

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 956**

21 Número de solicitud: 201631166

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.09.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.04.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070597

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (65.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid ES y
WEEE INTERNATIONAL RECYCLING, S.L.
(35.0%)**

72 Inventor/es:

**LAGUNA CASTRILLO, Mariano;
TEJEDOR SERRANO, Nerea y
DIEZ ALONSO, Jesus Julian**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE TÁNTALO METAL DECONDENSADORES ELECTROLÍTICOS**

57 Resumen:

Procedimiento para la recuperación de tántalo metal de condensadores electrolíticos.

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la recuperación de tántalo metal a partir de condensadores electrolíticos. El procedimiento incluye varias etapas, principalmente operaciones físicas para la extracción del tántalo de los condensadores, siendo especialmente importantes la trituración del material oscuro que comprende tántalo metal y MnO₂ y las condiciones de reducción de este último compuesto para obtener el tántalo metal. Estas operaciones no deben afectar al tántalo existente ni aportar a la mezcla de reacción ningún elemento metálico. De esta manera se asegura que el tántalo permanece como tal y que no se impurifica con ningún componente adicional.

ES 2 662 956 A1

**PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE TÁNTALO METAL DE
CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS**

DESCRIPCION

5

SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION

El procedimiento objeto de la presente invención se enmarca en el sector de la recuperación de metales valiosos a partir de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, más especialmente del tántalo de los condensadores.

10

El procedimiento incluye varias etapas, siendo especialmente importantes la trituración del material oscuro que comprende tántalo metal y MnO_2 y las condiciones de reducción de este último compuesto para obtener el tántalo metal.

15

ESTADO DE LA TECNICA

Actualmente se descartan al año entre 20 y 50 toneladas de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos en el mundo. Debido a la importancia y escasez de algunos de los metales y materias primas que contienen estos residuos, es interesante su aprovechamiento. Teniendo en cuenta esto, la Comisión Europea (CE) publicó en 2011 [Documento COM (2011) 25 final "Abordar los retos de los mercados de productos básicos y de las materias primas"; 2/2/2011] un documento en el que aparecía una clasificación de catorce materiales por ser su situación especialmente significativa y crítica, entre los que figuraba el tantalo.

20

Existen técnicas de recogida y tecnologías de reciclado bastante avanzadas para algunas aplicaciones de metales preciosos (Pt, Pd, Au, Ag) por lo que se consiguen porcentajes de reciclado superiores al 50% para estos elementos. Para las tierras raras así como para Ta, Ga e In el porcentaje de reciclado es menor al 1%, a pesar de ser materiales críticos según la CE.

25

30

El tántalo presenta una abundancia del 0,0001% (1 ppm) en la corteza terrestre. Algunas de sus propiedades físicas vienen dadas en la siguiente tabla:

Tabla 1. Propiedades físicas del Tántalo

Punto de fusión (°C)	2980
Punto de ebullición (°C)	5534
Entalpía de fusión (kJ/mol)	24,7
Entalpía de vaporización (kJ/mol)	758,2
Entalpía de atomización (kJ/mol)	782
Densidad, a 20°C (g/cm³)	16,65
Resistividad eléctrica (Ω·m)	~12,4

A temperatura alta es atacado por O₂ y por los halógenos; además es capaz de combinarse con la mayoría de no metales. Queda pasivado por un recubrimiento de óxido, lo que le aporta resistencia a la corrosión. Es inerte a los ácidos no oxidantes y los álcalis fundidos lo atacan a temperaturas elevadas. Su máximo y más estable estado de oxidación es +5. En estados de oxidación inferiores suele formar “clústers” hexanuclares con enlaces metal-metal [Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Química Inorgánica* ; Pearson Educación S.A., 2006. pp. 654-658].

El tántalo se encuentra principalmente en la naturaleza en una serie isomorfa de minerales que contienen óxidos de tántalo, niobio, hierro y manganeso, y especialmente en un mineral compuesto por colombita y tantalita, de color negro o marrón muy oscuro, más conocido como coltán. Las escorias de la metalurgia del estaño (Tailandia, Malasia, Brasil) constituyen una fuente no primaria de Ta, previamente concentradas pirometalúrgicamente para elevar su contenido de Ta₂O₅. Otra fuente de Ta se encuentra en depósitos pegmatíticos (un tipo de roca ígnea), tanto en canteras a cielo abierto en Australia, como subterráneas en Canadá, de los que se extrae por voladura y trituración y se concentra posteriormente por gravedad.

