

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 031**

21 Número de solicitud: 201431657

51 Int. Cl.:

C22B 3/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.11.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.06.2016

Fecha de la concesión:

17.03.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.03.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070808

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid (Madrid) ES y

SANCUS ALEACIONES, S.L. (50.0%)

72 Inventor/es:

LÓPEZ GÓMEZ, Felix Antonio y

ALGUACIL PREGO, Francisco Javier

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **RECUPERACIÓN DE Sn DE ALTA PUREZA POR ELECTROREFINO A PARTIR DE
ALEACIONES DE Sn QUE CONTIENEN Pb**

57 Resumen:

Recuperación de Sn de alta pureza por electrorefino a partir de aleaciones de Sn que contienen Pb.

La presente invención se refiere a un proceso de recuperación de estaño de alta pureza a partir de aleaciones de estaño que contienen plomo por electrorefino. Por tanto, la presente invención se encuadra en el sector técnico de valorización de residuos industriales, concretamente el aprovechamiento de los residuos eléctricos y electrónicos.

ES 2 574 031 B1

Recuperación de Sn de alta pureza por electrorefino a partir de aleaciones de Sn que contienen Pb

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un proceso de recuperación de estaño de alta pureza por electrorefino, a partir de aleaciones de estaño que contienen plomo.

Por tanto, la presente invención se encuadra en el sector técnico de valorización de
10 residuos industriales, concretamente el aprovechamiento de los residuos eléctricos y electrónicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Después del desmantelamiento de circuitos eléctricos, electrónicos, aparatos, ordenadores, etc... se obtienen componentes que contienen estaño, junto con otros metales. Una forma de manejarlos adecuadamente y de reducir su volumen, es fundirlos y obtener lingotes. Estos lingotes, tienen escaso valor comercial, ya que están formados por estaño y otros metales (plomo, plata y cobre, principalmente).

20

Industrialmente la separación y purificación del estaño (Sn) procedente de aleaciones con alto contenido en plomo (Pb) en presencia de otros elementos metálicos tales como cobre y plata, se lleva a cabo a través de procesos hidrometalúrgicos complejos, que requieren un gran número de etapas, entre ellas etapas de eliminación de
25 disolventes contaminantes [Studies on Metal (Cu and Sn) Extraction from the Discarded Printed circuit Board by Using Inorganic Acids as Solvents. Vijayaram R and Chandramohan K. J Chem Eng Process Technol, 4:2, (2013)]

En la bibliografía se pueden encontrar documentos relacionados con la separación y
30 purificación del Sn por electrorefino.

Un ejemplo es EP2548981 (A1) que describe un método de obtención de Sn de ultra alta pureza y aleaciones de Sn de ultra alta pureza con un contenido de radiación alfa muy bajo (≤ 0.001 cph/cm²) que comprende una etapa de electrorefino con los que se
35 obtienen materiales de Sn de ultra alta pureza adecuados para la fabricación de dispositivos semiconductores. Reduciendo la dosis de radiación alfa de los materiales

de Sn de ultra alta pureza se evitan los errores de software de los dispositivos semiconductores.

Otro ejemplo es CN101033557(A) describe un procedimiento de electrorefino para recuperar Ag y Sn que utiliza un cátodo de Sn puro. El grado de pureza del Sn alcanzado en este procedimiento no es elevado, además no describe cómo recuperar metales minoritarios que forman parte de la muestra de partida, como son el Ag y el Cu, y como separar los residuos de Pb.

Por tanto, es necesario desarrollar proceso de recuperación de estaño de alta pureza que adicionalmente de valor a otros metales procedentes de aleaciones de distinta naturaleza.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de recuperación de estaño de alta pureza a partir de aleaciones de estaño que contienen plomo por electrorefino.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento para la recuperación de estaño (Sn) con una pureza mayor del 99% a partir de una aleación de Sn que comprende Pb, caracterizado porque comprende una etapa de recuperación de Sn por electrorefino que se lleva a cabo en una celda electroquímica, donde

el ánodo está formado por la aleación de partida,
el cátodo por Sn con una pureza mayor del 99%
el electrolito es una solución de Sn en ácido sulfúrico que comprende tiourea como aditivo orgánico donde
la concentración de ácido es de entre 0,5 y 1,05 M,
la concentración de tiourea es de 0,13 M,
y la concentración de Sn es de $1.81 \cdot 10^{-3} \pm 0.05 \cdot 10^{-3}$ M;
siendo el flujo del electrolito en la celda electroquímica de entre 2,5 y 10 l/h

y donde

se aplica una intensidad de corriente entre los electrodos, entre el ánodo y el cátodo que forman la celda electroquímica, de entre 0,6 y 1,2 amperios.

Preferiblemente, el flujo del electrolito en la celda electroquímica de entre 4 y 7 l/h.

Al aplicar una corriente continua entre el ánodo y el cátodo se produce la migración el estaño desde la aleación (ánodo) al cátodo, depositándose sobre él. Utilizando un
5 cátodo de Sn de alta pureza para la deposición del Sn procedente de la aleación se evitan etapas posteriores de separación del Sn puro depositado del cátodo. El cátodo de Sn de alta pureza con Sn de alta pureza depositado es un producto directo para su uso.

10 La utilización de cátodo de Sn en vez de otros metales, por ejemplo Ti, abarata los costes del proceso, permitiendo además trabajar en medio H_2SO_4 .

La presente invención utiliza como electrolito una combinación de una disolución de H_2SO_4 y tiourea como agente inhibidor de crecimiento cristalino.

15 El uso de electrolitos de H_2SO_4 en lugar de HCl abarata el procedimiento y disminuye los posibles problemas medioambientales derivados de la formación de vapores de cloro y de la corrosión de los cátodos.

20 Las condiciones de operación utilizadas durante el electrorefino permiten tratar aleaciones de Sn que comprenden Pb, donde el Pb no se disuelve en el electrolito. El Pb forma parte del lodo anódico.

Utilizar una combinación de una disolución de H_2SO_4 y tiourea es la manera más
25 eficaz de inhibir el crecimiento dendrítico o de grandes cristales sobre la superficie del cátodo en procesos de electrorefino y obtener el mayor rendimiento de separación del Sn.

En otra realización preferida, la aleación de Sn que comprende Pb es una aleación
30 Sn-Pb.

En otra realización preferida, la aleación de Sn que comprende Pb se selecciona de entre Sn-Pb-Ag y Sn-Pb-Sb.

35 En una realización preferida, cuando la aleación de Sn que comprende Pb es una aleación de Sn-Pb-Ag, el procedimiento anteriormente descrito comprende una etapa

adicional a') de recuperación de Ag, después de la etapa a) de electrorefino, caracterizada por comprender las siguientes etapas:

- 5
- a'1) Poner en contacto el lodo anódico compuesto por Ag impura o una aleación de Ag-Pb impura con ácido nítrico concentrado,
 - a'2) Añadir agua destilada a la disolución obtenida en la etapa a),
 - a'3) Filtrar
 - a'4) Recuperación de la Ag contenida en la disolución acuosa obtenida en la etapa a'3) por cementación con Cu electrolítico.

10

En otra realización más preferida, el procedimiento anterior comprende una etapa adicional a'') de recuperación del Cu contenido en las disoluciones acuosas de la etapa a'), caracterizada por comprender las siguientes etapas:

- 15
- a''1) extracción líquido-líquido del Cu con una oxima, y
 - a''2) de reextracción líquido-líquido del Cu con ácido sulfúrico.

Preferiblemente, la oxima de la etapa a''1) se selecciona de la lista que comprende cetoxima, salicilaldoxima o cualquiera de sus combinaciones.

20

En otra realización preferida, el procedimiento descrito anteriormente, comprende una etapa de recuperación de Pb del lodo anódico formado en la etapa de electrorefino (a) o del lodo anódico posterior a la etapa (a') por técnicas pirometalúrgicas convencionales.

25

Ejemplos de técnicas pirometalúrgicas convencionales para la recuperación de Pb son el proceso KALDO-TBRC, el proceso KIVCET, QSL o el proceso AUSMET/ISAMELT.

30 El proceso KALDO-TBRC concretamente se utiliza para la obtención de plomo a partir de materiales secundarios y podría ser utilizado para el tratamiento de los lodos. En este proceso, que es discontinuo o flash, se utiliza un convertidor TBRA (Top Blown Rotary Converter) mezclando etapas de oxidación y reducción mediante el empleo de agentes reductores o coque.

35 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o

pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Esquema de la instalación utilizada en los estudios a nivel de laboratorio.

10 FIG. 2. Imagen de electrones secundarios de la aleación tipo Sn-Pb-Ag de bajo contenido en Pb correspondiente a otra zona de la muestra.

FIG. 3. Imagen de electrones secundarios de la aleación tipo Sn-Pb-Ag de alto contenido en Pb.

15

FIG. 4. Imagen de electrones secundarios de la aleación tipo Sn-Pb.

FIG. 5. Imagen de electrones secundarios del depósito de estaño obtenido a una intensidad de corriente 1,20 A y flujo del electrolito: 5 L/h) (a y b).

20

FIG. 6. Diagrama de Difracción de RX del lodo anódico obtenido tras el electrorefino de una aleación tipo Sn-Pb-Ag de bajo contenido en Pb.

FIG. 7. Imagen de electrones secundarios del lodo anódico (a y b).

25

FIG. 8. Imagen de electrones secundarios de otra zona de la muestra de lodo anódico (a y b).

FIG. 9. Espectro de difracción de rayos-x del residuo sólido resultante del proceso de lixiviación en capa fina.

30

FIG. 10. (a) Imagen de electrones secundarios de la muestra de plata obtenida por cementación sobre cobre; (b) Imagen de altos aumentos (x6000) de electrones secundarios de la plata; (c) Imagen de altos aumentos (x6000) de electrones retrodispersados de la plata.

35

FIG. 11. Imagen de electrones secundarios de la muestra de plata correspondiente a la zona de morfología homogénea.

FIG. 12. Espectro de difracción de rayos-x de la plata cementada.

5

FIG. 13. Espectro de difracción de rayos-x del precipitado de las aguas de lavado.

FIG. 14. Imagen de electrones secundarios del precipitado de las aguas de lavado (a y b).

10

FIG. 15. Diagrama de Difracción de RX del lodo anódico obtenido tras el electrorefino de una aleación tipo Sn-Pb-Ag de alto contenido en Pb.

FIG. 16. Imagen de electrones secundarios del lodo anódico obtenido en el electrorefino de una aleación tipo Sn-Pb-Ag de alto contenido en Pb (a y b).

15

FIG. 17. Imagen de electrones secundarios de la muestra de plata obtenida por cementación sobre cobre (a,b).

FIG. 18. Espectro de difracción de rayos-x del lodo anódico obtenido tras el electrorefino de una aleación tipo Sn-Pb.

20

FIG. 19. Imagen de electrones retrodispersados del lodo anódico (a y b).

25 **EJEMPLOS**

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención.

30 1.- Sistemas experimentales utilizados en los ensayos.

1.1.- Descripción de la instalación utilizada en el proceso de electrorefino

Las aleaciones de partida se someten a un proceso de electrorefino para la obtención de Sn de alta pureza (>99 %) y lodos anódicos que comprenden Pb, a partir de los cuales, se puede obtener Pb metálico por procesos pirometalúrgicos convencionales.

35

La FIG. 1 muestra un esquema de la instalación utilizada en los estudios a nivel de laboratorio, con una disposición de dos cátodos (4) y un ánodo (5). El rectificador (6) está compuesto por una fuente de alimentación Heinzinger modelo LNG 32-6 y un registrador de señal en continuo GRAPHTEC modelo GL220 midi Logger. El electrolito contenido en el depósito del electrolito (1) es bombeado por una bomba de impulsión (2) hacia la celda electroquímica (3).

Se utilizó una celda de 5,3 litros de capacidad. El ánodo (es decir, las distintas aleaciones estudiadas), tenían unas dimensiones de 14x11x2,5 cm, y un peso de 3,110 kg. Los cátodos de estaño tenían unas dimensiones de 15x11x0,1 cm y un peso de 200 g. aproximadamente.

1.2.- Caracterización de los depósitos de Sn obtenidos:

Los depósitos de Sn electrolítico obtenidos en los diferentes ensayos, se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa a 80°C. Las aguas de lavado se almacenaron para su posterior análisis y valoración. El Sn se fundió a 1200°C en un horno eléctrico provisto de un crisol de grafito. La masa fundida se coló obteniendo un lingote cuya composición química se determinó mediante espectrometría de emisión óptica por chispa en un espectrómetro modelo SPECTROMAXx de Spectro.

1.3- Caracterización de los lodos anódicos:

Los diferentes depósitos anódicos (lodos anódicos) se retiraron de los ánodos correspondientes y mediante Fluorescencia de Rayos-X en perla para determinar su composición química. Para ello se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X, modelo S8 Tiger de Bruker, por dispersión de longitudes de onda. El espectrómetro está equipado con tubo de wolframio, cristales analizadores de LiF y generador de 4 kW. La perla se preparará añadiendo a la muestra (1 g) 10 g de fundente (34% metaborato de Li + 66% tetraborato de Li) y 2 gotas de despegante (LiBr). Posteriormente se fundió ésta en perladora de llama, a temperatura superior a 875°C, que es la temperatura de fusión del fundente. Previamente se había calcinado la muestra a 1000°C hasta peso constante para eliminar compuestos volátiles.

Se ha utilizado la técnica de Fluorescencia de Rayos-X para realizar los análisis de esta investigación debido a que es una técnica analítica versátil, rápida y que logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0,002% (20 ppm).

5 La composición mineralógica de los distintos lodos anódicos se estudió por Difracción de Rayos-X, utilizando un difractor Siemens modelo D5000, equipado con un ánodo de Cu (radiación Cu K α) y monocromador de LiF para eliminar la radiación K β de las muestras que contienen hierro. La tensión y corriente del generador fueron 40 kV y 40 mA respectivamente. La medida se ha realizado en continuo con paso de
10 0,03° y tiempo de 3 s para cada paso. La interpretación de los difractogramas se llevó a cabo con el programa Match.

Finalmente, se realizó un análisis microestructural de muestras representativas de los diferentes lodos anódicos por Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) en un
15 equipo HITACHI modelo S-4800, usando un voltaje de 15 kV. La muestra para microscopía se embutió en baquelita (resina EPOXI) y se pulió con las lijas 600, 1200 y 2000 (añadiendo a éstas carnauba para proteger la muestra). Posteriormente se pulió la muestra con pasta de diamante de 3 y 1 μ m y se metalizó con carbono en un equipo JEOL modelo JEE 4B.

20

1.4.- Recuperación de plata mediante lixiviación y cementación

Para extraer la Ag contenida en el lodo anódico se realiza un proceso de lixiviación en capa fina, poniendo en contacto distintas cantidades de lodo y 5 mL de ácido nítrico
25 (NH₃O) concentrado durante 24 h en reposo.

Posteriormente se añadieron 200 mL de H₂O destilada y se agitó la mezcla durante 2 h. Las suspensiones obtenidas después de la agitación se filtraron, recogándose un residuo sólido y una disolución acuosa que contiene la Ag lixiviada.

30

El sólido obtenido después de lavado y secado en estufa (100°C/24h), se analizó para determinar su composición química mediante Fluorescencia de Rayos-X en perla. La composición mineralógica se estudió por Difracción de Rayos-X, utilizando un difractor Siemens modelo D5000.

35

En este estudio, las disoluciones procedentes de los procesos de lixiviación en capa fina que contienen Ag, se hicieron reaccionar con Cu electrolítico en agitación continua y suave a 20°C, estudiándose la cinética de la reacción tomando muestras a diferentes tiempos. Al final del proceso se filtraron las muestras para recoger la Ag
5 que cementa sobre el cobre y después de lavarla, se secó en estufa (100°C/24 h).

La Ag cementada se analiza por Espectroscopia de Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-OES, en un espectrofotómetro de emisión óptico ICP-OES (modelo 725-ES de Varian), para determinar su pureza. Previamente se realiza una fusión de la muestra
10 con metaborato de litio a 1100°C diluyendo posteriormente con agua y ácido nítrico (4 mL de HNO₃ en 100 mL de agua ultrapura). Se realizó también análisis microestructural de la plata por Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM).

