



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 004 642

⑫ Número de solicitud: 8702072

⑮ Int. Cl.⁴: C22B 41/00

⑫

PATENTE DE INVENCION

A6

⑫ Fecha de presentación: **15.07.87**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.01.89**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.01.89

⑰ Titular/es: **Asturiana de Zinc, S.A.**
San Juan de Nieva (Asturias), ES

⑱ Inventor/es: **Sitges Menéndez, Fco Javier;**
Arregui Fdez, Vicente; Sitges M. ,Fdo M.;
de la Cuadra H., Antonio; Alvarez T. Fco;
Rdguez Valcarcer, Matias y Prieto L., Luis

⑳ Agente: **Gómez Acebo, José Miguel**

㉑ Título: **Procedimiento para la recuperación de germanio de soluciones que lo contienen.**

㉒ Resumen

Procedimiento para la recuperación de germanio de soluciones que lo contienen en particular de soluciones diluídas mediante la adición de ácido tartárico y extracción con una solución orgánica de una amina terciaria.

En la reextracción con una solución de hidróxido sódico, se obtiene un concentrado de germanio.

DESCRIPCION

Aunque se conocen minerales tales como argirodita con un 7 % de germanio en la que Winkler (Ber., 19, 210, 1886) descubrió este elemento, actualmente para su obtención se parte de materiales donde su contenido apenas alcanza un 0,1 %. Tal es el caso de algunos concentrados de cinc que, en la actualidad pueden considerarse como una importante materia prima para este elemento.

A pesar del bajo contenido que el germanio alcanza en los concentrados de cinc, en la metalurgia de este metal el germanio se concentra en determinados productos del proceso (diferentes según tipo de metalurgia empleada) pudiendo obtenerse a partir de ellos soluciones donde este elemento alcanza concentraciones de más de 0,1 g/l. Estas soluciones constituyen el punto de partida para la metalurgia propiamente dicha del germanio.

Boving y Andre (J. Metals, 10, 659, 1958) describen el procedimiento que, al menos en aquella época, se llevaba a cabo por la sociedad belga Vieille Montagne consistente en el ajuste del pH de la solución para así obtener, por precipitación, un concentrado con un 2 a 3% de germanio del que por disolución en ácido clorhídrico y posterior destilación fraccionada se obtenía tetracloruro de germanio puro. Por hidrólisis se transformaba el tetracloruro en óxido y finalmente, por reducción con hidrógeno, se obtiene el metal.

La referencia más moderna de la que tenemos noticia, correspondiente a dos publicaciones de Hilbert (Erzmetall, 35, 184 y 311, 1982) que describen la recuperación de germanio en la planta de cinc electrolítico de la Bleiberger Bergwerk-Union de Austria por el método del tanino que, al parecer, es el proceso industrial más comunmente aceptado.

La precipitación del germanio por tanino (ó ácido tánico), a partir de soluciones débilmente ácidas con una concentración de 0,1 a 0,2 g/l, fué descubierta por Schoeller (Analyst. 57, 551, 1932) y puesta a punto como procedimiento analítico cuantitativo por Davis y Morgan (Analyst. 63, 388, 1938). En 1941 la American Smelting and Refining Co. registra la primera patente (pat. USA n° 2.249.341) de un proceso semejante al de la Vieille - Montagne, pero que en lugar de obtener el precipitado por neutralización lo hace empleando tanino con lo que el producto obtenido tiene una más alta concentración de germanio.

La revolución que en el campo de la Metalurgia Extractiva tuvo lugar a partir de los cuarenta por la introducción de la técnica de la extracción por disolventes, no ha sido agena al germanio.

Igual que se ha expuesto para el tanino, el camino ha sido siempre un descubierto en el campo de la Química Analítica que posteriormente los investigadores han sabido aplicarlo a la práctica industrial.

Desde un punto de vista analítico, diversos autores han propuesto diferentes medios de separar el germanio de sus soluciones mediante extracción con disolventes. Aparte de la utilización de otros extractantes, que a nuestro juicio son difícilmente empleables a escala industrial hay tres que vamos a exponer a continuación:

El primero, por orden cronológico, es el de las oximas, utilizando por primera vez, en 1963: RUDENKO N.P. Y KOVTUN I.V., Tr. Kom. Anal. Khim., 14 209 (1963) (resumen en C.A. 59, 13584).

