



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 178 612**

⑫ Número de solicitud: 200101328

⑬ Int. Cl.⁷: C22B 41/00

C22B 7/02

C22B 3/04

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **07.06.2001**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2002**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **16.12.2002**

⑱ Solicitante/s: **ELCOGAS, S.A.**
C/ Luchana, 23 3°
28010 Madrid, ES

⑲ Inventor/es: **Querol Carceller, Xavier;**
Burgos Rodríguez, Silvia;
Font Piqueras, Oriol;
López Soler, Ángel;
Plana Llevat, Feliciano;
Espiell Álvarez, Ferrán;
Chimenos Ribera, Josep María y
Fernández Renna, A. Inés

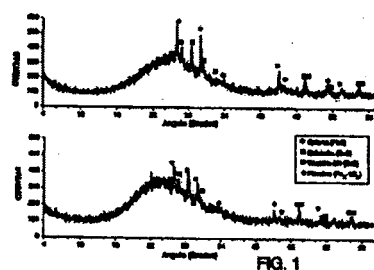
⑳ Agente:
Fernández-Vega Feijoo, María Covadonga

㉑ Título: **Procedimiento para la recuperación de metales a partir de las cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo gasificación integrada en ciclo combinado (GICC).**

㉒ Resumen:

Procedimiento para la recuperación de metales a partir de las cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo gasificación integrada en ciclo combinado (GICC).

El procedimiento comprende las etapas de: a) lixiviar dichas cenizas GICC con un agente extractante, seleccionado entre agua, una disolución acuosa de un ácido y una disolución acuosa de una base, para solubilizar la totalidad o parte del Ge contenido en dichas cenizas GICC; b) separar las fases sólida y líquida existentes en la solución o suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S1) y en una fase líquida (L1) que contiene el Ge; y c) recuperar el Ge de dicha fase líquida (L1). El procedimiento permita valorizar las cenizas GICC mediante la recuperación del Ge y, opcionalmente, otros metales valiosos, por ejemplo, Ga, V y/o Ni.



ES 2 178 612 A1

DESCRIPCION

Procedimiento para la recuperación de metales a partir de las cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo gasificación integrada en ciclo combinado (GICC).

Campo de la invención

La invención se refiere, en general, a un procedimiento para la recuperación de metales, en particular, germanio, galio, vanadio y níquel, a partir de las cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC).

Antecedentes de la invención

Las acerías y las centrales térmicas, en general, producen una cantidad relativamente importante de cenizas volantes que contienen concentraciones variables de metales valiosos, por ejemplo, germanio (Ge), galio (Ga), vanadio (V), níquel (Ni), etc., que pueden llegar a justificar su recuperación. Se conocen distintos procedimientos para recuperar dichos metales a partir de dichas cenizas. A modo ilustrativo, pueden citarse la patente norteamericana US 4.244.735 que describe un procedimiento para la recuperación de Ge a partir de cenizas volantes procedentes de una acería previa lixiviación con cloruros; la patente norteamericana US 4.915.730 que describe la recuperación de Ga a partir de cenizas volantes mediante un procedimiento que comprende mezclar dichas cenizas con cloruro sódico, calcinar, la mezcla en presencia de oxígeno, solubilizar con cianuro y posterior precipitación; o la patente francesa FR 2.187.878 que describe la recuperación de V a partir de cenizas volantes mediante lixiviación con una solución acuosa alcalina. Murase K. et al. [J. Alloys Compd., 264 (1-2), 151-156 (1998)] describen la recuperación de V, Ni y Mg a partir de cenizas volantes de una emulsión bitumen-en-agua por cloración y transporte químico.

Las centrales térmicas de tipo Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC) producen energía eléctrica mediante una tecnología diferente a la de las centrales térmicas convencionales, que consiste en un proceso de gasificación a alta temperatura de un combustible para generar un gas sintético que posteriormente es quemado en un ciclo combinado para producir energía eléctrica. Este proceso genera unos residuos sólidos en forma de cenizas volantes y escorias vitrificadas insolubles en agua. La composición química de las cenizas volantes generadas en una central de tipo GICC depende del combustible utilizado, aunque en general, se componen esencialmente de sílice y alúmina, con proporciones mucho menores de distintos óxidos metálicos, por ejemplo, de sodio, potasio, magnesio, calcio, manganeso, germanio, galio, vanadio, níquel, además de sulfuros de hierro, plomo, zinc y otros metales.

El destino habitual de las cenizas volantes generadas en una central de tipo GICC consiste en su depósito en vertederos controlados. Este destino presenta algunos inconvenientes ya que, por una parte, se corre el riesgo de que los metales presentes en las cenizas sean lixiviados y pasen a los acuíferos generándose un serio problema me-

dioambiental y, por otra parte, como se espera que la cantidad de este tipo de cenizas vaya paulatinamente en aumento debido a una implantación progresiva de la tecnología GICC, cada vez se requerirá un mayor número de vertederos o vertederos mas grandes, dotados de las condiciones de estanqueidad y control de emisiones apropiadas. Para hacerse, una idea aproximada de la magnitud del problema basta con mencionar que anualmente se generan cerca de 16.000 toneladas de cenizas volantes en la central de tipo GICC de ELCOGAS en Puertollano (Ciudad Real).

