell y Texaco, eligiéndose ésta última, debido a que presenta ventajas en costes de instalación, menor complejidad, mayor flexibilidad de carga, menores emisiones, mayor experiencia y menores costes de operación y mantenimiento, pese a que la tecnología Shell aporta ventajas en eficiencia y potencia generada.

Tabla I.2. Centrales de gasificación anteriores a la planta de ELCOGAS

Proyecto	Tecnología de gasificación	Puesta en marcha	Potencia	Materia Prima
Cool Water (California, EEUU)	Texaco	1984	100 MW	Carbón
Dow Plaquemine (Louisiana, EEUU)	Destec	1986	220 MW	Carbón
Demkolec (Holanda)	Shell	1993	250 MW	Carbón
Tampa Electric (Florida, EEUU)	Texaco	1996	250 MW	Carbón
Texaco-Eldorado (Kansas, EEUU)	Texaco	1996	40 MW	Coke
PSI-Wabash (Indiana, EEUU)	Destec	1996	262 MW	Carbón
Schwarze/Pumpe (Alemania)	Noell	1996	40 MW	Carbón/crudo
Shell Pernis (Holanda)	Shell	1997	127 MW+H ₂	Crudo
Sierra Pacific (Nevada, EEUU)	KRW	1998	80 MW	Carbón

3.2.3. Descripción del proceso de gasificación

Durante el proceso de gasificación se producen simultáneamente un gran número de reacciones químicas, pudiéndose distinguir tres etapas fundamentales:

- Pirólisis o descomposición térmica del combustible: cuando una partícula de combustible entra en el gasificador, los gases calientes que existen dentro del reactor la secan y, en el proceso de calentamiento, se produce un desprendimiento de volátiles. Cuando la temperatura es, aproximadamente, de 400°C comienza la pirólisis, originándose una fracción rica en hidrógeno (gases y materia volátil), líquidos y un residuo sólido poroso rico en carbono, denominado char (CIEMAT, 1999).
- Combustión: como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas en la pirólisis, se produce la combustión completa de los volátiles, consumiéndose la mayor parte del oxígeno alimentado.
- Gasificación: cuando la temperatura del char alcanza los 700 °C, comienzan las reacciones de gasificación. El char reacciona con los gases (O₂, H₂O, CO₂ y H₂) para producir la mezcla final de gases (Govind y Shah, 1984).

En la gasificación, las reacciones del char ocurren como consecuencia del exceso de carbón, ya que al contrario de lo que ocurre en los procesos de combustión, la proporción de oxígeno se encuentra entre 1/3 y 1/5 de la estequiométricamente necesaria para la combustión total.

La composición final del gas de síntesis depende de las condiciones de presión y temperatura, que a su vez dependen de los diferentes equilibrios que se establecen según sean el combustible y los agentes gasificantes empleados (aire, oxígeno o vapor de agua): a

elevadas temperaturas, disminuyen las concentraciones de H_2O y CO_2 , mientras que aumentan las de CO y H_2 . En cambio, al aumentar la presión, disminuyen las concentraciones de CO y H_2 , aumenta la de H_2O y apenas varía la de CO_2 . Además, en los procesos a baja temperatura se producen cantidades apreciables de especies como metano, alquitranes, aceites y fenoles.

3.2.4. Descripción de la planta (ELCOGAS, 2001)

En la Figura I.6 se muestra un diagrama simplificado del proceso de gasificación y del ciclo combinado de la central de referencia y en la Tabla I.3 se muestran los principales datos de diseño.

El gasificador que posee ELCOGAS está basado en el proceso de lecho arrastrado a presión con alimentación seca. Esta tecnología, ampliamente usada a presión atmosférica en plantas químicas, se ha adaptado para la aplicación GICC, generando gas de síntesis a presión. Su diseño se basó en la experiencia adquirida en la planta piloto de Fürstenhausen (Alemania) entre 1986 - 1989, aplicando un factor de escala de 50.

El combustible (mezcla de carbón y coque de petróleo) se mezcla con caliza para reducir el punto de fusión de las cenizas, y se tritura hasta $50-60 \mu m$. A continuación se seca hasta un 2% de humedad. El combustible de diseño de la central de ELCOGAS tiene las características especificadas en la Tabla I.4 y las principales características del gasificador son las que se muestran en la Tabla I.5.

El combustible entra en el gasificador junto con oxígeno (85% de pureza) procedente de la unidad de fraccionamiento de aire, y vapor de agua. El control de la reacción se realiza variando los ratios combustible/oxígeno y combustible/vapor. Tras la gasificación, el gas obtenido se introduce en la unidad de tratamiento de gas, en la que se enfría y se limpia de impurezas. Una vez limpio, el gas se acondiciona y se introduce en el ciclo combinado, produciendo electricidad mediante una turbina de gas y una de vapor.

Tras la gasificación, los gases son enfriados con agua ("quench") para su posterior depuración. Este enfriamiento permite además una generación de vapor a varios niveles de presión. Una vez enfriado, con lo que la ceniza se encuentra en estado sólido, el gas atraviesa dos filtros cerámicos de candelas que reducen el contenido de partículas a niveles del orden de $3 mg/Nm^3$.

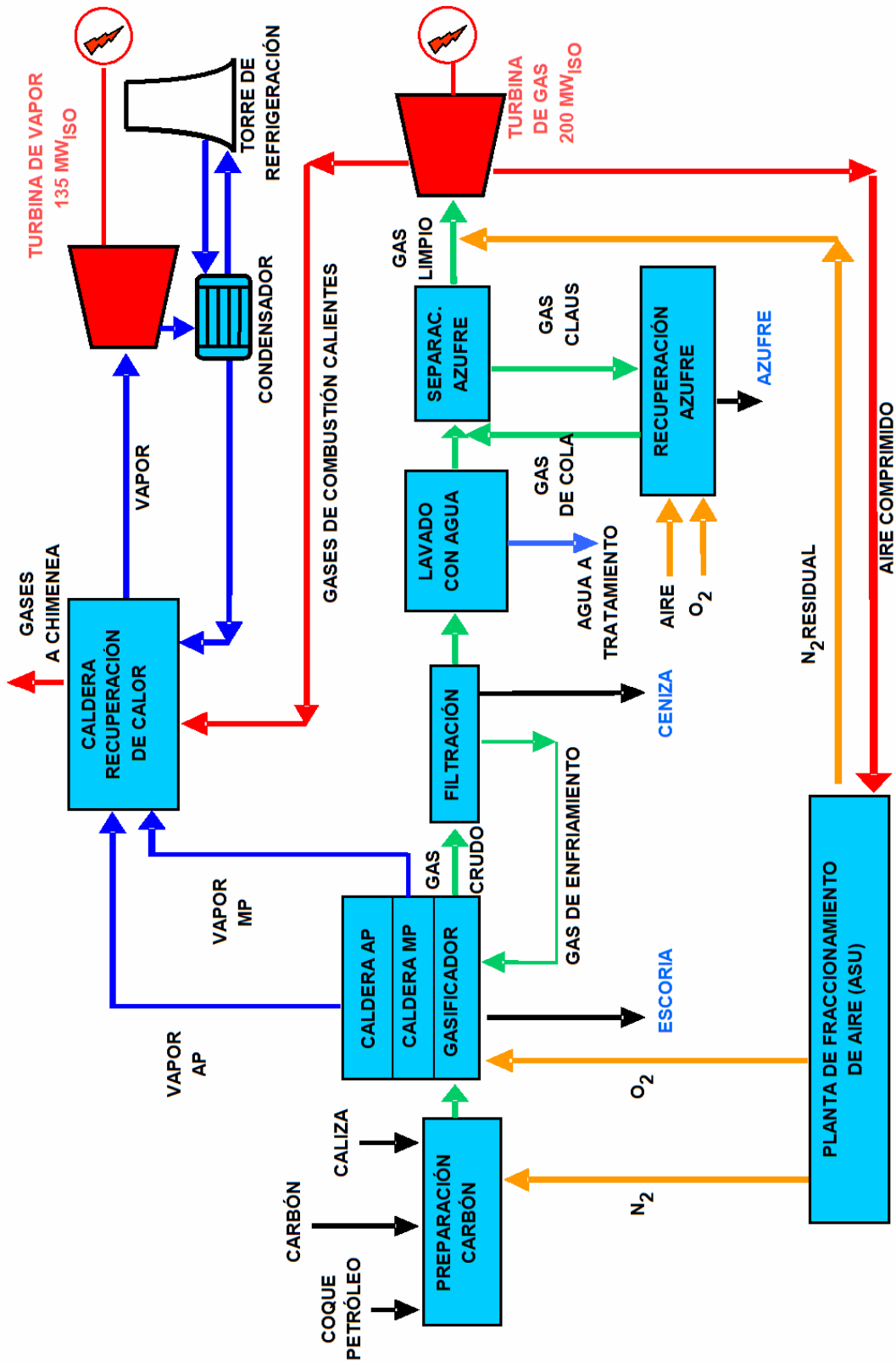


Figura I.6. Esquema general del proceso de gasificación integrada con ciclo combinado (ELCOGAS, 2001)

Tabla I.3. Resumen de los principales valores de diseño de la central de referencia

Combustible: carbón y coque de petróleo al 50% en peso				
	Carbón	Coque	Mezcla	
PCI (MJ/kg)	13,10	31,99	22,55	
Potencia eléctrica				
	Turbina de gas (MW)	Turbina de vapor (MW)	Bruta total (MW)	Neta total (MW)
Condiciones ISO	200	135	335	300
Condiciones locales	182,3	135,4	317,7	282,7
Eficiencia (PCI)				
	Bruta		Neta	
Eficiencia térmica	47,12%		42,2%	
Consumo específico	7647 kJ/kWh		8538 kJ/kWh	
Emisiones				
	g/kWh		mg/Nm³ (6% de Oxígeno)	
SO₂	0,07		25	
NO_x	0,40		150	
Partículas	0,02		7,5	

Tabla I.4. Características del combustible de diseño de la central de referencia

	Carbón	Coque	Rango mezcla (50:50)	Valor mezcla (50:50)
Humedad %peso	11,8	7,00	<10	9,40
Cenizas %peso	41,10	0,26	19-24	20,68
Carbono %peso	36,27	82,21	59,0-65,0	59,21
Hidrógeno %peso	2,48	3,11	2,5-3,5	2,80
Nitrógeno %peso	0,81	1,90	1,0-2,5	1,36
Oxígeno %peso	6,62	0,02	3,0-5,0	3,32
Azufre %peso	0,93	5,50	3,0-3,2	3,21

Tabla I.5. Características del gasificador de la central de referencia

Presión cámara reacción	25 bar
Temperatura cámara reacción	1200 - 1600°C
Capacidad combustible alimentado (100%)	102,5 t/h
Capacidad producción gas crudo	183.000 Nm ³ /h
Grado de conversión de carbono	98-99%

Los sistemas de limpieza del gas de síntesis disponibles para alcanzar las condiciones impuestas por la turbina de gas, así como las restricciones medioambientales, se representan en la Figura I.6 y constan de:

- Filtración de cenizas volantes: elimina las cenizas volantes de la corriente de gas.
- Lavado de gases ácidos (HCl, HF, HCN y parcialmente H₂S y CO₂) y de NH₃.
- Desulfuración (proceso CLAUS):

- Conversión del COS en H₂S mediante reactor catalítico de hidrólisis:



en el que además el HCN se transforma en NH₃:



- Columna de absorción de H₂S con Metildietanolamina (MDEA) que captura selectivamente H₂S. La MDEA se regenera en otra columna y el gas ácido se envía a una planta Claus para recuperar azufre hasta un 99,84%, con una pureza superior a 99,8%

- Tratamiento de efluentes: acondiciona el agua a las condiciones de vertido en el río Ojalén exigidas por normativa. La planta de tratamiento consta de las siguientes etapas: oxidación con ozono del efluente de gasificación pre-tratado, homogeneización, decantación, neutralización y filtración.

Tras esta limpieza, el gas de síntesis, que presenta las características que se pueden ver en la Tabla I.6, se envía al ciclo combinado.

El ciclo combinado consta de una turbina de gas, una caldera de recuperación de calor y una turbina de vapor y puede generar una potencia bruta de 317,7 MWe (condiciones locales).

Tabla I.6. Características de diseño del gas limpio de la central de referencia

Presión/Temperatura	21,3 bar/130°C	
Caudal	183.053 Nm ³ /h, seco	
Contenido de azufre	< 25 mg S/Nm ³	
Composición (%vol, base seca)	CO	60.51
	H ₂	22.08
	N ₂	12.46
	CO ₂	3.87
	Ar	1.03
Poder Calorífico Inferior PCI	10.029 kJ/Nm ³	

3.2.5. Emisiones y vertidos

Las emisiones gaseosas continuas de una planta GICC proceden de la chimenea de la caldera de recuperación de calor del ciclo combinado. En la Figura I.7 se muestra un estudio comparativo de las emisiones medias producidas en el año 2006 con la correspondiente legislación aplicable.

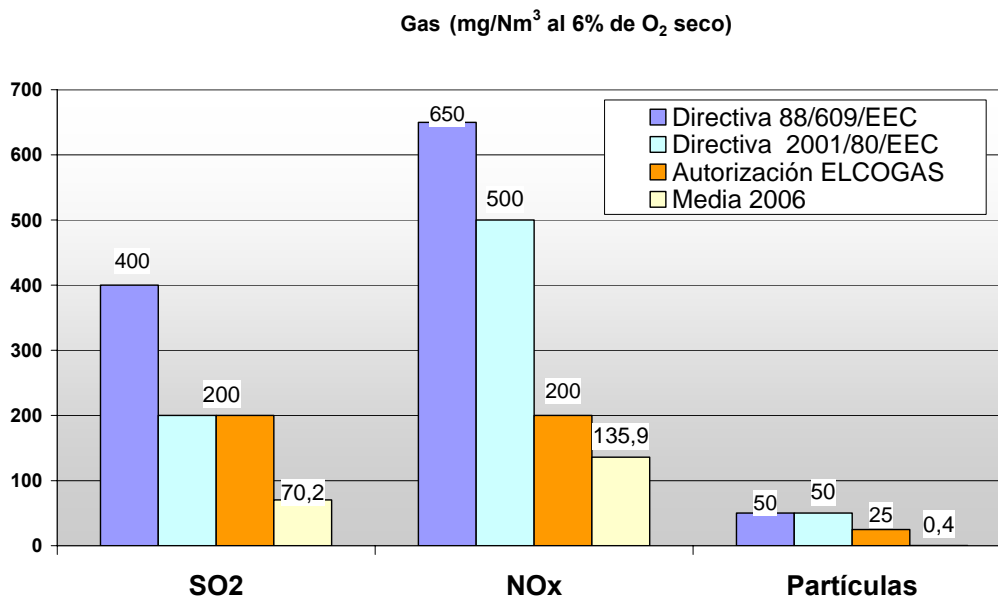


Figura I.7. Emisiones de la planta de ELCOGAS vs. Legislación (comunicación personal de ELCOGAS)

Respecto a los vertidos líquidos, en el complejo GICC de referencia se generan los siguientes efluentes: efluente de la unidad de tratamiento de aguas residuales, aguas de

proceso procedentes de la unidad de gasificación, aguas de lluvia (aceitosas) y drenajes de equipos y aguas pluviales limpias.

Los sólidos producidos están constituidos, sobre todo, por la escoria vitrificada y, en menor proporción, por la ceniza volante. Desde el punto de vista de la operación de la planta, es preferible que la fracción de residuo que sale del gasificador como escoria sea elevada, ya que la escoria es un material vítreo inerte y la ceniza volante puede producir problemas de deposición, erosión y corrosión de algunos componentes de equipos (ELCOGAS, 2001). Aunque la proporción escoria/ceniza volante depende de varios factores como la relación O_2 /combustible o el contenido de cenizas de la alimentación, se puede considerar que del total de sólidos producidos, un 90% son escorias y un 10% cenizas volantes.

La escoria fundida que sale del gasificador cae en un baño de agua, donde se enfría, formando gránulos vitificados (Kiel y Bos, 1999). Para asegurar la salida adecuada de la escoria fundida por la parte inferior del gasificador, el punto de fusión de las cenizas y la viscosidad deben ser bastante bajos, o la temperatura de operación bastante elevada. Por esta razón, a los combustibles con cenizas de punto de fusión elevado se les suele añadir fundentes, para reducir la temperatura de fusión de las cenizas y mejorar la fluidez de la escoria resultante.

La materia mineral que no alcanza la pared del gasificador es arrastrada por la corriente de gas como ceniza volante. Esta ceniza está compuesta por partículas sólidas, partículas líquidas muy viscosas, o por gotas líquidas (Kiel y Bos, 1999).

4. COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS TRAZA DEL COMBUSTIBLE DURANTE LA GASIFICACIÓN EN LA PLANTA GICC DE REFERENCIA

La materia mineral asociada al carbón puede tener gran variedad de orígenes. El término materia mineral incluye tanto granos de minerales, diseminados finamente dentro de la materia orgánica del carbón, como zonas de separación entre vetas de carbón, material accidentalmente extraído con el carbón y vetas mineralizadas (Davidson y Clarke, 1996).

Los elementos que constituyen la materia mineral se pueden clasificar dentro de dos grandes grupos, según sea su concentración:

- Elementos mayoritarios, expresados generalmente como óxidos en porcentaje en peso (%). Se consideran elementos mayoritarios aquellos elementos esenciales para la formación de minerales (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P), que están presentes en concentraciones > 1 % en peso.
- Elementos traza, expresados en mg/kg, que se encuentran en bajas concentraciones, normalmente < 1000 mg/kg.

Los elementos traza también se pueden clasificar como calcófilos o litófilos, según la clasificación de Goldschmidt. Los elementos calcófilos son aquellos con una fuerte afinidad por el azufre, típicamente asociados a la matriz orgánica del carbón (generalmente en forma de menas de sulfuros metálicos). Los elementos litófilos tienen en cambio una mayor afinidad por el oxígeno, y se encuentran asociados a aluminosilicatos (Díaz-Somoano, 2001).

La mayoría de los elementos traza se encuentran asociados a la materia mineral del carbón. Éstos pueden presentarse como elementos no esenciales, sustituyendo a elementos mayoritarios en la estructura del mineral por inclusión en algún hueco de la misma (Smith, 1980), o como elementos esenciales en fases minerales menos usuales. Las principales fases minerales encontradas en los carbones son: aluminosilicatos, silicatos, carbonatos, sulfuros y minerales relacionados (como la pirita o la marcasita), óxidos e hidróxidos (como la magnetita, cromita, rutilo y anatasa), y otros minerales como cloruros, sulfatos y fósforos (Burgos, 2003). Pero los elementos traza también pueden estar asociados a la parte orgánica del carbón. En general, se acepta que el B, Be, Ge o Br tienen las mayores asociaciones orgánicas (Swaine, 1994) y elementos como el Cl, Ga, Sb, Ti o V también muestran algún grado de correlación orgánica (Smith, 1980). En cualquier caso, las formas en las que un elemento traza se encuentra en el carbón, pueden variar mucho de unos carbones a otros.

En la planta de referencia, al combustible se le añade una pequeña proporción de caliza (en torno a un 3%), con el fin de rebajar la temperatura de fusión de las cenizas y evitar problemas de atascos a la salida de la escoria del gasificador (ELCOGAS, 2001; Sloss, 1999). La Tabla I.7 muestra las concentraciones de elementos traza del carbón, del coque y de la mezcla alimentada a la central de referencia en marzo de 2000 (además del carbón y

del coque, se alimentó un 2,3% de caliza). Se muestra además una comparación de dichas composiciones con las de carbones de Puertollano y con la de carbones mundiales. Asimismo, se incluyen las concentraciones de elementos traza en la ceniza volante de la central de referencia producida en Febrero del año 2000.

Tabla I.7. Concentraciones de elementos traza en el combustible de la planta de referencia (datos del proyecto HIVALUE). Comparación con la de carbones de Puertollano (Alastuey et al., 2001) y mundiales (Swaine, 1990). Composición de la CV de la central de referencia (Font, 2007) y de la central termica de Puertollano (Alastuey et al., 1999)

mg/kg	GICC Puertollano			Carbones de Puertollano			Carbones mundiales		Ceniza volante	
	Carbón	coque	mezcla	medio	máximo	mínimo	máximo	mínimo	central GICC	central térmica
As	58	2	32	25	83	3,7	50	2	808	112
B	43	3	21	77	210	37	400	5	339	77
Ba	239	6	124	134	258	27	300	70	384	531
Be	2	2	2	4,5	8,2	2,1	15	0,1	14	13
Bi	3	<0,1	1	0,2	0,7	<0,5	0,5	0,1	7	nd
Cd	3	2	2	1,2	2,8	0,6	3	0,1	15	3.4
Co	16	1	6	10	24	2,5	30	1	58	31
Cr	61	11	28	29	59	11	60	1	137	130
Cs	45	<0,1	21	16	43	0,5	5	0,1	182	nd
Cu	44	2	17	29	53	15	50	1	271	88
Ga	9	0,3	5	7	12	2,5	20	1	155	nd
Ge	16	<0,1	8	19	56	1,2	50	1	277	70
Li	59	<0,1	34	31	131	5,5	80	1	185	146
Mn	210	21	130	231	1482	6,2	300	5	123	nd
Mo	7	12	8	3,5	11	1,1	10	0,1	19	10
Ni	37	225	118	44	107	17	50	0,5	1958	101
Pb	232	4	142	185	777	18	80	2	2767	770
Rb	61	0,2	29	26	62	1,9	50	2	196	135
Sb	40	6	22	44	149	3,4	10	0,1	633	nd
Sn	3	0,3	2	2,5	3,3	1,7	10	1	43	11.5
Sr	47	1	27	33	107	6	500	10	98	152
Ta	5	2	3	0,7	1,7	<0,5	2	0,1	2	nd
Th	4	1	7	4,5	9,5	1,7	10	0,5	25	34
Tl	2	2	2	1,1	2,9	0,4	1	0,2	14	nd
U	3	2	5	1,8	2,8	0,5	10	0,5	16	12.6
V	82	1153	567	43	89	13	100	2	5458	191
W	12	2	8	4,5	11	1,4	5	0,5	60	nd
Y	21	<0,1	11	12	19	4,1	50	2	41	nd
Zn	298	<0,1	138	234	557	43	300	5	3922	1233
Zr	52	<0,1	27	26	43	13	200	5	135	nd

En la tabla anterior se puede ver que el carbón utilizado como combustible en la central de referencia tiene unos contenidos de Cs, Pb y Sb mucho mayores que otros carbones (Alastuey et al., 2001), y también son mayores, aunque en menor medida, las concentraciones de As, Ba, Cr, Cu, Mo, Mn, Rb, Tl, V, W y Zn. El coque de petróleo, por su parte, presenta elevadas concentraciones de Ni y V y Mo. Estos valores provocan que la ceniza volante producida en la central de referencia contenga cantidades elevadas de algunos de estos elementos como As, Cs, Ni, Pb, Sb, V y Zn, si se compara con la ceniza producida en la central térmica de Puertollano. El elevado contenido de Ge se debe a varios factores como se verá en el apartado “*Enriquecimiento del germanio en la ceniza volante de la central de referencia*”.

Se debe indicar que las composiciones del carbón, del coque y de la ceniza volante indicadas en la Tabla I.7 corresponden a una fecha concreta y pueden sufrir variaciones a lo largo del tiempo, por lo que el comportamiento antes indicado puede variar ligeramente.

4.1. ENRIQUECIMIENTO DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LA CENIZA VOLANTE O EN LA ESCORIA DE LA CENTRAL DE REFERENCIA

La distribución de los elementos traza en los distintos productos obtenidos en los procesos de combustión o de gasificación depende de la concentración con la que se encuentren dichos elementos en el combustible de partida, de las especies de las que formen parte, del diseño de la instalación y de las condiciones de operación (Díaz-Somoano, 2001).

Los elementos unidos a la fracción orgánica del combustible, o presentes en minerales de bajo punto de fusión dispersos en la matriz orgánica, son más volátiles que los que están presentes en minerales más resistentes (Burgos, 2003). De ahí que se evaporen en primer lugar y puedan adsorberse sobre la superficie de partículas pequeñas (Xu, 2002; Smith, 1980) o de compuestos insolubles (Quick, 2002) durante el enfriamiento del gas, y normalmente se hallen asociados a las cenizas volantes o a los gases de chimenea.

En principio, el comportamiento de los elementos traza en los procesos de gasificación del carbón, al igual que en los de combustión, va a depender de las formas en las que estos elementos se encuentren presentes en el carbón y de las condiciones de combustión o gasificación. En general, los residuos de la conversión del carbón contienen los mismos elementos que están presentes en el carbón, pero enriquecidos según un factor igual a 100/contenido en cenizas del carbón (%). Sin embargo, el enriquecimiento en el residuo también depende del tipo de residuo y del elemento en cuestión (Tolvanen, 2004). El comportamiento de los elementos puede describirse con el *Factor de Enriquecimiento Relativo* (FER), que ha sido definido por Meij (1999) como sigue:

El FER de un elemento en la ceniza volante (FER_{CV}) es la relación entre las concentraciones de dicho elemento en la ceniza y en la mezcla combustible, multiplicado por el porcentaje de ceniza en el combustible.

$$FER_{CV} = \left(\frac{Ce_{CV}}{Ce_{cble}} \right) \times \frac{\% cz}{100} \quad (I.3)$$

Dónde:

Ce_{CV} es la concentración del elemento en la ceniza volante

Ce_{cble} es la concentración del elemento en el combustible

% cz es el porcentaje de cenizas del combustible

El FER de un elemento en la escoria (FER_{ESC}) se define de manera análoga al anterior.

$$FER_{ESC} = \left(\frac{Ce_{ESC}}{Ce_{cble}} \right) \times \frac{\% cz}{100} \quad (1.4)$$

Teniendo en cuenta la anterior definición, Meij (1993; 1994; 1997; 1999) ha dividido los elementos traza en tres categorías, basándose en la volatilidad observada para dichos elementos en las centrales térmicas de combustión. La clasificación es la siguiente:

- Elementos del Grupo I ($FER_{esc} \cong 1$ y $FER_{CV} \cong 1$): son elementos no volátiles, que se concentran ligeramente en la escoria, o no muestran preferencia entre escoria y ceniza volante. Son elementos típicamente litófilos. Son el Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th y Ti.

- Elementos del Grupo II: se trata de elementos calcófilos, con cierta volatilidad, pero que condensan sobre las partículas dentro de la propia instalación. Estos elementos se encuentran más enriquecidos en la ceniza volante que en la escoria. Se pueden subdividir en tres grupos: Ba, Cr, Mn, Na, Rb (grupo IIa, elementos ligeramente enriquecidos en la ceniza volante, $1,3 < FER_{CV} < 2$); Be, Co, Cu, Ni, P, U, V y W (grupo IIb, con valores de FER_{CV} en el rango 2 - 4) y As, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn (grupo IIc, con valores de $FER_{CV} > 4$), los más enriquecidos en la CV. El comportamiento de los elementos de este grupo en los gasificadores suele ser similar al que presentan en otros sistemas de combustión, y es función de su punto de ebullición y de su comportamiento químico (Burgos, 2003).

- Elementos del Grupo III ($FER_{esc} \ll 1$ y $FER_{CV} \cong 0$): son elementos muy volátiles, que se emiten en fase vapor en las centrales térmicas. Este es el caso de B, Br, C, Cl, F, Hg I, N, S y Se.

Basándose en la clasificación anterior, Clarke y Sloss (1992), plantean un esquema de clasificación de los elementos traza, según su comportamiento durante la combustión (ver Figura I.8). En él, los elementos traza se dividen también en tres grupos, con las mismas características indicadas por Meij, pero esta nueva clasificación contempla la posibilidad de comportamientos mixtos, indicados en el sistema como la intersección de dos grupos.

Conocidas las composiciones del combustible, de la escoria y de la ceniza volante, así como el contenido de cenizas del combustible (porcentaje medio de cenizas del carbón: 40,03%, del coque: 0,6% y de la mezcla combustible: 22,9%, según Burgos (2003)), se pueden calcular los FER de los elementos en la ceniza volante y en la escoria, para comprobar el posible enriquecimiento de los mismos en alguna de las fases. Estos valores se pueden ver en la Tabla I.8. En principio, es de esperar que los elementos traza se repartan en la

gasificación de manera similar a como lo hacen en la combustión, con algunas diferencias cualitativas y cuantitativas, derivadas de la formación de especies diferentes en las distintas atmósferas producidas en ambos procesos.

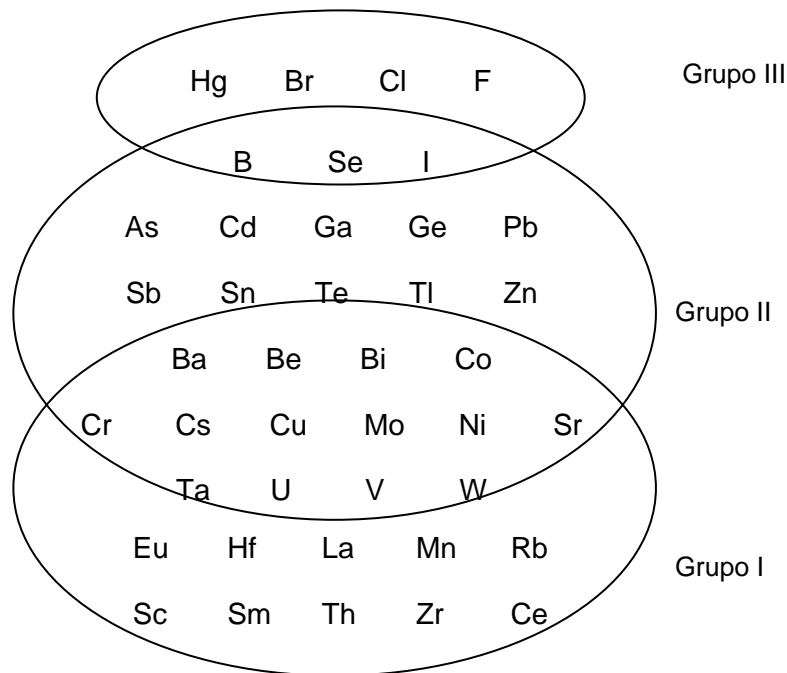


Figura I.8. Clasificación de los elementos traza por su comportamiento durante la combustión, según Clarke y Sloss (1992)

Expresando los resultados recogidos en la Tabla I.8 en un diagrama del mismo tipo que el utilizado por Clarke, se obtiene la Figura I.9. En este diagrama faltan los elementos pertenecientes al grupo III (Br, Cl, F, Hg, I y Se), ya que debido a su volatilización, no se encuentran en la ceniza volante.

De forma general, se puede ver que el comportamiento de la mayoría de los elementos traza para los que se dispone de datos relativos a su contenido en los residuos sólidos obtenidos tras la gasificación, coincide con el manifestado en la combustión, según indican Clarke y Sloss (1992).

Si se comparan los FER_{cv} y FER_{ESC} obtenidos en la gasificación (ver Tabla III.8), con los definidos por Meij para la combustión de carbón en una cámara de combustión convencional, se puede ver que la distribución de la mayoría de los elementos es similar, excepto en los casos que se muestran en la Tabla I.9.

Los elementos Cs, Cu y Ni aumentan su volatilidad en la gasificación, enriqueciéndose en la ceniza volante en mayor medida de lo que lo hacen en la ceniza producida tras la combustión. Los casos de Cs y Cu se justifican por su volatilidad parcial, que provoca un enriquecimiento en la ceniza volante al disminuir el tamaño de partícula, como se puede comprobar en un trabajo de Clarke y Sloss (Clarke y Sloss, 1992). En el caso del Ni existen varias justificaciones para el comportamiento observado, por un lado, el contenido de níquel en el coque, aumenta su concentración en el gasificador en relación a los procesos en los que sólo se utiliza carbón, además, los elementos de transición (Fe, Ni) pueden aumentar su

volatilidad debido al efecto combinado con el S y el Cl presentes. El resto de desviaciones se deben a disminuciones en la volatilidad observadas para algunos elementos en la gasificación.

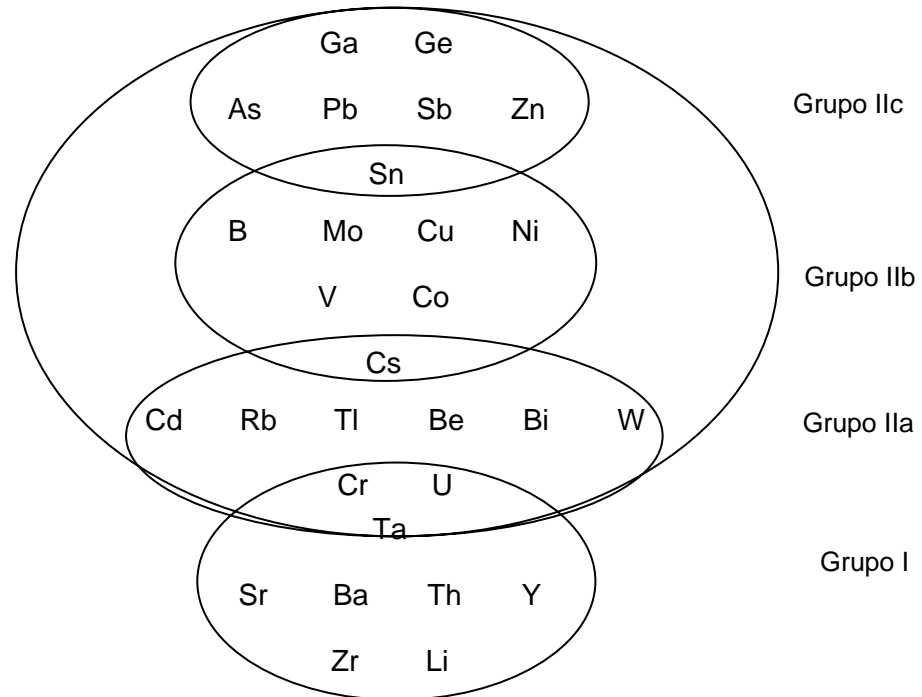


Figura I.9. Clasificación de los elementos traza por su comportamiento durante la gasificación en la central GICC de referencia

Tabla I.8. Factores de enriquecimiento relativo de los elementos en las cenizas volantes y escorias de la central de referencia (datos relativos al muestreo indicado en la Tabla I.7)

Elemento	FER _{CV}	FER _{esc}	Grupo	Elemento	FER _{CV}	FER _{esc}	Grupo
As	5,81	0,05	IIc	Pb	4,48	0,01	IIc
B	3,71	1,45	IIb	Rb	1,55	0,82	IIa
Ba	0,71	1,13	I	Sb	6,62	0,05	IIc
Be	1,61	1,27	IIa	Sn	4,95	0,12	IIc
Bi	1,61	0,23	IIa	Sr	0,83	1,06	I
Cd	1,73	0,01	IIa	Ta	0,15	0,54	I
Co	2,22	0,88	IIb	Th	0,82	0,99	I
Cr	1,13	0,81	IIa	Tl	1,61	0,01	IIa
Cs	2,00	0,67	IIb	U	1,74	0,69	IIa
Cu	3,67	0,38	IIb	V	2,21	1,40	IIb
Ga	7,13	0,05	IIc	W	1,73	0,23	IIa
Ge	7,96	0,00	IIc	Y	0,86	1,07	I
Li	1,25	1,06	I	Zn	6,54	0,02	IIc
Mo	3,54	0,49	IIb	Zr	1,15	1,80	I
Ni	3,82	0,67	IIb				

No se ha encontrado explicación para la disminución de volatilidad de los elementos Be (IIb/IIa) y Tl (IIc/IIa), pero este fenómeno puede ser debido a la recirculación de ceniza al gasificador, operación realizada para mejorar la calidad de la escoria, lo que puede alterar el comportamiento de los elementos traza durante la gasificación (Clarke, 1992).

Se puede concluir por tanto que elementos como Ba, Li, Sr, Ta, Th, Y y Zr se encuentran enriquecidos en la escoria tras la gasificación, mientras que As, Ga, Ge, Pb, Sb, Sn y Zn se concentran claramente en la ceniza volante. El resto de los elementos analizados (B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Mo, Ni, Rb, Sb, Tl, U, V y W) pertenecen al grupo II, por lo que se encuentran enriquecidos en la ceniza volante, aunque no de forma muy importante.

Tabla I.9. Desviación del comportamiento de algunos elementos traza en la gasificación

Elemento	Clasificación		Justificación de la desviación del comportamiento predicho por Meij (1993, 1994)
	según Meij (1993, 1994)	según el comportamiento en la central de referencia	
B	III	IIb	La caliza contiene B, lo que puede aumentar la cantidad del elemento en la escoria.
Ba	IIa	I	El resultado obtenido está de acuerdo con los trabajos de Alvarez-Rodríguez (2006) y Thompson y Argent (2002), en los que el Ba se concentra preferentemente en la escoria.
Cd	IIc	IIa	Disminuye su volatilidad, al aumentar el tamaño de partícula (Helble et al., 1996).
Mn	IIa	I	Disminuye su volatilidad al aumentar el tamaño de partícula (Helble et al., 1996). El resultado obtenido está de acuerdo con las experiencias de Díaz-Somoano (Díaz-Somoano, 2003), en las que el Mn tiene un comportamiento similar a los del grupo I definido para la combustión.
Mo	IIc	IIb	Disminuye su volatilidad al aumentar el tamaño de partícula (Helble et al., 1996).
U	IIb	IIa	En gasificación con escorificación, los elementos traza litófilos, como el U se distribuyen uniformemente en las dos fracciones (Clarke y Sloss, 1992). Además, disminuye su volatilidad al aumentar el tamaño de partícula (Helble et al., 1996).

4.2. ENRIQUECIMIENTO DE GE EN LA CENIZA VOLANTE DE LA CENTRAL DE REFERENCIA

El elemento que ocupa la atención de este trabajo, el germanio, se encuentra en el grupo IIa de la clasificación de Meij, es decir, es un elemento que se enriquece en la ceniza volante y prácticamente no aparece en la escoria. Este hecho ya ha sido expuesto en algunos trabajos relativos a la combustión de carbón (Meij, 1999; Clarke, 1992; Querol et al., 1995), pero, además, el contenido de Ge en la ceniza volante producida en la central de referencia es excepcionalmente alto. Esto se debe al efecto de varios factores, que se exponen a continuación:

1) La elevada concentración de Ge en el carbón utilizado en la central de referencia, procedente de la cuenca de Puertollano, cuyo contenido en Ge es elevado en comparación

con los carbones de otras cuencas, debido probablemente a la importante presencia de menas sulfuradas en Puertollano (Alastuey et al., 2001).

2) Generalmente se observa una relación directa entre la concentración de elementos traza en la CV y el tamaño de partícula de la ceniza. Querol et al. (1995) han encontrado que los elementos que se concentran en la ceniza volante más que en la escoria, están a su vez más concentrados en la fracción más fina de la ceniza (0,3-10 micras). El relativo enriquecimiento de los elementos traza en partículas más pequeñas se explica por su mecanismo de volatilización/condensación: durante la combustión, las especies volátiles se evaporan y posteriormente al bajar las temperaturas, estas especies pueden condensar sobre la superficie de las partículas de ceniza. Como las partículas más pequeñas representan una fracción mayor de área superficial disponible, se produce un enriquecimiento preferencial sobre las partículas más pequeñas (Davidson, 1996). Smith (1980) ha realizado un estudio de la concentración de Ge en partículas de ceniza menores y mayores de 3 micras procedentes de la combustión de carbón, en el que se comprueba que el Ge y el As son los elementos con mayor dependencia del tamaño de partícula. Este autor ha desarrollado una correlación para partículas con diámetros mayores de 5 micras, según la cual el contenido de Ge en ellas es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de partícula.

El mismo autor (Smith, 1980) sugiere que en la combustión de las partículas grandes de carbón el mecanismo controlante del proceso es la difusión de O₂, por lo que la fragmentación del char no se ve favorecida. Por el contrario, en un proceso de gasificación, cuando las partículas del combustible entran en el gasificador, se encuentran primero con un ambiente oxidante. En este ambiente oxidante se produce un calentamiento rápido de las partículas (Kiel y Bos, 1999), alcanzándose temperaturas de unos 2000°C, que pueden provocar una gran fragmentación de las partículas del char. Después de esta etapa inicial, la materia mineral que no alcanza la pared del gasificador y no cae como escoria, es arrastrada por la corriente de gas, que se enfría rápidamente desde 1500°C hasta 800°C, para producir una rápida solidificación de las partículas minerales de más viscosidad y prevenir así el ensuciamiento de algunas superficies (Kiel, 1999). Generalmente, las partículas que impactan en la capa de escoria son las de mayor diámetro (Kiel y Bos, 1999). Por tanto, es lógico suponer que si aumenta la escorificación, disminuirá el tamaño medio de las partículas que son finalmente arrastradas por el gas y que tienen un diámetro muy pequeño.

Estos tres fenómenos (las altas temperaturas alcanzadas en el gasificador, la escorificación del gasificador y el enfriamiento brusco del gas a la salida del gasificador) hacen que las partículas de ceniza volante producidas en la instalación de GICC de referencia sean muy pequeñas (el 80% es menor de 5 micras).

3) Como se ha comentado anteriormente, y por razones que tienen que ver con lo señalado en el punto anterior, prácticamente todo el Ge que se introduce con el combustible sale de la instalación con la ceniza volante, ya que la escoria casi no contiene Ge.

Debido a la propia naturaleza del gasificador con escorificación, la relación ceniza volante/escoria es muy pequeña (10/90), frente a valores típicos del orden de 80/20 en

instalaciones de combustión. En la Figura I.4 se vio que la cantidad de sólidos (escoria y CV mayoritariamente) generada en una central GICC por tonelada de alimentación es menor que en el caso de otras tecnologías (CLFC y CPC). Además, existen estudios que ponen de manifiesto que un mayor contenido de ceniza del combustible alimentado favorece la formación de escoria frente a la ceniza volante (Burgos, 2003), y en el caso del carbón de la cuenca de Puertollano, el contenido de ceniza (40%) es mayor que el encontrado en otros carbones españoles.

El efecto conjunto de estos tres factores: utilización de un carbón con un alto contenido de Ge, formación de partículas de ceniza volante de muy pequeño diámetro (junto con el enriquecimiento del Ge en las partículas de menor tamaño) y la poca cantidad de ceniza volante generada en la central, hacen que la ceniza volante de esta instalación tenga un contenido de Ge excepcionalmente alto (200 - 400 ppm), en comparación con las cenizas procedentes de otras centrales.

5. CARACTERÍSTICAS DEL GERMANIO

Aunque fue Dimitri Ivanovich Mendeleev quién sugirió en 1871 la existencia del germanio, dejando incluso un espacio para él dentro de la tabla periódica (lo denominó “ekasilicio”), el germanio como tal fue identificado en 1886 por el químico alemán Clemens Winkler, quién lo aisló a partir del mineral argirodita. Winkler le dio el nombre al elemento, usando para ello la denominación latina de Alemania (Germania).

“... tras varias semanas de afanosa búsqueda, puedo manifestar definitivamente que la argirodita contiene un nuevo mineral, muy similar al antimonio pero claramente distinguible del mismo, que se llamará *germanio*. Su descubrimiento ha estado ligado a la dificultad y a la angustiada duda porque los minerales que componen la argirodita contienen arsénico y antimonio; su semejanza con el germanio y la ausencia de métodos para su separación fueron extremadamente molestos” (Winkler, 1886).

5.1. PROPIEDADES FÍSICAS

El germanio es el tercer elemento del grupo 14 de la tabla periódica y posee las características de un semiconductor.

Las principales propiedades físicas del germanio se presentan en la Tabla I.10:

Tabla I.10. Propiedades físicas del germanio (Butterman y Jogenson, 2005)

Peso atómico	72,59 Aunque se han descrito 9 isótopos, sólo 5 son estables (www.chemicalelements.com)
Color	Blanco-grisáceo con brillo metálico
Estructura del cristal	Cúbica centrada en las caras
Índice de refracción	4,068 – 4,143
Dureza (escala Mohs)	6,25
Ductilidad	Frágil
Densidad a 25°C (g/cm³)	5,32
Volumen específico a 25°C	0,188
Punto de fusión (°C)	936
Punto de ebullición (°C)	2700 - 2830
Calor latente de fusión (cal/g)	111,5
Calor específico a 25°C (cal/g)	0,086
Conductividad térmica (J/m s °C)	60,2
Conductividad eléctrica ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)	0 1
Radio atómico (Å)	1,22
Volumen atómico (mL/mol)	13,2

El germanio posee siete estados de oxidación, de los cuales los estados +4 y +2 son los más estables; los estados -4, 0, +1, +3 y +5 son mucho más raros.

El germanio es bastante electronegativo; este hecho permite la formación de enlaces covalentes con muchos ligandos. Por ejemplo, la unión Ge-O tiene un 31% de carácter iónico, y el enlace Ge-S sólo un 7% (Bernstein, 1985).

5.2. PROPIEDADES QUÍMICAS

El germanio es estable en el aire hasta los 400 °C y por encima de esta temperatura se oxida. A temperatura ambiente, el germanio elemental no se ve apreciablemente afectado por ácidos minerales tales como HCl o HF, a menos que esté presente algún agente oxidante. A mayores temperaturas, el ácido sulfúrico lo disuelve lentamente, mientras que el ácido nítrico y el agua regia lo hacen más rápidamente. En presencia de estos ácidos, el germanio primero se oxida, y a continuación el óxido se disuelve. El metal apenas se ve afectado por las soluciones básicas, pero si se disuelve en una mezcla de hidróxidos sódico y potásico en la cual forma germanatos, y en nitratos y carbonatos fundidos (Plunkert, 1985; Adams y Thomas, 1994).

El comportamiento químico del germanio en solución acuosa es bastante complejo. Aunque se acepta que en solución pueden existir el Ge(II) y el Ge(IV), la mayoría de las evidencias apuntan a la existencia únicamente de iones germanatos o compuestos coloidales de germanio (IV). El hecho de que una solución de dióxido de germanio sea ligeramente ácida tiende a confirmar la presencia de germanatos.

5.3. COMPUESTOS

Los **óxidos de germanio** (GeO y GeO₂) tienen mucha importancia desde el punto de vista comercial y se pueden preparar a partir del GeCl₄ mediante hidrólisis. También se puede obtener dióxido de germanio hidratado mediante precipitación del germanio a partir de una solución concentrada, mediante un ácido o una base (en ausencia de agentes reductores). Si el precipitado obtenido se tuesta a 380 °C, se obtiene una mezcla de GeO₂ soluble e insoluble, cuya proporción depende del tiempo de reacción. El calentamiento del dióxido soluble, o la conversión de otros compuestos a dióxido por tostación también pueden dar lugar a la formación de dióxido de germanio insoluble. En el caso de la tostación de compuestos de germanio para producir dióxido, deben mantenerse condiciones oxidantes para evitar la formación del monóxido, que puede provocar pérdidas al ser volátil.

Del dióxido de germanio se conocen dos formas cristalinas, denominadas aquí “soluble” e “insoluble”. Las propiedades de ambas formas se presentan en la Tabla I.11.

El germanio reacciona con los halógenos para producir di y tetrahaluros; de ellos, el más importante es el tetracloruro de germanio, que se puede formar por reacción de la forma soluble del dióxido de germanio con HCl. Dicha reacción es reversible, por lo que la solución debe ser suficientemente ácida para permitir la reacción completa (la concentración óptima es 6N). Este compuesto sirve de materia prima en muchos procesos de obtención de germanio metal. En soluciones de ácido clorhídrico de concentración 8N o mayor (suele

preferirse 9N), el tetracloruro de carbono forma un complejo clorado con el ácido, de fórmula H_2GeCl_6 , lo que permite la extracción con solventes orgánicos como el tetracloruro de carbono, el benceno, el éter y algunas cetonas. De todos ellos, el que presenta un mayor coeficiente de reparto es el tetracloruro de carbono, con un valor que puede llegar a 100.

Tabla I.11. Propiedades del dióxido de germanio (Adams, 1990)

	“Soluble”	“Insoluble”
Estructura cristalina	Hexagonal	Tetragonal
Densidad	4,7	6,2
Solubilidad en agua (25°C)	0,45%	0,00045%
Reacción con HCl	Reacciona para formar GeCl_4 soluble o H_2GeCl_6	-
Reacción con solución de NaOH	Reacciona para formar Na_2GeO_3 soluble	-
Reacción con ácido oxálico	Reacciona para formar $\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	-

El germanio en solución acuosa, bajo las condiciones adecuadas, forma numerosos complejos. Los ácidos oxálico y tartárico reaccionan con el germanio en solución para formar complejos. La fórmula del oxalato complejo viene dada por $\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. La precipitación de este complejo con oxalato de 5,6 benzoquinoleína y tostación del precipitado hasta GeO_2 se ha utilizado como método analítico para la determinación de germanio.

Las reacciones en solución acuosa entre el germanio y ciertos compuestos orgánicos, como fenilfluorona y hematoxilina oxidada, proporcionan complejos coloreados que pueden utilizarse efectivamente para la determinación colorimétrica del germanio.

5.4. FUENTES

El germanio no es un elemento raro en la naturaleza, ya que su concentración media en la corteza terrestre (1 - 7 ppm) es similar a la del molibdeno, arsénico, estaño, boro y berilio, y superior a la de elementos como el zinc o el plomo. El problema es que pocas veces se encuentra en forma concentrada, excepto en unos pocos minerales, e incluso en estos casos, los minerales se encuentran mezclados con otras menas (Banks et al., 1962). En la Tabla I.12 se enumeran algunos de los recursos minerales que contienen germanio.

El germanio también se encuentra en pequeñas cantidades en menas de otros metales (principalmente en las de zinc). En algunos casos, se haya íntimamente ligado con la propia mena. En otros casos, parece ser una impureza del mineral. En la Tabla I.13 se muestran las principales menas de metales de transición que contienen germanio.

Tabla I.12. Minerales que contienen germanio y contenidos en germanio

Mineral	Fórmula	Metales	% aprox de Ge
Argirodita (Winkler, 1886)	$4Ag_2S GeS_2$	Ag, Ge, sulfuros	5 – 7
Briarita (Bernstein 1986a)	$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Cu, Fe, Zn, Ge, sulfuros	13 – 17
Canfildita (Bernstein 1986b)	$4Ag_2S (Sn, Ge)S_2$	As, Sn, Ge, sulfuros	1,8
Enargita (Palache et al., 1944)		Cu, As, sulfuros	1,03
Germanita (Scoyer y Guislain, 2000)	$Cu_3(Ge, Fe)S_4$	Cu, Fe, Zn, As, Ge, sulfuros	5 – 10
Renierita (Scoyer y Guislain, 2000)	$(Cu, Fe, Ge, Zn, As)S$	Cu, Fe, As, Ge, sulfuros	5 – 7,7
Schaurteita (datos de www.mindat.org)	$Ca_3Ge(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$	Ca, Ge, sulfuros, hidróxidos	14
Stottita (datos de www.mindat.org)	$FeGe(OH)_6$	Fe, Ge, hidróxidos	29

Tabla I.13. Principales menas metálicas que contienen minerales de germanio y porcentaje del mismo

Tipo	% aprox de Ge	Notas
Esfarelita	0,005 – 0,015	Impureza en los cristales de esfarelita
Sulfuro de zinc	0,001 – 0,01	
Menas de plomo, zinc y cobre	0,015	Como germanita y renierita mezcladas con otras menas de sulfuros
Sulfuros de zinc y cobre	0,01	Renierita mezclada con otras menas de sulfuros

En el carbón, el germanio se asocia principalmente a los componentes orgánicos, aunque también puede encontrarse en la materia mineral. Además, como cabe esperar por la posición del germanio dentro de la tabla periódica, se pueden encontrar trazas del mismo en muchos silicatos minerales (Butterman y Jogerson, 2005). Si el carbón se quema en las condiciones adecuadas, el germanio se concentra en los subproductos de la combustión (Sager, 1999), llegando a valores del 0,03%. Por esta razón, se han desarrollado numerosas investigaciones para recuperar el germanio de estos subproductos (Banks et al., 1962; Jandová et al., 1999; 2001a; 2001b; 2002; Narinder y Mathur, 1973; Pashkov et al., 1997). Se ha estimado que aproximadamente 2000 t de germanio se emiten anualmente a la atmósfera en el Reino Unido, debido a la combustión del carbón (Spectrum Laboratories Inc., 2003).

Como se ha indicado anteriormente algunas fuentes de germanio están relacionadas con menas de sulfuros de plomo, cobre y sobre todo de zinc. Por ello, los productores de zinc son también productores de germanio, obtenido como subproducto.

Aunque la industria de obtención de zinc supone actualmente la mayor fuente de germanio, también se extrae de operaciones de refinado electrolítico de cobre y plomo. El concentrado de

zinc obtenido a partir del mineral tiene un contenido en germanio entorno a 200 – 400 ppm. La compañía Pasmenco US Inc. utiliza el residuo del refino de zinc, con 0,6% de germanio y 0,8% de galio para extraer ambos elementos (Fayram y Anderson, 2003). Los residuos de esta planta contienen germanio, cadmio y plomo, y son vendidos a otras plantas rusas para su recuperación. En España, la empresa “Asturiana de zinc S.A.”, la mayor productora de zinc del país, obtiene germanio como subproducto del proceso de obtención del zinc metal a partir de blenda.

Además del germanio primario, este metal se recupera también de materiales reciclados. Actualmente entre el 25 – 35% del germanio total utilizado a nivel mundial proviene de materiales reciclados, sobre todo de material electrónico (Butterman y Jogerson, 2005).

5.5. APLICACIONES

El germanio debe su utilidad a cinco propiedades (Butterman y Jogerson, 2005):

- Es un semiconductor.
- Es transparente a parte del espectro infrarrojo.
- Como el silicio, permite fabricar redes tridimensionales con cierta ordenación estructural.
- Tiene un índice de refracción extremadamente alto.
- Muestra una baja dispersión cromática.

Estas cinco propiedades, por sí solas o combinadas entre sí, determinan la utilidad del germanio en la fabricación de componentes electrónicos, equipos de visión nocturna, lentes y fibras ópticas. Una sexta propiedad interesante es la capacidad de este metal para catalizar la polimerización del polietilén tereftalato (PET), sin colorear el producto. Esta propiedad, aunque específica, también supone una importante vía de comercialización del germanio (Butterman y Jogerson, 2005).

A continuación se recoge un resumen sobre las principales utilizaciones del germanio:

Componentes electrónicos

La utilización del Ge en dispositivos electrónicos se basa en sus propiedades como semiconductor. El germanio es el semiconductor más importante en términos comerciales. Esta ha sido la principal aplicación del germanio durante el periodo de 1950 a 1970. Con posterioridad a esta fecha, los diodos y transistores de germanio se han sustituido por los de silicio, debido a que estos últimos son más estables frente a la temperatura, más fáciles de fabricar y además permiten trabajar a mayor temperatura (150 °C frente a 100 °C) (Butterman y Jogerson, 2005). El germanio dopado con pequeñas cantidades de arsénico, antimonio, galio, indio, fósforo u otros elementos, se utiliza para fabricar componentes de transistores en muchas aplicaciones electrónicas (Moskalyk, 2004). El interés del germanio como componente electrónico ha resurgido en los últimos años debido a la posibilidad de fabricar capas extremadamente delgadas de germanio con silicio, lo que es especialmente

útil en la fabricación de transistores para ordenadores o teléfonos móviles (Butterman y Jogerson, 2005). Los cristales de germanio también se utilizan como base sobre la que se depositan arseniuro de galio o fosfuro de galio y arsénico, que se usan para fabricar láseres y celdas solares fotovoltaicas (Environmental News Network, 1999).

Aplicaciones relacionadas con la radiación infrarroja

En los años 70, el silicio sustituyó al germanio en los componentes semiconductores, siendo ésta su principal aplicación; sin embargo, a finales de esta década se descubrió que el germanio metal y el óxido de germanio son transparentes a la radiación infrarroja, por lo que ambos se emplean en equipamiento óptico de alta sensibilidad, como material de visión nocturna y en satélites (MIS, 2003). Además, el germanio es un material duro, con alta resistencia mecánica y con buena conductividad térmica, lo que lo hace especialmente útil para la industria militar (Butterman y Jogerson, 2005).

Fibra óptica

La fabricación de fibra óptica ha sido uno de los capítulos de mayor peso en la comercialización del germanio en los últimos 20 años. La fibra óptica más importante desde el punto de vista comercial está fabricada con un cristal de silicio que contiene un 4% de GeO_2 . Esta fibra es muy útil porque es transparente a la radiación infrarroja (Butterman y Jogerson, 2005).

Catalizador

El GeO_2 se utiliza como catalizador en la polimerización del PET, que se usa para fabricar envases de bebida y alimentos. La adición del óxido de germanio aumenta la transparencia de este material (Butterman y Jogerson, 2005). Esta aplicación es especialmente importante en Japón.

Medicina

En la bibliografía se describen diferentes estudios relativos a la utilización de compuestos orgánicos de germanio en medicina. Así, por ejemplo, se han mencionado estudios en fase experimental sobre los efectos beneficiosos de dichos compuestos en el tratamiento de enfermedades como algunos cánceres o infecciones víricas (Bernstein, 1985; Plunckert, 1985). Algunos compuestos de germanio tienen también cierto interés como agentes quimioterapéuticos debido a su actividad contra ciertas bacterias. Por estas razones, los compuestos orgánicos de germanio están cobrando importancia en el campo de la medicina (CRC, 1997). El óxido de germanio se utiliza en el tratamiento de ciertas enfermedades (Goodman, 1988). También en el campo de la odontología se pueden encontrar aleaciones de germanio, oro, plata, cobre y paladio (Butterman y Jogerson, 2005).

Otros usos

Además de lo indicado en el apartado anterior, existen algunas aleaciones de germanio muy útiles. Por ejemplo, la aleación formada por un 88% de oro y un 12% de germanio se utiliza en joyería para realizar soldaduras (Brady y Clauser, 1997).

Economía

En 1984, el germanio fue incluido en la reserva estratégica de Estados Unidos (National Defense Stockpile) (Brown, 2000), y a partir de entonces, el precio del metal está muy influido por la cantidad de germanio que la DLA (USA Defense Logistics Agency) decide vender anualmente. Los precios del germanio metal y del óxido de germanio en 2001 alcanzaron 965 \$ y 575 \$ por kg respectivamente. Estos precios bajaron debido a la gran disponibilidad de óxido de germanio proveniente de China. De esta forma, en agosto de 2003, los precios del germanio metal y del óxido publicados por la DLA alcanzaron 500 \$ y 450 \$ por kg respectivamente. Los precios dependen mucho de la pureza del compuesto obtenido; los precios del germanio metal se refieren a una pureza del 99,9999%. En el año 2006 los precios publicados fueron 880 \$ y 760 \$ por kg respectivamente.

6. LIXIVIABILIDAD DE LA CENIZA VOLANTE

Uno de los objetivos de esta tesis es el de valorizar las cenizas volantes de la central GICC de ELCOGAS en Puertollano mediante la recuperación del germanio contenido en ellas.

Los antecedentes de este trabajo se remontan a los estudios anteriores de lixiviabilidad de las cenizas realizados por un grupo de investigación del Instituto Jaime Almera del CSIC, posteriormente ampliados en el marco del proyecto HIVALUE.

En este apartado se recoge un resumen de los estudios antes citados, relativos a la especiación de las cenizas y a la lixiviabilidad de las mismas.

6.1. ESPECIACIÓN

Para estudiar la especiación de las cenizas se ha utilizado una variación del método BCR (Qevauviller et al., 1994), que se basa en una extracción secuencial en cuatro etapas: 1) adición de ácido acético (0,1M) para extraer las fases solubles en agua; 2) una solución de cloruro de hidroxilamina (0,1M) al residuo de la primera etapa para extraer las especies reducibles, como óxidos o hidróxidos, 3) adición de agua oxigenada (8,8M) y una solución de acetato amónico (1M) al residuo procedente de la segunda etapa para extraer las especies oxidables, como sulfuros o materia orgánica, y 4) finalmente, se realiza una digestión con ácido del residuo insoluble.

Los resultados de la extracción secuencial BCR realizada a la ceniza de referencia (Font, 2007) pueden resumirse en los siguientes puntos:

- El germanio está presente principalmente (70%) como óxido de germanio hexagonal, especie detectada por el XRD y por el SEM-EDX y también en forma de sulfuros solubles (GeS_2 y GeS). La formación del óxido parece deberse a la hidrólisis del sulfuro condensado sobre la ceniza, según la reacción:



- Otra parte del germanio está presente en forma de óxido insoluble (tetragonal) y en forma de sulfuros insolubles. Estos sulfuros podrían estar asociados con el estaño, formando un compuesto de la forma GeSnS_3 , o con el zinc, en forma de esfarelita.

6.2. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN

Para completar la caracterización de la ceniza se ha llevado a cabo un estudio de lixiviación de la misma (Font, 2007), utilizando agua como agente lixivante, con vistas a determinar la presencia de fases solubles y las posibilidades de recuperación de elementos metálicos valiosos.

Los pH de los lixiviados resultan ligeramente ácidos (en torno a 5), debido a la disolución parcial de los sulfuros. Esto contrasta con los valores normalmente alcalinos de los lixiviados obtenidos con cenizas de combustión, debidos a la presencia de cal.

En las Tablas I.14 y I.15 se muestran los rendimientos medios (%) de extracción de los principales elementos presentes en la ceniza y los valores de pH, conductividad y principales aniones presentes en los lixiviados. Estos resultados han sido obtenidos en ensayos de lixiviación con agua, para diferentes relaciones solución lixivante/ceniza volante (L/S: 2, 5 y 10).

Tabla I.14. Rangos de extracción (%) de los elementos presentes en la CV de referencia mediante lixiviación con agua para diferentes relaciones L/S (Querol et al., 2001; Font et al., 2005b)

L/S	2	5	10	L/S	2	5	10
	Rango de extracción (%)				Rango de extracción (%)		
Al	< 0,1	< 0,1	< 0,1	Mg	0,2 -0,6	0,5-0,7	0,5-0,9
As	9,9-46,1	23,5-55,8	31,2-63,1	Mo	0,3-0,9	0,3-1,3	0,4-1,2
B	< 0,1-15,2	< 0,1-15,7	0,0 -15,6	Na	0,3-1,4	0,6-1,9	0,8-2,9
Cd	0,0-0,1	0,1-0,3	0,1-0,4	Ni	3,4-11,4	7,2-15,7	8,4-19,8
Co	0,0-2,2	0,8-4,0	1,5-4,9	P	0,1-0,6	0,3-0,9	0,1-0,6
Fe	< 0,1	< 0,1	< 0,1	S	0,5-,5	0,6-0,6	0,7-0,4
Ge	20,4-59,6	49,2-74,5	44,6-83,5	Sb	5,7-8,4	15,4-2,6	24,9-3,3
K	0,2-0,4	0,3-0,5	0,3-0,8	W	0,3-0,1	0,3-0,4	0,6-0,3
Li	1,1-3,6	1,2-6,0	1,3-4,2				

Tabla I.15. Rangos de pH, conductividad, y concentraciones de los principales aniones presentes en los lixiviados acuosos de la CV de referencia (Querol et al., 2001; Font et al., 2005b)

L/S	2		5		10	
Rango	min	max	min	max	min	Max
pH	5,1	6,7	4,6	6,7	4,4	7,0
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	440	750	245	430	156	280
Cl^- (mg/L)	12,7	15,5	6,8	9,2	4,3	6,4
SO_4^{2-} (mg/L)	57,1	81,1	31,6	45,7	19,1	23,5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (mg/L)	< 0,01	1,5	< 0,01	1,1	< 0,01	1,4
NO_3^- (mg/L)	< 0,01	5,1	0,3	4,5	0,1	4,3

El estudio de lixiviación realizado (Font et al., 2005b; Querol et al., 2001) pone de manifiesto la existencia en la ceniza de fases sólidas de germanio fácilmente extraíbles en agua, ya que, como se puede apreciar, se llegan a alcanzar porcentajes de extracción superiores al 80%. Además del germanio, otros elementos potencialmente interferentes, como son el arsénico, el níquel y el antimonio, también son lixiviados. El resto de elementos no muestran concentraciones importantes en el lixiviado.

7. MÉTODOS DE SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DEL GERMANIO

En general, la obtención del germanio comprende dos etapas: la preparación de una solución acuosa concentrada de germanio, generalmente mediante lixiviación, seguida de la obtención de ciertos productos finales de germanio en forma sólida. La forma más usual para obtener un concentrado final de germanio consiste utilizar procesos hidrometalúrgicos basados en la precipitación del germanio como hidróxido o sulfuro. El óxido de germanio hidratado se hidroliza en medio clorhídrico generando tetracloruro de germanio, a partir del cual el elemento se reduce posteriormente a metal puro. El hidrógeno se utiliza normalmente como reductor para producir un germanio muy puro mediante la reacción anterior. La destilación del tetracloruro permite la separación del germanio de otros metales. La alta volatilidad del tetracloruro de germanio (T_{eb} : 86 °C) hace posible la separación del germanio de otros elementos, mediante destilación de una solución en medio clorhídrico 6N. En esas condiciones el arsénico (en forma de tricloruro de arsénico), también se destila, a menos que se utilice un agente oxidante como cloro o permanganato potásico (Banks et al., 1962). Existen técnicas de purificación para producir germanio de extremada pureza (para su uso como semiconductor), con un nivel de impurezas menor de una parte por millón.

Debido a que el germanio (junto con otros elementos como el galio, indio, níquel, selenio o telurio) está clasificado como sustancia estratégica, existe poca información disponible relativa a su obtención (Roskill's Letter from Japan, 1997) y la mayoría de la que hay está protegida por patentes.

7.1. TÉCNICAS BASADAS EN EL INTERCAMBIO IÓNICO

Una posibilidad para recuperar el Ge disuelto en solución acuosa consiste en utilizar resinas de intercambio iónico. Se han realizado varios estudios relativos a la capacidad de adsorción del Ge por resinas de intercambio aniónico (van Lier et al., 1994). Las resinas más utilizadas han sido resinas de tipo Amberlita, fabricadas por Rohm y Haas Co. Everest (Everest et al., 1954) ha utilizado la resina IRA-400 para separar especies de Ge como GeO_3^{2-} , HGeO_3^- , $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$ a pH 4-13. Cominco LTD ha patentado la utilización de la resina Amberlita IRA-743 para recuperar Ge de soluciones electrolíticas de sulfato de zinc (Boateng et al., 1985). También se ha utilizado la resina IRA-46 en forma hidróxido (van Lier et al., 1994).

Debido a la particular química del Ge en solución acuosa, el empleo de resinas de intercambio catiónico no ofrece buenos resultados (van Lier et al., 1994), a menos que se forme algún complejo catiónico que pueda ser adsorbido por este tipo de resinas. Van Lier ha descrito la recuperación de Ge a partir de sulfato de zinc, utilizando resinas de este tipo.

La compañía Societe Miniere et Metallurgique de Peñarroya (SMMP) ha patentado la utilización de resinas con grupos aminofosfónicos, como Duelita ES 467 para la recuperación de Ge y/o In (Decerle et al., 1987).

Asimismo, la compañía SMMP ha patentado la utilización de resinas de poliestireno o poliéster impregnadas con Kelex 100 o Kelex 108 (Rouillard et al., 1983), unos conocidos

agentes complejantes del Ge. También Union Miniere ha descrito el uso de resinas impregnadas en Kelex 100 o LIX 26 (otro complejante del Ge) (Vliegen et al., 1994).

7.2. TÉCNICAS BASADAS EN LA FLOTACIÓN

La flotación es una operación de separación muy común en metalurgia que se basa en las propiedades superficiales (humectabilidad) de las partículas sólidas, que hacen que se puedan separar unas partículas sólidas (normalmente minerales) de otras. Las propiedades superficiales pueden ser modificadas con ayuda de reactivos. La flotación más utilizada industrialmente es la flotación de espuma. En ella se inyectan burbujas de aire que se adhieren selectivamente a algunas partículas, y la fuerza ascensional que experimenta el conjunto partícula-burbuja de aire hace que suban hasta la superficie del líquido. De esta forma, es posible hacer ascender a la superficie partículas cuya densidad es mayor que la del líquido. Una vez las partículas en superficie, pueden recogerse mediante un raspado superficial ("desnatado"). Los reactivos de flotación suelen ser sustancias orgánicas que modifican las condiciones óptimas del mecanismo físico-químico del proceso y son de tres tipos:

- colectores, sustancias que se adsorben en la superficie del sólido, confiriéndole características de hidrofobicidad
- espumantes, agentes tensioactivos que se adicionan con objeto de: estabilizar la espuma, disminuir la tensión superficial del agua, mejorar la cinética de interacción burbuja - partícula y disminuir el fenómeno de unión de dos o más burbujas (coalescencia).
- modificadores, tales como activadores, depresores o modificadores del pH; se usan para intensificar o reducir la acción de los colectores (surfactantes) sobre la superficie del material.

En una variante de las técnicas de flotación clásicas, se ha descrito la separación de iones en solución mediante flotación. Así, en el caso del Ge, se ha descrito la separación en forma de complejo con catecol (GeCAT_3^{2-}), del cual se hablará en detalle en siguientes apartados, que puede flotarse añadiendo surfactantes catiónicos a la solución (Zouboulis et al., 1989; 1990).

7.3. TÉCNICAS BASADAS EN LA EXTRACCIÓN CON SOLVENTES

La extracción líquido-líquido o extracción con solventes es un método muy utilizado para la recuperación de metales de soluciones diluidas. Concretamente en el caso del germanio, la utilización del tetracloruro de carbono para recuperar el germanio a partir de una solución de HCl 9M está descrita desde 1950 (Sandell, 1959). Cuando la acidez de la solución de germanio es suficientemente elevada (8M ó 9M), se consigue una extracción cuantitativa, independientemente de la concentración de germanio en la solución inicial. La única interferencia descrita es la producida por el arsénico (III). La re-extracción del tetracloruro de germanio se puede realizar con agua. Este método presenta el problema de la alta volatilidad del tetracloruro de germanio, lo que puede provocar pérdidas si no se toman las

medidas adecuadas. El germanio se puede recuperar por esta vía utilizando otros solventes distintos del tetracloruro de carbono, tales como benceno, éter, tributilfostato o metil isobutil cetona, pero estos solventes tienen el inconveniente de que extraen otros metales además del germanio, por lo que su utilización no se ha extendido.

Algunos autores han propuesto diferentes procedimientos para separar el germanio de soluciones acuosas mediante complejación con reactivos orgánicos y extracción con disolventes. Algunos de estos procedimientos se van a exponer a continuación, por orden cronológico, y en función de los reactivos utilizados. Los agentes complejantes suelen ser moléculas orgánicas, casi siempre con grupos oxigenados, y a veces con grupos oxigenados y también nitrogenados, tales como:

1. Los derivados de la 8-hidroxiquinoleína (oxina), reactivo utilizado por primera vez por Rudenko y Kovtun (Rudenko y Kovtun, 1963; 1967).
2. Las hidroxioximas, las cuales se describieron por primera vez en 1974 (De Schepper et al., 1974a; 1984).

Las hidroxioximas y los derivados de la 8-hidroxiquinoleína se han utilizado industrialmente en procesos patentados, empleando para ello productos que se encuentran en el comercio con nombres registrados tales como LIX 63 (una oxima de Henkel Corporation) y Kelex 100 (una 8-hidroxiquinoleína de Sherex Chemical Company). Entre las múltiples referencias descritas de procesos que utilizan LIX o Kelex cabe señalar las siguientes:

El trabajo de Metallurgie Hoboken-Overpelt (U.S. 3.883.634, DeSchepper et al., 1975) de 1975 emplea una solución de LIX-63 al 50% en queroseno para extraer el germanio de una solución con una acidez sulfúrica de 130–460 g/L. El tiempo de extracción es de 4 minutos, después existe una etapa de lavado con agua de la fase orgánica y la re-extracción se realiza con una solución acuosa que contiene 150-175 g/L de hidróxido sódico, obteniéndose un concentrado de germanio que, en uno de los ejemplos descritos en la patente, alcanza una concentración del elemento de 98 g/L. La fase orgánica, antes de volverla a emplear exige un tratamiento de regeneración con ácido sulfúrico concentrado. Por neutralización del extracto concentrado de Ge, hasta un pH de 9 a 10 con el ácido empleado en la regeneración, se precipita un óxido hidratado de germanio, que una vez seco, tiene aproximadamente un 50% de este elemento.

En una patente de la compañía Peñarroya (Rouillard et al, 1983 US 4.389.379) se utiliza una 8-hidroxiquinoleína (Kelex-100) en disolución al 4% en queroseno, a la que se añade un 10% de octanol para evitar la formación de una tercera fase. Con ella se extrae el germanio contenido en una solución acuosa que además de germanio contiene sobre todo zinc, con una acidez sulfúrica de 150 g/L, empleando un tiempo de mezcla de 10 minutos. Tras una etapa de lavado con agua, se pasa a la re-extracción, donde, tras mantener primero la fase orgánica en contacto con una solución de hidróxido sódico 3 N durante 190 minutos sin agitación, y posteriormente, agitando durante 10 minutos, se obtiene una solución con 24,5 g/L de germanio, prácticamente libre de zinc (1 mg/L).

En la bibliografía aparecen descritas otras patentes basadas en la extracción de Ge con varios reactivos, en una mezcla en la que se describen efectos sinérgicos. Así, en una patente de De Schepper de 1984 (De Schepper et al., 1984), se describe la extracción de germanio, en un medio de baja acidez, con una mezcla de alfa-hidroxioxima (como LIX 63) y una 8-hidroxiquinoleína sustituida (como Kelex 100 o LIX 26). Esta patente especifica que la solución acuosa debe estar libre de cobre, sin embargo no ofrece información sobre la extracción simultánea de zinc, cadmio, antimonio o indio. La patente EP267180 (Bart et al., 1988) también se refiere a la utilización de Kelex 100 y reactivos LIX. Además de las anteriores, también se han utilizado mezclas de LIX 63 con derivados orgánicos alquílicos del ácido fosfórico (Boateng et al., 1989; 1990).

3. Otros procedimientos recurren a aminas (secundarias o terciarias), junto a ciertos complejantes polihidroxilados del germanio. El empleo del ácido tartárico (o bien del ácido cítrico) como complejante y la trioctilamina como extractante se publica por primera vez en un trabajo de Pozharitskii (Pozharitskii et al., 1973).

El proceso especificado en la patente de Asturiana de Zinc S.A. (Menéndez et al., 1989) consiste en la extracción de germanio de soluciones débilmente ácidas a las que se añade ácido tartárico (u otro ácido hidroxicarboxílico). Dicha solución se pone en contacto con una solución al 3% de una amina terciaria o secundaria: ALAMINE 336 (de General Mills), ADOGEN 364 (de Ashland Chemical) u HOSTAREX A-327 (de Hoechst), diluidas en queroseno. Tras una etapa de lavado con agua, se realiza la re-extracción con una solución de hidróxido sódico que contiene unos 180 g/L.

Recientemente se ha descrito un método de extracción con solventes del Ge presente en cenizas de carbón, a partir de un licor ácido, tras complejación con ácido dihidroxámico en queroseno sulfonado (Li et al., 2000). Existe incluso una patente china de 1992 que presenta un proceso de extracción de Ge con ácido hidroxámico, que aplica a un lixiviado de ceniza de carbón para obtener al final un GeO_2 crudo con un 60% de Ge (Fangyou et al., 1992).

7.4. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO BASADO EN LA COMPLEJACIÓN DEL GE CON CATECOL

El complejo de Ge y Catecol

Ya en 1952 Bevillard (1952) describe la formación de un compuesto complejo de Ge y catecol (pirocatecol o pirocatequina, CAT), similar al formado por el Ge con otros difenoles, con una proporción Ge/ligando 1/3, confirmándose posteriormente dicha proporción por otros autores como p.e. Antikainen y Malkonen (1959), quienes adjudican al compuesto una estructura de quelato.

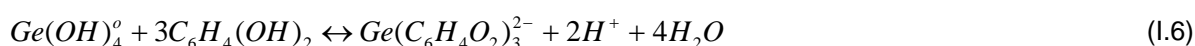
La estabilidad de los complejos acuosos formados por Ge con ácidos carboxílicos (acético, salicílico, oxálico, cítrico, tartárico) y fenoles (fenol y catecol) ha sido investigada por Pokrovski y Schott (1998). Los resultados muestran que el Ge forma complejos estables con los ácidos di y tricarboxílicos y con el catecol. El análisis de los resultados de este trabajo y de los datos disponibles en la bibliografía demuestran que el Ge forma complejos de tipo

quelato con los siguientes grupos funcionales (1) carboxílico en medio ácido ($1 \leq \text{pH} \leq 6$), (2) hidroxilos di-fenólicos en medio neutro o básico ($\text{pH} \geq 6$), e (3) hidroxilos alcohólicos en medio fuertemente básico ($\text{pH} \geq 10$).

También son numerosos los autores que han publicado datos relativos a las constantes de estabilidad de los complejos de Ge (IV) y catecol: Nadasy y Jonas (1961), Andrianov y Nazarenko (1963a; 1963b) o Pichet y Benoit (1967). Drozdova et al. (1962) confirman mediante electroforesis que los complejos que forman el catecol y el tanino con GeO_2 son aniónicos. Otros autores mencionan una bajada del pH como consecuencia de la formación del complejo (Evdokimov y Bogan, 1974).