En las muestras líquidas tomadas a los diferentes tiempos de reacción, se analizó la
15 concentración de Ag y Cu, por Espectroscopia de Absorción Atómica, en un espectrómetro de llama con generador de hidruros (modelo SpectrAA 220 FS (Fast Sequential) de Varian).

*1.5.- Recuperación del cobre contenido en disoluciones acuosas procedentes del
20 proceso de cementación de plata sobre cobre por Extracción líquido-líquido del cobre.*

Para la extracción del Cu contenido en las disoluciones acuosas en medio ácido procedentes de la cementación de Ag sobre cobre electrolítico se realiza un proceso de extracción con disolventes (o líquido-líquido).
25

20 mL de cada disolución con Cu, se pusieron en contacto con 20 mL de una disolución orgánica, en agitación continua durante 10 min a 20°C. Las fases orgánicas empleadas en los ensayos de extracción con disolventes:

- 40% de Cetoxima (LIX 84) en Exxsol D100
- 30 • 40% de Salicilaldoxima (ACORGA M5640) en Queroseno
- 40% de Salicilaldoxima + Cetoxima (LIX 973N) en Exxsol D100

Se puede observar que la fase acuosa, que inicialmente era de color azul debido al cobre en disolución, pierde este color después de 10 min de agitación debido a que el
35 cobre se encuentra en la fase orgánica. Al cabo de los 10 min se recogió la fase acuosa y se analizó la concentración de Ag y Cu, por Espectroscopía de Absorción

Atómica en un espectrómetro de llama con generador de hidruros (modelo SpectrAA 220 FS (Fast Sequential) de VARIAN).

Posteriormente, se ha realizado la re-extracción del cobre retenido en la fase orgánica, poniendo en contacto 20 mL de cada fase orgánica cargada con cobre, con 10 mL de H₂SO₄ 2M, a 20°C manteniendo la agitación durante 10 min. Pasados los 10 min se recogió la fase acuosa y se analizó la concentración de Ag y Cu, por Espectroscopia de Absorción Atómica en el mismo equipo que se utilizó para los ensayos de extracción. Se observa que la fase acuosa presenta color azul debido al cobre re-extraído o recuperado.

2.- Caracterización de las aleaciones de partida, aleaciones que forman el ánodo.

La composición química de las aleaciones de partida estudiadas que constituyen el ánodo y la composición química de estaño de alta pureza utilizado como cátodo en el proceso de electrorefino se determinó mediante espectrometría de emisión óptica por chispa en un espectrómetro modelo SPECTROMAXx de Spectro. Las aleaciones estudiadas se pueden clasificar en tres tipos representativos, Sn-Pb, Sn-Pb-Ag y Sn-Pb-Sb. En la Tabla 1 se resume la composición química, expresada en % peso, del ánodo y del cátodo.

Tabla 1 Composición química de ánodo y cátodo (% en peso)

Elemento	Ánodo (%)				Cátodo (%)
	Aleación N° 4 Tipo Sn-Pb-Ag Bajo cont. Pb	Aleación N° 2 Tipo Sn-Pb-Ag Cont. Medio Pb	Aleación N° 7 Tipo Sn-Pb	Aleación Tipo Sn-Pb-Sb Bajo cont. Pb	
Sn	95,91	89,87	64,38	91,90	99,83
Pb	0,32	7,38	35,49	0,1	<0,01
Cu	0,79	0,47	0,133	0,89	0,016
Ag	2,93	2,26	<0,05	<0,005	0,055
Ni	0,036	0,021	<0,001	<0,005	-
Sb	<0,05	<0,05	<0,05	7,10	0,038

Bi	0,011	<0,01	<0,01	0,003	<0,05
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,033
Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
In	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,007
Ge	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-
Zn	<0,002	<0,002	<0,002	<0,005	<0,005

La morfología de la superficie de los distintos tipos de aleaciones se estudiaron por microscopía electrónica de barrido. La FIG. 2. muestra la superficie de la aleación tipo Sn-Pb-Ag de bajo contenido en Pb donde el Sn aparece como elemento base y Ag y Cu como elementos mayoritarios en la composición química de la aleación (Mirar Tabla 1). El Cu aparece principalmente en depósitos circulares de color más oscuro que el resto de la superficie. La plata está distribuida principalmente formando una especie de cadenas con aspecto rugoso y de color más claro, formadas a su vez por partículas de pequeño tamaño.

10

La FIG. 3. muestra la superficie de la aleación tipo Sn-Pb-Ag de alto contenido en Pb donde se distinguen dos zonas de distinta tonalidad, correspondientes a los dos elementos mayoritarios de la aleación (Sn y Pb). El Sn aparece como elemento base estando distribuido a lo largo de toda la muestra y el Pb se encuentra principalmente en las zonas de color claro. La Ag contenida en la aleación está distribuida principalmente formando una especie de cadenas.

15

En la FIG. 4 se observa una morfología homogénea de la aleación tipo Sn-Pb en la que se distinguen dos zonas de distinta tonalidad, correspondientes a los dos elementos mayoritarios de la aleación (Sn y Pb). El Sn aparece como elemento base estando distribuido a lo largo de toda la muestra y el Pb se encuentra distribuido en las zonas de color claro.

20

3.- Electrolito

25

El electrolito base se preparó a partir de una solución de Sn en H₂SO₄. Para ello, se disolvió granalla de estaño en ácido sulfúrico 18 M (1 L de H₂SO₄ por cada 250 g de granalla de estaño). La mezcla se agitó durante 72 horas y posteriormente se separó el precipitado formado (SnSO₄). Una alícuota de la solución restante, se diluyó con

agua destilada, obteniéndose un electrolito de concentración 0,85 M H₂SO₄ y una concentración de 215±6 mg/L Sn ($1.81 \cdot 10^{-3} \pm 0.05 \cdot 10^{-3}$ M). Este valor se obtuvo mediante espectrometría óptica de emisión con fuente de excitación ICP (ICP-OES), utilizando un espectrómetro de Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3300 DV. A la solución de electrolito, se añadió 1 g/L de agente inhibidor/aditivo orgánico. Esta solución, constituye el electrolito inicial dispuesto en la cuba. La cuba se rellenó con 3,840 litros de electrolito y el depósito regulador de flujo, con 5 litros. El área del cátodo en contacto con el electrolito fue, en todos los ensayos realizados, de 110 cm².

3.1.- Elección del aditivo orgánico

La elección del aditivo orgánico del electrolito se llevó a cabo añadiendo 1 g/l de aditivo orgánico al electrolito y evaluando el rendimiento de estaño obtenido por electrorefino cuando se parte de una aleación tipo Sn-Pb. La Tabla 2 recopila los resultados obtenidos para los distintos aditivos orgánicos testados y el rendimiento obtenido con cada uno de ellos

Tabla 2. Rendimiento en Sn (g/h)

Aditivo orgánico (1g/l)	Rendimiento en Sn (g/h)
Tiourea	2.04 (Final = 96 h)
Equiseto	1.96 (Final = 72 h)
Poliacrilamida	1,27 (Final = 54 h)
Beta-naftol	0,80 (Final = 72 h)

20

El mejor rendimiento se obtuvo para la tiourea.

4. ALEACIÓN TIPO Sn-Pb-Ag DE BAJO CONTENIDO EN Pb.

4.1.- Influencia de la intensidad de corriente y flujo electrolítico

4.1.1.- Ensayos de electrorefino en discontinuo

La influencia de la intensidad de corriente aplicada a los electrodos se evaluó bajo las condiciones experimentales que se recopilan en la Tabla 3 utilizando una aleación tipo Sn-Pb-Ag de bajo contenido en Pb.

30

Tabla 3. Condiciones experimentales utilizadas para determinar la influencia de la intensidad de corriente en el depósito final de Sn.

Condiciones experimentales					
Ensayo	Intensidad de corriente (A)	Densidad de corriente (A/m ²)	Flujo del electrolito (L/h)	Separación cátodo-ánodo (cm)	Tiempo (h)
SA0	0,6	54,5	10	4	24
SA1	1,2	109,1	10	4	24
SA2	0,9	81,8	10	4	24
SA3	0,75	68,2	10	4	24

5

Para una intensidad de 0,60 A se observa un depósito con muy poca cantidad de muestra y no homogéneo. Al aumentar la intensidad se aprecia un incremento en la cantidad de Sn depositado. A partir de una intensidad de 0,90 A se observan depósitos más homogéneos, uniformes y de mayor espesor. El incremento en la intensidad de corriente produce mayor formación de cristales dendríticos, principalmente en los tres ensayos realizados a menor intensidad, siendo claramente apreciables grandes dendritas en la parte inferior del cátodo en el depósito del ensayo llevado a cabo a 0,90 A. Para una intensidad de 1,2 A el depósito obtenido es homogéneo y uniforme con zonas preferenciales de crecimiento cristalino en forma de cristales aciculares, pero sin la presencia de grandes dendritas como en el caso del depósito generado en el ensayo realizado a 0,90 A.

10

15

Los ensayos se realizaron en discontinuo. Después de cada ensayo, se retiró el depósito producido en los cátodos, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 80°C. Posteriormente, se fundieron y colaron y se determinó la pureza de los lingotes. Se limpió también el ánodo eliminando el depósito anódico generado en el ensayo y se analizaron conforme se ha descrito anteriormente.

20

En la Tabla 4 se muestra la composición química de los depósitos de Sn obtenidos en función de la intensidad de corriente, expresada en A, para un flujo constante de electrolito de 10 L/h y una separación entre ánodo-cátodo de 4 cm.

25

Tabla 4: Composición química, expresada en % en peso, de los depósitos de estaño en función de la intensidad de corriente y cantidad de Sn depositado en el cátodo (flujo del electrolito: 10 L/h, separación ánodo-cátodo: 4 cm)

5

Ensayo	Intensidad de corriente (A)	Estaño (%)	Plata (%)	Cobre (%)	Plomo (%)	Hierro (%)	Azufre (%)	Depósito de estaño (g/h)
SA0	0,60	-*	-*	-*	-*	-*	-*	0,44
SA1	1,20	99,95	<0,01	<0,005	0,048	<0,01	0,01	2,15
SA2	0,90	99,93	<0,01	<0,005	0,040	<0,01	0,01	1,69
SA3	0,75	99,90	<0,01	<0,005	0,028	<0,01	0,01	1,29

*No se analizó la composición química del depósito de estaño obtenido en el ensayo SA0 debido a la pequeña cantidad de depósito obtenida, que resultó insuficiente para hacer el análisis por espectrometría de emisión óptica por chispa.

10

Se observa que el elemento que se moviliza en mayor proporción y que constituye la impureza más importante es el Pb. Hay que tener en cuenta que el potencial electroquímico de este elemento (- 0,13 V) es similar al del Sn (- 0,14 V). El aumento de la densidad de corriente (A/m^2) produce un incremento en la cantidad de Sn depositada. Para una intensidad de 0,60 A ($54,5 A/m^2$), la cantidad de Sn depositada equivale a 0,44 g/h, que se incrementa a 1,69 g/h para 0,90 A ($81,8 A/m^2$) y 2,15 g/h para una intensidad de corriente de 1,2 A ($109,1 A/m^2$).

15

Los resultados de la Tabla 4 indican una mayor pureza del Sn depositado al aumentar la intensidad de corriente, si bien, ese aumento lleva asociado defectos en la deposición por la formación de cristales dendríticos, sobre todo en los tres ensayos realizados a menor intensidad de corriente.

20

La influencia del flujo electrolítico se evaluó bajo las condiciones experimentales que se recopilan en la Tabla 5 utilizando una aleación tipo Sn-Pb-Ag de bajo contenido en Pb.

25

Tabla 5. Condiciones experimentales utilizadas para determinar la influencia del flujo electrolítico en el depósito final de Sn.

Condiciones experimentales					
Ensayo	Intensidad de corriente (A)	Densidad de corriente (A/m ²)	Flujo del electrolito (L/h)	Separación cátodo-ánodo (cm)	Tiempo (h)
SA1	1,2	109,1	10	4	24
SA4	1,2	109,1	5	4	24
SA5	1,2	109,1	2,5	4	24

- 5 En la Tabla 6 se recoge la composición química de los depósitos de Sn en función del flujo electrolítico, para una intensidad de corriente de 1,20 A y una separación ánodo-cátodo de 4 cm.

10 Tabla 6. Composición química, expresada en % en peso, de los depósitos de Sn en función del flujo del electrolito y cantidad de estaño depositado en el cátodo (intensidad de corriente: 1,20 A, separación ánodo-cátodo: 4 cm).

Ensayo	Flujo del electrolito (L/h)	Sn (%)	Ag (%)	Cu (%)	Pb (%)	Fe (%)	S (%)	Depósito de Sn (g/h)
SA1	10	99,95	<0,01	<0,005	0,048	<0,01	0,01	2,15
SA4	5	99,92	<0,01	<0,005	0,055	<0,01	0,01	2,33
SA5	2,5	99,93	<0,01	<0,005	0,044	<0,01	0,02	2,39

- 15 Se observa que el elemento que constituye la impureza más importante es de nuevo el Pb. El aumento del flujo electrolítico produce una pequeña disminución en la cantidad de estaño depositado.

20 Para un flujo de 5 L/h, se observa un depósito uniforme y homogéneo con pequeños cristales aciculares pero sin dendritas. Si comparamos este depósito con el obtenido con un flujo de 10 L/h. se aprecia que está menos aglomerado y el estaño obtenido es de mayor calidad ya que los cristales aciculares son de menor tamaño y no hay formaciones dendríticas. Para un flujo 2,5 L/h el depósito obtenido es homogéneo pero menos uniforme que en el caso de flujo de 10 y 5 L/h. Con el flujo de 2,5 L/h se

pueden apreciar más cantidad de cristales aciculares, sobre todo en la parte inferior de los cátodos, que forman ciertas dendritas en la parte inferior de estos.

En la Figura 5a y 5b se muestra la morfología del depósito de Sn obtenida por
5 Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) en un equipo HITACHI modelo S-4800, usando un voltaje de 15 kV, para la muestra de Sn obtenida en el ensayo SA4. La muestra de estaño presenta morfología homogénea en forma laminar. En el espectro de EDS no se observan señales correspondientes a otros elementos que no sean el estaño.

10

Estudiando estos resultados, teniendo en cuenta no sólo la composición de los depósitos de estaño sino también su morfología, se deduce que las condiciones óptimas de operación en los ensayos realizados a escala de laboratorio, se obtienen para una intensidad de corriente de 1,20 A, una separación ánodo-cátodo de 4 cm y
15 un flujo electrolítico de 5 L/h.

4.1.2.- Ensayos de electrorefino en continuo

Se realizaron distintos ensayos en continuo utilizando una aleación tipo Sn-Pb-Ag de
20 bajo contenido en Pb hasta agotar el ánodo estudiado. En total se necesitaron 845 h de ensayo de electrodeposición hasta agotar el ánodo utilizado.

En la Tabla 7 se muestra la relación de ensayos realizados.

25 Tabla 7. Descripción de los ensayos en continuo. Condiciones de operación

Ensayo	Características del ensayo				
	Intensidad de corriente (A)	Densidad de corriente (A/m ²)	Flujo del electrolito (L/h)	Separación cátodo-ánodo (cm)	Tiempo (h)
SA6	1,20	109,1	5	4	149
SA7	1,20	109,1	5	4	96
SA8	1,20	109,1	5	4	72
SA9	1,20	109,1	5	4	96
SA10	1,20	109,1	5	4	72

SA11	1,20	109,1	5	4	72
SA12	1,20	109,1	5	4	72
SA13	1,20	109,1	5	4	72

Las condiciones de operación fueron: intensidad de corriente 1,20 A, flujo del electrolito 5 L/h y separación ánodo-cátodo 4 cm, con duración del ensayo el número de horas indicado en la Tabla 7, descargando los cátodos del depósito de Sn cada 24 h.