Compendio de la invención

La invención se enfrenta con el problema de desarrollar un tratamiento alternativo al vertido en vertederos que actualmente se realiza con las grandes cantidades de cenizas volantes que se generan como residuo en una central térmica de tipo GICC.

La solución proporcionada por esta invención se basa en la recuperación de Ge a partir de dichas cenizas volantes mediante lixiviación en medio acuoso, con lo que se solubiliza el Ge y se separa una fase sólida que contiene otros metales valiosos, por ejemplo, Ga, V, Ni, etc., que pueden ser recuperados mediante tratamientos apropiados.

La solución propuesta por la invención evita el vertido de dichos residuos con los problemas de contaminación que ello conlleva, y, además, permite la recuperación de metales valiosos y la valorización de dichos residuos.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el, resultado del análisis mineralógico mediante difracción de rayos X de dos muestras de cenizas GICC.

La Figura 2 consta de 2 gráficas que representan los resultados del análisis granulométrico de 2 muestras representativas de las cenizas GICC.

La Figura 3 consta de 2 gráficas que representan el efecto de la temperatura (25°C y 50°C) en la lixiviación con agua del Ge contenido en una muestra de cenizas GICC variando el tiempo de lixiviación (o residencia) y la relación sólido/líquido.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de metales valiosos, por ejemplo, germanio, galio, vanadio y/o níquel, a partir de las cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC), en adelante cenizas GICC. Dicho procedimiento comprende solubilizar el Ge tras someter a dichas cenizas GICC a lixiviación en medio acuoso y, si se desea, recuperar uno o más metales valiosos presentes en la fase sólida resultante tras la lixiviación, por ejemplo, Ga, V o Ni, mediante los tratamientos apropiados.

I. Cenizas GICC

Las cenizas GICC generadas en la combustión de un combustible en una central de tipo GICC constituyen el material de partida para la recuperación de metales valiosos. En una realización particular dicho combustible está constituido por, una mezcla de carbón y coque de petróleo, en distintas proporciones entre ellos.

La caracterización físico-química y, mineraló-

gica de las cenizas GICC ha puesto de manifiesto que dichas cenizas GICC presentan unas propiedades específicas en función del combustible utilizado en la central de tipo GICC, es decir, de la proporción de carbón y coque y de la composición relativa de los mismos. En una realización particular, el combustible utilizado en la central térmica de tipo GICC es una mezcla de carbón y coque de petróleo (1:1), que genera unas cenizas GICC que presentan la composición típica que se recoge en la Tabla 1 y Figura 1 del Ejemplo 1, donde se describe, además, la caracterización mineralógica de unas cenizas GICC típicas.

Como puede apreciarse, dichas cenizas GICC se componen esencialmente de sílice y alúmina, con proporciones mucho menores de distintos óxidos metálicos, por ejemplo, de sodio, potasio, magnesio, calcio, manganeso, germanio, galio, vanadio, níquel, además de sulfuros de calcio, hierro, plomo, zinc y otros metales.

II. Recuperación de Ge

La invención proporciona procedimiento para la recuperación de Ge a partir de cenizas GICC que comprende:

a) lixiviar dichas cenizas GICC con un agente extractante, seleccionado entre agua, una disolución acuosa de un ácido y una disolución acuosa de una base, para solubilizar la totalidad o parte del Ge contenido en dichas cenizas GICC;

b) separar las fases sólida y Líquida existentes en la solución o suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S1) y en una fase líquida (L1) que contiene el Ge; y

c) recuperar el Ge de dicha fase líquida (L1).

El agente extractante se selecciona entre agua, una disolución acuosa de un ácido y una disolución acuosa de una base. En una realización particular, el agente extractante es agua. En otra realización particular, el agente extractante es una disolución acuosa de un ácido, en la que dicho ácido es un ácido orgánico, por ejemplo, ácido acético, etc., o inorgánico, por ejemplo, ácido clorhídrico, fluorhídrico, perclórico, nítrico, etc., y la disolución acuosa del ácido tiene una concentración comprendida entre 0,1 y 5 M. En otra realización particular, el agente extractante es una disolución acuosa de una base, en la que dicha base es una base inorgánica, por ejemplo, hidróxido sódico, etc., y la disolución acuosa de la base tiene una concentración comprendida entre 0,1 y 5 M. La extracción del Ge presente en dichas cenizas GICC se puede realizar dentro de un amplio intervalo de pH, por ejemplo, el pH de las suspensiones con agua varía entre 3,5 y 5,5, dependiendo del contenido en Ca (a mayor cantidad de Ca en la ceniza GICC, más sulfuro cálcico CaS (parcialmente soluble en agua) y, por tanto, pH más ácido; cuando se utiliza una disolución acuosa de un ácido el pH de la suspensión será, en general, inferior a 2; y cuando se utiliza una disolución acuosa de una base el pH estará comprendido, en general, entre 10 y 14.