Según el estudio de Pokrovski y Schott (2000), el índice de coordinación (IC) del Ge en presencia del catecol depende del pH de la solución. Según los autores, los mecanismos más probables de complejación que tienen lugar son los siguientes:

- pH en el rango 1-2, el IC = 4, y la distancia Ge-O es 1,76 – 1,78 Å. Los autores sugieren que en este rango de pH, el Ge no forma ningún complejo con el CAT, sino que permanece en forma de $\text{Ge}(\text{OH})_4^0$.
- pH >4 , el IC = 6, y la distancia Ge-O es 1,85 – 1,94 Å. Esta distancia entre átomos sugiere un complejo de forma octaédrica, cuyo mecanismo de formación sería el siguiente:



Se puede ver que el pH del medio de reacción influye de manera directa sobre el equilibrio de formación de complejos de Ge y CAT, tanto por el mecanismo indicado en la ecuación I.6.

La estructura de este complejo (1:3) se muestra en la Figura I.10.

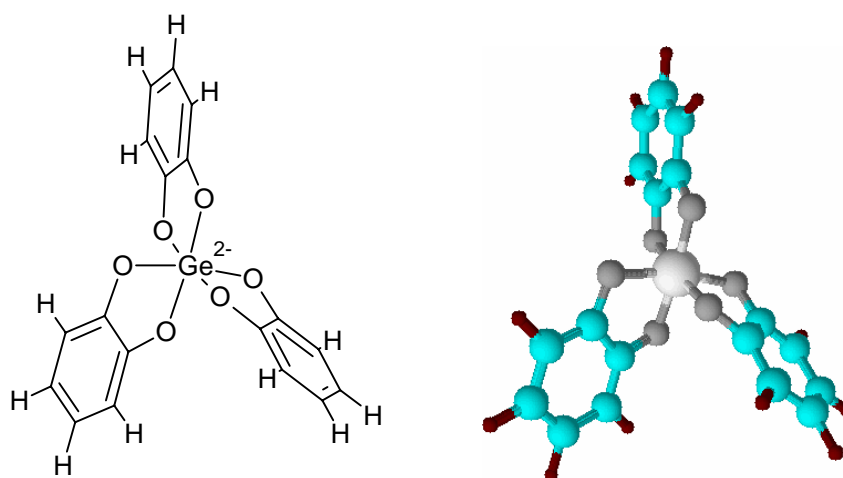


Figura I.10. Estructura del complejo germanio-catecol

Según los mismos autores, la formación del quelato depende del pH, y la dependencia se puede ver en la Figura I.11.

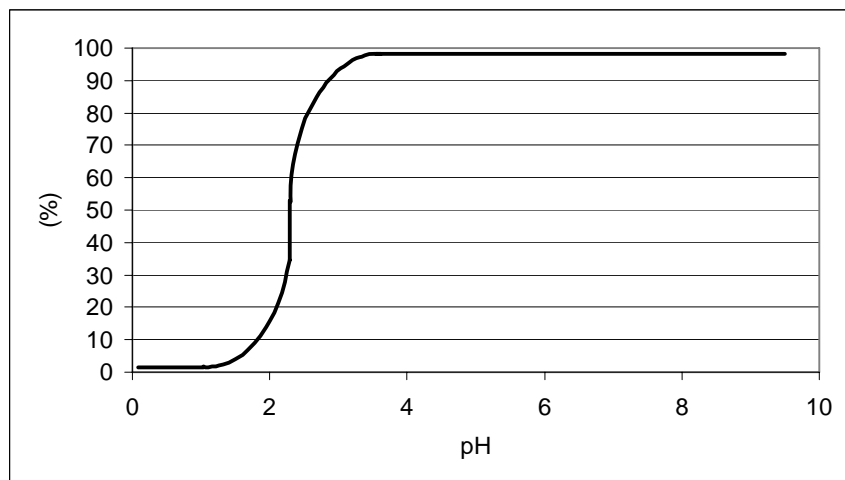


Figura I.11. Curva de distribución del complejo Ge- CAT₃ según Pokrovski y Schott (2000)

Los complejos de Ge y catecol se han propuesto para su utilización analítica en la determinación volumétrica (Wunderlich y Gohring, 1959), o polarográfica (Konopik, 1960), de Ge. Más tarde se publica una determinación potenciométrica (Wasowicz, 1965). En la bibliografía más reciente consultada sobre complejos de Ge y catecol la principal aplicación analítica descrita se refiere sin duda a su uso en determinaciones polarográficas o voltamperométricas de Ge muy sensibles, en diferentes variantes analíticas.

Extracción con solventes del complejo Ge-CAT

En 1967 Andrianov y Avlasovich (1967) describen la extracción del complejo de Ge y catecol con triocetilamina diluida en queroseno a temperatura ambiente. El complejo se re-extrae a continuación con NaOH 0,5M. Los autores estudian también la influencia de las concentraciones de CAT y TOA sobre el rendimiento de la extracción. Las condiciones óptimas de la extracción según los autores se dan en el intervalo de pH 2-5, a partir de un medio sulfúrico. Los mismos autores (Andrianov y Avlasovich, 1968) estudian también la extracción con triocetilamina en queroseno del Ge, a partir de soluciones sulfúricas que contienen catecol y/o oxalato. También en este caso la re-extracción es posible con NaOH 0,5M.

Tras la publicación del trabajo de Andrianov, en la bibliografía aparecen otros que se refieren a la interacción de complejos de Ge y catecol con diferentes bases y a su posible extracción. Este es el caso del trabajo que se refiere a la extracción del complejo de Ge y catecol con anilina (Sharkov et al., 1970). El complejo se extrae en Cl₄C a un pH óptimo comprendido entre 2,25-5,50 y se re-extrae con una solución acuosa de (NH₄)₂CO₃. Zn, As, Fe, y Cd no interfieren. En este trabajo, el catecol se obtuvo a partir de un alquitrán soluble en tetracloruro de C, procedente de la destilación de la madera.

Andrianov y colaboradores (Avlasovich et al., 1978) también han estudiado la extracción del complejo de Ge y catecol con difenilguanidina en alcohol pentílico en función del pH, a temperatura ambiente. Según los autores la estequiometría del complejo extraído es Ge:CAT:Amina 1:3:2. El método propuesto permite la separación del Ge de otros elementos tales como Ti(IV), W(VI) ó Mo(VI).

Los trabajos más completos en este campo son los debidos a Kurnevich et al (1979), quienes han estudiado la extracción del complejo de Ge y catecol con diferentes aminas de distinta basicidad (octadecilamina, octadeciloctilamina y octadecildioctilamina) a temperatura ambiente, en función del pH y del tipo de diluyente/disolvente (octano, tolueno y octanol), determinando los coeficientes de extracción. Los autores proponen una estequiometría: $\text{Ge}(\text{CAT})_2(\text{Amina})_2$. Los mismos autores llegan a declarar que las aminas primarias y secundarias son mucho más efectivas que las terciarias por lo que respecta a la extracción del complejo aniónico del Ge y catecol (Starobinets et al., 1977).

Un estudio sistemático de las posibilidades analíticas de distintos nitro- y halógeno-derivados del catecol como agentes complejantes de diferentes metales, entre ellos el Ge, ha sido llevado a cabo por Antonovich et al. (1996). En el trabajo anterior se han estudiado las combinaciones de los complejos anteriores con distintas lacas básicas y su posible extracción por diferentes solventes orgánicos ligeramente polares.

El catecol produce complejos aniónicos con el Ge, cuyo índice de coordinación alrededor del átomo central de Ge es 5 o 6 (Sasaki et al., 1994). Estos compuestos se pueden extraer en nitrobenzeno acompañados de tetrabutilamonio como contraión y desde la fase orgánica re-extraerse con HNO_3 .

Aunque es muy amplia la descripción que aparece en la bibliografía sobre los complejos del Ge con el catecol y sus derivados, y sobre sus posibilidades de extracción con solventes en presencia de distintas aminas y compuestos de amonio cuaternario, la mayoría de los trabajos publicados están hechos con un enfoque analítico o estructural, no habiéndose encontrado ningún trabajo ni patente que haga referencia a una posible explotación de dichos conocimientos en el campo de la hidrometalurgia.

Tan sólo cabe mencionar, en otro orden de cosas, que muy recientemente se ha publicado una patente en la que se describe un procedimiento para recuperar Ge de una solución acuosa, mediante la extracción con carbón activo del complejo Ge-CAT (Marco et al., 2006).

En esta Tesis doctoral se ha desarrollado un método de recuperación del germanio presente en la ceniza volante de una central de GICC, después de su disolución en agua, basado en la complejación del Ge con catecol y su extracción con disolventes.

7.5. TÉCNICAS BASADAS EN LA PRECIPITACIÓN

El germanio puede ser precipitado como disulfuro a partir de una solución acuosa en ácido sulfúrico 6N, utilizando ácido sulfhídrico como agente precipitante; también es posible utilizar una solución clorhídrica, pero este ácido no es el más indicado, por la posible formación de

GeCl_4 . La solución debe estar saturada de ácido sulfhídrico, y se debe dejar al menos durante 12 h para que la precipitación ocurra completamente (Banks et al., 1962)

Posteriormente, el sulfuro de germanio obtenido se suele oxidar a dióxido de germanio. Esta oxidación puede realizarse:

- Directamente, técnica que puede ser adecuada si se controla cuidadosamente. Se debe tener cuidado con las posibles pérdidas durante la oxidación (tostación), ya que se puede formar GeO , muy volátil.
- Con ácido nítrico (oxidación húmeda). Esta técnica no es tan eficaz como la anterior. La reacción puede ser violenta y provocar también pérdidas de GeO .

También es posible obtener GeO_2 mediante hidrólisis del GeS_2 , según la reacción en medio ácido (van Lier et al., 1994):



La precipitación del Ge con tanino a partir de una solución ácida fue descubierta por Schoeller (1932) y se ha utilizado ampliamente como método analítico (Davis y Morgan, 1938; Holness, 1948). Aunque se produce la coprecipitación del estaño, del zirconio, del titanio, del vanadio, del arsénico y del hierro, estas interferencias pueden minimizarse controlando las condiciones de la precipitación. La precipitación a partir de una solución de ácido oxálico parece ser la más satisfactoria, aunque el precipitado germanio-tanino, al ser muy voluminoso, puede atrapar a sustancias interferentes. Además, el precipitado resultante debe ser cuidadosamente calcinado, si no, puede perderse una gran cantidad de germanio (en forma de GeO). Más recientemente, Hilbert (1982) ha descrito la recuperación del germanio a partir de soluciones de zinc, mediante la precipitación con tanino en una planta de Bleiberger Bergwerk-Union.

McCroy-Joy (McCroy-Joy, 1985) han descrito la precipitación de germanio mediante la adición de ácido oxálico y una posterior electrolisis del sólido que descompone el oxalato de germanio, produciendo GeO_2 .

El germanato de magnesio se puede precipitar a partir de una solución amoniacal, en presencia de sulfato amónico. Además del germanio, suele precipitar el MgO y, si la solución no está libre de otras impurezas, puede haber otras contaminaciones. Este método puede utilizarse para concentrar germanio (Banks et al., 1962).

Otra forma de separación del germanio se basa en el complejo que éste forma con molibdatos y tungstatos, haciéndolo reaccionar con bases orgánicas. Este método no es recomendable para una precipitación cuantitativa (Banks et al., 1962).

Otra forma utilizada industrialmente consiste en la precipitación de un compuesto de germanato sodio, partiendo de una solución básica, ajustando el pH (hasta llegar al de máxima insolubilidad del compuesto), mediante adición de ácido sulfúrico (Menendez et al., 1989).

7.5.1. Precipitación de Ge con CAT y un surfactante (CTAB)

En esta Tesis Doctoral se ha desarrollado un procedimiento novedoso para precipitar Ge añadiendo CAT y una sal de amonio cuaternario a una solución que contenga Ge disuelto.

La descripción del CAT y de los mecanismos de complejación del Ge con el CAT ya se ha explicado. El compuesto utilizado en los ensayos de precipitación ha sido el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (también conocido como bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB o CTMAB), que es una sal de amonio cuaternario, soluble en agua, con un grupo alquilo de gran longitud. Su fórmula química es $C_{19}H_{42}NBr$ y la Figura I.12 muestra un esquema de su estructura.

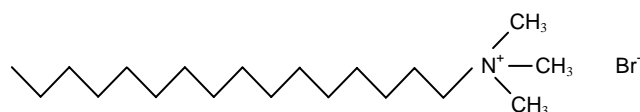


Figura I.12. Estructura del CTAB

No existe en la bibliografía consultada ninguna referencia de ningún método gravimétrico para la determinación de Ge basado en el complejo de Ge y CAT acoplado al CTAB, o a cualquier otro compuesto de amonio cuaternario. Todas las referencias encontradas de Ge y CTAB (o CTMAB) se refieren a mejoras en el método de determinación espectrofotométrico de Ge con fenilfluorona y con sus derivados (Shijo y Takeuchi, 1967).

El CTAB es una sustancia anfílica o surfactante, que tiene un grupo hidrofóbico (la cadena larga hidrocarbonada) y otro hidrofílico o polar (el amonio cuaternario). Cuando el CTAB se disuelve en agua se produce la siguiente disociación:



El catión CTA^+ tiene características anfílicas, por lo que el CTAB se engloba dentro del grupo de surfactantes catiónicos.

Las sustancias anfílicas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación hidrofoba, por el cual se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrofobas y el solvente acuoso. Cuando la cadena lipofílica es suficientemente larga (más de 10 C), se producen estas asociaciones, llamadas micelas, que pueden contener docenas de moléculas. La concentración mínima de surfactante que debe existir en solución para que se produzcan las micelas se denomina concentración micelar crítica (CMC) y en el caso del CTAB disuelto en solución acuosa, a temperatura ambiente, $CMC \approx 0,9$ mM (Salager y Fernández, 2004). Por tanto, si la concentración de CTAB en solución es mayor que la CMC, se formarán agrupaciones de 75-120 moléculas, cuya forma se muestra de forma simplificada en la Figura I.13.



Figura.I.13. Esquema simplificado de una micela

El complejo Ge-CAT es muy soluble en agua, debido probablemente a su polaridad, que propicia las interacciones de Van der Waals con las moléculas de agua o a la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno. Cuando a una solución acuosa en la que se encuentra el complejo Ge-CAT se le añade CTAB, el CTA^+ y el quelato forman un par iónico de gran tamaño ($PM = 641,8$), que precipita. El mecanismo de formación del par iónico podría ser:



Esta reacción está de acuerdo con el mecanismo propuesto por Scott et al. (2003) para el complejo CTA-Sn-CAT y con el propuesto por Baretto (2006) para el complejo CTA-Fe-CAT.

La precipitación del par iónico CTA-Ge-CAT puede deberse a la poca solubilidad del compuesto ternario en agua, que puede ser consecuencia de los siguientes efectos:

- el compuesto formado es neutro. Al quedar compensadas las cargas, disminuye la interacción entre el complejo ternario y el agua;
- en la parte externa de la molécula del complejo ternario están los grupos alquilo y los anillos aromáticos, con poca afinidad por el agua (hidrofóbicos).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

1. MATERIALES Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

1.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de esta Tesis es el de valorizar las cenizas volantes de la central de referencia mediante la recuperación del germanio contenido en las mismas. Para ello, ha de realizarse primero una lixiviación de la ceniza, y posteriormente una concentración del germanio en solución, aislándolo en la medida de lo posible de los elementos interferentes que lo acompañan. El desarrollo de este proceso a escala de laboratorio ha implicado la utilización de los métodos y técnicas de análisis que se describen a continuación.

1.2. MATERIALES

Todos los reactivos utilizados en la Tesis doctoral han sido de pureza analítica y han sido suministrados por marcas comerciales, excepto la ceniza volante.

1.2.1. La ceniza volante

La ceniza volante (CV) objeto de estudio se genera en el gasificador de la central y se recoge en los sistemas de eliminación de partículas empleados para la depuración del gas de proceso (mezcla de H₂, CO y CO₂).

En el presente apartado se incluyen los principales resultados de un estudio preliminar llevado a cabo con vistas a caracterizar la ceniza volante producida en la central de referencia (Font et al., 2001), en el marco del proyecto HIVALUE anteriormente mencionado.

Se ha elegido una muestra de CV (denominada 5-CVS-2002-GT-0129 por ELCOGAS) como muestra de referencia en los ensayos de extracción. Esta ceniza tiene un tamaño de grano muy fino (media del tamaño de grano entre 2 y 5 µm). La CV pertenece a un lote extraído del silo de almacenamiento en el mes de Julio del año 2002, durante el cual la planta funcionó con su mezcla habitual 50:50 de carbón de las minas de ENCASUR y coque de petróleo de la refinería de REPSOL-YPF.

Caracterización física

La ceniza de referencia muestra una distribución granulométrica muy fina, como se puede observar en la Figura II.1.

La superficie específica de la ceniza seleccionada varía entre 4,4 y 9,4 m²/g (Font, 2007). El valor de la porosidad oscila en el rango: 0,03 – 0,10 cm³/g. La distribución de dicha porosidad es la siguiente: el 70% se debe a macroporos (d > 500 Å), casi el 30% de la porosidad se debe a poros de tamaño medio (20 Å > d > 500 Å) y menos de un 1% se debe a microporos (d < 20 Å).

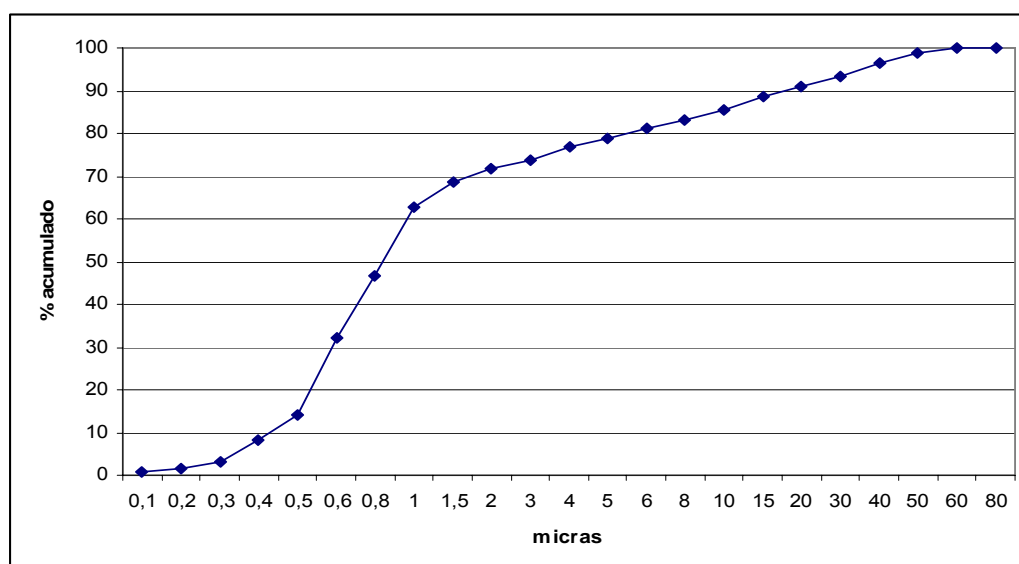


Figura.II.1. Distribución granulométrica de la ceniza de referencia (Acosta et al., 2001)

Caracterización química y mineralógica

La caracterización mineralógica de las cenizas volantes de la central de referencia se ha realizado mediante difracción de rayos X. Se observa la presencia de fases cristalinas como galena (PbS), esfalerita (ZnS), wurzita (hex-ZnS) y pirrotita ($Fe_{1-x}S$). También existen fases no detectables por XRD como (cuarzo, mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), yeso, magnetita y feldspatos) (Querol et al., 2005a).

En cuanto a la composición química de la ceniza, en la Tabla II.1 se puede ver que la ceniza de referencia se compone mayoritariamente de aluminosilicatos y que el resto de componentes se encuentran en porcentajes inferiores al 5%.

Tabla II.1. Composición química de la ceniza de referencia

Componentes mayoritarios (%)				Componentes minoritarios (mg/kg)			
SiO ₂	59,3-61,9	TiO ₂	0,6	As	955	Mo	135
Al ₂ O ₃	20,6-24	P ₂ O ₅	0,5	Ba	433	Ni	2296
CaO	3,2-3,6	MnO	0,04	Cd	24	Pb	4796
Fe ₂ O ₃	4,2-4,3			Co	53	Sb	381
K ₂ O	3,5-4,1			Cr	155	Se	19
SO ₃	2,4			Cu	392	Sn	67
MgO	0,7-0,8			Ga	320	V	6256
Na ₂ O	0,5-0,6			Ge	420	Zn	7230
PPC (pérdidas por calcinación) (%)				4,0			

Con respecto al análisis elemental, los elementos minoritarios más abundantes son: Zn, V, Pb, Ni y As (sus concentraciones son mayores de 900 mg/kg), otros elementos con

contenidos intermedios son: Ge, Cu, Sb, Ga, Cr y Mo (concentraciones comprendidas entre 100 y 500 mg/kg) y los elementos con menor presencia en la ceniza son: Sn, Co, Cd y Se (contenidos menores de 70 mg/kg).

1.2.2. Solvente

Para realizar los ensayos de extracción L/L se utilizó como diluyente "éter de petróleo" (o queroseno) una fracción petrolífera destilada en el intervalo 200-250 °C que presenta una serie de propiedades definidas y homologadas por el fabricante (densidad 0,8 kg/L a 20 °C, P.I. 70 °C y viscosidad cinemática 1,44cP a 20 °C).

1.3. MÉTODOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

1.3.1. Análisis de muestras sólidas

El análisis de las muestras sólidas se ha realizado utilizando dos procedimientos de disgregación, uno alcalino, que se ha utilizado para determinar los componentes mayoritarios de las cenizas, y otro ácido, que se ha utilizado para determinar los componentes minoritarios de las cenizas y la composición de los precipitados de germanio.

Ambos métodos se basan en una disolución total de las muestras, para posteriormente analizar la concentración de los diferentes elementos disueltos mediante alguna técnica espectroscópica.

A) Disgregación alcalina

Este método, basado en la norma ASTM D 3682, consiste en el ataque de las cenizas con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, e implica los siguientes pasos:

1. Se toma una muestra representativa de ceniza con un tamaño menor de 250 μm , se extiende en una capa no superior a 6 mm en un crisol de porcelana y se introduce en un horno de mufla, donde se calienta gradualmente, hasta 500 °C en 1h y 750 °C en 2h. Después, se deja a 750 °C hasta pesada constante.
2. Se saca el crisol de la mufla y se dejan enfriar las cenizas. Se transfieren a un mortero de ágata y se muelen hasta un tamaño menor de 74 μm .
3. Una vez preparada la ceniza, se toman 0,1 g de muestra y se mezclan con 1 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en un crisol de platino. Se tapa el crisol y se introduce en un horno de mufla precalentado a 1000°C durante 15 min, con objeto de fundir la mezcla completamente. Una vez fría la mezcla, se introduce el crisol en un vaso de precipitado, donde se añaden también 150 mL de HCl (5mL de HCl concentrado y 95 mL de agua). Se calienta el conjunto vaso-crisol hasta una temperatura cercana a la ebullición y se mantiene así durante 30 minutos con agitación constante.
4. La solución se transfiere a un matraz aforado de 200 mL y se diluye con ácido 5 + 95 hasta 200 mL. Esta disolución se denomina *solución A*.

5. Se toman 20 mL de la *solución A* y se diluyen hasta 50 mL con HCl 5 + 95, obteniéndose así la *solución 1*.

A 10 mL de la *solución A* se le añaden 10 mL de una solución de LaCl_3 , (175 g/L), y se diluye con HCl 5 + 95 hasta 100 mL, obteniéndose así la *solución 2*.

6. Determinación de Si y Al:

Para la determinación de Si, se preparan cuatro soluciones de 20, 30, 40 y 50 mg/L, a partir de una solución patrón de 200 mg/L de Si (10, 15, 20 y 25 mL, respectivamente), diluyendo a continuación hasta 100 mL con una solución blanco (2 g/L de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en HCl 5 + 95).

Para la determinación de Al, se preparan cuatro soluciones de 10, 20, 30 y 40 mg/L, a partir de una solución patrón de 1000 mg/L de Al (1, 2, 4 y 5 mL, respectivamente), que se diluyen luego hasta 100 mL con una solución de 2 g/L de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en HCl (5 + 95).

Las determinaciones de Si y Al se llevan a cabo por absorción atómica con llama de óxido nitroso/acetileno a unas longitudes de onda de 251,6 y 309,2, respectivamente, midiendo las absorbancias del blanco, de los patrones y de la *solución 1* de muestra.

7. Determinación de otros elementos mayoritarios (Fe, Ca, Mg, Na y K):

Para la determinación de Fe y Ca se preparan cuatro soluciones de 2, 4, 6 y 10 ppm, (0,2, 0,4, 0,6 y 1 mL) y para la de Mg, Na y K, de 0,5, 1, 1,5 y 2 (0,05, 0,1, 0,15 y 0,2 mL), a partir de soluciones patrón de 1000 mg/L de cada elemento. Se añaden 10 mL de solución de cloruro de lantano (LaCl_3 , 175 mg/L) a cada solución, y se diluye en cada caso con una *solución blanco* hasta 100 mL. La *solución blanco* se prepara con 0,5 g/L de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en HCl 5 + 95, a la que se añaden 100 mL/L de solución de cloruro de lantano (LaCl_3 , 175 g/L).

Las determinaciones de Fe, Ca, Mg, Na y K se llevan a cabo por absorción atómica con llama de aire/acetileno a unas longitudes de onda de 248,3 (Fe), 422,7 (Ca), 285,1 (Mg) y 766,6 (K), midiendo las absorbancias del blanco, de los patrones y de la *solución 2* de muestra.

B) Disgregación ácida

El método que a continuación se describe ha sido desarrollado por Querol et al (1995) para la determinación de elementos traza en carbones y residuos de combustión, y consta de dos partes:

1. Disolución de los elementos volátiles en un sistema cerrado. En una bomba de teflón (PFA) de 60 mL se introducen 0,1 g de muestra a los que se le añaden 2,5 mL de ácido nítrico concentrado, calentando a 90°C durante 8 h. Tras dejar enfriar, se añade agua a la mezcla, se centrifuga (a 300 rpm durante 15 minutos) y la solución

obtenida se transfiere a un matraz aforado. Este método permite la retención de elementos volátiles para su posterior análisis (As, B y Se principalmente).

2. Digestión de los elementos no volátiles. El residuo obtenido tras el ataque anterior, se transfiere de nuevo a la bomba PFA y se le añaden 7,5 mL de ácido fluorhídrico puro y 2,5 mL de ácido nítrico concentrado. La mezcla se calienta a 90°C en la bomba durante 8 h y, tras añadir 2,5 mL de ácido perclórico, que ataca a la materia orgánica que pueda existir, se deja evaporar. Tras la evaporación, se añaden 2,5 mL de ácido nítrico y la solución se transfiere al matraz aforado con la solución obtenida en la primera digestión, enrasando a un volumen final de 100 mL.

Las soluciones obtenidas se analizan a continuación mediante espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES), o espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS).

Se produce una cierta pérdida de Si en forma de fluoruro de silicio en el proceso de digestión, debido a que el HF ataca al SiO₂ según la reacción:



Por dicha razón, se ha utilizado la fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar el contenido de sílice en las muestras sólidas. La FRX se basa en el bombardeo de la muestra con rayos X (primarios); éstos excitan a los átomos que, al volver a su estado inicial, emiten rayos X (radiación secundaria) de longitudes de onda determinadas.

El contenido de mercurio se ha determinado mediante espectrometría de absorción atómica de amalgama de oro (GA-AAS), que permite medir directamente el mercurio en las muestras sólidas sin necesidad de tratamiento previo.

Los contenidos de C y Ni se han determinado con un analizador elemental de combustión. El método analítico consiste en la combustión de la muestra, tratamiento de los gases de combustión y separación de los gases resultantes en columna cromatográfica. La combustión ha tenido lugar dentro de un horno, en atmósfera de oxígeno, donde se ha situado la muestra a analizar en una cápsula de estaño.

1.3.2. Caracterización de muestras sólidas

La identificación y cuantificación de fases cristalinas y amorfas en la ceniza volante y en los precipitados de germanio se ha llevado a cabo mediante Difracción de Rayos X (DRX). Esta técnica está basada en la interacción de los Rayos X y la materia cristalina. Un haz de luz se difracta al hacer incidir una radiación X sobre una estructura cristalina, sólo si cumple la ley de Bragg, cuya expresión es la siguiente:

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen } q \quad (\text{II.2})$$

Dónde:

λ es la longitud de onda de la radiación

d es el espaciado reticular de uno de los planos cristalográficos de la muestra

q es el ángulo de difracción

Las muestras a analizar se trituran y sobre la muestra en polvo se hace incidir una radiación X de una longitud de onda determinada, mientras ésta y el detector rotan simultáneamente. La difracción se produce cuando los planos reticulares de cada mineral se ajustan a la ley de Bragg, obteniéndose un espectro característico para cada fase cristalina presente en la muestra.

La detección de una determinada fase depende de la concentración en la que se encuentra en la muestra y del tamaño de partícula.

Los análisis se han realizado utilizando un difractómetro SIEMENS D501, con monocromador de grafito, radiación de Cu y detector de NaI (TI).

La morfología, disposición, y composición de las partículas se ha estudiado mediante microscopía electrónica (SEM-EDX), realizada en un SEM-Jeol.

1.3.3. Determinación del contenido de metales en solución

La medición del germanio en el laboratorio del Departamento de IQA de la Escuela de Ingenieros de Sevilla se ha llevado a cabo mediante espectrofotometría visible (utilizando un método colorimétrico adaptado al tipo de muestras estudiadas), y mediante espectrofotometría de absorción atómica. El resto de metales se ha medido en el laboratorio de microanálisis de la Universidad de Sevilla mediante ICP-AES y en los laboratorios del Instituto Jaume Almera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Barcelona, mediante ICP-MS e ICP-AES.

1.3.3.1. Método colorimétrico para la determinación de germanio

La determinación de germanio mediante colorimetría es ampliamente conocida, empleando para ello reactivos cromogénicos, entre los que la fenilfluorona es uno de los más utilizados (Donaldson, 1984). El método, desarrollado por Cluley (Cluley, 1951), está definido para soluciones ácidas en medio clorhídrico 6N.

Fenilfluorona es el nombre comercial del compuesto 2,3,7-hidroxi-9-fenil-6-fluorona (o 2,3,7-hidroxi-9-fenil-3-isoxantato), que reacciona con el germanio (IV) para dar un producto ligeramente soluble en agua, de color rojo.

Si se representa la fenilfluorona como H_2Pf , los equilibrios que tienen lugar en solución acuosa son:



La reacción entre el germanio y la fenilfluorona se produce con facilidad en medio ácido diluido (HCl 0,2 - 1,5 M), siendo la proporción estequiométrica Ge:fenilfluorona

de 1:2 (Schneider, 1953). Según Cluley (Cluley, 1951) la concentración mínima de fenilfluorona para que el color se desarrolle rápidamente debe ser del 0,01%.

En la Tabla II.2 se muestran los elementos interferentes en el método original, y la cantidad máxima admisible de cada uno de ellos, expresadas como múltiplo de la cantidad de germanio.

Tabla II.2. Elementos interferentes en el método de determinación de Ge con fenilfluorona desarrollado por Cluley

Interferencia	Ga	Ti	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	Sb ³⁺	Bi	Mo	Fe ³⁺
Cantidad	<1	2	<1	<1	50	100	<1	10	<1	10

En el método utilizado en esta Tesis, se ha asumido que los elementos interferentes son los mismos que en el método original de Cluley. Respecto a las cantidades máximas admisibles, en las soluciones que se han sometido a este método de medida no se han sobrepasado para ningún elemento, excepto en el caso del Sb, cuya concentración en los lixiviados es del mismo orden que la del germanio. A pesar de esto, se han realizado diversas comparaciones entre medidas realizadas con este método y otras realizadas con AAS e ICP-MS, y la semejanza entre las concentraciones medidas con ambos métodos permite asegurar que la cantidad de Sb presente en los lixiviados no supone una interferencia para el método colorimétrico.

Soluciones empleadas

- ◆ Solución de fenilfluorona, 0,03%. Se ha preparado una solución con 30 mg de fenilfluorona, 85 mL de alcohol etílico y 5 mL de una solución de ácido sulfúrico al 14% (6 partes de ácido sulfúrico concentrado por cada parte de agua), diluyendo a 100 mL con alcohol. Esta solución mantiene el color estable durante varios días.
- ◆ Solución de goma arábica. Se ha disuelto 1g de goma arábica en 200 mL de agua caliente y se ha filtrado la solución. Esta solución se debe descartar cuando empiece a presentar turbidez.
- ◆ Solución patrón de germanio, 10 mg/L. Se ha utilizado un patrón de 1000 mg/L para ICP-MS (MERCK), a partir del cual se ha obtenido la solución de 10 mg/L, mediante dilución con agua bidestilada.

Realización de la recta de calibración

Se han dispuesto en matraces aforados de 25 mL: 0, 0,5, 1, 1,5, 2, y 2,5 mL de solución patrón. A cada uno de ellos se le ha añadido 2,5 mL de la solución de goma arábica y 7,5 mL de la solución de fenilfluorona. A continuación se han diluido hasta 25 mL con agua bidestilada y se han dejado a temperatura ambiente durante al menos 30 minutos para que el color se desarrolle completamente. Posteriormente, se ha medido la absorbancia a 510 nm. La curva de calibración debe ser una línea recta hasta 1 ppm de Ge.

Medida de las muestras

Este método está indicado para muestras con un contenido en germanio máximo de 50 mg/L, que se han de diluir al menos 20 veces para asegurar concentraciones de 2,5 mg/L de germanio como máximo. Este método se ha utilizado en esta Tesis también para determinar Ge en muestras de más de 50 mg/L de germanio, empleando factores de dilución mayores de 20.

Las muestras diluidas se han medido con el mismo procedimiento descrito en el punto anterior para la curva de calibrado, aunque la cantidad de muestra es mayor en este caso (10 mL).

Se ha comprobado la efectividad del método colorimétrico para matrices acuosas de diversa naturaleza, realizando este análisis, y cotejando los resultados con los obtenidos por ICP-MS. Así, se ha podido comprobar que a pesar de ser un método originariamente diseñado para muestras de Ge en una matriz ácida, también es efectivo para matrices básicas o neutras.

Otro aspecto importante a destacar de este método es que, pese a ser un método colorimétrico, se ha comprobado que es válido para muestras coloreadas. Esto se debe a que las diluciones atenúan bastante el color original de las muestras y, también, a que el rango de colores que presentan las muestras analizadas en esta Tesis no interfiere con el producido por el complejo de Ge y fenilfluorona.

1.3.3.2. Métodos espectrométricos para la determinación de elementos en solución acuosa

Se han utilizado tres métodos diferentes para realizar el análisis de los elementos presentes en distintas matrices acuosas:

◆ **Espectroscopia de absorción atómica (AAS).** Este método se ha utilizado para la determinación de Ge en soluciones acuosas, y para la de los elementos mayoritarios presentes en la ceniza tras realizar la disgregación alcalina de la misma.

El método se basa en que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. Para que esto ocurra es necesario suministrar energía de onda específica del elemento al cual se quiere excitar. La fuente de radiación consiste en una lámpara que contiene un cátodo del elemento que se pretende analizar. Este cátodo emite las radiaciones típicas de ese elemento. Al hacer incidir esta radiación a través de la muestra, los átomos absorberán parte de la energía emitida. La diferencia entre energía incidente y la transmitida se recoge en un detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento.

El equipo utilizado ha sido un Perkin Elmer, modelo 3100, utilizando una llama de óxido nitroso/acetileno, y una lámpara de cátodo hueco del elemento a medir.

◆ **Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES).** Esta técnica permite analizar un gran número de elementos de interés, con unos límites de detección entre 0,5 y 5 mg/L, según el elemento. Además, permite analizar los elementos simultáneamente, utilizando únicamente 2 mL de muestra. Se ha utilizado para la determinación de los elementos presentes en soluciones acuosas y, tras realizar la disgregación ácida de los mismos, en la ceniza y en los precipitados.

La muestra se inyecta mediante una bomba peristáltica a un nebulizador, creando un aerosol, parte del cual es transportado hacia una antorcha por un flujo de argón. Allí, los elementos se ionizan, y al volver al estado fundamental, emiten una radiación característica, normalmente en el espectro ultravioleta-visible. La luz emitida pasa por una red de difracción que separa las diferentes longitudes de onda que llegan al fotomultiplicador, el cual las convierte en una corriente eléctrica que se transmite al detector.

El equipo utilizado ha sido un IRIS ADVANTAGE.

◆ **Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS).** Se ha utilizado para la determinación de los elementos presentes en lixiviados, y para el análisis de los elementos contenidos en la ceniza y en los precipitados.

A diferencia de la técnica ICP-AES, en este caso, en lugar de analizar la radiación emitida por los átomos al regresar al estado elemental, el espectrómetro de masas está diseñado para separar los iones según su relación masa/carga (m/z), y medir electrónicamente la intensidad de los iones por separado. Esta técnica tiene unos límites de detección excepcionalmente bajos ($< 0,01$ mg/L), lo que la hace idónea para medir elementos traza.

El equipo utilizado ha sido un ICP modelo VG PLASMAQUAD PQ2.

2. EXTRACCIÓN DEL GE A ESCALA DE LABORATORIO

Los métodos ensayados a escala de laboratorio para la recuperación del Ge presente en la ceniza volante se han enfocado desde el punto de vista de la hidrometalurgia. Así, en primer lugar se ha realizado la extracción del Ge de la ceniza mediante lixiviación, posteriormente se ha procedido a su concentración y separación del resto de elementos presentes en el lixiviado, y finalmente se han realizado los ensayos necesarios para conseguir precipitar el Ge en alguna forma sólida que permita su comercialización.

2.1. EXTRACCIÓN DEL GERMANIO DE LAS CENIZAS. LIXIVIACIÓN

La etapa de extracción del Ge presente en la ceniza volante se ha centrado en optimizar las condiciones experimentales de la lixiviación de la ceniza para maximizar la extracción de germanio, minimizando la extracción de otros metales.

2.1.1. Lixiviación con ácidos

En los ensayos de lixiviación con ácidos, se han probado los ácidos clorhídrico y sulfúrico y se han utilizado los siguientes equipos:

- a) Agitadores magnéticos, AGIMATIC-N, con calentador y variador de la velocidad de agitación hasta 1600 rpm.
- b) Erlenmeyers de 1000 mL de capacidad.
- c) Columnas de refrigeración de serpentín.
- d) Equipo de recirculación y enfriamiento de agua para la columna de refrigeración, modelo Aeroflow 500, de NESLAB.

La disposición del ensayo puede verse en la Figura II.2. La refrigeración se ha dispuesto para evitar posibles pérdidas de tetracloruro de germanio por volatilización, cuando se utiliza HCl como agente lixivante.

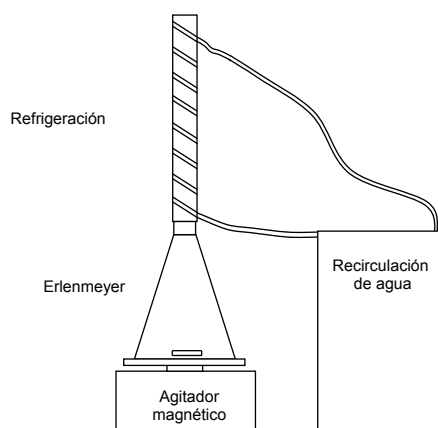


Figura II.2. Sistema utilizado para la lixiviación ácida

Para estudiar la posible extracción del Ge de la ceniza volante mediante lixiviación con ácido clorhídrico, se han realizado ensayos con dos soluciones de diferente concentración: 6M y 9M. También se han realizado ensayos como los descritos en el párrafo anterior, utilizando soluciones de ácido sulfúrico de tres concentraciones diferentes (0,25M, 0,5M y 1M).

El proceso establecido para este estudio ha consistido en atacar la ceniza volante con las soluciones antes mencionadas de ácido (L/S = 5). Las diferentes mezclas de cenizas y ácido se han introducido en un erlenmeyer y se han agitado asegurando una buena mezcla entre la fase sólida y líquida (750 rpm). Una vez transcurrido el tiempo de contacto, las mezclas se han dejado decantar para facilitar la separación entre el sólido y el líquido (lixiviado). Las mezclas se han filtrado por 0,45 μm , utilizando un filtro ALBET-AC-045-47, para obtener las muestras líquidas en las que se ha medido la concentración de metales en solución.

2.1.2. Lixiviación con agua

En primer lugar se han realizado ensayos de lixiviación con agua bidestilada, para evitar posibles interferencias en la extracción del germanio debidas a elementos presentes en el agua de red. Por último, se ha probado la eficacia del agua de la red como solución lixivante.

Los ensayos de lixiviación con agua se han llevado a cabo utilizando los mismos equipos y la misma metodología que se han descrito en el apartado de lixiviación ácida.

2.1.3. Lixiviación con agua más un agente oxidante

Debido a las condiciones reductoras en las que se obtiene la ceniza y al carácter reductor del sulfuro, se ha pensado que la adición de un agente oxidante a la solución lixivante podría aumentar el rendimiento de extracción de germanio de la CV de la central de referencia. El agente oxidante elegido ha sido el H_2O_2 .

Para analizar la influencia de la adición del peróxido de hidrógeno, se han llevado a cabo dos tipos de ensayos: uno realizando la lixiviación directamente con una solución de H_2O_2 y otro mediante una lixiviación secuencial primero con agua y luego con una solución de H_2O_2 .

Los ensayos de lixiviación con agua oxigenada se han realizado con los mismos equipos y la misma metodología que se han descrito en el apartado de lixiviación ácida.

2.1.4. Lixiviación con agua más un agente complejante

Como el Ge forma complejos estables con algunos reactivos, se ha evaluado si la formación de dichos complejos acelera la lixiviación o si mejora el rendimiento de extracción. Para ello, se han ensayado dos conocidos agentes complejantes del Ge como son el ácido oxálico y el catecol.

Los equipos utilizados en estos ensayos han sido:

- a) Agitadores magnéticos, AGIMATIC-N, con calentador y variador de la velocidad de agitación hasta 1600 rpm.

b) Erlenmeyers de 1000 mL de capacidad.

c) Bomba peristáltica, modelo U-210, de Watson-Marlow.

En la Figura II.3 se muestra un esquema con la disposición de los equipos. La mezcla ceniza-agente lixivante se ha introducido en el erlenmeyer donde se ha mantenido con agitación. Para extraer una muestra representativa se ha conectado la bomba, que transfiere parte de la mezcla (mezcla de ceniza y lixiviado) a un recipiente de vidrio en el que se deja decantar, separando el lixiviado para análisis. Esta disposición ha permitido la descarga de la mezcla sin parar la agitación, asegurando así una muestra representativa del interior del erlenmeyer. Además, al extraer sólido y líquido conjuntamente, y no únicamente líquido, se ha evitado una disminución progresiva de la cantidad de líquido disponible para la lixiviación.

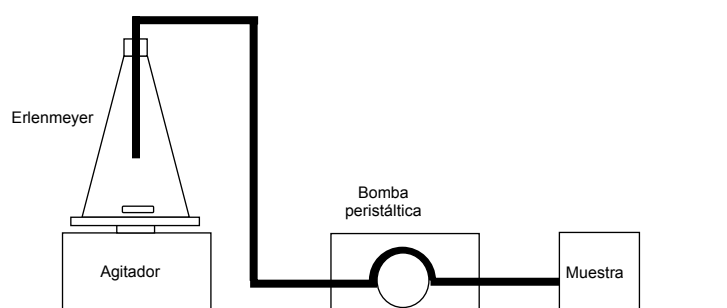


Figura II.3. Sistema utilizado para la lixiviación con soluciones complejantes

2.2. SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DEL GERMANIO EN SOLUCIÓN

Una vez que el Ge ha sido extraído de la CV y se encuentra en solución acuosa, surge el problema de la recuperación del mismo, es decir, cómo separar el germanio del resto de los elementos presentes en el lixiviado, y cómo obtenerlo en forma concentrada. Para ello, se han estudiado en esta tesis métodos tradicionales, como la extracción con Cl_4C o la destilación del Cl_4Ge , y también otros métodos nuevos, como la flotación o la extracción líquido-líquido con catecol.

2.2.1. Destilación del tetracloruro de germanio

Como se ha indicado en el capítulo anterior, un método clásico para separar germanio de otros elementos interferentes consiste en destilar el tetracloruro de germanio a partir de una solución de ácido clorhídrico. Para estudiar las posibilidades de esta vía se han llevado a cabo los siguientes ensayos:

♦ En un primer ensayo la mezcla ceniza-agente lixivante se ha sometido a destilación ordinaria, para lo que se ha montado un equipo de destilación compuesto por:

a) Matraz erlenmeyer de vidrio de 1L, en el que se ha colocado la mezcla ceniza-solución lixivante.

- b) Refrigerante de serpentín conectado a un equipo de recirculación de agua (ver apartados anteriores).
- c) Termómetro.
- d) Placa calefactora (ver apartados anteriores).
- e) Baño de hielo, para refrigerar el matraz de recogida de condensado.

El esquema del montaje puede verse en la Figura II.4.

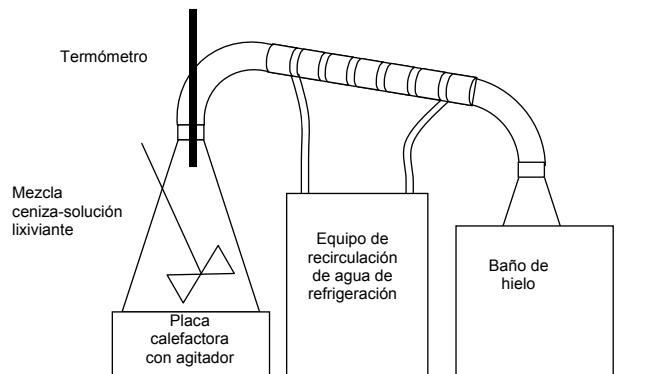


Figura II.4. Montaje inicial para la destilación del tetracloruro de germanio

◆ En el segundo ensayo se ha calentado el lixiviado sin ceniza. Se ha montado para ello un equipo de destilación fraccionada, con una manta calefactora, un matraz para el lixiviado, dos columnas de rectificación, dos refrigerantes y un sistema de dos borboteadores (con agua) en serie para prevenir posibles fugas, sumergidos en un baño con hielo. El agua de refrigeración se ha enfriado en un serpentín sumergido en un baño de hielo. La temperatura de los vapores se ha controlado en la cabeza de la columna con un termómetro.

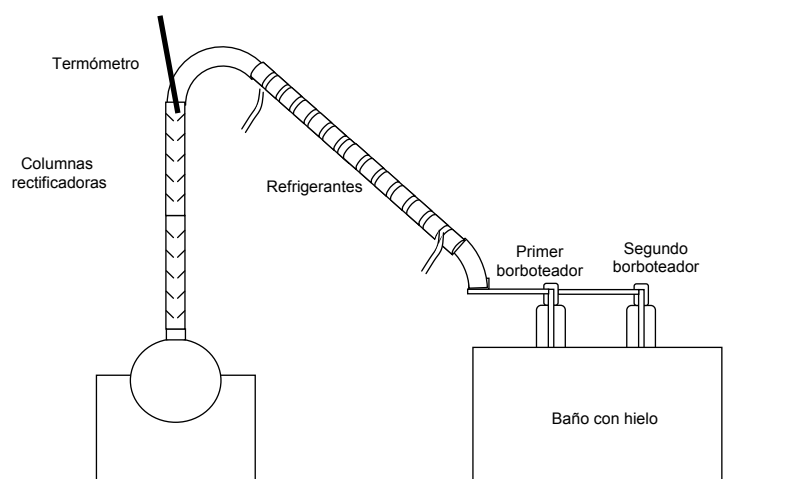


Figura II.5. Montaje para la destilación del tetracloruro de germanio a partir del lixiviado

2.2.2. Extracción mediante resinas de intercambio iónico

En esta Tesis se ha ensayado una resina catiónica (A-10LD) y otra aniónica (KELEX 100).

Las experiencias se han realizado en discontinuo, manteniendo en contacto la resina con la solución fértil de germanio en recipientes cerrados mediante agitación.

2.2.3. Flotación

Los ensayos de flotación se han realizado empleando diferentes agentes complejantes del Ge como pirogalol ($C_6H_6O_3$), resorcina ($C_6H_6O_2$), catecol ($C_6H_6O_2$) e hidroquinona ($C_6H_6O_2$), cuya estructura se muestra en la Figura II.5, empleando dos surfactantes distintos, la dodecilamina ($C_{12}H_{27}N$) y la trioctilamina ($C_{24}H_{51}N$). La proporción molar usada de estos reactivos ha sido germanio:agente complejante:surfactante 1:2:3. Se han realizado ensayos con la cantidad indicada y duplicando estos ratios.

El equipo utilizado ha sido un equipo de flotación de laboratorio (KHD Humboldt Wedag AG) con una celda de 1500 mL.

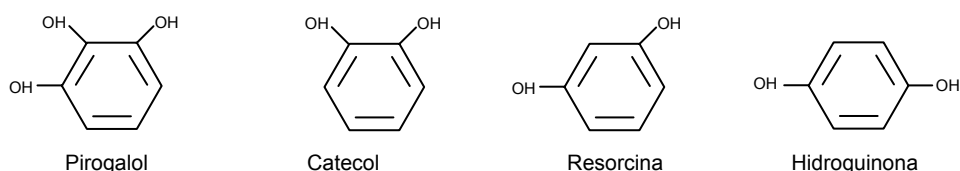


Figura II.6. Estructuras de los diferentes ligandos utilizados en la flotación de germanio

En todos los casos, el procedimiento de operación ha sido el siguiente: el lixiviado se ha mezclado con el agente complejante, y con el surfactante. La mezcla se ha mantenido en contacto mediante una fuerte agitación, hasta que se forma espuma en la parte superior de la solución. Una vez separada la espuma (que se recupera para un posterior desecado y análisis), queda el líquido libre de germanio en la celda de flotación.

2.2.4. Extracción con solventes

La Figura II.7 muestra de forma esquemática, un proceso general de extracción con solventes o extracción líquido-líquido (l-l). Las funciones fundamentales de esta operación unitaria son: la purificación (principal) y la concentración (secundaria).

En el caso del proceso que ocupa a esta Tesis, se quiere recuperar el germanio partiendo de un líquido fértil de baja concentración, proveniente de una lixiviación anterior. El proceso de extracción con solventes aparece como una operación entre un proceso primario (lixiviación) y un proceso de obtención del producto (precipitación del germanio en solución). Con la extracción se logra separar el germanio de las impurezas presentes en el lixiviado y además se puede obtener una solución concentrada de germanio.

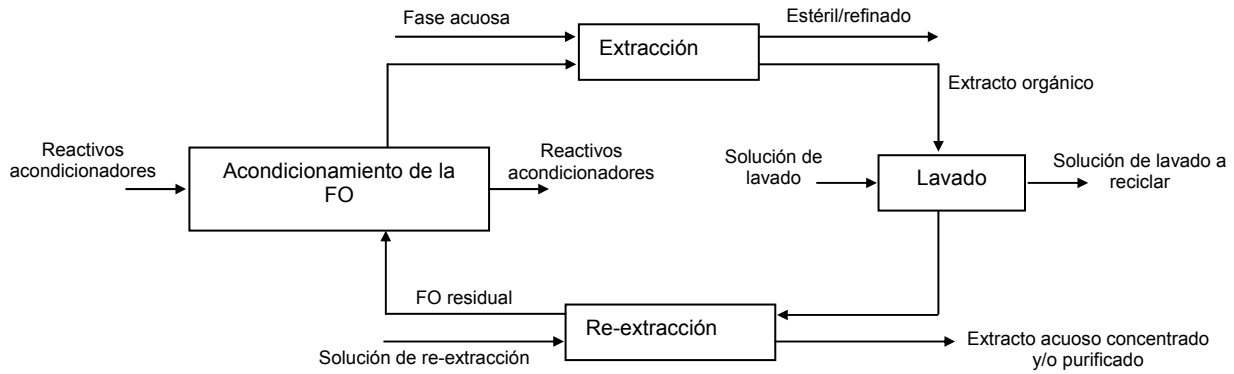


Figura II.7. Esquema general del proceso de extracción con solventes

Para valorar la eficacia de un proceso de extracción I-I de metales se suele recurrir a algunos parámetros que se definen a continuación:

Coefficiente de extracción, de distribución o de reparto, D, que es la relación entre la concentración total del metal en el extracto orgánico y la concentración total del metal en el refinado

$$D = \frac{\sum [M]_{org}}{\sum [M]_{aq}} = \frac{\text{concentración total del metal en el extracto orgánico}}{\text{concentración total del metal en el refinado}} \quad (\text{II.5})$$

La operación de extracción líquido-líquido persigue que la mayoría de los iones interferentes presentes en la disolución acuosa se queden en ella, sin pasar a la fase orgánica; sin embargo, puede ocurrir que otro metal distinto del de interés (M) pase a la fase orgánica con su propio coeficiente de distribución, y entonces la posibilidad de separación de estos dos metales, por ejemplo M y Me, se mide por el *factor de separación, α* .

$$\alpha = \frac{D_{Me}}{D_M} \quad (\text{II.6})$$

El coeficiente D es una medida de la distribución entre fases para un metal determinado, mientras que el factor de separación proporciona una idea de la diferente distribución de dos metales entre las fases acuosa y orgánica. Estos parámetros son básicos para estudiar si unos metales determinados podrán ser separados en un sistema específico de extracción con disolventes.

En la etapa de re-extracción se define un parámetro análogo al coeficiente de extracción, que es el *coeficiente de re-extracción, S*, definido como la relación entre la concentración del metal en el extracto acuoso y su concentración en la fase orgánica residual.

$$S = \frac{\sum [M]_{reextr}}{\sum [M]_{org}} = \frac{\text{concentración total del metal en el extracto acuoso}}{\text{concentración total del metal en la fase orgánica residual}} \quad (\text{II.7})$$

Otro parámetro importante en el proceso de extracción con solventes es el cociente entre los volúmenes de las fases implicadas (φ). Se ha definido φ_e como el cociente entre el volumen de la fase acuosa y el de la fase orgánica (FA/FO) en la etapa de extracción, mientras que φ_r se refiere a la relación entre el volumen de la fase re-extractante y el de fase orgánica (FR/FO). Este cociente suele ser 1 en la mayoría de los procesos de extracción líquido-líquido, excepto en algunos casos, como el de la recuperación de elementos traza, en los que es mayor.

En esta Tesis se han ensayado dos procesos de extracción: uno utilizando tetracloruro de carbono, y otro usando catecol y trioctilamina en queroseno.

2.2.4.1. Extracción con tetracloruro de carbono

Los equipos utilizados para este tipo de ensayos han sido muy simples:

- a) Embudos de decantación
- b) pHmetro, micropH 2002, de CRISON

El procedimiento utilizado ha sido el siguiente:

Extracción

La solución acuosa original acidificada hasta una acidez equivalente a HCl 6M como mínimo, se mezcla con tetracloruro de carbono (Cl_4C). La mezcla se agita vigorosamente, asegurando un contacto íntimo entre ambas fases, y se deja decantar en un embudo de decantación, hasta lograr una separación clara. Para asegurar la separación, se lava el tetracloruro con una pequeña cantidad de HCl, volviendo a separar las dos fases.

Re-extracción

Tras la extracción, se mezcla la fase orgánica con agua, agitando la muestra de nuevo en otro embudo de decantación. Luego, se dejan decantar las fases en el embudo hasta conseguir una separación clara.

2.2.4.2. Extracción líquido-líquido mediante complejación con catecol y trioctilamina

Para la realización de los ensayos de extracción con TOA se han utilizado los siguientes equipos:

- a) Embudos de decantación.
- b) Volteador de la marca MECANO MET S.A.

El montaje de la experiencia a escala de laboratorio se muestra en la Figura II.8.

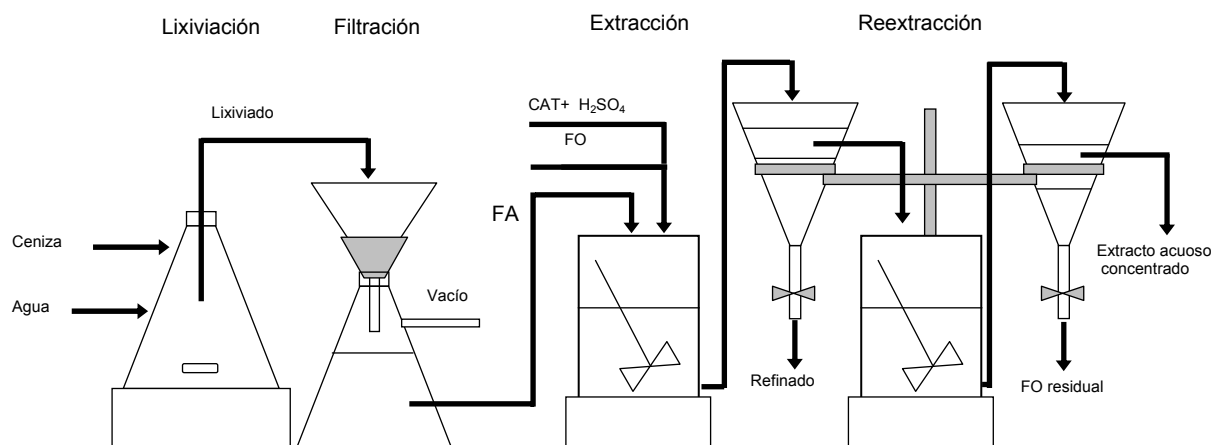


Figura II.8. Ensayos a escala de laboratorio de extracción líquido-líquido con catecol y trioctilamina

2.2.5. Precipitación mediante adición de CAT y CTAB

En esta Tesis se ha desarrollado un método nuevo de precipitación de Ge, a partir del complejo germanio-catecol, al que se hace reaccionar con un compuesto de amonio cuaternario como el bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB).

El proceso seguido ha sido el siguiente:

A la solución que contiene el Ge se le añade CAT, agitando hasta su completa disolución. Posteriormente se añade CTAB, agitando de nuevo hasta su disolución. Finalmente, se ajusta el pH de la solución añadiendo NaOH. Tras dejar reposar la solución aproximadamente durante 1h para que se desarrolle el precipitado, se filtra la solución utilizando un filtro ALBET 145 sin cenizas (< 0,007%) con un tamaño de poro 7-11 μm , obteniéndose un sólido rico en Ge. Una vez recuperado el sólido, la solución restante se ha filtrado de nuevo por 0,45 μm antes de analizar su contenido de metales.

Los sólidos obtenidos se han lavado con agua, tras lo que se han introducido en una estufa a 110 °C, para su secado. Una vez eliminada el agua, los sólidos secos se han tostado en un horno-mufla, siguiendo una rampa de calentamiento hasta pesada constante.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. EXTRACCIÓN DEL GERMANIO A ESCALA DE LABORATORIO

1.1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se abordan los resultados obtenidos en los ensayos realizados a escala de laboratorio. Estos ensayos han sido diseñados con dos objetivos principales:

- diseñar un proceso selectivo de recuperación de Ge, con el máximo rendimiento posible, en base al cual se pueda conseguir la valorización de la ceniza volante (CV) de la central de referencia y
- facilitar el diseño y la puesta en marcha de una planta piloto que permita un posterior escalado a tamaño semi-industrial.

La experimentación a escala de laboratorio comprende: una etapa de lixiviación, durante la cual se extrae el Ge de la ceniza volante, la posterior separación del Ge de otros elementos interferentes, para lo cual se han probado diferentes métodos de separación/concentración del Ge en solución, y por último una etapa de precipitación para obtener un compuesto comercializable de Ge en forma sólida.

La CV utilizada en este estudio se ha descrito suficientemente en el apartado 1.2.1 del capítulo anterior.

Por lo que respecta a la lixiviación, se han utilizado varios tipos de agentes lixiviantes: algunos ácidos tradicionalmente utilizados en los procesos hidrometalúrgicos de recuperación de metales a partir de residuos del carbón, y otros menos usados como el agua o soluciones acuosas con complejantes del Ge.

Las operaciones de separación y concentración de Ge a partir de soluciones diluidas ocupan una parte muy importante de este trabajo. Se han estudiado técnicas descritas en la bibliografía como adecuadas para la recuperación de Ge, como la destilación o la extracción con tetracloruro de carbono, y además se han desarrollado otras técnicas basadas en la utilización de resinas de intercambio iónico o la complejación.

La última etapa de los ensayos realizados a escala de laboratorio ha consistido en la recuperación de Ge en forma sólida, a partir de las soluciones concentradas obtenidas en la operación de separación/concentración.

En muchas de las gráficas expuestas en el presente capítulo sólo se muestran los valores relativos al germanio y en otras, los referidos a otros elementos, como arsénico, antimonio, vanadio, níquel y otros elementos que por su comportamiento suponen alguna interferencia a los métodos de recuperación del germanio. A pesar de lo anterior, los análisis químicos en la mayoría de los casos han sido exhaustivos, y pueden verse en el anexo I.

1.2. LIXIVIACIÓN DEL GERMANIO PRESENTE EN LAS CENIZAS VOLANTES

Uno de los métodos tradicionales de extracción de un metal contenido en una CV consiste en la lixiviación con agitación de dicha ceniza, empleando diferentes soluciones acuosas. A pesar de que la agitación es una de las características más importantes en este tipo de operación, se nombrará de aquí en adelante simplemente como lixiviación a la operación en la que la CV se pone en contacto con un líquido (agente lixivante) durante cierto tiempo, con la agitación necesaria para asegurar un buen contacto entre ambas fases que permita extraer los compuestos solubles del sólido.

Algunos compuestos de germanio son solubles en agua, en ácidos, e incluso en soluciones básicas (Tabla III.1).

Tabla III.1. Solubilidad de óxidos y sulfuros de germanio en algunos solventes (datos de Adams, 1990; van Lier y Dreisinger, 1994)

	Forma cristalina	Solubilidad en agua (g/L)		Solubilidad en ácido		Solubilidad en bases
		25°C	100°C	HCl	HF	NaOH
GeO ₂	Hexagonal	4,53	13	Soluble	Soluble	Soluble
	Tetragonal	4,5·10 ⁻³	-	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	Cúbico	nd	nd	nd	nd	nd
	Amorfo	5,184	nd	Soluble	Soluble	Soluble
GeO		Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
GeS ₂		4,5	Se descompone en GeO ₂ y H ₂ S	Insoluble	Insoluble	Soluble
GeS		0,24	Insoluble	Soluble	nd	Soluble

nd: No se han encontrado datos disponibles

El objetivo principal de la lixiviación desarrollada en este trabajo ha sido la extracción de la máxima cantidad posible de germanio de la CV, con la menor cantidad de elementos interferentes.

1.2.1. Lixiviación ácida

La lixiviación ácida es un método tradicional para extraer germanio de la ceniza ya que algunos óxidos y sulfuros de germanio (que son las especies de Ge previsible en la ceniza) se pueden extraer mediante la lixiviación con ácidos (Tabla III.1).

En este estudio se han realizado ensayos de lixiviación con soluciones de ácido clorhídrico y sulfúrico. La elección de estos ácidos se ha basado tanto en su poder de disolución como en la posibilidad de separar el Ge de otros metales en solución, mediante la utilización de operaciones bien conocidas como la destilación del GeCl₄ o la extracción con solventes como el Cl₄C, a partir de soluciones concentradas de Ge en medio HCl o H₂SO₄.

1.2.1.1. Lixiviación con ácido clorhídrico

Los experimentos de lixiviación con soluciones de ácido clorhídrico se han realizado siguiendo el siguiente procedimiento:

Cada muestra de ceniza volante (100 g) se ha mezclado con un volumen diferente de solución ácida, según se explica en el apartado 2.1.1 del capítulo anterior. El volumen de agente lixivante se ha determinado en función de la relación L/S escogida para cada ensayo.

♦ Lixiviación con soluciones de HCl 6M y 9M (I)

En esta experiencia se han realizado ensayos de lixiviación con soluciones de ácido clorhídrico 6M y 9M. Cada muestra de CV se ha mezclado con un volumen diferente de solución de **ácido clorhídrico 6M**, según las relaciones L/S = 2, 3, 4 y 5. La agitación se ha mantenido durante 24 h, extrayendo una muestra intermedia para análisis a las 7 h de contacto.

Los rendimientos de extracción de germanio obtenidos en la etapa de lixiviación (RL_{Ge}) se muestran en la Tabla III.2. Dichos rendimientos se han calculado a partir de la medida del Ge disuelto y del contenido de Ge en la ceniza. Atendiendo a los resultados mostrados en dicha tabla, se puede ver que los rendimientos de extracción obtenidos a las 24h son superiores a los obtenidos a las 7h. Con respecto a las relaciones L/S utilizadas, en la Tabla III.2 se muestra un máximo claro para la relación L/S = 5 a las 24h. Al analizar los rendimientos de extracción de los principales elementos interferentes, se obtienen las Figuras III.1 y III.2.

En estas figuras se muestra que los elementos con mayores rendimientos de extracción son el galio y el níquel, con RL mucho mayores que los del arsénico y el vanadio. En el caso de los elementos interferentes puede apreciarse el mismo comportamiento que en el caso del Ge; es decir, un tiempo de lixiviación de 24h supone un mayor rendimiento de extracción que un tiempo de 7h y en todos los casos (excepto el antimonio y el arsénico a las 24h de extracción), la relación L/S = 5 presenta un máximo de extracción frente a las otras relaciones.

Tabla III.2. Rendimientos de extracción de Ge (%) utilizando una solución de HCl 6M

Tiempo de lixiviación (h)	L/S (L/kg)		
	2	5	10
7	1,0	0,5	1,7
24	5,1	13,9	3,8

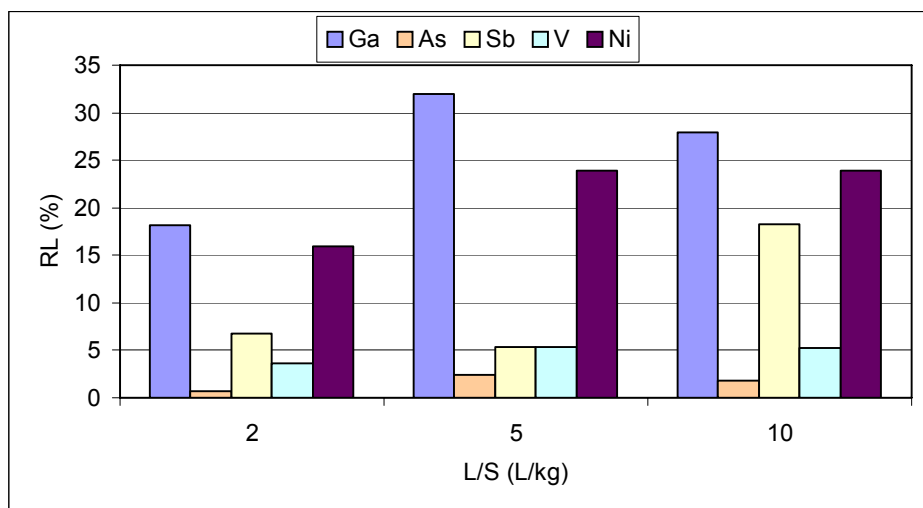


Figura III.1. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 7h de lixiviación con HCl 6M

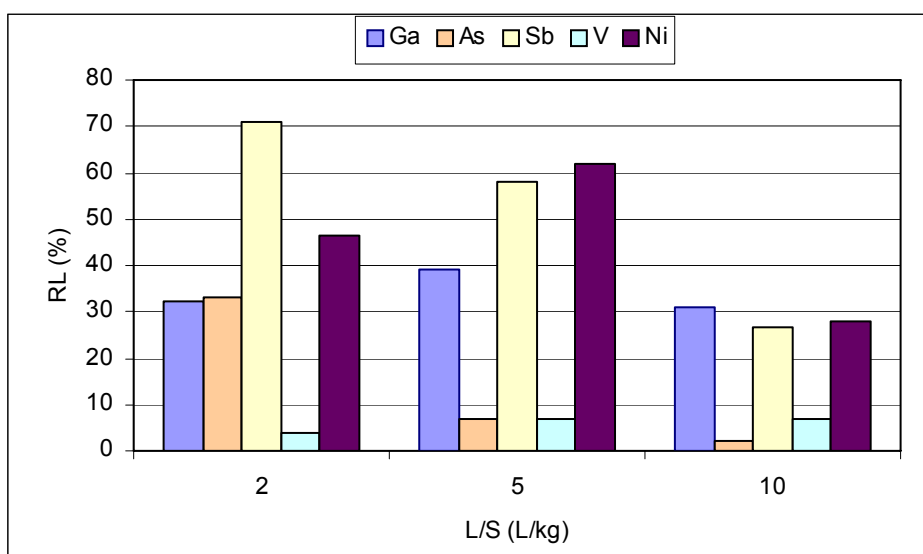


Figura III.2. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 24h de lixiviación con HCl 6M

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que las condiciones óptimas de lixiviación de germanio con una solución de HCl 6M son: tiempo de contacto = 24h y relación L/S = 5; pero la lixiviación de la CV con soluciones de ácido clorhídrico 6M no parece un método adecuado para recuperar el germanio de la CV, ya que el máximo rendimiento obtenido es menor del 15%.

Además, en esas condiciones, la extracción de otros elementos interferentes, tales como Ga, Sb y Ni es importante y supera en porcentaje a los RL del Ge.

En el caso de la extracción con **ácido clorhídrico 9M**, debido a errores de medida (probablemente interferencias provocadas por una matriz tan ácida), los rendimientos de extracción fueron superiores al 100% en algunos casos, por lo que sólo se

analizarán de forma cualitativa. En la Figura III.3 se muestran los resultados obtenidos en este ensayo de lixiviación relativos al germanio.

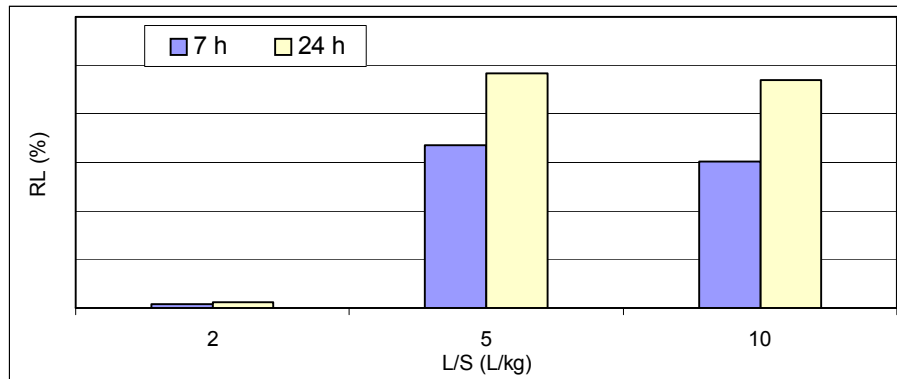


Figura III.3. Rendimientos de extracción de Ge (RL) con HCl 9M

Como se puede comprobar, el comportamiento es análogo al caso anterior: el tiempo de contacto aumenta el rendimiento de lixiviación, y la relación L/S = 5 produce una mayor extracción de Ge que las relaciones 2 ó 10.

En las Figuras III.4 y III.5 se muestran los rendimientos de extracción de los principales elementos interferentes.

En el caso de la lixiviación con HCl 9M los elementos que presentan mayores rendimientos de extracción son el antimonio y el níquel. El análisis de ambas figuras (III.4 y III.5) permite comprobar que el comportamiento de los principales elementos interferentes tiene mucho en común con el obtenido con el ácido 6M: en general, a las 24h se obtienen mayores rendimientos de extracción que a las 7h y si se comparan las distintas relaciones L/S, a 24h los mayores rendimientos se han obtenido cuando se ha utilizado una L/S = 5.

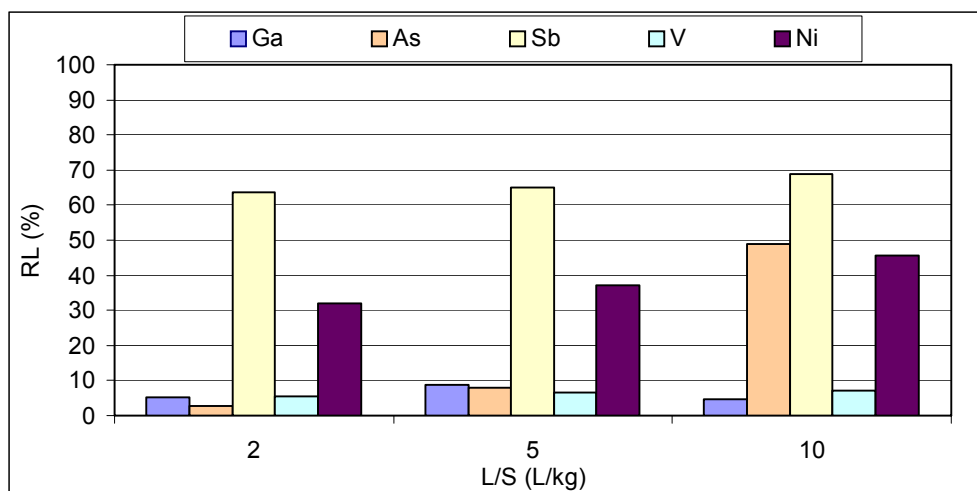


Figura III.4. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 7h de lixiviación con HCl 9M

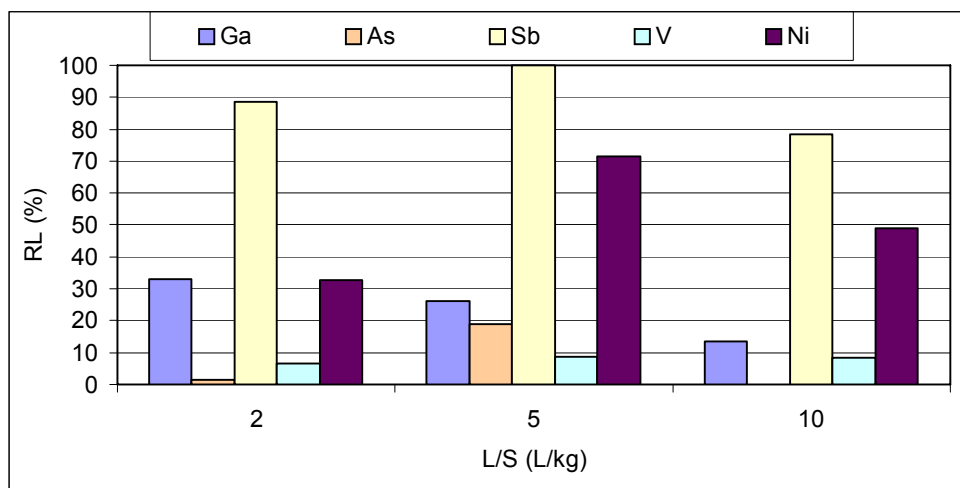


Figura III.5. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes del Ge, tras 24h de lixiviación con HCl 9M

◆ Lixiviación con soluciones de HCl 6 M y 9 M (II)

Debido a la incertidumbre de los resultados obtenidos en el punto anterior, se han repetido algunos ensayos de lixiviación con soluciones de HCl 6M y 9M. En ambos casos se ha mantenido un tiempo de contacto de 24h y se han ensayado las relaciones L/S = 5 y 10, determinando a continuación con mayor cuidado el contenido de Ge en los lixiviados. Los resultados se muestran en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Rendimientos de extracción de Ge (%) tras 24h de lixiviación con distintas soluciones de HCl

Concentración de la solución de HCl	L/S (L/kg)	
	5	10
6M	20,1	4,5
9M	23,8	31,9

La comparación de los resultados obtenidos con ambos ácidos permite asegurar que el ácido clorhídrico 9M como agente lixivante alcanza mayores rendimientos de extracción que el 6M. El efecto de la relación L/S no está claro, ya que en el caso del ácido 9M parece que la óptima relación L/S es 10, mientras que en el caso del ácido 6M parece ser de 5.

En cualquier caso, el máximo rendimiento de extracción alcanzado es del 32%, por lo que el ácido clorhídrico no parece una buena elección para extraer Ge de la CV.

1.2.1.2. Lixiviación con ácido sulfúrico

Los ensayos de lixiviación con ácido sulfúrico se han realizado siguiendo el siguiente procedimiento:

La muestra de CV (100 g) se ha mezclado con 500 mL de una solución ácida. Se han ensayado tres soluciones ácidas de diferentes concentraciones de H_2SO_4 : 0,25M, 0,5M y 1M. Cada mezcla CV-solución ácida se ha mantenido en contacto mediante agitación magnética durante 3h.

Analizando los rendimientos de extracción de germanio (ver Tabla III.4), se puede ver como una menor concentración de ácido sulfúrico favorece la extracción del germanio. De este modo, de las soluciones ensayadas, la óptima para la lixiviación de germanio resulta ser la que tiene una concentración 0,25M de H_2SO_4 , que permite alcanzar un rendimiento de extracción superior al 60%.