A lo largo del período de ensayo, la intensidad de corriente se mantuvo constante en 1,20 A. El voltaje, tiene tendencia a disminuir a medida que aumenta el tiempo de reacción, sobre todo al comienzo del ensayo. Durante la primera hora de ensayo el voltaje tiende a disminuir y luego se estabiliza hasta el final del ensayo. Esta tendencia se mantuvo también en el ensayo que duró 6 días (SA6) (descargando los cátodos cada 24 h).

La Tabla 8 muestra la composición química de los depósitos obtenidos y la cantidad de Sn depositada, en comparación con los mismos resultados del ensayo equivalente en modo discontinuo (SA4). Se observa que el funcionamiento de la instalación en modo continuo proporciona una mayor pureza del Sn, así como una cantidad similar de depósito de estaño por hora de ensayo.

Tabla 8. Composición química de los depósitos de Sn obtenidos en modo continuo y discontinuo* en función de la intensidad de corriente y cantidad de Sn depositado en el cátodo (intensidad de corriente: 1,20 A, separación ánodo-cátodo: 4 cm)

Ensayo	Flujo del electrolito (L/h)	Sn (%)	Ag (%)	Cu (%)	Pb (%)	Fe (%)	S (%)	Depósito de estaño (g/h)
SA6	5	99,96	<0,01	<0,005	0,016	<0,01	0,01	2,33
SA7	5	99,96	<0,01	<0,005	0,013	<0,01	0,01	2,26
SA8	5	99,94	<0,01	<0,005	0,015	<0,01	0,02	2,32
SA9	5	99,95	<0,01	<0,005	0,016	<0,01	0,03	2,20
SA10	5	99,95	<0,01	<0,005	0,015	<0,01	0,02	2,36

SA11	5	99,96	<0,01	<0,005	0,014	<0,01	0,02	2,31
SA12	5	99,95	<0,01	0,008	0,015	<0,01	0,01	2,47
SA13	5	99,95	<0,01	<0,005	0,017	<0,01	0,02	2,27
SA4*	5	99,92	<0,01	<0,005	0,055	<0,01	0,01	2,32

Se llevó a cabo un estudio de los depósitos catódicos en función del tiempo demostrando que la mayor cantidad del electrodepósito se produce en las primeras 6 h de proceso de cada etapa de 24 h, variando muy poco su aspecto al cabo de estas 5 horas, obteniéndose un depósito homogéneo. En los depósitos no hay apenas dendritas y los cristales de estaño son de tamaño menor de 1 cm.

Todos los depósitos obtenidos al cabo de 24 h hasta completar las horas correspondientes de cada ensayo son muy similares; los resultados muestran que, en 10 las condiciones de operación utilizadas en los ensayos en continuo, es posible obtener un buen depósito de estaño con muy bajos niveles de impurezas.

Aplicando la Ley de Faraday, para el caso del ensayo en el que se ha obtenido mayor cantidad de estaño = 177,56 g (SA12), el peso teórico de estaño depositado debería 15 de haber sido de 191,32 g, lo que indica que, en las condiciones ensayadas se ha obtenido el 92,81% del peso teórico del Sn.

En la Tabla 9 se presenta un resumen del balance del proceso

20 Tabla 9. Resumen del balance del proceso de recuperación del estaño contenido en la aleación Sn-Pb-Ag de bajo contenido en Pb.

Sn en aleación inicial (g)	Sn recuperado por electrorefino* (g)	Sn (%)	Sn recuperado (g)*	Sn recuperado de la aleación inicial (%)
2284,58	1871,30	99,944	1870,23	81,9

*Masa total de Sn electrorefinado después de 864 h de proceso hasta agotar el ánodo 25

En las condiciones experimentales utilizadas, la recuperación del Sn contenido en la aleación inicial ha sido del 81,9% (785,2 kg Sn/t, aleación inicial).

Durante todo el proceso de electrorefino se utilizó el mismo electrolito, manteniéndose el valor de su pH entre 0 y 1. Por Espectroscopia de Absorción Atómica se determinó la cantidad de Sn final en el electrolito. El análisis de los resultados, comparando los valores de la composición química antes y después del proceso, indica que una parte del Sn contenido en la aleación pasa al electrolito. En este caso, se ha determinado que la cantidad de Sn que pasa al electrolito es de 242,37 g., lo que supone una pérdida del 10,61% del Sn contenido la aleación inicial.

4.2.- Caracterización del lodo anódico

10

El lodo, es un sólido pulverulento, de color negruzco, depositado en la superficie del ánodo y que debe de estar constituido por las impurezas que acompañan al Sn. El desgaste del ánodo fue de aproximadamente 21,3 μm espesor/h y el peso de lodo obtenido en el proceso de electrorefino hasta agotar el ánodo estudiado fue de 193,03 g. Este peso se ajusta a la relación 0,10 kg lodo/kg Sn depositado en el cátodo.

15

La composición del lodo anódico (Tabla 10) muestra que la Ag contenida en la aleación inicial se ha concentrado en el lodo después del proceso de extracción del Sn, llegando a alcanzar un valor del 34,2% en peso. En menor porcentaje aparecen también Cu (9%) y Pb (0,9%), con un 13,8% de O, lo que indica la presencia de óxidos en su composición mineralógica. La FIG 6 recoge el diagrama de Difracción de RX del lodo.

20

Tabla 10. Composición química del lodo anódico, expresada en % en peso (sólo elementos mayoritarios, % peso $\geq 1,00$).

25

<i>Elemento</i>	<i>Lodo anódico (%)</i>
<i>Sn</i>	<i>41,1</i>
<i>Ag</i>	<i>34,16</i>
<i>Cu</i>	<i>9,1</i>
<i>Pb</i>	<i>0,91</i>
<i>O</i>	<i>13,77</i>

Se observa que el lodo está formado por las siguientes fases cristalinas: compuestos intermetálicos (Ag_3Sn) (ficha: 00-071-0530) y ($\text{Cu}_{6,26}\text{Sn}_5$) (ficha: 00-047-1575) y

casiterita (SnO_2) (ficha: 00-041-1445). Los resultados de la composición química del lodo son coherentes con el resultado obtenido en el estudio mineralógico de la muestra.

- 5 El análisis microestructural de la muestra de lodo anódico por Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) se muestra en las Figuras 7 y 8. Se observa una superficie de aspecto heterogéneo formada por partículas de diferente tamaño y aspecto. En las Figuras 7a y 8a se señalan algunas zonas donde se encuentran los elementos mayoritarios contenidos en el lodo (Sn, Ag y Cu), como demuestran los estudios de
- 10 EDS. Estos elementos están repartidos de una forma más o menos uniforme por toda la muestra.

4.4.- Recuperación de Ag por lixiviación en capa fina y cementación

- 15 En la Tabla 11 se pueden observar las cantidades de lodo y de ácido nítrico empleadas en el proceso de lixiviación.

Tabla 11. Cantidades de lodo anódico procedente de la aleación tipo Sn-Pb-Ag con bajo contenido en Pb y de ácido nítrico (NHO_3) concentrado empleadas en diversos

20 ensayos realizados de lixiviación en capa fina.

Ensayo (referencia)	Lodo anódico (g)	NHO_3 cc (mL)
A4-A	5	5
A4-B	10	5
A4-C	2,5	5
A4-D	2,5 + 2,5*	2,5 + 2,5*
A4-E	5	5

*El proceso se realiza en dos etapas de 24 h cada una.

- 25 En la Tabla 12 se pueden observar los ensayos de cementación realizados y las condiciones de operación utilizadas.

Tabla 12. Ensayos de cementación realizados con cada disolución obtenida en el proceso de lixiviación.

Ensayo (referencia)	Tiempo (min)	Volumen de disolución (mL)	Masa de cobre utilizada (g)
A4-A	0, 10, 30, 60, 120	95	1,76
A4-B	0, 10, 30, 60, 120	97	6,04
A4-C	0, 10, 30, 60, 120	97	4,40
A4-D	0, 15, 30, 60, 120	100	1,53
A4-E	0, 10, 30, 60, 120	96	8,62

Al final del proceso se filtraron las muestras para recoger la plata que cementa sobre el Cu y después de lavarla, se secó en estufa (100°C/24 h).

5

En la Tabla 13 se muestra la composición química del residuo obtenido en el proceso de lixiviación en capa fina.

Tabla 13. Composición química del residuo obtenido en el proceso de lixiviación en capa fina (sólo elementos mayoritarios, % peso $\geq 1,00$).

10

Elemento	Residuo de lixiviación (LA4-D) (%)	Residuo de lixiviación (LA4-D) ** (g)
Sn	57,58	78,02
Cu	12,58	17,05
Ag	1,34	1,82
Pb	1,00	1,36
O	20,48	27,75
P.xC.*	0,561	-

*P.xC. = Pérdidas por calcinación

** masa residuo de lixiviación (LA4-D) = 135,51 g

15

Se observa que el porcentaje de Ag que ha quedado en el residuo sólido es de un 1,34% (1,82 g), que representa un 2,77% aproximadamente de la Ag que había en el lodo anódico de partida; pasando a disolución el resto de la Ag contenida en el lodo, por lo que el 96,60% de la Ag que tenía el lodo anódico inicial se ha lixiviado pasando

a disolución. Para extraer la plata contenida en estas disoluciones se realizó un proceso de cementación de Ag sobre Cu electrolítico.

5 La FIG. 9. muestra que en el residuo estudiado existen las fases cristalina casiterita (SnO_2) (ficha: 00-041-1445) y un compuesto intermetálico (Cu_6Sn_5) (ficha: 00-045-1488), formado por los dos elementos mayoritarios presentes en el residuo. Los resultados de la composición química del residuo sólido de lixiviación son coherentes con el resultado obtenido en el estudio mineralógico del residuo.

10 En la Tabla 14 se pueden observar los contenidos de Ag y Cu en las muestras obtenidas en el proceso de cementación a diferentes tiempos de reacción.

15 Tabla 14. Concentración de plata y cobre en disolución en las muestras a diferentes tiempos de reacción y relación $\text{Ag}_{\text{ac (inicial)}}/\text{Cu}_{\text{ac (final)}}$ al final del proceso de cementación (t = 120 min).

Muestra (referencia)	Tiempo (min)	Piata (g/L)	Piata no cementada (%)	Cobre (g/L)	$A_{\text{Ag}} \text{ (mic ai)} / C_{\text{Cu}} \text{ (fmal)}$
A4-A	0	5,24±0,05	100,00	0,20±0,01	-
	10	4,31±0,05	82,25	0,63±0,01	-
	30	2,72±0,05	51,91	1,30±0,01	-
	60	1,28±0,02	24,43	1,86±0,02	-
	120	28,9±0,05 mg/L	0,55	2,52±0,02	2,08
A4-B	0	8,33±0,05	100,00	0,15±0,01	-
	10	7,00±0,05	84,03	0,95±0,01	-
	30	3,85±0,05	46,22	1,92±0,01	-
	60	2,43±0,05	29,17	3,23±0,02	-
	120	40,2±0,05 mg/L	0,48	4,44±0,02	1,90
A4-C	0	2,86±0,05	100,00	98,4±0,5 mg/L	-
	10	1,43±0,02	50,00	0,69±0,01	-
	30	0,17±0,02	5,94	1,18±0,01	-
	60	34,2±0,5 mg/L	1,20	1,18±0,01	-
	120	3,1±0,1 mg/L	0,11	1,32±0,01	2,17
A4-D	0	8,54±0,10	100,00	0,22±0,01	-
	15	5,64±0,10	66,04	0,73±0,01	-
	30	4,26±0,10	49,90	1,07±0,02	-
	60	2,44±0,05	28,57	1,58±0,02	-
	120	40,0±0,05 mg/L	0,47	4,20±0,02	2,03
A4-E	0	5,90±0,05	100,00	0,16±0,00	-
	10	2,85±0,05	48,31	1,57±0,02	-
	30	0,12±0,00	2,03	2,51±0,02	-
	60	5,84±0,01 mg/L	0,10	2,57±0,02	-
	120	0,67±0,01 mg/L	0,01	2,67±0,02	2,21

Se eligió como proceso más eficiente para lixiviar la plata contenida en el lodo, el proceso de lixiviación en capa fina correspondiente a la muestra A4-D, debido a que suponiendo que la lixiviación se ha realizado al 100%, este proceso es el que ha lixiviado prácticamente toda la plata (94,54%) contenida en la aleación inicial (o ánodo).

En todas las muestras estudiadas se observa que al aumentar el tiempo del proceso de cementación aumenta la cantidad de plata cementada sobre el Cu electrolítico, debido a que la concentración de plata en disolución es cada vez menor. Después de 120 min de proceso, la concentración de plata en disolución (Ag no cementada) es muy pequeña (entre 0,55% y 0,01% de la concentración inicial). A la vez que la Ag cementa, la concentración de Cu en disolución aumenta, siendo en todas las muestras, después de 120 min, la relación $Ag_{ac (inicial)}/Cu_{ac (final)}$ aproximadamente 2.

La Tabla 15 muestra la influencia de la cantidad de Cu empleada para realizar el proceso de cementación en relación con la Ag existente en la disolución inicial.

Tabla 15. Porcentaje de Ag cementada a 60 y 120 minutos en función de la relación molar Ag/Cu empleada en el proceso de cementación.

Muestra	Ag/Cu	Plata cementada (%)	
		t = 60 min	t = 120 min
A4-A	0,165	75,6	99,4
A4-B	0,079	70,8	99,5
A4-C	0,037	98,8	99,9
A4-D	0,328	71,4	99,5
A4-E	0,038	99,9	100

Se observa que a los 120 min de reacción la extracción de la Ag (como Ag cementada) es mayor del 99,45% en todos los ensayos. El porcentaje de Ag extraída o recuperada del lodo anódico ha sido del 99,5% considerando el proceso de lixiviación en capa fina que se eligió como más eficiente (A4-D).

Se muestra también que el proceso de cementación produce mayor porcentaje de Ag cementada para t = 120 min cuanto menor es la relación molar Ag/Cu. Por tanto, para igual concentración de Ag en la disolución inicial la cementación estará más

favorecida para mayores cantidades de Cu. La masa de Cu utilizada influye también en la velocidad de cementación de la Ag. Para un tiempo de cementación de 60 min, se observa que los procesos más eficaces se dan en las muestras A4-C y A4-E, que son las de menor relación molar Ag/Cu empleada. En ambos casos, las recuperaciones de Ag son superiores al 98%.

En la Tabla 16 se recoge el balance del proceso.

Tabla 16. Resumen del balance del proceso de recuperación de la plata contenida en la aleación inicial de la que procede el lodo anódico.

<i>Plata en aleación inicial (g)</i>	<i>69,79</i>
<i>Plata en lodo anódico (g)</i>	<i>65,94</i>
<i>Plata en residuo de lixiviación (g)</i>	<i>1,82</i>
<i>Plata en disolución de lixiviación (g)</i>	<i>64,12</i>
<i>Plata cementada (%)</i>	<i>99,53</i>
<i>Plata extraída (g)</i>	<i>63,82</i>
<i>Plata extraída del lodo (%)</i>	<i>96,78</i>
<i>Plata recuperada de aleación inicial (%)</i>	<i>91,45</i>

El proceso diseñado, permite recuperar el 97% de la plata contenida en el lodo anódico, lo que representa una recuperación del 91% de la Ag existente en la aleación de partida, es decir, 26.7 kg.Ag/t. aleación

El análisis químico de la Ag, realizado por Espectroscopia de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), indica que el contenido de impurezas (Sn y Cu, principalmente) está por debajo del 0,4%, presentando por lo tanto un alto grado de pureza (99,6%).

El estudio realizado por microscopía electrónica de barrido muestra imágenes de la apariencia morfológica de la muestra de Ag cementada (FIG.10). En la FIG. 10. se observa una superficie de aspecto homogéneo, formada por partículas de diferentes tamaños (Fig. 10a). La imagen de electrones retrodispersados (10c) muestra una composición homogénea de la muestra.

En la Figura 11 se recoge una imagen de electrones secundarios de la muestra de plata correspondiente a la zona de morfología homogénea. En la composición química sólo se observa la presencia de Ag.