En general, el estado de la técnica pone de manifiesto que para extraer Ge de cenizas volantes generadas en acerías o centrales térmicas convencionales se requiere la realización de destilaciones complejas con diferentes disolventes debido a que el óxido de germanio (GeO_2) que aparece ha-

bitualmente en estos materiales se encuentra en una forma monoclinica insoluble en agua. Sin embargo, sorprendentemente, en las cenizas GICC (obtenidas en un proceso de gasificación en condiciones de presión y temperatura determinadas) el GeO_2 parece que se encuentra en forma hexagonal, soluble en agua, lo que permite su extracción a partir de las cenizas GICC mediante el empleo de un medio acuoso (agua o una disolución acuosa de un ácido o de una base).

La lixiviación se puede realizar en unas condiciones que pueden variar dentro de unos intervalos amplios. En una realización particular, la lixiviación de las cenizas GICC se puede realizar a una temperatura comprendida entre 0°C y 400°C , durante un período de tiempo comprendido entre 6 y 24 horas, con una relación líquido / sólido comprendida entre 1 y 10 (1 a 10 l de agente extractante por kg de cenizas GICC a lixiviar), dependiendo del contenido en Ge de la ceniza GICC y de la concentración del mismo que se desee alcanzar en el lixiviado [fase líquida (L1)]. La lixiviación puede realizarse en cualquier recipiente adecuado, por ejemplo, un reactor cerrado o abierto opcionalmente provisto de medios de agitación. Operando en las condiciones señaladas previamente es posible extraer una cantidad de Ge igual o superior al 85% del Ge presente inicialmente en las cenizas GICC tratadas. Tras la lixiviación de las cenizas GICC se obtiene una suspensión que contiene una fase sólida y una fase líquida que se pueden separar en una fase sólida (S1), que contiene metales valiosos tales como Ga, V o Ni, y en una fase líquida (G1) que contiene el Ge junto con otros metales solubles en agua, mediante métodos y técnicas convencionales, por ejemplo, mediante el empleo de un filtro prensa o centrifugación, y lavando opcionalmente la fase sólida S1 para aumentar el rendimiento de la extracción.

La recuperación del Ge contenido en la fase líquida (L1) se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo, mediante el empleo de resinas de intercambio iónico [Sahoo S.K., Bull. Chem. Soc. Japan, 64 (8), 2484-2487 (1991)], extracción con disolventes [US 4.915.919; US 4.432.952; Cote G & Bauer D., Hydrometallurgy, 5, 149-160 (1980); Li X. Et al., Source Xiandai Huagong, 20(8), 34-36 (2000)], o mediante precipitación con sulfuros [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 12, 545-547; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 12, 354-358].

En una realización particular, la recuperación del Ge comprende concentrar el Ge solubilizado en la fase líquida (L1) en forma de germanato mediante el empleo de una resina de intercambio iónico, de tipo aniónico, para extraer el Ge, opcionalmente junto con otros elementos que pudieran estar formando aniones, por ejemplo, arsénico (As) que podría encontrarse en forma de arseniato y que se solubilizaría junto con el Ge durante la lixiviación de las cenizas GICC. A partir de la fase líquida resultante de la regeneración de la resina de intercambio aniónico se puede separar el Ge mediante destilación del mismo en forma de tetracloruro tras adición de cloro a dicha fase líquida. La adición de cloro permite oxidar el po-

sible As presente en la fase líquida resultante de la regeneración de la resina de intercambio aniónico a As^{5+} . El tetracloruro de germanio obtenido en la fase líquida es un producto comercial. Alternativamente, el tetracloruro de germanio podría ser hidrolizado en medio acuoso para obtener ácido germánico y a partir de él, por desecación, obtener óxido de germanio.

En otra realización particular, la recuperación del Ge presente en la fase líquida (L1) se realiza mediante extracción selectiva del Ge con un disolvente apropiado.

En otra realización particular, la recuperación del Ge presente en la fase líquida (L1) se realiza mediante precipitación en forma de sulfuro tras adición de, por ejemplo, sulfuro sódico.

III. Recuperación de otros metales valiosos (Ga, V, Ni)

La invención también contempla la posibilidad de recuperar metales valiosos presentes en la fase sólida S1. Por tanto, en una realización particular, la invención proporciona un procedimiento para la obtención de Ga y/o V a partir de la fase sólida (S1) resultante de la lixiviación de las cenizas GICC con un medio acuoso, que comprende:

a) lixiviar dicha fase sólida (S1) con un agente extractante que comprende una disolución acuosa de una base, para solubilizar la totalidad o parte del Ga y/o V contenido en dicha fase sólida (S1);

b) separar las fases sólida y líquida existentes en la suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S2) y en una fase líquida (L2) que contiene Ga y/o V; y

c) recuperar el Ga y/o V de dicha fase líquida (L2).