Tabla III.4. Rendimientos de extracción de Ge (%), utilizando diferentes soluciones de H_2SO_4 como lixiviantes

Concentración de la solución de H_2SO_4		
0,25M	0,5M	1M
61,1	56,0	51,3

En la Figura III.6 se muestran los rendimientos de extracción obtenidos para los principales elementos interferentes (As, Ga, Ni, Sb y V). En estos casos, el efecto de la acidez del agente lixivante sobre el rendimiento de lixiviación es contrario al observado para el germanio; es decir, cuanto más ácida es la solución, mayores rendimientos de extracción se alcanzan. Esta tendencia podría suponer una ventaja en el caso de que se utilizase el ácido sulfúrico como agente lixivante, ya que además de conseguir un mayor rendimiento de extracción de germanio, la extracción de los elementos interferentes sería menor en el caso de la solución de ácido sulfúrico 0,25M. Los elementos que presentan mayores rendimientos de extracción son el arsénico (elemento que alcanza un rendimiento de extracción del 75%) y el níquel.

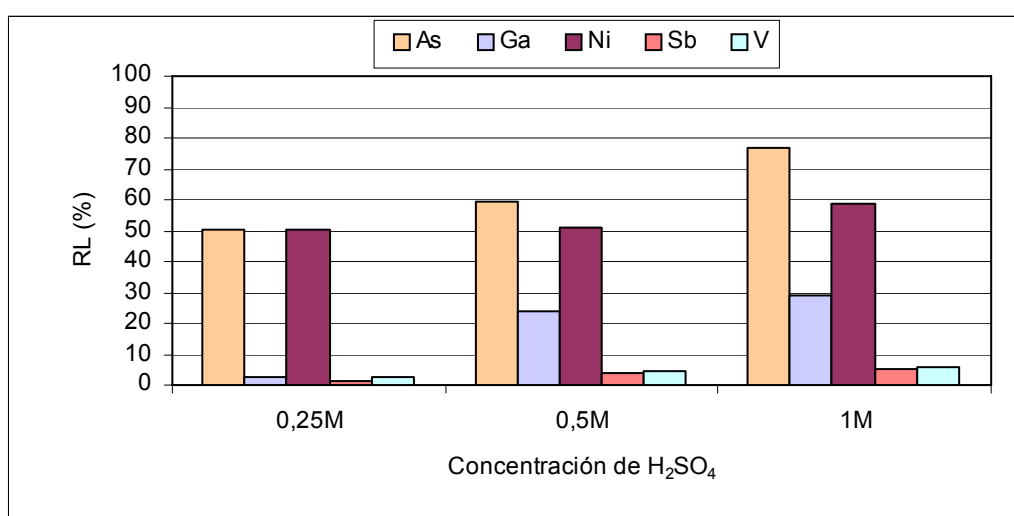


Figura III.6. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes utilizando diferentes soluciones de H_2SO_4 como lixiviantes

1.2.2. Lixiviación con agua

Además de la lixiviación con ácidos, se han realizado también ensayos de lixiviación usando sólo agua. Con fines comparativos, se han llevado a cabo ensayos empleando tanto agua pura (bidestilada), como agua corriente de la red de abastecimiento. El procedimiento ha sido el mismo en todos los ensayos y se ha realizado tal y como se ha indicado en casos anteriores.

A continuación se describen las experiencias realizadas:

◆ Lixiviación con agua bidestilada

Experiencia 1

En esta experiencia se han realizado varias pruebas de lixiviación a temperatura ambiente. Los parámetros ensayados han sido: la relación L/S y el tiempo de lixiviación. En la Tabla III.5. se resumen las condiciones de la experiencia 1.

Tabla III.5. Condiciones experimentales de la experiencia 1 de lixiviación con agua bidestilada

Masa de CV (g)	Temperatura	L/S	Tiempo de lixiviación (h)
250	Ambiente	3, 4 y 5	3, 6, 9 y 24

Si se analizan los resultados (Figura III.7) se puede ver que al aumentar la relación L/S, los rendimientos de extracción de Ge aumentan, obteniéndose los mayores rendimientos para L/S = 5. Respecto a los resultados obtenidos a distintos tiempos, se puede apreciar que un mayor tiempo de lixiviación aumenta el rendimiento de extracción, aunque la mejora de rendimiento entre 9 y 24 h apenas es apreciable, por lo que, a la vista de los resultados anteriores se puede afirmar que a las 9 h se alcanza el máximo rendimiento de extracción que se puede alcanzar con agua bidestilada.

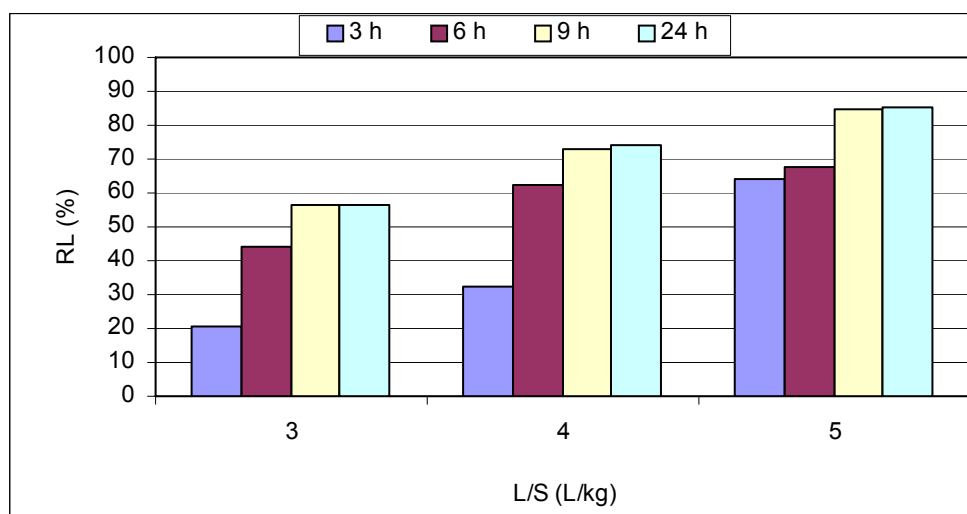


Figura III.7. Rendimientos de extracción de Ge (RL) obtenidos con agua bidestilada

Experiencia 2

Para comprobar el efecto de la temperatura en la extracción del germanio, se han realizado experiencias con el mismo procedimiento descrito en el caso anterior, pero manteniendo la temperatura de la mezcla CV-agua a 50°C. Para ello, se ha utilizado un agitador magnético dotado de calentamiento eléctrico con resistencia, y un termómetro sumergido en la mezcla. En la Tabla III.6 se resumen las condiciones de operación utilizadas en la experiencia 2 y los rendimientos de extracción de germanio se pueden ver en la Tabla III.7.

Tabla III.6. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de lixiviación con agua bidestilada

Masa de CV (g)	Temperatura (°C)	L/S	Tiempo de lixiviación (h)
250	50	4 y 5	3, 6, 9 y 24

Tabla III.7. Rendimientos de extracción de Ge (%) obtenidos a 50°C, utilizando agua bidestilada como agente lixivante

L/S (L/kg)	Tiempo de lixiviación (h)			
	3	6	9	24
4	50,9	73,8	77,6	83,8
5	91,1	96,2	94,7	~ 100

Como se puede ver en la tabla mencionada, con la relación L/S =5 el rendimiento de extracción de germanio es mayor que con la relación L/S = 4, y es prácticamente total. Además, se puede comprobar que un mayor tiempo de lixiviación aumenta el rendimiento de extracción del germanio. Si se comparan los ensayos a temperatura ambiente y a 50°C, para las mismas condiciones, también se puede comprobar que la temperatura favorece la solubilidad del germanio en agua y que los rendimientos a 50°C son mayores.

Experiencia 3

Para confirmar algunos resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación anteriores, se decidió repetir algunas pruebas (las condiciones utilizadas están resumidas en la Tabla III.8).

Tabla III.8. Condiciones experimentales de la experiencia 3 de lixiviación con agua bidestilada

Masa de CV	Temperatura	L/S	Tiempo de lixiviación
100 g	Ambiente	2, 3, 4 y 5	9 h

En la Tabla III.9 y en la Figura III.8 se muestran los rendimientos de extracción obtenidos en la experiencia 3. En la tabla se confirma que al aumentar la relación L/S los rendimientos de extracción de germanio aumentan, obteniéndose los máximos rendimientos de extracción para la relación L/S = 5.

Tabla III.9. Rendimientos de extracción de Ge (%) obtenidos a temperatura ambiente utilizando agua bidestilada como agente lixivante. Experiencia 3

L/S (L/kg)			
2	3	4	5
59,6	56,4	73,1	84,5

El rendimiento máximo de nuevo supera el 80%, por lo que se puede admitir que el agua bidestilada es un buen candidato para ser usado como lixivante, y poder así recuperar la mayor parte del germanio de la ceniza volante producida en la central de referencia.

Con respecto a los elementos interferentes, el elemento que muestra un mayor rendimiento de extracción es el antimonio, alcanzando un rendimiento casi del 100%, seguido del arsénico y del níquel. El galio y el vanadio presentan rendimientos de extracción prácticamente nulos. En relación a la ratio L/S, la tendencia es la misma que en el caso del germanio: cuánto mayor es la relación L/S, mayor es el rendimiento de extracción.

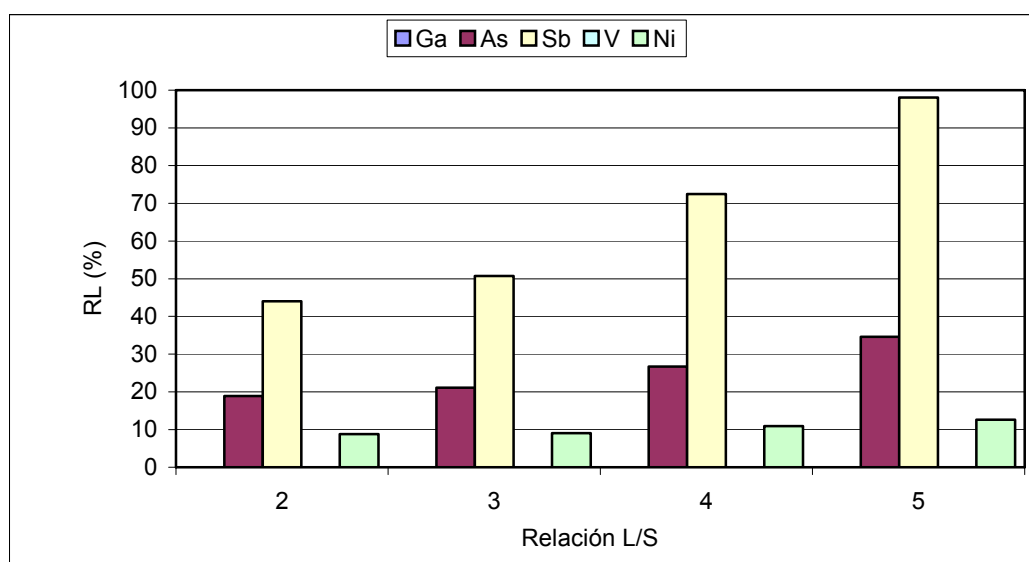


Figura III.8. Rendimientos de extracción (RL) de elementos interferentes a temperatura ambiente, utilizando agua bidestilada como agente lixivante

◆ Lixiviación con agua tratada

Una vez comprobada la posibilidad de extracción del germanio con agua bidestilada, se ha procedido a utilizar agua tratada como agente lixivante. Esta agua, procedente de la red de abastecimiento de aguas de Sevilla, posee las siguientes características medias: dureza total = 179 mg de CaCO₃/L, color residual = 0,7 0,8 mg/L, turbidez = 0,3 – 0,6 NTU y pH = 7,4 – 7,5 (www.aguasdesevilla.com).

Los ensayos se han realizado a temperatura ambiente, utilizando diferentes relaciones L/S y diferentes tiempos de lixiviación (las condiciones de operación se muestran en la Tabla III.10). En la Figura III.9 se indican los resultados obtenidos.

Los resultados muestran el mismo patrón de comportamiento que en el caso del agua bidestilada: la relación L/S = 5 ofrece mayores rendimientos de extracción de germanio que las relaciones 3 ó 4, y el tiempo de lixiviación tiene un efecto positivo sobre la extracción del germanio. Sin embargo, el aumento del rendimiento es apenas apreciable entre 9 y 24h.

Tabla III.10. Condiciones del ensayo de lixiviación con agua tratada

Temperatura	L/S	Tiempo de lixiviación (h)
Ambiente	3, 4 y 5	3, 6, 9 y 24

Además, si se comparan los rendimientos de extracción obtenidos con agua bidestilada y agua de tratada, se observa que no hay cambios sustanciales entre ambos tipos de lixiviación.

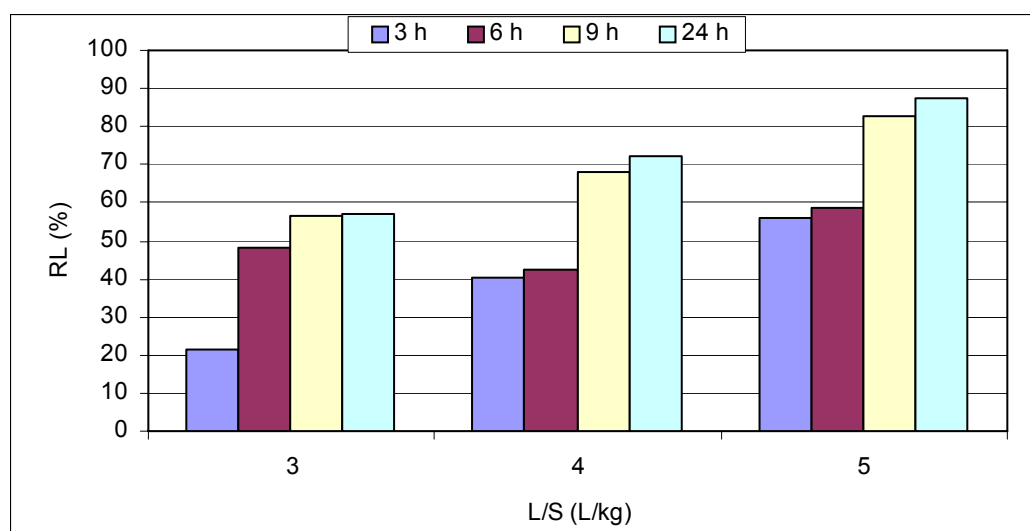


Figura III.9. Rendimientos de extracción de Ge (%) (RL) a temperatura ambiente utilizando agua tratada como agente lixivante

A la vista de estos resultados, se confirma que el agua es un buen agente lixivante para extraer el germanio de la ceniza volante de la central de referencia, ya que se obtiene un buen rendimiento de extracción, y es un proceso muy simple. Con respecto a las condiciones óptimas de lixiviación, la relación L/S que produce una mayor extracción de germanio de todas las estudiadas es 5. Además, esta relación presenta varias ventajas frente a otras relaciones L/S superiores:

- Proporciona un lodo (mezcla bifásica CV-agente lixivante) fácilmente manejable, que fluye con relativa facilidad.
- Supone un consumo moderado de agente lixivante.

- Las dimensiones de los equipos necesarios para manejar la mezcla bifásica no son excesivamente grandes.
- El germanio en el lixiviado no está demasiado diluido, lo que dificultaría las operaciones posteriores de concentración y separación.

Por lo que respecta al tiempo de lixiviación, el óptimo obtenido a escala de laboratorio es de 9 h. La elección de agua bidestilada o tratada no parece influir demasiado en el rendimiento de lixiviación, por lo que se opta por el agua tratada debido a la comodidad y economía que supone su utilización. Por otra parte, la temperatura favorece la extracción del germanio, aumentando su solubilidad en agua.

1.2.3. Lixiviación con agua más un agente oxidante

Debido a las condiciones reductoras en las que se obtiene la ceniza, se ha pensado que la adición de un agente oxidante a la solución lixivante podría aumentar el rendimiento de extracción de germanio de la CV de la central de referencia. El agente oxidante elegido ha sido el H_2O_2 .

Se han realizado dos tipos de experiencias con peróxido de hidrógeno como agente oxidante: una en la que la lixiviación se ha llevado a cabo directamente con una solución de peróxido de hidrógeno, y otra en la que la lixiviación se ha realizado de forma secuencial, primero con agua y posteriormente con una solución de peróxido de hidrógeno.

A continuación se describen los ensayos realizados:

◆ Lixiviación con soluciones de peróxido de hidrógeno

En este ensayo la muestra de CV (100 g) se ha mezclado con 500 mL de una solución de peróxido de hidrógeno de dos concentraciones (1 y 3%), manteniendo la mezcla agitada a temperatura ambiente durante 9 h, y extrayendo una muestra intermedia para análisis a las 6 h. Los resultados obtenidos se comparan en la Tabla III.11.

Tabla III.11. Rendimientos de extracción de Ge (%) con soluciones de peróxido de hidrógeno

Agente lixivante	Tiempo de lixiviación (h)	
	6	9
H_2O_2 1%p	24,8	34,7
H_2O_2 3%p	44,1	61,8

En la tabla anterior se puede ver que la concentración de H_2O_2 favorece la lixiviación de germanio, ya que al utilizar una solución al 3% en peso como agente lixivante se obtienen mayores rendimientos de extracción que al utilizar soluciones al 1%. El tiempo de lixiviación afecta de la misma forma que en otros casos, cuanto mayor es el tiempo de lixiviación, mayor es el rendimiento de extracción.

En cambio, si se comparan los resultados obtenidos en este apartado con los obtenidos en el apartado de lixiviación con agua, se puede ver que los rendimientos de extracción no mejoran al utilizar H_2O_2 como agente lixivante.

♦ Lixiviación secuencial (con agua bidestilada y solución de peróxido de hidrógeno)

En este caso, la lixiviación se ha realizado en dos fases. En la primera se ha realizado un ataque de la ceniza exclusivamente con agua bidestilada durante cierto tiempo, y a continuación, se ha añadido una solución de agua oxigenada (3% p). Las condiciones del ensayo han sido:

La muestra de CV de 100 g se ha mezclado con 500 mL de agua bidestilada en un recipiente cerrado de vidrio con un agitador magnético. Se ha mantenido la agitación a temperatura ambiente durante 7 h, tras las que se han añadido 100 mL de una solución al 3% en peso de agua oxigenada. Se ha continuado con la agitación durante 2 h más y se ha tomado una muestra para análisis. En la Tabla III.12 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla III.12. Rendimientos de extracción (%) del Ge y de los principales elementos interferentes utilizando lixiviación secuencial con H_2O_2

Ge	Ga	As	Sb	V	Ni
50,1	0,3	6,5	39,5	1,9	23,1

En este caso, el rendimiento de extracción de germanio es incluso menor que el obtenido en el apartado anterior, por lo que, a pesar de la menor presencia de interferencias en la solución final que en el caso de la lixiviación con agua, la elección de una solución de H_2O_2 como agente lixivante puede descartarse para extraer el germanio de la ceniza volante de referencia.

1.2.4. Lixiviación con agua más un agente complejante

Como el Ge forma complejos estables con algunos reactivos, se ha evaluado si la formación de dichos complejos acelera la lixiviación o si mejora el rendimiento de extracción. Para ello, se han ensayado dos conocidos agentes complejantes del Ge como son el ácido oxálico y el catecol.

1.2.4.1. Lixiviación con una solución de ácido oxálico

Los ensayos realizados se han llevado a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Se han mezclado varias muestras de ceniza volante (25 g) con un volumen diferente de una solución de ácido oxálico 0,5M en un recipiente de vidrio cerrado con agitación magnética. Se han seleccionado diferentes relaciones L/S (2, 3, 4 y 5). Los recipientes se han mantenido con agitación durante 3 h, extrayendo muestras intermedias para análisis al cabo de 1 h. En la Tabla III.13 se recogen los porcentajes de extracción obtenidos para L/S = 3 y 5.

Con respecto al tiempo de lixiviación, el comportamiento es similar al observado en los ensayos realizados con otras soluciones lixiviantes: un mayor tiempo de lixiviación supone un mayor rendimiento de extracción. En cuanto a la relación L/S, los mayores rendimientos de extracción se han obtenido para relaciones L/S = 5, aunque las diferencias con los resultados obtenidos para L/S = 4 no son muy significativas (en algunos casos, éstas fueron incluso mayores).

Tabla III.13. Rendimientos de extracción de Ge (%) utilizando una solución de ácido oxálico 0,5 M como agente lixivante

	Tiempo de lixiviación (h)	
	1	3
L/S = 3	63,9	65,4
L/S = 5	65,0	72,3

Al representar gráficamente los rendimientos de extracción obtenidos para otros elementos presentes en la ceniza volante, se tiene la Figura III.10. Como se puede comprobar, los elementos que se extraen apreciablemente al utilizar ácido oxálico coinciden en gran medida con los extraídos por otras soluciones lixiviantes: As, Ga y Sb. En cambio, los porcentajes de extracción de Ni extraídos resultan ser bastante bajos. De los efectos que el tiempo de lixiviación y la relación L/S tienen sobre el rendimiento de extracción no resulta fácil extraer conclusiones para las condiciones estudiadas.

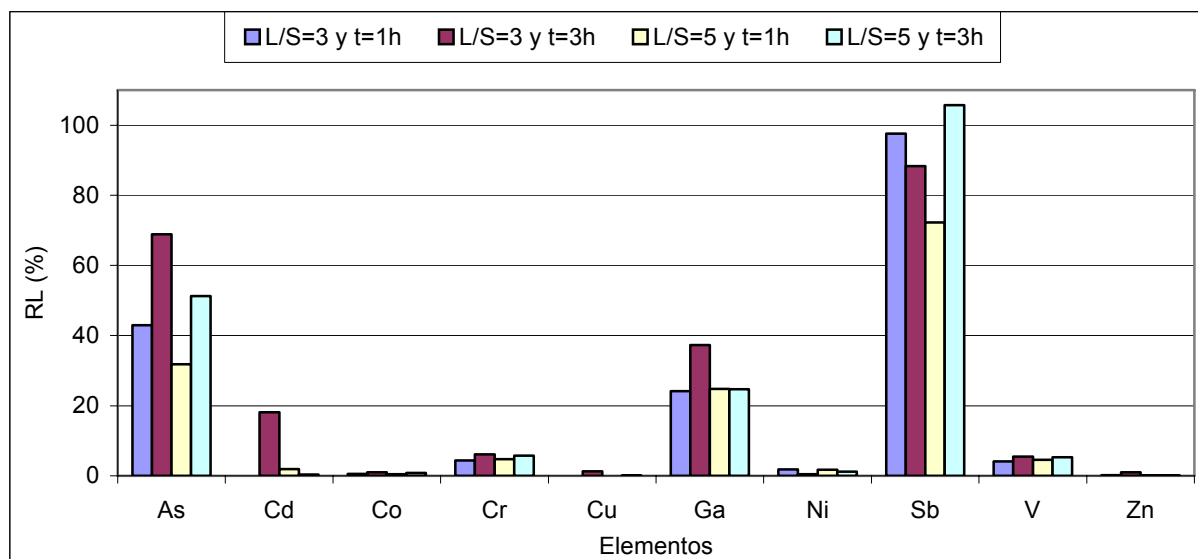


Figura III.10. Rendimientos de extracción (RL) de algunos elementos obtenidos con una solución de ácido oxálico 0,5 M

1.2.4.2. Lixiviación con soluciones de catecol

Además del ácido oxálico, se han realizado varios ensayos para estudiar la posible utilización de una solución de catecol como agente lixiviante. El catecol se ha utilizado para comprobar si la extracción del germanio pudiera acelerarse al introducir un agente complejante, o si el rendimiento de extracción de Ge pudiera aumentar.

◆ Efecto del catecol sobre el tiempo de lixiviación

En primer lugar se ha preparado una solución acuosa de catecol añadiendo 485 mg de catecol a 1 L de agua bidestilada. Esta solución de catecol se ha mezclado con 200 g de ceniza ($L/S = 5$) en un recipiente de vidrio, donde ambas fases se han mantenido con agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 24 h. La cantidad de catecol se ha ajustado según una proporción molar $Ge/CAT = 1/4$ molar, suponiendo una concentración de Ge de 80 mg/L en agua tras la lixiviación (ésta es la máxima cantidad de germanio que cabe esperar en solución si se utiliza la proporción $L/S = 5$). Se han tomado muestras de la solución cada cierto tiempo para comprobar la evolución de la extracción del germanio. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.11.

Si se comparan los datos de la Figura III.11 con datos anteriores (Figuras III.7 y III.9 y Tabla III.9), se puede ver que el catecol no acelera la lixiviación del Ge, y que para conseguir un rendimiento de extracción de un 35% se necesitan al menos 24 h de lixiviación, mientras que cuando la lixiviación se realiza con agua pura este rendimiento se alcanza en menos tiempo.

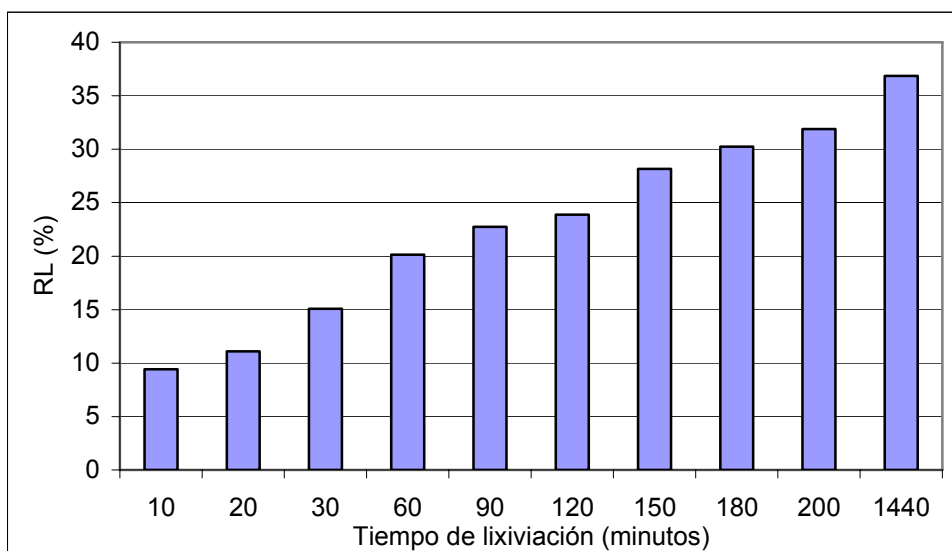


Figura III.11. Rendimientos de extracción de Ge (RL) obtenidos en los ensayos de lixiviación con una solución de catecol

◆ Efecto del catecol en la selectividad de la extracción del germanio

Para comprobar el efecto del catecol sobre la selectividad de la extracción del Ge presente en las CV, se ha realizado un nuevo ensayo en las mismas condiciones descritas en el apartado anterior. Así, se han puesto en contacto 500 mL de solución de catecol con 100 g de ceniza volante en un recipiente de vidrio con agitación magnética, y se han mantenido con agitación intensa durante 3 h. Los resultados de extracción para el Ge y los principales elementos interferentes se muestran en la Tabla III.14.

De nuevo se puede comprobar que este método no ofrece ninguna mejora respecto a la lixiviación realizada exclusivamente con agua, ya que ni aumenta el rendimiento, ni acelera la lixiviación del Ge de la CV, ni tampoco se obtiene un lixiviado más "limpio", es decir, con menor concentración de elementos interferentes.

Tabla III.14. Rendimientos de extracción (%) de Ge y de los principales elementos interferentes obtenidos en los ensayos de lixiviación con una solución de catecol

As	Ga	Ge	Ni	Sb	V	Zn
18,7	4,2	37,0	11,8	18,6	-	-

En resumen, a la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación, se puede concluir que los agentes lixiviantes con mayores rendimientos de recuperación de Ge son el agua y la solución de ácido oxálico 0,5M. En la Tabla III.15 se muestran unas composiciones más completas de dos lixiviados obtenidos con ambos agentes.

Si se comparan las composiciones de los dos lixiviados de la tabla (LIX 1 y LIX2), el único elemento que presenta una concentración claramente mayor en el caso de la lixiviación con agua el Ni. Otros elementos presentes en el lixiviado acuosos son As, K, Mg, Na, S y Sb, la mayoría de los cuales no supone ninguna interferencia importante, ya que pueden ser fácilmente separables del germanio. Por el contrario, si se analizan las interferencias presentes en el lixiviado obtenido con la solución de ácido oxálico, aparecen elementos como el Al, As, B, Fe, Si, Sb o V, que no son tan fáciles de separar del germanio.

Tabla III.15. Composición (mg/L) de los lixiviados obtenidos en ensayos de lixiviación con agua y con ácido oxálico 0,5M

Muestra	LIX 1	LIX 2
Agente lixivante	Agua tratada	Solución de ácido oxálico 0,5M
Elemento	Composición (mg/L)	
Al	0,0	126,4
As	17,2	97,9
B	1,7	24,8
Fe	0,0	157,0

Tabla III.15 (continuación)

Muestra	LIX 1	LIX 2
Agente lixiviante	Agua tratada	Solución de ácido oxálico 0,5M
Elemento	Composición (mg/L)	
Ga	0,2	15,8
Ge	26,6	25,3
K	21,5	422,2
Mg	12,5	49,6
Mn	0,0	1,1
Na	13,0	66,0
Ni	50,6	5,5
S	34,6	36,1
Sb	11,6	80,6
Si	6,0	105,0
V	0,6	65,8
Zn	0,0	1,3

Por tanto, para la recuperación del germanio presente en la CV de la central de referencia, se puede concluir que el mejor agente lixiviante de los ensayados es el agua tratada. Esta elección presenta numerosas ventajas frente a otras alternativas:

- Es económica y fácil de implementar.
- No altera la composición de la CV en ningún aspecto que imposibilite su posterior utilización en otras aplicaciones p.ej. como materia prima de la industria cementera.
- Permite obtener altos rendimientos de lixiviación de germanio.
- Al contrario que con otros agentes lixiviantes, los principales elementos interferentes no se solubilizan de forma muy importante.
- Permite el uso de materiales convencionales en los equipos necesarios para realizar esta operación.
- Los residuos generados son menos contaminantes y menos peligrosos que cuando se utilizan otras soluciones lixiviantes.

1.3. SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DEL GERMANIO EN SOLUCIÓN

Una vez que el Ge ha sido extraído de la CV y se encuentra en solución acuosa, se plantea el problema de la recuperación del mismo, es decir, cómo separar el germanio del resto de los elementos presentes en el lixiviado, y cómo obtenerlo en forma concentrada. Para ello, se han estudiado algunos métodos tradicionales, como la extracción con Cl_4C o la destilación del GeCl_4 , y también métodos nuevos, como la flotación o la extracción con catecol.

1.3.1. Destilación del tetracloruro de germanio

La destilación del tetracloruro de germanio ha sido tradicionalmente un método de separación y concentración de germanio, a partir de soluciones ácidas (normalmente soluciones concentradas de ácido clorhídrico). Para comprobar la posibilidad de recuperación del Ge de la ceniza mediante destilación, se han llevado a cabo dos tipos de ensayos: uno en el que se ha destilado directamente la mezcla CV-solución de ácido clorhídrico, y otro en el que se ha separado la ceniza del lixiviado antes de la destilación. En ambos casos se ha utilizado como agente lixivante una solución de HCl 9M.

Tras un primer intento de destilación simple de la mezcla de CV y HCl con resultados infructuosos, se ha llevado a cabo un segundo ensayo conectando el matraz de destilación con el lixiviado a dos columnas rectificadoras y un refrigerante. Las columnas rectificadoras se han instalado tratando de ofrecer más resistencia ante una posible fuga de tetracloruro de germanio. Por último se ha conectado un matraz de recogida sumergido en un baño con hielo. A pesar de las precauciones, en este segundo ensayo, se produjeron fugas de HCl.

En un tercer ensayo realizado con el lixiviado ácido una vez separada la CV, se sustituyó el matraz de recogida de condensado por dos borboteadores en serie con agua para impedir posibles fugas.

Al contrario que en los ensayos anteriores, en el tercer ensayo sí se consiguió recuperar destilado en ambos borboteadores. En el primero, el volumen de líquido había aumentado desde 100 hasta 350 mL y en el segundo desde 100 hasta 150 mL. Al finalizar el ensayo también se recuperó cierta cantidad de líquido (unos 75 mL) del refrigerante. De este modo, en el matraz de destilación quedaron unos 400 mL de solución sin destilar.

A partir de las concentraciones medidas para distintos elementos (Ge, Ga, As, Sb y V) en el residuo de destilación y borboteadores, por diferencia con los contenidos totales en el lixiviado ácido, se puede calcular el porcentaje de cada elemento que se ha perdido. Los resultados se muestran en la Tabla III.16.

Tabla III.16. Porcentajes de Ge, Ga, As, Sb y V en el residuo de destilación y pérdidas producidas en el ensayo de destilación a partir de soluciones ácidas

Muestra	Borboteadores	Residuo	Pérdidas
Volumen	300 mL	400 mL	
Elemento	Rendimiento (%)		
Ge	27,5	-	72,5
Ga	-	95,7	4,4
As	3,1	2,3	94,6
Sb	3,8	49,6	46,6
V	19,3	81,7	-

En resumen, aunque se ha recuperado cierto volumen de destilado, sólo se ha conseguido recuperar un 27% del germanio presente en el lixiviado. Además del germanio también se han producido pérdidas del arsénico y del antimonio, probablemente en forma de cloruros. El resto de elementos se han mantenido en el lixiviado casi totalmente. Estos resultados muestran que la destilación del tetracloruro de germanio puede ser un método adecuado para recuperar el germanio presente en la ceniza, pero en todo caso requiere un estudio más profundo para evitar las pérdidas de Ge producidas.

1.3.2. Extracción mediante resinas de intercambio iónico

Para recuperar el Ge presente en los lixiviados se han ensayado también dos resinas de intercambio iónico: una catiónica (Lewatit VP OC 1069), con Kelex 100 como agente quelatante, y una resina aniónica (A-10LD), ambas especialmente recomendadas para la separación del Ge.

Las condiciones de los ensayos realizados en colaboración con el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Barcelona se muestran en la Tabla III.17, mientras que los rendimientos de extracción de Ge y de algunos de los elementos interferentes se muestran en las Figuras III.12 y III.13.

Los resultados muestran que el Ge se puede separar de la solución utilizando resinas tanto catiónicas como aniónicas, con un alto rendimiento (85 – 90%). La resina catiónica es más selectiva, extrayendo sólo el Ge y algo de As y Sb, mientras que la resina aniónica extrae además del Ge, otros metales como Ni, As y Sb en cantidades mayores del 60%.

Tabla III.17. Condiciones experimentales de las experiencias de recuperación de Ge de un lixiviado (LIX) utilizando resinas catiónicas y aniónicas

Ensayo	Volumen de LIX (mL)	Tipo de resina	Volumen de resina (cm ³)	Tiempo de contacto (h)	Solución re-extractante
1	150	catiónica	3	3	HCl 1M
2	150	aniónica	3	3	NaOH 1M

Con respecto a la re-extracción, se puede comentar que la solución re-extractante utilizada (HCl 1M) no es efectiva para recuperar el germanio de la resina catiónica. En cuanto a la resina aniónica, la re-extracción ensayada (NaOH 1M) es posible para todos los metales, siendo el níquel el metal con un menor porcentaje de re-extracción. En el caso del Ge, el rendimiento es moderado (60% aprox.).

Analizando los resultados obtenidos en los ensayos realizados con resinas de intercambio iónico recomendadas para el Ge, se puede ver que éstas no son efectivas para la recuperación del Ge presente en el lixiviado de la CV, ya que la resina aniónica no es selectiva, y la catiónica, aunque extrae al Ge bastante selectivamente, no permite su re-extracción, quedando el Ge en la resina.

Aunque, además de los anteriores, se realizaron otras pruebas en diferentes condiciones y con distintas resinas, en ningún caso se consiguieron unos buenos resultados en la separación selectiva del Ge del resto de elementos presentes en el lixiviado.

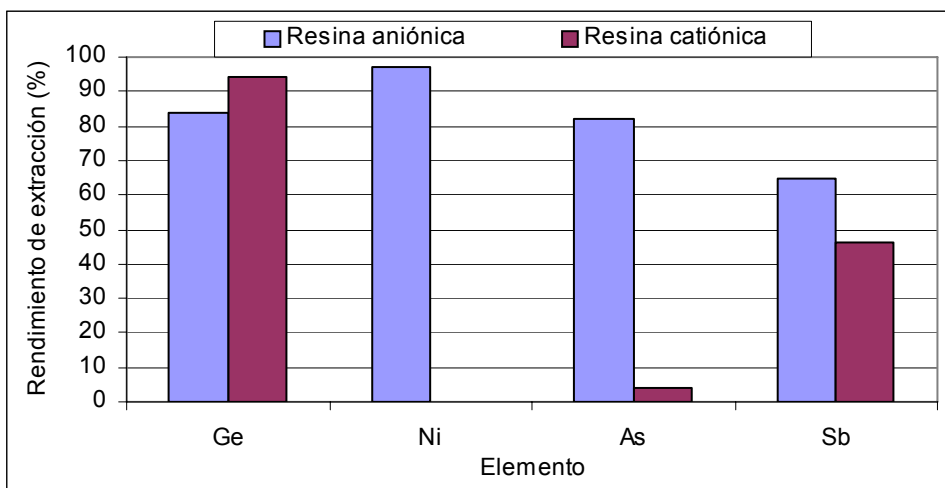


Figura III.12. Rendimientos de extracción del Ge y de los principales elementos interferentes en los ensayos de extracción con resinas

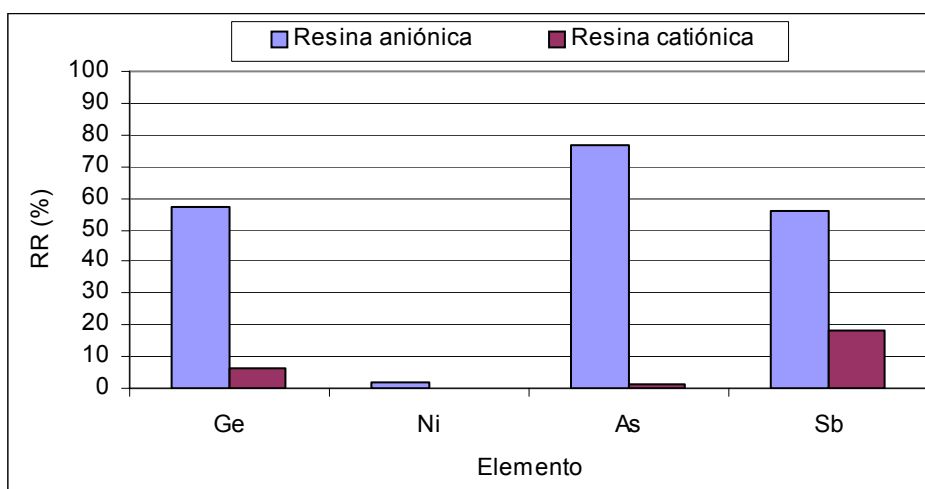


Figura III.13. Porcentajes de re-extracción (RR) del Ge y de los principales elementos interferentes en los ensayos de extracción con resinas

1.3.3. Flotación

Los quelatos formados por el Ge con ciertos ligandos orgánicos (activadores) tienen una naturaleza aniónica, por lo que pueden flotarse añadiendo surfactantes catiónicos (colectores) a la solución (Zouboulis et al, 1989).

En este estudio, realizado en colaboración con el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Barcelona se han ensayado varios activadores: pirogalol ($C_6H_6O_3$), catecol ($C_6H_6O_2$), resorcina ($C_6H_6O_2$) e hidroquinona ($C_6H_6O_2$), y dos surfactantes: trioctilamina ($C_{24}H_{51}N$) y dodecilamina ($C_{12}H_{27}N$).

◆ Ensayos de flotación con diferentes activadores

En primer lugar se ha realizado un estudio comparativo de la flotación del Ge presente en el lixiviado de la CV, utilizando varios ligandos con una estructura parecida (pirogalol: PG; catecol: CAT; resorcina: RN e hidroquinona: HQ) y dodecilamina (DDA) como surfactante en todos los casos. Todos los ensayos se han realizado a temperatura ambiente y para cada ligando se han ensayado dos pHs diferentes. En la Tabla III.18 se resumen los ensayos realizados, y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras III.14 - III.18.

Tabla III.18. Condiciones experimentales de las experiencias de flotación de germanio con diferentes ligandos

Ensayo	V(mL) de LIX	Temperatura	Ligando		Surfactante		pH de la solución
			Tipo	Relación molar ligando/Ge	Tipo	Relación molar surfactante/Ge	
1	1000	Ambiente	PG	6	DDA	9	3,9
2	1000	Ambiente	CAT	6		9	4,1
3	1000	Ambiente	RN	6	DDA	9	4,3
4	1000	Ambiente	HQ	6		9	1,9

La Figura III.14 muestra que se puede recuperar prácticamente el 100% del Ge del lixiviado. Además del Ge, el As, el Sb y el Ni también se extraen, aunque en menor proporción que el Ge. En el caso del catecol (Figura III.15), el rendimiento de extracción de Ge a pH = 4,4 muestra una flotación cuantitativa del Ge. Con respecto a otros elementos medidos, el Ni alcanza un rendimiento de flotación del 60% a los 90 minutos del ensayo, mientras que para el mismo tiempo el As y Sb se extraen algo menos (menos del 30%).

En función de los resultados mostrados en las Figura III.16 y III.17, se puede comprobar que la resorcina y la hidroquinona no son buenos ligandos para recuperar el Ge mediante flotación por el procedimiento estudiado. Este hecho pone de manifiesto que la estructura de quelato del complejo necesita la presencia en los difenoles (y trifenoles) de los dos grupos -OH en posición orto, como se encuentran en el catecol y en el pirogalol.

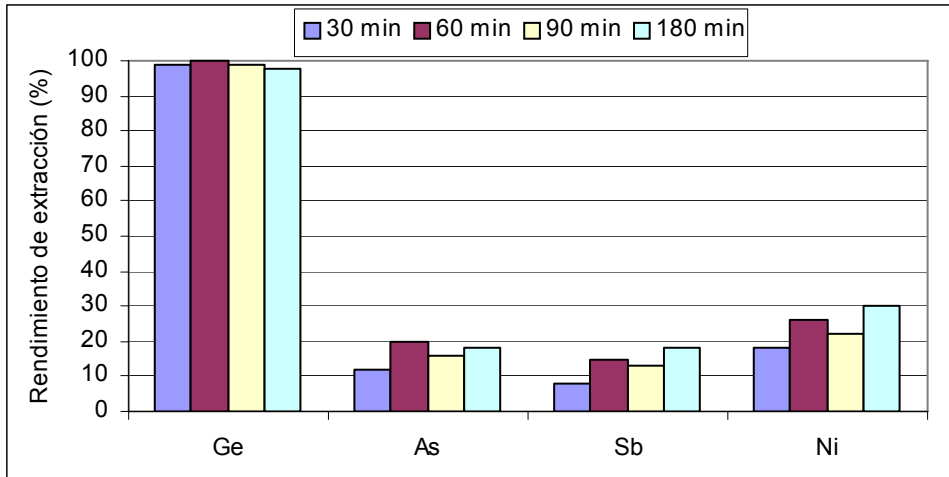


Figura III.14. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con pirogalol a pH 3,9

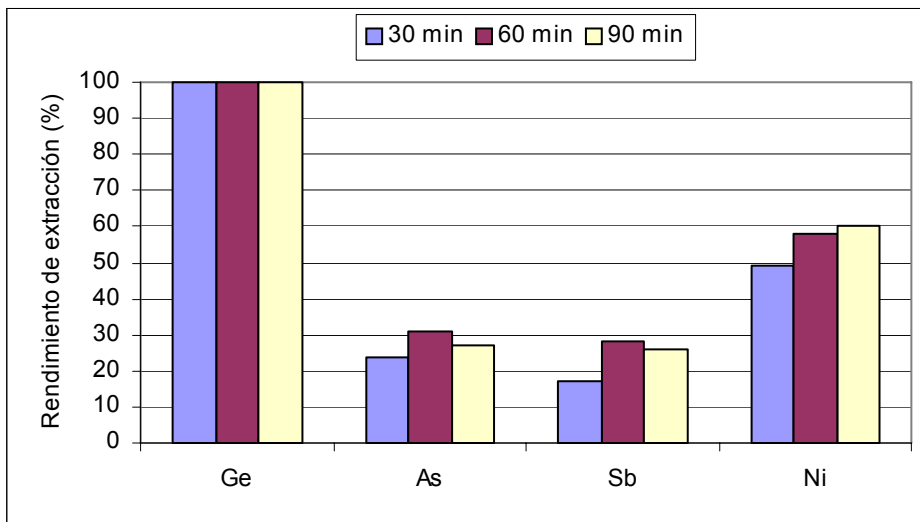


Figura III.15. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con catecol a pH 4,4

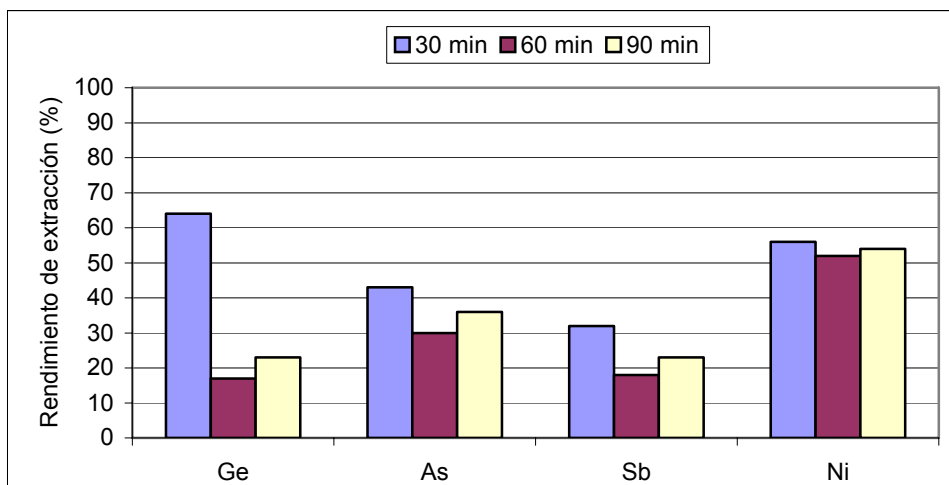


Figura III.16. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con resorcina a pH 4,3

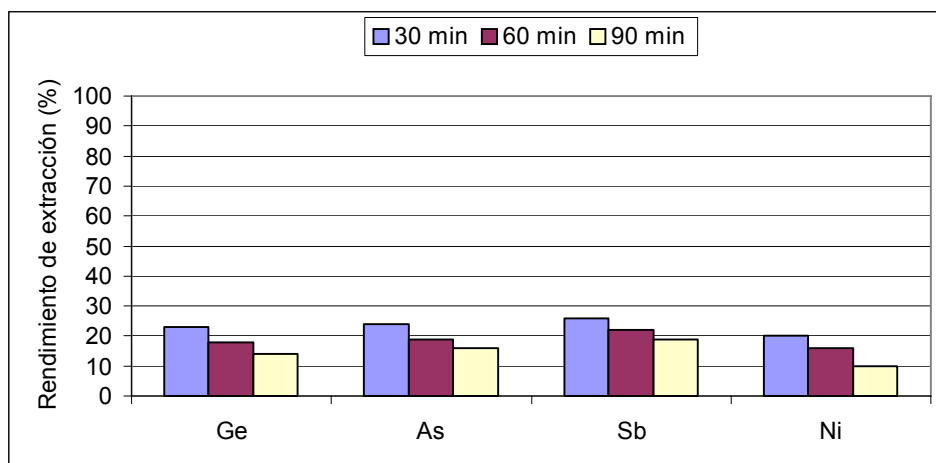


Figura III.17. Rendimientos de extracción Ni obtenidos en los ensayos de flotación con hidroquinona a pH 1,9

◆ Ensayos de flotación de germanio con diferentes surfactantes

Para la separación del Ge mediante flotación se ha ensayado también otro colector diferente: la trioctilamina (TOA). Así, se han realizado ensayos comparando ambos colectores, a temperatura ambiente, a pH = 4 - 5, utilizando en todos los casos catecol como ligando (en una proporción molar CAT/Ge = 9). Igual que en los casos anteriores, se han extraído muestras intermedias para estudiar la evolución de los rendimientos de extracción con el tiempo.

En la Figura III.18 se muestran los resultados obtenidos con ambos colectores.

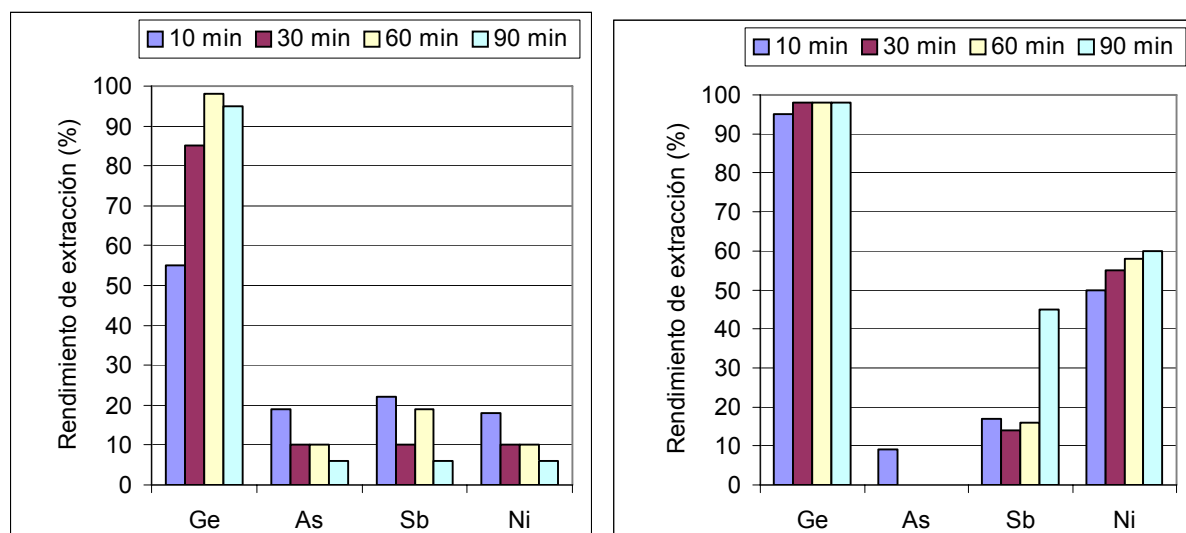


Figura III.18. Rendimientos de extracción obtenidos en los ensayos de flotación con trioctilamina (izquierda) y dodecilamina (derecha) como colectores

La flotación con TOA muestra que se puede extraer el 98% del Ge de la solución en 1 h, mientras que las impurezas sólo se extraen en un 10 – 20%. Por tanto, la TOA muestra una

gran selectividad hacia el germanio, pero la flotación no es tan eficiente, ni tan rápida, ya que se necesitan al menos 60 minutos para conseguir una flotación cuantitativa. El principal inconveniente del uso de TOA como colector es la ausencia de una espuma consistente, lo que dificulta la recogida del Ge.

La flotación con dodecilamina como surfactante muestra una menor selectividad hacia el complejo de Ge que la TOA, ya que extrae una mayor cantidad de impurezas, especialmente níquel. Por lo que respecta al tiempo necesario para la extracción, en el caso del Ge la extracción es muy rápida, ya que se alcanza casi el 100%, tras 60 minutos de contacto.

En general, la flotación con catecol y colectores del tipo de la DDA o la TOA es un método con altos rendimientos de extracción del Ge del lixiviado, pero presenta varios inconvenientes:

- Es difícil separar la espuma de la solución para recuperar el Ge una vez flotado.
- No es fácilmente escalable (Zouboulis et al., 1989)
- La forma de recuperar el Ge de la nata es tostar la espuma flotada. Esto supone quemar tanto el colector como el activador añadidos a la solución, con la consiguiente pérdida de reactivos.
- Al tostar la espuma, el sólido obtenido contiene todos los elementos que acompañan al Ge en la flotación.

1.3.4. Extracción con tetracloruro de carbono

Además de comprobar que este procedimiento de extracción es útil para recuperar germanio, separando de forma efectiva dicho metal de los elementos interferentes que se encuentran también en solución, en estos ensayos se ha determinado el efecto de la naturaleza de diferentes soluciones acuosas originales (HCl 6M, HCl 9M y lixiviado acuoso) sobre la extracción.

Se han realizado diferentes ensayos de extracción con Cl_4C a partir de soluciones acuosas ácidas y neutras. A continuación, se describen los ensayos realizados y los resultados obtenidos.

♦ Extracción con tetracloruro de carbono de lixiviados ácidos

En este apartado se detallan los resultados de los ensayos de extracción con tetracloruro de carbono de lixiviados en HCl 6M. Se ha utilizado el método descrito por Banks et al. (1962). Las fases acuosas se han obtenido mediante lixiviación de CV con soluciones de HCl 6M, manteniendo una agitación intensa (700 rpm) durante 24 h a temperatura ambiente. Se han utilizado tres relaciones volumétricas FA/FO: 2 (ensayo 1), 5 (ensayo 2) y 10 (ensayo 3).

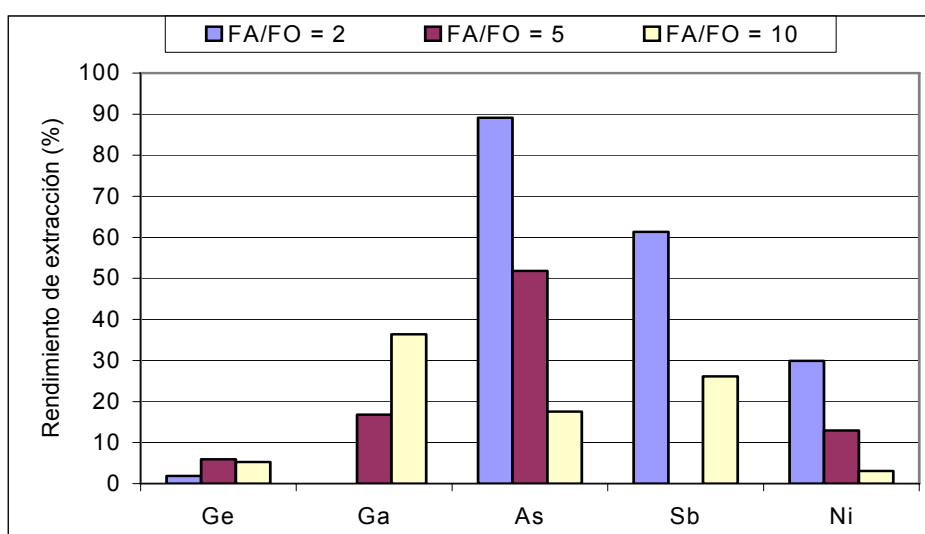
En la Tabla III.19 se muestran las condiciones de los ensayos y los rendimientos de extracción se indican en la Figura III.19.

Tabla III.19. Condiciones experimentales de las experiencias de extracción con Cl_4C a partir de lixiviados ácidos

Ensayo	Volumen de lixiviado (mL)	Relación volumétrica FA/FO (φ_v)	Tiempo de extracción (min)
1	200	2	10
2	500	5	
3	1000	10	

Como se puede apreciar, la extracción con Cl_4C del Ge existente en los lixiviados ácidos de la CV de la central de referencia no es efectiva. Por el contrario, el As, el Sb y en menor medida el Ni, sí se extraen con este solvente en las mismas condiciones. Por ello, esta operación en todo caso, podría plantearse para la separación del Ge de otros metales interferentes, que se irían a la fase orgánica.

Aunque en el caso del Ge, la relación FA/FO no afecta al rendimiento de extracción, en el caso del resto de metales medidos sí que influye este parámetro. Por ejemplo, en los casos del As, Ga, Sb y Ni se puede ver como cuanto mayor es la relación FA/FO, menor es el rendimiento de extracción; por tanto, la relación FA/FO óptima para la separación del Ge del resto de elementos sería FA/FO = 2.

Figura III.19. Rendimientos de extracción obtenidos en las experiencias de extracción con Cl_4C a partir de lixiviados ácidos

◆ Extracción con tetracloruro de carbono de lixiviados acuosos acidificados

En este caso, las fases acuosas se han obtenido realizando cuatro ensayos de lixiviación con agua bidestilada. Las condiciones de dichos ensayos de lixiviación se muestran en la Tabla III.20.

Se ha separado una muestra para análisis de cada uno de los lixiviados obtenidos, y el resto (50 mL) se ha acidificado con HCl concentrado (150 mL) para dar una solución equivalente a HCl 6M. La solución acidificada se ha mezclado en un embudo de decantación durante 10 minutos con el tetracloruro de carbono. Se ha utilizado una relación FA/FO = 2. Tras la separación de fases, el refinado ácido se ha guardado para análisis.

Tabla III.20. Condiciones de lixiviación utilizadas para la experiencia de extracción con Cl_4C a partir de lixiviados acuosos acidificados

Ensayo	Ceniza volante	L/S	Temperatura	Tiempo de contacto (h)
1	20 g	5	Ambiente	9
2	20 g	4	Ambiente	9
3	20 g	4	50°C	9
4	20 g	5	50°C	9

En la Figura III.20. se muestran los rendimientos de extracción (RE) de Ge, As, Ni, Sb y V. A la vista de los resultados se puede afirmar que la extracción con Cl_4C del Ge disuelto es posible en estas condiciones. Sin embargo, uno de los problemas de este método es que no es selectivo para el Ge. De hecho, es el método con menor selectividad de todos los analizados.

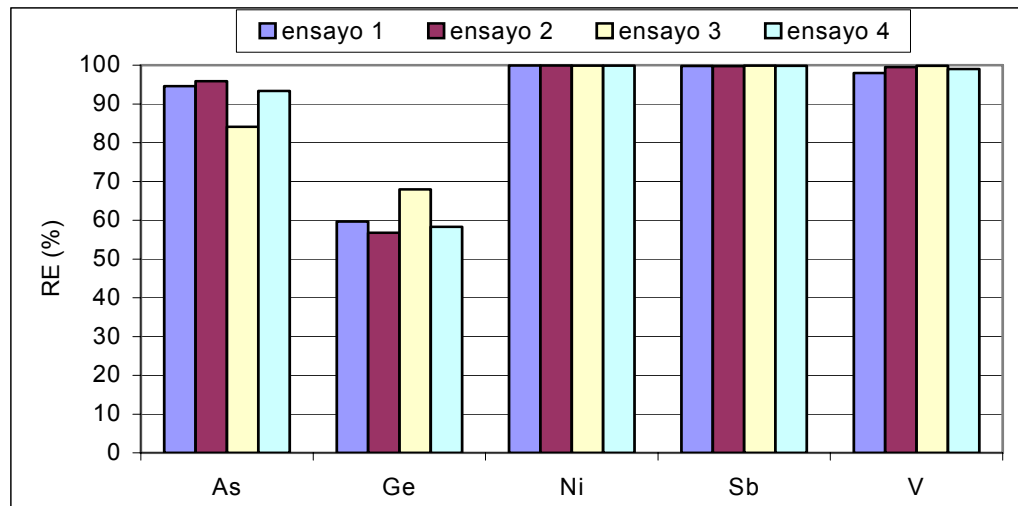


Figura III.20. Rendimientos de extracción obtenidos en el ensayo de extracción con Cl_4C a partir de lixiviados acuosos acidificados

Tras la etapa de extracción, se ha estudiado la re-extracción de la fase orgánica. Así, por ejemplo, el extracto orgánico (EO) obtenido en el ensayo 3 (100 mL), el de mayor rendimiento de extracción del Ge, se ha mezclado con 100 mL de agua bidestilada para realizar la re-extracción. Los rendimientos de re-extracción (RR) del Ge, As, Ni, Sb y V se muestran en la Tabla III.21.

Tabla III.21. Rendimientos de re-extracción (%) obtenidos en el ensayo de extracción con Cl_4C a partir de lixiviados acuosos acidificados

Ge	As	Sb	V	Ni
48,6	5,0	0,8	9,8	0,2

Estos resultados muestran que la re-extracción del Ge es mucho mejor que la del resto de metales. En este caso, la recuperación del Ge a partir del EO alcanza prácticamente el 50%, mientras que la del resto de metales sólo llega a un 10% como máximo. En conclusión, se puede afirmar pues que el método de extracción con Cl_4C a partir de lixiviados acuosos puede ser adecuado para recuperar Ge, aunque con un bajo rendimiento.

Además del rendimiento, uno de los problemas de este método son los residuos producidos, ya que se genera un residuo muy ácido y una FO con metales pesados disueltos como As, Sb, Ni o V. Además del problema medioambiental, la utilización de HCl 6M supone la utilización de materiales resistentes mucho más específicos y de alto valor, en conducciones y recipientes, y el riesgo de corrosión de las instalaciones.

1.4. MÉTODO DE SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE GE BASADO EN LA COMPLEJACIÓN CON CATECOL Y TRIOCTILAMINA

A la vista de la facilidad para formar complejos estables con el Ge que posee el catecol, y dada la eficacia obtenida por procesos de extracción con solventes como el planteado en la patente de Asturiana de Zinc (Menéndez et al, 1989), se pensó en desarrollar un proceso similar al de Asturiana, basado en la complejación del Ge por el catecol (CAT), en lugar de hidroxiacidos como el ácido tartárico. Con este fin, se estudió la tecnología aplicada en el proceso industrial de Asturiana de Zinc, basado en la patente anterior.

La idea de la explotación comercial de un proceso de extracción líquido-líquido basado en la complejación del Ge por el CAT (formando un compuesto posiblemente de tipo quelato $\text{Ge}(\text{CAT})_3^{-2}$), con la posterior utilización de aminas como la trioctilamina (TOA), para realizar la extracción del complejo mixto Ge-CAT-TOA, es uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral.

El proceso diseñado (Figura III.21) se compone de una etapa de extracción, en la que el complejo germanio-catecol contenido en la solución acuosa (FA) es extraído por la TOA disuelta en un diluyente (normalmente éter de petróleo), y una etapa de re-extracción, en la que el extracto orgánico (EO) se mezcla con la fase re-extractante (FR). Como consecuencia, el complejo germanio-catecol-trioctilamina se rompe y el germanio pasa a la FR, obteniéndose una solución prácticamente libre de elementos interferentes y con una alta concentración de Ge.

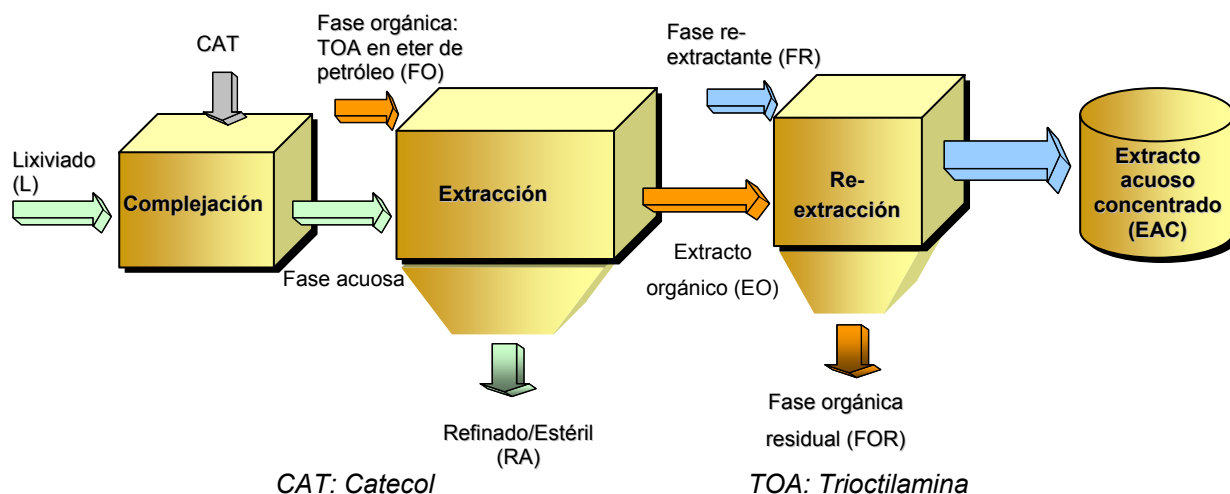


Figura III.21. Proceso de extracción líquido-líquido con triocetilamina y catecol

1.4.1. Estudio preliminar

Para realizar un primer tanteo de las posibilidades de extracción I-I del sistema Ge-CAT-TOA, se ha preparado un lixiviado de cenizas en las siguientes condiciones: agua tratada como lixiviante, relación L/S = 5 y tiempo de contacto 3 h a temperatura ambiente.

Del lixiviado se separan seis alícuotas iguales, llevándose cada una de ellos hasta un pH diferente, mediante la adición de H_2SO_4 1M. A continuación se le añade el CAT a cada una de las muestras, agitando hasta disolución completa y se ensaya la extracción I-I, poniendo en contacto la FA obtenida con una FO que contiene la TOA disuelta en éter de petróleo, que es el disolvente o diluyente orgánico. La Tabla III.22 muestra las condiciones experimentales utilizadas en este ensayo.

Tabla III.22. Condiciones experimentales del ensayo preliminar de extracción I-I del Ge mediante complejación con CAT y TOA

Ensayo	V (mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar	
1	150	72	8	2	1	5	60 min en volteador
2	150	72	8	3	1	5	
3	150	72	8	4	1	5	
4	150	72	8	5	1	5	
5	150	72	8	6	1	5	
6	150	72	8	6,5	1	5	

Los rendimientos de extracción de germanio para cada pH se muestran en la Figura III.22. Se puede ver que en todo el rango de pH estudiado, siempre se consigue una extracción de Ge mayor del 50%. Además, se observa una diferencia clara entre los pH menores y

mayores de 5, alcanzándose los máximos rendimientos de extracción para soluciones acuosas con $\text{pH} \leq 5$.

Con respecto al resto de metales, la Figura III.23 muestra los coeficientes de reparto del Ge y otros elementos presentes en el lixiviado. Se puede ver que los únicos extraídos apreciablemente con un coeficiente de reparto (D) semejante al del Ge son: As, Ge, Ni, P, Sb y V. Por otra parte, el comportamiento de los metales anteriores también es similar al del Ge, ya que el coeficiente de reparto es mayor cuanto más ácido es el pH de la fase acuosa de partida. Como le ocurre al Ge, elementos como el As, Sb y V sufren una disminución clara en el rendimiento de extracción a partir de soluciones con $\text{pH} > 5$. Otro parámetro interesante en la extracción con solventes es el factor de separación (α), que permite comparar la posibilidad de separación entre dos metales. En la Figura III.24 se muestran los valores de este parámetro relativos al Ge, para algunos elementos.

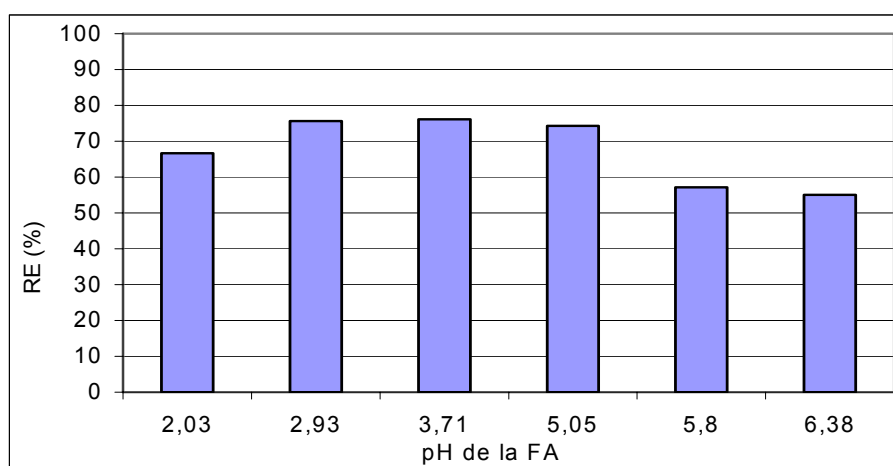


Figura III.22. Rendimientos de extracción del sistema Ge+CAT+TOA Ge a diferentes pHs. Estudio preliminar

Los factores de separación (α) miden los valores de los coeficientes de reparto de cada elemento (D_M) con respecto al del Ge (D_{Ge}). Cuanto mayor es la separación entre dos elementos (menor D_M o mayor D_{Ge}), menor es α . En la Figura III.24 se comprueba que los principales elementos interferentes se separan mejor del Ge en el rango de pH 3 – 5, siendo el Ni el que presenta un menor factor de separación en este rango de pH, seguido por V, As y Sb.

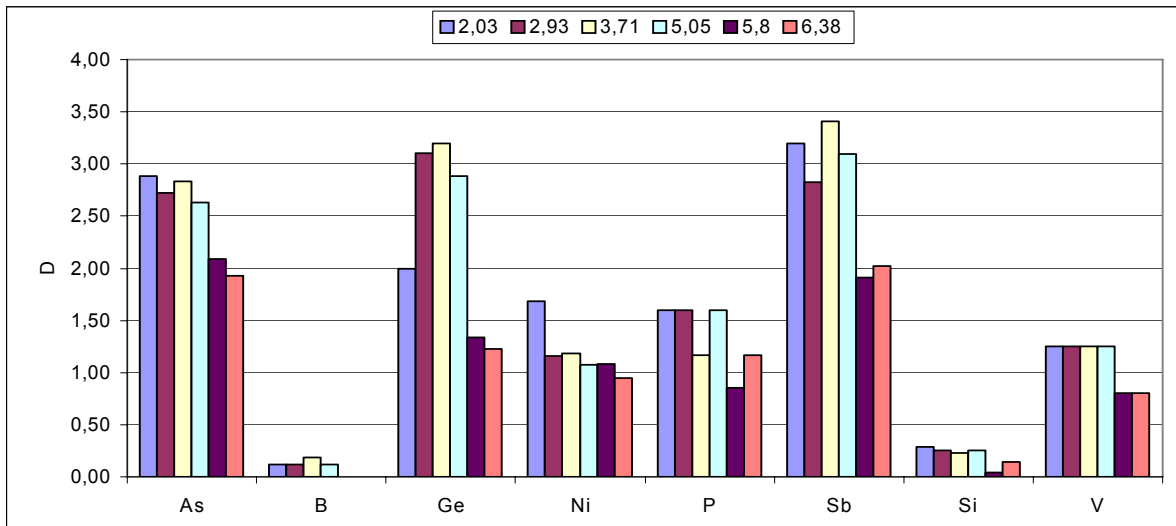


Figura III.23. Coeficientes de reparto (D) obtenidos en los ensayos de extracción con CAT y TOA para diferentes pHs. Estudio preliminar

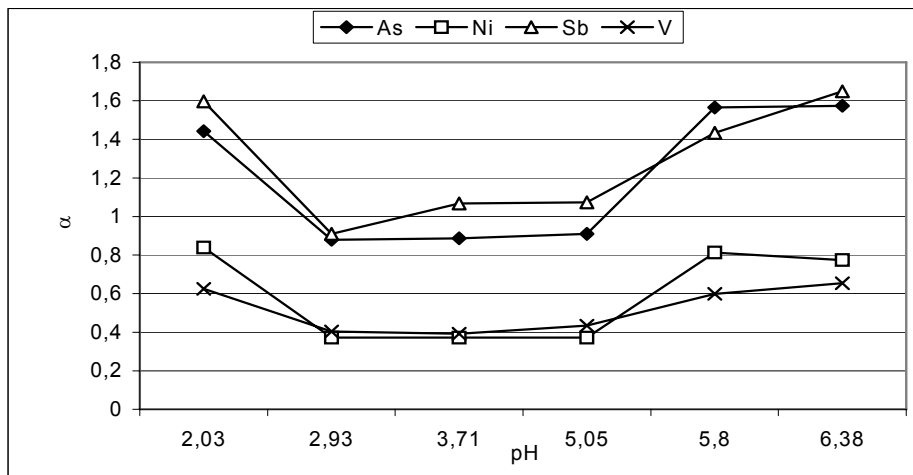


Figura III.24. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge, obtenidos en los ensayos preliminares de extracción con CAT y TOA

También se ha realizado un ensayo previo de extracción con CAT y TOA a partir de una solución básica, ajustando el pH con NaOH hasta valores superiores a 10, pero los resultados muestran que excepto el Ca (32%) y el Mg (9,5%), ningún elemento presente en el lixiviado se extrae de manera apreciable, para ese valor de pH. Por esta razón se ha desestimado la recuperación de Ge utilizando la complejación del mismo con CTA y TOA a partir de soluciones básicas.

Los buenos resultados obtenidos en el ensayo preliminar de extracción con solventes del complejo Ge-CAT-TOA a partir de soluciones ácidas (rendimientos de extracción cercanos al 80%, y bajos valores del factor D en el caso de otros elementos), la simplicidad del método y su facilidad para plantear un desarrollo a escala industrial, han justificado un estudio en profundidad para optimizar las variables de proceso, tal como se describe a continuación.

1.4.2. Efecto del pH de la fase acuosa

El primer parámetro estudiado ha sido el efecto del pH de la fase acuosa que contiene Ge sobre el rendimiento de extracción de este elemento. Para comprobar este efecto se han realizado distintas pruebas a diferentes pHs ácidos.

A pesar de que las Figuras III.23 y III.24 del ensayo preliminar muestran que la extracción a $\text{pH} = 5$ podría ser adecuada para la recuperación de Ge, a pHs mayores de 4 en la mezcla FA-FO aparece una tercera fase que dificulta la separación de fases, y aunque la aparición de esta tercera fase puede ser corregida mediante la adición de modificadores, en posteriores ensayos se ha optado por trabajar a valores de pH menores de 4.

Para obtener las soluciones se ha partido de lixiviados a los que se les ha añadido H_2SO_4 hasta obtener el pH deseado. Las experiencias se resumen a continuación.

Experiencia 1

Una vez comprobada la viabilidad de la extracción de Ge a partir de un lixiviado previamente acidificado utilizando CAT y TOA, se ha procedido a investigar el pH o rango de pH óptimo para esta extracción. Con este objetivo se han realizado varios ensayos de extracción en los que se ha ajustado el pH de la solución acuosa, entre 2 y 4 (según los resultados obtenidos en el ensayo preliminar).

También se han ensayado diferentes relaciones volumétricas ($\varphi_e = \text{FA/FO}$), parámetro que se estudiará con más detalle en un apartado posterior. En la Tabla III.23 se resumen las condiciones experimentales de estos ensayos.

Aunque para todas las soluciones ensayadas el rendimiento de extracción del Ge es superior al 60%, en la Figura III.25 se puede ver que los mayores rendimientos de extracción del Ge se alcanzan cuando la FA tiene un pH comprendido entre 1,97 – 3,02 con valores en todos los casos por encima del 90%.

Con respecto a los coeficientes de distribución, las Figuras III.26 – III.28 muestran los coeficientes de reparto obtenidos para Ge y otros elementos en diferentes condiciones. También se han calculado los factores de separación de los principales elementos interferentes del Ge y los resultados se muestran en las Figuras III.29 y III.30. Los resultados están divididos en dos figuras, una con los rendimientos alcanzados cuando se ha utilizado una $\varphi_e = 2$, y otra con los resultados obtenidos para relaciones $\varphi_e = 4$.

En el caso del Ge, a pesar de la ligera reducción producida en los rendimientos de extracción para $\varphi_e = 4$, en la Figura III.26 puede verse el gran incremento del valor del coeficiente D, sobre todo en el rango de pH 2-3, provocado por una relación volumétrica FA/FO mayor.