Los tamaños atómicos semejantes de Nb y Ta debidos a la contracción de los lantánidos, hacen que se encuentren juntos en la naturaleza formando el niobato-tantalato de hierro y manganeso (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆. Este compuesto es el constituyente del coltán. Debido a la importancia actual del tántalo en la tecnología, se han tenido que poner a punto métodos para separarlo del niobio. Actualmente, una vez separado el Ta del Nb, se reduce el heptafluorotantalato, K₂TaF₇, con sodio. Este método

fue utilizado primero por Siemens & Halske AG a principios del siglo veinte, y se ha ido mejorando con el paso del tiempo. El reactor se introduce en un horno de arco eléctrico y se calienta por debajo de 1000°C. Es necesario controlar la temperatura, el diluyente y la agitación porque de ellas depende la calidad del tántalo. Si el Ta es separado del Nb en
5 forma de Ta₂O₅, se reduce el óxido electroquímicamente, pero no se alcanza calidad suficiente para algunas aplicaciones

[López-López G., López-López J., García-Yagües M. R; TÁNTALO: Un metal estratégico, Ingeniería y Tecnologías químicas, Vol. 84, nº3, (2009), pp. 1-6].

10

Las mayores reservas de coltán (80%) se encuentran en África, sobre todo en la zona de la República Democrática del Congo. Desde que se extendió el uso de los dispositivos electrónicos, el tántalo extraído de otras partes del mundo como Australia, Brasil o Tailandia empezó a escasear. A pesar de que este tipo de dispositivos incluyen
15 cantidades pequeñas del metal, utilizan más del 80% de la extracción mundial de Ta.

El tántalo se utiliza en la industria para construir recipientes de reacción e intercambiadores de calor que se vayan a colocar en atmósferas corrosivas, por su inercia química. También en biomedicina, para suturas, tornillos, alambres, mallas,
20 implantes... por ser un material biocompatible. En los años noventa se aumentó la demanda del metal por su aplicación en electrónica, especialmente en condensadores sólidos de tántalo, uso al que se dedica el 80% de la producción, porque es posible lograr mayores capacidades en menores tamaños.

25 El desarrollo de la industria eléctrica y electrónica ha conducido a un aumento en la demanda de tántalo, por lo que resulta interesante recuperarlos de los dispositivos donde se encuentran una vez terminada su vida útil,. Estos dispositivos suponen entre 20 y 50 toneladas de residuos anualmente.

30 Existen trabajos previos que estudian la recuperación de tántalo de condensadores. Uno de los métodos consiste en una oxidación con aire con una posterior separación magnética y lavado, para tratar lo obtenido con HNO₃ y reducirlo después con Mg, para terminar separando el Ta con un lavado ácido [Matsuoka R., Mineta K., Okabe T. H. *Recycling process for tantalum and some other metal scraps*; Metals & materials society

The minerals. 2004. EPD Congress; Mineta K., Okabe T. H. *Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 66, (2005), pp. 318-321]. Es posible destruir el recubrimiento de resina epoxi del condensador con NaOH para recuperar el Ta sinterizado de su interior, como han encontrado Katano S., Wajima T., Nakagome H. *Recovery of tantalum sintered compact from used tantalum condenser using steam gasification with sodium hydroxide*. APCBEE Procedia, Vol. 10, 2014, pp. 182-186.

El objeto de la presente invención es un procedimiento sencillo para la recuperación del tántalo de los condensadores sólidos que lo contienen. Para ello se fija como objetivo no realizar ninguna reacción química con el tántalo que ya se encuentra en los condensadores como tántalo metal. Esta es la principal diferencia con patentes y publicaciones del estado de la técnica que comienzan por oxidar a tántalo(V), ya que luego deberán emplear métodos de reducción muy enérgicos y costosos, bien electroquímicos o reducción con sodio fundido, que encarecen notablemente el reciclado.

El documento JPS6475632A hace referencia a un procedimiento para recuperar Ta de chatarra electrónica con condensadores. Se menciona en este procedimiento la posibilidad de disolver el MnO_2 de forma eficiente mediante la aplicación, entre otros medios, de H_2O_2 en medio ácido. El Ta resultado de separar el MnO_2 se trata de cara a purificarlo mediante métodos convencionales.

El documento US2013336858A1 refiere que los procesos de recuperación más aplicados no permiten obtener un Ta con pureza suficiente para ser utilizados como materia prima para, por ejemplo, fabricar nuevos condensadores de Ta ya que se arrastran impurezas como Si, Sb, Mn, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Cu, Al que están presentes en las PCBs de donde se extraen los condensadores conteniendo Ta.