- 5 El espectro de difracción de rayos-x de la plata cementada se recoge en la Figura 12. La una única fase cristalina que aparece es plata (Ag) (ficha: 03-065-2871).

4.5.- Recuperación de Extracción líquido-líquido del Cu contenido en disoluciones acuosas procedentes del proceso de cementación de Ag sobre Cu

10

En las Tablas 17 y 18 se muestran los contenidos Cu y Ag en las muestras obtenidas después del proceso de extracción-re-extracción en diferentes condiciones de operación.

- 15 Se observa, que el porcentaje de Cu extraído en los tres casos estudiados, es superior al 92%, siendo en la muestra A4-B donde se obtiene el porcentaje más alto de Cu re-extraído (99,24%). Por lo tanto, el agente de extracción más eficaz es el formado por la mezcla 40% LIX 84 en Exxsol D100. En este caso, la re-extracción con solución de H₂SO₄ 2M permite recuperar el 99% del cobre contenido en la fase orgánica.
- 20

Tabla 17. Concentración de Cu en disolución después del proceso de extracción-reextracción.

Muestra de la que procede la disolución de cobre	Cu _{solución} después de extracción (mg/L)	Cu _{extraído} (%)	Cu _{solución} después de re-extracción (g/L)	Cu _{reextraído} (%)
A4-B (Ag: 40,2±0,05 mg/L, Cu: 4,44±0,02 g/L)	344,0±0,5	92,25	8,13±0,02	99,24
A4-C (Ag: 3,1±0,1 mg/L, Cu: 1,32±0,01 g/L)	69,8±0,5	94,71	2,20±0,01	88,00

A4-E (Ag: 0,67±0,01 mg/L, Cu: 2,67±0,02 g/L)	66,6±0,5	97,51	3,28±0,02	63,00
--	----------	-------	-----------	-------

En el caso de la plata (Tabla 18) la extracción es superior al 71% cuando se utiliza también el agente de extracción formado por 40% LIX 84 en Exxsol D100. La reextracción con H₂SO₄ 2M es más alta para la muestra A4-E, obteniéndose un 23% de plata reextraída.

Tabla 18. Concentración de Ag en disolución después del proceso de extracción-reextracción.

Muestra de la que procede la disolución de cobre	Ag _{solución} después de extracción (mg/L)	Ag _{extraída} (%)	Ag _{solución} después de re-extracción (mg/L)	Ag _{reextraída} (%)
A4-B (Ag: 40,2±0,05 mg/L, Cu: 4,44±0,02 g/L)	11,3±0,2	71,89	0,91±0,01	1,57
A4-C (Ag: 3,1±0,1 mg/L, Cu: 1,32±0,01 g/L)	0,82±0,01	73,54	0,24±0,01	5,26
A4-E Ag: 0,67±0,01 mg/L, (Cu: 2,67±0,02 g/L)	0,17±0,01	74,63	0,23±0,01	23,00

Debido a que en la disolución procedente de la cementación están contenidos tanto Cu como Ag, la fase orgánica más eficiente para extraer el Cu y la Ag es 40% LIX 84 en Exxsol D100 que permite extraer el 92% del Cu y el 72% de la Ag. La re-extracción con solución H₂SO₄ 2M permite recuperar la totalidad del Cu (99,2%) mientras que la Ag permanece, mayoritariamente, en la solución.

El proceso diseñado, permite recuperar el u contenido en las soluciones procedentes del proceso de cementación, obteniendo una fase orgánica reutilizable y una fase acuosa con contenidos de Ag inferiores a 1 mg/L.

4.6.- Estudio de las aguas de lavado del proceso de electrorefino

La retirada de los depósitos anódicos y catódicos obtenidos en el proceso de electrorefino, se lleva a cabo mediante un proceso mecánico (raspado). Los depósitos, se lavan posteriormente para eliminar los restos de electrolito que pudiera haber quedado depositado en los mismos.

5

Las aguas de lavado son, por lo tanto, soluciones que pueden contener Ag y es necesario cuantificar su producción y estudiar su composición, con vistas a la realización del proceso a una mayor escala.

10 Las aguas de lavado generadas en el estudio de la aleación (hasta su agotamiento), se almacenaron en un depósito. Como consecuencia de las variaciones de pH, se produce la precipitación de una parte del Sn procedente del electrolito.

15 Para el estudio de las aguas de lavado, una parte representativa de las mismas, se filtró en un filtro a presión, obteniéndose un sólido (precipitado) y una solución acuosa, que fueron analizadas separadamente. El precipitado, se analizó por Fluorescencia de Rayos-X y por Difracción de Rayos-X, para determinar su composición mineralógica. La solución, se analizó por Espectroscopia de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

20

El volumen total de aguas de lavado generadas en el tratamiento por electrorefino de la aleación tipo Sn-Sb-Ag de bajo contenido en Pb fue de 54,31 L, siendo su pH de 1,2. Después de la filtración, el peso de precipitado fue de 66,80 g. El análisis químico de la solución acuosa y del precipitado, se recoge en la Tabla 19.

25

Tabla 19. Análisis químico de las fracciones sólida y líquida obtenidas en la filtración de las aguas de lavado de aleación tipo Sn-Sb-Ag de bajo contenido en Pb.

Elemento	Concentración	
	Sólido (% peso)	Líquido (mg/L)
Ag	0,00	0,00
Cu	0,03	0,27
Pb	0,00	1,71
Sn	67,12	0,08

Se observa que el Sn contenido en las aguas de lavado se concentra en el precipitado, que está formado únicamente por SnO₂, tal y como se deduce del estudio mediante Difracción de RX (FIG. 13), donde se observa además, un cierto carácter amorfo del óxido, debido sin duda a las condiciones de precipitación. El estudio
5 mediante microscopía (FIG. 14), muestra partículas de tamaño inferior a 1 µm y con morfología esférica, sin que se detecte la presencia de impurezas.

Teniendo en cuenta el peso del precipitado y su contenido en Sn, se deduce que los 54,3 L de aguas de lavado contienen 44,84 g de Sn. Esto significa una pérdida del Sn
10 existente en el electrolito, que no representa más del 2% del total.

Por lo tanto, a partir de las aguas de lavado se puede, mediante una etapa de filtración, obtener SnO₂ de alta pureza micro cristalino, que sería un producto secundario con valor comercial.
15

5. ALEACIÓN TIPO Sn-Pb-Ag DE ALTO CONTENIDO EN Pb.

5.1.- Resultados del electrorefino.

20 Los ensayos realizados con la aleación estudiada fueron llevados a cabo en continuo durante 864 h, hasta agotar el ánodo ensayado. En la Tabla 20 se recogen las condiciones de operación del ensayo.

Tabla 20. Condiciones de operación utilizadas en el electrorefino de una aleación -Sn-
25 Pb-Ag con alto contenido en Pb.

Ensayo	Características del ensayo				
	Intensidad de corriente (A)	Densidad de corriente (A/m ²)	Flujo del electrolito (L/h)	Separación cátodo-ánodo (cm)	Tiempo (h)
SAN2	1,20	109,1	5	4	864

La Tabla 21 muestra la composición química del depósito de estaño obtenido y la cantidad de estaño depositada.

Tabla 21. Composición química del depósito de estaño (expresada en % en peso) obtenido en modo continuo en función del flujo del electrolito y cantidad de estaño depositado en el cátodo (intensidad de corriente: 1,20 A, separación ánodo-cátodo: 4 cm).

5

Ensayo	Flujo del electrolito (L/h)	Estaño (%)	Plata (%)	Cobre (%)	Plomo (%)	Fósforo (%)	Azufre (%)	Depósito de estaño (g/h)
SAN2	5	99,930	0,007	0,007	0,033	0,005	0,020	2,89

Los electrodepuestos de Sn presentan un aspecto homogéneo, en ocasiones con algunos cristales aciculares situados en la parte inferior del cátodo; no se detectan formaciones dendríticas. Todos los depósitos obtenidos a lo largo de las 864h de operación son muy similares. Estos resultados muestran que, en las condiciones de operación utilizadas en los ensayos en continuo, es posible obtener un buen depósito de estaño con una pureza del 99,93% (Tabla 21).

Un resumen del balance del proceso de electrorefino, para una aleación tipo Sn-Pb-Ag de alto contenido en Pb, se recoge en la Tabla 22.

Tabla 22. Resumen del balance del proceso de recuperación del estaño contenido en una aleación de Sn-Pb-Ag de alto contenido en Pb.

Estaño en aleación inicial (g)	Estaño obtenido por electrorefino* (g)	Estaño (% peso)	Estaño recuperado (g)*	Estaño recuperado de aleación inicial (%)
2246,75	2056,99 g	99,930	2055,55	91,50

20

*Masa total de Sn electrorefinado después de 864 h de proceso hasta agotar el ánodo

La recuperación del Sn representa el 91,5% del estaño contenido en la aleación inicial.

25

Durante todo el proceso de electrorefino se utilizó el mismo electrolito, manteniéndose el valor de su pH entre 0 y 1. El análisis del electrolito final, después de 864 h de

operación, indica un ligero aumento (3 g/L) de la concentración de Sn respecto del contenido de Sn inicial.

5.2.- Caracterización del lodo anódico

5

La velocidad de desgaste del ánodo fue de aproximadamente 21,4 μm espesor/h y el peso de lodo obtenido en el proceso de electrorefino hasta agotar el ánodo estudiado fue de 398,47 g. La relación másica es de 0,19 kg lodo/kg estaño depositado en el cátodo.

10

La composición del lodo anódico (LAN-2) se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Composición química del lodo anódico, expresada en % en peso (sólo elementos mayoritarios, % peso $\geq 1,00$).

15

Elemento	Lodo anódico (LAN-2) (%)
Pb	49,85
Sn	15,06
Ag	13,50
Cu	3,78

Se observa que el lodo anódico está formado mayoritariamente por Pb, Sn y Ag y en menor proporción, por Cu.

20 La composición mineralógica, determinada mediante Difracción de RX (FIG. 15), indica que está constituido por compuestos intermetálicos de Sn-Ag-Cu, (Ag_3Sn) (ficha: 00-071-0530) y ($\text{Cu}_{6,26}\text{Sn}_5$) (ficha: 00-047-1575). El plomo se concentra como sulfato (anglesita (PbSO_4) (ficha: 00-036-1461)) existiendo también óxido de estaño ((SnO_2) (ficha: 00-033-1374).

25

El estudio mediante FESEM (FIG. 16) muestra una superficie de aspecto heterogéneo, formada por partículas de diferente tamaño y aspecto. En la FIG 16a se señalan algunas zonas donde se encuentran los elementos mayoritarios contenidos en el lodo (Pb, Sn, Ag y Cu), confirmado por análisis EDS. Se observa una clara

diferencia en tamaño de grano y aspecto en la zona donde hay plomo, siendo esta una zona de menor tamaño de grano respecto a las zonas donde no hay plomo.

5.3. Extracción de la plata contenida en el lodo anódico

5

En la Tabla 24 se muestra la composición química del residuo obtenido en el proceso de lixiviación en capa fina. Se observa que el porcentaje de Ag no disuelta es de un 0,10%. El Pb, junto con el Sn, quedan retenidos en el residuo de la lixiviación, pudiéndose recuperar posteriormente mediante procesos pirometalúrgicos.

10

Tabla 24. Composición química del residuo obtenido en el proceso de lixiviación en capa fina.

Elemento	Residuo de lixiviación (LA2-D) (%)	Residuo de lixiviación (LA2-D)* (g)
Sn	23,08	58,86
Pb	17,77	45,32
Cu	0,26	0,66
Ag	0,10	0,26

15 * $masa_{\text{residuo de lixiviación (LA2-D)}} = 255,02 \text{ g}$

La disolución procedente del proceso de lixiviación en capa fina que contiene Ag se puso en contacto con Cu electrolítico en agitación continua y suave a 20°C. Se realiza cinética de la reacción tomando muestras a diferentes tiempos. En la Tabla 25 se pueden observar las condiciones de operación del ensayo llevado a cabo.

20

Tabla 25. Condiciones del proceso de cementación.

Muestra	A2-A
Tiempo (min)	0, 10, 30, 60, 120
Volumen de disolución (mL)	98
Masa de cobre (g)	1,64

25 En la Tabla 25 se pueden observar, en función del tiempo de reacción, los contenidos de Ag y Cu en la solución de cementación. Después de 120 min de proceso, la

concentración de Ag en disolución (Ag no cementada) es despreciable (0,01% de la concentración inicial).

Tabla 26. Concentración de Ag y Cu en disolución a diferentes tiempos de reacción.

5

Muestra (referencia)	Tiempo (min)	Ag (g/L)	Ag no cementada (%)	Cu (g/L)
A2-A	0	3,78±0,02	100,00	33,1±0,50 mg/L
	10	1,71±0,02	45,24	0,29±0,02
	30	0,644±0,002	17,04	0,85±0,01
	60	0,174±0,001	4,60	1,02±0,01
	120	0,395±0,002 mg/L	0,01	1,39±0,01

La velocidad de cementación es, en este caso, muy rápida. Después de 60 minutos de reacción, la Ag cementada representa el 95,40% de la Ag inicial existente en la solución. Después de 120 minutos, la cementación de la Ag es total (Tabla 27).

10

Tabla 27. Porcentaje de plata cementada a 60 y 120 minutos.

Muestra	Ag/Cu	Ag cementada (%)	Ag cementada (%)
		t = 60 min	t = 120 min
A4-A	0,130	95,40	99,99

Finalmente, en la Tabla 28 se recoge un resumen del balance del proceso de cementación.

15

Tabla 28. Resumen del balance del proceso de recuperación de la Ag contenida en la aleación inicial de la que procede el lodo anódico.

Plata en aleación inicial (g)	56,5
Plata en lodo anódico (g)	53,79
Plata en residuo de lixiviación (g)	0,26
Plata en disolución de lixiviación (g)	53,54

Plata cementada (%)	99,99
Plata extraída (g)	53,53
Plata extraída del lodo (%)	99,52
Plata recuperada de aleación inicial (%)	94,75

Respecto del lodo anódico, la recuperación de la Ag es del 99,5% y respecto de la aleación inicial, de un 94,7%, lo que representa una producción de Ag de 21,30kg/t.aleación.

5

La composición química de la Ag recuperada por cementación, obtenida mediante Espectroscopia de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), indica un contenido de impurezas < 1%.

10 Morfológicamente, la Ag muestra un aspecto particulado y homogéneo (FIG. 17). El espectro EDS no detecta impurezas significativas.

5.4. Extracción líquido-líquido del cobre contenido en disoluciones acuosas procedentes del proceso de cementación de plata sobre cobre

15

El agente de extracción utilizado fue la mezcla 20% de Oxima (ACORGA PT5050) en Exxsol D-100.

20 La Tabla 29 recoge los contenidos de Cu y Ag en las soluciones obtenidas después del proceso de extracción-reextracción.

Tabla 29. Concentración de Cu y Ag en disolución después del proceso de extracción-reextracción.

Muestra de la que procede la disolución de cobre A2-A	(Ag: 0,395±0,002 mg/L,	Cu: 1,39±0,01 g/L)
Cu _{solución} después de extracción (g/L)	0,137±0,002	
Cu _{extraído} (%)	95,07	
Cu _{solución} después de re-extracción	2,50±0,01	

(g/L)	
Cu _{reextraído} (%)	99,76
Ag _{solución} después de extracción (mg/L)	0,78±0,01
Ag _{extraída} (%)	1,27

Se observa que el porcentaje de Cu extraído en la fase orgánica es del 95,07% y su re-extracción con solución de H₂SO₄ 2M es superior al 99%.

- 5 El contenido en Ag en la solución después de la extracción es del 1,3. De esta forma se consigue extraer el Cu contenido en la disolución acuosa de partida en un alto porcentaje (95,07%), limpiando de Cu la fase orgánica y posibilitando su reutilización. La fase acuosa presenta un contenido de Ag residual de 0,39 mg/L.
- 10 6. ALEACIÓN TIPO Sn-Pb.

6.1.- Influencia de la concentración de H₂SO₄ libre en el electrolito.