Tabla III.23. Condiciones experimentales de la experiencia 1 de extracción con CAT y TOA a partir de una solución ácida

Ensayo	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Tiempo de extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar	
1a	600	380	14	3,90	2	5	30 min en volteador
1b	600	380	14	3,90	4	5	
1c	600	380	14	3,49	2	5	
1d	600	380	14	3,49	4	5	
1e	600	380	14	3,02	2	5	
1f	600	380	14	3,02	4	5	
1g	600	380	14	2,66	2	5	
1h	600	380	14	2,66	4	5	
1i	600	380	14	1,97	2	5	
1j	600	380	14	1,97	4	5	

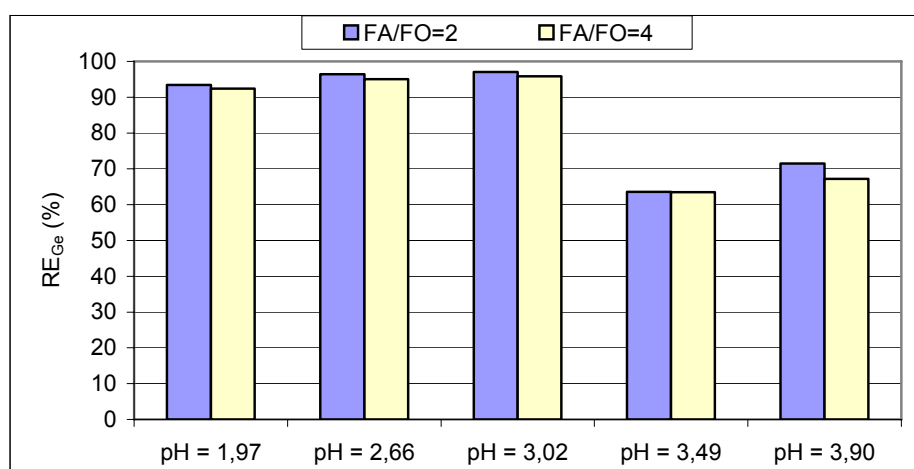


Figura III.25. Rendimientos de extracción de Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 1

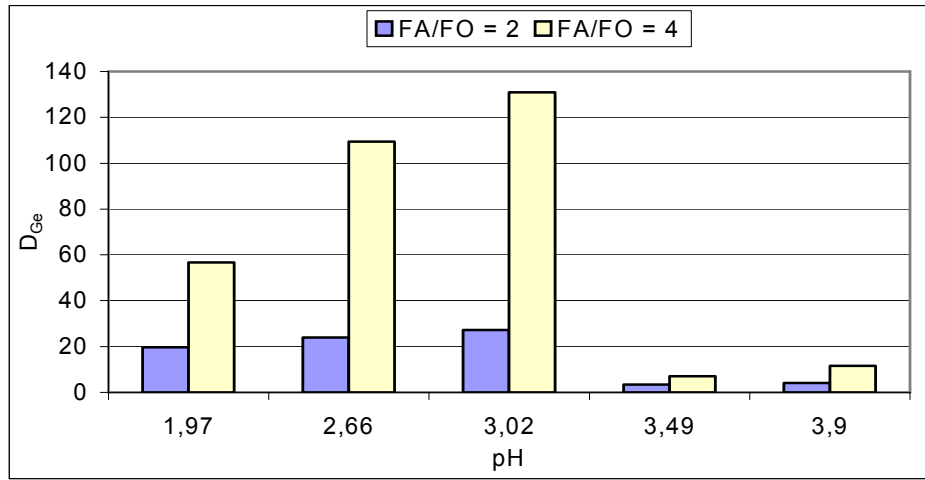


Figura III.26. Coeficientes de reparto del Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 1

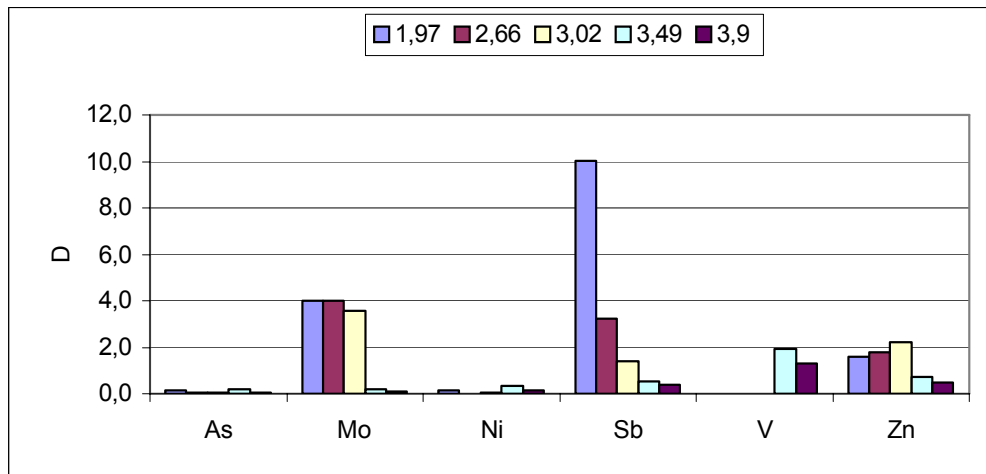


Figura III.27. Coeficientes de reparto (D) de los principales elementos interferentes para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\phi_e = 2$. Experiencia 1

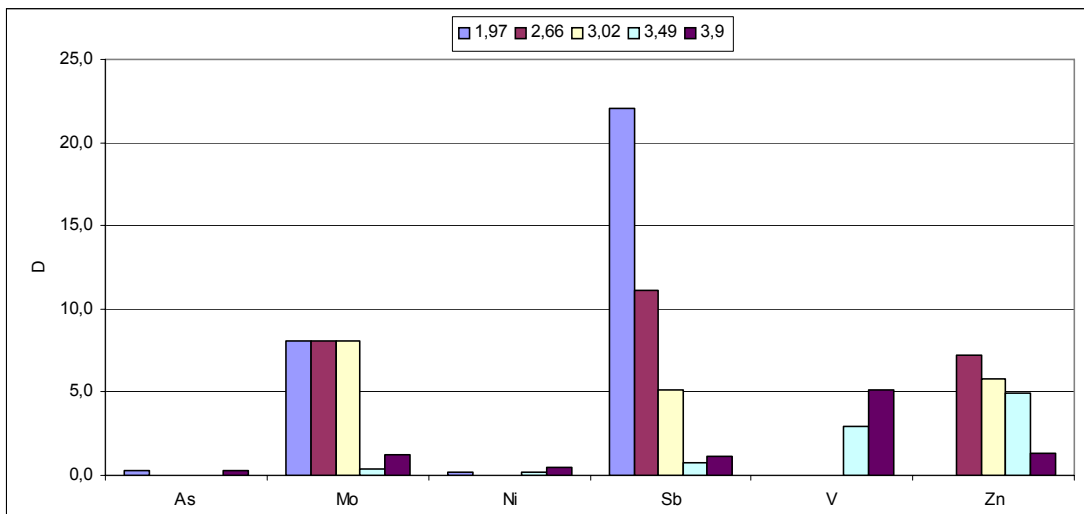


Figura III.28. Coeficientes de reparto (D) de los principales elementos interferentes para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\phi_e = 4$. Experiencia 1

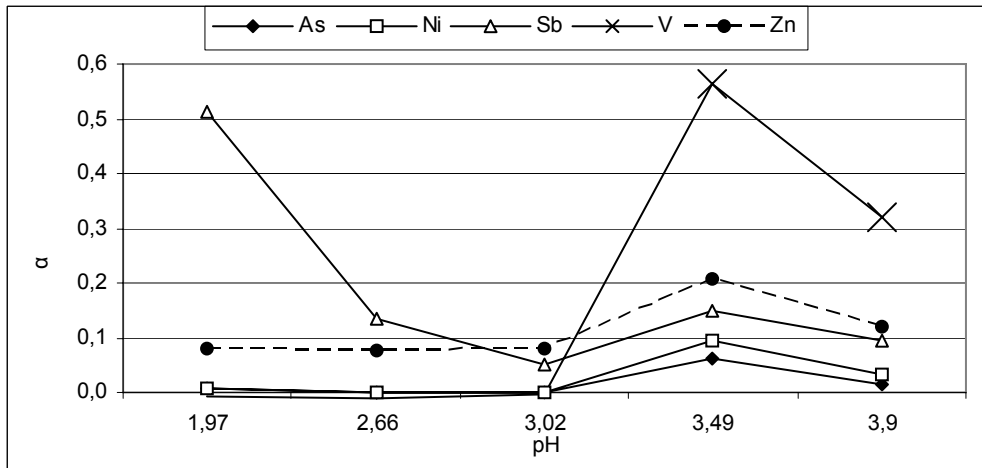


Figura III.29. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\varphi_c = 2$. Experiencia 1

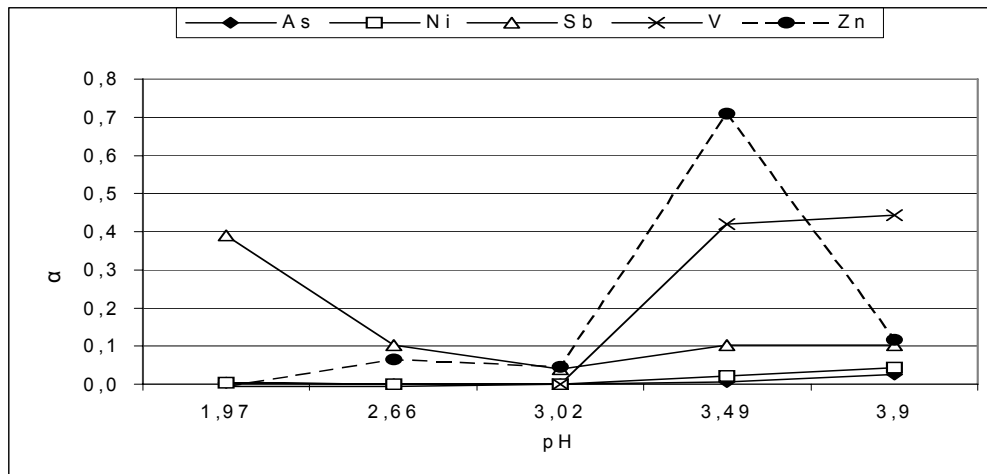


Figura III.30. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs y $\varphi_c = 4$. Experiencia 1

Del efecto producido por los elementos interferentes (Figuras III.27 – III.30) se pueden extraer varias conclusiones:

- Los elementos que pueden suponer una interferencia para la extracción del Ge mediante complejación con CAT y TOA son: Mo, Sb, V y Zn, y en mucho menor medida, As y Ni, aunque todos estos elementos son extraídos del lixiviado con coeficientes de reparto menores que el del Ge. Además, para tener una mejor idea del alcance de los valores de D , conviene hacer notar que las concentraciones de algunos metales en el lixiviado son realmente bajas. Así, por ejemplo la concentración de Mo en el lixiviado es 0,3 mg/L, por lo que no puede considerarse una interferencia muy importante, a pesar de los valores de D_{Mo} .
- Por lo que respecta al factor de separación de los metales interferentes on respecto al Ge, este parámetro disminuye en todos los casos (menos en el del Sb) cuando el pH de la FA se encuentra en el rango 2 –3, mostrando un mínimo muy acentuado en el pH = 3,02.

- Los factores de separación de la mayoría de los elementos medidos respecto del Ge no cambian o disminuyen cuando se utiliza una relación $\varphi_e = 4$.

Experiencia 2

En vista de los resultados obtenidos en la experiencia 1 anterior, se ha considerado conveniente profundizar algo más en el tema de la acidez óptima para la extracción del germanio. Por esta razón se han realizado ensayos de extracción con un sistema parecido al anterior, a partir de soluciones con pH entre 1,7 y 2,5. En la Tabla III.24 se muestra un resumen de las condiciones de experimentación utilizadas, mientras que los rendimientos de extracción de Ge para cada pH se muestran en la Figura III.31.

Tabla III.24. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de extracción con CAT y TOA a partir de una solución ácida

Ensayo	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Tiempo de extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar	
2a	150	72	8	2,53	1	5	60 min en volteador
2b	150	72	8	2,29	1	5	
2c	150	72	8	2,07	1	5	
2d	150	72	8	1,95	1	5	
2e	150	72	8	1,84	1	5	
2f	150	72	8	1,76	1	5	

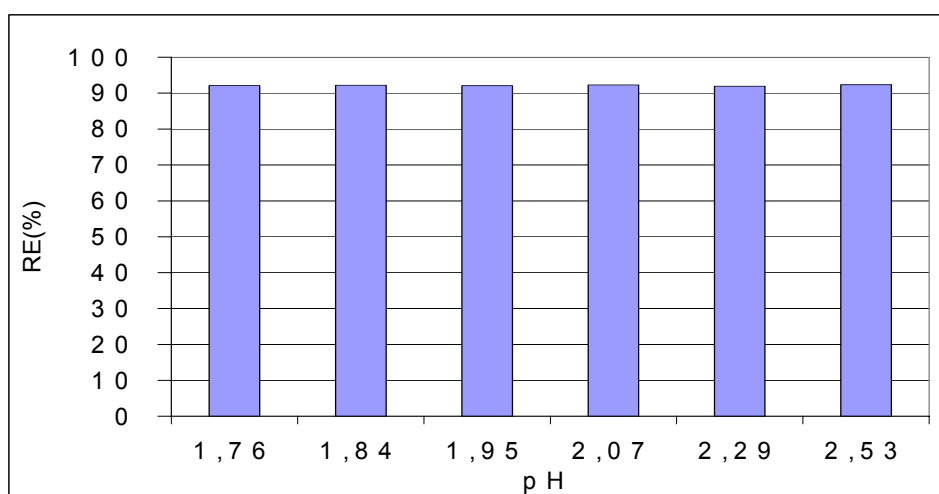


Figura III.31. Rendimientos de extracción de Ge para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 2

En el caso del Ge no se aprecia ninguna diferencia entre los rendimientos de extracción en el rango de pH estudiado. Con respecto al resto de metales, las Figuras III.32 y III.33

detallan los valores de los coeficientes de reparto (mucho menores que los del Ge, que tiene valores alrededor de 12) y de los factores de separación relativos al Ge. En estas figuras se observa que el As, el Mg y el Sb parecen concentrarse menos en el EO cuando el pH de la FA es > 2 . Otros metales no varían su concentración con el pH, como el Ni, o no muestran en este sentido ninguna tendencia clara, como es el caso del V. Las posibilidades de separación quedan patentes en la Figura III.33, en la que se han representado los factores de separación (α) respecto del Ge. Si se analiza la figura, se puede observar que α sufre un descenso claro en todos los elementos cuando el pH de la FA > 2 , hasta valores cercanos a 0.

El Ge se concentra en el extracto orgánico (EO) en mucha mayor medida de la que lo hacen el resto de elementos medidos. Este hecho permite separar a la mayoría de elementos del Ge, quedando un EO tras la extracción que contiene una gran proporción del Ge presente en el lixiviado y está prácticamente libre de impurezas.

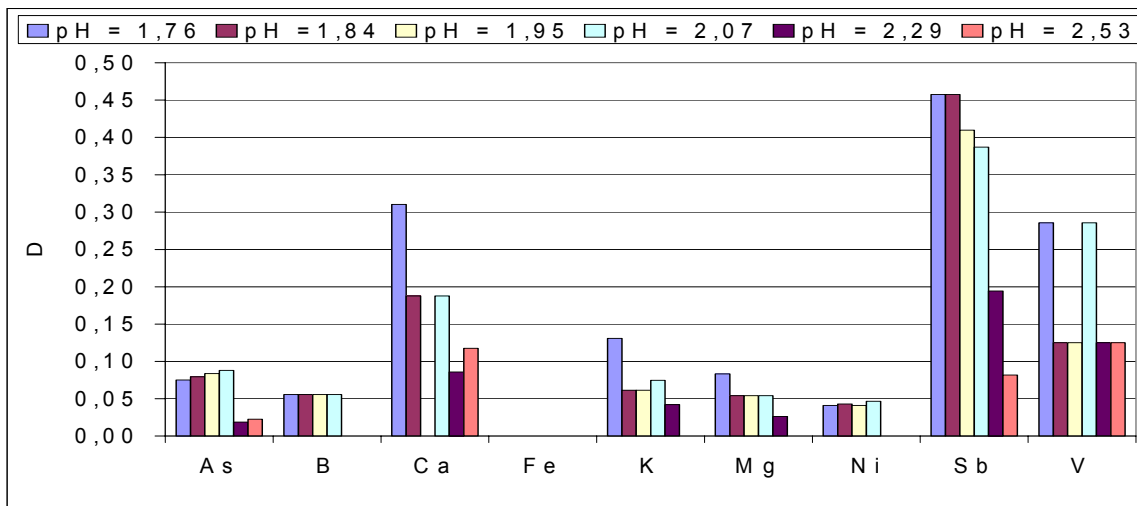


Figura III.32. Coeficientes de reparto (D) para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 2

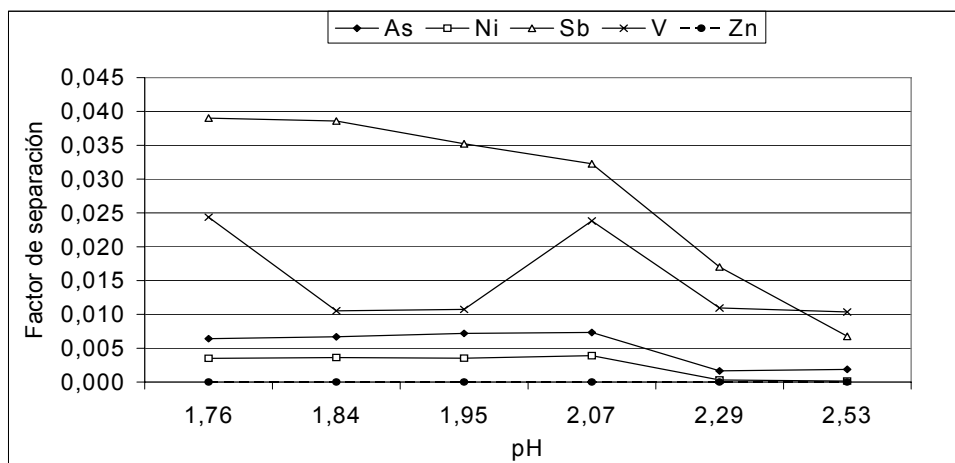


Figura III.33. Factores de separación (α) para soluciones ácidas a diferentes pHs. Experiencia 2

Como conclusión, se puede afirmar primero, que para que sea posible la recuperación del Ge presente en el lixiviado mediante la extracción con CAT y TOA, es necesario que la solución de partida tenga un pH ácido. En segundo lugar, el rango óptimo de pH, desde el punto de vista de la concentración y separación del Ge del resto de metales, es el comprendido entre pH 2 – 3. Este rango de pH presenta además la ventaja de la minimización de una tercera fase que dificulta la separación de fases.

Además, los valores tan bajos de α obtenidos en el rango de pH 2 - 3 favorecen la separación del Ge del resto de los elementos presentes en el lixiviado. Dentro del rango anterior, se ha seleccionado un pH cercano a 3 como el más adecuado por dos razones: la mejor separación del Ge del Ni a este pH, y la menor acidez de los residuos generados.

1.4.3. Efecto de la relación catecol/germanio

Aunque, según la bibliografía, la proporción molar estequiométrica Ge/CAT en el complejo es 1/3, los primeros ensayos de extracción con este sistema parecieron indicar que la adición de catecol en exceso podría mejorar la extracción del Ge de la solución acuosa. Por ello, para comprobar el efecto que produce la cantidad de catecol añadida al lixiviado sobre el rendimiento de extracción, se han realizado los ensayos que se describen a continuación.

Experiencia 1

En la Tabla III.25 se muestran las condiciones de operación utilizados en la primera experiencia, en la que se han añadido diferentes cantidades de CAT a un mismo volumen de lixiviado. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla III.26, donde se demuestra claramente que un aumento de la cantidad de CAT añadida a la fase acuosa, produce un incremento del rendimiento de extracción de Ge. La menor proporción ensayada (proporción molar 4) sólo alcanza un rendimiento de extracción del 20%, mientras que cuando se utiliza un gran exceso de CAT (proporción molar 30) el rendimiento aumenta hasta casi el 100 %.

Tabla III.25. Condiciones experimentales del experiencia 1 de extracción con CAT y TOA con diferentes cantidades de CAT

Ensayo	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar	
1a	100	18,2	4	2,70	1	6	5-10 min en embudo de decantación
1b	100	36,4	8	2,54	1	6	
1c	100	81,5	20	2,40	1	6	
1d	100	130,6	30	2,15	1	6	

Tabla III.26. Rendimientos de extracción de Ge (%) para diferentes cantidades de CAT. Experiencia 1

CAT/Ge (molar)			
4	8	20	30
19,7	56,3	88,9	98,1

Experiencia 2

Tras comprobar la clara relación de dependencia existente entre el rendimiento de extracción del Ge y la cantidad de CAT añadida a la solución, se ha procedido a comprobar si esta dependencia es debida exclusivamente a la complejación del Ge, o por el contrario es consecuencia de la competencia ejercida por otros metales presentes en la FA. Para ello, se han repetido los ensayos empleando una solución con un patrón de Ge. La Tabla III.27 detalla las condiciones de operación de esta experiencia. Los resultados de la extracción se muestran en la Figura III.34, dispuestos en función de la proporción molar CAT/Ge utilizada.

Tabla III.27. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de extracción con CAT y TOA, empleando diferentes cantidades de CAT

Ensayo	LIX		CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción
	V(mL)	Concentración de Ge (mg/L)	mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar	
2a	50	50	11,4	3	2 - 3	5	6	5-10 min en embudo de decantación
2b	50	50	22,7	6		5	6	
2c	50	50	30,3	8		5	6	
2d	50	50	37,9	10		5	6	
2e	50	50	45,5	12		5	6	
2f	50	50	56,8	15		5	6	

En este caso se puede comprobar de nuevo la necesidad de utilizar un gran exceso de CAT, para alcanzar un rendimiento en la extracción del Ge cercano al 100% (para que el rendimiento de extracción sea mayor del 90%, la relación molar CAT/Ge necesaria debe ser como mínimo de 10). Si se comparan estos resultados con los del apartado anterior, el exceso de CAT necesario es menor en el caso de utilizar un patrón de Ge que si se utiliza un lixiviado con otros metales. Este hecho sugiere que parte del exceso de CAT necesario se debe a la competencia de otros metales en la etapa de complejación del Ge, aunque este punto necesitaría de un estudio más completo para su confirmación.

En cualquier caso se puede afirmar que un gran exceso de CAT es necesario para una adecuada formación del complejo Ge-CAT, y este exceso debe ser al menos de 3 veces la cantidad estequiométricamente necesaria.

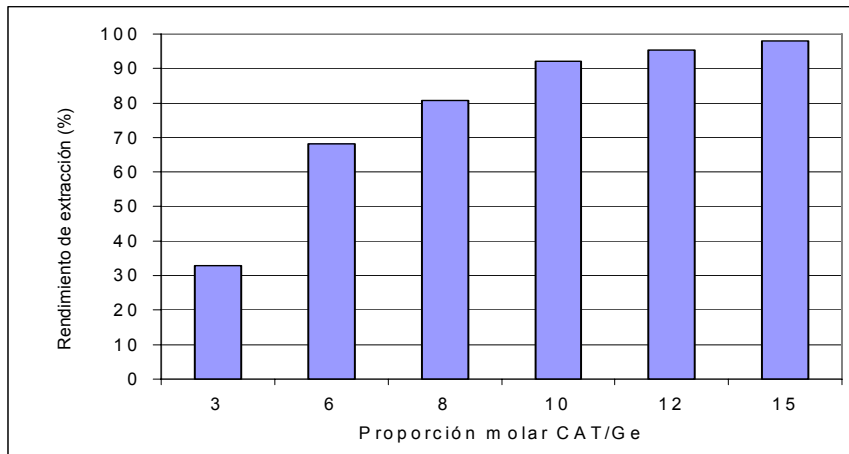


Figura III.34. Rendimiento de extracción de Ge (%) para diferentes cantidades de CAT añadidas. Experiencia 2 con patrón de Ge

1.4.4. Efecto de la relación trioctilamina/germanio

Otro parámetro importante en la extracción es la cantidad de TOA que se añade a la solución. Aparentemente, la cantidad estequiométrica es de dos moles de TOA por cada mol de germanio presente en la solución. Para desplazar el equilibrio se han ensayado diferentes excesos de este reactivo.

En primer lugar se ha realizado una batería de ensayos en los que se han probado diferentes proporciones molares TOA/Ge (desde TOA/Ge 2 hasta 8) para dos proporciones CAT/Ge, 15 y 21 molar. Se han elegido estas cantidades de CAT, de forma que el exceso de CAT utilizado elimine la influencia de esta variable en los resultados. En todos los casos se ha ajustado el pH de los lixiviados a 3 con H_2SO_4 . En la Figura III.35 se muestran los rendimientos (RE_{Ge}) obtenidos en cada caso.

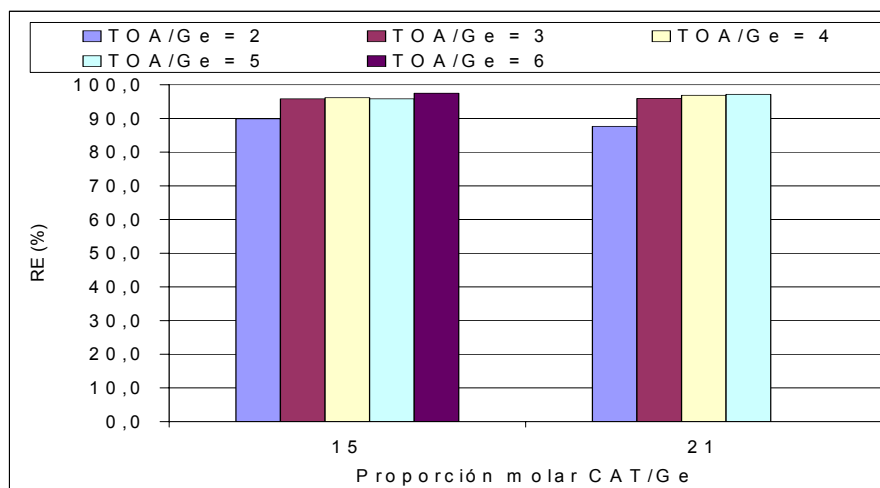


Figura III.35. Rendimientos de extracción del Ge para distintas proporciones TOA/Ge

Como se puede comprobar, el rendimiento de extracción del germanio es muy alto y similar en todos los casos (mayor de 85%), por lo que se puede decir que la influencia de este

parámetro sobre la extracción del Ge no es muy importante. Asimismo, se han calculado los diferentes coeficientes de reparto del Ge, As, Ni y Sb que se muestran en la Tabla III.28.

Tabla III.28. Coeficientes de reparto (D) obtenidos en los ensayos de extracción de Ge con distintas proporciones molares TOA/Ge

CAT/Ge	TOA/Ge	Ge	As	Ni	Sb
15	2	30,5	0,2	0,3	1,9
	3	90,4	0,2	0,5	1,1
	4	124,6	0,2	0,5	0,7
	5	114,1	1,1	1,0	1,7
	6	193,9	0,6	0,8	0,8
21	2	35,5	0,6	0,7	1,8
	3	117,4	0,2	0,6	1,1
	4	154,5	0,1	0,6	2,2
	5	170,0	0,6	0,6	1,8

Como se puede observar, los coeficientes de reparto son mucho mayores en el caso del Ge que en el resto de metales analizados. Esto significa que el EO se concentra preferentemente en el elemento que se quiere separar, lo que confirma que el método seleccionado es adecuado.

Si se analiza la variación de los coeficientes de reparto en función de la proporción TOA/Ge, es decir, en función de la cantidad de TOA añadida, no se nota una influencia clara en el caso de los elementos interferentes, pero sí parece observarse un aumento de los valores de D, en el caso del Ge, al aumentar la relación TOA/Ge.

En el caso de los principales elementos interferentes (As, Ni y Sb), los coeficientes de reparto prácticamente no varían en todo el rango estudiado. Además, si se compara el comportamiento de dichos elementos, se puede ver que el Sb es el que más se concentra en el extracto orgánico, con lo que de nuevo se confirma que se trata de la principal interferencia en el proceso de extracción I-I.

En resumen, con respecto al efecto de la proporción TOA/Ge sobre el proceso de extracción se puede afirmar que la cantidad teórica de TOA ($TOA/Ge = 2$) no es suficiente para conseguir una extracción completa del Ge presente en el lixiviado. Una proporción TOA/Ge como mínimo de 5 parece necesaria para garantizar la extracción. En cuanto a las interferencias, el hecho de que el coeficiente de reparto del Ge aumente con la relación TOA/Ge, mientras que los de los elementos interferentes no cambie, implica una mejor separación del Ge (un menor valor del factor de separación, α) en el caso de que se utilice un exceso de TOA.

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado 1.4.2. (Efecto de la relación catecol/germanio), que han puesto de manifiesto que ha de utilizarse un gran exceso de CAT para obtener un RE_{Ge} alto, se ha planteado la posibilidad de que un exceso de TOA “compense” un menor exceso de CAT.

Para comprobar la posible compensación de CAT con TOA, se han realizado experiencias aumentando la concentración de uno de los reactivos y disminuyendo la del otro. En la Tabla III.29 se muestran las combinaciones ensayadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.30.

Los resultados muestran que la cantidad de CAT es decisiva a la hora de extraer el Ge del lixiviado, aunque un gran exceso de TOA puede suplir en cierta medida el exceso necesario de CAT. Así, por ejemplo, se pueden utilizar unas proporciones $CAT/Ge = 25$ y $TOA/Ge = 6$, $CAT/Ge = 15$ y $TOA/Ge = 8$ o $CAT/Ge = 10$ y $TOA/Ge = 16$, obteniendo un RE_{Ge} similar en los tres casos (90 – 95%).

Tabla III.29. Condiciones experimentales del ensayo de extracción con relaciones CAT/Ge y TOA/Ge compensadas

Ensayo	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar (aprox)	
1a	200	72,7	8	3	4	23	5-10 min en embudo de decantación
1b	200	90,9	10	3	4	16	
1c	200	136,3	15	3	4	8	

Tabla III.30. Rendimientos de extracción de Ge (%) en el ensayo de extracción con relaciones CAT/Ge y TOA/Ge compensadas

Ensayo 1a	Ensayo 1b	Ensayo 1c
63,4	93,9	91,5

1.4.5. Efecto del tiempo de residencia

Para determinar el tiempo de contacto necesario entre las fases acuosa y orgánica (FA y FO), para que se produzca la extracción del Ge contenido en el lixiviado con un rendimiento aceptable, se ha realizado el ensayo que se describe en la Tabla III.31.

Tabla III.31. Condiciones experimentales del ensayo de extracción del sistema Ge-CAT-TOA para diferentes tiempos de extracción

V(mL) de LIX	CAT añadido		pH final	FO		Condiciones de extracción (min)
	mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar	
500	680	18	2,95	5	6	1, 2, 3, 4 y 5 (en reactor de extracción)

En esta prueba, las fases acuosa y orgánica se han introducido en un reactor con agitación suficiente para asegurar una mezcla íntima entre ambas fases, y cada minuto (hasta 5 minutos) se ha extraído una muestra para análisis.

Los rendimientos de extracción de Ge en función del tiempo de contacto entre FO y FA se muestran en la Tabla III.32.

Como se puede ver, el rendimiento de extracción de Ge es mayor del 94% desde el primer minuto, por lo que se puede asegurar que el mecanismo de extracción es muy rápido. Con respecto a los coeficientes de reparto de los principales elementos interferentes (As, Ni, Sb, V y Zn), estos son aproximadamente constantes durante los cinco minutos del ensayo.

Tabla III.32. Porcentajes de extracción de distintos elementos en función del tiempo de contacto FA – FO

Tiempo de contacto (min)					
	1	2	3	4	5
Ge	94,6	96,8	>96,8	>96,8	>96,8
As	15,9	9,2	11,9	7,9	13,7
Ni	37,0	32,6	34,0	31,7	35,0
Sb	21,6	18,3	21,4	20,8	26,8
V	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	8,7	2,5	4,9	1,6	5,0

ND: no detectable

En la Figura III.36 se pueden ver los valores de los factores de separación de los metales anteriores respecto del Ge. En todos los casos, la capacidad de separación de estos metales se mantiene más o menos constante desde el segundo minuto de ensayo.

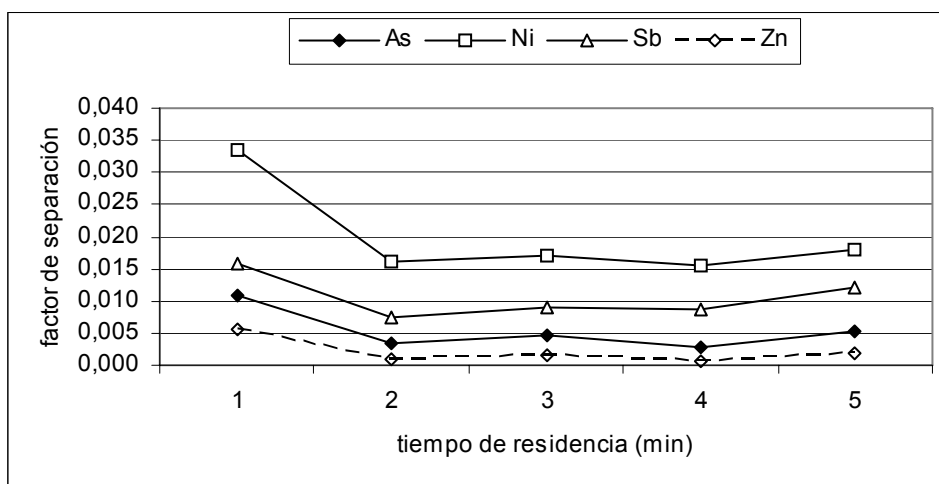
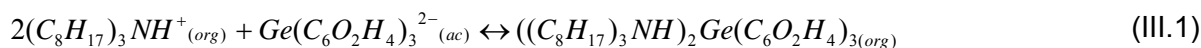


Figura III.36. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes respecto del Ge en función del tiempo de residencia

1.4.6. Confirmación de la estequiometría del complejo Ge-CAT-TOA

Si, de acuerdo con la bibliografía y como se ha comentado en el apartado 7.3. *Técnicas basadas en la extracción con solventes* del capítulo I, se acepta que el Ge, el CAT y la TOA forman un par iónico: $Ge(CAT)_3TOA_2$, la formación de dicho par iónico podría ocurrir de la siguiente forma:



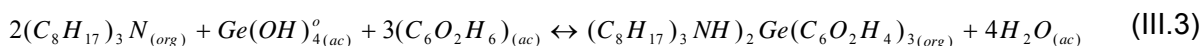
Para que se produzca la reacción anterior, la TOA disuelta en un solvente orgánico, una vez puesta en contacto con una solución ácida, debe reaccionar con los protones presentes en dicha solución según el mecanismo:



dónde los protones proceden de la disociación del ácido sulfúrico. Se ha utilizado una disolución de ácido sulfúrico como solución ácida, descartando la utilización del ácido clorhídrico por la volatilidad del $GeCl_4$ y además, por la posibilidad de que el Cl^- forme complejos metálicos que enmascaren la formación del par iónico (Valcárcel y Gómez, 1990).

En las expresiones anteriores (III.1 y III.2) se ha asumido el modelo de extracción en la interfase, según el cual, la formación del par iónico ocurre en la interfase entre las fases acuosa y orgánica (Rydberg et al., 1992).

El equilibrio global (formación del quelato y extracción del mismo) podría ser:



De lo anterior se puede deducir que cuanto más cantidad de cada uno de los reactivos haya en solución (amina, catecol y germanio), más desplazado estará el equilibrio hacia la derecha. Sin embargo, según la bibliografía consultada, un exceso de agente extractivo (TOA en este caso) puede ocasionar reacciones secundarias indeseables (Valcárcel y Gómez, 1990).

La formación del quelato se produce a pHs mayores de 4 (Pokvroski y Schott, 2000), y la protonación de la TOA también depende del pH, aunque esta dependencia no es clara ya que el valor de la constante de acidez K_a (III.4) depende de la naturaleza del solvente y de la concentración de TOA en la fase orgánica (Qin et al., 2003). Según las investigaciones de Eyal y Shan (Eyal et al., 1995; Shan et al., 2006), el valor del pK_a de la TOA (III.4) disuelta en queroseno se puede estimar alrededor de 3,5.

$$K_a = \frac{[H^+]_{ac} \cdot [TOA]_{org}}{[TOAH^+]_{org}} \quad (III.4)$$

Para que el quelato Ge-CAT sea extraído por la TOA, se tiene que cumplir tanto que el complejo Ge-CAT esté presente en solución (lo que ocurre a $pH > 4$), como que la TOA se

protone (lo que ocurre a pH < 3,5), por lo que se tendrá que alcanzar una solución de compromiso para obtener un rendimiento elevado de extracción.

Según el mecanismo de extracción que se ha propuesto para el complejo de Ge-CAT con TOA, la constante de equilibrio tiene la siguiente expresión:

$$K = \frac{[(C_8H_{17})_2Ge(C_6O_2H_4)_3]_{org}}{[(C_8H_{17})_3N]_{org}^2 \cdot [Ge(OH)_4]_{ac}^o \cdot [C_6O_2H_6]_{ac}^B} \quad (III.5)$$

De donde se puede escribir el valor de K en función del valor de D y de las concentraciones de CAT y TOA, según la expresión III.6.

$$\log K = \log D - 3 \log [C_6O_2H] - 2 \log [(C_8H_{17})_3N] \quad (III.6)$$

Reescribiendo el valor de log D frente a la concentración de CAT y TOA, se tiene la expresión III.7.

$$\log D = \log K + 3 \log [C_6O_2H] + 2 \log [(C_8H_{17})_3N] \quad (III.7)$$

Si se representa el log D, frente al logaritmo de la concentración de catecol en cada una de las fases acuosas de los ensayos anteriores (a igualdad de la concentración de TOA), se tiene la Figura III.37, en la que se pueden ver los resultados de dos series de ensayos. En la figura se puede ver que las pendientes de las rectas alcanzan valores cercanos a 3 en los dos casos, lo que parece confirmar la estequiometría del quelato Ge-CAT (1-3).

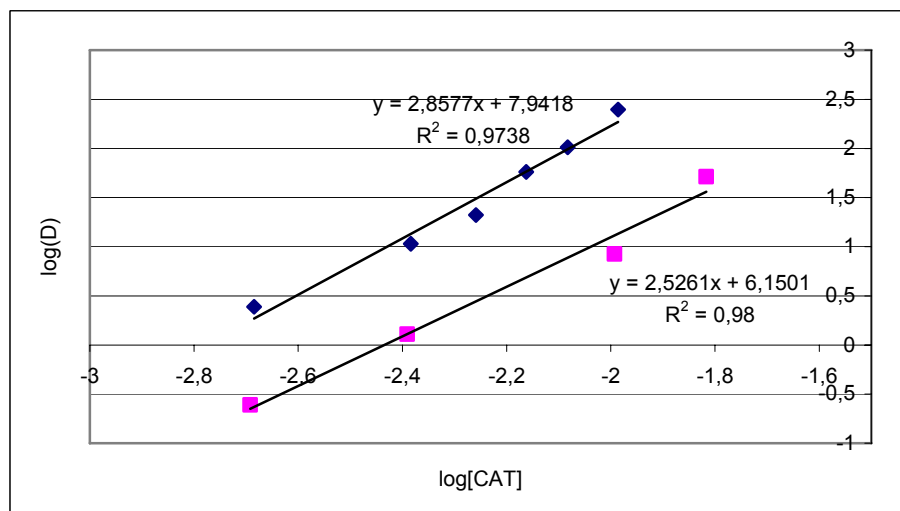


Figura III.37. Comprobación de la estequiometría del complejo Ge-CAT

Por otra parte, si se representan los valores de logD frente a $2 \cdot \log[TOA] + 3 \cdot \log[CAT]$ de los ensayos anteriores, se tiene la Figura III.38. En ella se puede ver la linealidad de los resultados obtenidos, lo que permite verificar de nuevo que la estequiometría del complejo mixto Ge-CAT-TOA es la propuesta (1:3:2). Además, si se extrapola la recta que muestra la

tendencia, se puede determinar un valor experimental para la constante del equilibrio propuesto (III.5). Este valor se ha estimado en el intervalo $K = 10^{10} - 10^{12}$.

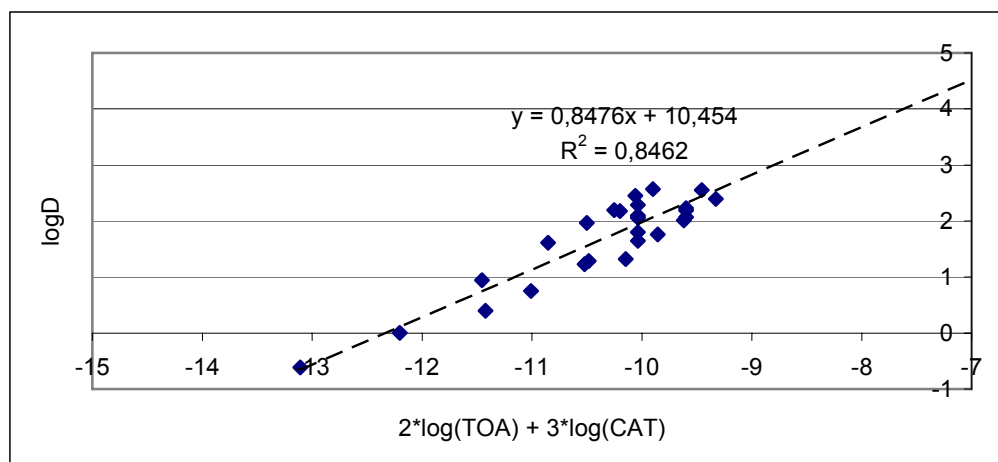


Figura III.38. Comprobación de la estequiometría del complejo Ge-CAT-TOA

1.4.7. Efecto del pH de la solución re-extractante

Una vez optimizadas las variables más importantes de la fase de extracción, se han estudiado los parámetros más importantes relativos a la fase de re-extracción, donde el extracto orgánico (EO) se mezcla con la fase re-extractante (FR). Como consecuencia, el complejo germanio-catecol-trioctilamina se rompe y el germanio pasa a la FR, obteniéndose una solución prácticamente libre de elementos interferentes y con una alta concentración de Ge.

El primer punto importante a determinar en la re-extracción consiste en estudiar si ésta debería ser ácida o básica. Para dilucidar la cuestión, se han realizado ensayos de re-extracción básica (solución de NaOH) y ácida (solución de H_2SO_4 y HCl), estudiando diferentes concentraciones.

◆ Ensayos de re-extracción básica

Experiencia 1

En primer lugar se han realizado ensayos de re-extracción básica con cinco soluciones de NaOH de concentraciones: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5 M. La Tabla III.33 resume las condiciones de operación.

Los rendimientos de extracción de Ge obtenidos en este ensayo están comprendidos en el intervalo 93,2 – 97,5%. Los resultados de la re-extracción con NaOH (Tabla III.34), permiten afirmar que la re-extracción básica es posible, alcanzándose rendimientos globales superiores al 80% en todos los casos.

Tabla III.33. Condiciones experimentales de los ensayos de extracción con NaOH. Experiencia 1

Ensayo	LIX		CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción (min)	FR		Condiciones de re-extracción (min)
	V(mL)	mg	CAT/Ge molar (aprox)	φ_e		TOA/Ge (aprox)	φ_r		NaOH		
1a	1000	450	10	3	5	5	5-10 en embudo de decantación	10	0,1N	5-10 en embudo de decantación	
1b	1000	450	10	3	5	5		10	0,2N		
1c	1000	450	10	3	5	5		10	0,3N		
1d	1000	450	10	3	5	5		10	0,4N		
1e	1000	450	10	3	5	5		10	0,5N		

Tabla III.34. Rendimientos de re-extracción de Ge (RR_{Ge}) obtenidos en la experiencia 1 de re-extracción con NaOH

	Concentración de las soluciones de NaOH				
	0,1N	0,2N	0,3N	0,4N	0,5N
RR_{Ge} (%)	72,3	75,7	82,7	85,1	88,4

Experiencia 2

En la experiencia 2 se ha ampliado el rango de concentraciones de las soluciones de NaOH, para estudiar mejor el efecto de la concentración de NaOH sobre la re-extracción.

En la Tabla III.35 se muestran los ensayos realizados. Los rendimientos de extracción de Ge que se han alcanzado en estos ensayos están dentro del intervalo 98,7 - 99,1%. Los rendimientos obtenidos en la etapa de re-extracción, que se presentan en la Tabla III.36, muestran que el rendimiento aumenta con la concentración de NaOH, alcanzándose un máximo para 1N. Por encima de esta concentración, el rendimiento vuelve a disminuir.

Tabla III.35. Condiciones experimentales de la experiencia de re-extracción con NaOH

Ensayo	LIX		CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción (min)	FR		Condiciones de re-extracción (min)
	V(mL)	mg	CAT/Ge molar (aprox)	φ_e		TOA/Ge (aprox)	φ_r		Solución de NaOH		
2a	1000	1500	20	3	5	8	5-10 en embudo de decantación	10	0,05N	5-10 en embudo de decantación	
2b	1000	1500	20	3	5	8		10	0,1N		
2c	1000	1500	20	3	5	8		10	0,5N		
2d	1000	1500	20	3	5	8		10	1N		
2e	1000	1500	20	3	5	8		10	2N		

Tabla III.36. Rendimientos de re-extracción de Ge (RR_{Ge}) obtenidos en la experiencia de extracción con NaOH

	Concentración de las soluciones de NaOH				
	0,05N	0,1N	0,5N	1N	2N
RR_{Ge} (%)	53,2	58,6	78,6	87,5	62,3

A la vista de los resultados obtenidos en estos ensayos, se puede decir que la re-extracción básica es una alternativa válida para el proceso de extracción de Ge con CAT y TOA.

◆ Ensayos de re-extracción ácida

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en los ensayos realizados para comprobar si una solución ácida (de ácido sulfúrico o clorhídrico) puede ser utilizada como agente re-extractante en el proceso de extracción I-I objeto de estudio.

Experiencia 1

En primer lugar se han ensayado diferentes soluciones de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico (desde 1M a 4M) como soluciones re-extractantes. En la Tabla III.37 se enumeran las pruebas realizadas.

Tabla III.37. Condiciones experimentales del ensayo de re-extracción con ácidos. Experiencia 1

Ensayo	LIX	CAT añadido		FO		Tiempo de extracción	FR		Tiempo de re-extracción
	V(mL)	mg	CAT/Ge molar (aprox)	φ_e	TOA/Ge molar (aprox)		φ_r	Solución	
1a	1000	750	20	5	7	5-10 min en embudo de decantación	10	H ₂ SO ₄ 1M	5-10 min en embudo de decantación
1b	1000	750	20	5	7		10	H ₂ SO ₄ 2M	
1c	1000	750	20	5	7		10	H ₂ SO ₄ 3M	
1d	1000	750	20	5	7		10	H ₂ SO ₄ 4M	
1e	1000	750	20	5	7	5-10 min en embudo de decantación	10	HCl 1 M	5-10 min en embudo de decantación
1f	1000	750	20	5	7		10	HCl 2 M	
1g	1000	750	20	5	7		10	HCl 3 M	
1h	1000	750	20	5	7		10	HCl 4 M	

Los rendimientos de extracción obtenidos están comprendidos en el rango 85 - 98%. La Tabla III.38 muestra los rendimientos de re-extracción. Como se puede ver, sólo parte del Ge contenido en el EO se re-extrae, alcanzándose un rendimiento máximo del 60% cuando se utiliza H₂SO₄ como fase re-extractante. Con respecto a la concentración óptima de la

solución de ácido sulfúrico, se puede apreciar un mayor rendimiento de re-extracción para el ácido H_2SO_4 3M.

La re-extracción del Ge con una solución de HCl también es posible, con unos rendimientos aceptables. Por lo que respecta a la concentración, se muestra una ligera tendencia a mejorar la re-extracción conforme aumenta la concentración del ácido, alcanzándose el valor máximo para una solución de HCl 4M. Además, los rendimientos de re-extracción alcanzados cuando se utiliza una solución de HCl como solución re-extractante, son mayores que cuando se utiliza H_2SO_4 y menores que en el caso de la re-extracción básica.

Tabla III.38. Rendimientos de re-extracción de Ge (RR_{Ge}) obtenidos en la experiencia 1 de extracción con H_2SO_4 o HCl

	Soluciones de H_2SO_4				Soluciones de HCl			
	1M	2M	3M	4M	1M	2M	3M	4M
RE_{Ge} (%)	37,4	42,3	59,2	48,7	62,4	63,9	69,2	76,9

Hay que hacer notar que la utilización de ácido sulfúrico como solución re-extractante provoca la aparición de una tercera fase en la etapa de re-extracción que dificulta la separación de las fases acuosa (EAC) y orgánica (FOR). Esta tercera fase (espumosa) es más persistente cuanto más concentrado es el ácido, pero acaba desapareciendo con un tiempo suficiente de decantación tras la re-extracción.

Experiencia 2

Para profundizar en la posible re-extracción de los extractos orgánicos con ácidos, se han realizado nuevas pruebas con HCl y H_2SO_4 , en un rango de concentraciones ampliado: 1M – 6M. Las condiciones de ensayo pueden verse en la Tabla III.39.

Tabla III.39. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de re-extracción con ácidos

Ensayo	LIX	CAT añadido		FO		Condiciones de extracción	FR		Condiciones de re-extracción
	V(mL)	mg	CAT/Ge molar (aprox)	φ_e	TOA/Ge molar (aprox)		φ_r	Tipo	
2a	1250	800	15	5	7	5-10 min en embudo de decantación	10	HCl 1M	5-10 min en embudo de decantación
2b	1250	800						H_2SO_4 1M	
2c	1250	800						HCl 3M	
2d	1250	800						H_2SO_4 3M	
2e	1250	800						HCl 6M	
2f	1250	800						H_2SO_4 6M	

Los porcentajes de extracción de Ge obtenidos en las pruebas correspondientes a la experiencia 2 varían dentro del rango 95,6 – 97,7%.

Por lo que respecta a la naturaleza del ácido en la re-extracción, de nuevo en este caso el ácido clorhídrico presenta un mejor comportamiento que el ácido sulfúrico (ver Figura III.39).

En el caso del ácido clorhídrico, la acidez óptima es 3M, disminuyendo el rendimiento de re-extracción cuando se utilizan molaridades mayores de HCl (probablemente debido a la evaporación del tetracloruro de germanio). En cuanto al ácido sulfúrico, el rendimiento de re-extracción también presenta un máximo cuando la acidez de la solución es 3M, acidez que en este caso posiblemente tiene que ver con la formación de una tercera fase que puede retener germanio, y que como ya se ha dicho es más persistente cuánto mayor es la concentración del ácido sulfúrico.

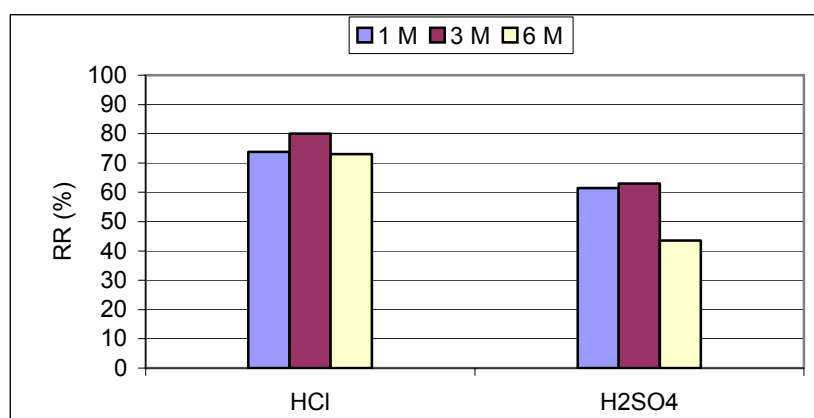


Figura III.39. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) obtenidos en la experiencia 2 de re-extracción con ácidos

Experiencia 3

Para corroborar los resultados obtenidos en el ensayo de re-extracción anterior, se ha repetido la comparación entre ambos ácidos (clorhídrico y sulfúrico) como agentes re-extractantes. De esta forma se han realizado experiencias con ácido clorhídrico y sulfúrico utilizando dos concentraciones diferentes: 1M y 3M (no se han utilizado soluciones 6M, debido a la dificultad para trabajar con soluciones tan ácidas, y al problema de los residuos generados en el proceso).

Las condiciones de ensayo que se han utilizado se describen en la Tabla III.40. El rendimiento de extracción de Ge ha sido del 90% en ambos casos. En cuanto al rendimiento de re-extracción, se vuelve a comprobar aquí que efectivamente el clorhídrico es mejor re-extractante que el sulfúrico. Además, con respecto a la acidez óptima, en la Figura III.40 se puede ver que la re-extracción va mejor cuando se utiliza ácido 3M en ambos casos.

Tabla III.40. Condiciones experimentales del ensayo de re-extracción con soluciones ácidas. Experiencia 3

Ensayo	LIX	CAT añadido		FO		Condiciones de extracción	FR		Condiciones de re-extracción
	V(mL)	mg	CAT/Ge molar (aprox)	φ_e	TOA/Ge molar (aprox)		φ_r	Solución	
3a	500	525	25	5	7	5-10 min en embudo de decantación	5	HCl 1M	5-10 min en embudo de decantación
3b	500	525	25	5	7		5	HCl 3M	
3c	500	525	25	5	7		5	H ₂ SO ₄ 1M	
3d	500	525	25	5	7		5	H ₂ SO ₄ 3M	

Por tanto, con respecto a la re-extracción con soluciones ácidas del Ge presente en el extracto orgánico del proceso objeto de estudio, se puede concluir que ésta es posible tanto con soluciones de HCl como de H₂SO₄, aunque las soluciones de HCl consiguen mayores rendimientos de re-extracción que las soluciones de H₂SO₄. En cuanto a la concentración óptima, ésta es claramente 3M en ambos casos.

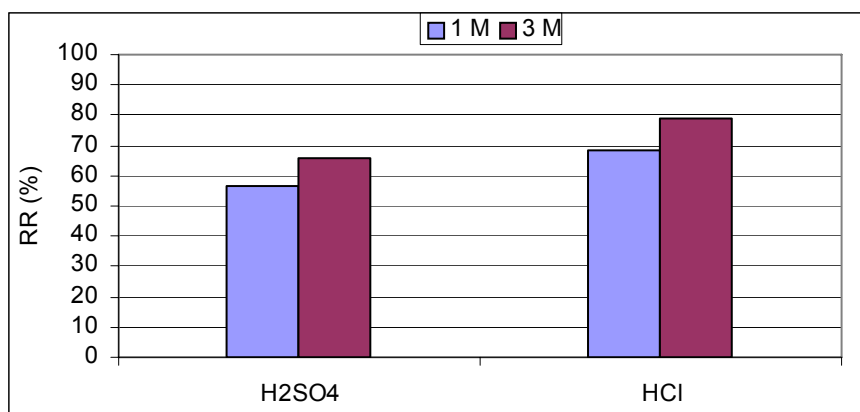


Figura III.40. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) obtenidos en la experiencia 3 de re-extracción con ácidos

Si se comparan los resultados obtenidos con soluciones re-extractantes ácidas y básicas, se puede concluir que los rendimientos alcanzados con soluciones básicas son mayores que los alcanzados con soluciones ácidas.

Por lo que respecta a las interferencias, en la Tabla III.41 se muestran las composiciones de tres extractos finales concentrados de Ge (EAC). En ella se puede ver como las composiciones de las tres soluciones están prácticamente libres de interferencias de los principales metales interferentes y sólo Sb, As y Ni, en algunos casos, presentan unas concentraciones medibles. Como el rendimiento global (extracción-re-extracción) de germanio es claramente mayor en el caso de la re-extracción básica, se ha considerado que

esta es de entrada más adecuada que la re-extracción ácida para el proceso de extracción de Ge a partir de soluciones acuosas con CAT y TOA. De todas formas, hay que indicar que la decisión final sobre la solución re-extractante dependerá de cual sea el proceso posterior de recuperación del Ge a partir del EAC.

Tabla III.41. Composiciones de tres extractos concentrados de Ge

Solución re-extractante	NaOH	H ₂ SO ₄	HCl	Solución re-extractante	NaOH	H ₂ SO ₄	HCl
Concentración	1 M	1M	1M	Concentración	1 M	1M	1M
Elemento	Composición (mg/L)			Elemento	Composición (mg/L)		
Al	<100,0	17,7	<6,7	Na	20075,0	<40,0	<16,7
As	<50,0	17,3	9,8	Ni	<10,0	5,8	2,9
B	<10,0	<4,0	<1,7	P	<10,0	<16,0	<6,7
Fe	25,0	16,9	9,6	Sb	50,1	<16,0	<6,7
Ca	<25,0	7,0	11,6	S	264,0	20104,0	7,8
Ge	2134,0	534,0	1963,0	Si	175,0	31,2	<6,7
K	<100,0	<80,0	<16,7	V	<10,0	<4,0	<1,7
Mg	<25,0	<4,0	2,4	Zn	<10,0	3,0	<1,7

1.4.8. Posibilidades de concentración del germanio en la solución final

Uno de los objetivos más importantes de los perseguidos por el estudio de la extracción con solventes del complejo Ge-CAT-TOA ha sido el de obtener una solución final con una elevada concentración de Ge. Para conseguir dicho objetivo se pueden utilizar relaciones FA/FO y EO/FR altas, o reutilizar varias veces la misma EO o la misma FR. En este apartado se han analizado cada una de estas posibilidades.

◆ Relación volumétrica FA/FO (φ_e)

Una opción para obtener un EAC con una alta concentración de Ge consiste en conseguir que la fase orgánica esté lo más concentrada posible en este metal. Para alcanzar ese objetivo una posibilidad pasa por utilizar un φ_e , lo más elevado posible.

En el apartado 1.4.2. (Efecto del pH de la fase acuosa), se han estudiado los resultados obtenidos en el proceso de extracción para las relaciones volumétricas $\varphi_e = 2$ y $\varphi_e = 4$. Como se puede comprobar, en ambos casos se obtienen altos rendimientos de extracción, aunque en los casos en los que se ha utilizado una $\varphi_e = 4$, el rendimiento es algo menor que en los casos con $\varphi_e = 2$. A pesar de esto, como también se ha señalado en el apartado antes mencionado, la relación $\varphi_e = 4$ produce valores del coeficiente de reparto que permiten multiplicar por 22 la concentración de Ge en el extracto orgánico.

Para profundizar en el grado de concentración que se puede conseguir aumentando la relación volumétrica FA/FO se ha estudiado la máxima φ_e que es posible utilizar sin sacrificar excesivamente el rendimiento de extracción del Ge. Para ello, una misma FA se ha dividido en cuatro muestras de volúmenes diferentes. Cada muestra se ha enfrentado a un volumen diferente de FO (ajustando las relaciones $\varphi_e = 5, 10, 15$ y 20). En la Tabla III.42 se muestran las condiciones de trabajo de esta experiencia.

Los rendimientos de extracción de Ge y de otros elementos se pueden ver en la Figura III.41. A la vista de los resultados, se puede concluir que es posible la extracción utilizando un φ_e dentro del rango $5 - 20$, con un alto rendimiento de extracción de Ge. Los rendimientos del resto de los elementos presentes en la FA tampoco muestran una fuerte dependencia de φ_e . En la Tabla III.43 se muestran los valores de los coeficientes de reparto del Ge y en la Figura III.42 los de los factores de separación de los principales elementos interferentes con respecto del Ge, en función de φ_e . El Ge muestra claramente un mayor coeficiente de reparto cuanto mayor es φ_e . Con respecto a los elementos interferentes, parece que la relación $\varphi_e = 5$ es la que ofrece valores de α mayores en todos los elementos que se muestran, excepto en el caso del V. En casi todos los elementos representados en la Figura III.42 la diferencia entre los valores de α obtenidos para $\varphi_e = 10$ y las correspondientes a relaciones superiores es muy pequeña.

Tabla III.42. Condiciones experimentales de la experiencia 2 de extracción con diferentes relaciones φ_e

Ensayo	V(mL) de LIX	CAT añadido		H ₂ SO ₄ 4N añadido	V (mL) de FA	FO		Tiempo de extracción
		mg	CAT/Ge molar			φ_e	TOA/Ge molar (aprox)	
a	500	480	20	0,25 mL (pH 2,95)	50	5	6	5 – 10 minutos en embudo de decantación
b					100	10	6	
c					150	15	6	
d					200	20	6	

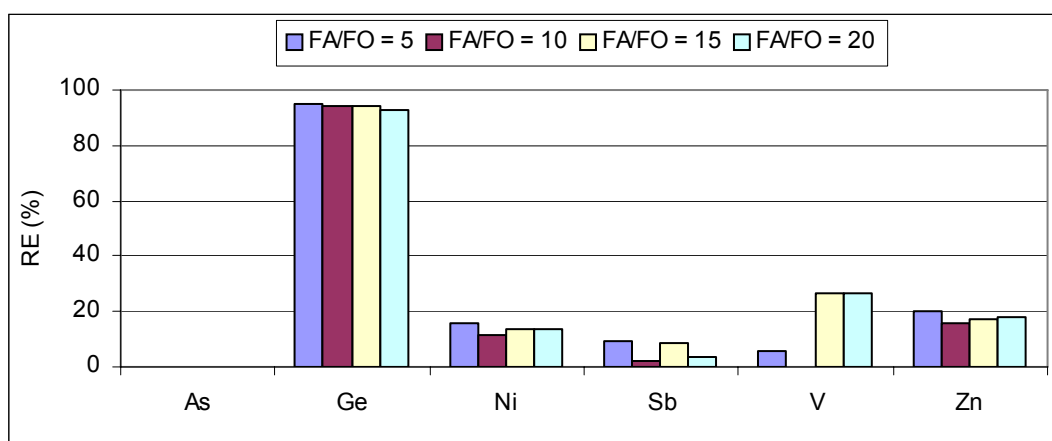
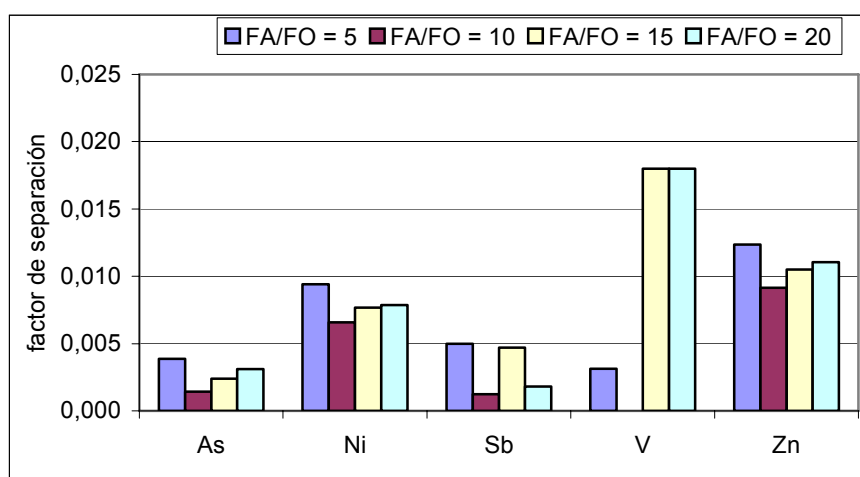


Figura III.41. Rendimientos de extracción en función del φ_e (FA/FO)

Tabla III.43. Valores de los coeficientes de reparto del Ge en función del φ_e (FA/FO)

	φ_e			
	5	10	15	20
D_{Ge}	101,3	202,6	303,9	405,2

Figura III.42. Factores de separación (α) de los principales elementos interferentes del Ge en función del φ_e (FA/FO)

Con respecto a la selección de la relación volumétrica FA/FO (φ_e) óptima, hay que tener en cuenta varios aspectos:

- Si bien el rendimiento de extracción de Ge permanece constante, o disminuye ligeramente, el coeficiente de reparto del Ge aumenta de forma importante al aumentar φ_e .
- La separación del Ge del resto de elementos parece menos efectiva cuando se utiliza $\varphi_e = 5$, y más efectiva para relaciones FA/FO mayores, aunque las diferencias no son muy importantes.
- La operación de separación de las fases RA y EO por diferencia de densidad, es mejor cuanto más parecidos son los volúmenes de las fases.
- Cuanto mayor sea φ_e , mayor será el ahorro de reactivos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se recomienda una φ_e en el intervalo 5 – 10, para la extracción. En esta elección se han tenido en cuenta de forma especial el objetivo de concentrar la solución final en Ge y consideraciones prácticas relativas a la decantación de las fases.

◆ Reutilización de la fase orgánica (FOR)

En este apartado se describen las experiencias realizadas para comprobar si es posible la reutilización de la fase orgánica tras la re-extracción (FOR). En la Tabla III.44 se resumen

las condiciones utilizadas. Para llevar a cabo este estudio se ha dividido una muestra de lixiviado en dos volúmenes iguales, y con el primero de ellos se ha realizado una extracción-re-extracción. Tras la re-extracción, se ha vuelto a añadir agente extractante (TOA) a la FOR y se ha utilizado en una nueva extracción. En la Figura III.43 se muestra un esquema del proceso. Esta reutilización sirve para disminuir el consumo de disolvente y los vertidos del proceso. Los resultados, medidos en función del rendimiento global (extracción-re-extracción), han sido 75,7% en la primera extracción y 84,3% en la segunda.

Tabla III.44. Condiciones experimentales del ensayo de reutilización de la FOR

V(mL) de LIX	CAT añadido		H ₂ SO ₄ 2N añadido	FO		Condiciones de extracción	FR		Condiciones de re- extracción
	mg	CAT/Ge molar (aprox)		φ_e	TOA/Ge molar (aprox)		φ_r	Tipo	
1000	900	15	1 mL (pH 2-3)	5	6	10 min en embudo de decantación	6,7	HCl 3M	5-10 min en embudo de decantación
				5	FO anterior + 6		6,7	HCl 3M	

Como se observa, el rendimiento de extracción global de Ge no se ve afectado por el hecho de reutilizar la FOR. Por el contrario, la segunda extracción presenta un mayor rendimiento que la primera. Esto se puede deber a que en la segunda extracción hay un mayor exceso de TOA (la TOA añadida en este paso y la TOA añadida en la primera etapa). Este exceso de TOA desplazaría el equilibrio, aumentando el rendimiento de extracción.

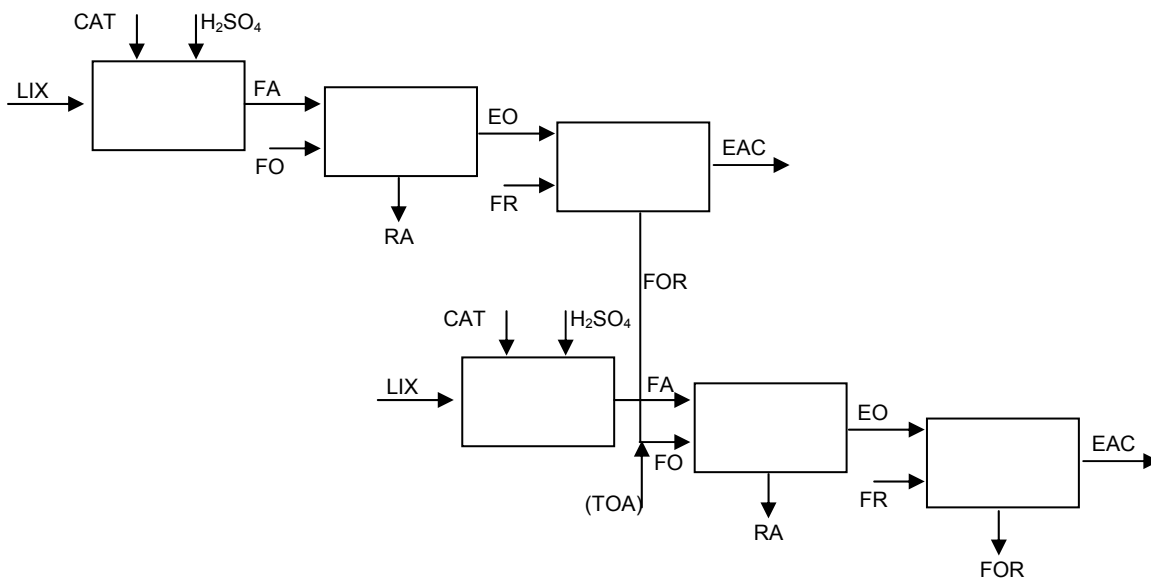


Figura III.43. Esquema del proceso de reutilización de la FO

Una vez comprobado que la reutilización de la fase orgánica es una operación aceptable, se ha planteado un ensayo similar al anterior, pero sin añadir TOA en la segunda utilización. Con este ensayo se ha pretendido comprobar qué ocurre con la TOA tras la re-extracción: si permanece en la FOR, o si parte sale con el EAC. Para ello, se ha reutilizado tres veces la misma FOR, añadiendo tan sólo la TOA estequiométricamente necesaria para una extracción. Si la TOA permanece en la fase orgánica residual tras la re-extracción, las posteriores extracciones serían posibles, pero si algo de la TOA pasa al extracto acuoso, las nuevas extracciones no serían posibles o el rendimiento de las mismas disminuiría, ya que habría menos cantidad de TOA disponible. En la Tabla III.45 se resumen las condiciones del ensayo y los resultados de extracción se muestran en la Tabla III.46.

Tabla III.45. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización del FOR sin añadir TOA

Etapa	V(mL) de LIX	CAT añadido		H ₂ SO ₄ 4N añadido		FO		Condiciones de extracción	FR		Condiciones de re-extracción
		mg	Ge/CAT molar	V(mL)	pH	V(mL)	TOA/Ge molar (aprox)		Tipo	φ_r	
1 ^a extracción	500	350	15	0,25	2.69	100	6	5 - 10 minutos en embudo de decantación	NaOH 1M	10	5 - 10 minutos en embudo de decantación
2 ^a extracción	500	350	15	0,25	2.69	La FOR de la 1 ^a extracción	-		NaOH 1M	10	
3 ^a extracción	500	350	15	0,25	2.69	La FOR de la 2 ^a extracción	-		NaOH 1M	10	

Tabla III.46. Rendimientos de extracción de Ge en las sucesivas etapas del ensayo de reutilización de la FOR

	1 ^a extracción	2 ^a extracción	3 ^a extracción
RE _{Ge} (%)	96,7	91,7	90,0
D _{Ge}	145,5	55,2	45,2

Como se puede ver en la Tabla III.46, los rendimientos de extracción del Ge son iguales o superiores al 90% en todos los casos, si bien son menores en la segunda y tercera extracción que en la primera. Esto confirma que, aunque puede haber pequeñas pérdidas, la mayor parte de la TOA permanece en la fase orgánica tras la re-extracción.

En este apartado, se ha comprobado la posibilidad de reintroducir la FOR en el proceso de extracción I-I, con el consiguiente ahorro de reactivos. A la vista de los resultados, la opción más ventajosa sería la reutilización de la FOR como FO fresca sin añadir TOA en cada etapa. Por supuesto, cualquier reutilización de la fase orgánica conllevaría la adición de FO fresca para compensar las pérdidas de fase orgánica, por volatilización, por disolución en las fases FA y/o FR, o por pérdidas en las líneas y equipos de las instalaciones.

◆ Reutilización del extracto orgánico (EO)

El estudio de la reutilización del extracto orgánico EO ofrece varias posibilidades, según sea la cantidad de TOA añadida, y el momento en el que se añada este agente.

Reutilización del EO (sin realizar re-extracción), añadiendo la TOA en la primera extracción

En primer lugar se ha ensayado la posibilidad de reutilizar un mismo EO sin re-extracción, es decir, concentrar el EO en Ge en sucesivas extracciones con lixiviado fresco. Una vez alcanzada la concentración de Ge deseada, se ha realizado una única re-extracción. Para ello se ha procedido de la siguiente manera: se ha añadido a la FO la cantidad necesaria de TOA para tres extracciones ($3 \times$ TOA necesaria para una extracción). Con dicha FO se han realizado tres extracciones sobre un lixiviado fresco cada vez. Tras la tercera extracción se ha realizado una única re-extracción del EO. Las condiciones de la experiencia se muestran en la Tabla III.47.

Los resultados obtenidos, medidos en términos de rendimientos de extracción (%) (Tabla III.48), los rendimientos de extracción del Ge muestran que es posible reutilizar un mismo EO más de una vez. Además, los RE_{Ge} (%) alcanzados en la segunda y tercera extracción ponen de manifiesto de nuevo que la TOA permanece en la fase orgánica (FO) tras el contacto con la FA, debido probablemente a la escasa solubilidad del reactivo en agua. En la primera extracción el rendimiento es superior al del resto de las etapas, esto puede deberse a que en el primer caso la cantidad de TOA libre es mayor que en los otros casos, ya que en éstos, parte de la TOA se encuentra unida al quelato Ge-CAT.

Tabla III.47. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización del EO, añadiendo la TOA en la primera extracción

Etapa	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar (aprox)	
1	300	250	18	2,72	5	18	5 – 10 min en un embudo de decantación
2	300	250	18	2,72	5	0	
3	300	250	18	2,72	5	0	

Tabla III.48. Rendimientos de extracción de Ge (%) de la experiencia de reutilización del EO, añadiendo la TOA en la primera extracción

	1ª extracción	2ª extracción	3ª extracción
RE_{Ge} (%)	98,1	89,7	91,5

Reutilización del EO (sin re-extracción), añadiendo TOA en cada extracción

En este caso se ha ensayado de nuevo la posibilidad de reutilizar un mismo EO. La diferencia entre este ensayo y el anterior es que en este caso la cantidad de TOA se ha ido añadiendo antes de cada extracción. Se han realizado 10 extracciones y una única re-extracción sobre el EO final con una solución de NaOH 1M. Las condiciones de la experiencia se muestran en la Tabla III.49.

Los resultados de las 10 extracciones sucesivas se muestran en la Figura III.44, donde se pueden ver los rendimientos de extracción de Ge sucesivos (el resultado de la octava extracción se ha eliminado por haberse obtenido un resultado incongruente con el resto). Los rendimientos de extracción van aumentando ligeramente en cada extracción hasta alcanzar un máximo en torno al 92%, que se alcanza en la séptima extracción. A partir de aquí, el rendimiento permanece constante hasta la última extracción, donde disminuye. Al igual que en el apartado anterior, este hecho parece indicar que la TOA permanece en el EO, favoreciendo las extracciones posteriores debido a una acumulación de TOA libre. La disminución del rendimiento observado en la última extracción podría indicar la saturación de la FO en el complejo Ge-CAT-TOA. En este punto, la concentración de Ge del EO (calculada por diferencia) es de unos 550 mg/L.

Tabla III.49. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización del EO, añadiendo la TOA antes de cada extracción

		Extracciones									
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a
V(mL) de LIX		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CAT/Ge molar		15									
pH		3,1									
FO	V(mL)	30 mL	FO anter.	FO anter.	FO anter.	FO anter.	FO anter.	FO anter.	FO anter.	FO anter.	FO anter.
	φ_e	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
	TOA/Ge molar	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Tiempo de extracción		10 minutos en embudo de decantación									

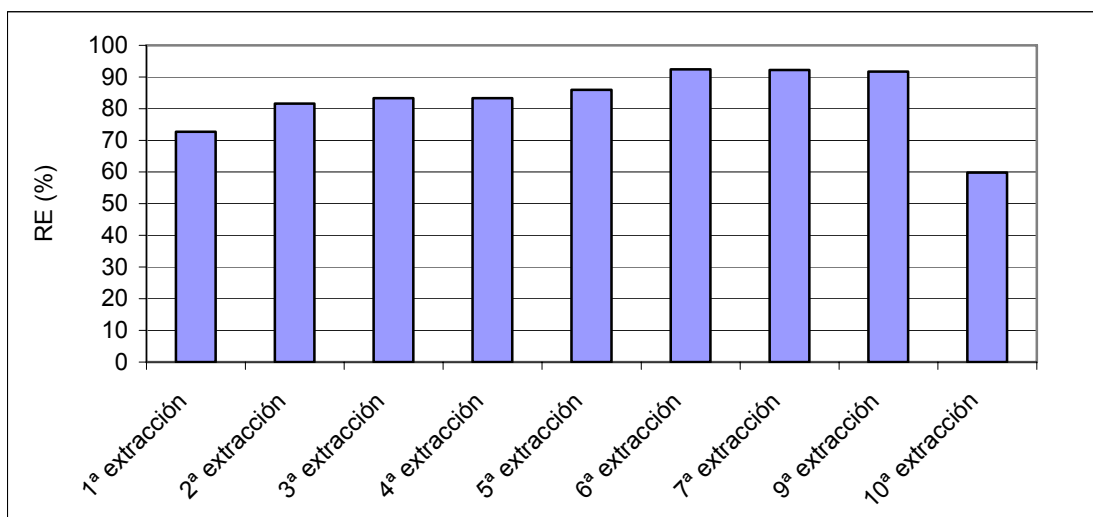


Figura III.44. Rendimientos de extracción de Ge (%) del ensayo de reutilización del EO, añadiendo la TOA antes de cada extracción

Con respecto a la reutilización del EO, se puede afirmar, a la vista de los resultados obtenidos, que es posible obtener una concentración importante de Ge en la solución final reutilizando el EO varias veces sobre fases acuosas frescas, pero de las dos posibles formas de operación estudiadas, la más recomendable consiste en añadir toda la cantidad necesaria antes de la primera extracción, ya que los rendimientos alcanzados son mayores para el mismo número de extracciones.

La elección de esta metodología como sistema de concentración de Ge requiere algunas precauciones, como el control de la “saturación” del EO en el complejo Ge-CAT, que según se puede ver en el ensayo anterior, parece alcanzarse para unos 550 mg/L de Ge. Además, cualquiera de los dos métodos, introduciría una discontinuidad en el proceso o requeriría un número muy elevado de reactores de mezcla.

◆ Relación EO/FR (φ_r)

Otra forma diferente para obtener una solución concentrada de germanio, consiste en utilizar una relación estre fases en la re-extracción (φ_r) elevada. En la experiencia que a continuación se describe se han probado tres relaciones volumétricas diferentes: 10, 15 y 20. Las condiciones de la prueba se resumen en la Tabla III.50.

La extracción es prácticamente cuantitativa, con rendimientos en los tres casos mayores del 98,8%. Los rendimientos de re-extracción alcanzados en los tres ensayos se muestran en la Tabla III.51.

Tabla III.50. Condiciones experimentales utilizadas en la experiencia realizada para estudiar la relación EO/FR

V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Tiempo de extracción	FR		Tiempo de re- extracción
	mg	CAT/Ge molar		φ_e	V(mL) de TOA		φ_r	Composición	
1000	800	15	3	5	1,2	5 minutos en embudo de decantación	10	NaOH 2M	5 - 10 minutos en embudo de decantación
1000	800	15	3	5	1,2		15	NaOH 2M	
1000	800	15	3	5	1,2		20	NaOH 2M	

Tabla III.51. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) en función de la relación volumétrica EO/FR

	φ_r		
	10	15	20
RE _{Ge} (%)	87,7	66,4	31,8

En la tabla anterior se puede ver claramente cómo la relación volumétrica EO/FR = 10 ofrece mayores rendimientos de re-extracción que las relaciones 15 ó 20. Esta experiencia pone de manifiesto que el parámetro φ_r no puede aumentar excesivamente con el fin de conseguir una solución más concentrada de Ge. Sin sacrificar el rendimiento de la re-extracción, se puede utilizar como máximo un $\varphi_r = 10$.