El agente extractante es una disolución acuosa de una base, por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido sódico o potásico, con una concentración comprendida entre 0,1 y 5 M, preferentemente, entre 2 y 3 M. La lixiviación se realiza a pH básico, preferentemente comprendido entre 12 y 14; en caliente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C, preferentemente entre 150°C y 200°C; y con una relación sólido / líquido comprendida entre 1/2 y 1/20, preferentemente 1/5 ó 1/10. Tras la lixiviación de la fase sólida (S1) con una solución alcalina se obtiene una suspensión que contiene una fase sólida y una fase líquida que se pueden separar en una fase sólida (S2) y en una fase líquida (L2) que contiene Ga y/o V, junto con otros metales solubles en medio alcalino, mediante métodos y técnicas convencionales.

La recuperación del Ga y/o V presentes en la fase líquida (L2) se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo, mediante extracción con los disolventes apropiados, a partir de una solución alcalina [Gutiérrez B. et al., Waste management Research, 15(4), 371-381 (1997)], o de una solución ácida [Gutiérrez B. et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, 11(5), 769-782 (1993); Gutiérrez B. et al., J. Chem. Tech. Biotechnol., 61, 241-245 (1994)], o bien mediante precipitación por neutralización de la fase líquida (L2) [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 12, 164-166].

En otra realización particular, la invención proporciona un procedimiento para la obtención

de Ni a partir de la fase sólida (S1) resultante de la lixiviación de las cenizas GICC con un medio acuoso, que comprende:

a) lixiviar dicha fase sólida (S1) con un agente extractante que comprende una disolución acuosa de un ácido, para solubilizar la totalidad o parte del Ni contenido en dicha fase sólida (S1);

b) separar las fases sólida y líquida existentes en la suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S3) y en una fase líquida (L3) que contiene Ni; y

c) recuperar el Ni de dicha fase líquida (L3).

El agente extractante es una disolución acuosa de un ácido, tal como una disolución acuosa de un ácido orgánico, por ejemplo, ácido acético, etc., o de un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido nítrico, clorhídrico, fluorhídrico, perclórico, etc., con una concentración comprendida entre 0,1 y 5 M, preferentemente, entre 2 y 3 M. La lixiviación se realiza en caliente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C. Tras la lixiviación de la fase sólida (S1) con una solución ácida se obtiene una suspensión que contiene una fase sólida y una fase líquida que se pueden separar en una fase sólida (S3) y en una fase líquida (L3) que contiene Ni, junto con otros metales solubles en medio ácido, mediante métodos y técnicas convencionales. La recuperación del Ni presente en la fase líquida (L3) se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo, mediante extracción selectiva con un disolvente apropiado, o bien mediante precipitación por neutralización de la fase líquida (L3) [Khanra S. et al., Water, Air and Soil Pollution, 107, 251-275 (1998); Tsai S-L & Tsai M-S, Kuangye (Taipei), 42(3), 35-46 (1998)].

Como puede apreciarse, la invención proporciona un procedimiento para la valorización de las cenizas GICC que comprende la recuperación de Ge y/o de otros metales valiosos, tales como Ga, V y/o Ni. Adicionalmente, se podrían recuperar otros metales valiosos presentes en las cenizas GICC, en concentraciones tales que justifiquen su recuperación, por ejemplo, plomo, zinc, antimonio, etc.

Una característica del procedimiento de recuperación de metales valiosos proporcionado por esta invención radica en su carácter modular, de manera que puede ser aplicado para recuperar solo aquellos metales valiosos (Ge, Ga, V y/o Ni) que estén presentes en una concentración que justifica su recuperación o bien, alternativamente, puede aplicarse de forma completa para efectuar un tratamiento integral de dichas cenizas GICC y recuperar dichos metales valiosos (Ge, Ga, V y Ni).

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Obtención de cenizas GICC

La gasificación de unos combustibles compuestos por carbón y coque de petróleo en una central térmica de tipo GICC dio lugar a unas cenizas GICC. Las principales características de dichas cenizas GICC se recogen a continuación.

Composición química

La composición química representativa y típica de las cenizas GICC generadas se recoge en la

Tabla 1.