15 Se prepararon diversos electrolitos con distintas concentraciones de H₂SO₄. Todos los electrolitos tenían pH <1. A todos los electrolitos se añadieron 1g/L de Tiourea (concentración de tiourea = 0,13 M) y se llevó a cabo la electrolisis de una aleación tipo Sn-Pb en las siguientes condiciones (I: 1,20 A; caudal de electrolito: 5 l/h; separación ánodo/cátodo: 4 cm).

20 En cada electrolito se determinó la concentración de ácido libre, determinándose el Número Total Ácido (Total Acid Number, TAN), que expresa los ml de NaOH de concentración 0.1N necesarios para neutralizar 10 ml de solución de electrolito.

25 Por lo que el Número total Ácido está expresado en ml. Teniendo en cuenta la definición se puede establecer que:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{Electrolito}} \cdot N_{\text{Electrolito}}$$

$$N_{\text{Electrolito}} = (V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}) / V_{\text{Electrolito}}$$

30 Según la definición de TAN: $V_{\text{NaOH}} = \text{TAN (ml)}$, $N_{\text{NaOH}} = 0.1\text{N}$, $V_{\text{Electrolito}} = 10 \text{ ml}$;

$$N_{\text{Electrolito}} (\text{N}) = (\text{TAN ml} \cdot 0.1 \text{ N}) / 10 \text{ ml} = \text{TAN} \cdot 0.01$$

Para el ácido sulfúrico $N_{\text{Electrolito}} (\text{N}) = M_{\text{Electrolito}} (\text{M}) \cdot 2$; $M_{\text{Electrolito}} (\text{M}) = N_{\text{Electrolito}} / 2$

5 $M_{\text{Electrolito}} (\text{M}) = (\text{TAN} \cdot 0.01) / 2 = \text{TAN} \cdot 0.005$

Al final de cada ensayo de electrolisis, se determinó el rendimiento de estaño depositado, obteniéndose los valores que se recogen a continuación en la Tabla 30:

10 Tabla 30: rendimiento de Sn depositado en función del número total ácido y/o concentración del ácido (M).

TAN (ml)	[ácido] (M)	Rendimiento Sn depositado (%peso)
100	0,5	60,7
150	0,75	83,7
196	0,98	93
206	1,03	75,4
214	1,07	57,2
250	1,25	35,2

15 Para obtener un alto rendimiento en Sn, el electrolito debe de contener una concentración determinada de ácido sulfúrico libre, expresada ésta por la medida del TAN y sus correspondientes concentraciones molares.

6.2.- Resultados del electrorefino.

20 Los ensayos realizados fueron llevados a cabo en continuo durante 264 h, hasta conseguir una pérdida de la masa del ánodo de 1020 g. (25% de la masa inicial). Las condiciones de operación se resumen a continuación:

- Intensidad de corriente (A): 1,20
- Densidad de corriente (A/m²): 109,1
- 25 • Flujo del electrolito (L/h): 5
- Separación cátodo-ánodo (cm): 4
- Tiempo (h): 264

La velocidad del proceso de electrorefino es, en este caso, de 3,9 g/h (Tabla 31), obteniéndose un estaño metálico del 99,93%.

5 Tabla 31. Composición química del depósito de estaño (expresado en % en peso) obtenido en modo continuo en el electrorefino de una aleación tipo Sn-Pb.

Ensayo	Flujo del electrolito (L/h)	Sn (%)	Cu (%)	Pb (%)	P (%)	S (%)	Depósito de Sn (g/h)
SAN7	5	99,930	0,002	0,029	0,007	0,030	3,86

10 Los depósitos catódicos están formados por grandes láminas de Sn metálico, homogéneas, sin formación de dendritas.

El balance del proceso (Tabla 32) indica que la recuperación del Sn representa el 83,7% del estaño contenido en la aleación inicial.

15 Tabla 32. Resumen del balance del proceso de recuperación del Sn contenido en la aleación inicial.

Sn en aleación inicial (g)	656,65
Sn electrorefinado* (g)	550,21 g
Sn (%)	99,93
Sn recuperado (g)*	549,82
Sn recuperado de aleación inicial (%)	83,73

20 *Masa total de Sn electrorefinado después de 264 h de proceso hasta conseguir una pérdida de la masa del ánodo de 1020 g

Durante todo el proceso de electrorefino se utilizó el mismo electrolito, manteniéndose el valor de su pH entre 0 y 1. El análisis del electrolito, después de las 264 h de operación, indicó un aumento de la concentración de Sn equivalente a 7,6 g/L.

25

6.3. Características del lodo anódico

El lodo obtenido después del proceso de electrorefino, es un sólido de aspecto denso, compacto, muy adherido a la superficie del ánodo y de color grisáceo. La producción del lodo fue de 0,84 kg lodo/kg estaño depositado en el cátodo.

La composición química (Tabla 33) muestra un claro enriquecimiento en Pb, que llega a alcanzar el 77% en peso. Este lodo, puede ser tratado por técnicas pirometalúrgicas para la recuperación del plomo.

10

Tabla 33. Composición química del lodo anódico (sólo elementos mayoritarios, % peso $\geq 0,48$) obtenido en el electrorefino de una aleación de tipo Sn-Pb.

Elemento	Lodo anódico (LAN-4) (%)
Pb	76,60
Sn	13,00
Cu	0,48

15 Desde un punto de vista mineralógico, el lodo está formado por sulfato de plomo (anglesita (PbSO_4) (ficha: 00-036-1461)), óxido de estaño (SnO_2) (ficha: 00-033-1374), y en menor proporción, estaño (Sn) (ficha: 00-004-0673) y sulfato de estaño (00-017-0935) (FIG.18).

20 Morfológicamente, el lodo es un material heterogéneo. Las zonas de concreción del Sn presentan dos morfologías distintas. Una masa globular, probablemente de Sn metálico y partículas de tamaño comprendido entre 10-20 μm , probablemente de SnO_2 (FIG.19.). El Pb se concentra en forma de pequeñas partículas, oscuras, de morfología hexagonal, incluidas en la superficie de los granos de SnO_2 .

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de estaño (Sn) con una pureza mayor del 99% a partir de una aleación de Sn que comprende Pb, caracterizado porque
5 comprende una etapa de recuperación de Sn por electrorefino que se lleva a cabo en una celda electroquímica, donde
el ánodo está formado por la aleación de partida,
el cátodo por Sn con una pureza mayor del 99%
el electrolito es una solución de Sn en ácido sulfúrico que comprende tiourea
10 como aditivo orgánico donde
la concentración del ácido es de entre 0,5 y 1,05 M,
la concentración de tiourea es de 0,13 M,
y la concentración de Sn es de $1.81 \cdot 10^{-3} \pm 0.05 \cdot 10^{-3}$ M;
siendo el flujo del electrolito en la celda electroquímica de entre 2,5 y 10 l/h
15 y donde
se aplica una intensidad de corriente entre los electrodos, entre el ánodo y el cátodo que forman la celda electroquímica, de entre 0,6 y 1,2 amperios.
2. Procedimiento según cualquiera de las reivindicación 1, donde la aleación de Sn
20 que comprende Pb es una aleación Sn-Pb.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la aleación de Sn que comprende Pb se selecciona de entre Sn-Pb-Ag y Sn-Pb-Sb.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la aleación de Sn que comprende Pb es una aleación de Sn-Pb-Ag que comprende una etapa adicional a') de recuperación de Ag, después de la etapa a) de electrorefino, caracterizada por comprender las siguientes etapas:
- 30 a'1) Poner en contacto el lodo anódico compuesto por Ag impura o una aleación de Ag-Pb impura con ácido nítrico concentrado,
a'2) Añadir agua destilada a la disolución obtenida en la etapa a),
a'3) Filtrar
a'4) Recuperación de la Ag contenida en la disolución acuosa obtenida en
35 la etapa a'3) por cementación con Cu electrolítico.

5. Procedimiento según la reivindicación anterior, que comprende una etapa adicional a'') de recuperación del Cu contenido en las disoluciones acuosas de la etapa a'), caracterizada por comprender las siguientes etapas:
- 5 a''1) extracción líquido-líquido del Cu con una oxima, y
a''2) de reextracción líquido-líquido del Cu con ácido sulfúrico.
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la oxima de la etapa a''1) se selecciona de la lista que comprende cetoxima, salicilaldoxima o cualquiera de sus combinaciones.
- 10
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una etapa de recuperación de Pb del lodo anódico formado en la etapa de electrorefino (a) o del lodo anódico posterior a la etapa (a`) por técnicas pirometalúrgicas convencionales.
- 15

FIG.1

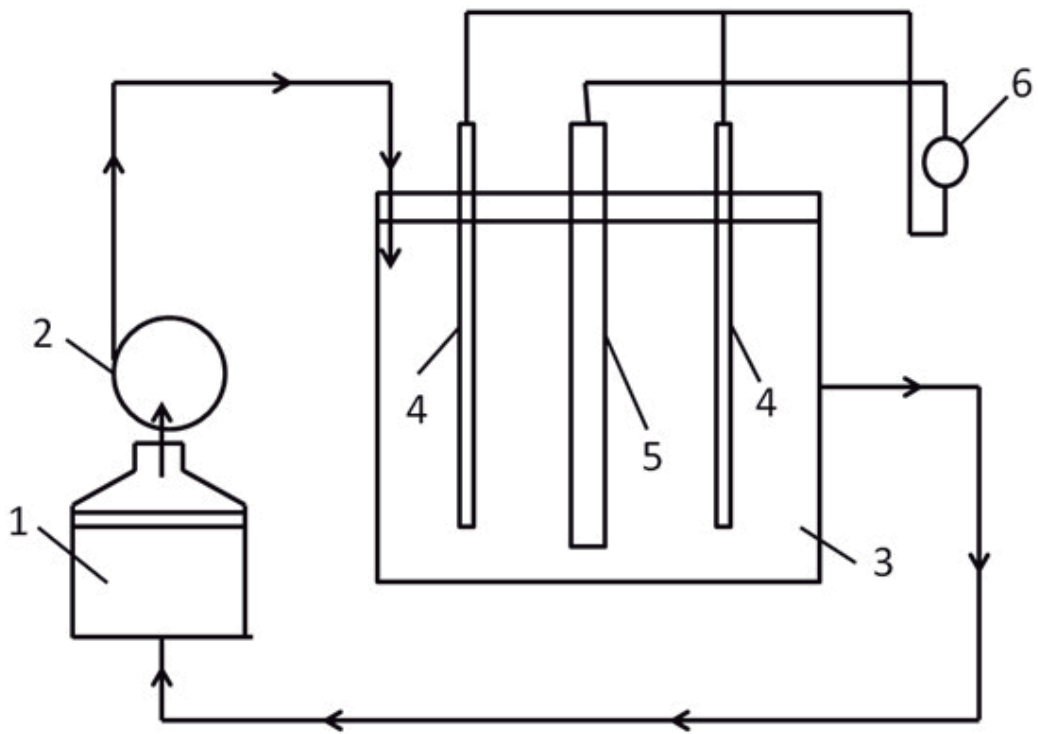


FIG. 2.

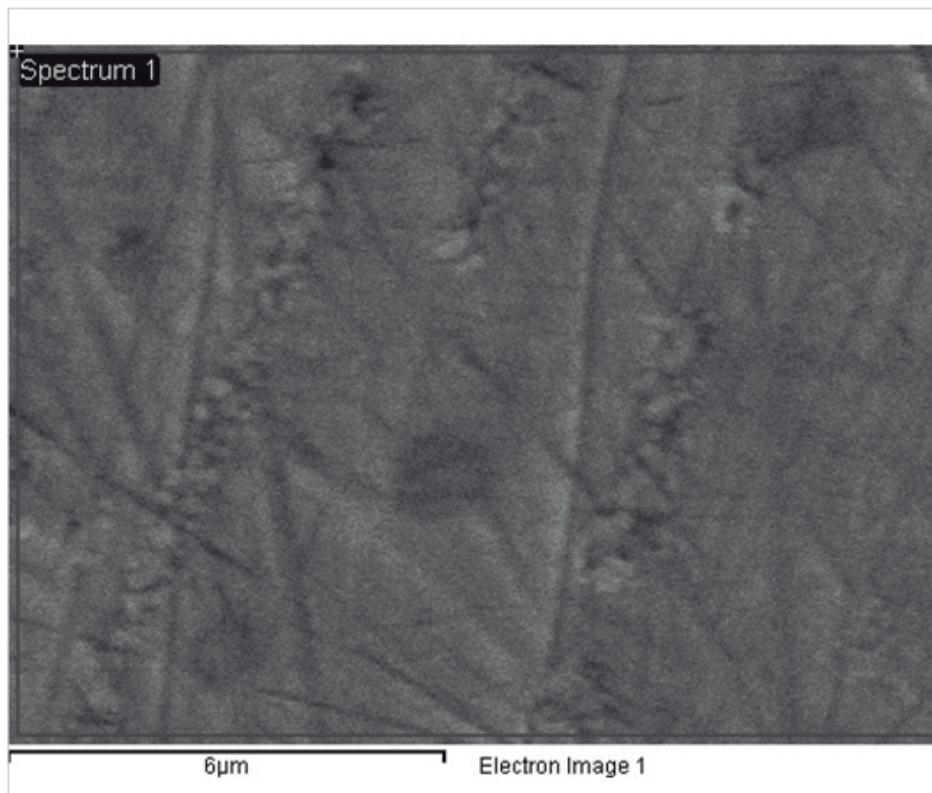


FIG. 3.

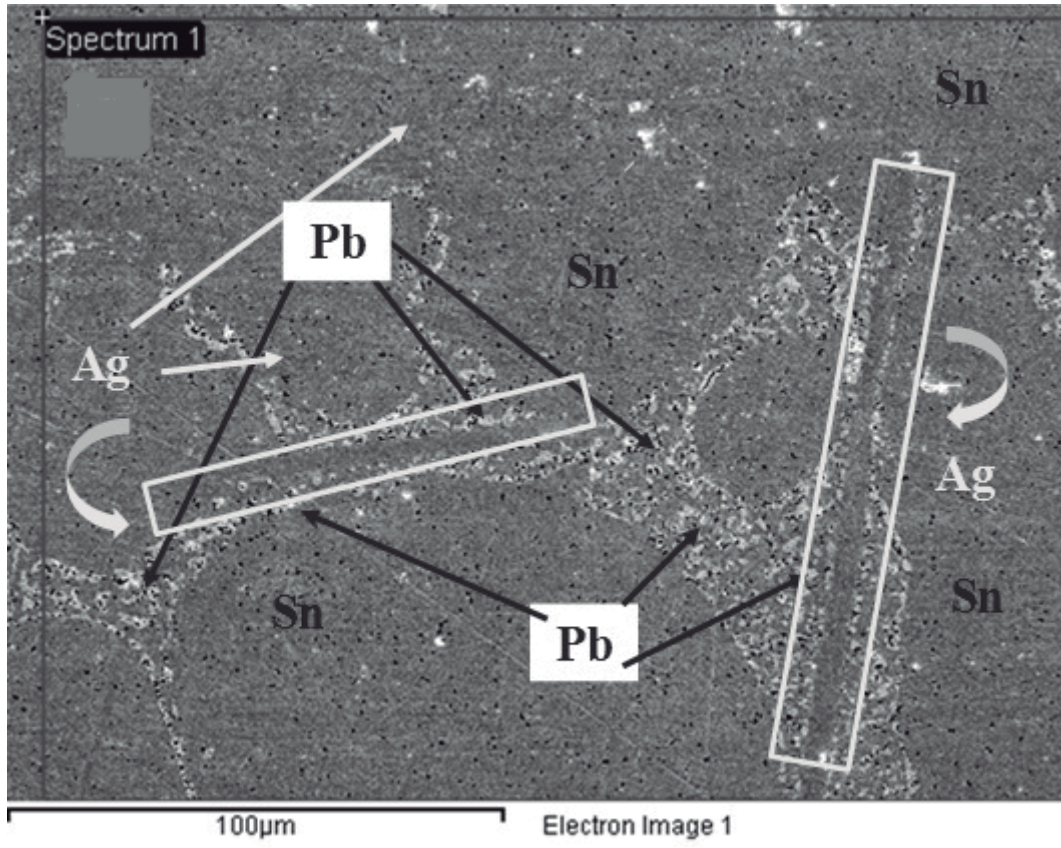


FIG. 4.