La reducción del rendimiento RE_{Ge} puede estar relacionada con la menor superficie volumétrica de la interfase EO/FR existente cuanto mayor es φ_r , lo que perjudicaría la transferencia del Ge desde la fase orgánica a la FR. En este punto hay que tener en cuenta, al igual que se ha indicado en el subapartado *Relación volumétrica FA/FO* (φ_e), que, además de lo anterior, la separación entre las fases por decantación es más difícil cuanto mayor es la diferencia entre los volúmenes de ambas fases.

◆ Reutilización de la FR

En este apartado se muestran las experiencias realizadas con el objetivo de obtener una solución final con alta concentración de Ge, reutilizando una misma solución re-extractante varias veces para varios extractos orgánicos. Se han ensayado soluciones básicas y ácidas como fases re-extractantes. A continuación se explican las experiencias realizadas.

FR de NaOH 1M

En esta experiencia se ha probado la reutilización de una solución de NaOH 1M como solución re-extractante de tres EO. Las condiciones de estas experiencias se muestran en la Tabla III.52.

Tabla III.52. Condiciones experimentales de la experiencia de reutilización de una FR de NaOH 1M

	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción	FR		Condiciones de re- extracción
		mg	CAT/Ge molar		φ_e	TOA/Ge molar (aprox)		φ_r	Solución	
Extracción 1	1000	680	13	2,5	5	6	10 minutos en embudo de decantación	6,7	NaOH 1M	5 - 10 minutos en embudo de decantación
Extracción 2	1000	680	13	2,5	5	6		6,7	Solución anterior	
Extracción 3	1000	680	13	2,5	5	6		6,7	Solución anterior	

Los resultados obtenidos muestran que, aunque el rendimiento de re-extracción de la solución final disminuye desde la primera re-extracción (>98%) hasta la tercera (92%), el alto valor alcanzado en esta última re-extracción pone de manifiesto que la reutilización de la FR es adecuada como método para conseguir una solución final con una alta concentración de Ge.

FR de HCl 3M

En este apartado se describe la reutilización de una solución de HCl 3M como solución re-extractante de dos EO. Las condiciones de las experiencias se muestran en la Tabla III.53.

El rendimiento de re-extracción disminuye desde un 69% en la primera utilización hasta un 65% en la segunda. De esta forma se comprueba que aunque la reutilización del ácido clorhídrico como solución re-extractante es posible, los rendimientos son menores que en el caso de la re-extracción básica, como ya se había comprobado antes para la re-extracción en una sola etapa.

Tabla III.53. Condiciones experimentales del ensayo de reutilización de una FR de HCl 3M

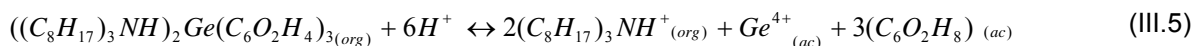
	V(mL) de LIX	CAT añadido		pH	FO		Condiciones de extracción	FR		Condiciones de re- extracción
		mg	Ge/CAT molar		φ_e	TOA/Ge molar		φ_r	Solución	
Extracción 1	500	340	13	2,64	5	7	10 minutos en embudo de decantación	6,5	HCl 3M	5 - 10 minutos en embudo de decantación
Extracción 2	500	340	13	2,64	5	7		6,5	Solución anterior	

En resumen, se confirma que la reutilización de la FR, tanto una FR de NaOH como una de HCl, puede ser también una alternativa adecuada para la concentración del Ge, aunque la reutilización produce un pequeño descenso de la eficacia en ambos casos.

1.4.9. Mecanismos de re-extracción

La re-extracción del Ge de la fase orgánica se realiza mediante la rotura del complejo ternario Ge-CAT-TOA. Esta ruptura se logra poniendo en contacto el EO con una solución que puede tener carácter ácido o básico. Los mecanismos más probables de re-extracción son:

- Al poner en contacto el EO con una **solución ácida**, el quelato se rompe puesto que es inestable para pH muy ácidos. La reacción que tiene lugar durante la re-extracción podría ser la siguiente:



- Al realizar la re-extracción con una **solución básica**, se rompe el enlace del N de la TOA con el H (que puede reaccionar con los iones hidroxilos del medio), según el siguiente mecanismo:



Aunque si el medio es muy básico, también se puede producir la oxidación del catecol (probablemente a o-benzoquinona).

1.5. PRECIPITACIÓN DE GERMANIO CON CAT Y CTAB

La precipitación suele ser una de las últimas etapas para la obtención de un metal recuperado por vía hidrometalúrgica. Tras la lixiviación, el germanio se ha separado del resto de elementos y se ha concentrado en solución acuosa, por lo que sólo resta recuperarlo de esa solución en alguna forma comercial. Para ello, se ha desarrollado un procedimiento novedoso de precipitación de Ge, mediante la adición de catecol (CAT) y bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB).

En primer lugar se ha realizado un primer tanteo de la posible precipitación del Ge en solución acuosa añadiendo CTAB y CAT. Para ello, se ha preparado una solución con 100 mg/L de germanio a partir de una solución patrón. A dicha solución se le ha añadido CAT (proporción molar CAT/Ge \approx 3) y CTAB (proporción molar CTAB/Ge \approx 2). A la mezcla anterior, se le ha añadido poco a poco una solución de NaOH 1M, desde el pH original hasta pH = 11, observando lo que va ocurriendo.

En la Tabla III.54 se muestra la evolución del ensayo de precipitación en función del pH, en el que se ha comprobado la formación de un precipitado a partir de pH 5. Cuanto mayor es el pH, mayor es la cantidad de precipitado que se forma. Además, a valores elevados del pH, la operación de sedimentación y filtración resulta más fácil, lo que concuerda con un aparente mayor tamaño de partícula del sólido.

El contenido de Ge en el filtrado obtenido a pH = 11,02 es de 5 mg/L, lo que indica una precipitación del 95% del Ge total.

Una vez comprobado que es posible recuperar el Ge de una solución acuosa, precipitándolo como complejo ternario CTAB-Ge-CAT, se han estudiado los factores que pueden influir en el rendimiento de esta precipitación.

Tabla III.54. Observaciones realizadas en el ensayo preliminar de precipitación de un patrón de Ge mediante adición de CTAB

V (mL) de solución NaOH 1M añadido	pH	Precipitado
0,0	1,54	-
1,5	2,60	-
2,0	4,09	Aparece una turbidez
2,9	5,13	Precipitados (blancos)
3,1	9,62	Precipitados (blancos)
3,3	10,26	Aparecen precipitados oscuros
3,4	10,84	Precipitados oscuros
3,5	11,02	Precipitados oscuros

1.5.1. Efecto de la cantidad de CAT

La proporción estequiométrica de los reactivos es Ge:CAT:CTAB 1:3:2. La cantidad de CTAB debe ser controlada porque un exceso de este reactivo podría suponer la formación de micelas que podrían romper el par iónico, según afirma Bustamante (2001) para el caso de complejos de Ru. Aunque como indica el mismo autor, un gran exceso de CTAB, provoca la asociación del quelato con la micela, intercalándose en el interior de ésta.

Para determinar la cantidad de CAT que hay que añadir a una solución para recuperar la máxima cantidad del Ge disuelto, se han realizado ensayos con tres tipos de soluciones:

- 1) En primer lugar se ha ensayado la posible precipitación del Ge con soluciones patrón.
- 2) Se han realizado también ensayos de precipitación con CAT y CTAB en soluciones que contienen Ge y algunas impurezas, en concentraciones menores que la concentración de Ge. Estas soluciones son extractos acuosos obtenidos aplicando el método de separación/concentración de Ge, basado en su complejación con CAT y TOA, que se ha desarrollado con detalle en el apartado anterior.
- 3) Por último, se ha estudiado la precipitación del Ge presente en un lixiviado de cenizas, solución que tiene una gran cantidad de impurezas, algunas de ellas con una concentración en el lixiviado del mismo orden que la de Ge.

Además de otras características, en los ensayos descritos en los puntos 2) y 3) se ha estudiado la selectividad del método de recuperación de Ge mediante precipitación con CAT y CTAB.

◆ Ensayos de precipitación de patrones de Ge

En la Tabla III.55 se muestran las condiciones experimentales de los ensayos de precipitación de patrones de Ge. En ellos se han ensayado dos concentraciones de Ge, 3 proporciones diferentes CAT/Ge (3, 4 y 5) y dos pHs: 11 y 13. Los rendimientos de precipitación del Ge (RP) obtenidos se muestran en la Figura III.45.

Tabla III.55. Condiciones experimentales de los ensayos de precipitación con CAT y CTAB de patrones de Ge

Ensayo	Solución de Ge		Reactivos		
	V (mL)	Contenido de Ge (mg/L)	CAT/Ge (molar)	CTAB/Ge (molar)	pH
1	100	100	3	2	13
2	100	100	4	2	13
3	100	100	5	2	13
4	200	50	3	2	11
5	200	50	4	2	11
6	200	50	5	2	11

En la Figura III.45 se puede ver que los ensayos realizados con patrones permiten recuperar entre un 89 y un 94% del Ge. La cantidad de CAT añadida a la solución sólo tiene una ligera influencia sobre el rendimiento de precipitación del Ge, variando de 86,1 – 89,1% (CAT/Ge = 3) hasta 89,6 – 93,7% (CAT/Ge = 5).

Las soluciones con 100 mg/L de Ge presentan un rendimiento de precipitación algo superior al de las soluciones más diluidas. Esta diferencia en los rendimientos de precipitación es común en la precipitación, que siempre resulta más favorable en el caso de soluciones concentradas. Además, el pH final, más básico en el caso de las soluciones con 100 mg/L de Ge, podría favorecer la precipitación, como se estudiará más adelante.

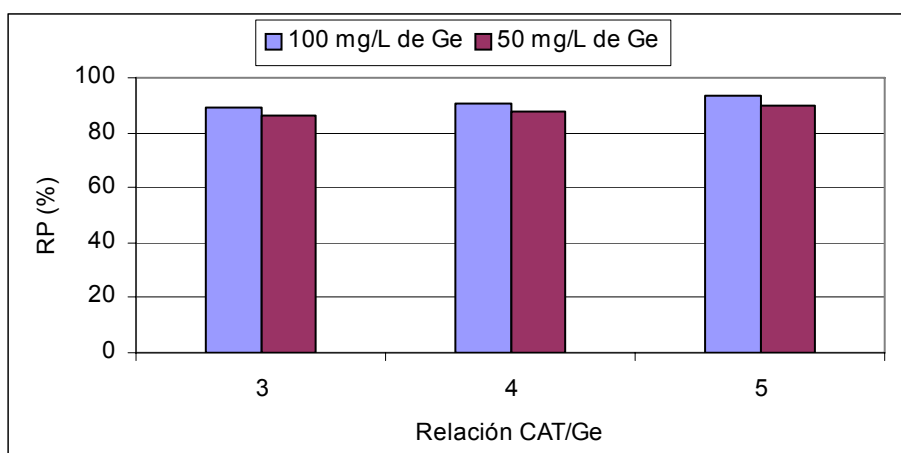


Figura III.45. Rendimientos de precipitación (RP) obtenidos e en el ensayo de precipitación con CAT y CTAB de patrones de Ge

◆ Ensayos de precipitación de extractos acuosos de Ge

Se ha estudiado también la precipitación del Ge con CAT y CTAB, a partir de una solución que, además de Ge, contiene otros elementos, aunque en menor concentración que el Ge. Se trata de los extractos acuosos obtenidos tras la re-extracción en el proceso de preconcentración de Ge, basado en su complejación con CAT y TOA. Se han seleccionado dos extractos acuosos: uno básico, obtenido mediante re-extracción con NaOH 1M y otro ácido, obtenido mediante re-extracción con HCl 1M. Las condiciones de la precipitación se definen en la Tabla II.56.

En el caso de la **solución básica**, el análisis del residuo acuoso refleja una concentración de germanio de 0,72 mg/L, lo que supone un rendimiento de precipitación del 98,7%. En el caso de la **solución ácida**, el residuo líquido presenta una concentración de germanio de 3,2 mg/L. Esto supone un rendimiento de precipitación del 92,2%.

Tabla III.56. Condiciones experimentales de los ensayos de precipitación de Ge con CAT y CTAB a partir de soluciones procedentes de la extracción con solventes

	V(mL) de solución	Contenido de Ge (mg/L)	CAT/Ge	CTAB/Ge	pH final
Solución básica	200	56,2	3	2	11
Solución ácida	200	41,3	3	2	10

◆ Ensayos de precipitación de Ge en lixiviados de cenizas

Con este ensayo se ha pretendido estudiar la precipitación directa del Ge presente en un lixiviado de cenizas, y además establecer la cantidad necesaria de CAT para la precipitación completa del Ge en un lixiviado, en el que además de este metal hay otros que pueden competir con él por el CAT.

En la Tabla III.57 se resumen las condiciones experimentales mantenidas en los ensayos y en las Figuras III.46 y III.47 se muestran algunas imágenes de las soluciones resultantes. En la Tabla III.58 se recogen los rendimientos de precipitación obtenidos.

Tabla III.57. Condiciones experimentales de los ensayos de precipitación del Ge con CAT y CTAB en lixiviados de CV

Ensayo	V(mL) de solución	Contenido de Ge (mg/L)	CAT/Ge	CTAB/Ge	pH final
1	100	29,8	1,94	5,70	8,46
2	100	29,8	2,38	5,70	8,33
3	100	29,8	3,30	5,70	8,68
4	100	29,8	5,72	5,70	8,46
5	100	29,8	8,25	5,70	8,42

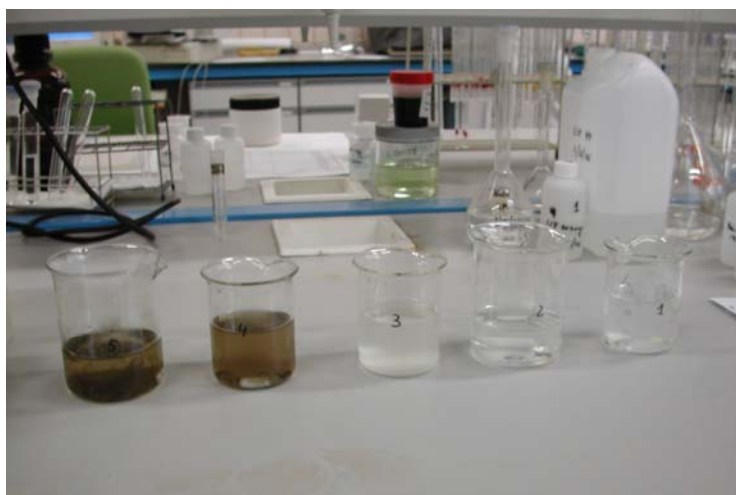


Figura III.46. Aspecto de las soluciones tras la adición a los lixiviados de CTAB y CAT y tras el ajuste de pH (5, 4, 3, 2 y 1)

Se puede ver claramente en la Tabla III.58 que la cantidad de CAT añadida influye notablemente en la precipitación del Ge, siendo necesaria una proporción molar CAT/Ge mayor de 3 para garantizar una precipitación del 90% del germanio presente en la solución. Una mayor adición de CAT sólo mejora ligeramente el rendimiento de la precipitación.



Figura III.47. Detalle de la solución 1 (proporción CAT/Ge = 1,94) (izquierda) y de la solución 4 (proporción CAT/Ge = 5,72) (derecha)

Tabla III.58. Rendimientos de precipitación obtenidos en el ensayo de precipitación de Ge con CAT y CTAB a partir de un lixiviado de cenizas

CAT/Ge					
	1,94	2,38	3,30	5,72	8,25
RP (%)	60,0	77,3	89,3	92,0	93,7

Analizando los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, se puede afirmar, que la proporción CAT/Ge estequiométrica para la formación del complejo (3/1) es suficiente para conseguir una precipitación importante del Ge, en una solución en la que sólo haya Ge. Cuando, además del germanio, en la solución se encuentren otros metales que puedan competir por el CAT, la cantidad necesaria de este reactivo dependerá del contenido de dichas interferencias.

En el caso de la precipitación a partir de soluciones en las que previamente se ha separado el Ge de la mayoría de los elementos interferentes, como es el caso de las soluciones obtenidas tras aplicar el método de extracción I-I con CAT y TOA, la cantidad necesaria de CAT y CTAB para precipitar el Ge es la misma que en el caso de la precipitación a partir de patrones. En estos ensayos se han obtenido rendimientos algo superiores a los alcanzados a partir de patrones, lo que puede estar justificado por la presencia en la solución de restos de CAT procedentes de la extracción I-I.

En la precipitación directa a partir de lixiviados de cenizas, la cantidad de CAT necesaria para precipitar el 90% del germanio es mayor que en los casos anteriores. Aún utilizando un gran exceso de CAT, el rendimiento de precipitación obtenido en este ensayo es algo menor que el de los ensayos anteriores. Además, el exceso de CAT utilizado para precipitar una mayor cantidad de Ge, aunque aumenta algo el rendimiento de la precipitación, produce problemas en la filtración, haciendo necesaria una decantación previa a la filtración.

1.5.2. Efecto del orden de adición de los reactivos

En este ensayo se ha estudiado la importancia del orden de adición de los reactivos en la precipitación del Ge. Para ello, se ha elegido un extracto acuoso obtenido en el ensayo de extracción con CAT y TOA, utilizando una solución re-extractante ácida (HCl 3M). Esta

solución se ha diluido y se ha dividido en dos porciones de igual volumen (Tabla III.59): al primer volumen se le ha añadido CAT y CTAB. Tras la disolución de ambos reactivos, se ha ajustado el pH a 13. Al segundo volumen se le han añadido las mismas cantidades de reactivos que a la muestra anterior, pero en orden inverso, primero se ha añadido el CTAB y posteriormente, tras el ajuste de pH, se ha añadido el CAT. Los rendimientos de precipitación se muestran en la misma tabla anterior. En ella se puede comprobar la importancia del orden en el que se añaden los reactivos, ya que en la solución en la que se añade el CAT al final, la precipitación es prácticamente inexistente. Probablemente, el ajuste de pH tras la adición de CTAB, invalide a éste para la formación del complejo, o bien sea la adición de CAT a pH = 13 lo que produzca dicho efecto.

Tabla III.59. Efecto del orden de adición de los reactivos en la precipitación de Ge con CTAB

V(mL) de solución	Contenido de germanio (mg/L)	1º paso	2º paso	3º paso	RP _{Ge} (%)
75	75,9	CAT/Ge = 4	CTAB/Ge = 2	pH = 13	97,1
75	75,9	CTAB/Ge = 2	pH = 13	CAT/Ge = 4	4,0

1.5.3. Precipitación sin adición de CAT fresco

Como los extractos acuosos concentrados de Ge, procedentes del método de extracción I-I con CAT y TOA contienen CAT, se ha comprobado también si es posible precipitar el Ge añadiendo solamente CTAB (CTAB/Ge molar: 3). Así, se ha tomado una solución obtenida mediante el proceso de extracción con solventes utilizando como solución re-extractante una solución de NaOH 1M. A dicha solución se le ha añadido CTAB y se ha ajustado el pH a 13.

El rendimiento de precipitación obtenido en esta prueba ha sido de un 5,4%, por lo que se puede concluir que la cantidad disuelta de CAT en la solución, o la forma en que se encuentra, hacen imposible una precipitación cuantitativa del Ge.

1.5.4. Efecto del pH

Experiencia 1

Para estudiar el efecto del pH en la precipitación del Ge como complejo Ge-CAT-CTAB, se ha preparado una solución de Ge de 50 mg/L a partir de un patrón. A continuación se han tomado 5 volúmenes iguales de dicha solución, y a cada uno de ellos se le ha añadido CAT (CAT/Ge molar = 5) y CTAB (CTAB/Ge molar = 2). Una vez disueltos los reactivos, el pH de la solución se ha ajustado a diferentes valores (4,1; 8,9; 10,3; 11,7 y 12,4).

En la Figura III.48 se puede ver que a partir de pH = 8, se puede recuperar el 97% del Ge en solución, dándose el máximo rendimiento de precipitación (>98%) cuando el pH alcanza el valor de 11.

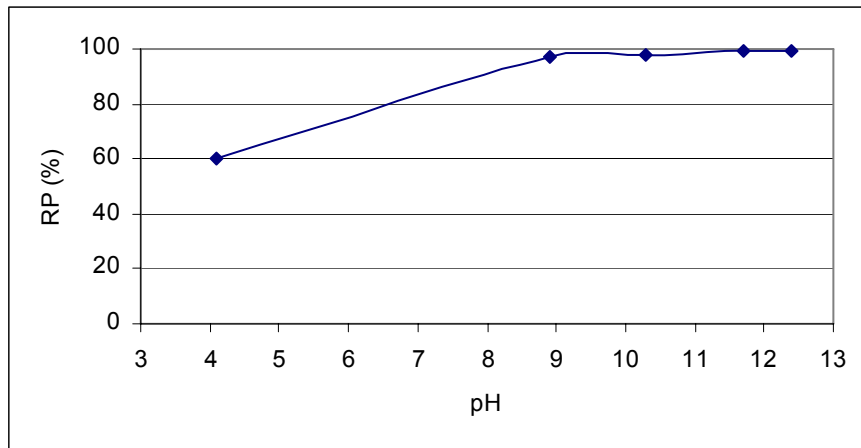


Figura III.48. Rendimientos de precipitación del Ge en función del pH

◆ Experiencia 2

Tras comprobar que la precipitación es prácticamente cuantitativa con un patrón de Ge a partir de pH 8, se han repetido los ensayos con un lixiviado de cenizas, probando ahora un exceso de CAT mayor que el utilizado en el punto anterior, e intentando afinar algo mejor el pH de precipitación. Para ello, se diseñó el proceso que se muestra en la Figura III.49, empleando unas condiciones experimentales definidas por las proporciones molares $CAT/Ge = 12$ y $CTAB/Ge = 3$.

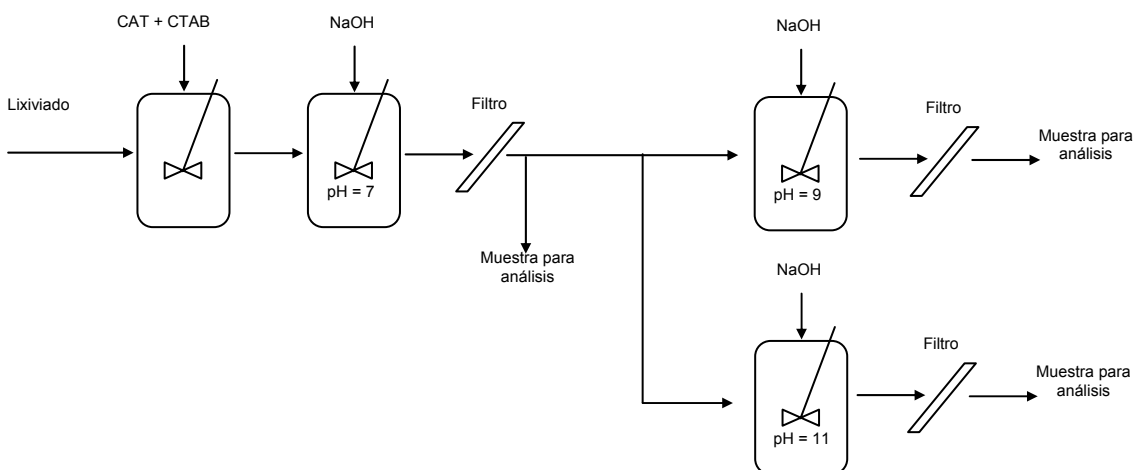


Figura III.49. Esquema de la experiencia de precipitación con CTAB de un lixiviado para ver la influencia del pH

En este ensayo se ha añadido CAT y CTAB al lixiviado, y se ha ajustado el pH a 7. El precipitado se ha filtrado (para llevarlo posteriormente a una etapa de tostación) y el líquido filtrado se ha dividido en dos porciones iguales tras separar una muestra para análisis. El pH de una de las porciones se ha ajustado a pH 9 y el de la otra a 11.

Los valores de las concentraciones de germanio en el lixiviado (26,7 mg/L) y en la solución residual obtenida a pH = 7 (1,1 mg/L), permiten calcular el rendimiento de la precipitación de

Ge a pH = 7 (95,9%). A la vista de los resultados, se puede ver que la precipitación del germanio ocurre casi totalmente a pH = 7. Por otro lado, si se analizan las composiciones del lixiviado y del residuo acuoso obtenido tras la precipitación a ese pH, incluyendo además del Ge a otros elementos, se puede determinar cuáles han precipitado en el proceso. La Tabla III.60 muestra las concentraciones de una serie de elementos en el lixiviado y en el filtrado a pH = 7.

Tabla III.60. Comparación entre el lixiviado y el filtrado tras la precipitación con CTAB

	Lixiviado	Filtrado a pH = 7
Elemento	Composición (mg/L)	
As	13,2	13,1
Ca	28,3	28,2
Ge	26,7	1,1
Mg	13,5	13,4
Mo	0,3	<0,3
S	49,4	41,1
Sb	20,5	18,8
V	0,2	<0,1

Las composiciones del lixiviado y del filtrado son similares para el resto de elementos no mostrados en la Tabla, excepto en el caso del Na

En la tabla anterior se puede ver que, excepto en el caso del Ge, la composición del lixiviado no difiere sensiblemente de la del filtrado. Así, se pueden calcular las cantidades de elementos precipitados junto al Ge, resultando valores muy pequeños, lo que demuestra la elevada selectividad del método de precipitación desarrollado.

Tras analizar los resultados obtenidos en el estudio del pH óptimo para la precipitación del Ge con CAT y CTAB, se ha determinado que la precipitación debe realizarse a pHs superiores a 8, para obtener un rendimiento superior al 95%.

Cuanto mayor es el pH de la solución, mayor es el tamaño de las partículas de sólido generadas, pero, al mismo tiempo, en la solución aparece una turbidez, que puede deberse a la oxidación del CAT, que dificulta en gran medida la filtración. Por otro lado, desde el punto de vista de los residuos generados, conviene ajustar el pH a valores neutros. Una vez filtrada la solución y recuperado el sólido, la influencia del pH en la etapa de precipitación sigue patente, ya que la composición del sólido obtenido tras la tostación del precipitado depende en gran medida de la presencia en la solución de Na y ésta se ve influida por el pH. Cuanto mayor sea esta cantidad, menor será la pureza del sólido, como se comprobará en el apartado 1.5.5. (*Tostación de los precipitados*).

A la vista de las consideraciones anteriores, se ha adoptado el pH = 8 como el valor óptimo para el proceso de precipitación de Ge con CAT y CTAB.

1.5.5. Tostación de los precipitados

Una vez confirmada la posibilidad de recuperar el Ge disuelto en solución acuosa mediante la adición de CAT y CTAB, se ha procedido a estudiar la tostación los sólidos obtenidos para eliminar la materia orgánica. Los sólidos seleccionados proceden de los ensayos que se especifican en la Tabla III.61.

Tabla III.61. Condiciones en las que se han obtenido los sólidos seleccionados para las pruebas de tostación

Solución	[Ge] (mg/L)	CAT/Ge (molar)	CTAB/Ge (molar)	pH	Sólido
Patrón	50,0	5	2	11	S1
Solución básica	56,2	3	2	11	S2
Solución ácida	41,3	3	2	10	S3
Lixiviado	26,7	12	3	7	S4
Solución ácida	75,9	4	2	13	S5

El sólido **S1** se ha tostado de la siguiente forma: el precipitado se ha calentado en una estufa a 110 °C durante 2 h, para eliminar el agua, y posteriormente en un horno-mufla, programando para ello una rampa de calentamiento con la que se ha calentado el sólido desde temperatura ambiente hasta 550°C durante una hora. Tras mantener la temperatura durante otra hora, se ha realizado luego una nueva rampa de calentamiento hasta 750°C durante una hora. A continuación se ha mantenido la temperatura de 750°C durante otra hora más, tras lo que se han pesado los sólidos. Posteriormente, se ha repetido esta rampa hasta pesada constante.

El análisis químico reflejado en la Tabla III.62 muestra la presencia mayoritaria del Ge en el sólido. Habida cuenta de que el sólido S1 descrito en este ensayo se ha obtenido a partir de un patrón de Ge, y que se han analizado los principales elementos mayoritarios, los resultados indican que el proceso de tostación no ha sido muy eficiente, ya que no se ha conseguido una buena eliminación de la materia orgánica del sólido. Si se acepta la hipótesis de que la materia que falta en los resultados del análisis de componentes mayoritarios es debida a la materia orgánica no quemada, se pueden corregir los valores obtenidos refiriéndolos a la fracción inorgánica analizada (45,1%). De esta forma, se pueden obtener los datos recogidos en la Tabla III.62, bajo la denominación de composición corregida.

Para apoyar la hipótesis anterior, se ha procedido a realizar un estudio de rayos X del producto obtenido tras la tostación del sólido S1. Así, si se analiza el difractograma obtenido (Figura III.50), se puede observar que los principales componentes son GeO₂ con trazas de germanato sódico y albita. Además, la microscopía SEM muestra que la cristalización es sólo parcial, y en la Figura III.51 se puede ver que los cristales tienen un tamaño de decenas de µm.

Tabla III.62. Composición del precipitado S1 tras su tostación (%p/p)

	GeO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂
Medida	39,0	<0,2	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	ND	5,0	<0,1	<0,1	0,1
Corregida	86,5	<0,4	<0,4	<0,2	<0,4	<0,2	ND	11,1	<0,2	<0,2	0,2

ND: no detectado

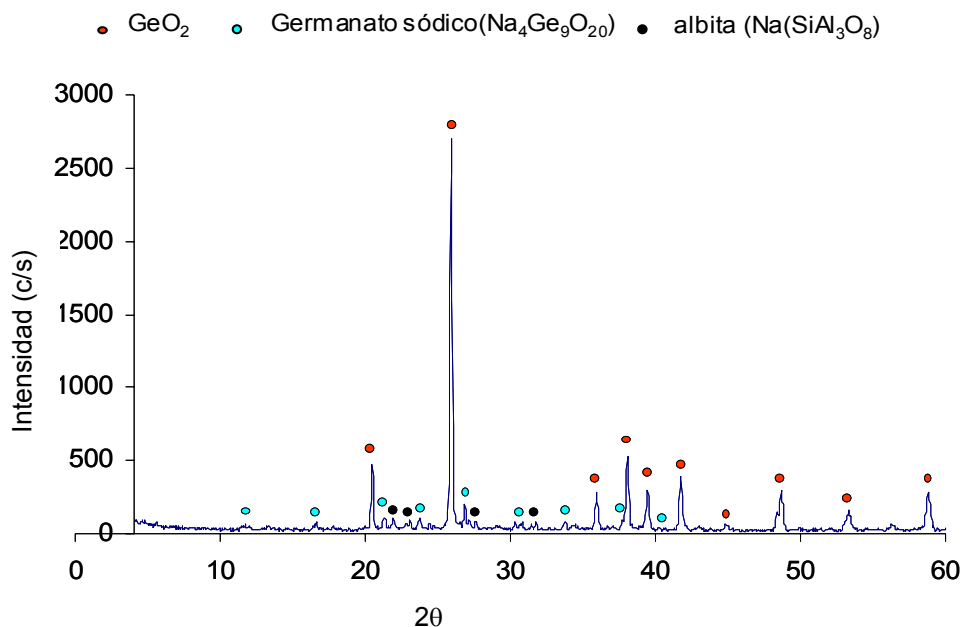


Figura III.50. Diffractograma del S1 tras su tostación

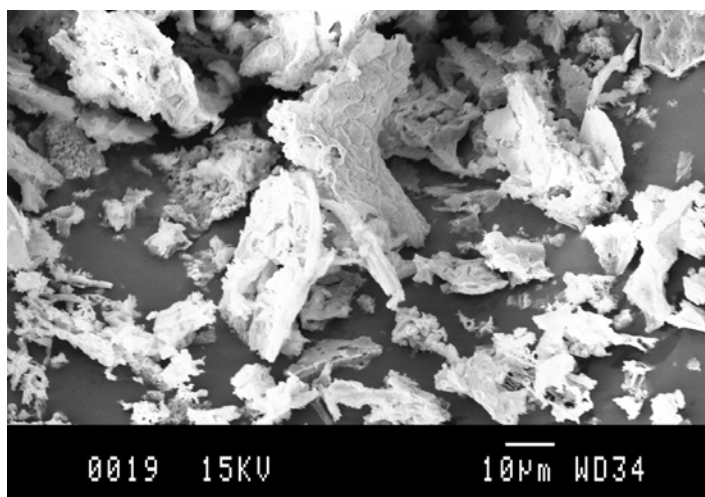


Figura III.51. Microfotografía SEM del sólido S1 tras su tostación

La tostación del sólido **S2** se ha realizado con el mismo procedimiento descrito para el sólido S1. Igual que en el caso del sólido S1, se ha repetido todo el procedimiento de calentamiento hasta pesada constante. El difractograma del sólido calcinado se muestra en la Figura III.52.

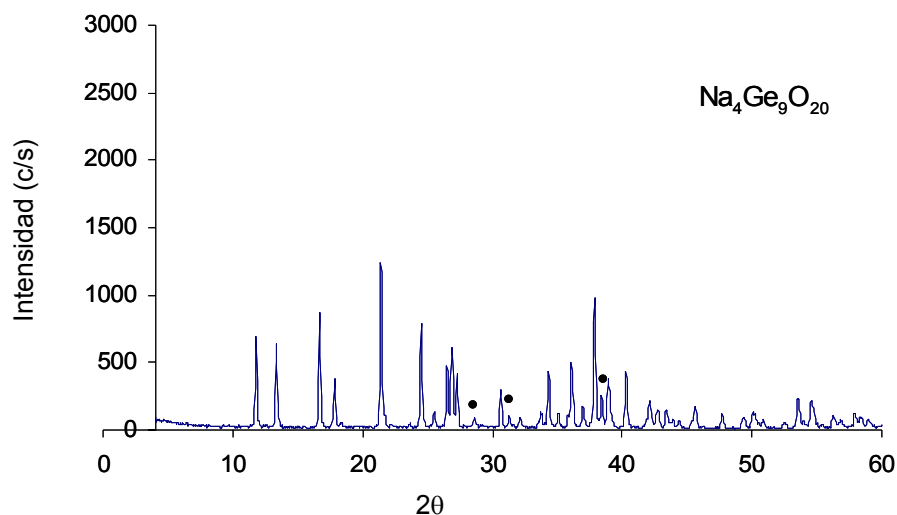


Figura III.52. Diffractograma del sólido S2 tras su tostación

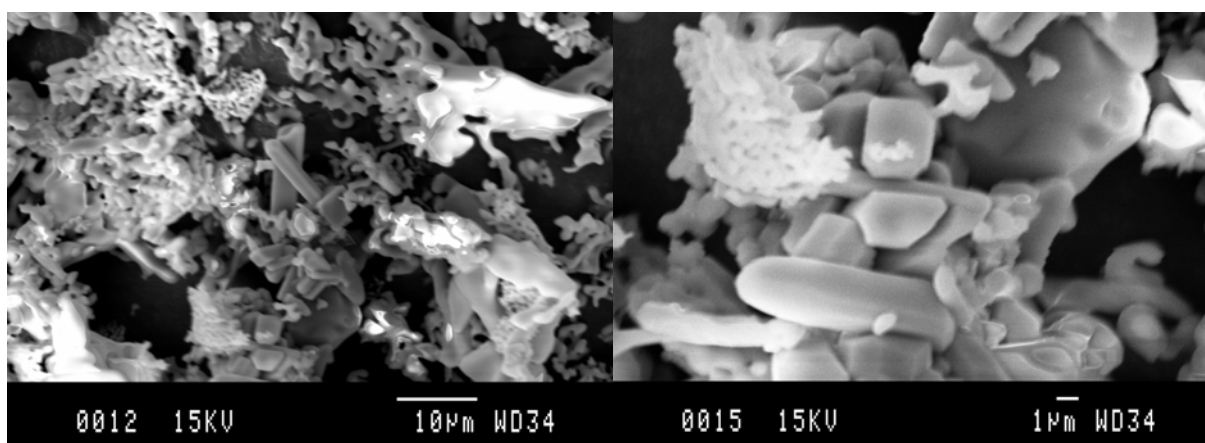


Figura III.53. Microfotografías SEM del sólido S2 tras su tostación

En este caso, aunque el sólido tras la tostación sigue estando constituido mayoritariamente por germanio (35%), la especie cristalina principalmente detectada es el germanato sódico, y no GeO_2 . Este hecho está claramente relacionado con el origen del sólido S2, obtenido a partir de una re-extracción básica del extracto orgánico producido en el proceso de extracción I-I.

La tostación del sólido **S3** se ha realizado de la misma forma que las anteriores. Las Tablas III.66 y III.67 muestran la composición del sólido tras la tostación. El análisis químico del sólido obtenido tras la tostación muestra una cantidad mayoritaria de Ge (47%) como GeO_2 , con pequeñas proporciones de impurezas de Ca, Na y Al.

El diffractograma (Figura III.54) señala la presencia mayoritaria de Ge en forma de óxido de germanio, con trazas de germanatos sódico y sódico-cálcico, así como de CaO. En cambio, las microfotografías SEM (ver Figura III.55) muestran que el sólido no presenta una gran cristalización, y tan sólo se observan unos pequeños cristales.

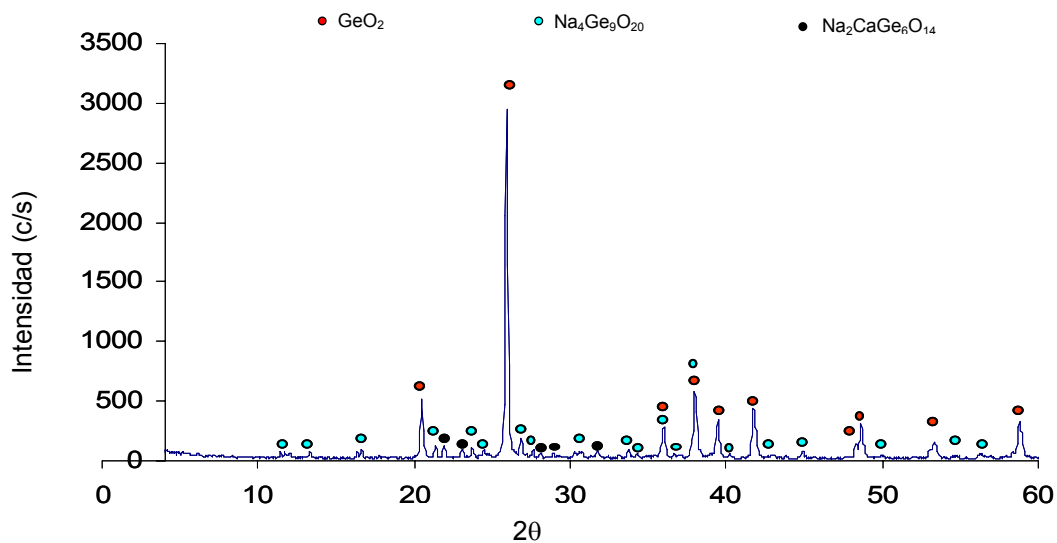


Figura III.54. Diffractograma del sólido S3 tras su tostación

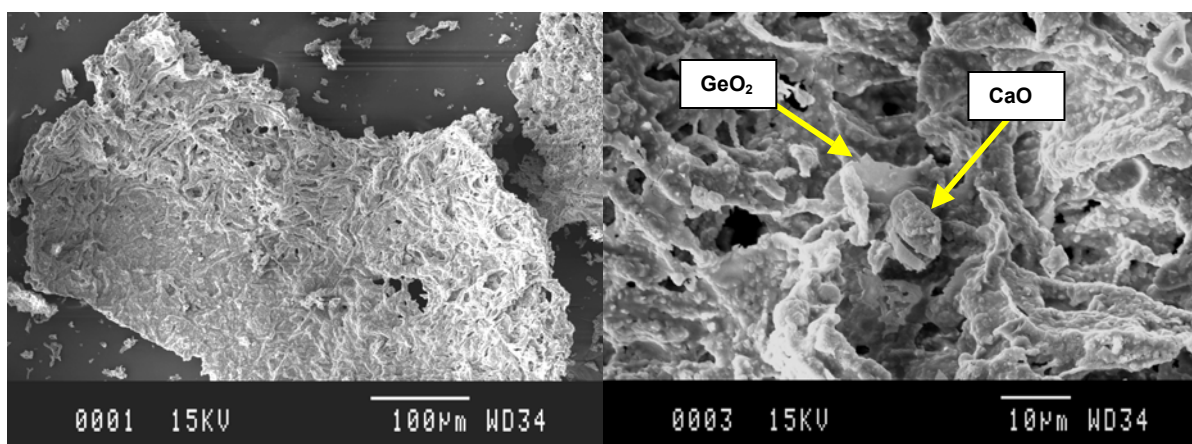


Figura III.55. Microfotografías SEM del sólido S3 tras su tostación. Aspecto general (izquierda) y detalle de pequeños cristales de GeO_2 y CaO (derecha)

El sólido **S4** se ha tostado utilizando una rampa de calentamiento diferente a las anteriores. El proceso ha consistido en el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 750°C durante dos horas, a partir de las cuales la temperatura se ha mantenido constante durante cinco horas, tras lo que se ha pesado el sólido resultante. La rampa anterior se ha repetido hasta pesada constante.

El análisis mineralógico del sólido S4 muestra la presencia mayoritaria de óxido de Ge hexagonal con trazas de óxido de germanio tetragonal (Figura III.56).

Los análisis realizados mediante SEM-EDX del sólido S4 muestran como los pequeños cristales de GeO_2 , de tamaño $2\text{-}3\ \mu\text{m}$, en ocasiones están envueltos por una matriz orgánica porosa (Figura III.57), probablemente restos de CTAB no volatilizado durante el proceso de calcinación. En la Figura III.58 se observa que, a pesar del alto grado de ordenamiento cristalino que evidencia el espectro de difracción, la morfología de los cristales no está

completamente definida. Además, el análisis EDX, indicado en la Figura III.58 muestra como algunos cristales de GeO_2 contienen impurezas de Si, K, Fe, Ca y V.

El análisis químico del sólido S4, que se muestra en las Tablas III.63 y III.64, revela una pureza de GeO_2 del 75%. En forma de óxidos, las principales impurezas en el precipitado son: Sb_2O_5 (3%), Al_2O_3 (2,2%), Mo_2O_3 (1,6%), V_2O_5 (1,5%), Fe_2O_3 (1%) y CaO (0,7%).

Cabe destacar que, una fracción significativa del sólido resultante tras la calcinación del S4, aproximadamente un 10% del peso de muestra, permanece en forma de residuo cuando se somete a una digestión ácida. Muy probablemente se trate de la fracción orgánica residual tras la calcinación, normalmente poco soluble en los ácidos utilizados. Por este motivo la suma total de óxidos mayoritarios y elementos traza sólo alcanza el 86%. Este hecho indica que las condiciones utilizadas para la calcinación (temperatura, tiempo de calcinación, etc) han resultado insuficientes para destruir toda la materia orgánica.

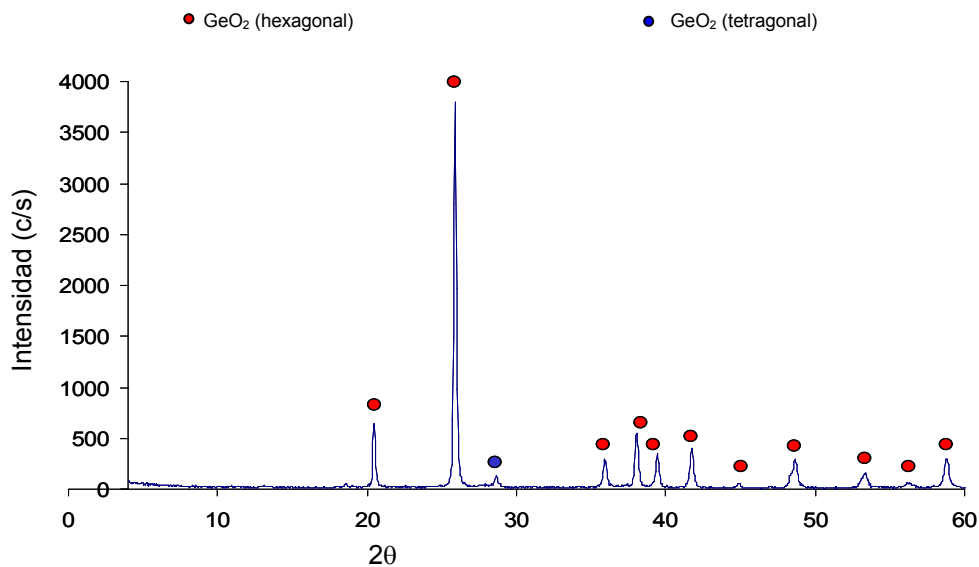


Figura III.56. Difractograma del sólido S4 tras su tostación

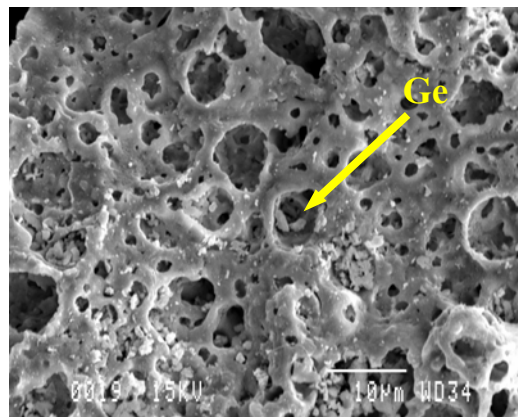


Figura III.57. Microfotografía SEM del sólido S4 tras su tostación

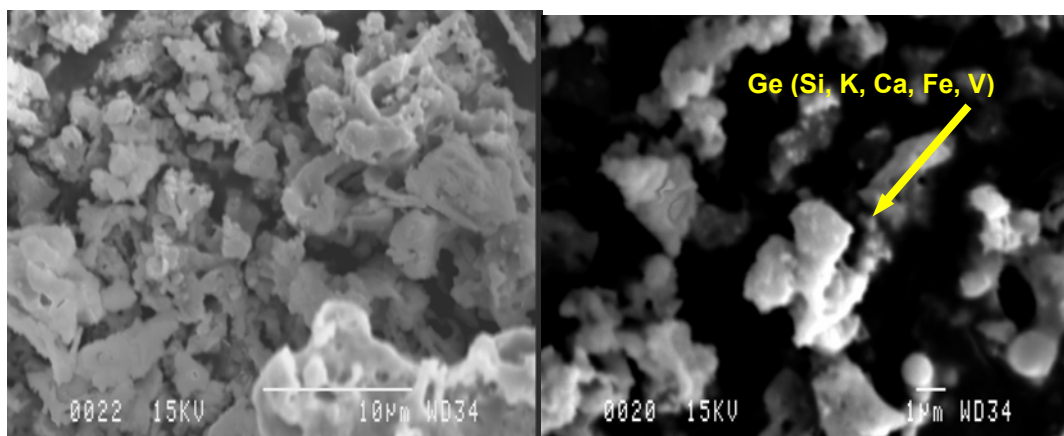


Figura III.58. Microfotografías SEM del sólido S4 tras su tostación

El sólido **S5** se ha tostado empleando el mismo proceso de calentamiento descrito para el sólido S2.

La composición del sólido S5 tras la tostación se muestra en las Tablas III.63 y III.64. El análisis químico del sólido muestra que el elemento mayoritario es el germanio (32% como óxido), seguido del Na (1,3% como óxido). Por lo que respecta a las especies cristalinas presentes, en el difractograma que se muestra en la Figura III.59 se pone de manifiesto la presencia mayoritaria de germanio, en forma de óxido hexagonal y trazas de germanatos sódico y sódico-cálcico.

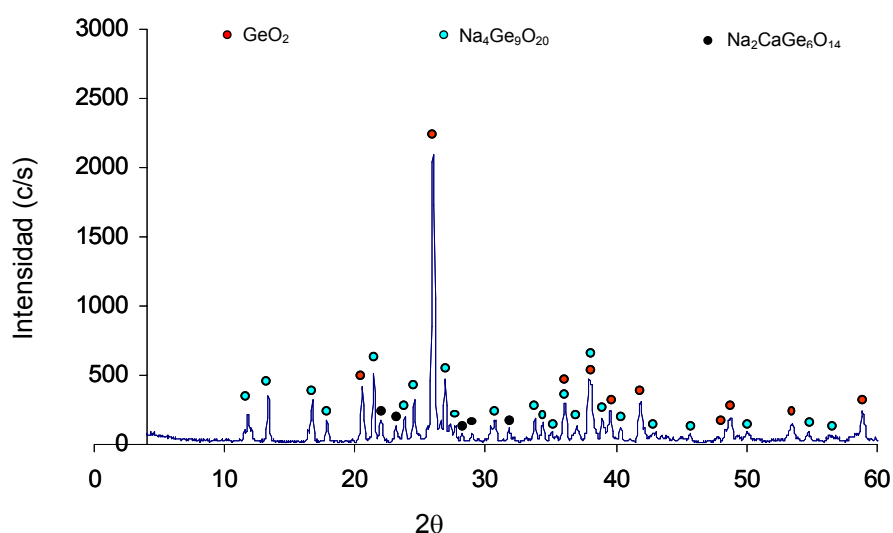


Figura III.59. Difractograma del sólido S5 tras su tostación

El sólido presenta además cristales de óxido de germanio con un grado de cristalización alto, aunque ésta no es total, como se puede observar en la Figura III.60.

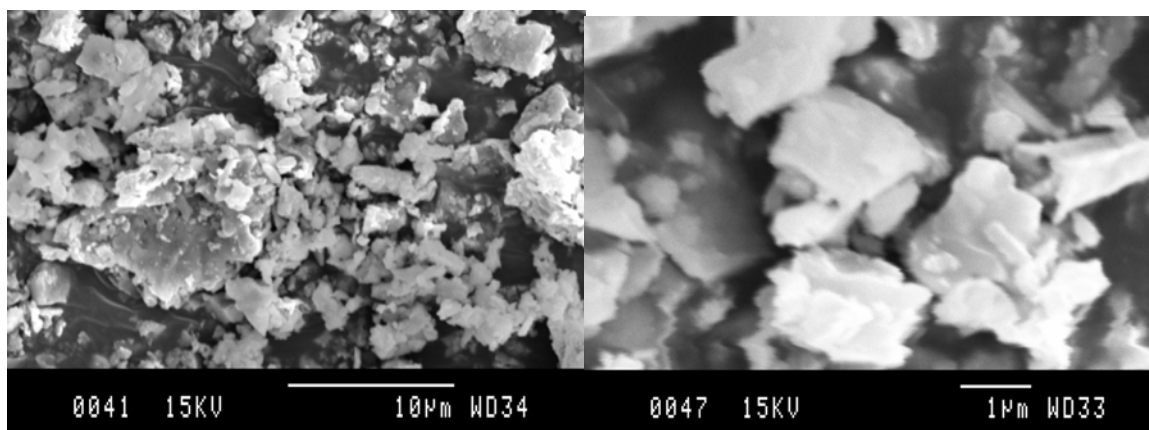


Figura III.60. Microfotografías del sólido S5 tras su tostación. Aspecto general del calcinado (izquierda) y detalle de los cristales de GeO_2

Los resultados obtenidos en el análisis químico del sólido S5 ponen de manifiesto de nuevo un pobre proceso de calcinación, ya que después del exhaustivo análisis de componentes inorgánicos realizado, la parte no caracterizada del sólido no tiene más remedio que ser la materia orgánica no eliminada. Por ello, lo mismo que se ha hecho en el caso del sólido S1, en las Tablas III.63 y III.64 se han corregido las concentraciones de los elementos analizados, ajustando los valores medidos al 100%, suponiendo que la diferencia debe ser agua, sílice y/o restos de CTAB.

Tabla III.63. Contenido de elementos mayoritarios (óxidos, en %) de los sólidos tras tostación

	S2	S2 corregido	S3	S3 corregido	S5	S5 corregido		S4	S4 corregido
GeO₂	35,0	78,1	47,0	90,2	32,0	91,4	GeO₂	75,0	94,9
Al₂O₃	<0,2	< 0,5	0,4	0,8	0,6	1,7	Al₂O₃	2,2	2,8
CaO	0,6	1,3	1,6	3,1	0,4	1,1	CaO	0,7	0,9
Fe₂O₃	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,3	Fe₂O₃	1,0	1,3
K₂O	0,4	0,9	<0,2	< 0,4	<0,2	< 0,6	K₂O	< 0,2	< 0,3
MgO	0,1	0,2	0,1	0,2	<0,1	< 0,3	MgO	0,1	0,1
MnO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	MnO	0,0	0,0
Na₂O	8,1	18,1	2,6	5,0	1,3	3,7	Na₂O	< 0,1	< 0,1
P₂O₅	<0,1	< 0,2	<0,1	< 0,2	<0,1	0,3	P₂O₅	< 0,1	< 0,1
SO₃	<0,1	< 0,2	0,2	0,4	<0,1	< 0,3	SO₃	< 0,1	< 0,1
TiO₂	0,1	0,2	<0,1	< 0,2	<0,1	< 0,3	TiO₂	0,1	0,1

ND: no detectado

Tabla III.64. Contenido de elementos minoritarios (mg/kg) de los sólidos tras tostación

	S2	S2 corregido	S3	S3 corregido	S5	S5 corregido		S4	S4 corregido
As	21,0	46,9	18,0	34,6	8,0	22,9	As	323,0	408,6
B	179,0	399,4	218,0	418,4	41,0	117,1	B	69,0	87,3
Ba	61,0	136,1	51,0	97,9	35,0	100,0	Ba	39,0	49,3
Be	ND	ND	0,3	0,6	0,1	0,3	Be	1,5	1,9
Bi	ND	ND	6,3	12,1	0,5	1,4	Bi	0,01	0,01
Cd	1,0	2,2	1,0	1,9	0,5	1,4	Cd	17,0	21,5
Co	1,0	2,2	1,0	1,9	1,0	2,9	Co	12,0	15,2
Cr	9,0	20,1	36,0	69,1	7,0	20,0	Cr	199,0	251,7
Cs	ND	ND	1,6	3,1	ND	ND	Cs	12,7	16,1
Cu	291,0	649,4	99,0	190,0	125,0	357,0	Cu	94,0	118,9
Ga	2,0	4,5	4,0	7,7	3,0	8,6	Ga	235,0	297,2
Hf	19,0	42,4	17,0	32,6	9,0	25,7	Hf	0,5	0,6
Li	636,0	1419,3	21,0	40,3	10,0	28,6	Li	28,0	35,4
Mo	2,0	4,5	2,0	3,8	<0,01	< 0,03	Mo₂O₃	1,6	2,0
Nb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	21,0	46,9	41,0	78,7	28,0	80,0	NiO	0,2	0,3
Pb	30,0	67,0	98,0	188,1	19,0	54,3	Pb	289,0	365,6
Rb	1,0	2,2	3,0	5,8	1,0	2,9	Rb	29,0	36,7
Sb	6,0	13,4	3,0	5,8	2,0	5,7	Sb₂O₅	3,0	3,8
Sc	3,0	6,7	7,0	13,4	5,0	14,3	Sc	0,8	1,0
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Se	6,3	8,0
Sn	2,0	4,5	2,0	3,8	3,0	8,6	Sn	4,1	5,2
Sr	14,0	31,2	37,0	71,0	11,0	31,4	Sr	25,3	32,0
Ta	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	Ta	<0,001	< 0,0
Th	0,3	0,7	0,8	1,5	0,4	1,1	Th	1,3	1,6
Ti	656,0	1463,9	91,0	174,7	70,0	199,9	Ti	-	-
Tl	ND	ND	0,1	0,2	ND	ND	Tl	-	-
U	0,1	0,2	0,2	0,4	0,7	2,0	U	1,3	1,6

Tabla III.64 (continuación)

	S2	S2 corregido	S3	S3 corregido	S5	S5 corregido		S4	S4 corregido
V	16,0	35,7	14,0	26,9	2,0	5,7	V₂O₅	1,5	1,9
W	7,0	15,6	3,0	5,8	1,0	2,9	W	4956,0	6268,7
Y	4,0	8,9	5,0	9,6	3,0	8,6	Y	10,5	13,3
Zn	196,0	437,4	338,0	648,8	327,0	934,0	Zn	931,0	1177,6
Zr	268,0	598,1	182,0	349,3	96,0	274,2	Zr	64,0	81,0

ND: no detectado

A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de precipitación con CAT y CTAB, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- En ausencia de otros iones, las proporciones CAT/Ge = 3 y CTAB/Ge = 2 son suficientes para precipitar más del 90% del Ge presente en solución. En presencia de otros cationes, como es el caso de los lixiviados, es necesario añadir un exceso de CAT y CTAB para alcanzar una precipitación cuantitativa, debido al consumo de reactivos producido por los otros metales.
- Con respecto al pH, y como condición necesaria se debe superar el valor de pH 7 para que precipite el sólido. Por otra parte, aunque el rendimiento de precipitación no aumenta excesivamente, el valor máximo se alcanza para pH = 11 y además cuanto más básico es el pH, más grandes son las partículas de precipitado. A pesar de lo anterior la operación de filtración en un medio muy básico no siempre es favorable por lo que se ha adoptado como óptimo un valor de pH 8.
- El orden de adición de reactivos es otro parámetro de importancia en el proceso de precipitación de Ge con CAT y CTAB. Si el CAT se añade en primer lugar, se consigue precipitar cuantitativamente, pero si se añade el CTAB en primer lugar, sólo se consigue precipitar un 4% del Ge.
- Por lo que respecta a la tostación de los precipitados, los resultados ponen de manifiesto la dificultad para conseguir una eliminación completa de la materia orgánica. En los ensayos realizados calcinando hasta una temperatura de 750°C, a pesar de que las tostaciones se han realizado hasta pesada constante, existen claras evidencias de que en los precipitados no se ha conseguido eliminar totalmente la materia orgánica.
- En cuanto a las especies obtenidas, en todos los casos ensayados la especie mayoritaria ha sido el GeO₂, excepto en el caso del precipitado obtenido a partir de una solución básica (procedente de una extracción con solventes). En este caso, probablemente la abundancia de Na en solución, y al carácter alcalino del medio, provocan la precipitación de un germanato de sodio en lugar del óxido de germanio.

En general se ha demostrado que es posible la precipitación del Ge con CAT y CTAB, y que los precipitados tras la tostación proporcionan en todos los casos ensayados un producto

sólido enriquecido en Ge y prácticamente libre de impurezas. Los metales que acompañan al Ge lo hacen en una proporción mínima, siendo el Na y el Ca los más importantes. Estos elementos y otros que en muy pequeña proporción se pueden encontrar en el producto sólido final no suponen un grave inconveniente para los procedimientos habituales de purificación de Ge.

2. EXTRACCIÓN DEL GERMANIO EN PROCESOS CONTINUOS

2.1. ENSAYOS EN UNA PLANTA DE ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Para confirmar los resultados de la lixiviación de la ceniza volante, obtenidos a escala de laboratorio, y para poder estudiar otras variables de interés a mayor escala, se decidió realizar una serie de experiencias en las instalaciones de la empresa APPLUS en Barcelona. Para ello, contando con la colaboración del Instituto Jaume Almera del CSIC y del grupo de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Barcelona, se configuró una planta de lixiviación de cenizas con operación en continuo, alquilando una serie de equipos a la empresa APPLUS.

La experimentación llevada a cabo en la planta se ha basado en la programación de una serie de experiencias que comprenden la dosificación de las primeras materias (agua y ceniza), la lixiviación de la ceniza volante y la separación de ambas fases.

En el esquema de la Figura III.61 se refleja la disposición de los equipos, realizada en tres niveles:

En el nivel superior se encuentra el reactor R-1, en el que el agua se precalienta antes de enviarla al reactor (R-2), situado en el nivel intermedio. El reactor R-2 permite la dosificación del agente lixivante al reactor principal (R-3), el cual se encuentra anclado al suelo del nivel intermedio. En este mismo nivel se encuentran el dosificador de ceniza (D), que alimenta al reactor R-3, y el reactor de dosificación de la mezcla ceniza-agua (R-4) que sirve a una centrifuga situada en el nivel inferior, donde se realiza la separación del lixiviado de la ceniza húmeda.

2.1.1. Equipos

Los equipos utilizados han sido:

Reactor (R-1): un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 40 L de capacidad, dotado de un agitador de velocidad variable, de una camisa calefactora alimentada con vapor y de un termopar que envía los datos de temperatura al programa de control. La alimentación al reactor se realiza por la parte superior. La salida del reactor (por fondos) está controlada por una válvula de bola (ver Figura III.62).

Reactor dosificador (R-2): un reactor cilíndrico de polietileno de 30 L de capacidad, graduado, con una salida por fondos controlada con una válvula de bola. Este reactor conecta el reactor de precalentamiento con el de lixiviación, permitiendo la dosificación del líquido que entra en el reactor principal (R-3) (Figura III.62)

Reactor (R-3): un reactor cilíndrico de acero Hastelloy de 100 L de capacidad, dotado de un agitador doble de velocidad variable y una camisa calefactora alimentada con vapor. Al igual que en el caso del reactor R-1, un termopar envía la información de la temperatura al programa de control (Figura III.63).

La alimentación de la ceniza se realiza por un orificio practicado en la tapa superior. El sistema de agitación, como se ve en la Figura III.64, consta de un agitador doble, con forma de ancla en el fondo y con tres palas rectas situadas a una altura de 20 cm con respecto al anterior. También en el interior del reactor está sumergido el tubo buzo cuya boca se encuentra a 30 cm aproximadamente del fondo del mismo. Dicho tubo, de 1 cm de diámetro interior, descarga en el reactor R4 mediante succión, debido al vacío creado por el sistema de vacío de las instalaciones de APPLUS.

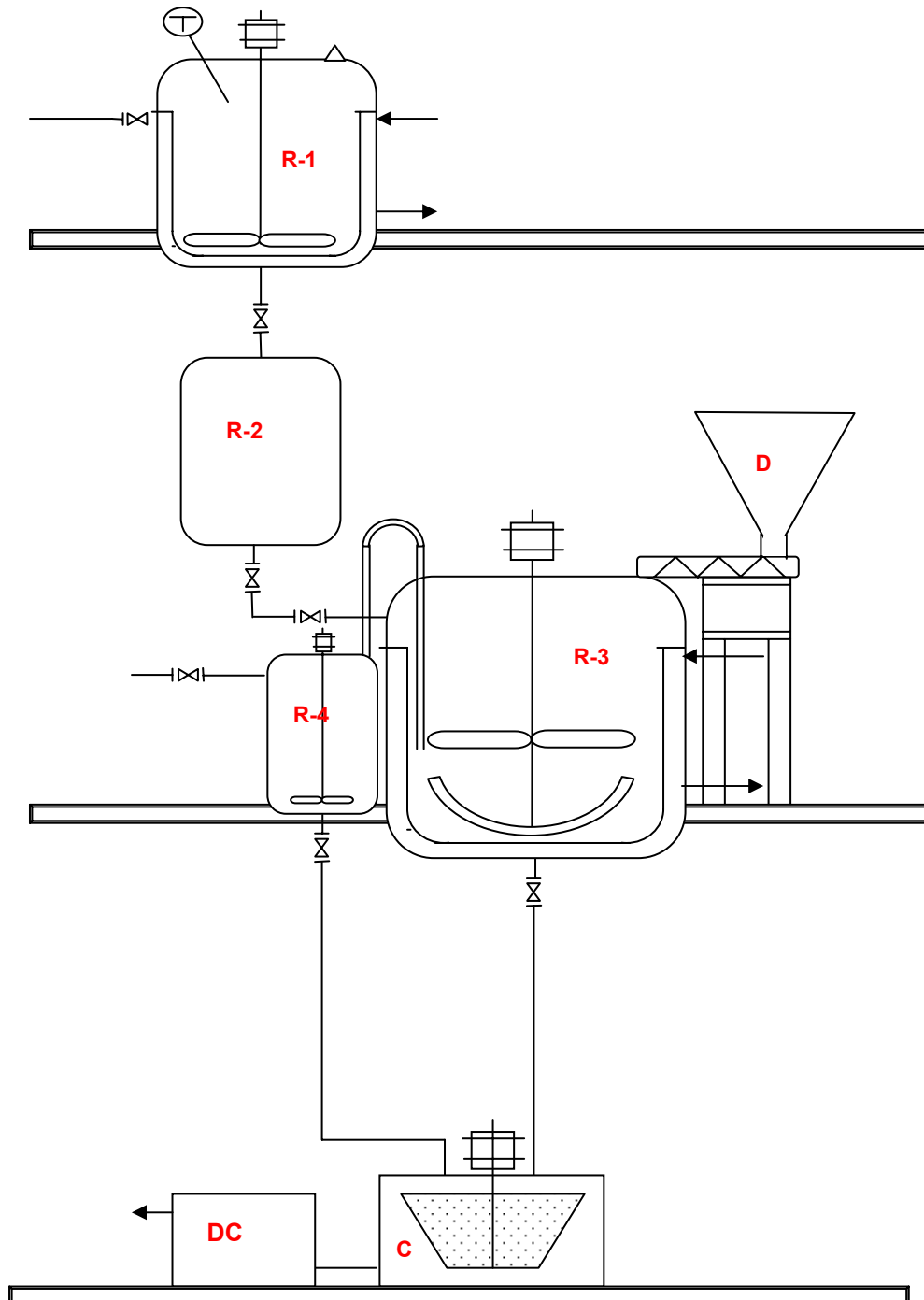


Figura III.61. Esquema del montaje original de la planta

Además del tubo buzo, existe otra salida del reactor R-3 (situada en el fondo del mismo), que está controlada por una válvula de bola y otra de volante. Esta salida comunica el reactor R-3 con la centrífuga, para facilitar la descarga total y las labores de limpieza del mismo.



Figura III.62. Reactor de precalentamiento del agua (R-1) (izquierda) y reactor de dosificación del agua de entrada al reactor (R-2) (derecha)



Figura III.63. Reactor de lixiviación (R-3) (vista exterior)

Reactor de descarga (R-4): se trata de un equipo cilíndrico de vidrio de 10 L de capacidad, graduado. Está dotado de un sistema de agitación de velocidad variable y está conectado

con el sistema de vacío. La descarga de este reactor se realiza por fondos, y la salida está controlada por una válvula de volante. En la Figura III.66 se muestra el nivel intermedio de la planta, en el que se encuentran los equipos antes mencionados.



Figura III.64. Detalles del interior del reactor R-3 (tubo buzo y sistema de agitación) (izquierda) y de la salida del reactor (válvula de bola) (derecha)

Centrífuga filtrante (C): modelo RINA 100U400, de extracción líquida en continuo y velocidad variable (Figura III.67), que dispone de un tambor cilíndrico (400 mm de diámetro) perforado de 13 L de capacidad, y de sacos filtrantes intercambiables. La descarga en la centrífuga ocurre por gravedad, y el líquido centrifugado pasa a un reactor (DC), colocado en serie con la centrífuga, de donde se extrae mediante sifonado.



Figura III.65. Reactor de dosificación (R-4) de la salida del reactor de lixiviación



Figura III.66. Esquema general del nivel intermedio



Figura III.67. Centrifuga

El sólido centrifugado se descarga por la parte superior del tambor principal, el cual está sujeto por pernos, y permite el cambio del saco filtrante, y la toma de muestras del sólido (ver Figura III.68).

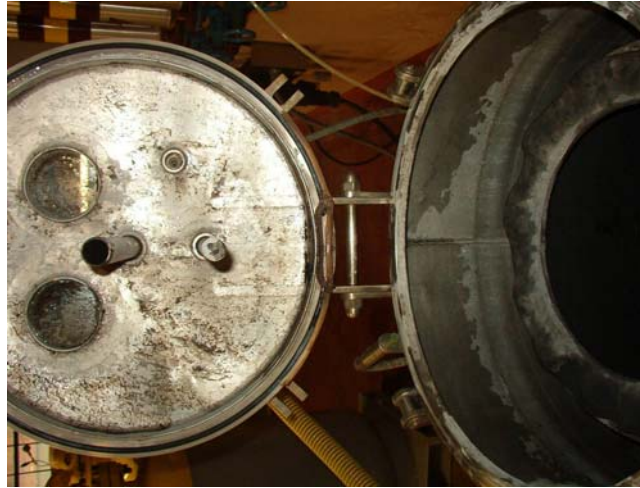


Figura III.68. Detalle de la centrifuga abierta (sistema de apertura y saco de ceniza centrifugada)

Dosificador de sólidos (D): formado por una tolva de acero que descarga sobre un tornillo sinfín, cuya velocidad de rotación es variable (ver Figura III.69). El sistema está dotado de una hélice que evita la formación de agujeros de rata, y homogeneiza el flujo de ceniza.



Figura III.69. Sistema dosificador de sólidos

Todo el sistema está conectado y controlado por un programa de control, cuya interfaz se muestra en la Figura III.70.

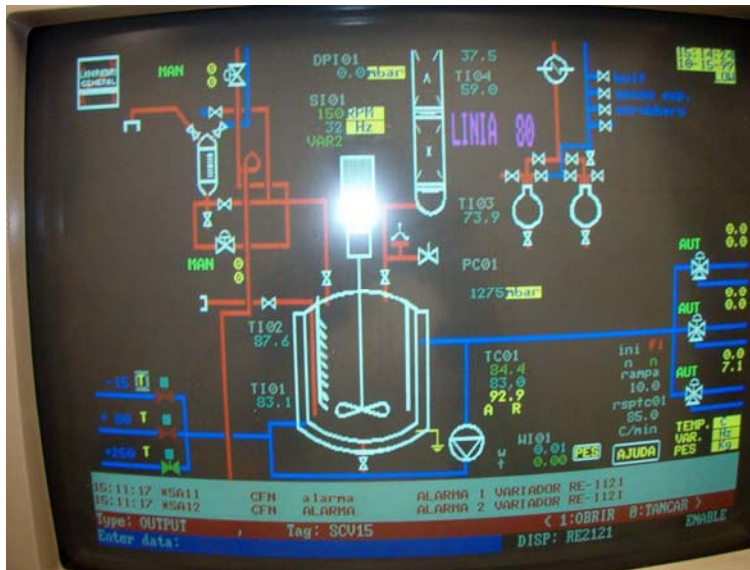


Figura III.70. Panel del programa de control de la planta

2.1.2. Puesta en marcha de la instalación

Para la puesta en marcha de la instalación se han introducido 70 L de agua en el R-3 y se han calentado hasta 90°C. A continuación, se le han añadido 14 kg de CV, y la mezcla se ha mantenido en contacto durante 3 h a temperatura constante, con una velocidad de agitación de 100 rpm.

A las 3h, se ha intentado añadir la ceniza y el agua caliente en continuo, según la disposición explicada anteriormente. Al añadir la ceniza, debido a la cercanía existente entre el dosificador de sólidos y el reactor R-3, y a la alta temperatura del interior del reactor, la ceniza húmeda ha formado una pasta en el interior del dosificador que ha impedido su salida. Por esta razón, el ensayo se ha dado por concluido, descargándose el reactor R-3 sobre la centrífuga, en la que se han recogido unos 22,8 kg de ceniza húmeda y unos 50 - 60 L de lixiviado, de los que se han tomado muestras para análisis.

Los resultados obtenidos en esta primera prueba se corresponden pues con un ensayo discontinuo, con un tiempo de residencia de 3 h. En la Tabla III.65 se muestran las concentraciones de Ge y otros metales, en el lixiviado recogido en la puesta en marcha de la instalación.

Tabla III.65. Concentraciones de metales (mg/L) en el lixiviado correspondiente a la puesta en marcha de la instalación

As	Ge	Sb	Ni	V	Zn
50	68	54	27	0	2

2.1.3. Operación por lotes

Para solucionar el problema de la adición en continuo, se han preparado lotes de ceniza con el fin de añadirlos al reactor cada cierto tiempo. Así, se ha simulado un comportamiento semicontinuo de adición de ceniza. El agua se ha adicionado en continuo de la misma forma que en el ensayo anterior.

En esta prueba se han introducido 70 L de agua en el R-3, ajustando la temperatura a 90 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se han añadido 14 kg de ceniza al reactor, y la mezcla se ha agitado a 150 rpm durante 2 h, manteniendo la temperatura constante. Transcurrido ese tiempo, se ha comenzado a añadir el agua, con un caudal de 35 L/h a $T = 80\text{ °C}$, y la ceniza por lotes, introduciendo en el reactor 580 g cada cinco minutos (lo que supone una relación en el reactor de $L/S = 5$).

Para mantener el balance de masas dentro del reactor, se ha ajustado la salida del mismo a 39 L/h de suspensión, realizándose descargas en la centrifuga cada quince minutos (10 L aproximadamente). Esta operación se ha mantenido durante 2 h y 30 minutos, momento en el que se ha parado la alimentación, continuando con las descargas durante media hora más. A continuación, se ha descargado el reactor R-3 por fondos hasta vaciarlo totalmente. A lo largo del ensayo se han recogido 8 muestras de lixiviado (una cada 15 minutos, coincidiendo con las descargas de la centrifuga). En la Figura III.71 se muestran las concentraciones de Ge y de los principales elementos interferentes en cada una de las muestras (también se ha analizado el Zn, siendo las concentraciones en todos los casos prácticamente nulas).

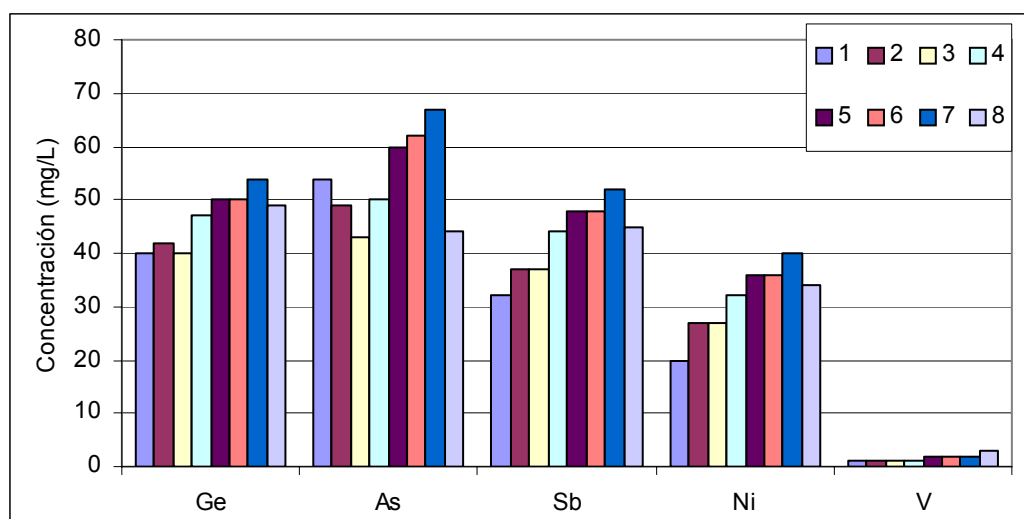


Figura III.71. Concentraciones de metales en los lixiviados correspondientes al ensayo de operación por lotes

2.1.4. Operación en continuo

Para solucionar el problema del atasco del dosificador de sólidos se ha colocado el equipo D en el nivel superior, conectándolo con la entrada del reactor R-3 mediante una tubería flexible de 15 cm de diámetro. Se ha elegido un tubo suficientemente largo como para que las condensaciones del vapor de agua se produzcan en su interior, resguardando así al dosificador de sólidos del vapor condensado y evitando los posibles problemas de atasco del mismo.

Una vez comprobada la eficacia de la nueva disposición de equipos, se ha calibrado el dosificador, procediéndose a continuación a añadir la ceniza al R-3 de forma continua.

El esquema del nuevo montaje se muestra en la Figura III.72.

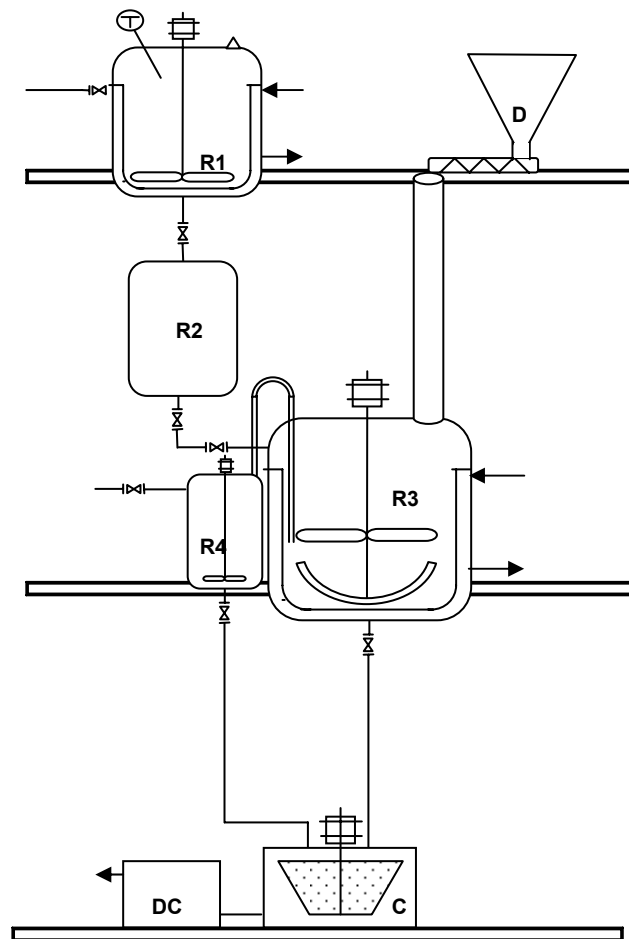


Figura III.72. Esquema del montaje de equipos utilizados para los ensayos de adición en continuo

En el último ensayo se han introducido 70 L de agua en el R-3, ajustando la temperatura a 90 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se han añadido 14 kg de ceniza al reactor, y se han dejado en contacto a 150 rpm durante 3 h, manteniendo la temperatura constante. Transcurrido ese tiempo, se ha procedido a añadir el agua (23 L/h) y la ceniza (4,6 kg/h) de forma continua.