El segundo podría ser el de los derivados de la 8 - hidroxiquinoleína sobre la que han trabajado L.V. KOVTUN y diversos colaboradores suyos, siendo el primero de los trabajos de 1.967:

KOVTUN I.V. y RUDENKO N.F., Zh. Neorg. Khim., 12 (11) 3123 (1967) (resumen en C.A. 68.35943).

El tercero se refiere a la utilización de las aminas (secundarias, terciarias y cuaternarias), en este caso junto a un complejante polihidroxilado del germanio. En este sentido el primero de los trabajos publicados emplea ácido oxálico y pirocatequina y una amina terciaria, la trioctilamina:

ANDRIANOV A.M. y AVLASOVICH L.M., Zh. Prikl. Khim. 41, 2313 (1968) (resumen en C.A. 70,23534).

El empleo del ácido tartárico (ó bien del ácido cítrico) como complejante y la trioctilamina como extractante se publica por primera vez en 1973: POZHARITSKII A.F., BOBROVSKAYA M.N., BELOUSOVA E.M., SKRYLEV L.D. y STREL-SOVA E.A., Zh. neorg. Khim., 18, (9), 2482 (1973) (resumen en C.A. 80,7627).

Las oximas y los derivados de la 8 - hidroxiquinoleína se han utilizado industrialmente, empleando para ello productos que se encuentran en el comercio con nombres registrados tales como LIX (una oxima de General Mills) y KELEX (una 8 - hidroxiquinoleína de Ashland Chemical). En este sentido cabe señalar los procesos de Peñarroya y Hoboken protegidos por patentes comunitarias:

Peñarroya es propietaria de la patente comunitaria 0046437 de 17.08.81 (prioridad 15.8.80 US 178583) y Hoboken la 0068541 de 04.06.82 (prioridad 28.06.81 LU 83448).

Hay que mencionar, sin embargo, una primera patente alemana de Hoboken de 14.05.73 (Ger. Offen. 2.423.355) y otra posterior americana (US 3.883.634) de 26.04.74 que están superadas por las arriba mencionadas.

Ambos procesos han sido descritos en la bibliografía científica en sendos trabajos de Cote y Bauer (Hydrometallurgy, 5, 149, 1980) y de De Schepper (Hydrometallurgy, 1. 291, 1975) que vamos a resumir a continuación debido a que, a nuestro juicio, marcan el *estado de la técnica* en este campo:

En el primer trabajo se utiliza, como queda dicho, una 8 - hidroxiquinoleína (Kelex-100) en una disolución al 4% en queroseno, solución a la que se añade para evitar la formación de tercera fase, como modificador, un 10% de octanol. Con ella se extrae, empleando un tiempo de mezcla de 10 minutos, el germanio contenido en una solución acuosa con una acidez sulfúrica de 150 g/l. Trás una etapa de lavado con agua, se pasa a la reextracción donde trás mantener la fase orgánica en contacto con una solución de hidróxido sódico 3 N durante 190 minutos y agitando durante 10 minutos, se obtiene una solución con 24,3 g/l de germanio prácticamente libre de cinc (1 mg/l).

En el trabajo de De Schepper se emplea una solución de LIX-63 al 50% en queroseno para ex-

traer el germanio de una solución con una acidez sulfúrica de 110 g/l. El tiempo de mezcla se baja a 4 minutos, existe igualmente una etapa de lavado con agua y la reextracción se realiza con una solución acuosa de 150 g/l de hidróxido sódico, obteniendo un concentrado de germanio con 38 g/ de este elemento. Aunque en la publicación no se menciona la temperatura, en las dos patentes se resalta la importancia de hacer esta operación a una temperatura superior a 45°C preferiblemente a 60°C mientras que para la extracción es conveniente trabajar a la temperatura más baja posible. La orgánica, antes de volverla a emplear exige un tratamiento de regeneración con ácido sulfúrico concentrado (132 g/l). Por neutralización hasta un pH de 9 a 10 con el ácido empleado en la regeneración se precipita, según De Schepper, un óxido hidratado de germanio que una vez seco tiene aproximadamente un 50% de este elemento.

La utilización de las aminas, unos extractantes más baratos y más manejables que los anteriores no se han empleado hasta ahora a escala industrial debido, posiblemente, a la necesidad de emplear un complejante del germanio (oxálico, tartárico, cítrico, etc), que encarecería desproporcionadamente el proceso respecto a los otros extractantes y suponer un elemento extraño a introducir en la solución resultante.