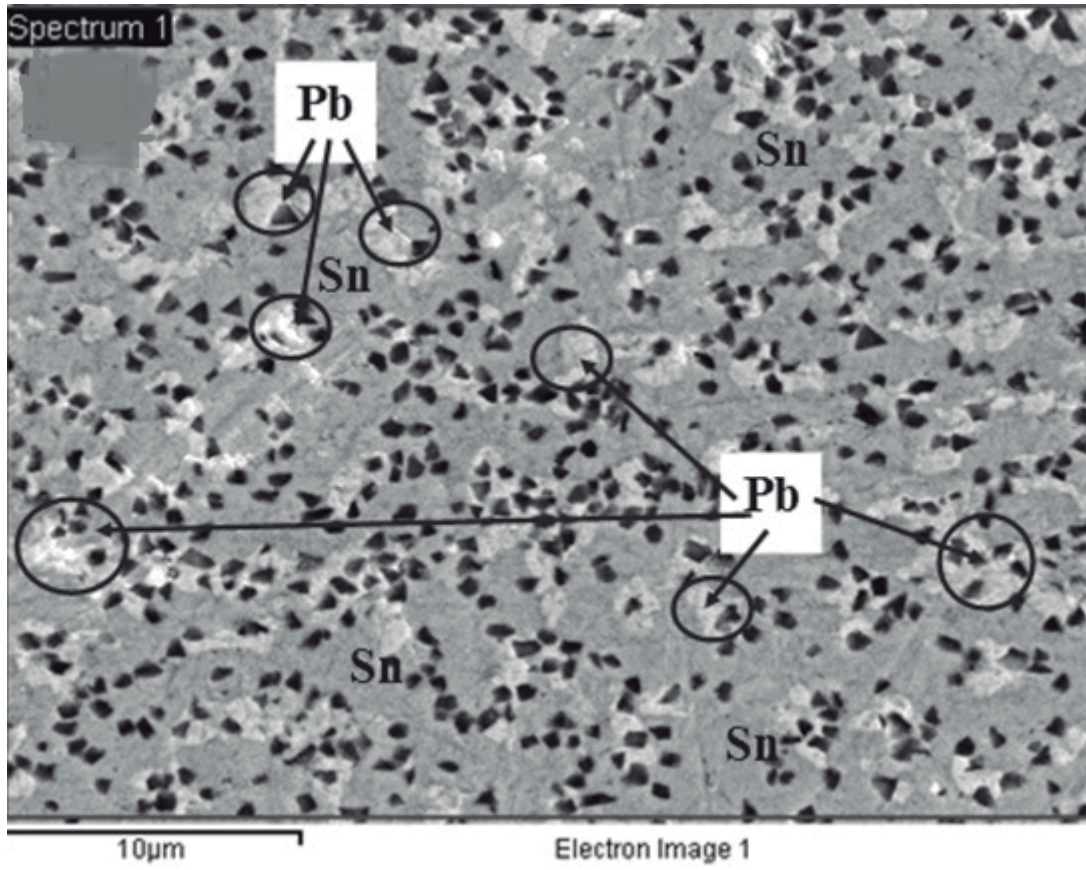


FIG. 5.

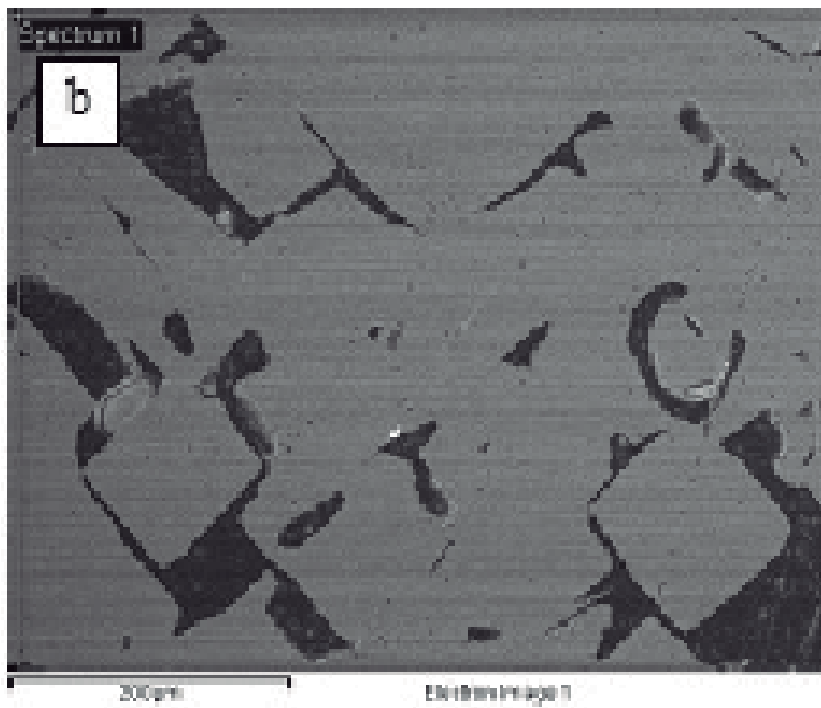
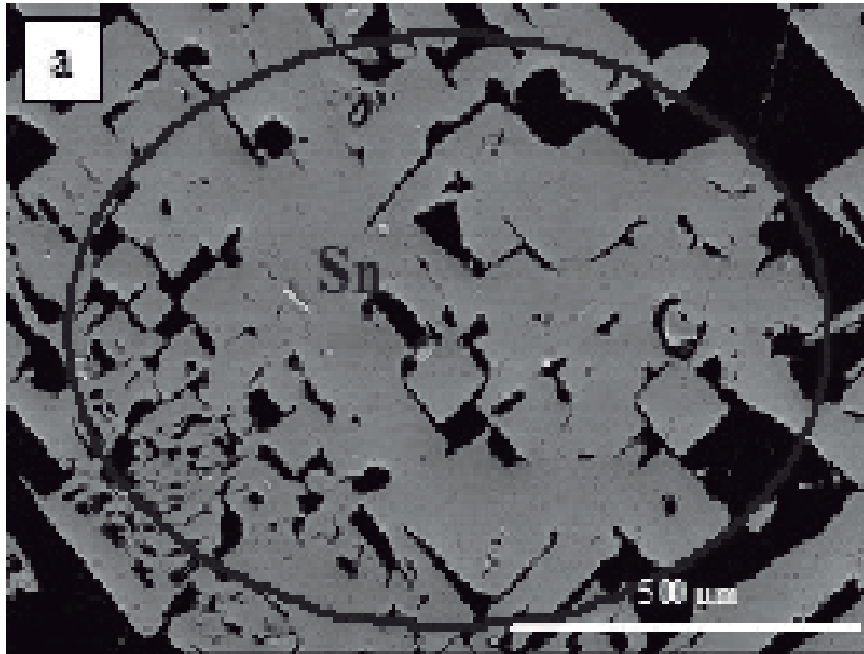


FIG. 6.

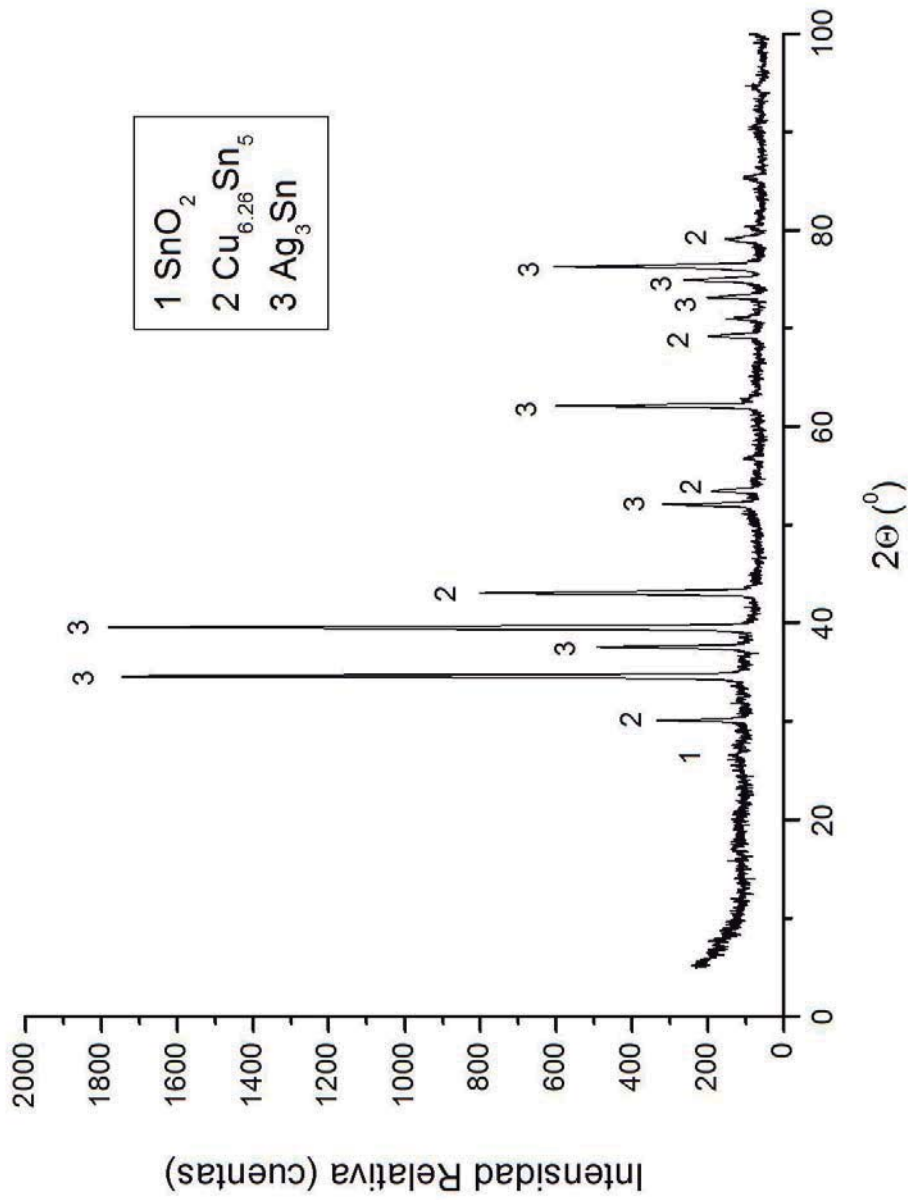


FIG. 7.

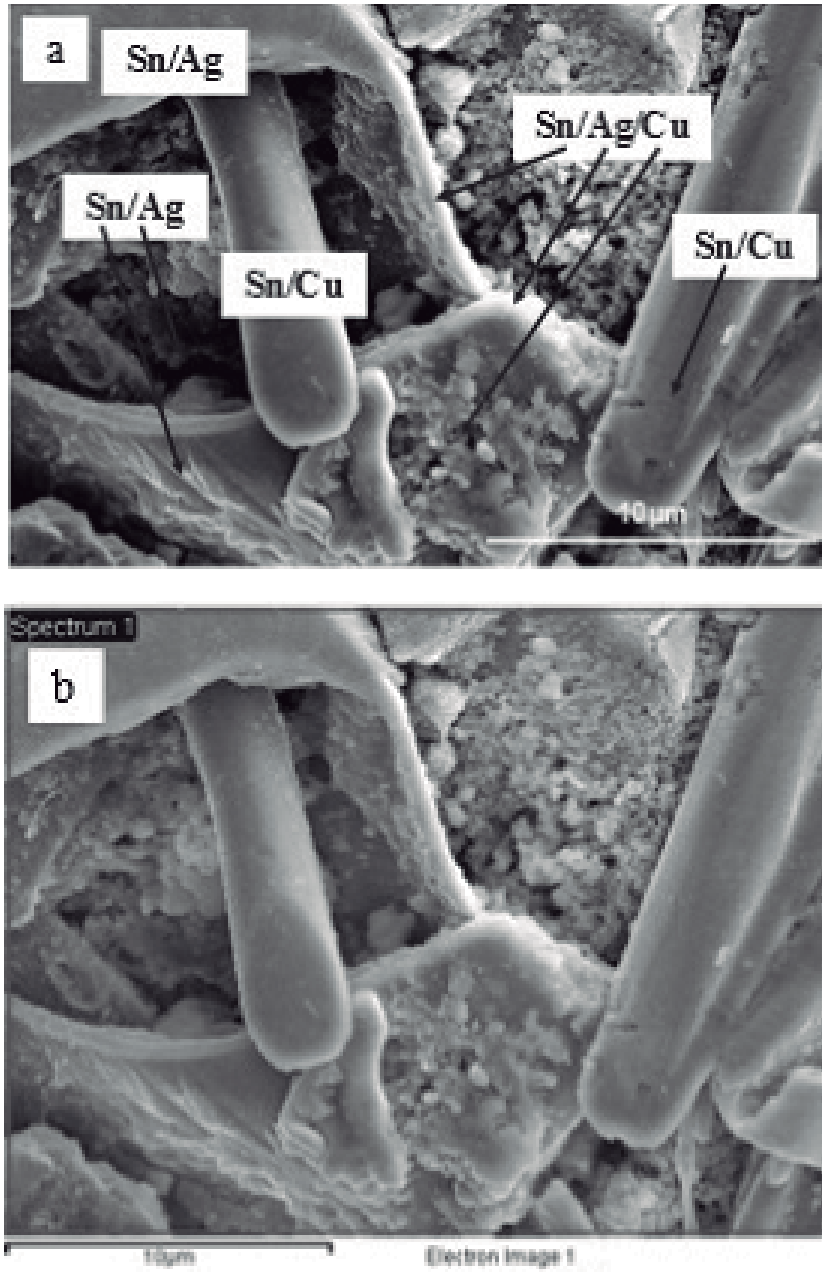


FIG. 8.

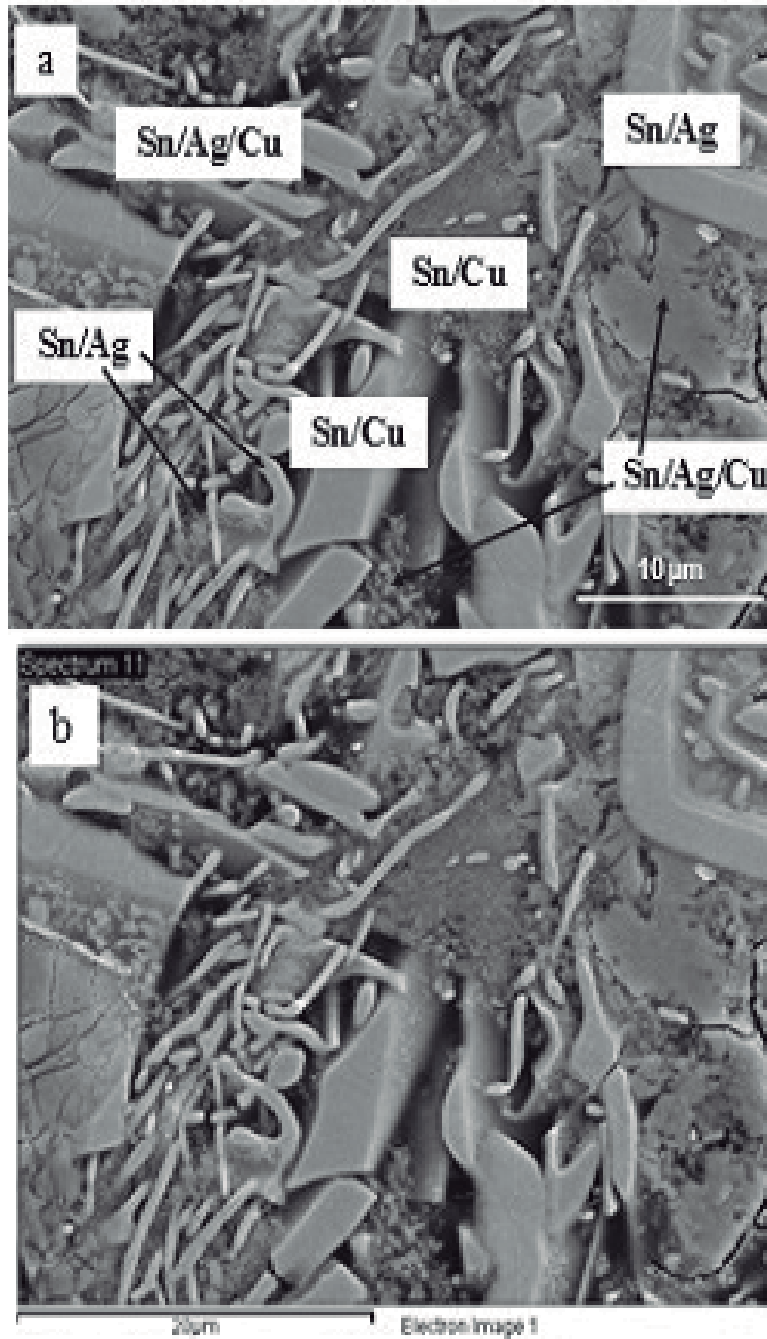


FIG. 9.