TABLA 1

Composición representativa y típica de cenizas GICC expresada en % para elementos y óxidos mayores y en mg/kg para elementos traza

	Representativa	Típica
%		
SiO ₂	50,0-65,0	62,6
Al ₂ O ₃	15,0-25,0	17,8
Ca	2,0-5,0	2,3
Fe	2,0-5,0	3,4
K	2,5-4,0	3,0
S	0,8-1,8	1,1
Pb	0,2-0,8	0,4
Zn	0,2-0,8	0,4
Mg	0,3-0,7	0,5
TiO ₂	0,3-0,7	0,6
P ₂ O ₅	0,4-0,7	0,4
V	0,3-0,6	0,5
Na	0,3-0,5	0,4
Ni	0,1-0,3	0,2
mg/kg		
As	450-850	564
Ga	100-350	149
Ge	100-350	194
Mn	200-600	472

Composición mineralógica

La caracterización mineralógica de las cenizas GICC se ha realizado mediante difracción de rayos X. Los resultados de la caracterización mineralógica de una muestra típica de cenizas de GICC se muestran en la Figura 1, donde se observa la presencia de fases correspondientes a galena (PbS), esfalerita (ZnS), wurzita-2H (ZnS) y pirrotina (Fe_x-1S_x). Además, el pH ácido y la alta correlación entre la acidez y el contenido en calcio hace suponer la presencia de oldhamita (CaS).

Análisis granulométrico

En la Figura 2 se muestra los resultados del análisis granulométrico de 2 muestras representativas de las cenizas GICC, indicando que las cenizas presentan una granulometría muy fina. Las muestras típicas presentan una mediana granulométrica de menos de 3 micras.

Ejemplo 2

Recuperación de Ge [Lixiviación con agua]

Diferentes muestras representativas de cenizas GICC fueron sometidas a lixiviación con agua, a 25°C, durante diferentes tiempos de lixiviación (6, 12 y 24 horas) y distintas relaciones ceniza/líquido (1/2, 1/5 y 1/10), en un reactor cerrado

provisto de mecanismos de agitación. El rendimiento medio obtenido, expresado como porcentaje de extracción del contenido de Ge originalmente presente en la ceniza, se recoge en la Tabla 2.

TABLA 2

Rendimientos de extracción (%) de Ge de una ceniza GICC típica con agua a 25°C a distintos tiempos y relaciones ceniza / agua (S/L en kg/l)

S/L	% extracción de Ge		
	6 h	12 h	24 h
1/2	54	57	60
1/5	59	70	75
1/10	75	78	84

Para analizar la influencia de la temperatura en la lixiviación de Ge con agua (agente extractante) se realizaron unos ensayos de lixiviación variando la temperatura (de 25°C a 50°C), el tiempo de lixiviación (6, 12 y 24 horas) y la relación S/L (1/2, 1/5 y 1/10). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3, donde se pone de manifiesto que el rendimiento de la extracción de Ge aumenta con la temperatura y es prácticamente del 100% al cabo de 6 horas, a 50°C utilizando agua como agente extractante y una relación ceniza / agua de 1 kg por 10 litros. Rendimientos muy elevados (>95%) se obtuvieron también con menores proporciones de agua (1 kg por 5 litros).

Ejemplo 3

Recuperación de Ge [Lixiviación con agua + NaOH]

Diferentes muestras representativas de cenizas GICC fueron sometidas a lixiviación con una disolución acuosa de NaOH 1 M, a 25°C, durante 6 horas, a distintas relaciones ceniza / solución extractante (1/2, 1/5 y 1/10 kg/l), en un reactor cerrado provisto de mecanismos de agitación. El rendimiento medio obtenido, expresado como porcentaje de extracción de Ge, se recoge en la Tabla 3.

TABLA 3

Lixiviación con agua y NaOH a 25°C, 6 horas y diferentes relaciones ceniza / solución extractante (1/2, 1/5 y 1/10 kg/l)

S/L	% extracción de Ge	
	6 h	
1/2	84	
1/5	88	
1/10	100	

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la recuperación de Ge a partir de cenizas volantes generadas en una central térmica de tipo Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC), que comprende:

a) lixiviar dichas cenizas GICC con un agente extractante, seleccionado entre agua, una disolución acuosa de un ácido y una disolución acuosa de una base, para solubilizar la totalidad o parte del Ge contenido en dichas cenizas GICC;

b) separar las fases sólida y líquida existentes en la solución o suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S1) y en una fase líquida (L1) que contiene el Ge; y

c) recuperar el Ge de dicha fase líquida (L1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichas cenizas GICC tienen el siguiente intervalo de concentraciones y composición química típica:

	Representativa	Típica
%		
SiO ₂	50,0-65,0	62,6
Al ₂ O ₃	15,0-25,0	17,8
Ca	2,0-5,0	2,3
Fe	2,0-5,0	3,4
K	2,5-4,0	3,0
S	0,8-1,8	1,1
Pb	0,2-0,8	0,4
Zn	0,2-0,8	0,4
Mg	0,3-0,7	0,5
TiO ₂	0,3-0,7	0,6
P ₂ O ₅	0,4-0,7	0,4
V	0,3-0,6	0,5
Na	0,3-0,5	0,4
Ni	0,1-0,3	0,2
mg/kg		
As	450-850	564
Ga	100-350	149
Ge	100-350	194
Mn	200-600	472

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha lixiviación se realiza a una temperatura comprendida entre 0°C y 400°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha lixiviación se realiza con una relación ceniza GICC / líquido (S/L) comprendida entre 1/1 y 1/10 (kg/l).