El procedimiento objeto de la presente patente permite, con un consumo mínimo del complejante, realizar la extracción del germanio de soluciones débilmente ácidas mediante el empleo de aminas recuperándose el germanio extraído en forma de un poligermanato alcalino cristalizado con un contenido muy bajo de impurezas, contaminantes. Este poligermanato, a su vez, según se expone, se transforma fácilmente en óxido comercial.

Aunque en lo que sigue nos vamos a referir exclusivamente al ácido tartárico como complejante, por ser a nuestro juicio el más económico, puede igualmente utilizarse cualquier otro ácido hidroxycarboxílico ó ácido oxálico. Igualmente, como agente extractante nos vamos a referir a las aminas terciarias con 8-10 átomos de carbono en sus radicales alquílicos, aunque ello no implique, tampoco, el no poder utilizar aminas secundarias ó sales de amonio custernario. Como aminas terciarias comerciales son utilizables, indistintamente las que responden a los nombres registrados ALAMINE 336 (Geneal Mils), ADOGEN 364 (Ashland Chemical) y HOSTAREX A-327 (Hoechst).

El procedimiento consiste en la extracción del germanio de una solución debilmente ácida (a un pH entre 0,8 y 1,3) a la que se ha añadido 2,15 kg de ácido tartárico por kg de germanio contenido, tartárico que puede, en parte, provenir del empleado en una operación anterior que se reutiliza según se expone más adelante. La solución se pone en contacto a temperatura ambiente en contracorriente, en una batería de mezcladores - sedimentadores (ú otro dispositivo adecuado), con una solución orgánica de una amina (lo más apropiado es una solución al 3% en volumen de la amina en queroseno); de esta manera se obtiene un refinado prácticamente exento de germanio y

un extracto orgánico cargado de este elemento. Trás una etapa de lavado a temperatura ambiente con agua del extracto orgánico, al objeto de impedir que las sales que acompañaban al germanio en el líquido fértil lleguen a la etapa de reextracción, se pasa a verificar esta etapa. En ella se pone nuevamente en contacto a temperatura ambiente, en contracorriente, el extracto orgánico con una solución de hidróxido sódico con una concentración de unos 180 g/l, obteniéndose un concentrado de germanio con un contenido de este elemento de 20 a 25 g/l, quedando la solución orgánica, libre de germanio, lista para una nueva utilización.

Este concentrado de germanio, a un pH superior a 12, se neutraliza lentamente en caliente con ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar un pH comprendido entre 8 y 11 intervalo en el que se alcanza la máxima insolubilidad del poligermanato sódico. De esta manera se separa la mayor parte del germanio de la solución quedando unas aguas madres con un bajo contenido de germanio y prácticamente todo el ácido tartárico empleado. Este, al actuar solo como vehículo para el transporte del germanio, solo debe consumirse por el exceso a emplear sobre el estequiométrico para desplazar el equilibrio de formación del complejo y en el que lógicamente se pierde con el precipitado.

Aunque aumentando la concentración de hidróxido sódico, pueden obtenerse soluciones con cerca de 40 g/l de germanio, ésto no es conveniente ya que ello tiene como consecuencia que, al bajar después el pH con ácido sulfúrico, se tenga una alta concentración de sulfatos que actúa desfavorablemente en la precipitación del germanio. La concentración de sosa y el volumen de solución de reextracción deben ajustarse para obtener en el concentrado de 20 a 25 g/l de Ge.

Debido al pequeño volumen de solución obtenida (incluida el agua de lavado) comparado con el del líquido fértil, está reutilización del ácido tartárico y el aprovechamiento del germanio no precipitado no afecta sensiblemente al dimensionado del equipo ni a la eficacia de la operación.

La transformación del germanato en óxido de germanio tiene lugar según la reacción:

$$2\text{Ha}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} - 4\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \longrightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + 14\text{GeO}_2 (\text{c}) + 12\text{H}_2\text{O}$$
 en la que, empleando un exceso de ácido, se forma dióxido de germanio en su variedad tetragonal, prácticamente insoluble, mientras que el resto de las impurezas (Na, Fe, Zn, etc), quedan en solución, dada la solubilidad de los sulfatos La poca solubilidad del óxido de germanio permite su lavado sin pérdidas importantes de germanio. En todo caso la solución ácida, puede emplearse en preparar nueva solución fértil aprovechando así las pequeñas cantidades de germanio que pueda contener.