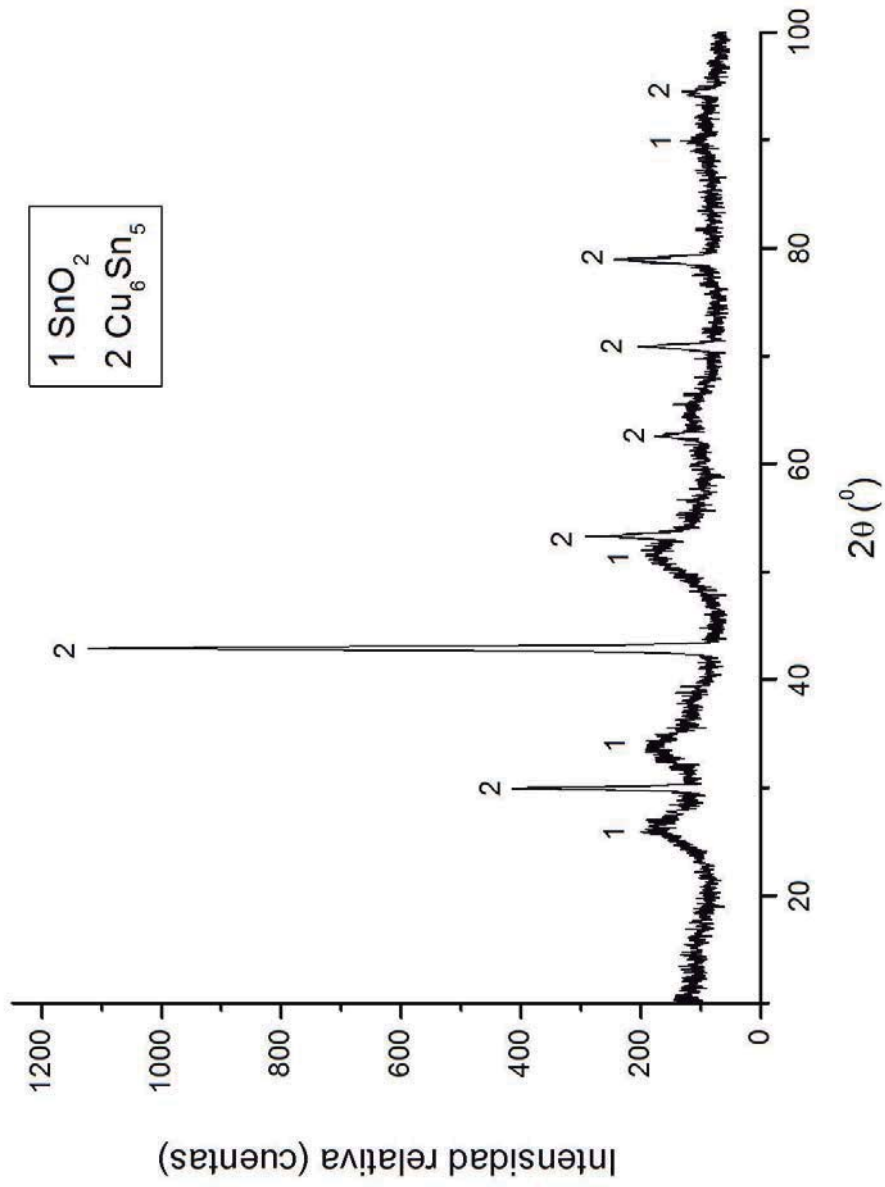


FIG. 10.

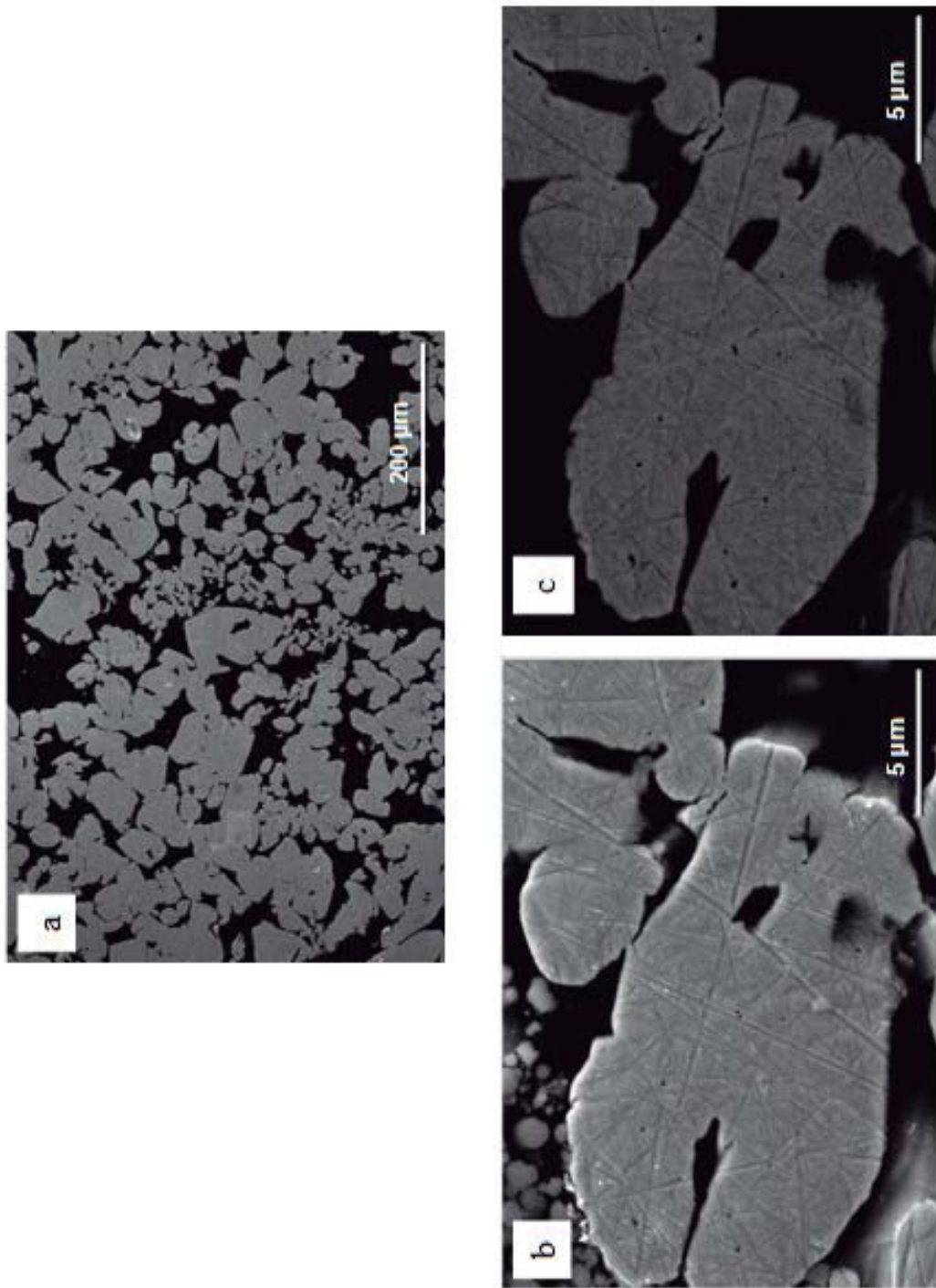


FIG. 11.

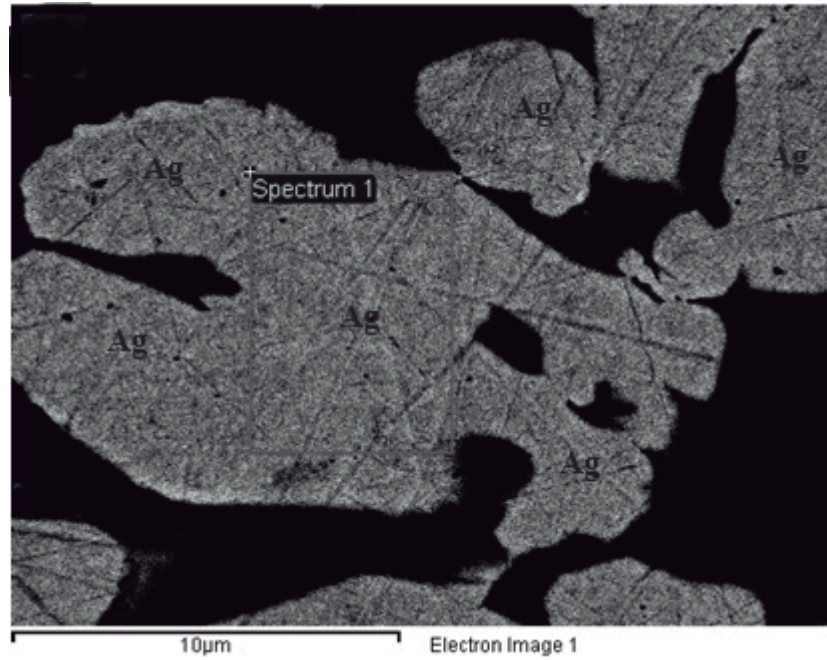


FIG. 12.

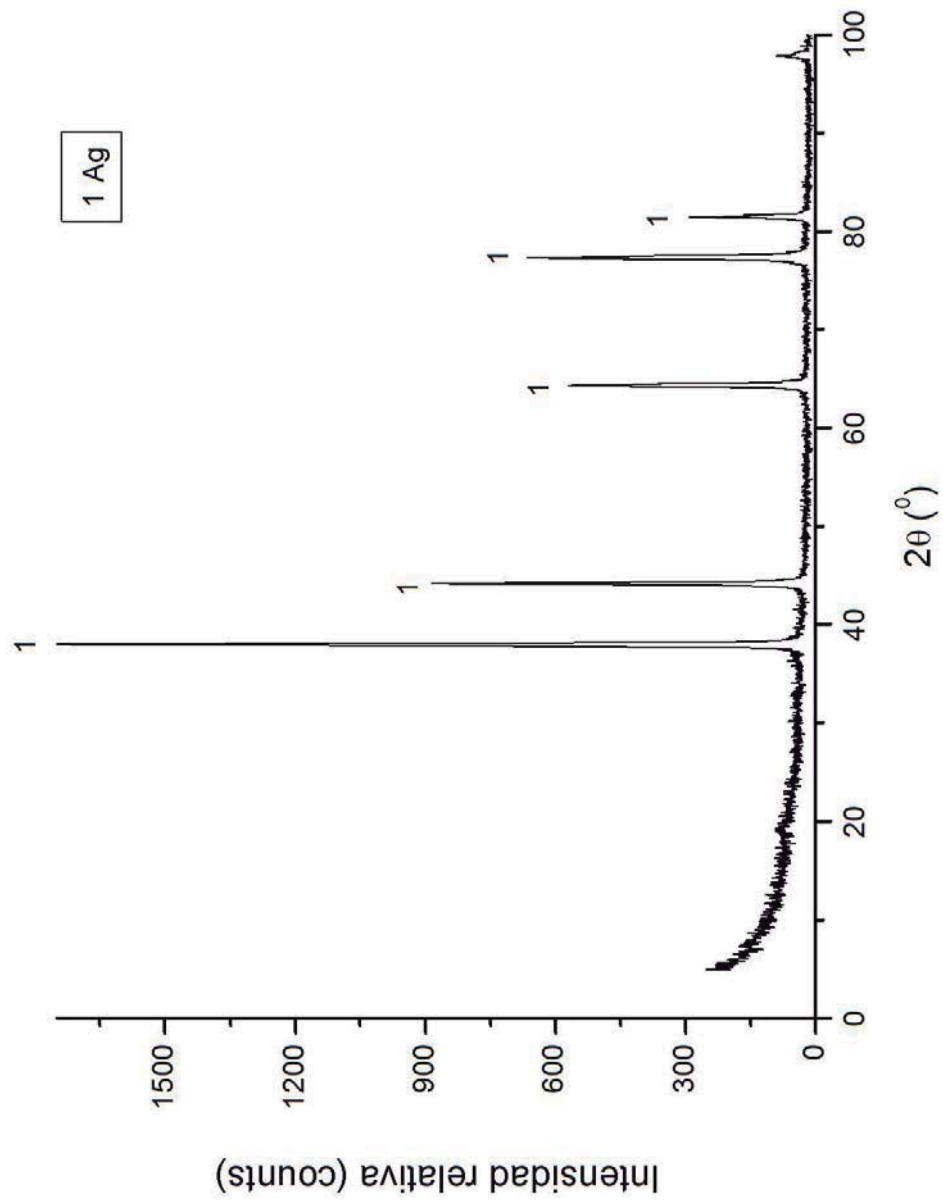


FIG. 13.

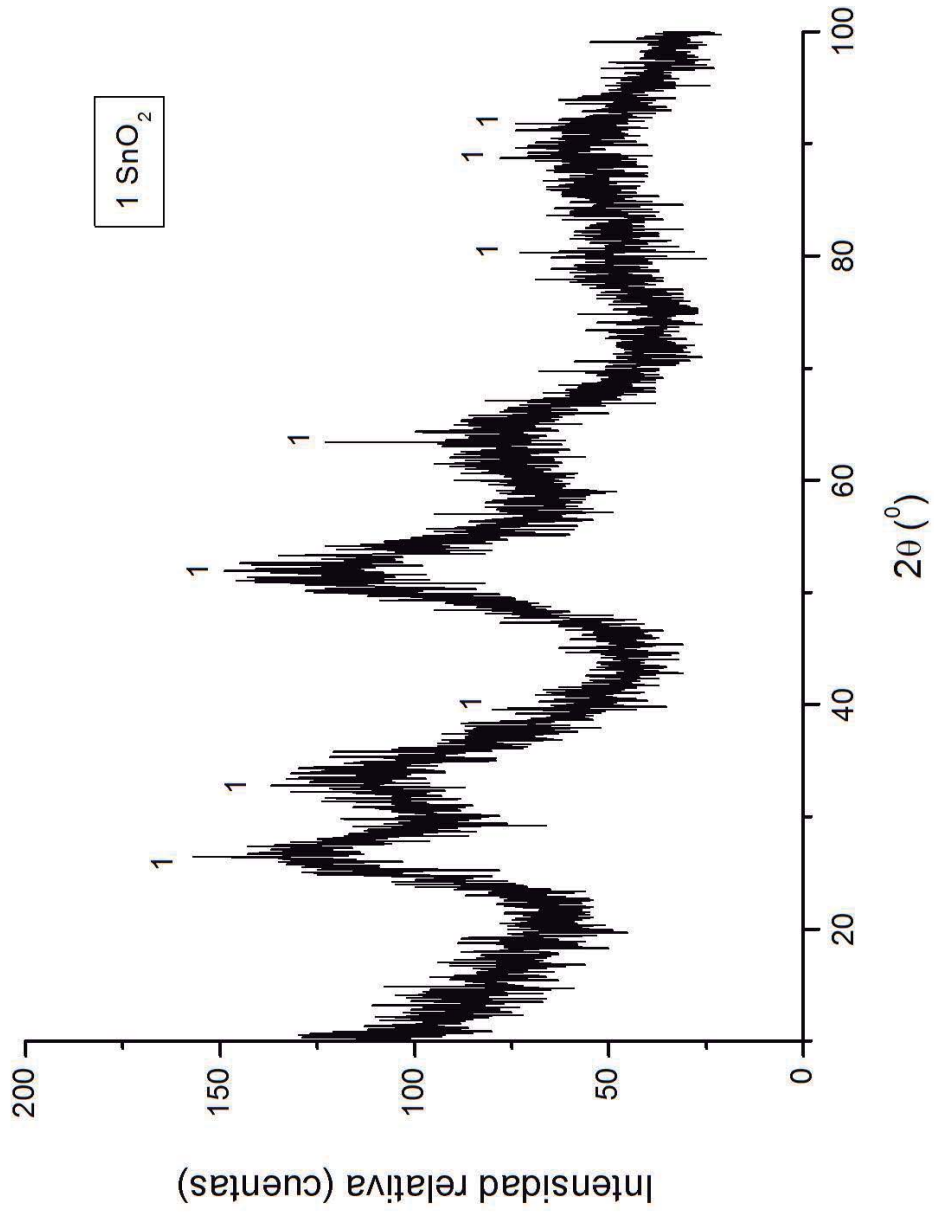


FIG. 14.