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la recuperación del Ge contenido en la fase líquida (L1) se realiza mediante un método seleccionado entre:

- concentración del Ge solubilizado en la fase líquida (L1) en forma de germanato mediante el empleo de una resina de intercambio iónico, de tipo aniónico, para extraer el Ge, regenerar dicha resina y recuperar el Ge de la fase líquida resultante de la regeneración de la resina de intercambio aniónico,

en forma de tetracloruro de germanio, tras adición de cloro a dicha fase líquida, y, opcionalmente, hidrolizar el tetracloruro de germanio en medio acuoso para obtener ácido germánico y por desecación, obtener óxido de germanio; o alternatively, mediante

- extracción selectiva del Ge presente en la fase líquida (L1) con un disolvente apropiado; o alternatively, mediante

- precipitación del Ge presente en la fase líquida (L1) en forma de sulfuro tras adición de un sulfuro.

6. Un procedimiento para la recuperación de Ga y/o V a partir de la fase sólida (S1) resultante de la lixiviación de las cenizas GICC con un medio acuoso según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:

a) lixiviar dicha fase sólida (S1) con un agente extractante que comprende una disolución acuosa de una base, para solubilizar la totalidad o parte del Ga y/o V contenido en dicha fase sólida (S1);

b) separar las fases sólida y líquida existentes en la suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S2) y en una fase líquida (L2) que contiene Ga y/o V; y

c) recuperar el Ga y/o V de dicha fase líquida (L2).

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha lixiviación se realiza a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha lixiviación se realiza con una relación sólido / líquido (S/L) comprendida entre 1/2 y 1/20 (kg/l).

9. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la recuperación del Ga y/o V presentes en la fase líquida (L2) se realiza mediante extracción selectiva con los disolventes apropiados, o bien mediante precipitación por neutralización de la fase líquida (L2).

10. Un procedimiento para la recuperación de Ni a partir de la fase sólida (S1) resultante de la lixiviación de las cenizas GICC con un medio acuoso según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:

a) lixiviar dicha fase sólida (S1) con un agente extractante que comprende una disolución acuosa de un ácido, para solubilizar la totalidad o parte del Ni contenido en dicha fase sólida (S1);

b) separar las fases sólida y líquida existentes en la suspensión resultante de la etapa a) en una fase sólida (S3) y en una fase líquida (L3) que contiene Ni; y

c) recuperar el Ni de dicha fase líquida (L3).

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha lixiviación se realiza a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la recuperación del Ni presente en la fase líquida (L3) se realiza mediante extracción selectiva con un disolvente apropiado, o bien mediante precipitación por neutralización de la fase líquida (L3).