El proceso cuyo detalle se dará en los ejemplos que se van a exponer más adelante, puede resumirse de la siguiente manera:

El germanio forma con diversos ácidos carboxílicos, especialmente con el ácido tartárico un complejo estable en medio débilmente ácido (mientras que la mayor parte de los cationes metálicos forman este complejo estable en medio neutro o alcalino). El complejo, es extraíble, de una ma-

nera prácticamente selectiva por las aminas orgánicas, en especial por las aminas terciarias y cuaternarias (pero estas últimas son más caras y presentan problemas de índole física - formación de emulsiones - que no las hacen aconsejables.

Dado que el complejo germano tartárico es inestable (o al menos se transforma en otro no extraíble por la amina) al cambiar el medio de la fase acuosa de ácido a alcalino, el coeficiente de reparto cambia tan bruscamente que bastaría una sola etapa de extracción para que el germanio de la fase orgánica pase a la fase acuosa.

Acidulando, hasta pH 10, la solución alcalina obtenida, se precipita la mayor parte del germanio como poligermanato sódico y queda en solución el ácido tartárico que se empleó en complejar el germanio extraído. Dado que el volumen de solución resultante es del orden de 1/50 del volumen de solución fértil, el ácido tartárico recuperado puede volver a emplearse sin diluir sensiblemente aquella solución.

Frente a la necesidad de emplear un reactivo parcialmente consumible (ácido tartárico), ya que más del 75% se recupera, éste tiene una serie de ventajas sobre los actualmente existentes de extracción con oximas o hidroxiquinoleinas, que exponemos:

- a) el extractante (amina) es más barato.
- b) el extractante se utiliza en muy baja concentración.
- c) la fase orgánica es mucho más fluida lo que evita los problemas hidrodinámicos y de mezcla.
- d) los tiempos de contacto (tiempo de residencia) son mucho más pequeños, especialmente en la reextracción.
- e) tanto la extracción como la reextracción puede hacerse a temperatura ambiente.
- f) no es necesario emplear ninguna etapa de regeneración de la amina.
- g) el único ión extractable en cantidad apreciable es el bisulfato (HSO_4^-). Dado que la acidez es muy pequeña, también es baja la cantidad de bisulfato extraída.
- h) la acidez necesaria para alcanzar el pH óptimo (unos 7 g/l de ácido sulfúrico frente a los altos valores de los otros procesos) no supone ningún problema ni gasto importante en el aprovechamiento posterior del refinado (solución de la que se ha extraído el germanio).

A continuación y a título de ejemplo, se muestra el comportamiento de dos soluciones en este tratamiento.

Ejemplo 1 Solución fértil:

5	Germanio		1,5 g/l
	Fe^{2+}		8,3 g/l
	Fe^{3+}		no detectado
	Cu		0,035 g/l
	Al		6,8 g/l
10	Zn		3,9 g/l

Solución orgánica:

15	Adogen 364		30 cc
	Queroseno		hasta 1000 cc

Solución alcalina:

20	Hidróxido sódico		180 g
	Agua		hasta 1000 cc

Solución tartárica (aguas madres y de lavado):

25	Germanio		2,0 g/l
	Tartrato		25,4 g/l
			(como a.tartárico)
	Agua		hasta 1000 cc

Solución acuosa:

Se prepara mezclando 1000 cc de solución fértil con 100 cc de solución tartárica y 0,73 g de a. tartárico.

Se procede a la extracción discontinua en contracorriente del germanio de la solución acuosa con la solución orgánica empleando tres etapas agitando en cada una de ellas 250 cc de solución acuosa con 500 cc de solución orgánica, empleando un tiempo de mezcla de 2 minutos y dejando en reposo el tiempo suficiente para la separación de las fases. Cada 500 cc de orgánica cargada se lava con 45 cc de agua que una vez separada de la fase orgánica se mezcla con los 250 cc de solución acuosa a tratar. El extracto orgánico se reextrae en contracorriente en tres etapas con la solución alcalina empleando 16 cc para cada 500 cc de orgánica.

50	Refinado: Ge	= 0,07 g/l
	Concentrado: Ge	= 19,5 g/l

55 Cuando van obtenidos 750 cc de concentrado de germanio se calientan a 70-80°C y se añade, gota a gota, empleando un tiempo de unas 2 horas, ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 10,5 y tras dejar 1 h agitando se procede a filtrar el precipitado obtenido que se lava juntando las aguas de lavado con el filtrado hasta obtener un volumen de 1000 cc substituyendo esta solución a la solución tartárica gastada.