Para mantener el balance de masa dentro del reactor, se ha ajustado la salida del mismo a 28 L/h de suspensión, realizando una descarga en la centrifuga cada quince minutos (de aproximadamente unos 7 L de suspensión cada una).

Se ha mantenido este régimen durante 2 h y 30 minutos, momento a partir del cual se ha parado la alimentación, y se ha continuado con la descarga durante media hora más. A continuación, se ha descargado el R-3 por fondos hasta vaciarlo totalmente. Durante el funcionamiento en continuo se han recogido 10 muestras (cada 15 minutos, coincidiendo con las descargas de la centrifuga).

En la Figura III.73 se muestran las concentraciones de germanio y las de otros metales en cada una de estas muestras (al igual que en el caso anterior, la concentración de Zn ha sido inferior al límite de detección en todos los casos).

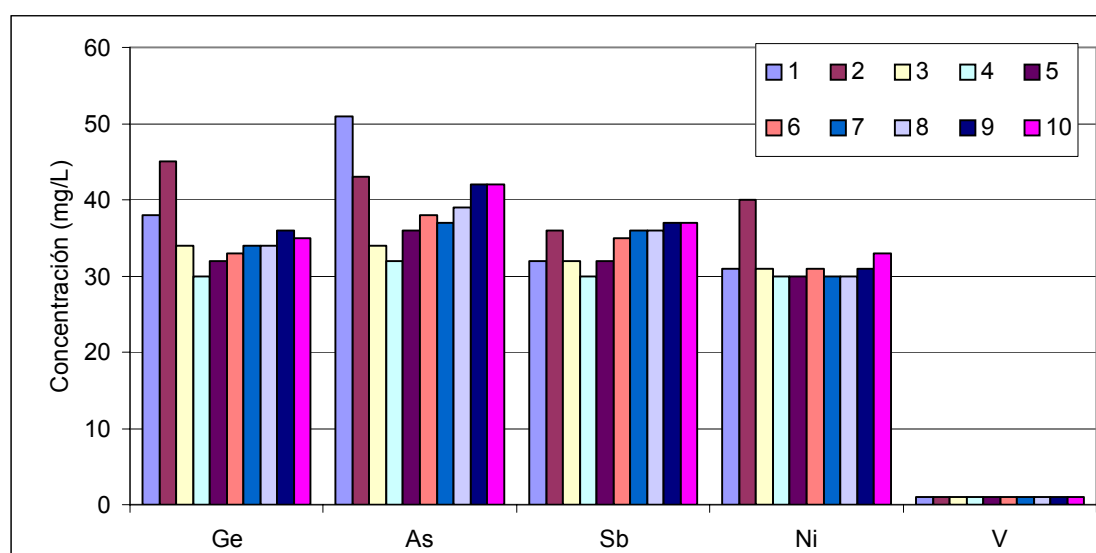


Figura III.73. Concentraciones de metales en los lixiviados correspondientes al ensayo en continuo

2.1.5. Discusión de resultados

Tras la realización de los ensayos anteriores, se ha comprobado que el proceso de extracción del Ge de la ceniza, mediante lixiviación con agua, no sólo es escalable, sino que permite trabajar de forma continua, una vez salvada la complicación de la humedad en el dosificador de sólidos. El montaje propuesto en el ensayo de operación en continuo soluciona este problema, favoreciendo que las condensaciones se produzcan dentro de la tubería. Además, durante la calibración del dosificador se ha puesto de manifiesto que la adición de sólidos con un dosificador tipo tornillo sinfín permite la adición de ceniza de forma muy precisa.

Por lo que respecta a los rendimientos de lixiviación, los resultados de extracción de elementos y los porcentajes de recuperación de Ge y de otros elementos coinciden en líneas generales con los obtenidos a escala de laboratorio.

Si se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de operación por lotes y operación en continuo, se puede apreciar un aumento en la concentración de los elementos a lo largo de cada experimento. Esto se debe a una desviación del comportamiento del reactor desde la situación idealizada de mezcla perfecta, debido probablemente a la existencia de zonas estancadas y/o caminos preferenciales en el interior del reactor. Probablemente, durante los primeros minutos se formen pequeños depósitos de ceniza, lo que produce una disminución del rendimiento de extracción. Este hecho pone de manifiesto la importancia de realizar un diseño cuidadoso del reactor y del agitador para que el comportamiento del reactor se acerque lo máximo posible al de mezcla perfecta.

Si se comparan los rendimientos obtenidos en el ensayo semi-continuo con los de la experiencia en continuo, se puede ver que los rendimientos de este último son menores, a pesar de que el tiempo de residencia en el R-3 ha sido mayor. Esto se debe probablemente a un fallo en el sistema de control de temperatura del reactor de precalentamiento, que ha provocado una menor temperatura del agua alimentada al reactor de lixiviación, produciendo así un menor rendimiento de extracción.

Finalmente, el equipo de separación sólido-líquido utilizado (centrífuga), aunque permite una separación en continuo efectiva, introduce una discontinuidad en el proceso al trabajar por lotes, y no ofrece un rendimiento de separación que justifique la utilización de este método, por lo que sería deseable recurrir a algún otro procedimiento de separación sólido-líquido.

2.2. PLANTA PILOTO PARA LA EXTRACCIÓN DE GERMANIO

2.2.1. DISEÑO DEL PROCESO

El diseño del proceso de la planta piloto se ha basado en los resultados obtenidos a escala de laboratorio. De acuerdo con estas experiencias, se ha definido cada una de las etapas del proceso. Debido al carácter experimental de la planta, ésta ha sido diseñada con cierta flexibilidad de operación para que permita realizar modificaciones y mejoras posteriores a su montaje y puesta en marcha.

De forma general, se puede dividir el proceso en tres grandes bloques:

1. Obtención de una disolución acuosa de germanio a partir de la ceniza

Una etapa fundamental del proceso de extracción del Ge de la ceniza es la que se refiere a la lixiviación por agitación de la misma con agua. En la planta piloto, esta etapa se ha resuelto con un reactor en el que se alimentan de forma continua el agua y la ceniza. En este reactor se produce el paso de algunos metales (entre ellos el germanio) desde la ceniza al lixiviado, en un determinado tiempo de residencia. Como equipo auxiliar, se ha elegido un dosificador tipo tornillo sinfín para la dosificación de la CV.

Para separar la ceniza húmeda del lixiviado, se ha elegido un filtro rotatorio a vacío. Para la descarga del filtro se ha ideado un tanque que permite la descarga en continuo, sin romper el vacío.

Aunque los resultados de las pruebas de laboratorio indican un efecto muy favorable de la temperatura en la etapa de lixiviación, por una cuestión de seguridad en los laboratorios en donde se ha ubicado la planta piloto, se ha optado por trabajar a temperatura ambiente, dadas las bajas temperaturas de inflamación de los solventes utilizados en la etapa correspondiente a la extracción I-I. De todos modos, se debe señalar que el reactor de lixiviación y los equipos auxiliares diseñados podrían trabajar a temperaturas mayores, sin grandes modificaciones.

2. Complejación del germanio en solución

En este segundo bloque, el germanio extraído de la ceniza forma un complejo con el catecol (Ge-CAT) a un pH determinado, cuyo valor se ha establecido en los ensayos a escala de laboratorio. Para realizar estas operaciones se ha elegido un reactor dotado de un sistema de agitación y un tanque auxiliar para la adición del agente complejante y del ácido para el ajuste de pH.

3. Separación y concentración del complejo de germanio

En esta última fase, el complejo Ge-CAT se separa del resto de metales en solución mediante extracción líquido-líquido, tras la formación de un par iónico con TOA, diluida con queroseno (o éter de petróleo). Además, en este paso se pretende aumentar la concentración del Ge en la solución final, para facilitar una posterior recuperación.

Para asegurar el funcionamiento en continuo de la extracción I-I se han diseñado dos equipos mezcladores-decantadores: uno para la extracción del complejo Ge-CAT a la fase orgánica, y otro para la ruptura del complejo anterior y la re-extracción del Ge a una fase acuosa.

Los equipos utilizados para realizar la extracción-re-extracción se han diseñado según el modelo de los mezcladores tradicionalmente utilizados en la extracción con solventes. La separación entre fases se realiza en un decantador diseñado para tal fin. Además, debido a la utilización de solventes orgánicos volátiles, como queroseno o éter de petróleo, se ha considerado necesario diseñar y montar una campana extractora de gases, para evitar la posible liberación de gases inflamables en el área de extracción.

Por último, junto a los reactores de extracción-re-extracción, la planta dispone de otros equipos tales como los utilizados para la preparación de las soluciones extractante y re-extractante, y el tanque de recogida de producto.

El diagrama de flujos del proceso en la planta piloto se muestra en la Figura III.74. En él se muestran los equipos principales y las corrientes más importantes.

2.2.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA PLANTA PILOTO

La planta se ha instalado en una superficie de $3 \times 3 \text{ m}^2$, situada en el laboratorio número 14 del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (pabellón L-5, planta baja) de la Escuela de Ingenieros de Sevilla.

La pieza donde se ubica tiene una superficie total aproximada de 33 m^2 y dispone de una ventana practicable (140 x 160 H) sobre un zócalo de 110 cm, estando situada en el paramento enfrentado a la puerta de acceso. Fijada a esta pared existe una encimera de 40 cm de ancho, a una altura sobre el suelo de 90 cm. El espacio de suelo disponible para la instalación de la planta está enmarcado por una mampara y por las paredes de la propia habitación.

La implantación se muestra en las Figuras III.75-III.78. Se han colocado los equipos en forma de U, manteniendo el orden de las operaciones. Es decir, en el brazo izquierdo de la U se han dispuesto los equipos necesarios para la solubilización del germanio (dosificador de sólidos, reactor de lixiviación y filtro rotatorio a vacío). La parte central se refiere a la etapa de complejación del germanio (reactor de complejación), y el brazo derecho de la U comprende los equipos necesarios para la concentración del germanio (reactores de extracción líquido-líquido, tanques de preparación de soluciones extractantes y re-extractantes y tanque de recogida de producto).

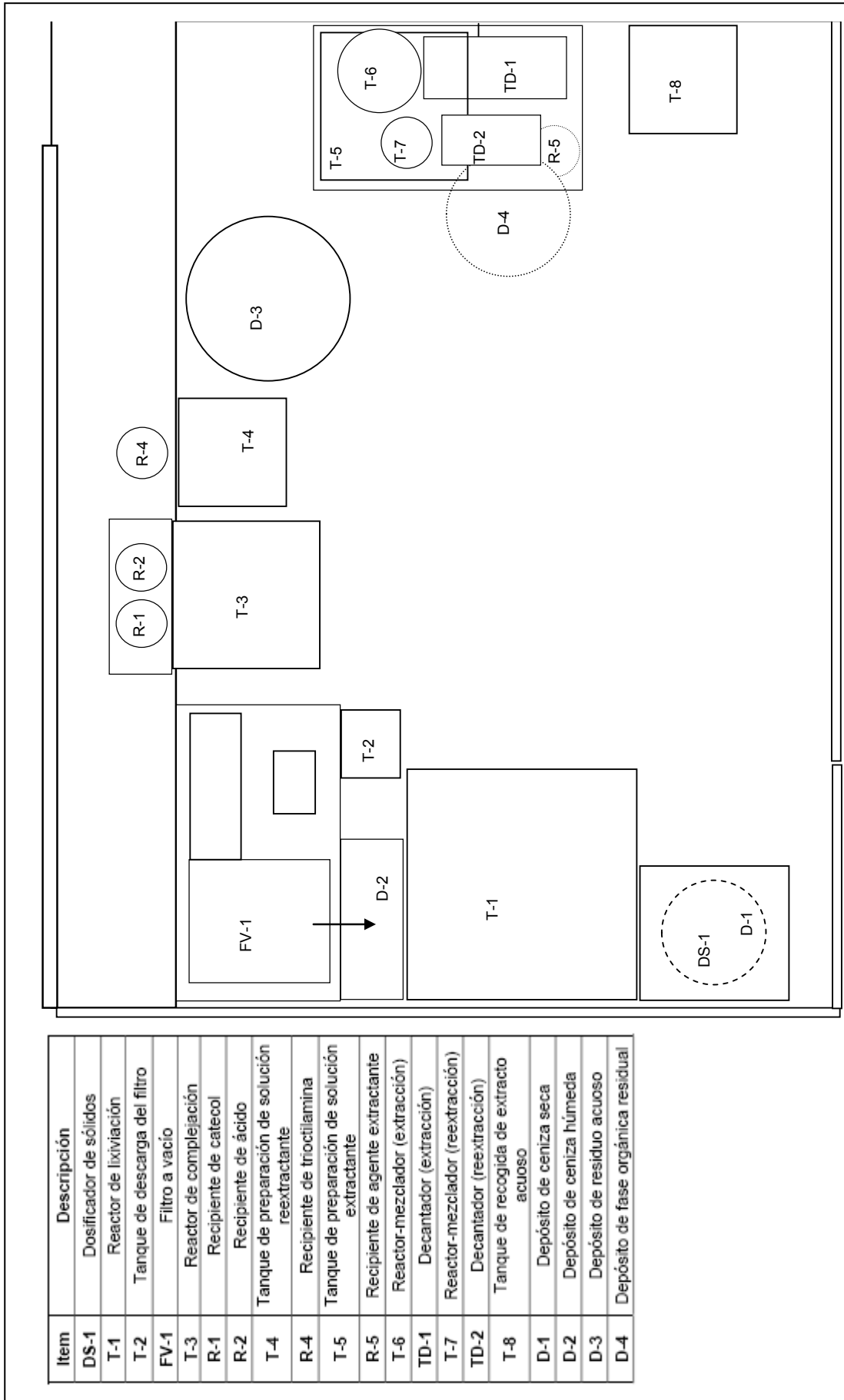


Figura III.75. Implantación de la planta piloto

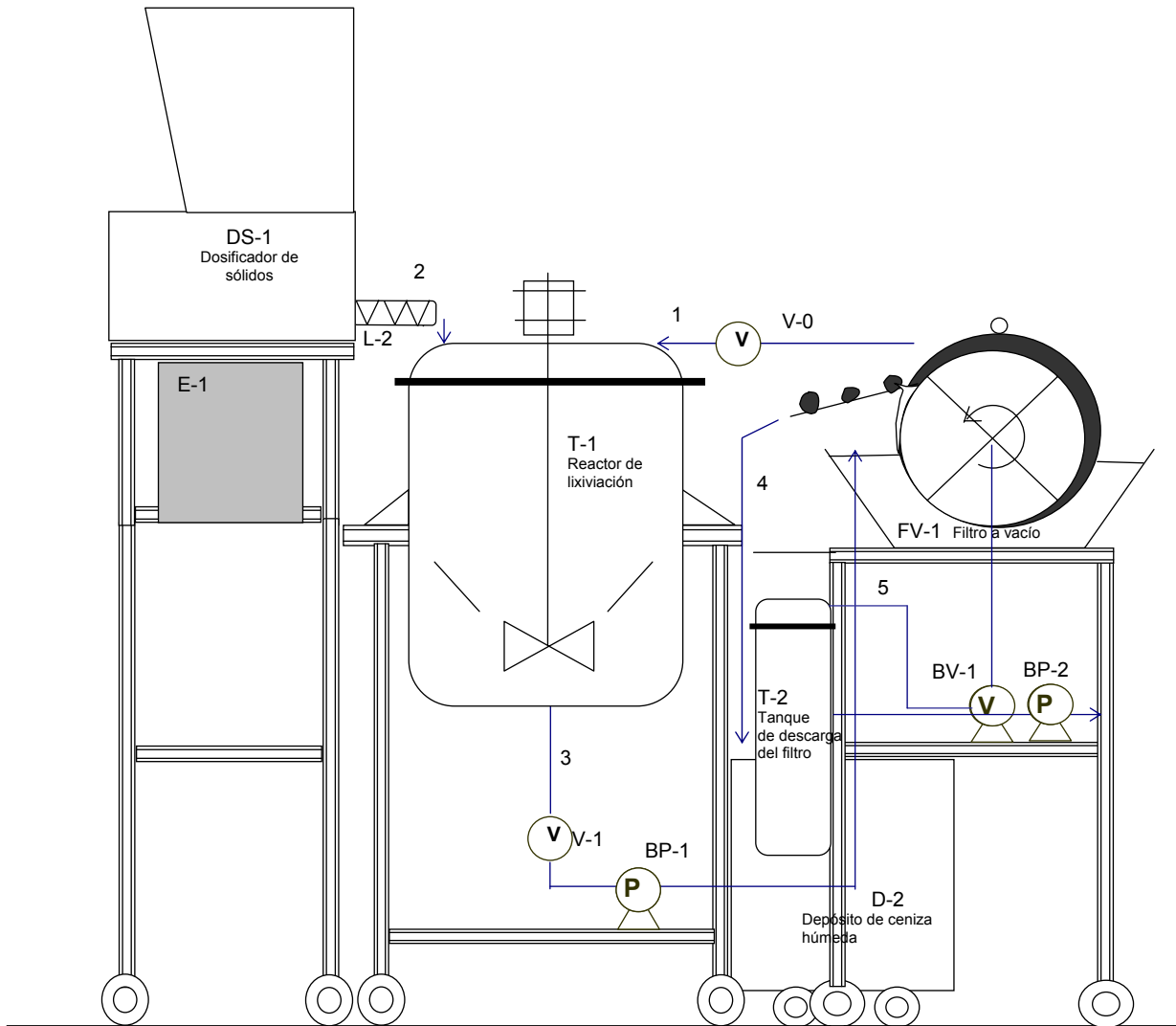


Figura III.76. Vista izquierda de la implantación de la planta piloto

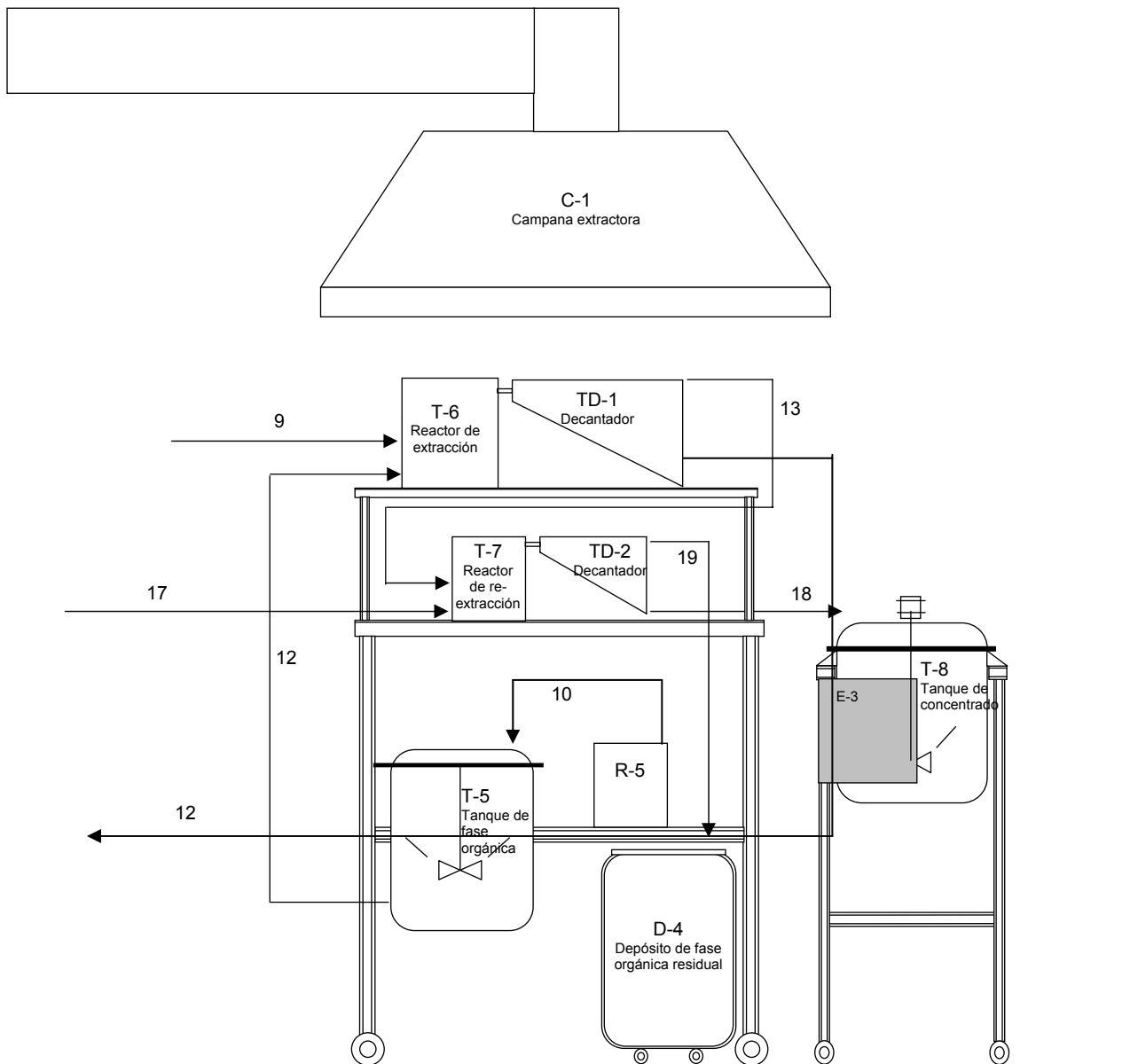


Figura III.78. Vista derecha de la implantación de la planta piloto

2.2.2.1. Almacenamiento de productos

La ceniza seca se almacena en bidones de polietileno de 60 L que se trasladan a la planta piloto desde un almacén anexo.

El agua se ha suministrado desde la red mediante una conexión estándar de $\frac{3}{4}$ " de diámetro, controlada mediante una válvula de bola.

El resto de los reactivos se han almacenado en cantidades pequeñas en la planta, en recipientes adecuados.

2.2.2.2. Equipos principales

Se ha realizado el diseño de todos los equipos de la planta piloto, atendiendo a los resultados obtenidos a escala de laboratorio. Los equipos principales son el reactor de lixiviación, el reactor de complejación, y los reactores-mezcladores del equipo de extracción con solventes.

2.2.2.3. Equipos auxiliares

Además de los equipos mencionados en el apartado anterior, se ha llevado a cabo el diseño y construcción de otros equipos como el dosificador de sólidos, el filtro rotatorio a vacío, el tanque de descarga del filtro, los tanques de preparación del agente extractante y del agente re-extractante, y el tanque de recogida de producto.

Junto a los anteriores equipos, se han definido las bombas, válvulas y tuberías necesarias para el funcionamiento en continuo de la planta piloto.

2.2.2.4. Almacenamiento de residuos

Los residuos líquidos de la operación de la planta, constituidos por el refinado que contiene los metales pesados solubilizados y no extraídos, los residuos orgánicos procedentes de la extracción I-I, así como los originados en las labores de limpieza, todos ellos no tolerables en la red de alcantarillado, se han almacenado en bidones que han sido recogidos posteriormente por la unidad de residuos del servicio de mantenimiento de la Universidad de Sevilla, para su tratamiento y vertido. Los residuos sólidos (ceniza húmeda), se han guardado en bidones, a la espera de una posterior utilización en otros procesos.

2.3. DISEÑO Y DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES

Para el diseño de los equipos principales, se ha supuesto una capacidad de 4 kg/h de CV, de forma que la cantidad de lixiviado producido sea de unos 15 - 20 L/h (ya que la relación sólido/líquido utilizada en la etapa de lixiviación ha sido de 1/5).

Como uno de los objetivos perseguidos es el de aumentar la concentración de germanio en la solución final, los volúmenes de las corrientes en la parte final del proceso han de ser mucho menores. Así, los caudales de diseño se han fijado en 17 L/h para el reactor de complejación, 20 L/h para el reactor de extracción y 4 L/h para el reactor de re-extracción.

A continuación se describen con detalle todos los equipos de los que consta la planta piloto.

2.3.1. Dosificador de sólidos

La dosificación de la ceniza volante se ha realizado utilizando un dosificador de sólidos (DS-1) de tipo volumétrico, modelo DP-30-4/5R de la marca DOSAPRO MILTON ROY. Dicho equipo está indicado para dosificar sólidos granulados o en polvo. La dosificación que proporciona este tipo de equipos es muy precisa (entre 1 y 3% de la capacidad), aunque depende del tipo de producto y del estado del mismo. El ajuste de la capacidad se ha obtenido modificando la velocidad del tornillo sinfín.

El equipo consta de un tornillo dosificador tipo hélice de eje hueco, de 25 mm de diámetro y 400 mm de longitud, 150 mm de los cuales están recubiertos por un cilindro hueco. En la parte superior dispone de una tolva de 25 L de capacidad con forma troncocónica, para el almacenaje de la ceniza antes de su dosificación. Además, dispone de un agitador interior para homogeneizar el producto y evitar aglomeraciones. El dosificador se ha construido en acero al carbono y AISI-304. El motor gira a 1400 r.p.m., y tiene una potencia de 250 W.

La Figura III.79 muestra una imagen del equipo dosificador de sólidos.



Figura III.79. Dosificador de sólidos

2.3.2. Reactor de lixiviación

El reactor de lixiviación (T-1) (ver la Figura III.80) se alimenta con la ceniza volante seca del dosificador de sólidos y el agua de red, para formar una mezcla que se mantiene agitada a temperatura ambiente, garantizando un buen contacto entre la ceniza y el agua.

El reactor de lixiviación tiene una capacidad de 100 L y consiste en una virola cilíndrica de 500 mm de diámetro interior y 500 mm de altura con un fondo tipo cap soldado, de 500 mm de diámetro interior y 120 mm de altura. El reactor está construido en chapa de acero inoxidable AISI-304 de 3 mm de espesor.

El reactor T-1 dispone de un sistema de purga por fondos mediante una abertura de 2" y varios embranques de ¼" para la entrada de los productos y para la toma de muestras. En el interior del reactor se han soldado a la virola cuatro cortacorrientes rectangulares para mejorar la mezcla de la ceniza y el agente lixivante (ver especificaciones en el Anexo 2).

La tapa del reactor, con dos asas, lleva acoplado un agitador. Este agitador es doble, sus paletas inferiores son de tipo pala plana curvada 45°, de 300 mm de diámetro, y su altura puede ser regulada mediante un ajuste telescópico. Las paletas superiores también son del tipo pala plana curvada 45°, con un diámetro de 150 mm y están fijadas a una altura de 200 mm. El agitador es de velocidad variable entre 0 - 500 rpm con una potencia de 250 W.

El reactor va soportado sobre una bancada rodante de estructura metálica, fabricada con perfiles L30 soldados. Las patas de la bancada van arriostradas con un tablero metálico situado sobre las cuatro ruedas, en el que se ha fijado la bomba 1. Las ruedas permiten cierta movilidad del equipo y favorecen las operaciones de limpieza e implantación.



Figura III.80. Reactor de lixiviación

2.3.3. Filtro rotatorio de vacío

Para separar una fase sólida de un líquido, como ocurre con la ceniza volante y el lixiviado, existen varios métodos, como la decantación, la filtración o la centrifugación. En el caso de esta Tesis, debido a la granulometría de la ceniza volante y al carácter continuo del proceso, se ha elegido un sistema de filtración rotatorio a vacío.

Aunque existe una teoría de la filtración, a veces es difícil aplicarla para definir un sistema líquido-sólido concreto y en cambio es más rápido y más seguro determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de los filtros, mediante experiencias a pequeña escala.

En la filtración continua hay que considerar que la resistencia de la torta es muy superior a la del medio filtrante. Es razonable pues asumir que la resistencia del material del filtro es insignificante comparada con la resistencia de la torta, y que la caída de presión y la resistencia específica de la torta permanecen constantes a lo largo del ciclo de filtración.

Uno de los filtros continuos de torta más utilizados es el filtro de tambor rotatorio, que es el equipo empleado en la planta. Existen muchas variaciones de diseño, entre las que se incluyen aquellas que operan como un filtro a vacío. Todas las opciones se caracterizan por un tambor montado sobre un eje horizontal, cubierto en la porción cilíndrica por un medio filtrante, sobre una estructura de apoyo constituida por una rejilla que permite el drenaje a los colectores.

Existen varios tipos de descarga de la torta, el filtro utilizado en este trabajo realiza la descarga mediante una rasqueta y un rodillo colocado cerca del tambor, que gira en dirección opuesta al tambor. El rodillo presiona ligeramente a la torta, compactándola, para prevenir posibles roturas. Este tipo de descarga está indicado para tortas finas, como es el caso de la torta formada por la ceniza volante.

Los ensayos previos de filtración de mezclas ceniza-agua realizados en el laboratorio proporcionaron valores para los caudales de filtrado de $0,8 - 1 \text{ mL/min} \times \text{cm}^2$. Teniendo en cuenta la humedad de la torta una vez filtrada (según las experiencias de laboratorio aproximadamente de un 30% p), y el caudal de lixiviado que se pretende procesar (aproximadamente 20 L/h), la superficie de filtro necesaria para conseguir esta producción resulta ser de unos $710 - 884 \text{ cm}^2$.

Se ha elegido un filtro con un diámetro de 250 mm y una anchura de 100 mm, lo que proporciona una superficie total de 785 cm^2 , pero como tan sólo un tercio de la superficie total se corresponde con la zona de aspiración, la superficie efectiva de filtración de líquido resulta ser aproximadamente de 260 cm^2 .

El filtro (FV-1) consta de dos partes, la artesa de recogida de la pasta de cenizas, y el tambor de filtración. La artesa (con capacidad para unos 5L de pasta) recibe la mezcla ceniza-agua mediante una descarga a presión atmosférica, y consta de un agitador de vaivén de velocidad variable, para evitar la sedimentación de la ceniza presente en la mezcla. El tambor está hueco y dividido en tres zonas, una de filtración, otra de lavado y una tercera zona muerta (Figura III.81-III.82). Cada una de estas partes ocupa aproximadamente un tercio del tambor. El perímetro exterior del tambor soporta la tela filtrante mediante un enrejado metálico y una malla de tela tupida. La velocidad de rotación del filtro también es variable, desde 0 hasta 12 rpm, siempre en sentido horario. El eje del tambor tiene tres conexiones, una para aspirar el líquido filtrado, otra para aspirar el agua de lavado de la torta, y una última para introducir aire de soplado que facilite la separación de la torta. Una rasqueta separa la torta pegada a la tela.

La filtración puede ir seguida de lavado y secado, dependiendo de la aplicación. En este caso interesa recuperar lixiviado, no la ceniza, por lo que no ha sido necesario realizar un lavado de la misma.

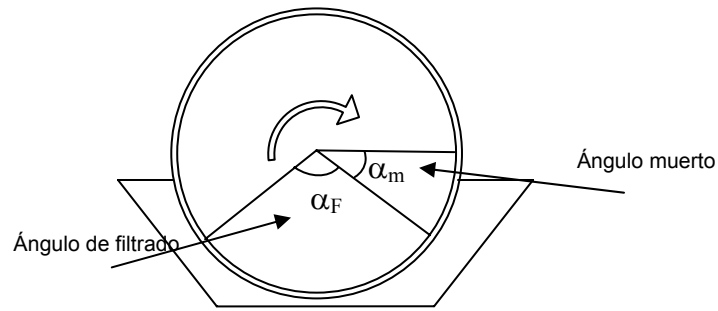


Figura III.81. Esquema del filtro

Además de la superficie de aspiración, el filtro permite ciertas modificaciones para mejorar el proceso de filtración:

- La reducción de la velocidad de giro del tambor (entre 0 y 12 rpm) permite que la torta elimine más líquido, ya que permanece durante más tiempo sometida al efecto del vacío.
- La inclinación de la rasqueta que separa la torta de la tela del filtro puede graduarse para permitir el paso de una torta de mayor o menor espesor. Este espesor influye directamente sobre la capacidad de filtración, ya que la resistencia a la filtración aumenta cuanto mayor es el espesor de la torta filtrante.
- El tipo de tela no tiene mucha influencia, ya que la mayor resistencia la ofrece la propia torta de ceniza húmeda depositada sobre la superficie de filtración.

La cuantificación del efecto de estos parámetros no es sencilla, teniendo en cuenta el efecto sumatorio de los mismos. Por esta razón, se han optimizado durante la experimentación en la planta, mediante prueba y error.

El filtro está soportado sobre una bancada rodante de estructura metálica, fabricada con perfiles L30 soldados. La bandeja superior (situada a 90 cm del suelo) sirve de apoyo al filtro y a los motores y variadores de velocidad. La bandeja intermedia soporta la bomba de vacío y la bomba peristáltica BP-2.

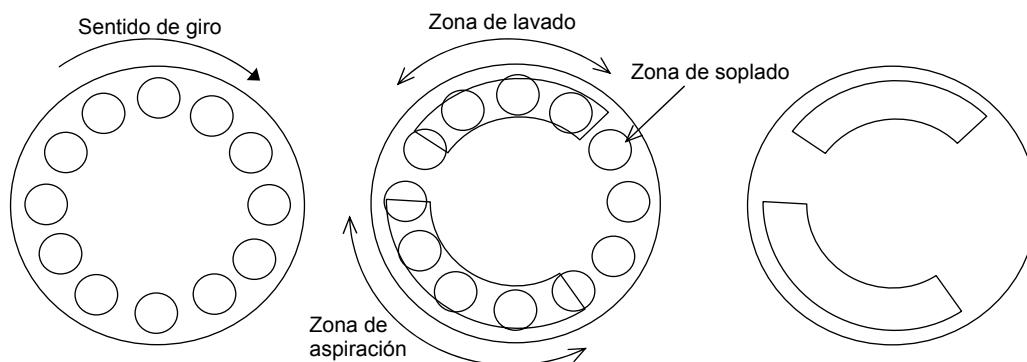


Figura III.82. Esquema del eje interno (izquierda), de la pieza intermedia (derecha) y disposición de ambas piezas en el filtro (centro)



Figura III.83. Vista general del filtro rotatorio (izquierda) y conexiones del filtro (derecha)

2.3.4. Tanque de descarga del filtro

Para que la descarga del filtro no suponga una discontinuidad en el proceso, se ha diseñado un tanque de descarga intermedio (T-2) entre el filtro y el reactor de complejación. El tanque T-2 tiene forma cilíndrica, con 5 L de capacidad para asumir posibles desajustes entre el caudal de entrada y el de salida, y está acoplado a la bancada del filtro, por lo que las dimensiones del mismo (110 mm (diámetro) \times 500 mm (altura)) se han ajustado para facilitar este acoplamiento. El fondo del tanque es plano y la tapa está roscada en la parte superior. El tanque recibe el lixiviado procedente del filtro mediante un tubo insertado en la tapa superior del tanque. El vacío se ha conseguido mediante una bomba de vacío (BV-1), conectada con el tanque mediante un orificio practicado también en la parte superior. La descarga del lixiviado se ha realizado a través de un orificio de 1/8" situado en la pared lateral a 50 mm del fondo.

2.3.5. Reactor de complejación

El reactor de complejación (T-3) (Figura III.84) recibe el lixiviado libre de ceniza del tanque de descarga del filtro y el agente complejante (catecol). En él ocurre la complejación del germanio y el ajuste de pH óptimo para la formación y extracción del complejo.

El diseño de este equipo se ha realizado en base a consideraciones similares a las utilizadas para el reactor de lixiviación, estimando un tiempo de residencia mínimo de 30 minutos. Debido al carácter experimental de la planta, se ha sobredimensionado el equipo, de forma que permita posibles ensayos con diferentes tiempos de residencia.

El reactor tiene una capacidad de 30 L y consiste en una virola cilíndrica de 350 mm de diámetro interior y 350 mm de altura, con un fondo tipo cap soldado de 350 mm de diámetro interior y 84 mm de altura. El equipo está construido en chapa de acero inoxidable AISI-304 de 2 mm de espesor.

El reactor consta de un sistema de purga por fondos mediante una abertura de 1" y varios embranques de 1/4" para la entrada de los productos y para la toma de muestras. En el

interior del reactor se han soldado a la virola cuatro cortacorrientes rectangulares para mejorar la mezcla del lixiviado y el agente complejante.

La tapa del reactor, con dos asas, lleva acoplado un agitador doble del mismo tipo que el del reactor de lixiviación, cuyas paletas inferiores tienen 140 mm de diámetro y las superiores, que están fijadas a una altura de 250 mm, poseen un diámetro de 90 mm.

El reactor va soportado sobre una bancada rodante similar a la del reactor de lixiviación, en la que se ha fijado la bomba BP-3.



Figura III.84. Reactor de complejación y tanque de descarga del filtro

2.3.6. Sistema de extracción-re-extracción líquido-líquido

El sistema de extracción-re-extracción líquido-líquido está montado sobre una misma estructura metálica y está dispuesto en tres zonas: en el nivel superior (situado a 140 cm del suelo) se ha instalado el equipo de extracción, en el intermedio (situado a 100 cm del suelo) el de re-extracción, y en el inferior (a 50 cm del suelo) el tanque de preparación de la solución orgánica extractante y las bombas necesarias. Las ruedas permiten cierta movilidad del equipo y favorecen las operaciones de limpieza e implantación. Encima del conjunto de reactores, tanques y bombas, se ha dispuesto una campana extractora de gases anclada sobre la pared.

2.3.6.1. Equipo mezclador-decantador de extracción

El equipo está compuesto por un mezclador, que es básicamente una cámara donde se realiza la mezcla de las dos fases (acuosa y orgánica) y de un decantador, en el que se separan ambas fases.

A. Mezclador

El reactor mezclador (T-6) recibe la solución del complejo de germanio y la solución de TOA en queroseno (o éter de petróleo), y en él ocurre la extracción del complejo de germanio-catecol-trioctilamina a la fase orgánica.

El reactor T-6 tiene forma cilíndrica, con 250 mm de diámetro, 350 mm de alto y fondo plano soldado; está construido en chapa de acero inoxidable AISI-304 de 2 mm de espesor.

El mezclador T-6 posee varios embranques de $\frac{1}{4}$ " para la entrada de las fases acuosa y orgánica y para la salida de la mezcla. Se puede controlar el tiempo de residencia de la mezcla en este reactor sin afectar al caudal, utilizando diferentes embranques de salida (situados a distintas alturas). En el interior del reactor se han soldado a la virola cuatro cortacorrientes rectangulares para mejorar la mezcla de fases (ver especificaciones en el Anexo 2).

El agitador de este equipo tiene una especial importancia, ya que la extracción del complejo de germanio se consigue mediante una buena mezcla de las fases acuosa y orgánica. El rodete del agitador está formado por un disco con tres palas planas en el fondo, de un diámetro de 100 mm. El agitador puede colocarse a diferentes alturas del fondo del reactor para mejorar el contacto entre las fases. Se ha seleccionado como velocidad de giro máxima 120 rpm.

B. Decantador

Para el diseño de un decantador existen dos parámetros de gran importancia:

- El flujo específico (Q/A), siendo Q el caudal total y A el área horizontal o en planta (longitud * anchura) del decantador. Los valores usuales de flujo específico para el diseño de decantadores están en el entorno de 0,06 a 0,1 m/min. Para el diseño del decantador se ha escogido el valor más desfavorable.
- La continuidad de fases (fase acuosa continua o fase orgánica continua).

Ambos parámetros se relacionan directamente con el espesor de la banda de dispersión del decantador.

En el diseño del decantador es también muy importante el nivel de entrada, es decir a qué altura entra el flujo que viene del mezclador, ya que este nivel puede afectar al espesor de la banda de dispersión. El mínimo espesor de esta banda se consigue

cuando la alimentación al decantador se realiza en la interfase de coalescencia, lo que se consigue normalmente usando un deflector a la entrada del decantador.

El criterio para determinar la forma del decantador no debe basarse en el uso de relaciones longitud/anchura, sino en las velocidades lineales de las tres fases (acuosa, orgánica e interfase) y sus velocidades relativas (por ejemplo, una excesiva velocidad de la fase orgánica puede causar un problema de falta de coalescencia que aumentará las pérdidas de esta fase por arrastre en la fase acuosa).

En lugar de elegir un decantador de sección rectangular, se ha elegido uno de sección trapezoidal para favorecer la decantación y recogida de la fase más densa (ver Figura III.85).

El decantador tiene forma paralelepípedica con una sección trapezoidal. Las dimensiones son: 50 mm de anchura, 220-110 mm de altura y 240 mm de longitud. Consta de tres embranques de $\frac{1}{4}$ " , uno a cota 100 mm del lado menor, para la entrada de la mezcla líquida, otro a cota 10 mm del lado mayor, para la salida de la fase más densa y otro a cota 215 mm del lado mayor, para la salida de la fase menos densa.

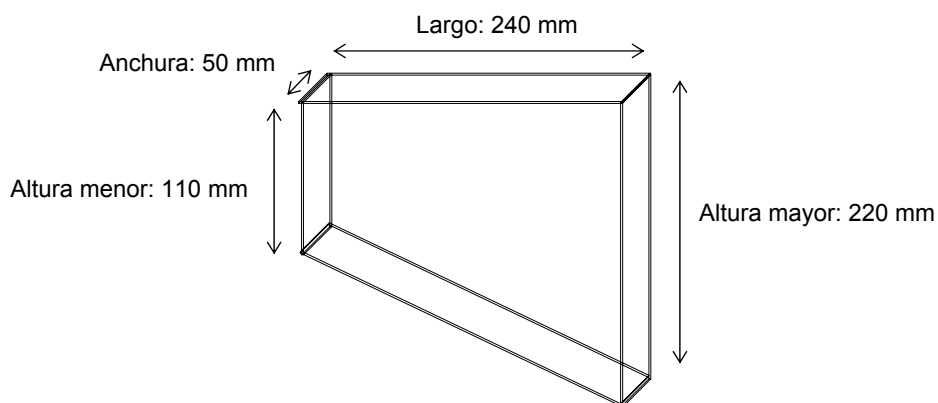


Figura III.85. Esquema del decantador de la fase de extracción

La construcción del decantador se ha realizado con chapa de acero AISI-304 de 2 mm de espesor, mediante plegado y soldadura de una chapa plana. Una de las paredes laterales se ha realizado en metacrilato para facilitar la observación de la separación de las fases.

El tanque dispone además de cuatro deflectores insertados a lo largo del decantador, para favorecer la separación. Dichos deflectores tienen las siguientes características (ver Figura III.87):

- Deflector 1, situado a 40 mm de la entrada de la mezcla de líquidos. Las medidas son: 40 mm de anchura \times 130 mm de altura.

- Deflector 2, situado a 90 mm de la entrada de la mezcla de líquidos. Las medidas son: 40 mm de anchura \times 150 mm de altura.
- Deflector 3, situado a 130 mm de la entrada de la mezcla de líquidos. Las medidas son: 40 mm de anchura \times 170 mm de altura.
- Deflector 4, situado a 200 mm de la entrada de la mezcla de líquidos. Las medidas son: 40 mm de anchura \times 190 mm de altura.

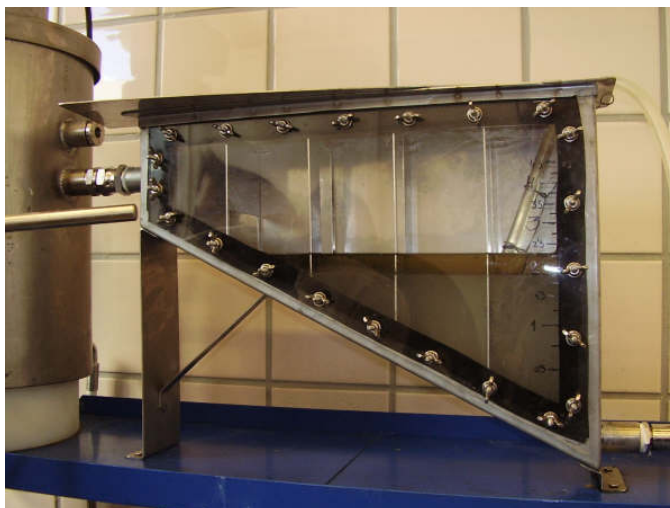


Figura III.86. Decantador del sistema de extracción

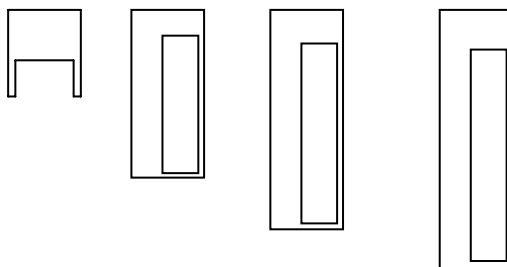


Figura III.87. Forma de los deflectores utilizados en el decantador del sistema de extracción

2.3.6.2. Equipo mezclador-decantador de re-extracción

A. Mezclador

Este reactor recibe la solución orgánica cargada con el complejo de germanio y la solución re-extractante acuosa, y en él ocurre la ruptura del complejo de germanio-catecol-trioctilamina y la re-extracción del Ge a la solución acuosa.

Se ha diseñado un reactor mezclador de 150 mm \varnothing x 200 mm alto, lo que supone un volumen de 3,5 L. El reactor está compuesto de una virola cilíndrica de 150 mm de

diámetro interior y 200 mm de altura, con un fondo tipo plano soldado. El mezclador está construido en chapa de acero inoxidable AISI-304 de 2 mm de espesor.

El mezclador consta de varios embranques de $\frac{1}{4}$ " para la entrada de las fases orgánica y acuosa re-extractante y para la salida de la mezcla. Al igual que en el mezclador de la etapa de extracción, se puede controlar el tiempo de residencia de la mezcla en este reactor sin afectar al caudal, utilizando diferentes embranques de salida (situados a distintas alturas). En el interior del reactor se han soldado a la virola cuatro cortacorrientes rectangulares, para mejorar la mezcla de la solución orgánica y el agente re-extractante.

El rodete del agitador está formado por un disco con tres palas planas en el fondo, con un diámetro de 65 mm. Al igual que en el mezclador del de extracción, se ha seleccionado como velocidad de giro máxima 120 rpm.



Figura III.88. Vista general del sistema de extracción líquido-líquido, campana extractora y tanque de descarga de la solución concentrada



Figura III.89. Vista del tanque de preparación de la solución orgánica extractante y bombas del sistema de extracción líquido-líquido

B. Decantador

El decantador para la operación de re-extracción se ha construido de forma análoga al de extracción y tiene la misma forma que él, aunque las dimensiones son menores en el caso de la re-extracción (ver Figura III.90).

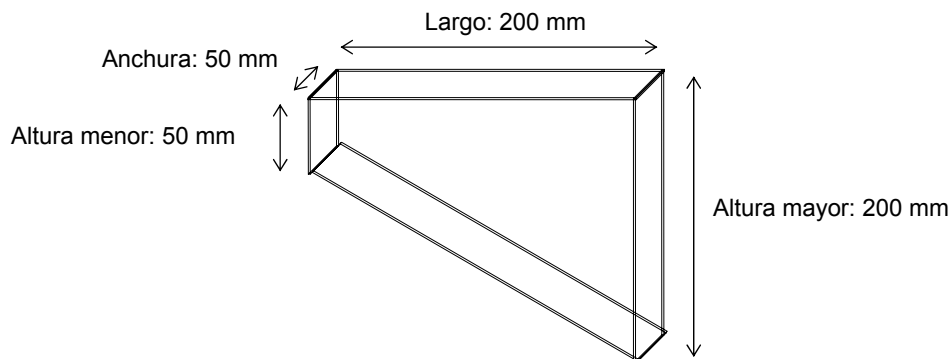


Figura III.90. Esquema del decantador de la fase de re-extracción

Esta geometría supone que el área necesaria para la decantación (13 cm^2) se alcanzará a la entrada del fluido en el decantador.

El decantador consta de tres embranques de $\frac{1}{4}$ ", uno a cota 30 mm del lado menor, para la entrada de la mezcla líquida, otro a cota 50 mm del lado mayor, para la salida de la fase más densa y otro a cota 150 mm del lado mayor, para la salida de la fase menos densa.

Al igual que en el caso del sistema de extracción, el decantador consta de deflectores que faciliten la separación de las dos fases. Dichos deflectores tienen las siguientes características:

- Deflector 1, situado a 50 mm de la entrada de la mezcla de líquido. Las medidas son: 30 mm de anchura × 37,5 mm de altura.
- Deflector 2, situado a 100 mm de la entrada de la mezcla de líquido. Las medidas son: 30 mm de anchura × 75 mm de altura.
- Deflector 3, situado a 150 mm de la entrada de la mezcla de líquido. Las medidas son: 30 mm de anchura × 112,5 mm de altura.

2.3.6.3. Tanque de preparación de la solución extractante

El tanque de preparación de la solución extractora (T-5) tiene una capacidad de 25 L y consiste en una virola cilíndrica de 300 mm de diámetro interior y 290 mm de altura, con un fondo tipo cap soldado de 300 mm de diámetro interior y 60 mm de altura. El tanque T-5 está construido en chapa de acero inoxidable AISI-304 de 2 mm de espesor.

El tanque posee varios embranques de ¼" para la entrada de los reactivos y para la toma de muestras. En el interior del tanque se han soldado a la virola cuatro cortacorrientes rectangulares para mejorar la mezcla del solvente y la TOA.

La tapa del tanque, con dos asas, lleva acoplado un agitador simple, con paletas inferiores de tipo pala plana curvada 45°. La velocidad de este agitador es moderada (de 0 a 60 rpm), ya que su única misión es mezclar la TOA con el queroseno o éter de petróleo.

2.3.6.4. Campana extractora

La campana extractora de gases está colocada encima de la bancada de extracción-re-extracción a una altura de 190 cm del suelo, permitiendo el acceso a los mandos desde el suelo. Se ha diseñado para extraer los vapores orgánicos generados en la operación de extracción con solventes y tiene una salida al exterior.

Para mantener una concentración de solvente en el ambiente mínima, se ha utilizado un sistema de ventilación localizada. El grado de renovación del aire se ha calculado en función del volumen de aire que el sistema extractor va a evacuar al exterior, el cual se ha ajustado teniendo en cuenta el tipo de contaminante, el número de operarios de la planta y el número y grado de simultaneidad de focos de calor próximos. Se ha estimado que el número de renovaciones del aire por minuto debe ser al menos de 2. El caudal máximo de aire aspirado por la campana es de 800 m³/h, lo que supone unas 3 renovaciones por minuto.

Además, se sabe que la velocidad del aire en el conducto de la campana debe ser inferior a 7,5 m/s para que el ruido no sea demasiado elevado. La campana elegida es la DM-90 Vr.2. Esta campana tiene un área de aspiración (sección del tubo de aspiración) de 0,031 m², por lo que la velocidad que existe en el tubo es de 7,2 m/s.

2.3.7. Tanque de preparación de la solución re-extractante

La solución re-extractante que se utiliza para recuperar el germanio desde la solución orgánica se ha preparado en el tanque T-4.

El tanque de solución re-extractante tiene una capacidad de 10 L y consiste en una virola cilíndrica de 250 mm de diámetro interior y 250 mm de altura con un fondo tipo cap soldado de 200 mm de diámetro interior y 55 mm de altura y cuatro cortacorrientes rectangulares soldados. Está construido con la misma chapa que el tanque de preparación de la solución extractora (T-5), pero debido a la posibilidad de trabajar con ácido clorhídrico, se ha recubierto la superficie interior del tanque con fibra de vidrio y una película de resina de poliéster para proteger al acero de la corrosión del ácido, y evitar los consiguientes problemas de contaminación de la corriente líquida.

El tanque posee un sistema de purga por fondos mediante una abertura de 1" y varios embranques de 1/4" para la entrada del agua y del ácido (o la base). La tapa y el agitador del tanque son similares a los del T-5, y va soportado por una estructura del mismo tipo que la que soporta al T-5 en la que se ha fijado la bomba 8.

2.3.8. Tanque de recogida de extracto acuoso concentrado

La solución final concentrada de germanio y libre de impurezas se recoge en el tanque T-8. Este equipo tiene las mismas características que el tanque de preparación de la solución re-extractante (T-4), y al igual que éste, va recubierto por una película protectora de fibra de vidrio y polímero.

De forma idéntica a otros equipos, el T-8 va soportado sobre una bancada rodante de estructura metálica. Las patas de la bancada van arriostradas con un tablero metálico situado sobre las cuatro ruedas, en el que se ha fijado la bomba 6.

2.3.9. Bombas

Habida cuenta de los caudales de líquido a procesar y de la necesidad de regulación, las bombas instaladas han sido preferiblemente peristálticas y de diafragma, y en ambos casos de velocidad variable.

Tabla III.66. Bombas utilizadas en la planta piloto

Bomba	Tipo	Localización	Fluido	Caudal	Presión de aspiración	Presión de impulsión	Temperatura
BP-1	Peristáltica	Descarga del T-1	Slurry de cenizas	15 – 30 L/h	500 mm CA (en carga)	Mínimo 1500 mm CA	Ambiente
BP-2	Peristáltica	Descarga de T-2	Lixiviado	15 – 25 L/h	- 500 mm CA (en carga) *	Sin restricción	Ambiente
B-3	Peristáltica	Descarga del T-3	Solución acuosa pH = 3	15 – 25 L/h	400 mm CA (en carga)	Mínimo 4000 mm CA	Ambiente

Tabla III.66 (continuación)

Bomba	Tipo	Localización	Fluido	Caudal	Presión de aspiración	Presión de impulsión	Temperatura
B-4	Diafragma	Descarga del T-4	Solución re-extractante	0,5 – 10 L/h	400 mm CA (en carga)	Mínimo 4000 mm CA	Ambiente
B-5	Diafragma	Descarga del T-5	Solvente	2 – 10 L/h	400 mm CA (en carga)	Mínimo 1000 mm CA	Ambiente
B-6	Diafragma	Reciclo de solvente	Solvente	2 – 10 L/h	100 mm CA (en carga)	Mínimo 2000 mm CA	Ambiente
B-7	Diafragma	Descarga del mezclador-decantador	Solución acuosa, pH=3	10 – 25 L/h	- 50 mm CA (en carga)	Mínimo 100 mm CA	Ambiente
B-8	Diafragma	Descarga del T-7	Solución re-extractante	0,5 – 10 L/h	100 mm CA (en carga)	Mínimo 100 mm CA	Ambiente
BV-1	De vacío	Filtro de vacío	-	-	-50 mm Hg	600 mm Hg de vacío	Ambiente

2.3.10. Válvulas

Mayoritariamente se han utilizado válvulas de bola, excepto en los casos donde se requiere una regulación más precisa del caudal, en los que se han utilizado válvulas de aguja. A continuación se muestran las válvulas utilizadas, su numeración, el tipo utilizado, la localización, y el caudal y tipo de fluido que regulan.

Tabla III.67. Válvulas utilizadas en la planta piloto

Válvula	Situación			Fluido	Caudal	Tipo
	Desde	Hasta	Localización			
V-0	Red	Reactor de lixiviación	Red	Agua	20 L/h	Bola
V-1	Red	Reactor de lixiviación	e/ reactor de lixiviación	Agua	20 L/h	Aguja
V-2	Reactor de lixiviación	Filtro de vacío	e/ filtro de vacío	Mezcla ceniza-agua	24 L/h	Bola
V-3	Reactor de complejación	Reactor-mezclador de extracción	s/ reactor de complejación	Lixiviado	17 L/h	Bola
V-4	Tanque de preparación de la solución re-extractante	Reactor-mezclador de re-extracción	s/ tanque de preparación de la solución re-extractante	Solución re-extractante	17 L/h	Bola
V-5	Reactor-mezclador de extracción	Decantador de extracción	s/ reactor-mezclador de extracción	Mezcla FA y FO	20,5 L/h	Aguja

Tabla III.67 (continuación)

Válvula	Situación			Fluido	Caudal	Tipo
	Desde	Hasta	Localización			
V-6	Reactor-mezclador de re-extracción	Decantador de re-extracción	s/ reactor-mezclador de re-extracción	Mezcla FO y FR	4,1 L/h	Aguja
V-7	Decantador de extracción	Depósito de RA	s/ decantador de extracción	RA	17 L/h	Bola
V-8	Tanque de recogida de producto		s/ tanque recogida de producto	Extracto acuoso concentrado	1 L/h	Bola

2.3.11. Tuberías

Los equipos principales están unidos por líneas de tubería racoradas con conducto interior flexible de teflón liso y malla metálica exterior. Los recipientes de pequeña capacidad están comunicados por tuberías de silicona flexible, de pequeño diámetro.

La Tabla III.68 muestra las diferentes tuberías, el caudal y el tipo de fluido que circula por ellas.

Tabla III.68. Tuberías utilizadas en la planta piloto

Línea	Desde	Hasta	Fluido	Caudal nominal	Material	Diámetro interior	Diámetro exterior	Longitud aprox.
1	Red	T-1	Agua	20 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	400 cm
2	T-1	FV-1	Lixiviado	24 L/h	Teflón	12 mm	30 mm	350 cm
3	FV-1	T-2	Lixiviado	17 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	100 cm
4	T-2	T-3	Lixiviado	17 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	160 cm
5	R-1	T-3	catecol/solución de H ₂ SO ₄ al 10%p	5 – 10 mL/h	Silicona	5 mm	7 mm	30 cm
6	T-3	T-6	FA	17 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	500 cm
7	T-5	T-6	FO	3,5 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	300 cm
8	TD-1	T-7	EO	3,5 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	100 cm
9	TD-1	D-3	RA	17 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	400 cm
10	T-4	T-7	FR	0,8 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	400 cm
11	TD-2	T-8	EAC	0,8 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	240 cm
12	TD-2	D-4	FOR	3,5 L/h	Teflón	6 mm	15 mm	100 cm
13	Red	T-4	Agua	-	Teflón	6 mm	15 mm	100 cm

2.4. EXPERIENCIAS EN LA PLANTA PILOTO

De acuerdo con los objetivos fijados para la experimentación en la planta piloto, se han realizado experiencias de operación en modo continuo. Con ellas, se ha pretendido optimizar el valor de algunos parámetros como por ejemplo la velocidad de giro de los agitadores de los reactores más importantes (de lixiviación, de complejación, de extracción y de re-extracción), la altura óptima de llenado de los reactores, o la disposición de los deflectores de los equipos de decantación.

Además, se ha pretendido establecer el rendimiento de lixiviación del germanio, los rendimientos de extracción y re-extracción de este metal, así como el rendimiento global del proceso.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se ha planificado una serie de experiencias en modo continuo, para poder definir la operación en la planta piloto. Para ello, se han definido unos diagramas de Gant con las acciones a realizar en cada ensayo. En la Tabla III.69 se muestra uno de estos diagramas, a modo de ejemplo. Como se puede apreciar, del diagrama se puede obtener información relativa a los siguientes puntos:

- Programación horaria: el diagrama informa sobre el tiempo estimado de duración de las operaciones de carga y descarga, el tiempo de residencia de cada equipo y la duración total del ensayo.
- Cantidades de reactivos a añadir en cada caso.
- Estado de cada equipo de la planta en cada momento: activo, parado, en carga, cargado, descargando o descargado.
- Operaciones producidas durante el régimen transitorio y el permanente.

Además, aunque no se indique de forma expresa, el diagrama proporciona información sobre la cantidad de residuos generados en cada ensayo y permite una visión global del mismo, facilitando así el proceso de toma de muestras.

Se han realizado ensayos para la optimización de cada uno de los parámetros de funcionamiento importantes en la planta piloto. Dichos parámetros son:

- **Reactor de lixiviación:**
 - Tiempo de residencia
 - Relación líquido-sólido
 - Velocidad de agitación
- **Filtro a vacío:**
 - Humedad de la torta de ceniza

- **Extracción líquido-líquido:**
 - Posibilidad de re-extracción ácida o básica
 - Reutilización del extracto orgánico tras realizar la re-extracción
 - Reutilización del extracto orgánico sin realizar la re-extracción
- **Reactor de extracción:**
 - Tiempo de residencia
 - Relación volumétrica fase acuosa-fase orgánica
- **Reactor de re-extracción:**
 - Tiempo de residencia
 - Relación volumétrica extracto orgánica-fase re-extractante

	Reactor de Lixiviación (T-1)	Filtro de vacío (VF-1)	Reactor de Complejación (T-3)	Tanque de fase re- extractante (T-4)	Tanque de fase orgánica (T-5)	Equipo de Extracción (T-6, TD-1)	Equipo de re- extracción (T-7, TD-2)
Tiempo de residencia (min)	180		84	-			
Volumen total (L)	100		30	10	20	15	5
Volumen lleno durante operación (L)	65		17	8	16	8-9	4
Coefficiente de llenado (%)	65		57	80	80	60-70	80-90
Tipo de proceso	carga-descarga	carga-descarga	carga-descarga	descarga	descarga-	carga-descarga	carga- descarga
Hora	TIEMPO (min)						
8:30	0	C/ 50 L de A	A: agua			Solo carga (c) o descarga (dl)	
9:00	0	C/ 10 kg de CV	CV: Ceniza volante			Solo agitación (A)	
9:30	30	A	EP: Eter de petróleo			Proceso continuo durante el transitorio	
9:30	60	A	FR: Fase re-extractante			Carga intermedia	
10:00	90	A	FO: Fase orgánica			Proceso continuo durante el permanente	
10:30	120	A					
11:00	150	A					
...							
8:00							
8:30	720	A					
9:00	750	D/en continuo	Filtra C/ y D/		C/ 7 L de FO		
9:30	780	D/en continuo	Filtra C/ y D/		D/ en continuo	C/	
10:00	810	D/en continuo	Filtra C/ y D/		D/ en continuo	C/	
10:30	840	D/en continuo	Filtra C/ y D/	C/ 2 L de FR	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/
11:00	870	D/en continuo	Filtra C/ y D/	D/ en continuo	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/
11:30	900	D/en continuo	Filtra C/ y D/	D/ en continuo	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/ y D/ en continuo
12:00	930	D/en continuo	Filtra C/ y D/	D/ en continuo	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/ y D/ en continuo
12:30	960	D/en continuo	Filtra C/ y D/	D/ en continuo	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/ y D/ en continuo
13:00	990			D/ en continuo	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/ y D/ en continuo
13:30	1020			D/ en continuo	D/ en continuo	C/ y D/ en continuo	C/ y D/ en continuo

Tabla III.69. Ejemplo de diagrama de Gantt para el funcionamiento de la planta piloto en modo continuo

Lixiviación

2.4.1. Tiempo de residencia en el reactor de lixiviación

Para realizar este estudio se han añadido 50 L de agua de red y 10 kg de ceniza volante al reactor de lixiviación. A continuación se ha ajustado la velocidad del agitador a 250 rpm para asegurar un buen contacto entre la ceniza y el agente lixivante. La experiencia se ha prolongado durante 36 h manteniendo las condiciones de agitación, a lo largo de las cuales, para realizar un seguimiento de la lixiviación con respecto al tiempo, se han tomado muestras intermedias a 1, 3, 6 y 24 h.

En la Figura III.91 se puede ver la evolución del contenido de germanio en el lixiviado con respecto al tiempo.

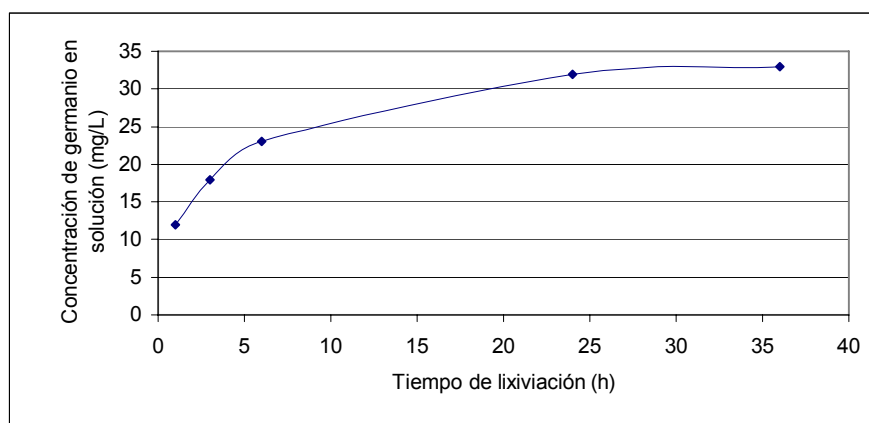


Figura III.91. Evolución de la concentración de germanio en solución en función del tiempo de lixiviación

Como se puede ver en la figura anterior, el tiempo de lixiviación es un factor muy importante en la extracción de germanio, ya que el contenido de este metal varía desde 12 hasta 32 mg/L en 24 h. El mayor contenido de germanio en el lixiviado se consigue a las 36 h de lixiviación, aunque el aumento en la concentración desde las 24 h no es muy significativo (de 32 a 33 mg/L).

2.4.2. Relación líquido-sólido en el reactor de lixiviación

Para comprobar el efecto de la relación líquido-sólido en la etapa de lixiviación ($L/S = L$ de agente lixivante / kg de ceniza volante), se han llevado a cabo experiencias de lixiviación, utilizando las relaciones $L/S = 3, 5$ y 7 . Se han escogido estos valores para compararlos con los resultados obtenidos a escala de laboratorio, que han mostrado que la relación óptima es $L/S = 5$.

Así, para realizar este estudio se han comparado los resultados obtenidos en el apartado anterior (relación $L/S = 5$), con los resultados obtenidos en las siguientes experiencias:

◆ Relación L/S = 3

Se han añadido 30 L de agua de red y 10 kg de ceniza volante al reactor de lixiviación. Se ha ajustado la velocidad del agitador al mismo valor que en el ensayo anterior (250 rpm) durante 24 h, tomando muestras a 1, 3, 6 y 24 h.

Esta mezcla, al tener una mayor concentración de sólidos, presenta una menor fluidez y “manejabilidad”, pudiendo considerarse como la concentración de sólidos límite, por debajo de la cual, además de los problemas de mezcla, pueden producirse obturaciones de conductos.

◆ Relación L/S = 7

Se han añadido 70 L de agua de red y 10 kg de ceniza volante al reactor de lixiviación. Se ha ajustado la velocidad del agitador al mismo valor que en los ensayos anteriores (250 rpm) y se han tomado muestras a 1, 3, 6 y 24 h de operación.

La mezcla L/S = 7 presenta una mayor fluidez, pero al aumentar la cantidad de fluido lixivante, la concentración de germanio en el lixiviado es menor, aunque el rendimiento de lixiviación sea igual al de otros ensayos. Además, la mayor cantidad de líquido aumenta tanto la cantidad de fluido lixivante como el volumen de refinado tras la extracción posterior del germanio. Por todo ello, no se recomienda aumentar la relación L/S por encima de 7.

En la Figura III.92 se pueden ver las concentraciones de germanio obtenidas en los tres ensayos. En la figura no se pueden determinar los rendimientos de extracción, ya que el efecto de la dilución varía en cada caso (la muestra de lixiviado obtenida utilizando una relación L/S = 3 debería estar más concentrada que la obtenida con L/S = 7, aunque el rendimiento de lixiviación fuera el mismo). Por esta razón se han transformado las concentraciones de germanio obtenidas a las 24 h de lixiviación, expresándolas en términos de rendimiento de lixiviación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.70.

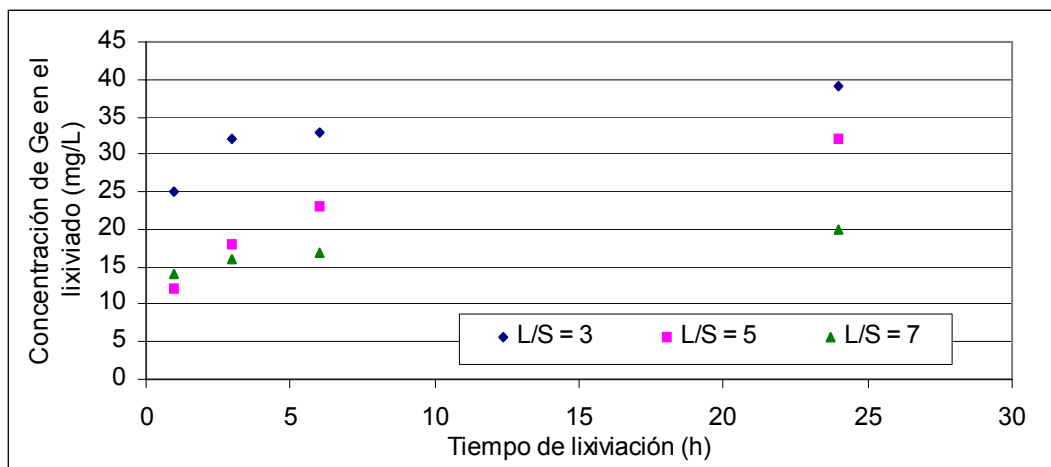


Figura III.92. Evolución de la concentración de germanio en solución en función del tiempo para diferentes relaciones L/S

Tabla III.70. Rendimientos de lixiviación del germanio a 24 h para distintas relaciones L/S

L/S		
3	5	7
40	55	48

En la tabla anterior se puede ver cómo el mayor rendimiento de lixiviación del germanio se alcanza para la relación L/S = 5. Además del rendimiento de lixiviación, hay que tener en cuenta otros aspectos antes mencionados como la fluidez de la mezcla, que empeora cuando se utiliza la relación L/S = 3 o la cantidad de residuos generados, que aumentaría en el caso de la relación L/S = 7. Por todo ello, las pruebas realizadas en la planta confirman como óptima la relación L/S = 5.

2.4.3. Velocidad de agitación en el reactor de lixiviación

Una vez establecida la relación L/S óptima en el reactor de lixiviación, se ha estudiado la influencia de la velocidad de agitación en la etapa de lixiviación.

El estudio de este factor se ha realizado manteniendo las siguientes características constantes: relación L/S = 5 y tiempo de lixiviación = 24 h.

De esta forma, se ha llevado a cabo un ensayo con una agitación moderada (lo suficiente para mantener la mezcla en suspensión), y los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos en el apartado 2.4.1. (en el que se utilizaron los mismos parámetros y una velocidad de agitación de 250 rpm).

El ensayo se ha realizado añadiendo 20 kg de ceniza y 100 L de agua al reactor de lixiviación. La mezcla se ha mantenido con agitación moderada (100 rpm) durante 24 h.

En la Tabla III.71 se comparan las concentraciones de germanio obtenidas utilizando diferentes velocidades de agitación.

Tabla III.71. Concentraciones de germanio en el lixiviado (mg/L) para diferentes velocidades de agitación

100 rpm	250 rpm
24,4	32,0

Se observa claramente que una mayor agitación provoca un aumento en el rendimiento de lixiviación de germanio ya que favorece la mezcla entre las fases sólida y líquida.

2.4.4. Humedad de la torta de ceniza

La humedad de la ceniza recuperada en el filtro tras la lixiviación no es un parámetro de operación de la planta. Los parámetros operacionales que afectan a dicha humedad, como por ejemplo el espesor de la torta de ceniza, la velocidad de rotación del tambor, o el vacío proporcionado por la bomba, no son parámetros fáciles de cambiar, sin alterar el buen

funcionamiento del sistema de filtración. Por tanto, el estudio realizado ha consistido en el análisis de las tortas de ceniza obtenidas en sucesivos ensayos para comprobar la humedad de la ceniza. Este parámetro es sin embargo muy importante, ya que la utilización de la ceniza tras la extracción puede estar limitada por dicha humedad.

La determinación de la humedad de la muestra se ha realizado de la siguiente manera: tras tarar una cápsula Petri, se ha recogido una muestra representativa de la torta de ceniza en la cápsula. Dicha muestra se ha tomado tras varias horas de funcionamiento del filtro, para evitar la toma de una muestra de ceniza seca que hubiera quedado en la rasqueta del filtro. Una vez pesado el conjunto torta-cápsula, se ha introducido la muestra en un horno a 105 °C durante 24 h y se ha pesado. Este proceso se ha repetido hasta pesada constante (dejando transcurrir siempre 24 h entre una pesada y la siguiente).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.72. Estos resultados muestran que la torta de ceniza recogida del filtro presenta una humedad media del 33,7 % en peso.

Tabla III.72. Humedad de la torta de ceniza (%)

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Valor Medio
% Humedad	38,60	36,59	28,32	31,30	32,76	34,52	33,70

Extracción L-L

Una vez establecidos los valores óptimos de los parámetros de operación de la etapa de lixiviación y separación del sólido y el lixiviado, se ha procedido a estudiar los factores que influyen en la extracción I-I. Para facilitar la comprensión de los factores estudiados, en los siguientes apartados, se recuerda la estructura del proceso de extracción I-I en la Figura III.93.

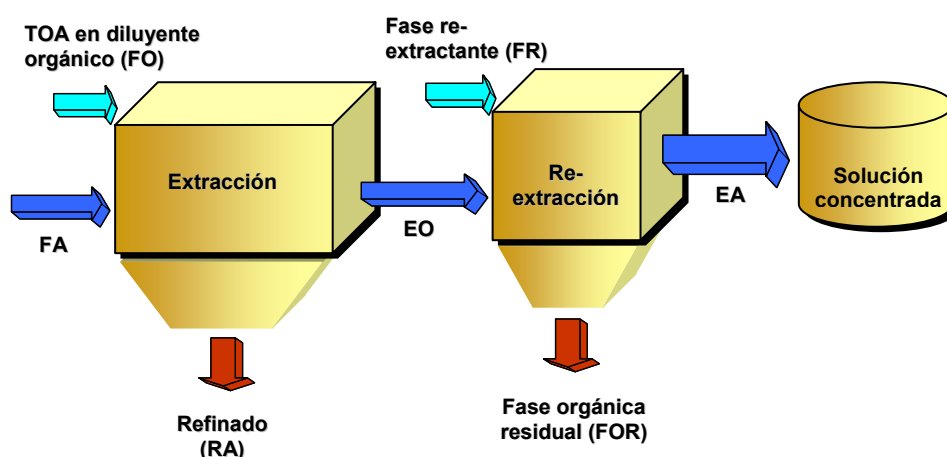


Figura III.93. Esquema del proceso de extracción líquido-líquido

Las soluciones que aparecen en el proceso de extracción I-I son:

- Fase acuosa (FA) que consiste en el lixiviado con catecol
- Refinado: residuo acuoso tras la extracción (RA)
- Fase orgánica (FO)
- Extracto orgánico, cargado de germanio (EO)
- Fase orgánica residual (FOR), una fase pobre en germanio tras la re-extracción
- Fase re-extractante (FR)
- Extracto acuoso, concentrado en germanio (EA)

Para el estudio de los factores que influyen en la extracción I-I, se han utilizado en todos los ensayos las mismas condiciones, que se describen en la Tabla III.73.

Tabla III.73. Condiciones experimentales comunes en los ensayos realizados en la planta piloto para estudiar la extracción I-I

Relación L/S	5
Tiempo de lixiviación	24 h
Velocidad de agitación en el reactor de lixiviación	250 rpm
Relación molar catecol/germanio	15*
Relación molar trioctilamina/germanio	6*
Relación FA/FO	5

*: las cantidades de catecol y trioctilamina a añadir se han calculado suponiendo una concentración de germanio en el lixiviado de 32 mg/L, valor medio obtenido en los ensayos de lixiviación realizados en la planta piloto

2.4.5. Tiempo de residencia en el reactor de extracción

Una de las características fundamentales de la operación en la planta piloto es el tiempo de residencia necesario para que el grado de extracción del complejo de germanio por parte de la fase orgánica sea lo mayor posible.

Para estudiar este parámetro se han realizado experiencias en las condiciones descritas en la Tabla III.73. El estudio se ha llevado a cabo utilizando una velocidad de agitación en el tanque 6 que produce una mezcla íntima entre ambas fases (se ha ajustado este valor a 250 rpm). Para seguir el avance del proceso, se han extraído muestras representativas a los 10, 20, 30 y 45 minutos. Dichas muestras se han separado por diferencia de densidad en un embudo de decantación, recuperándose los residuos acuosos por el fondo del embudo y guardando dichas muestras para análisis. Se han calculado los rendimientos de extracción de Ge (RE_{Ge}), y los resultados se muestran en la Tabla III.74.

Tabla III.74. Rendimientos de extracción de Ge (%) para diferentes tiempos de residencia en el T-6

	Tiempo de residencia (min)			
	10	20	30	45
RE _{Ge} (%)	91,3	> 95,7	> 95,7	> 95,7

Los resultados muestran que la extracción del germanio alcanza su máximo rendimiento tras 20 minutos de mezcla, manteniéndose este valor prácticamente constante a partir de entonces.

Por tanto, se recomienda mantener las fases acuosa y orgánica en contacto al menos 20 minutos, con una velocidad de agitación que asegure una mezcla íntima entre ambas fases.