Esta publicación remite a la JP2010214352A en lo referente a los procesos de concentración previos (molienda, tamizado, separación magnética, separación por gravedad y, de nuevo, otra separación magnética). Los materiales no magnéticos, donde permanece el Ta, se someten a continuación a un tratamiento ácido con HCl concentrado. En una de las alternativas se contempla la adición de H_2O_2 al tratamiento

ácido lo que se menciona que conduce a retirar en una leve pero superior medida el Cu del sustrato sólido. Este tratamiento ácido al que se somete al resultado de las etapas de separación gravimétrica y magnética no es la última etapa ya que le siguen otras donde se procede a un ataque alcalino, la tostación del sustrato y otro ataque alcalino, todo ello sobre todo para despojar de tungsteno el sustrato sólido.

Wei Yuezhou; Sato Nobuaki; Takenaka Toshihide; Nanjo Michio *Leaching reaction of manganese dioxide from tantalum capacitor scrap. A study on the recycling of high quality rare metal secondary resource*; Shigen to sozai, Vol.105, Nr.2 (1989), 181 – 187 refiere específicamente la utilización del H₂O₂ entre otros agentes para la extracción del MnO₂ del sustrato donde permanece el Ta en condensadores procedentes de chatarra electrónica. Entre los agentes reductores aplicados están Na₂SO₃, H₂O₂, así como el FeSO₄ en medio de ácido sulfúrico. Por lo expuesto, el H₂O₂, junto con el Na₂SO₃, fue el más efectivo al extraer más del 90% del MnO₂ después de actuar sobre el sustrato durante 24 horas a temperatura ambiente.

El documento de Orlov V M.; Kiselev E.N. *Leaching of manganese dioxide from porous bodies*; Russian Journal of Applied Chemistry Vol. 85, Nr.11 (2012), pp.1699-1702, revela literalmente la reducción del MnO₂ con H₂O₂ en medio ácido H₂SO₄ (también HCl). Está orientado a los condensadores de electrolito sólido, si bien no refiere que los condensadores de los que se pretende recuperar el Ta sean sometidos a una operación previa de molienda y separaciones gravimétricas y magnética.

EXPLICACION DE LA INVENCION

En coherencia con lo expuesto en el apartado de estado de la técnica, el planteamiento es desarrollar un procedimiento que incluya principalmente operaciones físicas para la extracción del tántalo de los condensadores.

Caso de plantear alguna operación química esta no deberá afectar al tántalo existente ni deberá aportar a la mezcla de reacción ningún elemento metálico adicional. De esta manera se asegura que el tántalo permanece como tal y que no se impurifica con ningún elemento metálico adicional.

Constituye, por ello, el objeto de la presente invención un procedimiento para la recuperación de tántalo metal de condensadores electrolíticos procedentes de chatarra electrónica que comprende las siguientes etapas:

- 5 - ruptura controlada de los condensadores en partes con un tamaño comprendido entre 0,5 y 1 cm
- separación por gravedad del recubrimiento que rodea al electrodo de tántalo
- separación magnética de los terminales metálicos de los condensadores que contienen al menos Cu y Ni
- aislamiento del material oscuro que se obtiene tras las etapas anteriores y que
- 10 comprende tántalo metal y MnO_2 caracterizado porque la separación del tántalo metal del MnO_2 comprende a su vez:
 - trituración del material oscuro hasta un tamaño comprendido entre 0,1 y 0,5 mm
 - reducción del MnO_2 mediante tratamiento con un agente reductor que comprende ácido cítrico a una temperatura comprendida entre 20 °C y 60 °C durante un periodo de tiempo
 - 15 comprendido entre 90 min y 24 h
 - filtración del producto obtenido en la etapa anterior
 - lavado con una disolución acuosa del sólido resultante de la etapa anterior para eliminar el citrato de manganeso
 - secado del sólido obtenido tras la etapa de lavado a temperatura comprendida entre
 - 20 60°C y 200°C el cual contiene tántalo metal con al menos el 99,5% de pureza.

En un modo preferente de realización del procedimiento objeto de la invención, los condensadores tienen geometría de prisma rectangular con volúmenes comprendidos entre 24 y 240 mm³, realizándose la ruptura controlada de los mismos mediante

25 aplastamiento.

Alternativamente, los condensadores pueden presentar otras geometrías, particularmente elipsoidal.

