

**CAPÍTULO II: EXTRACCIÓN
DE GERMANIO POR VÍA
HIDROMETALÚRGICA**

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental que ha llevado a realizar los ensayos con este método ha sido el de comparar los resultados con los obtenidos en la extracción líquido-líquido llevada a cabo mediante el uso de contactores de membrana.

En este proyecto se han realizado tanto ensayos de lixiviabilidad como de extracción, partiendo siempre de las condiciones obtenidas en anteriores estudios, dichas condiciones se encuentran recogidas en el capítulo I.

Independientemente de los estudios de lixiviabilidad en este proyecto se ha usado un patrón de germanio para llevar a cabo la extracción líquido-líquido ya que de esta manera se agilizaba el proceso.

A continuación se recogen tanto la metodología como los resultados obtenidos en dichos ensayos.

2. METODOLOGÍA DE ENSAYOS

2.1. Lixiviación

La manera más utilizada en la industria para extraer un metal de la ceniza volante es la lixiviación de la ceniza con un agente lixivante adecuado. En el presente proyecto, se realizaron dos estudios de lixiviabilidad, los cuales son descritos a continuación.

El primer estudio de lixiviabilidad fue realizado a dos tipos de cenizas, una con mayor antigüedad que la otra. Las cenizas con mayor antigüedad fueron tratadas con los siguientes agentes lixivantes: soluciones de ácido oxálico (0,014 M), sulfito (0,1 M), bisulfito (0,1 M), Fe^{2+} (0,1 M) y tiosulfato (0,1 M). Mientras que las cenizas más nuevas fueron tratadas con agua destilada.

El segundo estudio fue realizado a las cenizas nuevas y el agente lixivante utilizado fue agua destilada.

Por otro lado, tanto los parámetros de lixiviación como el procedimiento seguido de operación han sido siempre los mismos.

Los parámetros de operación durante la lixiviación fueron los siguientes: temperatura ambiente, tiempo de lixiviación 24 horas y relación líquido/sólido de 5.

El procedimiento seguido para la realización de los ensayos ha sido la siguiente:

- 1) Pesar 30 g de ceniza en un recipiente de 250 mL y añadir 150 mL de agente lixivante.

- 2) Colocar el recipiente cerrado en el volteador y dejar pasar 24 h.
- 3) Transcurrido el tiempo de lixiviación, dejar decantar durante un rato con el objetivo de facilitar el filtrado.
- 4) Filtrar. La filtración se ha realizado mediante una bomba de vacío y filtros de $55\mu\text{m}$.
- 5) Una vez obtenido el lixiviado se procede a la medición del germanio. Para medir el germanio se ha utilizado un método colorimétrico, el cual se encuentra descrito en el capítulo I.

Durante los ensayos, los equipos que se han utilizado son balanzas para pesar las cenizas, volteador y equipo de filtración. En las imágenes siguientes se observan los equipos utilizados.



Ilustración II-1. Volteador



Ilustración II-2. Equipo de filtración.

2.2. Extracción líquido-líquido

Una vez que el Ge ha sido extraído de la ceniza volante y se encuentra en solución, se procede a la recuperación del mismo, para lo cual se recurre a la extracción con solventes. Sin embargo, como el objetivo de este proyecto no es el de extraer la máxima cantidad de Ge de las cenizas sino el de comparar dos métodos de extracción diferentes, en este ensayo se utilizó un patrón de Ge 50 mg/L.

Los parámetros de operación fueron los siguientes: relación volumétrica fase acuosa/fase orgánica (FA/FO) de 1, relación molar catecol/germanio (CAT/Ge) de 30 y 20, relación molar de trioctilamina/germanio (TOA/Ge) de 10, tiempo de contacto en la extracción de 5 minutos y pH de la fase acuosa de aproximadamente 2.

El procedimiento seguido para la realización de los ensayos ha sido la siguiente:

- 1) Preparar la dilución deseada del patrón.

- 2) Añadir el agente complejante (catecol) según la relación CAT/Ge estipulada en base al contenido de germanio del lixiviado.
- 3) Medir el pH.
- 4) Ajustar el pH mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado.
- 5) Preparar en el embudo de decantación la fase orgánica compuesta por keroseno y TOA según la relación TOA/Ge dada.
- 6) Introducir la fase acuosa preparada anteriormente en el embudo y agitar bien durante 5 min.
- 7) Dejar decantar.
- 8) Separar las fases y tomar una muestra del refinado.
- 9) Analizar la muestra tomada mediante el método colorimétrico para la determinación del germanio, el cual se encuentra descrito en el capítulo I.