Con respecto a la separación del refinado y del EO, aunque la separación ocurrida en el decantador TD-1 es rápida y las fases se separan claramente en el tiempo de residencia del tanque, la división de ambas fases no es completamente nítida.

2.4.6. Relación FA/FO (φ_e)

La relación FA/FO (φ_e) es un parámetro muy importante, porque proporciona una herramienta para la concentración del germanio y además permite un menor consumo de solvente. Por todo ello, conviene estudiar de qué manera afecta φ_e a la capacidad de extracción.

Para ello, se han realizado dos experiencias diferentes, una utilizando una relación FA/FO de 5 y otra con una relación de 10. Aunque el objetivo era estudiar el efecto de FA/FO en la extracción, también se ha llevado a cabo la re-extracción. La Tabla III.75 muestra las concentraciones de germanio conseguidas en cada solución. Los tiempos de extracción ha sido de 30 minutos en ambos casos. En la Tabla III.75 se muestran además los rendimientos de extracción obtenidos para $\varphi_e = 5$ y 10.

Los resultados obtenidos para las dos φ_e estudiadas muestran un mayor rendimiento de extracción del germanio al utilizar una $\varphi_e = 5$, aunque las diferencias con $\varphi_e = 10$ no son muy elevadas.

Tabla III.75. Influencia de la relación FA/FO en la extracción del Ge

Ge (mg/L) Lixiviado	Refinado	φ_e	Ge (mg/L)		RE _{Ge} (%)
			EO *	FR (NaOH 1M)	
23	1	5	110	450	95,65
	2	10	210	830	91,30

*: La concentración de germanio del extracto orgánico está calculada por diferencia entre el lixiviado y el refinado, ajustando la dilución

2.4.7. Posibilidades de re-extracción ácida o básica

Otro de los factores importantes sometidos a estudio en este trabajo, es el que se refiere a la posibilidad de re-extraer germanio del extracto orgánico, utilizando para ello una solución re-extractante básica o ácida. Para comprobar este punto en la planta, se han realizado ensayos de re-extracción con hidróxido sódico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (en todos los casos se ha escogido una concentración 1M, de acuerdo con los resultados obtenidos a escala de laboratorio).

La FA se ha mantenido en contacto con la FO durante 30 minutos, tras los cuales el EO se ha mantenido en contacto con la solución re-extractante en el tanque de re-extracción (T-7) durante 45 minutos.

Los rendimientos de re-extracción calculados se muestran en la Tabla III.76.

Tabla III.76. Rendimientos de re-extracción del Ge obtenidos en el planta piloto

Solución re-extractante		
NaOH	H ₂ SO ₄	HCl
97,8	80,0	81,5

Como se puede ver, la re-extracción con una solución básica presenta el máximo rendimiento de re-extracción. Las dos soluciones re-extractantes ácidas ensayadas muestran rendimientos similares, aunque se aprecia un ligero aumento en el rendimiento cuando se utiliza una solución de HCl.

En los casos de re-extracción ácida, se produce una peor separación entre fases en el tanque de decantación TD-2, ya que aparece una tercera fase que dificulta su separación. Este comportamiento es más acusado en el caso de la re-extracción con ácido sulfúrico que con clorhídrico.

2.4.8. Tiempo de residencia en el reactor de re-extracción y relación EO/FR (φ_r)

El estudio del tiempo de residencia en el reactor de re-extracción ha sido análogo al realizado en el de extracción, aunque en este caso se han realizado varias series de ensayos en los que se han probado diferentes soluciones re-extractantes. Para cada una de estas soluciones se han ensayado dos relaciones EO/FR (φ_r). Al igual que se comentó en el estudio de la relación FA/FO (ver el apartado 2.4.6.), este parámetro es también muy importante porque permite concentrar la solución final en germanio, para los mismos volúmenes de lixiviado y disolvente orgánico. En todos los casos el tiempo de extracción ha sido de 30 minutos. En la Tabla (III.77) se muestran las experiencias realizadas.

Tabla III.77. Experiencias realizadas para el estudio del tiempo de residencia en el reactor de re-extracción

Solución re-extractante	φ_r	
	5	10
NaOH 1M	Ensayo ①	Ensayo ②
H ₂ SO ₄ 1M	Ensayo ③	Ensayo ④
HCl 1M	Ensayo ⑤	Ensayo ⑥

Para asegurar una buena mezcla en el reactor de re-extracción se ha ajustado la velocidad del agitador a 600 rpm, velocidad que ha asegurado una mezcla íntima de las fases. Tras la introducción de la mezcla en el equipo T-7, se ha comenzado el ensayo de re-extracción, tomándose muestras representativas a los 5, 10, 20 y 30 minutos. Dichas muestras se han separado por diferencia de densidad, guardando las fases acuosas finales para análisis.

Los rendimientos obtenidos en los ensayos se pueden ver en la Tabla III.78.

Tabla III.78. Rendimientos de re-extracción de Ge (%) para diferentes tiempos de residencia en el tanque de re-extracción. $\varphi_r = 5$

Solución re-extractante	Tiempo de residencia (min)			
	5	10	20	30
NaOH 1M ①	80,0	88,9	91,1	97,8
H ₂ SO ₄ 1M ③	70,4	71,0	72,1	80,6
HCl 1M ⑤	66,7	72,6	74,1	81,5

Como se puede apreciar, en todos los casos analizados el tiempo de residencia es un parámetro que afecta notablemente al rendimiento de re-extracción. A la vista de los resultados obtenidos, se ha fijado un tiempo de residencia en el tanque de, al menos, 30 minutos.

Comparando los resultados mostrados en las Tablas III.78 y III.79 se puede ver claramente como el rendimiento de re-extracción es mayor cuando la relación entre los volúmenes de extracto orgánica y fase re-extractante es 5, independientemente del tipo de solución re-extractante. Las diferencias se deben probablemente a la disminución de la interfase que se produce en el caso de aumentar la proporción EO/FR, sobre todo en el caso de la re-extracción con ácido sulfúrico, que sólo ha conseguido recuperar algo menos del 50 % del Ge contenido en el EO.

Tabla III.79. Rendimientos de re-extracción de Ge para diferentes tiempos de residencia en el reactor de re-extracción. $\varphi_r = 10$

Solución re-extractante	Tiempo de residencia (min)			
	5	10	20	30
NaOH 1M (2)	75,3	74,2	84,7	87,9
H ₂ SO ₄ 1M (4)	45,0	45,8	46,1	47,9
HCl 1M (6)	62,2	63,0	63,5	64,1

Con respecto al tipo de solución re-extractante, de nuevo se observa que la re-extracción básica presenta mayores rendimientos que las re-extracciones ácidas. En relación con la utilización de ácidos como agentes re-extractantes, los resultados obtenidos no muestran claramente cuál de los dos ácidos estudiados permite una mayor re-extracción del germanio presente en el extracto orgánico.

Como los rendimientos de extracción han sido mayores de 96,5% en todos los casos; esto supone los siguientes rendimientos globales del proceso de extracción con CAT y TOA tras 30 minutos de re-extracción: ensayo 1 (94,4%), ensayo 2 (77,8%), ensayo 3 (78,6%), ensayo 4 (84,8%), ensayo 5 (46,3%) y ensayo 6 (61,8%).

Con respecto a la separación de fases, se puede decir lo mismo que se dijo para el refinado y el EO en relación con una separación clara de las fases, aunqu en este caso el efecto es más acusado.

Los rendimientos globales de la operación de extracción con CAT y TOA alcanzados en la planta piloto son pues elevados, sobre todo en el caso de la re-extracción básica.

En resumen, las mejores condiciones para la operación de extracción con CAT y TOA en la planta piloto han sido: tiempo de residencia en el reactor de extracción, 20 minutos; proporción volumétrica FA/FO = 5; tiempo de residencia en el reactor de re-extracción; 30 minutos; re-extracción básica con NaOH 1M y proporción volumétrica EO/FR = 5. La optimización de todos estos parámetros ha permitido alcanzar un rendimiento de recuperación del Ge de un 95% aproximadamente.

Para conocer mejor la selectividad del proceso y el grado de separación alcanzado, además del contenido de Ge se han analizado en los extractos acuosos obtenidos tras 30 minutos de re-extracción, otros elementos potencialmente interferentes. En la Tabla III.80 se muestran las composiciones de dichas soluciones.

Tabla III.80. Composición de los extractos acuosos obtenidos en los ensayos de re-extracción de germanio para diferentes tiempos de residencia en el reactor de re-extracción

Solución re-extractante	NaOH 1M		H ₂ SO ₄ 1M		HCl 1M	
	5	10	5	10	5	10
FO/FR (φ_r)						
Al	<1,0	<1,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
As	<1,0	<1,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
B	0,3	0,4	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
Ca	1,7	3,5	14,3	<10,0	<10,0	<10,0
Cr	<0,3	<0,3	<2,5	<2,5	76,5	300,7
Fe	<0,5	1,0	7,4	8,2	344,6	1396,0
Ge	491,1	860,5	258,9	449,6	472,1	939,3
K	23,3	<25,0	<25,0	<25,0	<25,0	<25,0
Mg	<7,0	<10,0	<10,0	<12,0	<8,0	<9,0
Mn	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,3	19,7
Mo	11,6	6,8	<5,0	<5,0	5,2	9,2
Na	15630,0	18620,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Ni	11,1	10,7	3,7	<2,5	42,7	164,1
P	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
S	127,0	156,0	7437,0	23570,0	44,2	21,5
Sb	81,3	84,5	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Si	41,0	30,6	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
V	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
Zn	7,3	8,2	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5

En la tabla anterior se puede ver que las soluciones obtenidas están prácticamente libres de impurezas, y que, de todos los elementos medidos, los únicos elementos que además del Ge están presentes en algunos extractos acuosos son: Mo, Ni, Mn, Sb, Si, y Zn, además del Na y S. La presencia de Fe en algunos extractos acuosos ácidos (HCl) probablemente se deba a algún fenómeno de corrosión producido en el reactor de re-extracción, en tuberías o en válvulas.

Si la etapa de extracción líquido-líquido se engloba dentro de un proceso de recuperación de Ge más amplio, en el que el extracto acuoso obtenido es la corriente de entrada a otra etapa

destinada a recuperar el Ge en forma sólida (precipitación), la naturaleza de dicha etapa determinaría la elección de una re-extracción ácida o básica. No se puede hablar por tanto de una solución re-extractante “óptima”. Así, por ejemplo, si a continuación de la extracción se va a precipitar el Ge con CAT y CTAB, el pH del extracto puede ser el adecuado para la precipitación, pero por otra parte el contenido de Na presente en los extractos básicos reducirá la pureza del sólido obtenido, lo cual debe tenerse en cuenta a la hora de seleccionar la solución re-extractante.

2.4.9. Reutilización de corrientes en la extracción I-I

Una vez optimizados los parámetros de operación del proceso en la planta piloto, se ha pretendido estudiar la posible reutilización del extracto orgánico y de la fase re-extractante. Con respecto a la reutilización de la fase orgánica, se han realizado dos series de ensayos diferentes, una en la que la FOR obtenida tras la re-extracción se ha vuelto a utilizar como FO fresca en otra extracción, y otra serie en la que un mismo extracto orgánico se ha utilizado varias veces sobre FA frescas. En relación a la reutilización de la FR, se ha estudiado la posibilidad de concentrar la FR en Ge, reutilizando la misma FR con varios EO.

2.4.9.1. Reutilización del extracto orgánico tras la re-extracción

En este caso, la FOR obtenida tras una reextracción se ha vuelto a introducir en el proceso sin ningún acondicionamiento, con el consiguiente ahorro de solvente orgánico. Al mismo tiempo, esta prueba permite confirmar el comportamiento de la TOA observado a escala de laboratorio durante la etapa de re-extracción. Para ello, se ha realizado el siguiente ensayo:

Tras la lixiviación, se ha realizado una extracción del germanio contenido en una fase acuosa (FA1) utilizando para ello una fase orgánica (FO). La re-extracción de este extracto EO1 cargado de germanio se ha realizado con una fase re-extractante, FR1. La fase orgánica residual tras la re-extracción (FOR) se ha utilizado para una nueva extracción, poniéndola en contacto con una segunda fase acuosa (FA2). De esta forma, se han realizado tres etapas de extracción-re-extracción. En la Figura III.94 se muestra un esquema del proceso.

Además, el ensayo antes descrito se ha repetido tres veces, utilizando cada una de ellas una solución re-extractante diferente (soluciones de NaOH 1M, H₂SO₄ 1M y HCl 1M). Los tiempos de extracción y re-extracción han sido de 30 minutos en ambos casos. La velocidad del agitador del equipo T-7 se ha fijado en 600 rpm, velocidad que, como se ha indicado anteriormente, asegura una buena mezcla entre las fases.

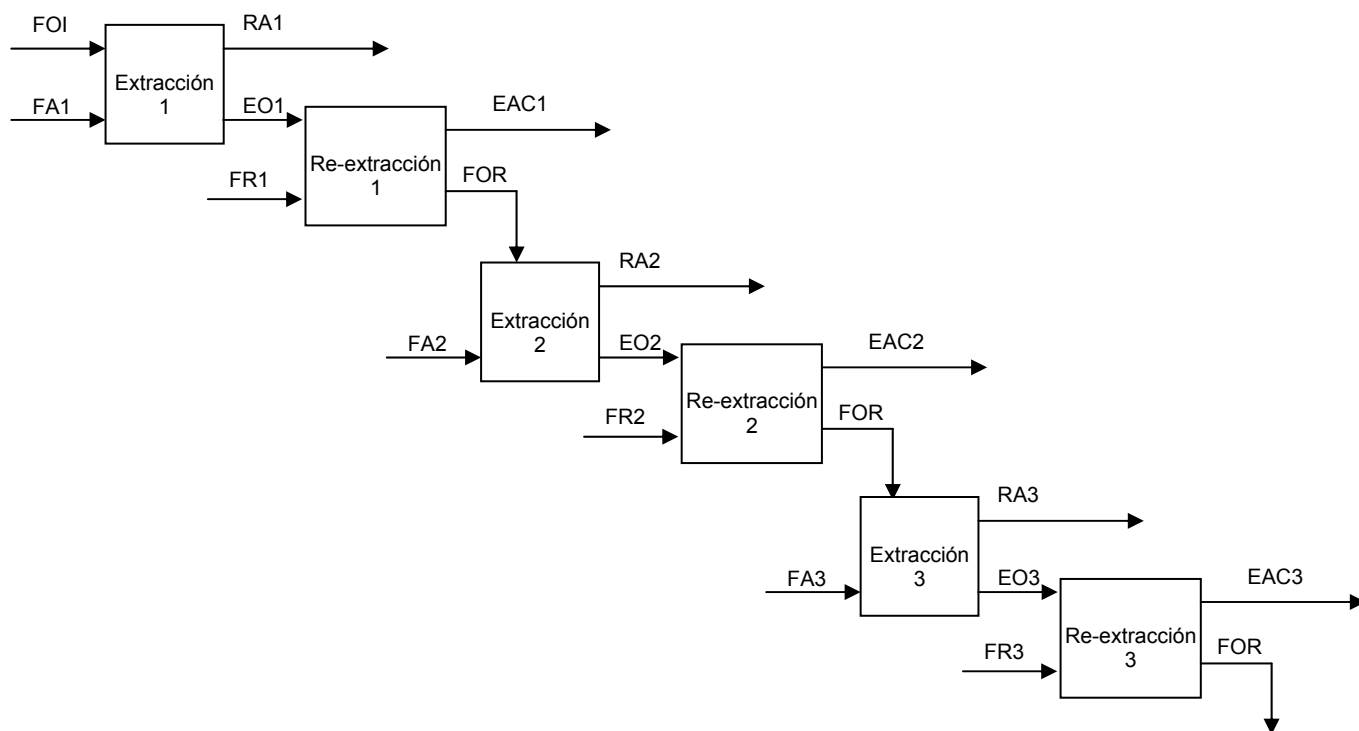


Figura III.94. Esquema del ensayo de reutilización del extracto orgánico tras la re-extracción

Las fases analizadas han sido: la fase acuosa (FA), el refinado (R) y el extracto acuoso (EA). Los rendimientos de extracción y re-extracción, RE_{Ge} y RR_{Ge} , así como los rendimientos globales (RG_{Ge}) obtenidos en los ensayos se muestran en la Tabla III.81.

En los casos de re-extracción ácida, se puede ver cómo el rendimiento de extracción va disminuyendo en cada etapa de extracción-re-extracción. No se puede decir lo mismo del caso de re-extracción básica, en el que el rendimiento de extracción parece mantenerse constante. Esto parece confirmar los comportamientos observados a escala de laboratorio, en el sentido de que la re-extracción ácida produce una pérdida de TOA en las EAC ácidas, cosa que se produce en menor medida en las EAC básicas. Según esto, la menor presencia de TOA en la FOR sería la causa de la reducción de rendimiento observada.

Además del efecto anterior hay que tener en cuenta la peor separación de las fases FOR y EAC en el caso de las re-extracciones ácidas, lo que podría haber provocado que una parte del ácido re-extractante quedara atrapado en la FOR y hubiera provocado una alteración en la nueva extracción (por ejemplo, disminuyendo el pH en el T-6).

En cambio, en el caso de la re-extracción, cuando la solución re-extractante es la de NaOH 1M, se puede apreciar como el rendimiento RR_{Ge} va disminuyendo tras cada extracción-re-extracción, mientras que en el caso de la re-extracción ácida, esta puede considerarse prácticamente constante.

Tabla III.81. Rendimientos de extracción, re-extracción y global del Ge (%) para sucesivas etapas de extracción-re-extracción en la planta piloto

Extracción	NaOH 1M			HCl 1M			H ₂ SO ₄ 1M		
	RE _{Ge}	RR _{Ge}	RG _{Ge}	RE _{Ge}	RR _{Ge}	RG _{Ge}	RE _{Ge}	RR _{Ge}	RG _{Ge}
1 ^a	96,3	97,0	93,4	89,3	74,0	66,1	96,3	71,2	66,7
2 ^a	91,1	86,4	78,7	85,7	75,2	64,5	85,2	71,3	60,7
3 ^a	96,0	75,0	72,0	82,1	71,3	58,6	78,6	72,3	56,8

Al igual que en apartados anteriores, además del Ge se ha analizado la presencia de otros elementos en algunas de las soluciones acuosas obtenidas en el ensayo realizado con re-extracción básica, tal y como se recoge en la Tabla III.82.

Tabla III.82. Composiciones de algunas soluciones obtenidas en el ensayo de reutilización de la FOR (re-extracción básica)

	Lixiviado	Refinado tras la tercera extracción (RA3)	Solución final tras la tercera extracción (EAC3)
Composición (mg/L)			
Al	<1,0	<1,0	<10,0
As	2,7	6,3	<10,0
B	2,9	2,3	<2,5
Ca	40,4	28,1	15,3
Cr	0,4	<0,3	<2,5
Fe	14,9	0,6	<5,0
Ge	23,4	3,1	453,9
K	42,5	28,5	<25,0
Mg	20,6	12,9	<6,0
Mn	1,0	0,2	<1,0
Mo	<0,5	<0,5	9,5
Na	21,3	13,7	17080,0
Ni	27,5	37,0	<2,5
P	<1,0	<1,0	<10,0
S	100,1	310,8	137,0

Tabla III.82 (continuación)

	Lixiviado	Refinado tras la tercera extracción (RA3)	Solución final tras la tercera extracción (EAC3)
	Composición (mg/L)		
Sb	15,0	8,3	28,4
Si	17,8	12,0	49,5
V	<0,3	<0,3	<2,5
Zn	1,6	1,2	<2,5

Los resultados de esta tabla muestran que, además del Ge, el Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb y Si son extraídos por la fase orgánica (FOR), pero en todos los casos en mucha menor proporción que el Ge, lo que demuestra una vez más la selectividad del método. Si se analizan los contenidos de As y Ni en el lixiviado y el refinado, parece como si en este caso hubiera ocurrido una “redisolución” de estos elementos desde la FO hasta la fase acuosa. Con respecto al Fe y Mg, los resultados muestran que ambos elementos permanecen en la FO tras la re-extracción. El resto de elementos permanecen en el lixiviado sin ser extraídos por la FO.

2.4.9.2. Reutilización del extracto orgánico sin realizar la re-extracción. Concentración del Ge

En este apartado se describe el estudio realizado con el fin de concentrar el EO en germanio, probando para ello la reutilización del mismo EO varias veces. El ensayo ha consistido en la reutilización del mismo EO como fase orgánica inicial en una nueva extracción (sin realizar la re-extracción). A continuación se muestra el esquema del proceso. El extracto orgánico obtenido tras la quinta etapa de extracción se ha re-extraído con una FR. En esta experiencia se han ensayado de nuevo tres soluciones re-extractantes diferentes (soluciones de NaOH 1M, H₂SO₄ 1M y HCl 1M).

Las muestras analizadas en estas experiencias han sido: fases acuosas (FA), refinados (RA) y extractos acuosos (EAC) concentrados en germanio. Los rendimientos RE_{Ge} obtenidos varían en el rango 91 – 95% (ensayos de re-extracción con NaOH), 95 – 96% (ensayos de re-extracción con HCl) y 95,5 - 96,5% (ensayos de re-extracción con H₂SO₄).

Por lo que respecta a la re-extracción, de nuevo se ha confirmado en estas pruebas que la re-extracción con NaOH permite alcanzar unos mayores rendimientos (84%) que las extracciones con HCl (62%) o H₂SO₄ (60%).

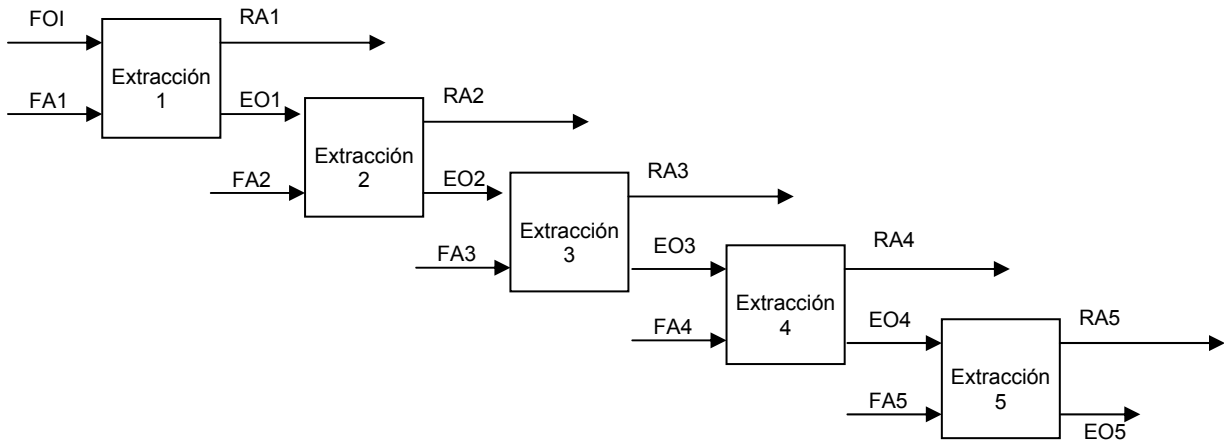


Figura III.95. Esquema del ensayo de reutilización del extracto orgánico

2.4.9.3. Reutilización de la fase re-extractante. Concentración del Ge

En este caso, al igual que en el apartado anterior, se ha pretendido concentrar la solución final en germanio, pero en este caso se ha ensayado la reutilización de la misma FR varias veces. El ensayo ha consistido en la reutilización del mismo EAC como FR. En esta experiencia se han ensayado de nuevo tres soluciones re-extractantes diferentes (soluciones de NaOH 1M, H₂SO₄ 1M y HCl 1M). El esquema de operación se recoge en la Figura III.96.

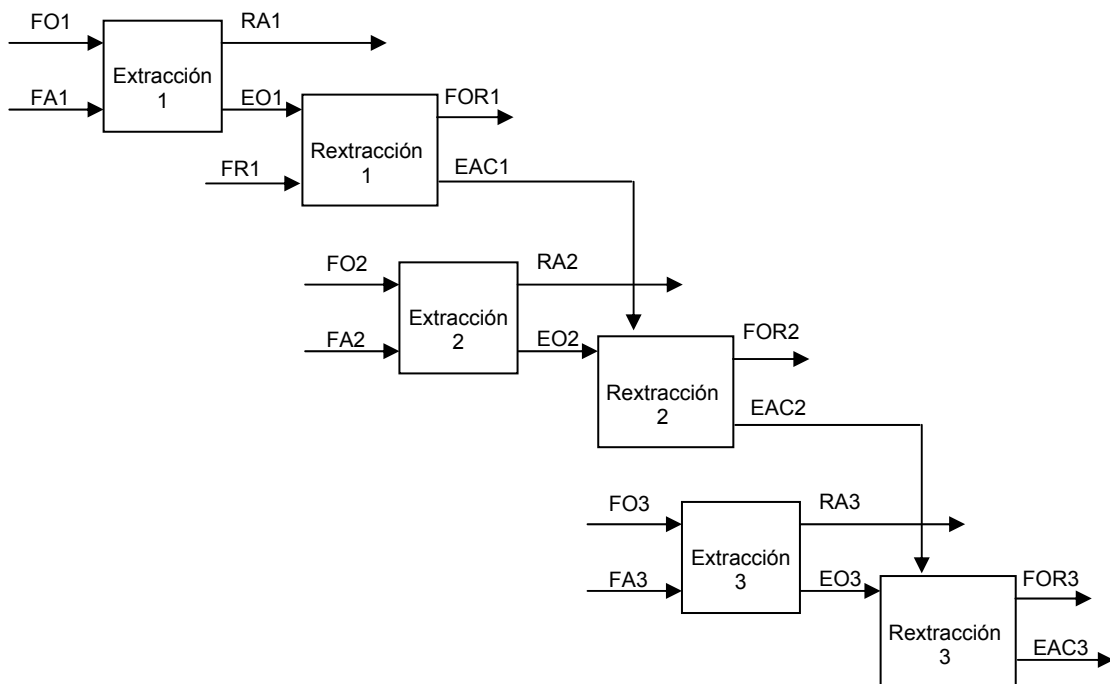


Figura III.96. Esquema del ensayo de reutilización de la fase re-extractante

Los rendimientos de extracción obtenidos en este caso están dentro del rango 96,6 - 97,1%. Si se representan los rendimientos de re-extracción de Ge obtenidos en todos los ensayos de reutilización de la fase re-extractante, se obtiene la Figura III.97. En esta figura se puede ver que el rendimiento disminuye claramente al reutilizar la misma FR varias veces. La disminución en los rendimientos de las sucesivas re-extracciones puede deberse a la propia experimentación en la planta, ya que el volumen de la FR ha podido disminuir en cada reutilización, aumentando por tanto la relación FO/FR. Como ya se ha visto en el apartado 2.4.8, en el que se estudia la influencia de la relación FO/FR (ϕ_r), el aumento de esta relación afecta negativamente al rendimiento de re-extracción.

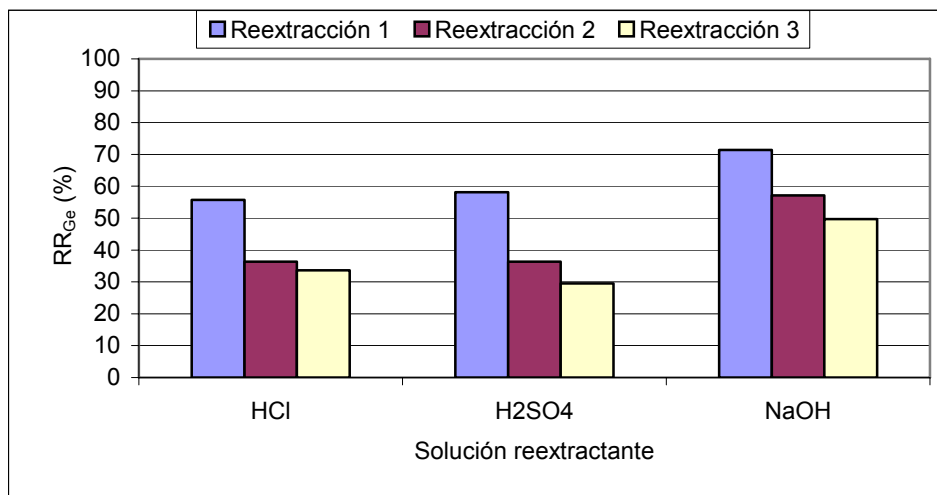


Figura III.97. Rendimientos de re-extracción en las sucesivas re-extracciones realizadas en la planta piloto

Como el rendimiento disminuye en todos los casos para las sucesivas utilidades de la FR, este método se puede descartar para obtener una mayor concentración de Ge en la fase re-extractante.

En resumen, el conjunto de experiencias realizadas en la planta piloto ha permitido demostrar la viabilidad tecnológica del proceso de extracción definido para la recuperación del germanio presente en la CV de referencia.

Tomando como base de partida los resultados obtenidos a escala de laboratorio para cada una de las etapas de lixiviación, concentración y separación del germanio, se ha ideado un proceso en el que todas las etapas se suceden de forma continua. La verificación del funcionamiento del proceso se ha realizado en una planta piloto. Esta consta, además, de otras etapas no contempladas en los ensayos de laboratorio, como son la preparación y dosificación de materiales, la eliminación de residuos o la gestión de subproductos.

Los resultados obtenidos en la experimentación a escala piloto son coherentes con los que sirvieron de base para su diseño, a pesar de que hayan aparecido desviaciones respecto a los resultados obtenidos a escala de laboratorio, derivadas de la continuidad y del funcionamiento propio de una instalación que se aproxima a un proceso industrial.

En síntesis, los resultados alcanzados permiten su traducción a una escala semi-comercial, con todo lo que ello supone, no sólo de perspectiva tecnológica sino también económica.

IV. CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los estudios y la experimentación que componen esta tesis doctoral permiten establecer las siguientes **conclusiones de carácter general**:

1. Se ha realizado una comparación entre el comportamiento de los elementos traza contenidos en el combustible durante su combustión en una central termoeléctrica convencional y el comportamiento de los mismos en el proceso de gasificación de la central de referencia. En general, el comportamiento de los elementos traza durante el proceso de gasificación es similar al que se produce durante la combustión, excepto en algunos casos en los que se observan enriquecimientos de algunos elementos en la ceniza de gasificación, como consecuencia tanto del proceso como de la naturaleza específica del combustible empleado.
2. La utilización de un carbón con alto contenido de Ge, la formación de partículas de ceniza volante de muy pequeño diámetro, el enriquecimiento del Ge en las partículas de ceniza de menor tamaño y la baja proporción ceniza/escoria producida en la central estudiada (que opera con un gasificador del tipo escorificante), hacen que la ceniza volante de esta instalación presente un contenido de Ge excepcionalmente alto, que puede alcanzar hasta 400 ppm. Estas circunstancias no concurren en otras centrales convencionales de carbón pulverizado empleando exceso de oxígeno en el hogar, ni tampoco que queman un carbón rico en germanio.
3. Las cenizas volantes de la central de referencia merecen ser valorizadas mediante la recuperación del Ge que contienen. Esta recuperación se fundamenta por un lado en que el Ge se enriquece en la ceniza volante separada en el gasificador hasta niveles elevados, y por otro lado en que la especiación con que aparece el germanio es mayoritariamente una mezcla de sulfuro y óxido. Debido a que ambas especies presentan una elevada solubilidad en agua, la extracción del elemento en este disolvente presenta el máximo interés desde los puntos de vista comercial y medioambiental, dejando además abierta la posibilidad de encontrar más aplicaciones para la ceniza después de haber extraído dichos compuestos solubles.
4. El proceso de recuperación del germanio propuesto para la ceniza volante generada en la central de referencia se inicia con la disolución del Ge, tras someter dicha ceniza a técnicas de solubilización en medio acuoso; posteriormente, se realiza la concentración de las especies solubles de Ge, seguida de la separación de otros elementos mediante la extracción con solventes orgánicos. Finalmente, se lleva a cabo la precipitación del Ge en solución desde una solución acuosa concentrada. El precipitado ha de tostarse posteriormente para obtener un sólido compuesto principalmente por GeO_2 y prácticamente libre de impurezas.
5. El proceso de extracción con solventes o extracción I-I del Ge puede considerarse el núcleo central del proceso de separación del Ge de la ceniza y comprende a su vez las siguientes fases:

- la complejación del Ge con catecol, realizada en solución acuosa
- la formación de un par iónico entre el complejo Ge-catecol y la trioctilamina contenida en la fase orgánica, seguida por la extracción preferente del par iónico en la fase orgánica.
- la ruptura del par iónico, utilizando una solución re-extractante acuosa que puede tener carácter ácido o básico.

6. Partiendo de la información básica derivada de los ensayos realizados a escala de laboratorio, se ha podido configurar y construir una planta piloto para realizar operaciones en continuo, en la cual se ha recuperado la mayor parte del Ge presente en las cenizas volantes de una planta GICC que utiliza mezclas de carbón y coque de petróleo. El escalado desde las experiencias en el laboratorio, por definición secuenciales y discontinuas, hasta el nivel de planta piloto, se ha realizado uniendo las sucesivas etapas del proceso mediante soluciones de continuidad y cálculos de ingeniería química. Los datos obtenidos en esta unidad permitirán realizar el diseño de una planta semi-comercial para la recuperación de germanio en forma de un concentrado con un alto contenido en GeO_2 .

Además de las conclusiones generales anteriores, se pueden establecer las siguientes conclusiones de **carácter específico**, referidas a cada una de las etapas del proceso de recuperación del Ge:

Lixiviación con agitación

7. Es posible recuperar la mayoría del germanio presente en la ceniza estudiada, mediante técnicas de extracción sólido-líquido, utilizando agua como agente extractante. Con respecto a esta etapa del proceso se han obtenido los siguientes resultados:

- a) A igualdad de otros factores influyentes en el sistema, una mayor temperatura implica un aumento de la cantidad de Ge extraído.
- b) La proporción de agua añadida afecta notablemente a la solubilización del Ge, siendo la relación $L/S = 5$ la que permite obtener un mayor rendimiento de recuperación de Ge.
- c) Un mayor tiempo de contacto aumenta el rendimiento de extracción del Ge de la ceniza, siendo necesarios al menos 180 minutos para obtener un rendimiento superior al 90 %.
- d) La agitación es uno de los parámetros más importantes en el proceso de lixiviación propuesto. La necesidad de mantener en suspensión permanente ha obligado a definir un sistema con los elementos mecánicos adecuados para evitar la formación de vórtices y remolinos que podrían perjudicar el contacto sólido-líquido.

e) La adición de reactivos a la fase acuosa lixiviante, tales como peróxido de hidrógeno o catecol, no aumenta el rendimiento de esta etapa, ni mejora la calidad del extracto en lo relativo a una disminución de la concentración de elementos interferentes.

Extracción líquido-líquido

8. Se ha demostrado que la cantidad de catecol es el parámetro más influyente en la extracción del germanio con solventes. Cuando el Ge es el único elemento presente, la proporción molar catecol/Ge necesaria para que el rendimiento de extracción supere el 90% resulta ser de 10. Sin embargo, cuando existen otros metales a unos niveles similares a los existentes en el lixiviado de la ceniza que pueden competir con el Ge en su reacción con el catecol, la proporción CAT/Ge para el mismo rendimiento, debe aumentar hasta 30.

9. Para favorecer la extracción del complejo Ge-catecol por la trioctilamina, el pH de la solución acuosa tiene que ser ácido, siendo concretamente en el intervalo de pH entre 2-3, donde se han alcanzado los mayores rendimientos.

10. Se ha determinado que el rendimiento de la extracción se mantiene constante, a igualdad de otros factores, cuando la relación de volúmenes fase acuosa/fase orgánica está comprendida dentro del intervalo 1-20, pero el enriquecimiento de la fase orgánica aumenta cuando esta relación crece.

11. Siempre que la proporción molar catecol/Ge no sea inferior a 8, la cantidad molar mínima de trioctilamina ha de ser 6 veces la cantidad de Ge en solución, para efectuar la extracción con un rendimiento superior al 80%. Se ha constatado también que un mayor exceso de este reactivo no tiene un gran efecto sobre el rendimiento de extracción.

12. Con una agitación adecuada y una buena mezcla de fases, la extracción del complejo Ge-catecol-trioctilamina en queroseno se realiza de forma rápida, alcanzándose rendimientos superiores al 90%, en tiempos muy cortos de contacto entre ambas fases (un minuto).

13. Se ha demostrado que es posible re-extraer el germanio concentrado en el extracto orgánico, utilizando tanto una solución ácida como una solución básica. La elección de una u otra depende del proceso elegido para la recuperación del germanio, tras la extracción con solventes. Asimismo, se han sugerido mecanismos de re-extracción para cada una de las dos rutas.

14. Los resultados obtenidos en los ensayos de re-extracción con solventes demuestran la permanencia de la trioctilamina en la fase orgánica después de realizar la re-extracción. Este hecho permite la reutilización de la fase orgánica en extracciones sucesivas, lo que supone un ahorro de reactivos y ventajas medioambientales.

15. El rendimiento de re-extracción disminuye cuando la relación volumétrica fase orgánica/fase re-extractante aumenta, siendo 10 la proporción máxima admisible para obtener rendimientos superiores al 85%.

16. La reutilización de la fase re-extractante es posible y la concentración de Ge en la solución final aumenta con cada reutilización, si bien el rendimiento va disminuyendo ligeramente en reutilizaciones sucesivas.

Precipitación del germanio

17. Se ha comprobado que es posible recuperar el Ge en forma sólida, a partir de un extracto acuoso, mediante la formación de un complejo mixto germanio-catecol con bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB), el cual precipita de forma cuantitativa a un determinado pH.

18. Se ha demostrado que el método de precipitación con CTAB descrito en este tesis doctoral es aplicable en un amplio rango de concentraciones de Ge, lo que constituye una aportación original, de interés práctico en los procesos hidrometalúrgicos de concentración de dicho metal.

19. La precipitación del complejo germanio-catecol-CTAB se produce con buenos rendimientos aún en los casos en los que en la solución acuosa están presentes otros iones afines con concentraciones parecidas o incluso superiores a la del germanio.

20. El orden de adición de los reactivos, la cantidad de catecol y el pH son factores que afectan al rendimiento de la precipitación. Así, para alcanzar un rendimiento mínimo del 90% en la precipitación, se ha de añadir en primer lugar el catecol. Además, para que el complejo de germanio alcance su máxima insolubilidad y el rendimiento de precipitación esté próximo al 100%, el pH del medio debe ser básico.

21. Si bien la precipitación es prácticamente cuantitativa a partir de $\text{pH}=7$, se ha observado que cuanto más básica es la solución de partida, mayores son las partículas de precipitado, lo que facilita la separación y filtración del sólido.

22. El precipitado obtenido ha de secarse y tostarse para eliminar el agua y la materia orgánica. Para ello, se ha definido una rampa de calentamiento hasta 750°C . Esta rampa se ha repetido hasta alcanzar pérdidas de peso constantes, a pesar de lo cual, se ha evidenciado una cierta dificultad para la eliminación completa de la materia orgánica presente. El sólido tostado está constituido mayoritariamente por GeO_2 , en buena parte en la forma cristalina hexagonal, junto a unas impurezas inorgánicas minoritarias, arrastradas de la disolución por el proceso de precipitación, y que no suponen graves inconvenientes para un posterior proceso de purificación de Ge.

23. En resumen, se han estudiado las posibilidades de valorización industrial de la ceniza volante producida en una central térmica de gasificación integrada con ciclo combinado, en términos de recuperación de germanio. Se ha partido de la completa caracterización de la ceniza y del diseño experimental de las etapas del proceso a escala de laboratorio para extraer el germanio, traduciendo los resultados a una planta piloto que opera en régimen continuo. En conclusión, con la presente Tesis Doctoral, se ha demostrado un nuevo proceso en el ámbito de la ingeniería química, original y eficaz, para aislar, concentrar y producir óxido de germanio con pureza comercial, a partir de un residuo de precio marginal.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Acosta, A.; Iglesia, I.; Aineto, M.; Burgos, S.; Muñoz, A.; García Peña, F. (2001). Valorization of IGCC-Products from the Puertollano IGCC power plant. Progres workshop on novel products from combustión residues, Morella, Spain.

Adams, J. H. (1990). Germanium and germanium compounds. Metals Handbook (10^a edición) 2, 733-738.

Adams, J. H.; Thomas, D. (1994). Germanium and germanium compounds. Kirk Othmer encyclopedia of chemical technology (4^a edición).

AICIA. (2003). Manual de Tecnologías de uso limpio del carbón. Gestión y utilización de residuos del carbón. Sección 13. CIEMAT.

Akabashi, T.; Kaneko, A.; Sakuma, A.; Sigiyama, T. (1987). Recovery of ammonium metavanadate from petroleum-combustion residues. Kokai Tokkio Koho 62, 298-489.

Akita, S.; Maeda, T.; Takeuchi, H. (1995). Recovery of V and Ni in fly ash from heavy oil. Journal of chemical technology 64(4), 345-350.

Alastuey, A.; Jiménez, A.; Plana, F.; Querol, X.; Suárez-Ruiz, I. (2001). Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main stephanian (carboniferous) coal seams from the Puertollano basin, Spain. International Journal of Coal Geology 45, 247-265.

Aleksandrova, L. N.; Ruzinov, L. P.; Starostina, K. M. (1970). Optimization of the leaching of germanium from ashes based on the layer combustion of coal by sodium hydroxide solutions. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya 13(3), 146-51.

Aleksandrova, L. N.; Ruzinov, L. P.; Starostina, K. M.; El'khones, N. M.; Slobodchikova, R. I.; Ryzhova, T. G. (1968). Optimizing germanium leaching from coal ash. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya 11(6), 148-52

Alvarez-Rodriguez, R.; Clemente-Jul, C.; Martín-rubí, J. A. (2006). Behaviour of the elements introduced with the fuels in their distribution and immobilization between the coal-petroleum coke IGCC solid products. Fuel (artículo en impresión).

ASTM C618-05 (2007). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

ASTM D3682-01 (2006). Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes.

Andrianov, A. M.; Avlasovich, L. M. (1967). Tri-n-octylamine extraction of tris(pyrocatechol) germanic acid. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 12(8), 2250-2. Resumen en Chemical Abstracts 68, 4256.

- Andrianov, A. M.; Avlasovich, L. M. (1968). Extraction of germanium by tri-n-octylamine. USSR. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 41(10), 2313-15. Resumen en equilibriums and solutions 70, 305.
- Andrianov, A. M.; Koryukova, V. P. (1969). Combination extraction of germanium from a solutions. Zh. Anal. Khim. 24(7), 1117-18. Resumen en equilibriums and solutions 71, 339.
- Andrianov, A. M.; Nazarenko, V. A. (1963a). Instability constants of tripyrocatechol- and tripyrogallolgermanic acids. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 8(10), 2281-4.
- Andrianov, A. M.; Nazarenko, V. A. (1963b). Ionization constants of tripyrocatechol- and tripyrogallolgermanic acids. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 8(10), 2276-80.
- Antikainen, P. J.; Malkonen, P. J. (1959). Chelation of germanic acid with some o-diphenols in aqueous solution. Suomen Kemistilehti B 32B 179-82.
- Antonovich, V. P.; Vinarova, L. I.; Stoyanova, I. V. (1996). Associates of basic dyes with anionic complexes of elements with pyrocatechin derivatives. Fiz.-Khim. Inst., 62(5-6), 134-140.
- Arakawa, R.; Miyazaki, M. (2001). Recovering method of heavy metal from fly ash. Patente J201-087739.
- Avlasovich, L. M.; Andrianov, A. M.; Korolenko, L. I. (1978). Extraction of germanium in the form of a compound of tripyrocatecholgermanic acid with diphenylguanidine. Zhurnal Prikladnoi Khimii 51(9), 2137-8.
- Ballester, A.; Verdeja, L.F.; Sancho, J. (2000). Metalurgia extractiva. Síntesis.
- Banks, C. V.; Dale, J.M.; Melnick, L.M.; Musgrave, J.R.; Onishi, H. Shell, H.R. (1962). Treatise on analytical chemistry. Part II: analytical chemistry of the elements. Section A.
- Barreto, J.; Barreto, S.; Meriera, I.; Kawano, Y. (2006). Iron oxide and pyrocatechol: a spectroscopy study of the reaction products. Química Nova 29, nº6 (disponible en www.scielo.br).
- Bernstein, L. R. (1985). Germanium geochemistry and mineralogy: Geochimica et Cosmochimica acta 49, 2409-2422.
- Bernstein, L. R. (1986a). Geology and sulphide mineralogy of the number one orebody-Ruby Creek copper deposit, Alaska (USA). Economic Geology 81(7), 1675-1689.
- Bernstein, L. R. (1986b). Renierite, $Cu_{10}ZnGe_2Fe_4S_{16}$ $Cu_{11}GeAsFe_4S_{16}$ -A coupled solid solution series: American Mineralogist 71 (1-2), 210-221.
- Bevillard, P. (1952). Reactions of germanium. Compt. rend. 235 880-1.
- Boateng, D.A.D.; Neudorf, D.A.; Saleh, V.N. (1985). Recovery of germanium from aqueous solutions. Patente US4525332.

- Brady, G.S.; Clauser, H.R. (1997). Germanium, en *Materials Handbook* (11ª edición). Editorial Mac Graw-Hill.
- Brown, R.D. (2000). Germanium - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, USGS Minerals Information: Germanium Statistic and Information. Disponible en www.minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium.
- Burgos, S. (2003). Gasificación de combustibles sólidos: fenomenología, parametrización del funcionamiento y comportamiento de la materia no combustible. Tesis Doctoral. Departamento de Sistemas Energéticos de la Universidad Politécnica de Madrid.
- Butterman, W. C.; Jogerson, J. D. (2005). Mineral Commodity Profiles. Germanium. U. S. Department of the Interior.
- Chesley, J. A; Murtha, M.J.; Burnett, G (1984). Utilization of lime-sinter process residue for the manufacture of low-alumina Portland cement. 96th Annual meeting of the Iowa Academy of Science.
- Childress associates (2004). "2004 world gasification survey: a preliminary evaluation". Gasification technologies council 2004.
- CIEMAT. (1999). Clean Coal technologies Handbook. Editado por CIEMAT.
- Clarke, L. (1991). Management of by-products from IGCC POWER GENERATION. IEA Coal research 38.
- Clarke, L.B.; Sloss, L.L. (1992). Trace elements-emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Research 49.
- Cluley, H.J. (1951). The determination of germanium. *Analyst* 76, 523.
- Cote, G.; Bauer, D. (1980). Liquid-Liquid extraction of germanium with oxine derivatives. *Hydrometallurgy* 5, 149-160.
- Davidson, R.M.; Clarke, L. B. (1996). Trace elements in coal. IEA Coal Research.
- De Schepper, A. (1976). Liquid-liquid extraction of germanium by LIX 63. *Hydrometallurgy* 1(3), 291-298.
- De Schepper, A.; Coussement, M.; van Peteghem, A. (1974a). Liquid-liquid extraction of germanium from an aqueous solution. Patente US3883634.
- De Schepper, A.; Coussement, M.; Van Peteghem, A. (1979b). Process for separating germanium from an aqueous solution by means of an alphahydroxyoxime. Patente US4432952.
- De Schepper, A.; van Peteghem, A. (1984). Liquid-liquid extraction of germanium from an aqueous solution using hydroxy-oximes. Patente US3883634.

Díaz-Somoano, M. M. (2001). Eliminación de compuestos metálicos tóxicos de los productos de gasificación de carbón. Tesis Doctoral del Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo.

Díaz-Somoano, M; Martínez-Tarazona, M. R. (2003). Trace element evaporation during coal gasification based on a thermodynamic equilibrium calculation approach. *Fuel* 82, 137–145.

Donaldson, E. (1984). Spectrophotometric determination of germanium in ores, concentrates zinc-processing products and related materials with phenylfluorone and cetyltrimethylammonium bromide after separation by iron collection and heptane extraction of germanium tetrachloride. *Talanta* 31 (11), 997-1004.

Drozdova, T. V.; Kravtsova, R. P.; Tobelko, K. I. (1962). Investigation of the complexes of phenols with germanium by means of paper electrophoresis and x-ray diffraction analysis. *Seriya Khimicheskaya*, 38-44.

Edwards, C. R. (1991). The recovery of metal values from process residues. *Journal of mineralogy* 43, 32.

Elcogas. (2001). IGCC Puertollano. A clean coal gasification power plant.

EN450-1. European standard fly ash for concrete. Definitions, specification and conformity criteria.

Evdokimov, D. Ya.; Kogan, E. A. (1974). Solubility of germanium dioxide in aqueous solutions of pyrocatechol. *Zhurnal Obshchei Khimii* 44(7), 1527-31.

Everest, D. A. (1995). The chemistry of quadrivalent germanium. III. Ion-exchange studies of solutions containing germanium oxalate. *Journal of the Chemical Society*, 4415-18.

Eyal, A.; Canari, R. (1995). pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: effects of pKa, amine basicity, and diluent properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1789-98.

Fang, Z.; Gesser, H. D. (1996). Recovery of gallium from coal fly ash. *Hydrometallurgy* 41, 2-3.

Fangyou, X.; Hongming, W.; Minli, M. (1992). Extraction of germanium from aqueous solution. Patente CN1058617.

Fayram, T.; Anderson, C. (2003). The development and implantation of industrial hydrometallurgical gallium and germanium recovery. *Hydrometallurgy* 2, 1461-1487.

Font, O. (2007). Trace elements in intergrated gasification combined cycle fly ash: extraction of potentially valuable elements. Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

Font, O.; Querol, X.; Huggins, F.; Chimenos, J. M.; Fernández, A. I.; Burgos, S.; García Peña, F. (2005a). Speciation of major and selected trace elements in IGCC fly ash. *Fuel* 84, 1364–1371.

Font, O.; Querol, X.; Lopez-Soler, A.; Chimenos, J.M.; Fernandez, A.I.; Burgos, S.; Garcia Pena, F. (2005b). Ge extraction from gasification fly ash. *Fuel* 84(11), 1384-1392.

Font, O.; Querol, X.; Plana, F.; López-Soler, A.; Chimenos, J. M.; March, M. J.; Espiell, F.; Burgos, S.; García Peña, F.; Alliman, C. (2001). Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, Spain. 2001 International Ash Utilization Symposium.

Golden, M.; Wilder, F. (1985). High value products from fly ash: new ash metal recovery marketing opportunities.

Goodman, S. (1988). Therapeutic Effects of Organic Germanium. *Medical Hypotheses* 26, 207-215.

Govind, R.; Shah, J. (1984). Modelling and simulation of an entrained flow coal gasifier. *AIChE Journal*.

Gutiérrez, B.; Pazos, C; Coca, J. (1993). Characterisation and leaching of coal fly ash. *Waste Management & Research* 11, 279-286.

Gutiérrez, B.; Pazos, C; Coca, J. (1997). Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process. *Waste Management and Research* 15(4) 371-382.

Helble, J. J; Mojtahedi W.; Lyyriinen, J.; Jokiniemi, J.; Kauppinen, E. (1996). Trace element partitioning during coal Gasification. *Fuel* 75 (8), 931-939.

Hernández-Expósito, A.; Chimenos, J.M.; Fernández, A.I.; Font, O.; querol, X.; Coca, P.; García-Peña, F. (2006). Ion flotation of germanium from fly ash aqueous leachates. *Chemical Engineering Journal* 118, 69-75.

Hilbert, F.; Stary, F. (1982). Germanium als Nebenprodukt der technischen Zinkelektrolyse. *Erzmetall* 35, 184-189/311-315.

Holness, H. (1948). The precipitation of germanium by tannin. *Analytica chimica acta* 2, 254-260.

Izumikawa, C. (1996). Metal recovery from fly ash generated from vitrification process for MSW ash. *Waste Management* 16, 5-6, 501-507.

Jandová, J.; Stefanová, T.; Maixner, J.; Mestek, O. (1999). Recovering germanium chloride from Czech brown coal. REWAS '99--Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Proceedings, San Sebastian, Spain, Sept. 5-9, 2 1355-1362.

Jandová, J.; Stefanova, T.; Vu, H. (2001a). Recovery of germanium from fly ash-waste from coal combustion. *Proceedings of EMC 2001*, 69-75.

Jandova, J.; Vu, H. (2001b). Processing of germanium-bearing fly ash. *Metallurgy, Refractories and Environment*, 107-112.

- Jandova, J.; Vu, H.; Fecko, P. (2002). Recovery of germanium from Czech brown-coal fly ash. Proceedings - Annual International Pittsburgh Coal Conference 19, 1075-1080.
- Kiel, J.H.; Bos, A. (1999). Coal Ash Behaviour in reducing environments. Netherlands energy research Foundation.
- Konopik, N. (1960). Polarographic estimation of germanium as pyrocatechol germanic acid. Monatshefte fuer Chemi 91, 717-28.
- Katabua, M. J.; Ritter, B.; Steynberg, E. C.; Bunt, J. R.; Matjie, H. R.; Nierop, P. V. (1998). Treatment of a coal ash based feedstock. Patente ZA9800583.
- Kurnevich, G. I.; Loiko, E. M.; Vishnevskii, V. B. (1979). Extraction of germanium by amine solutions. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 24(7), 1925-30.
- Lakshmanan; Vaikuntam, I.; Melnbardis; Dzinsars; Geisler; Robert, A.; McQueen; Nairn, M. (1990). Process for treatment of FA. Patente US4966761.
- Legenchenko, E. A.; Sharkov, A. I.; Perfil'ev, A. I. (1974). Coextraction of aluminum with germanium by trialkylamines in the presence of pyrocatechol. Zhurnal Prikladnoi Khimii 47(10), 2221-4.
- Li, X.; Liu, B.; Li, F.; Zhou, N.; Liu, G. (2000). Extraction of germanium from coal ash with dihydroxamic acid. Xiandai Huagong 20(8), 34-36, 39.
- Ma, M. ; Xie, F. (2003). Study on intensified leaching of germanium and uranium in coal ash. Youkuangye 22(1), 40-44.
- Marco, J.; Cazorla, D.; Linares, A. (2006). Procedimiento para la recuperación de germanio en disolución mediante carbón activo. Patente ES2257181.
- Martinez-Tarazona, M. R.; Alan Spears, D. (1996). The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. Fuel Processing Technology 47, 79-92.
- McCrary-Joy, C. (1985). Electrolytic and chemical precipitation of germanium dioxide from oxalate solution. Electrochimica acta 30 (1), 51-55.
- Meij, R. (1993). The fate of trace elements at coal-fired power plants. Fuel 72(5), 718.
- Meij, R. (1994). Trace element behavior in coal-fired power plants. Fuel Processing Technology 39 (1-3), 199-217.
- Meij, R. (1997). Behaviour, control and emissions of trace species by coal-fired plants in Europe. KEMA report 58087-KST/MAT 97-6546.
- Meij, R. (1999). Mass balance studies of trace elements at coal-fired power plants including co-combustion of waste and biomass. Presented at the Trace elements workshop organised by IEA.

Menendez, F. J. S.; Menendez, F. M. S.; De La Cuadra Herrera, A.; Tamargo, F. A.; Lorenzo, L. P.; Valcarcel, M. R.; Fernandez, V. A. (1989). Process for the recovery of germanium from solutions that contain it. Patente US4886648.

Moreno, N. (2002). Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Recursos Naturales de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Moskalyk, R. R. (2004). Review of germanium processing worldwide. *Minerals Engineering* 17, 393-402.

Nadasy, M.; Jonas, K. (1961). Spectrophotometric, potentiometric, and polarographic study of the germanium - pyrocatechol complex. *Veszpremi Vegyipari Egyetem Közleményei* 5, 177-89).

Narinder, S.; Mathur, S. B. (1973). Survey of Indigenous coals, fly ashes and flue dusts as a potential source of germanium. *NML Technical Journal* 15, 42-48.

Nazarenko, V. A.; Andrianov, A. M. (1963). Determination of germanium as a catechol germanate complex. *Zavodskaya Laboratoriya* 29(7), 795-7.

Palache, C. Berman, H., and Frondel, C. (1944). *The system of mineralogy*, 7^a edición. John Wiley & Sons.

Pashkov, G.; Kontsevoy, A.; Voskresenkaya, E.; Saikova, S.; Kuz'min, V.; Nikolaeva, R. (1997). Sorption leaching the ash-slag wastes of coal combustion from borodino' deposit (Russia). Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.

Pichet, P.; Benoit, R. L. (1967). Complexes of germanium (IV) with anions of o-diphenols and their stability constants. *Inorganic Chemistry* 6(8), 1505-9.

Plunckert, P. A. (1985). Germanium, Mineral facts and problems. U.S. Bureau of Mines Bulletin 675, 317-322.

Pokrovski, G. S.; Schott, J. (1998). Experimental study for the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and ge/si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(21/22), 3413-3428.

Pokrovski, G.; Martín, F.; Hazemann, J-L.; Schott, J. (2000). An x-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution. *Chemical Geology* 163, 151-165.

Pozharitskii A.F., Bobroskaya M.N. Belousava E.M., Skrylev L.D. y Strelsova E.A. (1973) *Zh. Neorg. Khim.*, 18, (9), 2482 (resumen en C.A. 80, 7627).

- Qin, W.; Li, Z.; Dai, Y. (2003). Extraction of monocarboxylic acids with trioctylamine: equilibria and correlations of apparent reactive equilibrium constant. *Ind. Eng. Chem. Research* 42, 6196-6204
- Querol, X.; Burgos, S.; Font, O.; López-Soler, A.; Plana, F.; Espiell, F.; Chimenos, J. M.; Fernández, I. (2002). Procedimiento para la recuperación de metales a partir de las cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo gasificación integrada en ciclo combinado. Patente WO02099145
- Querol, X.; Fernández-Turiel, J.L.; López-Soler, A. (1995). Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel* 74 (3), 331-343
- Querol, X.; Umaña, J.; Alastuey, A.; Bestrana, C.; López-Soler, A.; Plana, F. (1999). Physicochemical characterization of Spanish fly ashes. *Energy Resources* 21(10), 883-898
- Querol, X.; Umaña, J.C.; Alastuey, A.; Ayora, C.; López-Soler, A.; Plana, F. (2001). Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel* 80, 801-813
- Queuvauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., J.F., Friedler, H.D., Griepick, B. (1994). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 349, 808
- Quick, W.; Irons, R. (2002). Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals. *Fuel* 81, 665-672.
- Roskill's Letter from Japan (1997). Germanium—Growth in demand led by the use of high-purity germanium tetrachloride in optical fibres. *Roskill's Letter from Japan*, no. 256, 2-6. Como se ha visto en Butterman y Jogerson, 2005.
- Rouillard, D.; Cote, G.; Fossi, P.; Marchon, B. (1983). Process for selective liquid-liquid extraction of germanium. Patente US4389379.
- Rudenko, N. P.; Kovtun, L. V. (1963). Compounds of germanium with 8-hydroxyquinoline. *Tr. Komis. po Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim.* 14, 209-17.
- Rudenko, N. P.; Kovtun, L. V. (1967). Extraction of germanium(IV) 8-hydroxyquinoleinate with mixtures of organic solvents. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* 24(9), 7390-7392.
- Rydberg, J.; Musikas, C.; Choppin, G. (1992). "Principles and practices of solvent extraction". Editado por Marcel Dekker.
- Sager, M. (1999). Environmental aspects of trace elements in coal combustion. *Toxicological and Environmental Chemistry* 71, 159-183.
- Sandell, E.B. (1959). *Colorimetric determination of traces of metals*. 3ª edición. Interscience Publishers.

- Sasaki, T.; Sohrin, Y.; Hasegawa, H.; Kokusen, H.; Kihara, S.; Matsui, M. (1994). Separation of methylated and inorganic germanium by liquid-liquid extraction with organic ligands containing a negatively charged oxygen donor. *Analytical Chemistry* 66(2), 271-5.
- Schoeller, W. R. and Powell, A. R., (1932). *The Analysis of Minerals of the Rare Elements*, Analyst, 57, 550.
- Scott, R.; Coombs, N.; Ozin, G. (2003). Non-aqueous synthesis of mesostructures tin dioxide. *J. Materials Chemistry* 13, 969-74.
- Scoyer, J.; Guislain, H. (2000). Germanium and germanium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Disponible en www.mrw.interscience.wiley.com.
- Shan, X.; Qin, W.; Wang, S.; Dai, Y. (2006). Dependence of extraction equilibrium on apparent basicity of extractant. *Industrial Eng. Chem. Research* 45, 9075-79.
- Sharkov, A. I.; Petrusha, E. A.; Perfil'ev, A. I.; Voevudskaya, S. V. (1970). Extraction of germanium by aniline in the presence of a complexing agent. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)* 36(4), 393-5.
- Sloss, L.L. (1999). *Residues from advanced coal-use technologies*. IEA Coal Research.
- Smith, R. D. (1980). The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants. *Progress In Energy and Combustion Science*.
- Spectrum Laboratories Inc. (2003). Chemical fact sheet - germanium. Disponible en www.speclab.com/elements.
- Starobinets, G. L.; Kurnevich, G. I.; Rakhman'ko, E. M.; Loiko, E. M. (1977). Effect of the nature of amine on the extraction of tripyrocatecholgermanic acid. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 22(4), 1039-42.
- Swaine, D. (1990). *Trace elements in coal*. Editado por Butterworth & Co Publications.
- Swaine, D. (1994). Trace elements in coal and their dispersal during combustion. *Fuel Processing Technology* 39, 121-137.
- Teixeira, E.; Binotto, R.; Sanchez, J.; Migliavacca, D.; Fachel, J. (1999). Environmental assessment and characterization of residues from coal processing and steel industry activities. *Fuel* 78, 1161-1169.
- Thompson, D.; Argent, B. (1999). Coal ash composition as a function of feedstock composition". *Fuel* 78(5), 539-548.
- Thompson, D.; Argent, B. (2002). Prediction of the distribution of trace elements between the product streams of the Prenflo gasifier and comparison with reported data. *Fuel* 82, 555-570.
- Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Birol, G. (2003). Application of a three-stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highways soils. *Turk. Journ. Chem.* 27, 333-346.

Tolvanen, M. (2004). Mass balance determination for trace elements at coal-, peat- and bark-fired power plants. Tesis Doctoral. Department of Sciences. Faculty of Science. University of Helsinki.

Tsubol, I.; Kasai, S.; Kunugita, E.; Komazawa, I. (1991). Recovery of gallium and vanadium from coal fly ash. *Journal of chemical engineering of Japan* 24(1), 15-20.

Valero, A.; Cortés, C. (1996). Ash fouling in coal-fired utility boilers. Monitoring and optimization of on-load cleaning. *Processes in Energy and Combustion Science* 22, 189-200.

Van Lier, R.; Dreisinger, D. B. Germanium. (1994). Germanium an aqueous processing review – Separation processes: Heavy Metals, Ions and Minerals. *The Mineral, Metals & Society*, 203-224.

Vliegen, J.H.; Haesebroek, G. G.; de Schepper, A. J. (1994). Process for recovering germanium. Patente US5277882.

Vojkovic, V.; Juranovic, I.; Tamhina, B. (2001). Extraction and separation of germanium (IV) with 4-pyridone derivatives. *Croatia Chemica Acta* 74 (2), 467-477.

Wasowicz, S. (1965). Determination of miligram quantities of germanium by potentiometric titration of pyrocatecholgermanic acid. *Chemia Analityczna (Warsaw, Poland)* 10(5), 933-40.

Winkler, C. (1886). Germanium, Ge-a new nonmetallic element. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 19, 210-211.

Wood, S.; Samsin, I. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews* 28, 57-102.

World Energy Outlook. (2000). International Energy Agency Coal Research.

Wunderlich, E.; Gohring, E. (1959). Volumetric determination of germanium as pyrocatecholgermanic acid. *Zeitschrift fuer Analytische Chemie* 169, 346-50.

www.chemicalelements.com

www.ecoba.es

www.gasification.org

www.mindat.org

Zagorodnyk, A. V.; Magunov, R. L.; Stasenko, I. V. (1973). Phase analysis of ashes for germanium compounds. *Zavodskaya Laboratoriya* 39(9), 1060-3.

Zouboulis, A.; Matis, K.; Lazaridis, N. (1990). Separation of germanium from lead in solutions by flotation. *Separation science and technology* 25 (4), 463-476.

Zouboulis, A.I.; Papadoyiannis, I.N.; Matis, K. A. (1989). Possibility of germanium recovery from fly ash, *Chimika Chronica, New Series* 18, 85-97.

ANEXOS

ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

1.2. LIXIVIACIÓN DEL GERMANIO PRESENTE EN LAS CENIZAS VOLANTES DE GICC

1.2.1. Lixiviación ácida

1.2.1.1. Lixiviación con ácido clorhídrico

◆ Lixiviación con soluciones de HCl 6 M y 9 M (I)

Tabla A.1. Resultados de los ensayos de lixiviación utilizando soluciones de HCl 6 M y 9 M (I)

HCl	6 M						9 M					
	2		5		10		2		5		10	
Tiempo de contacto	7 h	24 h	7 h	24 h	7 h	24 h	7 h	24 h	7 h	24 h	7 h	24 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)											
Ge	2,0	10,7	0,4	11,7	0,7	1,6	17,0	25,0	281,4	406,2	127,2	197,5
Ga	29,0	51,6	20,5	24,9	8,9	9,9	8,1	52,8	5,6	16,8	1,5	4,3
As	3,4	15,9	4,6	13,3	1,8	2,0	13,5	7,1	15,3	36,1	46,6	0,0
Sb	12,9	135,5	10,2	44,3	6,9	10,1	121,2	168,6	49,5	94,4	26,2	29,9
V	113,6	122,6	66,2	86,3	32,8	42,9	174,8	201,8	81,1	109,1	43,6	53,4
Ni	183,3	530,9	109,7	284,7	55,0	63,7	366,4	376,2	170,5	328,1	104,8	112,6

◆ Lixiviación con soluciones de HCl 6 M y 9 M (II)

Tabla A.2. Resultados de los ensayos de lixiviación utilizando soluciones de HCl 6 M y 9 M (II)

Muestra	LIX 1	LIX 2	LIX 3	LIX 4	Muestra	LIX 1	LIX 2	LIX 3	LIX 4
HCl	6 M		9 M		HCl	6 M		9 M	
L/S	5	10	5	10	10	5	10	5	10
Elemento	Concentración en solución (mg/L)				Elemento	Concentración en solución (mg/L)			
Al	2344,0	1001,0	2098,0	1167,2	Hf	<l.d.	<l.d.	0,7	0,7
As	141,3	2,7	35,9	57,9	Ho	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
B	37,4	16,9	34,0	18,6	K	757,0	322,0	705,0	383,0
Ba	7,6	3,0	6,4	4,1	La	1,3	<l.d.	1,0	0,6
Be	1,30	<l.d.	0,8	0,7	Li	9,6	4,3	9,1	4,8
Bi	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Lu	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ca	831,0	358,0	744,0	408,0	Mg	81,8	35,7	75,3	42,5
Cd	2,6	1,1	3,9	1,4	Mn	5,3	2,3	4,8	2,6

Tabla A.2 (continuación)

HCl	6 M		9 M		HCl	6 M		9 M	
L/S	5	10	5	10	10	5	10	5	10
Elemento	Concentración en solución (mg/L)				Elemento	Concentración en solución (mg/L)			
Ce	2,1	0,9	2,4	1,2	Mo	0,7	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Co	3,2	1,2	2,7	1,4	Na	109,2	48,3	102,7	53,6
Cr	3,4	1,9	3,5	2,0	Nb	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cs	5,7	2,5	4,7	3,0	Nd	1,8	<l.d.	1,8	1,4
Cu	8,2	<l.d.	2,6	0,8	Ni	300,2	74,7	235,6	139,4
Dy	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	P	301,8	151,6	284,4	149,3
Er	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Pb	1029,8	490,8	932,0	486,5
Eu	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Pr	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Fe	970,0	554,0	1097,0	447,0	Rb	6,2	2,6	5,6	3,3
Ga	44,0	8,4	25,6	16,1	S	40,1	54,8	38,9	19,4
Gd	0,60	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Sb	68,6	27,8	68,0	47,2
Ge	16,9	1,9	20,0	13,4	Sc	0,8	<l.d.	0,8	0,7
Se	12,2	7,1	14,5	10,2	Tl	14,80	3,70	9,60	4,10
Si	8,6	3,0	2,4	8,4	Tm	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Sm	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	U	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Sn	12,9	5,5	11,3	5,8	V	102,7	63,5	109,5	52,5
Sr	2,5	0,9	1,8	1,1	W	4,2	1,5	4,2	5,1
Ta	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Y	0,9	<l.d.	0,8	0,5
Tb	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Yb	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Th	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	Zn	773,0	372,5	753,4	332,2
Ti	37,9	20,1	30,9	18,3	Zr	0,9	1,0	0,8	1,4

1.2.1.2. Lixiviación con ácido sulfúrico

Tabla A.3. Resultados de los ensayos de lixiviación utilizando soluciones de H₂SO₄

H ₂ SO ₄	0,25 M	0,5 M	1 M	H ₂ SO ₄	0,25 M	0,5 M	1 M
Elemento	Concentración en solución (mg/L)			Elemento	Concentración en solución (mg/L)		
Al	443,5	1080,0	1574,0	Mg	36,2	55,0	70,8
As	119,8	141,8	183,0	Mn	2,0	3,0	4,3
B	13,9	22,7	28,2	Na	40,3	64,4	84,5
Ca	294,9	501,0	665,8	Ni	288,0	291,2	335,5
Cd	1,3	1,5	2,9	P	124,7	335,0	366,7
Co	2,6	2,3	2,8	S	35,3	10060,0	18280,0
Cr	0,8	1,5	2,1	Sb	1,3	3,9	5,3
Cu	0,0	0,7	4,5	Si	142,3	211,1	153,7
Fe	447,6	543,3	803,1	Ti	0,2	15,5	28,9
Ga	1,9	25,0	30,3	V	38,4	68,0	95,4
Ge	64,2	58,8	53,9	Zn	375,6	485,3	752,0
K	222,5	409,6	537,3				

1.2.2. Lixiviación con agua

◆ Lixiviación con agua bidestilada

Experiencia 1

Tabla A.4. Resultados de la experiencia 1 de lixiviación utilizando agua bidestilada

L/S	3				4			
Tiempo de contacto	3 h	6 h	9 h	24 h	3 h	6 h	9 h	24 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)							
Ge	29,1	62,0	78,9	79,3	34,1	65,3	76,7	77,7
L/S	5				10			
Tiempo de contacto	3 h	6 h	9 h	24 h	3 h	6 h	9 h	24 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)							
Ge	53,8	56,7	71,0	71,7	58,4	63,7	71,3	79,5

Experiencia 2

Tabla A.5. Resultados de la experiencia 2 de lixiviación utilizando agua bidestilada

L/S	4				5			
Tiempo de contacto	3 h	6 h	9 h	24 h	3 h	6 h	9 h	24 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)							
Ge	53,4	77,5	81,5	88,0	76,5	80,8	79,6	85,2

Experiencia 3

Tabla A.6. Resultados de la experiencia 3 de lixiviación utilizando agua bidestilada

L/S	2	3	4	5
Elemento	Concentración en solución (mg/L)			
Ge	125,1	78,9	76,7	71,0
Ga	0,0	0,0	0,0	0,0
As	64,1	47,6	45,2	46,8
Sb	90,7	69,7	74,6	80,8
V	0,7	0,6	0,5	0,5
Ni	94,7	65,4	58,8	54,4

◆ **Lixiviación con agua tratada**Experiencia 1

Tabla A.7. Resultados de la experiencia 1 de lixiviación con agua tratada

L/S	3				4			
Tiempo de contacto	3 h	6 h	9 h	24 h	3 h	6 h	9 h	24 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)							
Ge	30,1	67,4	79,2	80,1	42,6	44,6	71,5	75,9
L/S	5				10			
Tiempo de contacto	3 h	6 h	9 h	24 h	3 h	6 h	9 h	24 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)							
Ge	47,1	49,2	69,5	73,4	63,6	45,9	72,9	79,4

1.2.3. Lixiviación con agua más un agente oxidante

◆ Lixiviación con soluciones de peróxido de hidrógeno

Tabla A.8. Resultados de los ensayos de lixiviación utilizando soluciones de peróxido de hidrógeno

Solución de peróxido de hidrógeno	1% p		3% p	
Tiempo de contacto	6 h	9 h	6 h	9 h
	Concentración en solución (mg/L)			
Ge	22,1	36,5	37,1	40,2

◆ Lixiviación secuencial (con agua bidestilada y solución de peróxido de hidrógeno)

Tabla A.9. Resultados de los ensayos de lixiviación secuencial con H₂O₂

Elemento	Concentración en solución (mg/L)
Ge	42,1
Ga	0,1
As	7,3
Sb	27,1
V	1,7
Ni	82,9

1.2.4. Lixiviación con agua más un agente complejante

1.2.4.1. Lixiviación con una solución de ácido oxálico

Tabla A.10. Resultados del ensayo de lixiviación utilizando una solución de ácido oxálico

L/S	3		5	
	1 h	3 h	1 h	3 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)			
Al	1530,0	2088,0	1080,8	1266,4
As	136,7	219,1	60,8	97,9
B	32,8	42,8	23,6	24,8
Ca	43,2	85,4	28,7	25,3
Cd	-0,1	1,5	0,1	0,0
Co	0,1	0,2	0,1	0,1
Cr	2,3	3,2	1,5	1,8
Cu	0,0	1,7	0,0	0,1
Fe	141,9	470,3	161,0	157,0
Ga	25,7	39,8	15,9	15,8
Ge	89,5	91,6	54,6	63,2
K	527,5	692,9	423,0	422,2
Mg	67,0	82,7	43,7	49,6
Mn	1,3	2,1	1,1	1,1
Na	83,1	67,3	64,1	66,0
Ni	14,0	3,8	7,8	5,5
P	450,1	474,7	258,8	284,1
S	62,3	62,8	38,6	36,1
Sb	123,9	112,1	55,0	80,6
Si	210,8	159,4	112,0	105,0
Ti	30,9	36,9	19,7	23,2
V	84,9	113,8	57,3	65,8
Zn	3,4	23,4	1,4	1,3

1.2.4.2. Lixiviación con soluciones de catecol

◆ Efecto del catecol sobre el tiempo de lixiviación

Tabla A.11. Resultados de los ensayos de lixiviación utilizado una solución de catecol en función del tiempo

Tiempo de contacto (min)	Concentración en solución (mg/L)															
	Al	As	B	Ca	Fe	Ge	K	Mg	Na	Ni	P	S	Sb	Si	V	Zn
10	< 2,0	10,5	1,3	20,3	0,3	7,9	15,7	9,2	12,7	23,7	< 0,5	26,3	1,4	2,6	1,3	0,8
20	< 2,0	11,8	1,2	20,1	0,3	9,3	15,1	8,7	10,3	26,1	< 0,5	25,4	1,5	2,6	1,3	0,6
30	< 2,0	14,8	1,3	20,0	0,4	12,7	14,8	8,8	11,7	31,0	< 0,5	26,4	1,9	2,6	1,4	0,5
60	< 2,0	20,4	1,4	19,8	0,3	16,9	15,8	9,0	11,3	38,1	< 0,5	27,1	3,5	2,8	1,3	0,3
90	< 2,0	21,7	1,4	20,0	0,2	19,1	16,0	9,0	10,0	38,8	< 0,5	26,5	4,8	2,8	1,1	< 0,2
120	< 2,0	21,9	1,3	19,9	< 0,2	20,1	15,3	9,1	9,9	39,9	0,5	26,8	5,8	3,0	1,1	< 0,2
150	< 2,0	22,5	1,4	19,8	< 0,2	23,6	15,3	9,0	11,0	40,6	0,6	27,1	7,1	3,3	1,1	< 0,2
180	< 2,0	22,8	1,4	20,4	< 0,2	25,4	15,9	9,0	10,2	42,1	< 0,5	27,9	8,1	3,4	1,2	< 0,2
200	< 2,0	23,8	1,4	20,6	< 0,2	26,8	16,5	9,2	9,8	46,3	0,8	28,1	8,9	3,5	1,2	0,3
1440	< 2,0	25,3	1,7	20,1	< 0,2	31,0	18,7	9,7	11,2	50,7	1,2	30,6	18,9	6,0	1,1	< 0,2

◆ Efecto del catecol en la selectividad de la extracción del germanio

Tabla A.12. Resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación utilizando una solución de catecol

Tiempo de contacto	3 h	Tiempo de contacto	3 h
Elemento	Concentración en solución (mg/L)	Elemento	Concentración en solución (mg/L)
Al	0,2	Mn	0,1
As	35,7	Mo	0,5
B	1,9	Na	18,0
Ca	17,0	Ni	54,1
Fe	0,1	S	-
Ga	2,7	Sb	14,2
Ge	31,1	Si	5,2
K	10,2	V	-
Mg	10,3	Zn	0,1
pH	7,0		

1.3. SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DEL GERMANIO EN SOLUCIÓN

1.3.1. Destilación del tetracloruro de germanio

Tabla A.13. Resultados del ensayo de destilación del tetracloruro de germanio a partir de soluciones ácidas

Muestra	Lixiviado	Borboteadores	No destilado
Elemento	Concentración en solución (mg/L)		
Ge	13,4	5,9	-
Ga	16,1	-	30,8
As	57,9	2,9	2,6
Sb	47,2	2,9	46,8
V	52,5	16,2	113,1
Ni	139,4	-	-