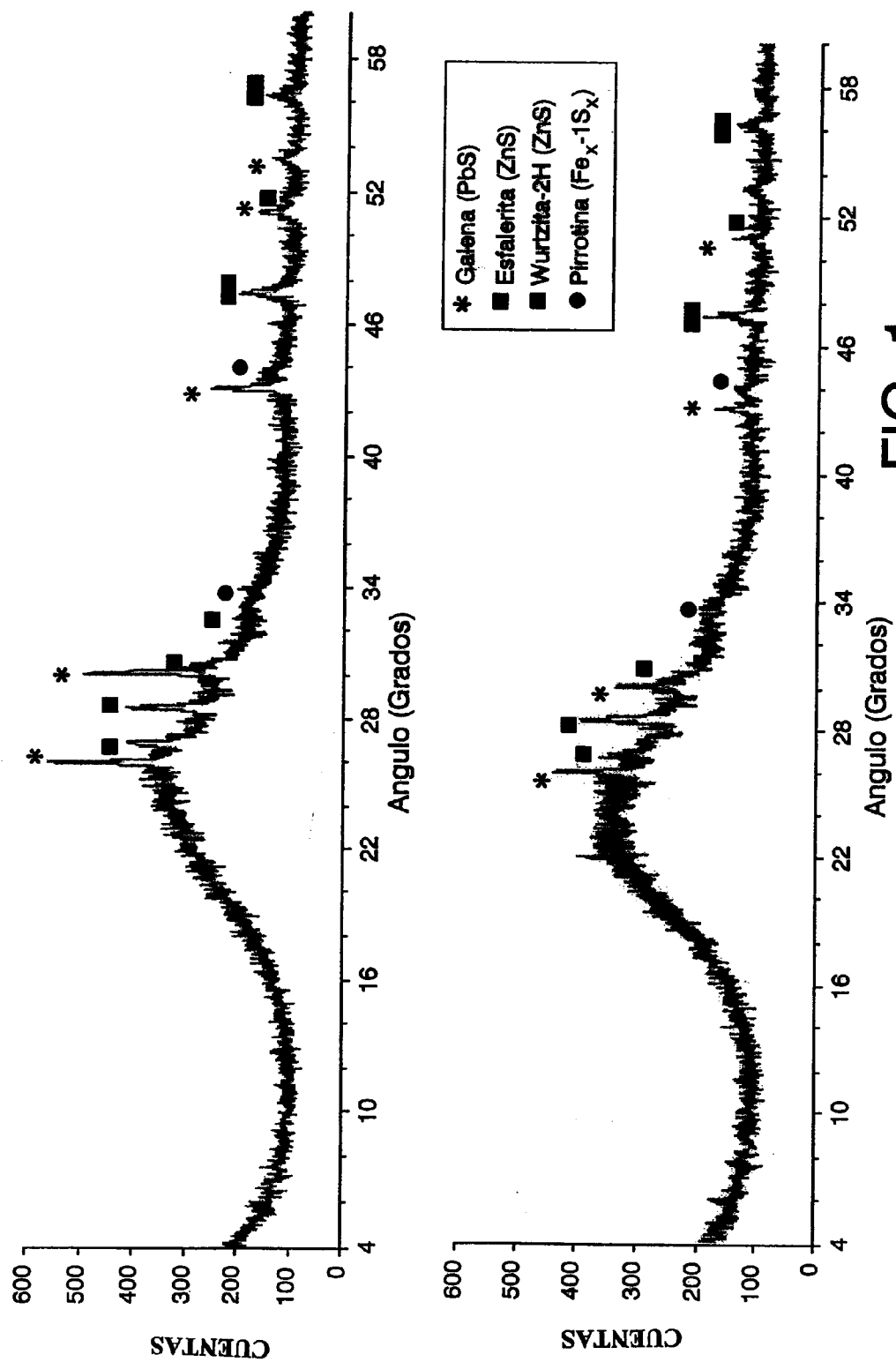


FIG. 1

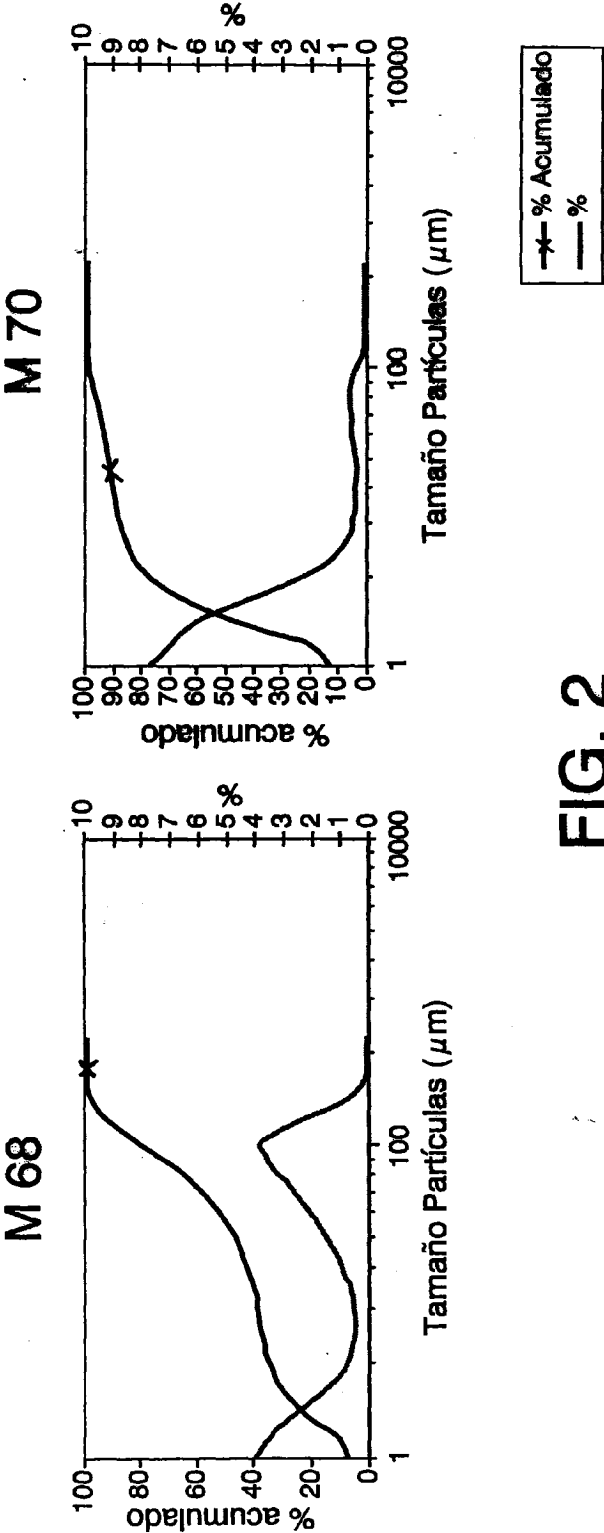


FIG. 2

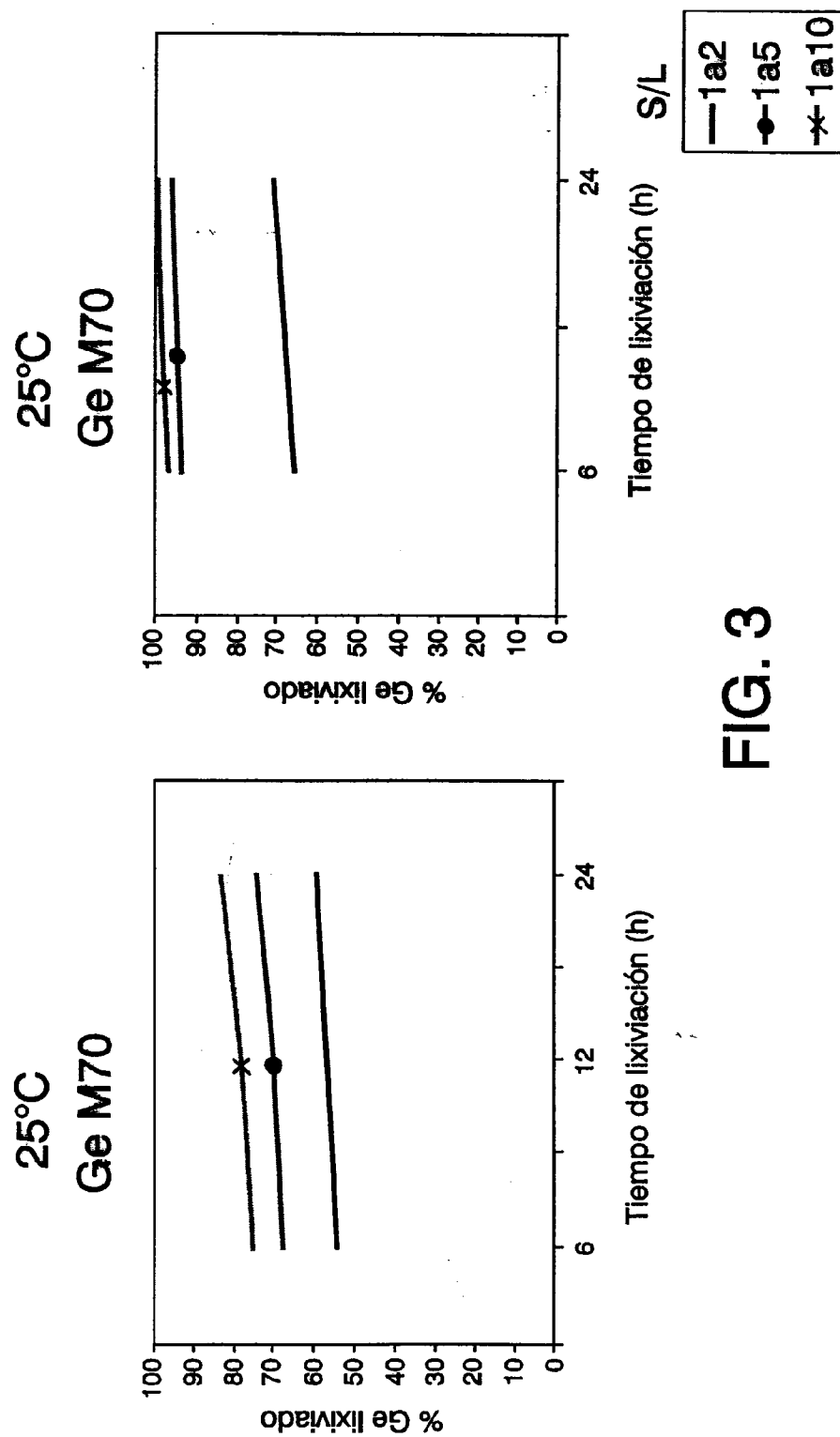


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 178 612
⑫ N.º solicitud: 200101328
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2001
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C22B 41/00, 7/02, 3/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZOUBOULIS et al. Possibility of Germanium recovery from fly ash, Chemical Chron., (1989), 18 (2-3), páginas 85-97, ISSN:0366-693X, todo el documento.	1-6
X	CA 1238192 A (COMINCO LTD.) (21.06.1988), reivindicaciones; ejemplos.	1
A	WO 9808585 A (GEOCHEM TECHNOLOGIES) (05.03.1998), reivindicaciones 1,10.	1-12
A	TSUBOI et al. Recovery of Gallium and Vanadium from coal fly ash, J. Chemical English Japan, (1991), 24 (1), páginas 15-20, ISSN:0021-9592, todo el documento.	6-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 14.08.2002	Examinador M. Ojanguren Fernández	Página 1/1
--	--------------------------------------	---------------