La etapa de separación por gravedad se realiza mediante flotación en agua quedando

30 abajo la parte interna de los condensadores que contiene el tántalo metal. El material del recubrimiento puede ser de varios tipos, particularmente de resina epoxi ignífuga o cerámico.

La etapa de separación magnética se realiza aplicando un campo magnético con densidad de flujo comprendida entre 0,1 y 0,25 T

5 Opcionalmente, los terminales magnéticos de los condensadores pueden contener otros metales seleccionados entre Ag, Pb, Sn o Zn o mezclas y combinaciones de los mismos. Para un resultado óptimo del procedimiento de la invención, el material oscuro separado en las etapas anteriores debe triturarse hasta un tamaño de 0,2 mm y la posterior reducción del MnO₂ del material oscuro con el agente reductor que comprende ácido cítrico debe realizarse en proporción agente reductor/material oscuro comprendida entre 10 0,4 gr y 20 gr de agente reductor por gramo de material oscuro.

El agente reductor puede comprender adicionalmente ácido oxálico.

15 La disolución acuosa que se emplea para el lavado del sólido resultante tras la etapa de reducción comprende HCl en proporción comprendida entre el 3% y el 33% en peso de HCl en agua y la etapa de secado del sólido, una vez lavado, se realiza a cualquier temperatura entre 60°C y 200°C. Se han realizado ensayos a 75°C y en algunas partidas con H₂O₂ se secó a 140°C..

20 **DESCRIPCION DETALLADA Y MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION**

La primera operación del procedimiento de la invención es la ruptura de los condensadores electrolíticos de tántalo de tipo SMD (Surface Mounting Device), que tienen tamaños de 8x 4,5x 4 cm o menores que se realiza mediante aplastamiento hasta 25 conseguir tamaños comprendidos entre 0,5 y 1 cm. De esta manera se separan bien sus tres componentes: un recubrimiento de resina epoxi ignífuga que rodea a un electrodo de Ta sinterizado de color negro, del que salen dos terminales de metal.

30 De la mezcla se separan las partes de terminales metálicas mediante un imán de 01-0,25 T que contienen metales tales como Cu, Ni y cantidades variables de Ag de modo que pueden ser incorporadas a un proceso de reciclaje de estos metales.

De la mezcla resultante se pueden separar los trozos de resina epoxi del resto de la parte interna mediante flotación en agua. La diferencia de densidades de esta parte

(menor que el agua) de la que mayoritariamente contiene el Ta (densidad del metal 16,65) permite una separación casi completa.

5 La parte interna de color oscuro ha de triturarse hasta un tamaño de entre 0,1-0,5 mm (150-35 mesh) preferentemente 0,2mm (70 mesh).

Esta parte está constituida por tántalo y manganesa (MnO_2) en un análisis promedio de aproximadamente 74% de Ta y el resto 26% MnO_2 , además de pequeñas cantidades de otros elementos.

10 **Tabla 1. Resultado del machacado**

FRACCIÓN	SEPARACIÓN	% (EN PESO) EN LOS CONDENSADORES	% EN PESO (determinado por XRF)
Terminales	Imán	6%	52,11 ± 0,11% Cu 15,41 ± 0,01% Sn 10,46 ± 0,06% Ni 8,66 ± 0,05% Ag 8,01 ± 0,09% Zn 5,35 ± 0,06% Pb
Parte externa	Flotación (arriba)	53,7%	-
Parte interna	Flotación (abajo)	40,3%	83,76% ± 0,21% Ta 16,24% ± 0,21% Mn

Para obtener el metal Ta se procede a una reducción de la manganesa para la que se han ensayado los siguientes reductores:

15 **Tabla 2. Reductores utilizados para reducir Mn(IV)**

REDUCTOR / MEDIO	CONDICIONES	REACCIÓN
Glucosa ($C_6H_{12}O_6$) (H^+)	Temperatura ambiente - 1 día	No
	60°C - 1 día	No
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (H^+)	Temperatura ambiente - 1 día	No
	60°C - 1 hora 30	Sí

	minutos	
Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (H^+)	Temperatura ambiente - 1 día	No
	60°C - 1 hora 30 minutos	Sí
Metanol (CH_3OH) (H^+)	Temperatura ambiente - 1 día	No
2-fenilacetona ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) (H^+)	Temperatura ambiente - 1 día	No
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (H^+)	Temperatura ambiente - 1 hora	Sí

Los mejores resultados se obtienen con ácido cítrico en el que la reducción tiene lugar sin la adición de ácido adicional de ningún tipo, con lo cual el método es suave y solo con aditivos orgánicos cuyos productos de reacción son CO_2 y H_2O y cuyo exceso si se desea eliminar, puede hacerse por calentamiento. La utilización de peróxido de

5

Una vez realizada la reducción se filtra y el sólido resultante se lava en agua para eliminar la disolución conteniendo citrato de manganeso(II).