Ejemplo 2

Solución fértil:

Germanio		0,45 g/l
Fe ²⁺		8,0 g/l
Fe ³⁺		no detectado
Cu		no detectado
Zn		108,0 g/l
Al		4,0 g/l
pH		1,0

Solución orgánica:

Hostarex A-327		30 cc
Fosfato de tributilo		30 cc
Queroseno		hasta 1000 cc

Solución alcalina:

Hidróxido sódico		200 g
Agua		hasta 1000 cc.

La operación se hace en continuo empleando dos baterías de mezcladores sedimentadores de cuatro etapas cada uno y un mezclador sedimen-

tador para el lavado.

Inicialmente se carga la solución fértil a la que se ha añadido 1 kg de ácido tartárico por m³ de solución. Se ajusta el caudal de solución orgánica a una relación volumétrica O/A entre 0,8 y 1. El caudal de agua de lavado se ajusta a 1/10 del caudal de la alimentación y el caudal de solución alcalina a 1/50 del caudal de la alimentación. La solución de lavado resultante se une a la solución de alimentación. De esta manera se obtiene:

Germanio en refinado0,02 g/l

Germanio en concentrado20 g/l.

El contenido en germanio de esta solución se precipita, después de calentada a 70°C, añadiendo ácido sulfúrico concentrado hasta bajar el pH a un valor de alrededor de 10. La pulpa obtenida se filtra y lava con agua hasta obtener un volumen de aproximadamente 1/30 del de la solución fértil original, volumen que se mezcla con nueva solución fértil.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de germanio de soluciones que lo contienen, **caracterizado** porque comprende las etapas de:

- (a) tratar dicha solución de germanio, a temperatura ambiente (15 a 40°C aproximadamente), con una solución orgánica de una amina como extractante en presencia de un agente complejante a base de un ácido polihidroxicarboxílico, para obtener así un extracto orgánico rico en germanio y una fase acuosa prácticamente exenta de germanio;
- (b) lavar con agua dicho extracto orgánico rico en germanio;
- (c) eluir el germanio de dicho extracto orgánico con una solución acuosa básica, a temperatura ambiente (15 a 40°C aproximadamente), para obtener una fase orgánica prácticamente libre de germanio y una fase acuosa básica rica en germanio; y
- (d) tratar dicha fase acuosa básica, rica en germanio, con ácido sulfúrico, a valores de pH de 8 a 11 aproximadamente, para precipitar el germanio en forma de un poligermanato, susceptible de posterior tratamiento para su transformación en germanio metálico ó en dióxido de germanio, por métodos convencionales.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como amina orgánica se emplea preferentemente una trialkilamina con 8 a 10 átomos de carbono en cada grupo alquilo, disuelta en un diluyente orgánico, preferentemente queroseno, en una concentración de 1,5 a 5% en volumen.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como agente complejante se emplea preferentemente ácido tartárico, en una proporción de por lo menos 2,15 kg de ácido tartá-

rico por kg de germanio contenido en una solución de partida.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la concentración en germanio del extracto orgánico obtenido en la etapa (a) es de 0,1 a 1,5 g/l, preferentemente de 0,4 a 0,7 g/l.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa (a) se efectúa en presencia de un modificador orgánico, tal como fosfato de tributilo, en cantidad suficiente para evitar la formación de tercera fase, preferentemente en una concentración de 1 a 3% en volumen.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la etapa (a) la solución conteniendo germanio tiene un pH de 0,5 a 2, preferentemente 1.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución acuosa resultante del lavado del extracto orgánico en la etapa (b), se recicla a la etapa (a).

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución acuosa básica usada en la etapa de elución (c), es una solución de hidróxido sódico con una concentración de 1 a 5 N, preferentemente 3N, y porque el pH de la fase acuosa básica rica en germanio es superior a 12.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la fase orgánica prácticamente libre de germanio obtenida en la etapa (c) se recicla a la etapa (a).

10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución resultante de la etapa de precipitación (d) empobrecida en germanio y conteniendo la mayor parte del agente complejante, así como las aguas de lavado, se reciclan a la etapa (a).

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa de precipitación (d) se efectúa a temperaturas comprendidas entre 60°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.