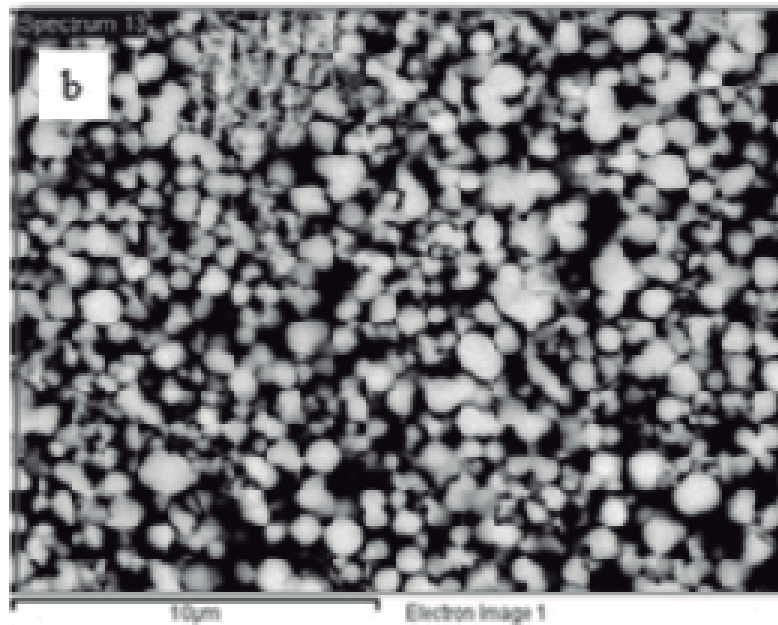
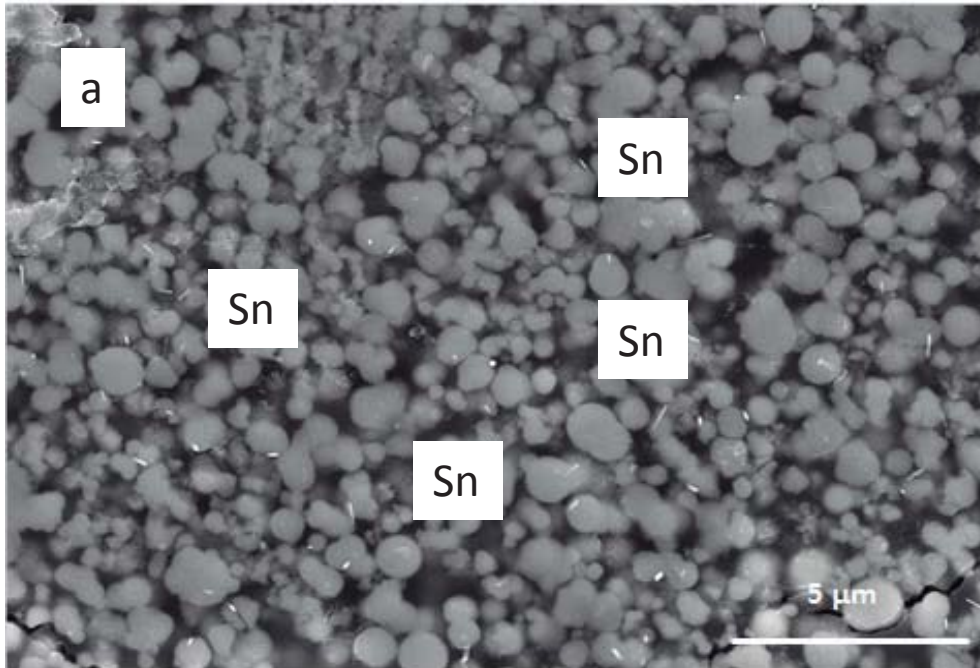


FIG. 15

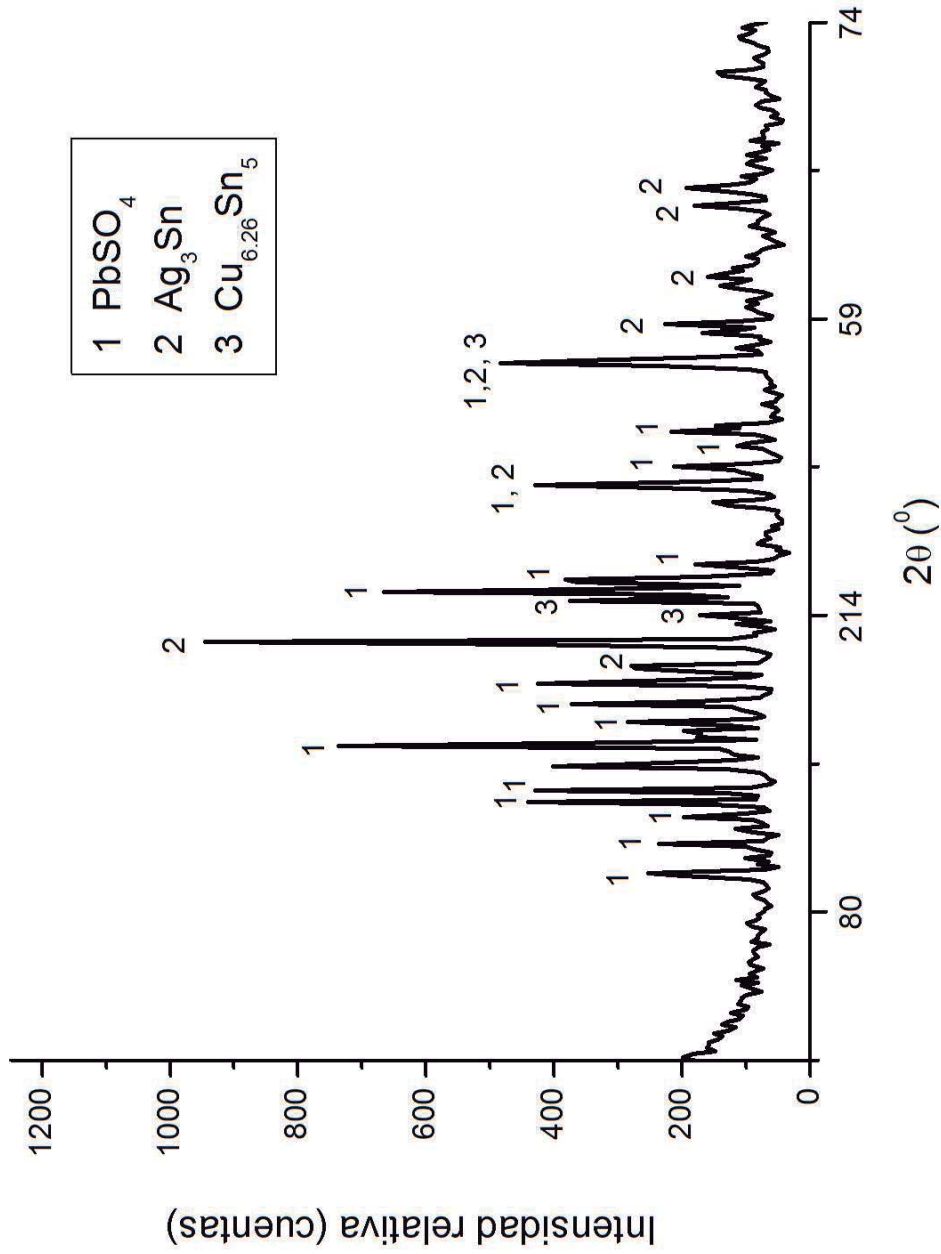


FIG. 16.

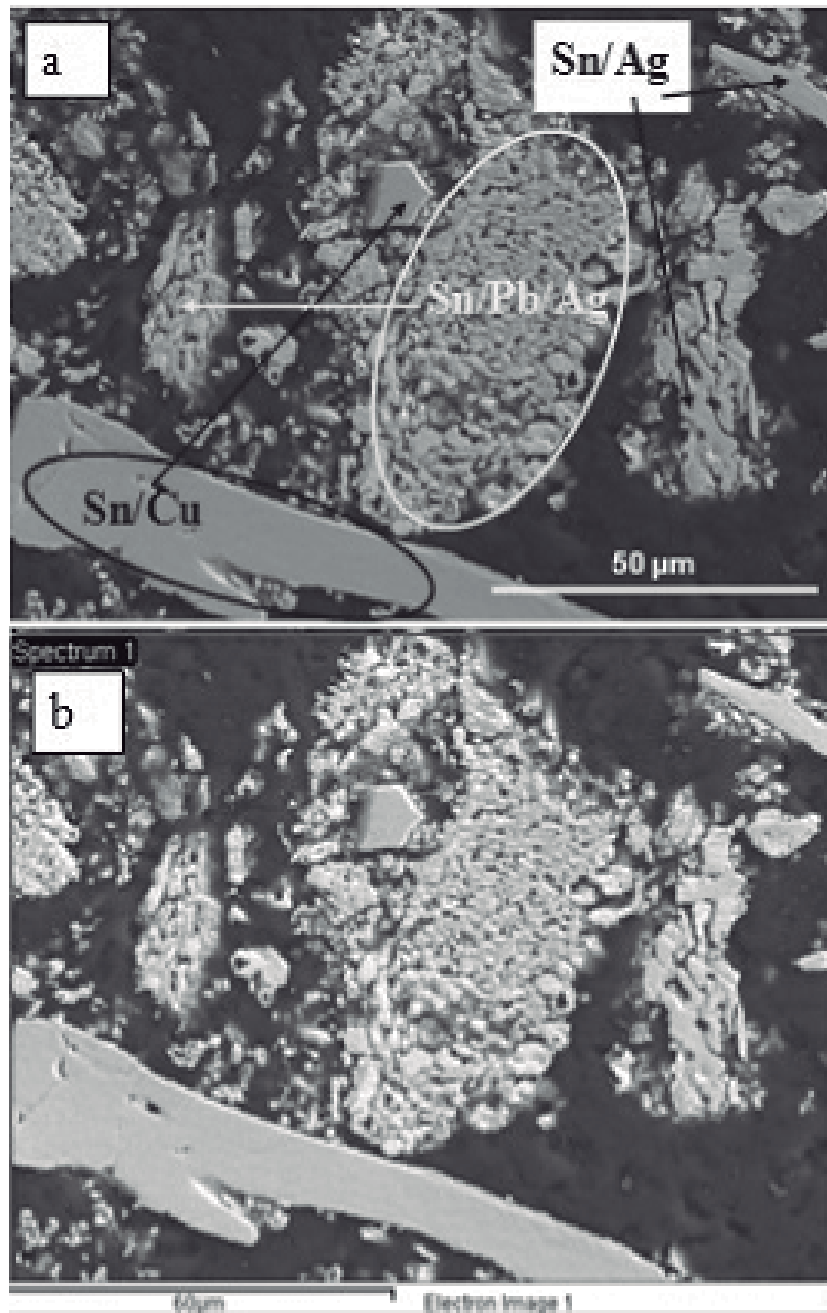


FIG. 17.

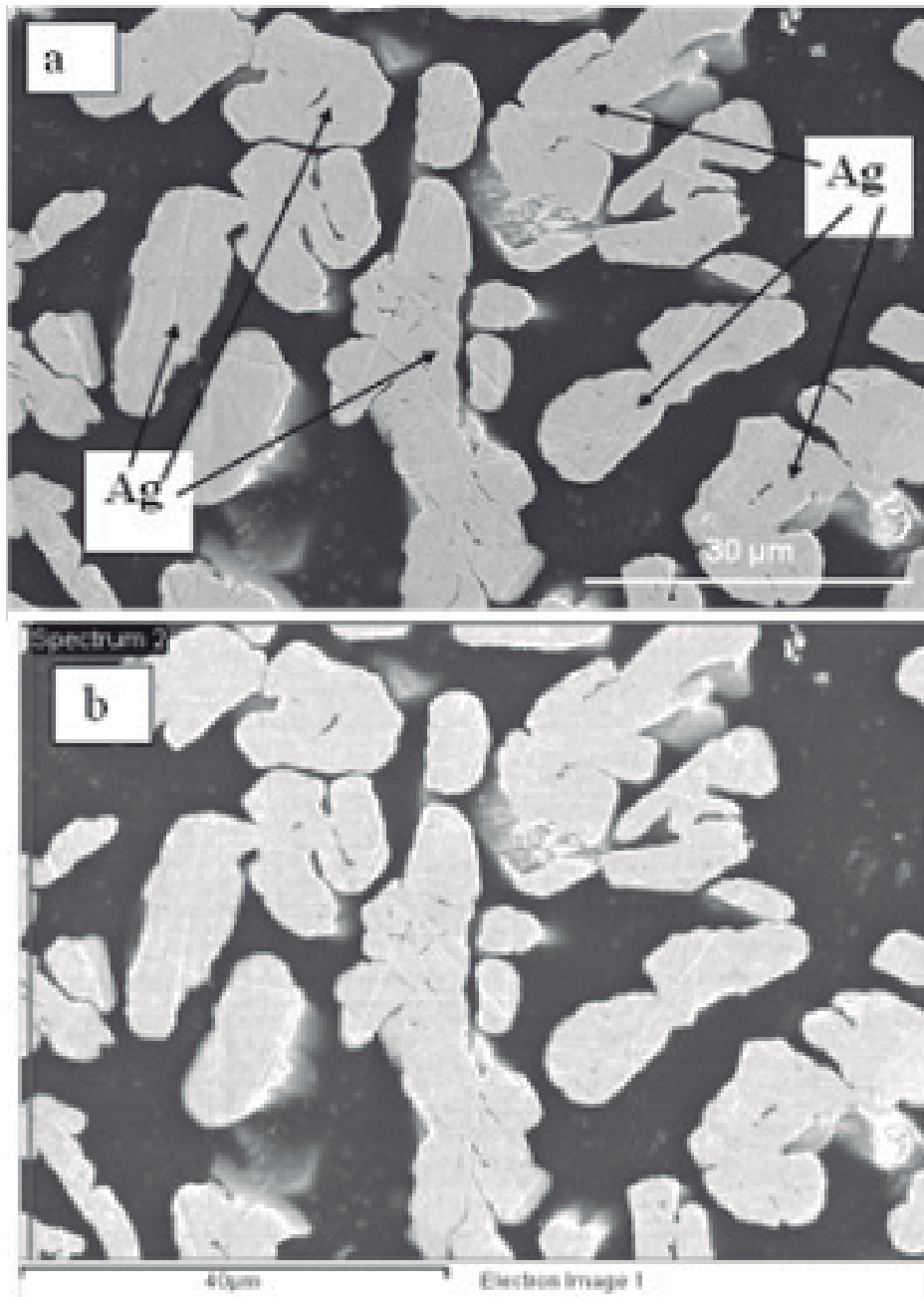


FIG. 19.