En este proyecto se han realizado dos ensayos de extracción. Las características de dichos ensayos se encuentran recogidas en la siguiente tabla:

Parámetro	Prueba 1	Prueba 2
[Ge] _{patrón} (ppm)	25	50
V _{acuoso} (mL)	100	100
pH	2,39	1,91
Relación volumétrica FA/FO	1	1
Relación molar CAT/Ge	30	20
Relación molar TOA/Ge	10	10
Tiempo de contacto en la extracción (min)	5	5

Tabla II-1. Características de los ensayos realizados de extracción líquido-líquido.

Los reactivos empleados han sido patrón de Ge de 50 mg/L, ácido sulfúrico 96%, catecol y éter de petróleo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Lixiviación

Siguiendo el método colorimétrico de determinación de germanio descrito en el capítulo I se ha determinado la cantidad de germanio extraído tras el proceso de lixiviación.

- Primer estudio de lixivabilidad:

En primer lugar se realizó la recta de calibración, la cual se muestra a continuación:

Patrones (mg/l)	Absorbancia
0,4	0,550
0,8	1,068

Tabla II-2. Valores de absorbancia de los patrones de Ge para la construcción de la recta de calibración.

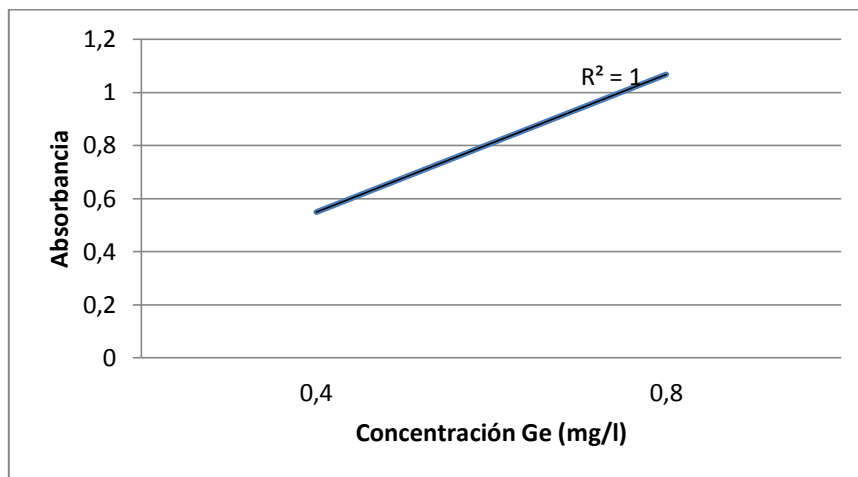


Gráfico II-1. Recta de calibración.

Luego, se tomó una muestra de cada uno de los lixiviados obtenidos y se determinaron los siguientes resultados:

Tipo Ceniza	Agente Lixivante	pH del lixiviado	Dilución (ml/ml)	Absorbancia	Concentración Ge extraído (ppm)	Observación
Ceniza vieja	Sulfito	7,95	6-25	0,925	<4	
Ceniza vieja	Bisulfito	5,17	1-25	1,726	-	Fuera de rango
Ceniza vieja	Fe ²⁺	4,67	1-25	0,276	<7	
Ceniza vieja	Tiosulfato	6,82	1-25	0,494	-	turbio (no se puede medir)
Ceniza vieja	Ác. Oxálico	5,25	1-25	0,947	<24	
Ceniza nueva	Agua destilada	6,66	1-25	1,351	<34	Fuera de rango, pero poco

Tabla II-3. Resultados estudio lixiviación con diferentes agentes lixiviantes.

La conclusión que se extrae de este estudio es que tanto el ácido oxálico como el agua destilada consiguen una mayor extracción de germanio.

- Segundo estudio de lixiviabilidad:

En primer lugar se realizó la recta de calibración, la cual se muestra a continuación:

Patrones (mg/L)	Absorbancia
0,2	0,270
0,4	0,534

0,6	0,806
0,8	1,059
1	1,347

Tabla II-4. Valores de absorbancia de los patrones de Ge para la construcción de la recta de calibración.