La reducción con oxalato progresa adecuadamente pero se forma oxalato de manganeso(II) que es insoluble en el medio y es difícil de retirar por lavados y decantación en agua

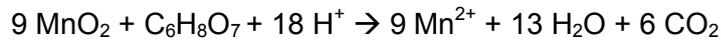
15

Ejemplo

La muestra de partida contiene un 83,76% de Ta y un 16,24% de Mn según los análisis de fluorescencia de rayos X (XRF).

20

Una dispersión de 0,9932 g de muestra en polvo (que contiene 0,2552 g MnO_2 ; 2,94 mmol MnO_2) en 10 ml de agua destilada se trata con ácido cítrico (1,1304 g; 5,88 mmol), siguiendo la siguiente reacción:



La mezcla se deja agitar a 60°C durante una hora y 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se observa una disolución transparente de color verdoso y un sólido negro. Se filtró por gravedad en un embudo cónico con doble papel de filtro y el precipitado se lavó con 10 ml de una disolución de HCl en H₂O 1:10 y después con agua destilada hasta conseguir que las aguas fueran incoloras. El sólido se seca después en la estufa a 75°C sobre un papel de filtro, recogiendo 0,72 g de sólido negro. Este resultado equivale a que a partir de 10 gramos de condensadores de partida se han recuperado 2,9 gramos de tántalo.

10 XRF (Wirec): 99,83 ± 0,08% Ta; 0,17 ± 0,06% Mn.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la recuperación de tántalo metal de condensadores electrolíticos procedentes de chatarra electrónica que comprende las siguientes etapas:

5 - ruptura controlada de los condensadores en partes con un tamaño comprendido entre 0,5 y 1 cm

- separación por gravedad del recubrimiento que rodea al electrodo de tántalo

- separación magnética de los terminales metálicos de los condensadores que contienen al menos Cu y Ni

10 - aislamiento del material oscuro que se obtiene tras las etapas anteriores y que comprende tántalo metal y MnO_2

caracterizado porque la separación del tántalo metal del MnO_2 comprende a su vez:

- trituración del material oscuro hasta un tamaño comprendido entre 0,1 y 0,5 mm

- reducción del MnO_2 mediante tratamiento con un agente reductor que comprende ácido cítrico a una temperatura comprendida entre 20 °C y 60 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 90 min y 24 h

15

- filtración del producto obtenido en la etapa anterior

- lavado con una disolución acuosa del sólido resultante de la etapa anterior para eliminar el citrato de manganeso

20 - secado del sólido obtenido tras la etapa de lavado a temperatura comprendida entre 60°C y 200°C el cual contiene tántalo metal con al menos el 99,5% de pureza.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde los condensadores tienen geometría de prisma rectangular con volúmenes comprendidos entre 24 y 240 mm³, realizándose la

25 ruptura controlada de los mismos mediante aplastamiento.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, donde la etapa de separación por gravedad se realiza mediante flotación en agua quedando abajo la parte interna de los condensadores que contiene el tántalo metal.

30

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la separación magnética se realiza aplicando un campo magnético con densidad de flujo comprendida entre 0,1 y 0,25 T

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde los terminales magnéticos de los condensadores contienen adicionalmente otros metales seleccionados entre Ag, Pb, Sn o Zn o mezclas y combinaciones de los mismos.

5 **6.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la trituration del material oscuro se realiza hasta un tamaño de 0,2 mm.

10 **7.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la reducción del MnO₂ con el agente reductor que comprende ácido cítrico se realiza en proporción agente reductor/material oscuro comprendida entre 0,4 gr y 20 gr de agente reductor por gramo de material oscuro.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde el agente reductor comprende adicionalmente ácido oxálico.

15

9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la disolución acuosa que se emplea para el lavado del sólido resultante tras la etapa de reducción comprende HCl en proporción comprendida entre el 3% y el 33% en peso de HCl en agua.

20

10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la etapa de secado del sólido, una vez lavado, se realiza a temperatura comprendida entre 60°C y 200°C.