1.3.2. Extracción del germanio mediante resinas de intercambio iónico

Tabla A.14. Resultados del ensayo de extracción de Ge utilizando resinas catiónicas y aniónicas

Resina aniónica				Resina catiónica			
Elemento	Lixiviado	Residuo tras extracción	Solución final	Elemento	Lixiviado	Residuo tras extracción	Solución final
Ge	15,9	2,5	9,1	Ge	15,9	1,0	< 6,0
Ni	22,7	0,5	< 0,5	Ni	22,7	22,2	-
As	28,6	5,1	22,0	As	28,6	27,6	1,4
Sb	11,8	4,1	6,6	Sb	11,8	6,4	18,0

1.3.3. Flotación del germanio

◆ Ensayos de flotación con diferentes activadores

Tabla A.15. Resultados del ensayo de extracción de germanio mediante flotación con pirogalol

Ensayos con pirogalol				
Tiempo de contacto (min)	30	60	90	180
pH de la solución	3,9			
Elemento	Rendimiento de extracción (%)			
Ge	99,0	100,0	99,0	98,0
As	12,0	20,0	16,0	18,0
Sb	8,0	15,0	13,0	18,0
Ni	18,0	26,0	22,0	30,0

Tabla A.16. Resultados del ensayo de extracción de germanio mediante flotación con catecol

Ensayos con catecol			
Tiempo de contacto (min)	30	60	90
pH de la solución	4,1		
Elemento	Rendimiento de extracción (%)		
Ge	100,0	100,0	100,0
As	24,0	31,0	27,0
Sb	17,0	28,0	26,0
Ni	49,0	58,0	60,0

Tabla A.17. Resultados del ensayo de extracción de germanio mediante flotación con resorcina

Ensayos con resorcina			
Tiempo de contacto (min)	30	60	90
pH de la solución	4,30		
Elemento	Rendimiento de extracción (%)		
Ge	64,0	17,0	23,0
As	43,0	30,0	36,0
Sb	32,0	18,0	23,0
Ni	56,0	52,0	54,0

Tabla A.18. Resultados del ensayo de extracción de germanio mediante flotación con hidroquinona

Ensayos con hidroquinona			
Tiempo de contacto (min)	30	60	90
pH de la solución	1,90		
Elemento	Rendimiento de extracción (%)		
Ge	23,0	18,0	14,0
As	24,0	19,0	16,0
Sb	26,0	22,0	19,0
Ni	20,0	16,0	10,0

1.3.4. Extracción con tetracloruro de carbono

◆ Extracción con tetracloruro de carbono de lixiviados ácidos

Tabla A.19. Resultados de los ensayos de extracción con tetracloruro de carbono a partir de lixiviados ácidos

	LIX	RA	LIX	RA	LIX	RA	EAC
L/S	2		5		10		
Elemento	Concentración en solución (mg/L)						
Ge	5,4	5,3	16,9	15,9	1,9	1,8	23,9
Ga	35,9	37,5	44,0	36,6	18,4	11,7	-
As	24,0	2,6	141,3	68,0	5,7	4,7	1,5
Sb	30,0	11,6	88,6	90,9	47,8	35,3	8,7
Ni	50,0	35,1	300,2	261,4	94,7	91,8	57,5

◆ Extracción con tetracloruro de carbono a partir de lixiviados acuosos acidificados

Tabla A.20. Resultados de los ensayos de extracción con tetracloruro de carbono a partir de lixiviados acuosos acidificados

Temperatura	L/S	Muestra	Concentración en solución (mg/L)				
			As	Ge	Ni	Sb	V
Ambiente	4	Lixiviado	31,3	48,1	55,5	22,6	0,5
Ambiente	4	Refinado	1,7	19,4	-	-	-
Ambiente	5	Lixiviado	28,9	46,7	56,5	20,6	0,6
Ambiente	5	Refinado	1,2	20,2	-	-	-
50°C	4	Lixiviado	46,3	54,1	41,6	34,1	1,4
50°C	4	Refinado	7,4	17,3	0,0	0,0	-
		EAC	1,5	23,8	0,2	0,1	0,1
50°C	5	Lixiviado	34,5	45,8	42,4	32,8	1,0
50°C	5	Refinado	2,3	19,1	-	-	-

1.4. MÉTODO DE SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE GE BASADO EN LA COMPLEJACIÓN CON CATECOL Y TRIOCTILAMINA

1.4.1. Estudio preliminar

Tabla A.21. Resultados del ensayo preliminar de extracción I-I con CAT y TOA

Muestra	LIX	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5	RA6
pH	6,56	6,38	2,03	2,93	3,71	5,05	5,80
Elemento	Concentración en solución (mg/L)						
Al	<0,4	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
As	27,2	9,3	7,0	7,3	7,1	7,5	8,8
B	1,9	1,9	1,7	1,7	1,6	1,7	1,9
Ca	3,8	20,4	21,9	23,0	22,3	22,7	21,3
Fe	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Ge	36,9	16,6	12,3	9,0	8,8	9,5	15,8
K	17,3	19,8	18,7	20,1	18,1	18,8	20,8
Mg	3,9	10,5	10,5	10,7	10,4	10,9	10,7
Na	4,3	10,6	18,3	12,5	10,3	10,5	10,7
Ni	58,4	30,0	21,8	27,1	26,7	28,2	28,0

Tabla A.21 (continuación)

Muestra	LIX	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5	RA6
pH	6,56	6,38	2,03	2,93	3,71	5,05	5,8
Elemento	Concentración en solución (mg/L)						
P	1,3	0,6	<0,5	0,5	0,6	<0,5	0,7
S	21,0	35,0	31,0	309,0	68,0	50,0	40,0
Sb	17,2	5,7	4,1	4,5	3,9	4,2	5,9
Si	4,9	4,3	3,8	3,9	4,0	3,9	4,7
V	0,9	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
Zn	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

1.4.2. Efecto del pH de la solución acuosa

Experiencia 1

Tabla A.22. Resultados del experiencia 1 de extracción con CAT y TOA a partir de una solución ácida

Muestra	LIX	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5	RA6	RA7	RA8	RA9	RA10
pH	7,14	3,90		3,49		3,02		2,66		1,97	
FA/FO		2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Elemento	Concentración en solución (mg/L)										
As	26,8	26,0	24,9	24,1	26,5	26,4	27,2	26,3	26,7	24,7	25,2
B	2,1	2,0	1,9	1,8	2,0	2,0	2,1	2,0	2,1	1,9	1,9
Ca	3,6	5,8	6,1	6,5	3,9	4,3	4,0	4,2	4,0	3,8	4,2
Co	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	36,7	11,1	10,5	13,4	13,4	1,1	1,5	1,3	1,8	2,4	2,4
K	18,7	18,7	17,6	17,2	18,6	18,9	19,3	19,6	19,9	16,8	18,6
Mg	3,9	4,3	4,2	4,3	3,9	4,0	4,0	4,0	4,1	3,7	3,8
Mo	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Na	4,1	4,9	4,9	5,1	4,4	4,5	4,5	4,5	4,6	3,9	4,3
Ni	59,1	55,6	52,7	50,8	57,1	58,2	59,7	58,9	59,1	55,5	56,5
P	1,3	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3	1,4
S	22,5	24,7	24,1	21,8	22,5	42,2	43,5	65,5	66,5	257,2	265,1
Sb	20,0	16,7	15,4	15,8	16,9	11,8	8,7	7,6	5,3	3,3	3,1
Si	5,6	7,1	5,9	5,8	5,9	6,0	6,1	6,0	6,0	5,6	5,9
V	0,8	0,5	0,4	0,4	0,5	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
Zn	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3

Experiencia 2

Tabla A.23. Resultados del experiencia 2 de extracción con CAT y TOA a partir de una solución ácida

Muestra	LIX	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5	RA6
pH	7,14	2,53	2,29	2,07	1,95	1,84	1,76
Elemento	Concentración en solución (mg/L)						
Al	<0,4	<1,0	<1,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
As	27,2	26,6	26,7	25,0	25,1	25,2	25,3
B	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8
Ca	3,8	3,4	3,5	3,2	3,8	3,2	2,9
Fe	<0,1	<0,2	<0,2	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Ge	36,9	2,8	3,0	2,8	2,9	2,9	2,9
K	17,3	18,1	16,6	16,1	16,3	16,3	15,3
Mg	3,9	3,9	3,8	3,7	3,7	3,7	3,6
Na	4,3	4,4	4,6	3,7	3,8	3,6	3,4
Ni	58,4	58,3	58,2	55,8	56,1	56,0	56,1
P	1,3	1,4	1,2	1,3	1,1	1,0	1,0
S	21,0	79,0	136,0	239,0	352,0	470,0	579,0
Sb	17,2	15,9	14,4	12,4	12,2	11,8	11,8
Si	4,9	4,8	4,8	4,5	4,4	4,5	4,5
V	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7
Zn	<0,1	<0,2	0,5	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4

1.4.2. Efecto de la relación catecol/germanio

Experiencia 1

Tabla A.24. Resultados de la experiencia 1 de extracción con CAT y TOA con diferentes cantidades de CAT

Muestra	LIX	RA1	RA2	RA3	RA4
Proporción molar CAT/Ge	-	4	8	20	30
Concentración de Ge en solución (mg/L)	28,1	22,6	12,3	3,0	0,5

Experiencia 2

Tabla A.25. Resultados de la experiencia 2 de extracción con CAT y TOA con diferentes cantidades de CAT

Muestra	LIX	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5	RA6
Proporción molar CAT/Ge	-	3	6	8	10	12	15
Concentración de Ge en solución (mg/L)	50,0	33,6	16,0	9,6	4,0	2,3	1,0

1.4.3. Efecto de la relación trioctilamina/germanio

Tabla A.26. Resultados de los ensayos de extracción de Ge con distintas proporciones molares TOA/Ge

Relación TOA/Ge	5					
Relación CAT/Ge	3	6	9	15	21	
Elemento	Composición (mg/L)					
As	-	-	27,4	66,3	41,0	
Ge	100,0	186,9	237,5	268,2	272,0	
Ni	-	3,1	20,0	29,1	19,8	
Sb	-	2,6	35,9	69,8	74,6	
Relación TOA/Ge	6			8		
Relación CAT/Ge	9	15	21	9	15	21
Elemento	Composición (mg/L)					
As	39,9	45,5	37,3	22,4	43,2	43,1
Ge	112,4	255,8	273,0	125,8	202,7	259,4
Ni	22,5	21,9	23,7	16,2	21,9	22,6
Sb	32,1	34,2	38,0	25,9	42,1	43,9

Tabla A.27. Resultados del ensayo de extracción con relaciones TOA/Ge y CAT/Ge compensadas

CAT	8	10	15
TOA	23	16	8
Concentración en solución (mg/L)			
Ge en LIX	27,3		
Ge en refinado	10,0	1,7	2,3

1.4.4. Efecto del tiempo de residencia

Tabla A.28. Resultados del ensayo de extracción del sistema Ge-CAT-TOA para diferentes tiempos de extracción

Muestra	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5
Tiempo de contacto (min)	1	2	3	4	5
Elemento	Concentración en solución (mg/L)				
Al	7,6	7,7	7,6	7,5	7,2
As	38,4	41,5	40,3	42,1	39,5
B	4,3	4,5	4,4	4,6	4,3
Ca	11,0	10,2	9,9	10,2	9,8
Co	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Ge	1,7	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
K	51,8	54,4	52,2	53,1	48,8
Mg	6,7	6,5	6,3	6,5	6,2
Mo	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Na	18,2	18,5	17,4	17,6	16,1
Ni	34,1	36,5	35,7	36,9	35,2
P	2,2	2,4	2,4	2,4	2,3
S	61,0	64,6	62,6	65,2	61,4
Sb	27,6	28,8	27,7	27,9	25,8
Si	53,9	57,5	56,2	58,1	54,9
V	0,7	0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Zn	8,1	8,7	8,5	8,8	8,5

1.4.6. Efecto del pH de la solución re-extractante

◆ Ensayos de re-extracción básica

Experiencia 1

Tabla A.29. Resultados de la experiencia 1 de extracción con NaOH

Muestra	LIX1	RA1	EAC1	LIX2	RA2	EAC2	LIX3	RA3	EAC3
NaOH			0,1 N			0,2 N			0,3 N
Elemento	Composición (mg/L)								
Al	0,5	0,5	<40,0	0,5	0,5	<40,0	0,5	0,5	<40,0
As	12,4	12,3	<20,0	10,5	9,9	<20,0	10,3	9,3	<20,0
B	2,0	2,0	<4,0	1,8	1,7	<4,0	2,4	2,4	<4,0
Ca	24,0	24,2	<10,0	21,7	21,2	<10,0	22,1	21,6	<10,0
Co	0,2	0,2	<4,0	0,1	0,1	<4,0	0,2	0,2	<4,0
Fe	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1
Ge	30,4	0,7	1019,0	29,8	0,7	1104,0	37,7	2,4	1460,6
K	25,5	27,3	<40,0	25,0	24,4	<40,0	30,6	31,5	<40,0
Mg	10,4	10,4	<10,0	9,7	9,2	<10,0	10,4	10,1	<10,0
Mo	0,4	0,1	17,5	0,4	0,1	18,0	0,5	0,4	<4,0
Na	15,3	14,0	2056,0	12,4	12,2	4098,0	13,4	13,6	10522,0
Ni	33,7	34,3	<4,0	27,9	26,8	<4,0	41,0	38,7	<4,0
P	0,9	1,0	<20,0	0,9	0,8	<20,0	1,9	1,9	<20,0
S	38,7	55,4	<20,0	34,9	50,6	24,7	43,5	60,1	<20,0
Sb	8,8	8,5	<20,0	7,3	6,4	<20,0	17,8	16,4	20,1
Si	6,6	6,7	<20,0	6,2	5,8	24,8	10,9	10,5	<20,0
V	0,6	0,3	5,4	0,6	0,5	3,9	0,6	0,5	<4,0
Zn	0,1	0,3	<4,0	0,1	0,3	<4,0	0,1	0,4	<4,0

Tabla A.29 (continuación)

Muestra	LIX4	RA4	EAC4	LIX5	RA5	EAC5
NaOH			0,4 N			0,5 N
Elemento	Composición (mg/L)					
Al	0,5	0,5	<40,0	0,5	0,5	<40,0
As	17,7	17,3	<20,0	19,2	18,3	<20,0
B	2,2	2,2	<4,0	2,3	2,2	<4,0
Ca	21,4	21,1	<10,0	22,0	21,1	<10,0
Co	0,2	0,2	<4,0	0,2	0,2	<4,0
Fe	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1
Ge	35,8	2,5	1420,0	37,2	2,5	1536,8
K	28,7	29,7	<40,0	30,0	29,9	<40,0
Mg	10,0	9,8	<10,0	10,3	9,7	<10,0
Mo	0,5	0,4	<4,0	0,5	0,4	<4,0
Na	13,0	13,2	18264,0	13,2	13,2	24780,0
Ni	38,3	37,3	<4,0	39,9	38,1	<4,0
P	1,7	1,6	<20,0	1,8	1,8	<20,0
S	39,8	56,3	<20,0	42,0	56,9	<20,0
Sb	15,3	14,9	<20,0	17,2	16,3	<20,0
Si	9,8	9,7	<20,0	11,0	10,6	<20,0
V	0,6	0,6	<4,0	0,6	0,5	<4,0
Zn	0,1	0,2	<4,0	0,1	0,2	<4,0

Experiencia 2

Tabla A.30. Resultados de la experiencia 2 de extracción con NaOH

Muestra	LIX	RA1	EAC1	Sol. lavado 1	RA2	EAC2	Sol. lavado 2	RA3	EAC3	Sol. lavado 3
Elemento	Concentración en solución (mg/L)									
Al	8,2	8,2	<100,0	<20,00	8,3	<100,0	<20,00	8,2	<100,0	<20,0
As	45,1	44,6	<50,0	<10,00	44,3	<50,0	<10,00	43,3	<50,0	<10,0
B	4,4	4,5	<10,0	<2,00	4,4	<10,0	<2,00	4,4	<10,0	<2,0
Ca	9,6	10,3	<25,0	17,9	10,2	<25,0	18,6	10,2	<25,0	9,4
Fe	0,3	0,3	<10,0	<2,00	0,4	<10,0	<2,00	0,5	18,1	<2,0
Ge	49,3	0,6	1295,0	490,9	0,5	1428,0	503,9	0,3	1924,0	113,5
K	57,6	59,9	<100,0	<20,00	59,6	<100,0	<20,00	59,6	<100,0	<20,0
Mg	6,5	6,9	<25,0	<5,00	6,8	<25,0	<5,00	6,8	<25,0	<5,0
Mo	0,5	0,5	<25,0	<5,00	<0,50	<25,0	<5,00	0,5	<25,0	<5,0
Na	20,7	21,2	864,0	21430,0	21,2	1721,0	20900,0	21,2	8621,0	22250,0
Ni	35,7	39,7	<10,0	<2,00	38,8	<10,0	<2,00	38,1	<10,0	<2,0
P	2,4	2,4	<10,0	<10,00	2,4	<10,0	<10,00	2,3	<10,0	<10,0
S	56,2	87,8	223,6	41,3	87,8	169,4	91,0	85,4	277,0	30,8
Sb	34,0	31,6	64,8	21,8	31,5	257,4	44,2	25,4	64,8	<10,0
Si	63,5	63,6	<50,0	<2,00	62,9	<50,0	<2,00	62,2	82,8	<2,0
V	0,9	1,2	<10,0	<2,00	1,2	<10,0	<2,00	1,2	<10,0	<2,0
Zn	8,7	9,9	<10,0	<2,00	9,5	<10,0	<2,00	9,5	<10,0	<2,0

Tabla A.30 (continuación)

	RA4	EAC4	Sol. lavado 4	RA5	EAC5	Sol. lavado 5
Al	8,3	<100,0	<20,0	8,1	<100,0	<20,0
As	44,8	<50,0	<10,0	44,9	<50,0	<10,0
B	4,5	<10,0	<2,0	4,5	<10,0	<2,0
Ca	9,7	<25,0	8,7	10,0	<25,0	19,1
Fe	0,7	25,0	<2,0	0,8	21,4	<2,0
Ge	0,5	2134,0	105,4	0,4	1521,0	503,4
K	59,6	<100,0	<20,0	58,4	<100,0	<20,0
Mg	6,7	<25,0	<5,0	6,8	<25,0	<5,0
Mo	0,5	<25,0	<5,0	0,5	<25,0	<5,0
Na	20,9	20075,0	22710,0	21,3	48010,0	33550,0
Ni	38,9	<10,0	<2,0	39,3	<10,0	<2,0
P	2,4	<10,0	<10,0	2,5	<10,0	<10,0
S	86,4	264,4	27,1	86,4	177,9	68,6
Sb	27,3	50,1	16,4	22,5	<50,0	51,5
Si	63,3	175,0	<10,0	63,5	209,5	17,5
V	1,2	<10,0	<2,0	1,3	<10,0	<2,0
Zn	9,6	<10,0	<2,0	9,7	<10,0	<2,0

◆ **Ensayos de re-extracción ácida**

Experiencia 1

Tabla A.31. Resultados de la experiencia 1 de re-extracción con (H₂SO₄)

Muestra	LIX	RA	EAC1	EAC2	EAC3	EAC4
Solución de H ₂ SO ₄			1M	2M	3M	4M
Elemento	Concentración en solución (mg/L)					
Al	<0,5	0,5	11,1	<20,0	<50,0	<62,5
As	39,6	42,4	10,8	<20,0	<50,0	<62,5
B	4,9	4,6	<2,5	<5,0	<12,5	<15,6
Ca	26,1	9,8	4,4	3,3	<12,5	<15,6
Fe	<0,1	0,0	10,6	<5,0	<12,5	<15,6
Ge	23,9	4,1	333,5	378,6	527,5	433,5
K	21,7	22,6	<50,0	<100,0	<250,0	<312,5
Mg	12,4	6,9	<2,5	<5,0	<12,5	<15,6
Na	11,3	17,5	<25,0	<50,0	<125,0	<156,3
Ni	21,1	39,5	3,6	<5,0	<12,5	<15,6
P	0,8	2,5	<10,0	<20,0	<50,0	<62,5
S	38,0	137,0	12565,0	25890,0	79195,0	106625,0
Sb	9,9	24,6	<10,00	<20,0	<50,0	<62,5
Si	7,3	61,4	19,5	<20,0	<50,0	<62,5
V	0,3	1,5	<2,5	<5,0	<12,5	<15,6
Zn	0,1	9,8	1,9	0,7	0,5	0,6

Tabla A.32. Resultados de la experiencia 1 de re-extracción con HCl

Muestra	LIX	RA	EAC1	EAC2	EAC3	EAC4
Solución de HCl			1M	2M	3M	4M
Elemento	Concentración en solución (mg/L)					
Al	8,5	8,3	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
As	39,6	41,9	3,7	5,3	<2,5	<2,5
B	5,9	4,5	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Ca	26,1	9,6	4,3	4,1	1,4	5,1
Fe	0,1	0,1	3,6	1,9	<0,63	<0,63
Ge	23,9	3,5	736,3	652,0	706,0	784,0
K	21,7	20,4	<6,3	<6,3	<6,3	<6,3
Mg	12,4	6,7	0,9	1,1	<0,6	0,7
Na	11,3	16,3	<6,3	<6,3	<6,3	<6,2
Ni	21,1	18,7	1,1	2,6	0,8	<0,6
P	0,8	1,1	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
S	38,0	67,5	2,9	4,9	<2,5	46,1
Sb	29,9	30,6	<2,5	<2,5	<2,5	8,8
Si	57,3	59,8	<2,5	4,5	<2,5	<2,5
V	0,3	1,4	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Zn	0,1	9,7	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6

Experiencia 2Tabla A.33. Resultados de la experiencia 2 de extracción con H₂SO₄ o HCl

	RA	EAC	Sol. de lavado	EAC	Sol. de lavado
Solución		HCL 1M	NaOH 1M (lavado)	H ₂ SO ₄ 1M	NaOH 1M
Elemento	Concentración en solución (mg/L)				
Al	<1,0	<5,0	<50,0	<10,0	<50,0
As	9,4	7,6	<50,0	<10,0	<50,0
B	1,9	<0,5	<5,0	<1,0	<5,0
Ca	25,2	8,0	< 25,0	6,8	<25,0
Fe	<0,1	1,2	<5,0	<1,0	7,1
Ge	<0,5	766,0	118,0	638,0	106,0
K	21,1	<25,0	<250,0	<50,0	<250,0
Mg	12,2	1,6	<5,0	<1,0	<5,0
Na	12,5	<12,5	20172,5	<25,0	18432,5
Ni	24,1	1,6	<5,0	1,0	<5,0
P	<1,0	<5,0	<50,0	<10,0	<50,0
S	56,8	1297,5	9080,0	17255,0	418,9
Sb	7,2	<5,0	<50,0	<10,0	<50,0
Si	5,8	<5,0	94,8	<10,0	105,0
V	<0,3	11,6	<12,5	11,1	<5,0
Zn	0,2	<0,5	<5,0	1,3	<5,0

Tabla A.33 (continuación)

Muestra	LIX	RA	EAC	EAC	RA	EAC	EAC
Solución			HCL 3M	H ₂ SO ₄ 3M		HCL 6M	H ₂ SO ₄ 6M
Elemento	Concentración en solución (mg/L)						
Al	<1,0	<1,0	<10,0	<10,0	<1,0	<50,0	<100,0
As	9,3	9,1	<10,0	<10,0	9,0	<50,0	<100,0
B	1,9	1,8	<1,0	<1,0	1,8	<5,0	<10,0
Ca	24,9	25,3	5,1	<5,0	25,1	<25,0	<50,0
Fe	<0,1	<0,1	<1,0	<1,0	<0,1	<5,0	<10,0
Ge	21,3	0,8	830,4	654,0	0,9	758,0	451,6
K	18,8	19,6	<50,0	<50,0	19,4	<250,0	<500,0
Mg	11,7	11,5	<1,0	<1,0	11,4	<5,0	<10,0
Na	12,0	12,5	<25,0	<25,0	12,6	<125,0	<250,0
Ni	21,8	21,6	<2,5	<2,5	21,1	<5,0	<10,0
P	<1,0	<1,0	<10,0	<10,0	<1,0	<50,0	<100,0
S	36,2	54,6	<10,0	<10,0	54,2	74550,0	153100,0
Sb	7,9	3,5	<10,0	<10,0	6,2	<50,0	<100,0
Si	6,1	3,5	<10,0	<10,0	6,2	<50,0	<100,0
V	0,3	0,3	<2,5	<2,5	0,4	<12,5	<12,5
Zn	0,2	0,2	<1,0	<1,0	0,2	<5,0	<10,0

Experiencia 3Tabla A.34. Resultados de la experiencia 3 de extracción con H₂SO₄ o HCl

Muestra	LIX	RA1	EAC	EAC	RA2	EAC	EAC
Solución			H ₂ SO ₄ 1 M	H ₂ SO ₄ 3 M		HCl 1 M	HCl 3 M
Elemento	Concentración en solución (mg/L)						
Al		4,1	<10,0	<10,0	3,9	<10,0	<10,0
As	49,7	50,1	<10,0	<10,0	50,8	<10,0	<10,0
B	54,0	5,3	<1,0	<1,0	5,3	<1,0	<1,0
Ca	11,5	11,2	21,4	<5,0	11,2	<5,0	<5,0
Fe		0,4	<1,0	<1,0	0,3	<1,0	<1,0
Ge	46,0	4,2	118,2	143,7	5,1	138,1	164,7
K	58,3	60,7	<50,0	<50,0	60,8	<50,0	<50,0
Mg	7,1	7,1	6,6	<1,0	7,1	<1,0	<1,0
Na	173,0	17,1	<25,0	<25,0	17,4	<25,0	<25,0
Ni	24,2	25,0	<1,0	<1,0	24,9	<1,0	<1,0
P		2,2	<10,0	<10,0	2,1	<10,0	<10,0
S		75,2	2728,0	8106,0	75,7	<10,0	<10,0
Sb	37,8	17,5	<10,0	<10,0	29,4	<10,0	<10,0
Si	51,1	71,3	<10,0	<10,0	70,8	<10,0	<10,0
V	1,0	0,9	<2,5	<2,5	1,0	<2,5	<2,5
Zn		0,5	<1,0	<1,0	0,4	<1,0	<1,0

1.4.7. Posibilidades de concentración del germanio en la solución final

◆ Relación volumétrica FA/FO (φ_e)

Tabla A.35. Resultados de la experiencia 2 de extracción con diferentes relaciones φ_e

	LIX	RA	RA	RA	RA
FA/FO		5	10	15	20
Elemento	Concentración en la solución (mg/L)				
Al	10,0	7,2	7,6	7,6	7,5
As	39,3	40,2	42,1	41,3	40,8
B	4,9	4,3	4,5	4,5	4,4
Ca	24,9	10,6	10,3	10,4	10,2
Co		0,3	0,3	0,3	0,3
Fe	0,1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Ge	21,3	1,0	1,0	1,0	1,0
K	53,5	49,5	52,6	51,0	51,3
Mg	11,7	6,6	6,7	6,6	6,6
Mo	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Na	12,0	16,8	17,6	17,2	17,0
Ni	41,8	35,2	36,9	36,2	36,1
P	1,0	2,2	2,3	2,3	2,2
S	60,9	65,4	67,7	63,6	62,7
Sb	28,8	26,2	28,1	26,3	27,8
Si	60,1	55,6	58,2	57,1	56,8
V	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
Zn	10,6	8,5	9,0	8,8	8,7

◆ **Reutilización de la fase orgánica (FO)**

Tabla A.36. Resultados del ensayo de reutilización de la FO

Solución	Ge (mg/L)
Lixiviado utilizado en la 1ª utilización de la FO	31,2
Lixiviado utilizado en la 2ª utilización de la FO	27,3
EAC obtenido en la 1ª utilización de la FO	1715,8
Refinado obtenido en la 1ª utilización de la FO	0,8
EAC obtenido en la 2ª utilización de la FO	802,8
Refinado obtenido en al 2ª utilización de la FO	2,7

Tabla A.37. Resultados del ensayo de reutilización de la FO (II)

Muestra	EAC tras la 1ª extracción	EAC tras la 2ª extracción
Elemento	Concentración en solución (mg/L)	
Al	<40,0	<40,0
As	<20,0	<20,0
B	<4,0	<4,0
Ca	<10,0	<10,0
Fe	<4,0	<4,0
Ge	1675,8	795,6
K	15,8	11,6
Mg	<10,0	<10,0
Mo	20,8	8,0
Na	19540,0	18398,0
Ni	<4,0	4,7
P	<20,0	<20,0
S	23,6	21,3
Sb	57,2	42,2
Si	<20,0	<20,0
V	<4,0	9,4
Zn	<4,0	<4,0

Tabla A.38. Resultados del ensayo de reutilización del FOR sin añadir TOA

	LIX	RA1	RA2	RA3
	Concentración en solución (mg/L)			
Ge	30,1	1,0	2,5	3,0

◆ **Reutilización del extracto orgánico (EO)**

Reutilización del EO (sin realizar re-extracción), añadiendo la TOA en la primera extracción

Tabla A.39. Resultados del ensayo de reutilización del EO, añadiendo la TOA en la primera extracción

Muestra	LIX1	LIX2	LIX3	RA1	RA2	RA3
Elemento	Concentración en solución (mg/L)					
Al	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As	15,3	14,4	14,7	14,9	14,3	14,2
B	2,7	2,4	2,0	1,9	1,8	1,8
Ca	21,4	22,0	23,6	22,6	21,7	21,5
Co	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Fe	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	31,0	28,5	24,7	0,6	3,0	2,1
K	32,1	28,4	24,6	25,1	23,5	23,6
Mg	10,9	10,4	10,1	10,2	9,7	9,8
Mo	0,5	0,4	0,4	<0,10	<0,10	<0,10
Na	13,0	12,5	12,0	13,3	12,1	12,2
Ni	44,0	41,1	34,1	26,8	26,0	25,8
P	1,6	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5
S	44,7	40,9	36,7	63,8	60,1	60,2
Sb	10,2	11,6	8,5	11,5	11,0	6,3
Si	7,0	7,0	6,5	8,9	8,6	8,5
V	0,3	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6
Zn	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	0,2	0,2

Tabla A.40. Resultados del ensayo de reutilización del EO, añadiendo la TOA en la primera extracción (II)

Muestra	Contenido de Ge (mg/L)
EAC 1	2472,1
EAC 2	2466,7
EAC 3	2269,8

Reutilización del EO (sin re-extracción) añadiendo TOA en cada extracción

Tabla A.41. Resultados del ensayo de reutilización del EO, añadiendo la TOA antes de cada extracción

Muestra	Ge (mg/L)
lixiviado	22,1
Refinado tras 1ª extracción	6,0
Refinado tras 2ª extracción	4,1
Refinado tras 3ª extracción	3,7
Refinado tras 4ª extracción	3,7
Refinado tras 5ª extracción	3,1
Refinado tras 6ª extracción	1,7
Refinado tras 7ª extracción	1,7
Refinado tras 8ª extracción	8,7
Refinado tras 9ª extracción	1,8
Refinado tras 10ª extracción	8,9

◆ **Relación EO/FR**

Tabla A.42. Resultados de la experiencia realizada para estudiar la relación EO/FR

Muestra	LIX	RA	EA	EA	EA
FO/FR			10	15	20
Elemento	Concentración en solución (mg/L)				
Al	10,0	7,7	< 50,0	< 50,0	< 50,0
As	39,3	42,1	< 50,0	< 50,0	< 50,0
B	4,9	4,6	< 12,5	< 12,5	< 12,5
Ca	24,9	8,9	< 25,0	< 25,0	< 25,0
Fe	0,1	0,3	< 12,5	< 12,5	< 12,5
Ge	21,3	<0,3	921,0	1045,5	667,0
K	53,5	1,0	< 125,0	< 125,0	< 125,0
Mg	11,7	51,6	< 25,0	< 25,0	< 25,0
Na	12,0	<0,5	50,7	51,2	44,4
Ni	21,8	17,1	< 12,5	< 12,5	< 12,5
P	1,0	37,1	< 50,0	< 50,0	< 50,0
S	60,9	2,3	< 50,0	< 50,0	< 50,0
Sb	28,8	60,7	< 50,0	< 50,0	< 50,0
Si	60,1	28,5	< 50,0	< 50,0	< 50,0
V	0,3	58,1	< 12,5	< 12,5	< 12,5
Zn	10,6	<0,3	< 12,5	< 12,5	< 12,5

◆ **Reutilización de la FR**

FR de NaOH 1M

Tabla A.43. Resultados de la experiencia de reutilización de una FR de NaOH 1M (I)

Muestra	LIX1	LIX2	LIX3	RA1	RA2	RA3
Elemento	Concentración en solución (mg/L)					
Al	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As	13,3	14,1	11,7	14,9	14,3	14,2
B	2,7	2,4	2,0	1,9	1,8	1,8
Ca	21,4	22,0	23,6	22,6	21,7	21,5
Co	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Fe	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ge	31,0	28,5	24,7	0,6	3,0	2,1
K	32,1	28,4	24,6	25,1	23,5	23,6
Mg	10,9	10,4	10,1	10,2	9,7	9,8
Mo	0,5	0,4	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na	13,0	12,5	12,0	13,3	12,1	12,2
Ni	44,0	41,1	34,6	26,8	26,0	25,8
P	0,6	0,7	0,6	1,6	1,5	1,5
S	44,7	40,9	36,7	63,8	60,1	60,2
Sb	10,2	11,6	8,5	11,5	11,0	6,3
Si	7,0	7,0	6,5	8,9	8,6	8,5
V	0,3	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6
Zn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	0,2	0,2

Tabla A.44. Resultados de la experiencia de reutilización de una FR de NaOH 1M (II)

Muestra	Ge(mg/L)
EAC 1	2472,1
EAC 2	2466,7
EAC 3	2269,8

FR de HCl 3M

Tabla A.45. Resultados de la experiencia de reutilización de una FR de HCl 3M

Muestra	LIX	RA1	RA2	EAC
Concentración en solución (mg/L)				
Al	15,0	12,3	10,5	<100,0
As	15,7	20,8	10,8	<100,0
B	2,0	5,3	2,3	<10,0
Ca	23,6	12,9	22,3	<50,0
Fe	< 0,1	3,4	0,2	<10,0
Ge	34,7	3,6	2,5	2019,0
K	24,6	67,9	17,6	500,0
Mg	10,1	8,9	7,9	<10,0
Na	0,4	24,0	29,3	<250,0
Ni	12,0	48,6	15,5	9,6
P	34,6	3,5	5,7	<100,0
Pb	0,6	1,2	0,9	<100,0
S	36,7	119,9	127,0	236,8
Sb	38,5	36,0	26,7	1,1
Si	6,5	69,2	59,8	27,8
V	0,6	2,1	1,1	<25,0
Zn	< 0,1	13,2	4,6	<10,0

1.5. PRECIPITACIÓN DE GERMANIO CON CAT Y CTAB

1.5.1. Efecto de la cantidad de CAT

◆ Ensayos de precipitación de patrones de Ge

Tabla A.46. Resultados de los ensayos de precipitación con CAT y CTAB de patrones de Ge. Solución original 50 mg/L de Ge

	CAT/Ge		
	3	4	5
Elemento	Concentración en solución (mg/L)		
B	2,5	2,5	0,8
Ca	<0,5	<0,5	0,3
Ge	10,9	9,3	6,3
Na	1384,0	1415,0	416,8
Si	26,0	26,4	8,9

Tabla A.47. Resultados de los ensayos de precipitación con CAT y CTAB de patrones de Ge. Solución original 100 mg/L de Ge

	CAT/Ge		
	3	4	5
Elemento	Concentración en solución (mg/L)		
B	1,0	0,9	0,9
Ca	0,3	0,7	1,7
Ge	7,0	6,2	5,2
Na	489,6	456,9	436,3
Si	10,0	9,4	9,2

◆ **Ensayos de precipitación de Ge de extractos acuosos**

Tabla A.48. Resultados de los ensayos de precipitación de Ge con CAT y CTAB a partir de soluciones procedentes de la extracción con solventes

	Solución ácida		Solución básica	
	Solución original	Residuo acuoso tras la precipitación	Solución original	Solución residual tras la precipitación
Elemento	Concentración en solución (mg/L)			
Al	<5,0	<0,4	<10,0	<0,4
As	<5,0	7,2	<5,0	7,1
B	<1,0	1,7	<1,0	1,7
Ca	<5,0	26,3	<2,5	26,2
Co		0,1		0,1
Fe	<1,0	0,1	<1,0	0,1
Ge	41,3	3,2	56,2	0,7
K	<25,0	20,9	<10,0	21,2
Mg	<10,0	11,5	<2,5	11,6
Mn	-	0,0	<2,5	0,0
Na	<13,0	19,6	1889,0	13,8
Ni	<1,0	17,7	<1,0	17,5
P	<5,0	0,7	<5,0	0,7
S	<5,0	141,5	10,6	140,7
Sb	<5,0	3,2	8,6	4,3
Si	<5,0	6,9	<5,0	6,8
Sr		0,1		0,1
V		0,3	<1,0	0,3
Zn	<1,0	0,8	<1,0	0,2

◆ **Ensayos de precipitación de Ge de lixiviados de cenizas**

Tabla A.49. Resultados de los ensayos de precipitación del Ge de lixiviados de CV

CAT/Ge					
	1,94	2,38	3,30	5,72	8,25
Ge (mg/L)	10,1	5,7	2,7	2,0	1,6

Tabla A.50. Resultados obtenidos en los ensayos de precipitación de lixiviados de CV

	Solución original	Residuo acuoso tras la precipitación utilizando una proporción CAT/Ge = 8,25
Elemento	Composición (mg/L)	
Al	<1,0	<1,0
As	6,7	6,9
B	2,0	2,3
Ca	27,2	28,1
Cr	<0,3	<0,3
Fe	<0,5	<0,5
Ge	25,1	1,6
K	27,5	27,4
Mg	12,7	12,5
Mn	0,1	0,1
Mo	0,6	<0,5
Na	13,3	33,3
Ni	20,6	20,2
P	1,2	1,0
S	46,1	40,2
Sb	21,0	13,0
Si	15,7	15,7
V	<0,3	<0,3
Zn	<0,3	4,2

1.5.2. Efecto del orden de adición de los reactivos

Tabla A.51. Resultados de los ensayos de precipitación mediante adición de CAT y CTAB. Efecto del orden de los reactivos

Elemento	Solución original	Residuos acuosos tras la precipitación	
		CAT + CTAB	CTAB + CAT
Concentración en solución (mg/L)			
Al	< 1,0	< 4,0	< 4,0
As	2,7	< 2,0	< 2,0
B	-	4,2	5,6
Ca	0,4	< 1,0	< 1,0
Co	-	< 0,5	< 0,5
Fe	0,2	< 0,5	< 0,5
Ge	75,9	2,2	72,9
K	< 5,0	< 10,0	< 10,0
Mg	-	< 10,0	< 10,0
Mn	< 1,5	< 0,2	< 0,2
Na	< 1,5	3120,0	4144,0
Ni	0,5	< 0,5	< 0,5
P	< 1,0	< 2,0	< 2,0
S	< 1,0	< 2,0	< 2,0
Sb	< 1,0	< 2,0	< 2,0
Si	< 1,0	41,1	55,1
Sr	-	< 0,2	< 0,2
V	0,2	< 0,5	< 0,5
Zn	-	< 0,5	< 0,5

1.5.3. Precipitación sin adición de CAT fresco

Tabla A.52. Resultados de los ensayos de precipitación sin adición de CAT fresco

	Solución original	Residuo acuoso tras la filtración
Elemento	Concentración en solución (mg/L)	
Al	7,1	7,4
B	-	6,6
Fe	19,8	<0,5
Ge	40,6	38,4
Na	-	2280,0
Si	-	71,6
Zn	20,7	2,9

1.5.4. Efecto del pH

Experiencia 1

Tabla III.53. Resultados obtenidos en la experiencia 1 de precipitación. Efecto del pH

[Ge] ₀ (mg/L)	50				
pH	4,1	8,9	10,3	11,7	12,4
[Ge] en el residuo acuoso (mg/L)	20,0	1,5	1,0	0,5	<0,5

Experiencia 2

Tabla III.54. Resultados obtenidos en la experiencia 2 de precipitación. Efecto del pH

Elemento	Solución original	Residuo acuoso tras la precipitación a pH = 7	Residuo acuoso tras la precipitación a pH = 11	Residuo acuoso tras la precipitación a pH = 13
Al	<0,5	<0,5	<1	<1
As	13,2	13,1	12,8	12,3
B	2,4	2,5	2,4	3,1
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ca	28,3	28,1	25,6	15,3
Co	<0,1	0,1	< 0,3	<0,3
Cr	<0,1	<0,1	<0,3	<0,3

Tabla III.54 (continuación)

Elemento	Solución original	Residuo acuoso tras la precipitación a pH = 7	Residuo acuoso tras la precipitación a pH = 11	Residuo acuoso tras la precipitación a pH = 13
Cu	<0,1	<0,1	<0,3	<0,3
Fe	<0,1	<0,1	<0,3	<0,3
Ge	26,7	1,1	<1	1,0
K	30,1	30,4	29,6	28,1
Li	1,1	1,1	1,1	1,1
Mg	13,5	13,4	13,3	8,5
Mn	0,1	0,1	<0,1	<0,1
Mo	0,3	<0,3	<0,5	<0,5
Na	15,1	31,9	75,6	358,0
Ni	17,3	17,3	6,3	4,8
P	1,5	1,6	1,5	<1
Pb	<0,3	<0,3	<0,5	<0,5
S	49,4	41,1	47,6	46,7
Sb	20,5	18,8	19,8	19,2
Si	19,8	20,1	18,0	25,5
Sr	<0,1	-	<0,1	<0,1
Ti	<0,1	<0,1	<0,3	<0,3
V	0,2	<0,1	<0,3	<0,3
Zn	0,4	0,6	<0,3	<0,3

2. EXTRACCIÓN DEL GERMANIO EN PROCESOS CONTINUOS

2.1. ENSAYOS EN UNA PLANTA DE ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Tabla A.55. Resultados del ensayo de puesta en marcha de la instalación

Concentración en solución (mg/L)					
Ge	As	Sb	Ni	Zn	V
50	68	54	27	-	2

2.1.3. Operación por lotes

Tabla A.56. Resultados del ensayo de operación por lotes

Muestras	Concentración en solución (mg/L)					
	Ge	As	Sb	Ni	Zn	V
1	40	54	32	20	0	1
2	42	49	37	27	0	1
3	40	43	37	27	0	1
4	47	50	44	32	0	1
5	50	60	48	36	0	2
6	50	62	48	36	0	2
7	54	67	52	40	0	2
8	49	44	45	34	0	3

2.1.4. Operación en contínuo

Tabla A.57. Resultados de los ensayos de lixiviación en contínuo

Muestra	Concentración en solución (mg/L)					
	Ge	As	Sb	Ni	Zn	V
1	38	51	32	31	0	1
2	45	43	36	40	0	1
3	34	34	32	31	0	1
4	30	32	30	30	0	1
5	32	36	32	30	0	1
6	33	38	35	31	0	1
7	34	37	36	30	0	1
8	34	39	36	30	0	1
9	36	42	37	31	0	1
10	35	42	37	33	0	1

2.4. EXPERIENCIAS EN LA UNIDAD DE DEMOSTRACIÓN

2.4.5. Tiempo de residencia en el reactor de extracción

Tabla A.58. Resultados de los ensayos en función del tiempo de lixiviación

	LIX	RA 10 min	RA 20 min	RA 30 min	RA 45 min
Ge (mg/L)	23	2	1	1	1

2.4.7. Posibilidad de re-extracción ácida o básica

Tabla A.59. Resultados de los ensayos para diferentes soluciones re-extractantes

	LIX	RA	EAC (NaOH)	LIX	RA	EAC (HCl)	LIX	RA	EAC (H ₂ SO ₄)
Ge (mg/L)	19	1	440	28	1	500	28	1	550

2.4.8. Tiempo de residencia en el reactor de re-extracción y relación FO/FR (φ_r)

Tabla A.60. Resultados de los ensayos para diferentes tiempos de residencia en el reactor de re-extracción

	LIX	RA	EAC (5 min.)	EAC (10 min.)	EAC (20 min.)	EAC (30 min.)
	$\varphi_r = 5$					
NaOH 1M	19	1	360	400	410	440
HCl 1M	28	3	440	440	450	500
H ₂ SO ₄ 1M	28	1	450	490	500	550
	$\varphi_r = 10$					
NaOH 1M	23	1		570	660	680
HCl 1M	20	1	420	470	520	550
H ₂ SO ₄ 1M	25	1	540	540	540	540

2.4.9.1. Reutilización del extracto orgánico tras la re-extracción

A.61. Resultados de los ensayos para sucesivas etapas de extracción-re-extracción y diferentes soluciones re-extractantes

	NaOH			HCl			H ₂ SO ₄		
	LIX	RA	EAC	LIX	RA	EAC	LIX	RA	EAC
1ª utilización	27	<1	630	28	3	465	27	<1	460
2ª utilización	27	2,4	550	28	4	570	27	4	545
3ª utilización	25	<1	510	28	5	545	28	5	570

2.4.9.2. Reutilización del extracto orgánico. Concentración del Ge

A.62. Resultados de los ensayos de reutilización del extracto orgánico

	LIX1	RA1	LIX2	RA2	LIX3	RA3	LIX4	RA4	LIX5	RA5	EAC
NaOH	21	2	19	1	23	2	26	2	24	1	2200
HCl	25	1	20	1	23	1	24	2	23	1	1750
H ₂ SO ₄	23	1	24	1	23	1	24	1	29	1	1760

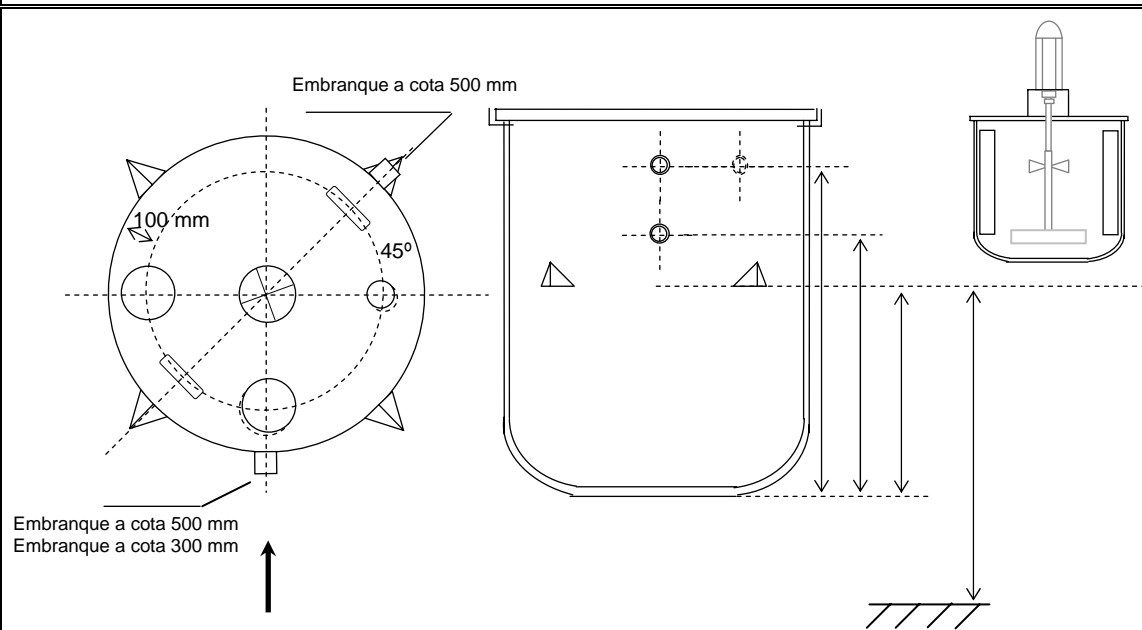
2.4.9.3. Reutilización de la fase re-extractante. Concentración del Ge

A.63. Resultados del ensayo de reutilización de la fase re-extractante

	LIX1	RA1	EAC1	LIX2	RA2	EAC2	LIX3	RA3	EAC3
NaOH	33	1	460	34	1	600	30	1	800
HCl	34	1	480	32	1	600	30	1	700
H ₂ SO ₄	29	1	500	29	1	800	32	1	1080

ANEXO 2. DATOS CONSTRUCTIVOS DE LOS EQUIPOS DE LA PLANTA DE ENSAYOS

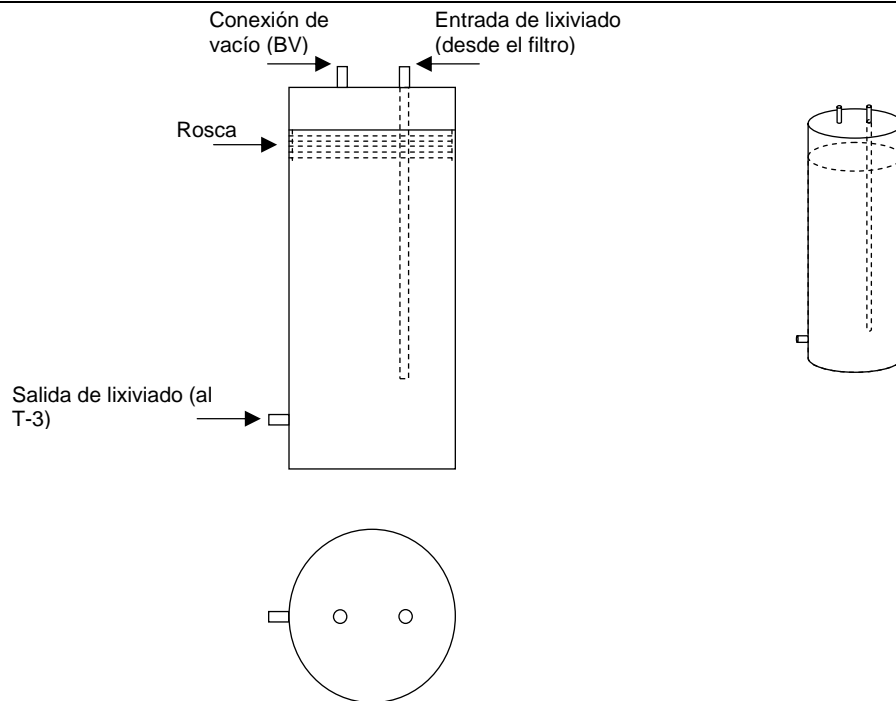
TANQUE T-1



DATOS DE CONSTRUCCIÓN

Capacidad	100 L	Dotación básica	
Material de construcción	Acero AISI-304	Sistema de purga	Sí
Espesor chapa	3 mm	Sistema de agitación	Sí
Tipo de tanque	Cilíndrico vertical	Tapa	
Bancada Ver B-1		Apoyada en el tanque con asas y soporte del agitador	
		Acabado superficial	
Dimensiones		Pintura	Cloro caucho
Diámetro	500 mm	Imprimación	Minio plomo
Altura total (aprox)	600 mm	BAFLES (4 dispuestos en cruz)	
Fondo inferior	Tipo cap	Anchura	50 mm
Cap	Virola	Altura	580 mm
φ exterior	506 mm	φ exterior	506 mm
φ interior	500 mm	φ interior	500 mm
Altura	120 mm	Altura	500 mm
		Altura desde el fondo	30 mm
Entradas con cuello de 20 mm (en la tapa)		Embragues	
Desde red	2 "	A FV-1 (por fondo)	2 "
Desde DS-1	4 "	A cota 500 mm (*2)	½ "
Mirilla con tapa	4 "	A cota 300 mm	½ "
4 cartelas soldadas a la virola a cota 350 mm desde el fondo			
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
Producto	Lixiviado	Estado	Líquido
Cantidad	60 – 80 L	Sólidos	20%
Coefficiente de abrasión	Alto	Densidad	1,2 kg/L

TANQUE T-2



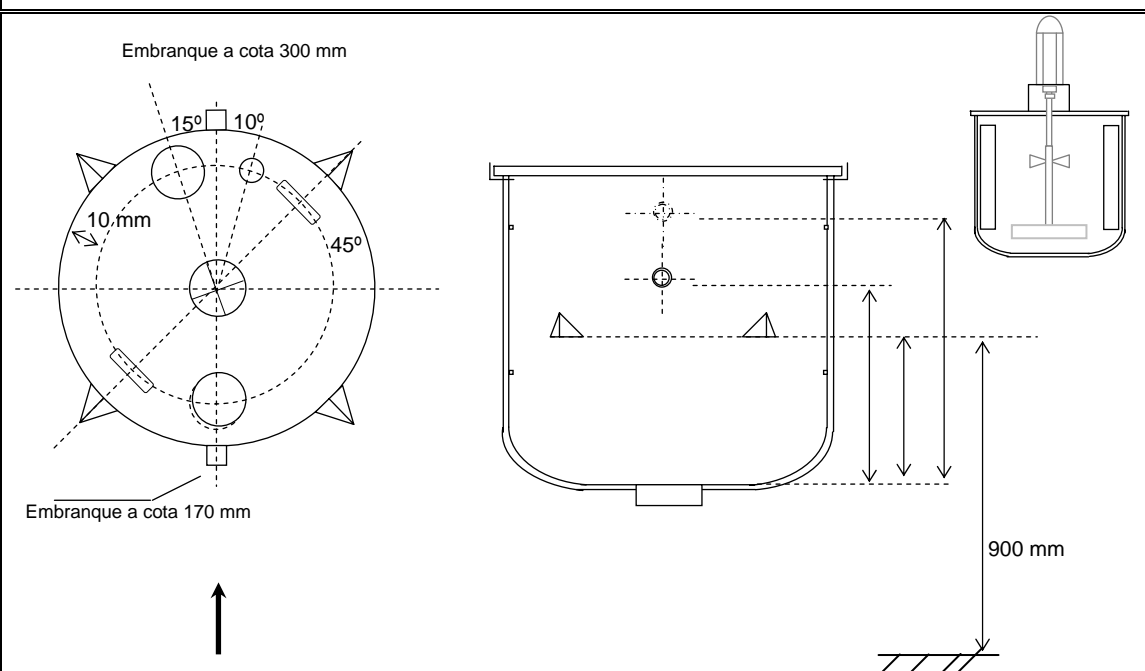
DATOS DE CONSTRUCCIÓN

Capacidad	5 L	Dotación básica	
Material de construcción	Acero AISI-304	Sistema de purga	No
Espesor chapa	3 mm	Sistema de agitación	No
Tipo de tanque	Cilíndrico vertical	Tapa	
Bancada	Apoyada en el tanque con asas y soporte del agitador		
Ver B-2	Acabado superficial		
Dimensiones		Pintura	Cloro caucho
Diámetro	11 mm	Imprimación	Minio plomo
Altura total (aprox)	50 mm	Entrada desde BV-1	3/8"
Fondo inferior	Tipo cap	Embranque a T-3	3/8"
Entradas con cuello de 20 mm (en la tapa)		Embranques	
Desde red	2 "	Salidas	
Desde BV-1	3/8"	A FV-1 (por fondo)	2 "
Mirilla con tapa	4 "	A cota 500 mm (*2)	1/2 "
4 cartelas soldadas a la virola a cota 350 mm desde el fondo		A cota 300 mm	1/2 "

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Producto	Lixiviado	Estado	Líquido
Cantidad	5L	Sólidos	<1% p
Coeficiente de abrasión	Alto	Densidad	1 kg/L

TANQUE T-3



DATOS DE CONSTRUCCIÓN

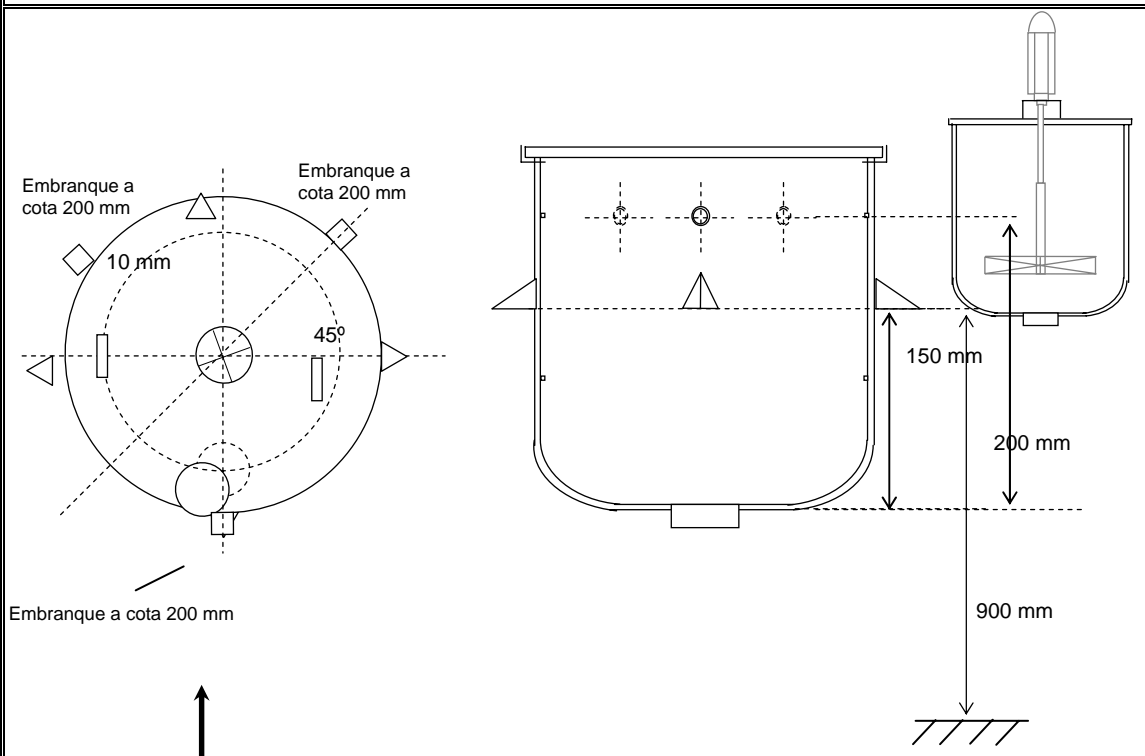
Capacidad	30 L	Dotación básica	
Material de construcción	Acero AISI-304	Sistema de purga	Sí
Espesor chapa	2 mm	Sistema de agitación	Sí
Tipo de tanque	Cilíndrico vertical	Tapa	
Bancada	Apoyada en el tanque con asas y soporte del agitador		
Ver B-2	Acabado superficial		
Dimensiones		Pintura	Cloro caucho
Diámetro	350 mm	Imprimación	Minio plomo
Altura total (aprox)	350 mm	BAFLES (4 dispuestos en cruz)	
Fondo inferior	Tipo cap	Anchura	30 mm
Cap	Vírola	Altura	320 mm
φ exterior	354 mm	φ exterior	354 mm
φ interior	350 mm	φ interior	350 mm
Altura	84 mm	Altura	350 mm
		Altura desde el fondo	20 mm

Embranques

En la tapa	4 "	Salidas	
En la tapa)	1/2 "	A T-6 (por fondo)	3/8"
Desde FV-1 (a cota 350 mm)	3/8"	A cota 170 mm	3/4"

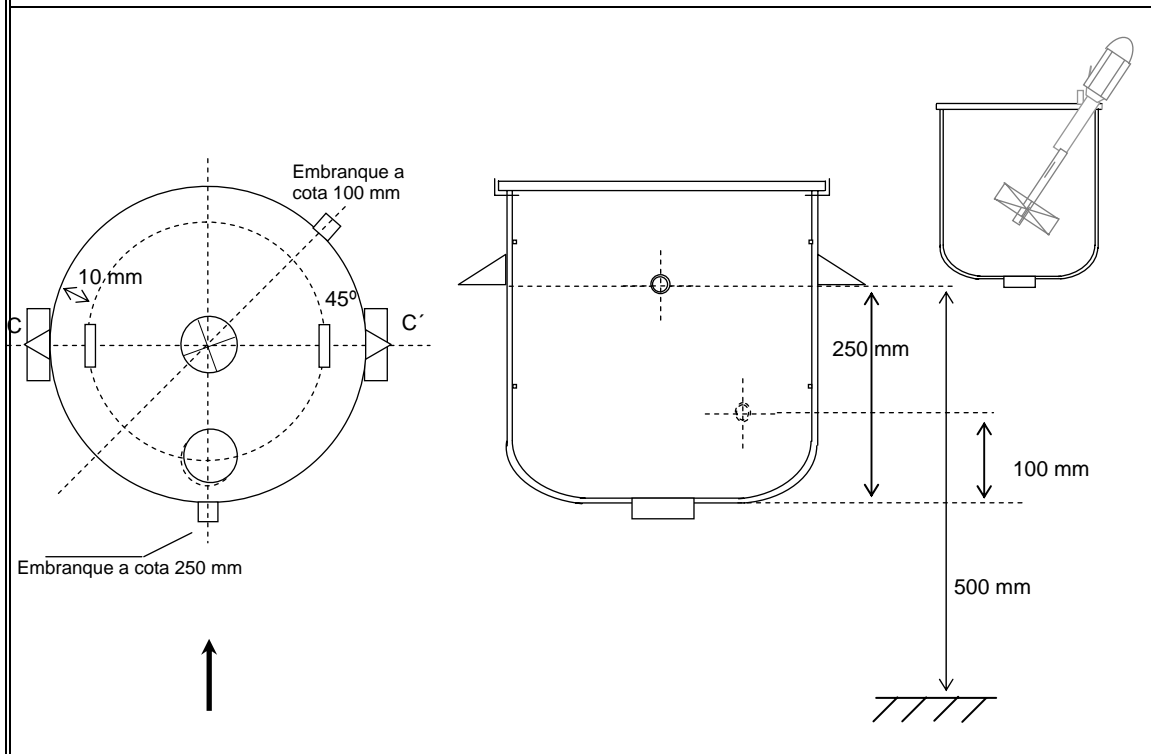
CONDICIONES DE OPERACIÓN

Producto	Lixiviado	Estado	Líquido
Cantidad	20 L	Sólidos	< 1%
Coeficiente de abrasión	Bajo	Densidad	1 kg/L

TANQUE T-4**DATOS DE CONSTRUCCIÓN**

Capacidad	10 L	Dotación básica	
Material construcción de	Acero AISI-304	Sistema de purga	Sí
Espesor chapa	2 mm	Sistema de agitación	Sí
Tipo de tanque	Cilíndrico vertical	Tapa	
Bancada			
Ver B-3		Acabado superficial	
Dimensiones		Pintura	Cloro caucho
Diámetro	250 mm	Imprimación	Minio plomo
Altura total (aprox)	250 mm	Cap	Virola
Fondo inferior	Tipo cap	Altura	55 mm
		Altura mm	200
		φ exterior	254 mm
		φ interior	250 mm
Embragues			
Entradas		Salidas	
A cota 200 mm	3/8 "	A cota 200 mm (*2)	3/8 "
		Por fondos	3/8
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
Producto	Solución NaOH	Estado	Líquido
Cantidad	10 L	Sólidos	Sí (solubles)
Coeficiente de abrasión	Medio	Densidad	1 kg/L (aprox)

TANQUE 5



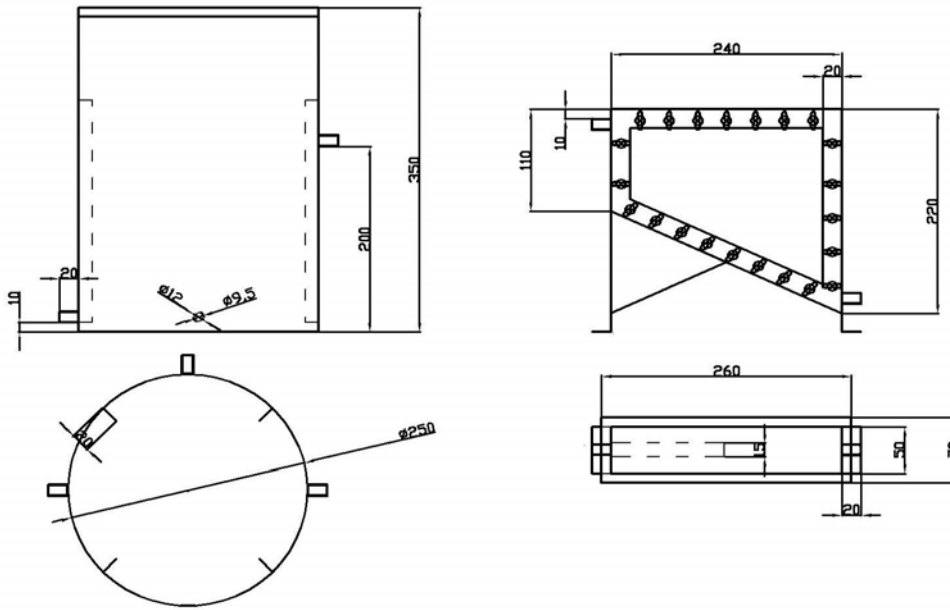
DATOS DE CONSTRUCCIÓN

Capacidad	25 L	Dotación básica	
Material construcción de	Acero AISI-304	Sistema de purga	Sí
Espesor chapa	2 mm	Sistema de agitación	Sí
Tipo de tanque	Cilíndrico vertical	Tapa	
Bancada			
Ver B-4	Acabado superficial		
Dimensiones		Pintura	Cloro caucho
Diámetro	300 mm	Imprimación	Minio plomo
Altura total (aprox)	350 mm	Cap	Virola
Fondo inferior	Tipo cap	Altura 60 mm	Altura 290 mm
		φ exterior 304 mm	φ interior 300 mm
Embranques			
A cota 250 mm	3/8 "	Mirilla con tapa (en la tapa) 4"	
A cota 100 mm	3/8 "		

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Producto	Queroseno	Estado	Líquido
Cantidad	20 L	Sólidos	< 1%
Coefficiente de abrasión	Bajo	Densidad	0,9 kg/L

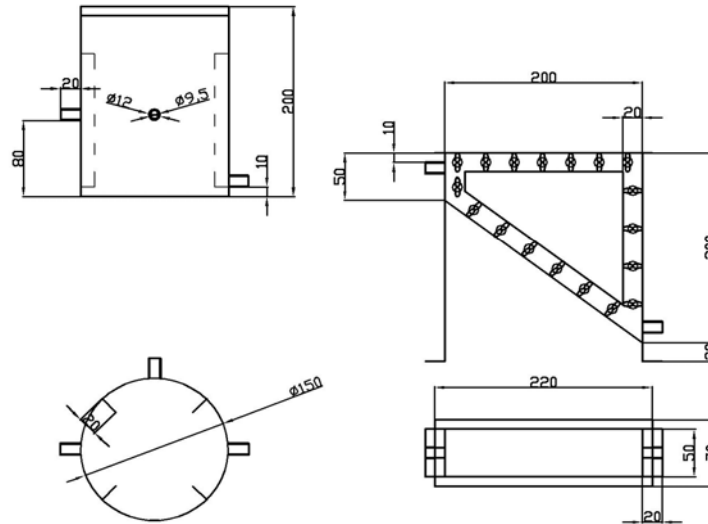
TANQUES T-6 y TD-1



DATOS DE CONSTRUCCIÓN

Material de construcción	Acero AISI-304	Bancada	Ver B-6
Espesor chapa	2 mm	Agitador	Ver A-6
Tanque mezclador		Tanque decantador	
Tipo de tanque Cilíndrico vertical		Tipo de tanque Paleopípedo	
Dimensiones		Dimensiones	
Diámetro	250 mm	Anchura	50 mm
Altura	350 mm	Altura mayor	220 mm
Fondo inferior	Plano	Altura menor	110 mm
Fondo superior	Móvil (tapa)	Largo	240 mm
Baffles (4 en cruz)		Baffles	No
Anchura	20 mm	Altura	240 mm
Espesor	2 mm	Altura desde el fondo	10 mm
Embranques		Embranques	
3/8" por fondos	3/8" a cota 200 mm	3/8" a cota 10 mm del lado mayor	
		3/8" a cota 215 mm del lado mayor	
Acabado superficial			
Pintura	Cloro caucho	Imprimación	Minio plomo
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
Producto	Mezcla lixiviado/queroseno	Estado	Líquido
Cantidad	8,9 L	Sólidos	Sí
Coeficiente de abrasión	Medio	Densidad	1 kg/L (aprox)

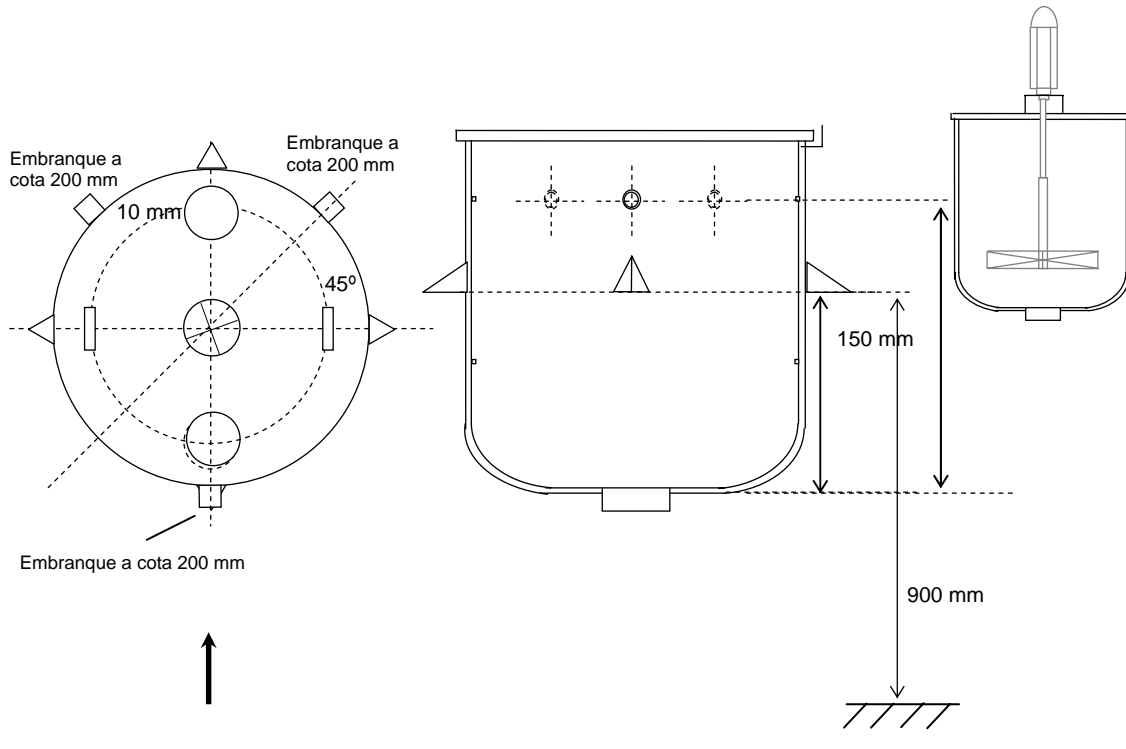
TANQUES T-7 y TD-2



DATOS DE CONSTRUCCIÓN

Material de construcción	Acero AISI-304	Bancada	Ver B-7
Espesor chapa	2 mm	Agitador	Ver A-7
Tanque mezclador		Tanque decantador	
Tipo de tanque Cilíndrico vertical		Tipo de tanque Palelepípedo	
Dimensiones		Dimensiones	
Diámetro	150 mm	Anchura	30 mm
Altura	200 mm	Altura mayor	200 mm
Fondo inferior	Plano	Altura menor	50 mm
Fondo superior	Móvil (tapa)	Largo	200 mm
Baffles (4 en cruz)		Baffles	No
Anchura 10 mm	Altura 180 mm	Embranques	
Espesor 2 mm	Altura desde el fondo 10 mm	¼" a cota 30 mm del lado menor	
Embranques		¼" a cota 50 mm del lado mayor	
¼" por fondos	¼" a cota 200 mm	¼" a cota 150 mm del lado mayor	
Acabado superficial			
Pintura	Cloro caucho	Imprimación	Minio plomo
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
Producto	Mezcla lixiviado/queroseno	Estado	Líquido
Cantidad	L	Sólidos	Sí
Coeficiente de abrasión	Medio	Densidad	1 kg/L (aprox)
Acabado superficial			

TANQUE T-8



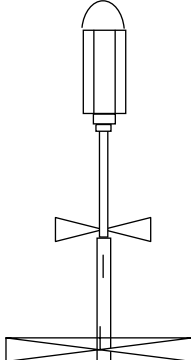
DATOS DE CONSTRUCCIÓN

Capacidad	10 L	Dotación básica	
Material de construcción	Acero AISI-304	Sistema de purga	Sí
Espesor chapa	2 mm	Sistema de agitación	Sí
Tipo de tanque	Cilíndrico vertical	Tapa	
Bancada			
Ver B-5		Acabado superficial	
Dimensiones		Pintura	Cloro caucho
Diámetro	250 mm	Imprimación	Minio plomo
Altura	250 mm	Cap	
Fondo inferior	Tipo cap	Altura 55 mm	Altura 200 mm
Fondo superior	No	φ exterior 254 mm	φ interior 250 mm
Embragues			
Entradas		Salidas	
A cota 200 mm (*3)	3/8"	A cota 200 mm	3/8 "
		Por fondo	3/4" "

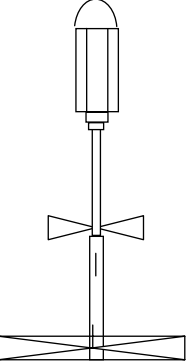
CONDICIONES DE OPERACIÓN

Producto	Concentrado de Ge	Estado	Líquido
Cantidad	5 L	Sólidos	Sí
Coefficiente de abrasión	Medio	Densidad	1 kg/L (aprox)

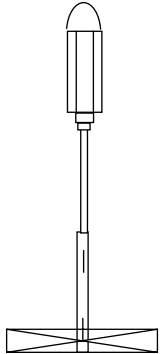
AGITADOR AG-1

	CONDICIONES DE OPERACIÓN					
	AGITADOR				REACTOR	
	Potencia		¼ kW		Producto	Lixiviado
	Velocidad de giro		50 - 600 rpm		Estado	Líquido con sólidos en suspensión
	Paletas inferiores		Hélice de 4 palas a 45°		Cantidad	20%
					Sólidos	Alto
	Altura	20 mm	Anchura	1,2 kg/L	Coefficiente de abrasión	Bajo
	∅	300 mm	Cota*	Lixiviado	Densidad	0,9 kg/L
	Paletas superiores		Rectas de 2 paletas		* Nota: La altura del agitador será variable fluctuando entre 20 mm del fondo y 80 mm del fondo	
	∅	150 mm	Cota	200 mm		

AGITADOR AG-3

	CONDICIONES DE OPERACIÓN					
	AGITADOR				REACTOR	
	Potencia		¼ kW		Producto	Lixiviado
	Velocidad de giro		0 - 500 rpm		Estado	Líquido
	Paletas inferiores		Hélice de 4 palas a 45°		Cantidad	20 L
					Sólidos	< 1% p
	Altura	40 mm	Anchura	20 mm	Coefficiente de abrasión	Bajo
	∅	140 mm	Cota	Variable	Densidad	0,9 kg/L
	Paletas superiores		Hélice de 3 paletas			
	∅	150 mm	Cota	250 mm		

AGITADOR AG-4

	CONDICIONES DE OPERACIÓN						
	AGITADOR				REACTOR		
	Potencia		¼ kW		Producto		Solución de re-extracción
	Velocidad de giro		0 - 400 rpm		Estado		Líquido
	Paletas inferiores		Hélice de 4 palas a 45°		Cantidad		10 L
					Sólidos		< 1% p
	Altura	25 mm	Anchura	Bajo	Coeficiente de abrasión		Bajo
	∅	100 mm	Cota	1 kg/L	Densidad		0,9 kg/L

AGITADOR AG-5

	CONDICIONES DE OPERACIÓN						
	AGITADOR				REACTOR		
	Potencia		¼ kW		Producto		Fase orgánica
	Velocidad de giro		0 - 200 rpm		Estado		Líquido
	Paletas inferiores		Hélice de 4 palas a 45°		Cantidad		20 L
					Sólidos		No
	Altura	40 mm	Anchura	20 mm	Coeficiente de abrasión		Bajo
	∅	140 mm	Cota	Variable	Densidad		0,9 kg/L

AGITADOR AG-6

	CONDICIONES DE OPERACIÓN						
	AGITADOR				REACTOR		
	Potencia		¼ kW		Producto		fase acuosa y fase orgánica
	Velocidad de giro		0-1340 rpm		Estado		Líquido
	Paletas inferiores		Hélice de 4 palas a 45°		Cantidad		9 L
					Sólidos		< 1% p
	Altura	29 cm	Anchura	Bajo	Coeficiente de abrasión		Bajo
	Ø	170 mm	Cota	Variable	Densidad		0,9-1 kg/L

AGITADOR AG-8

	CONDICIONES DE OPERACIÓN						
	AGITADOR				REACTOR		
	Potencia		¼ kW		Producto		Extracto acuoso
	Velocidad de giro		0 - 300 rpm		Estado		Líquido
	Paletas inferiores		Hélice de 4 palas a 45°		Cantidad		10 L
					Sólidos		< 1% p
	Altura	25 mm	Anchura	2 mm	Coeficiente de abrasión		Bajo
	Ø	100 mm	Cota	Variable	Densidad		1 kg/L