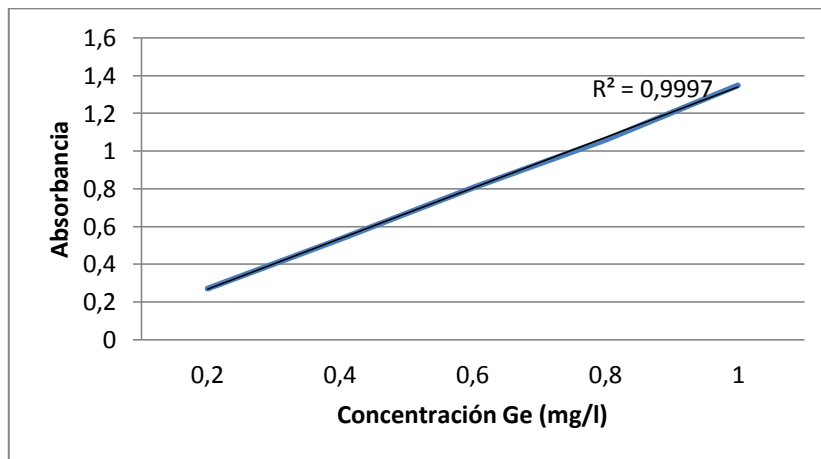


Gráfico II-2. Recta de calibración.

Posteriormente se tomó una muestra del lixiviado y se preparó una dilución de 1:25. El resultado al medir la absorbancia fue de 1,255, luego el contenido de germanio extraído de las cenizas fue de aproximadamente 32 ppm.

3.2. Extracción líquido-líquido

Siguiendo el método colorimétrico de determinación de germanio descrito en el capítulo I se ha determinado la cantidad de germanio extraído tras el método de extracción con solventes.

Patrones (mg/L)	Absorbancia
0,2	0,252
0,4	0,496
0,8	0,968

Tabla II-5. Valores de absorbancia de los patrones de Ge para la construcción de la recta de calibración.

En primer lugar se realizó la recta de calibración, la cual se muestra a continuación.

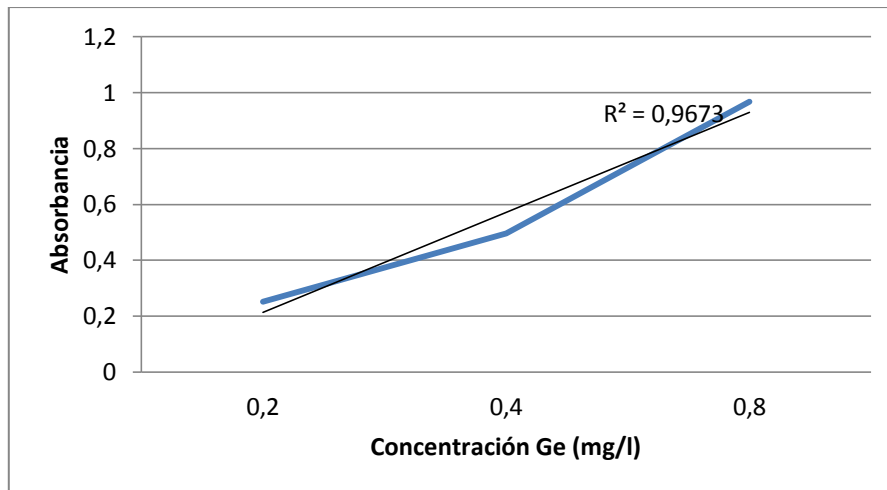


Gráfico II-3. Recta de calibración.

Posteriormente se tomaron varias muestras de cada una de las pruebas realizadas y se prepararon varias diluciones. Dichas diluciones se encuentran, junto con los resultados de absorbancia, en la siguiente tabla.

	Patrón inicial	Dilución	Absorbancia	Concentración Ge (ppm)
Prueba 1	25 ppm	10:25/5:50	0,084	<5
Prueba 1 *	25 ppm	5:25/5:50	0,032	<10
prueba 2	50 ppm	2:25/5:50	0,177	<25

Tabla II-6. Resultados de absorbancia de las pruebas de extracción líquido-líquido.

(*) Es la prueba 1 pero con diferente dilución

Las muestras tomadas corresponden a la fase formada por patrón y catecol, luego lo que se mide es el germanio que queda tras la extracción.

Como se puede observar la absorbancia baja y no entra en el rango de la recta de calibración. Con esto se deduce que la extracción se ha dado y que la concentración de Ge es inferior a la del patrón más pequeño. En definitiva, ha tenido lugar la extracción y su rendimiento ha sido superior al 90%.