

SISTEMAS Y MÉTODOS DE CLORACIÓN Y CARBOCLORACIÓN ELECTROTÉRMICA PARA LA RECUPERACIÓN SELECTIVA DE METALES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES DE PATENTE RELACIONADAS

- 5 La solicitud se relaciona con la solicitud de patente de Estados Unidos con núm. de serie 63/415,384, titulada “Metal Recovery And Separation Systems And Methods”, presentada el 12 de octubre de 2023, de James M. Tour, y otros, cuya solicitud de patente es de propiedad común del propietario de la presente invención y se incorpora en la presente descripción en su totalidad.
- Esta solicitud también se relaciona con la solicitud de patente de Estados Unidos con núm. de serie
- 10 18/263,831, titulada “Ultrafast Flash Joule Heating Synthesis Methods And Systems For Performing Same”, presentada el 1 de agosto de 2023, de James M. Tour y otros (“Solicitud 831 de Tour”), que es la nacionalización según el § 371 de los Estados Unidos de la solicitud de patente PCT con núm. de serie PCT/US22/14923, titulado “Ultrafast Flash Joule Heating Synthesis Methods And Systems For Performing Same” presentada el 2 de febrero de 2022, de James M.
- 15 Tour y otros, que reivindica la prioridad a la solicitud de patente de Estados Unidos con núm. de serie 63/144,862, presentada el 2 de febrero de 2021, la totalidad de cuyas solicitudes de patente son propiedad común del propietario de la presente invención. La solicitud 831 de Tour se incorpora en la presente descripción en su totalidad.

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a sistemas y métodos de recuperación y separación de metales y, más particularmente, a métodos y sistemas de cloración electrotérmica y carbocloración electrotérmica para la extracción selectiva de metales, tal como la extracción de metales críticos a partir de corrientes de desecho.

- 25
- ## **INTERÉS GUBERNAMENTAL**
- Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno bajo la concesión núm. R1A330-416000, otorgada por la Oficina de Investigación Científica de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos, la concesión núm. W912HZ-21-2-0050, otorgada por el Centro de Investigación y Desarrollo de
- 30 Ingenieros de los Estados Unidos para el Cuerpo de Ingenieros del Ejército de los Estados Unidos y la concesión núm. HR00112290122, otorgada por la Agencia de Proyectos de Investigación

Avanzada de Defensa, del Departamento de Defensa de los Estados Unidos. El gobierno tiene ciertos derechos en la invención.

ANTECEDENTES

- 5 Existe una demanda urgente y creciente de metales para aplicaciones en electrónica, superaleaciones y sistemas de energía renovable. [Reck 2012; Sovacool 2020]. En principio, los metales son infinitamente reciclables. Sin embargo, el reciclaje de metales actual a menudo es ineficiente debido a las restricciones en el comportamiento social, el diseño del producto y las tecnologías de reciclaje. La recuperación de elementos críticos de los desechos electrónicos
- 10 (desechos-e), entre la clase de minería urbana, es importante para una economía circular al evitar simultáneamente la interrupción de la cadena de suministro de materiales críticos mientras se mitiga el impacto ambiental de la eliminación de desechos. Se estima que se producen más de 45 millones de toneladas de desechos-e cada año y crecen a ~9 % por año. [Ghosh 2015]. Los desechos-e se han convertido en un enorme problema ambiental ya que contienen metales pesados
- 15 y plásticos. [Ogunseitan 2009]. Sin embargo, los desechos-e también son un recurso valioso ya que tienen un alto contenido de metales valiosos [Chauhan 2018], que incluyen metales básicos (tales como Cu, Al y Fe), metales preciosos (tales como Au, Ag y Pt), metales de tierras raras (Sc, Y y grupo de La) y metales críticos (tales como Ga, In, Ta) que son esenciales para las plataformas electrónicas, pero actualmente es difícil adquirirlos debido a los controles políticos y económicos.
- 20 Los metales críticos, que incluyen Ga, In y Ta, tienen aplicaciones generalizadas en las tecnologías de semiconductores, pantallas y capacitores y, por lo tanto, son esenciales para la electrónica moderna. Por ejemplo, el tantalio (Ta) se usa ampliamente como capacitores de tantalio en teléfonos celulares y ordenadores. [Matsuoka 2004]. El precio del Ta aumenta bruscamente a medida que se limita la tasa de producción de Ta. Por lo tanto, la recuperación de Ta de los
- 25 desechos-e es esencial para lograr una cadena de suministro de Ta sostenible. Para el Ga, su producción se estima en ~270 toneladas en 2012. [Salazar 2013].
- El Ga se recupera tradicionalmente del subproducto de la producción de alúmina y zinc. [Dutrizac 2000; Fang 1996]. La creciente demanda de Ga requiere la búsqueda de nuevos recursos y método de extracción. El Ga se usa principalmente para semiconductores en la electrónica en forma de
- 30 arsenuro de galio (GaAs) y cierta porción de nitruro de galio (GaN), fosfuro de aluminio, galio e indio (AlGaInP), arsenuro de aluminio y galio (AlGaAs), entre otros. La recuperación de Ga de los desechos-e compensaría el aumento del consumo de Ga en la electrónica de consumo.

Para el In, también es un metal raro, y se recupera principalmente de los residuos de subproductos durante la producción de plomo y zinc. Actualmente, el In se usa principalmente para producir películas delgadas de óxido de indio y estaño (ITO), que poseen transparencia y conductividad simultáneas y, por lo tanto, es el componente crítico de los electrodos transparentes en pantallas, pantallas táctiles, fotovoltaicos y ventanas inteligentes. A medida que aumenta la demanda de productos electrónicos personales, el consumo de In experimenta un aumento pronunciado. Por lo tanto, la recuperación de In de los desechos de la electrónica de consumo es crítica para una cadena de suministro de In sostenible.

Los procesos de cloración se usan en la metalurgia extractiva para separaciones de metales, que se ha usado industrialmente para separar el titanio (Ti) de sus minerales. [Jena 1997]. Mediante la reacción de varios metales o compuestos metálicos con agentes de cloración para formar cloruros metálicos, las diferencias en propiedades como volatilidad y solubilidad de los cloruros metálicos permiten la separación de metales. [Xing 2020]. Comercialmente, la cloración se realiza mediante el uso de un lecho fluidizado [Niu 2013], que típicamente funciona a 900 a 1300 °C [patente 353 de Gleser]. El intervalo de temperatura disponible limita su amplia aplicación. Como resultado, el proceso de cloración se aplica en algunos escenarios como Ti y magnesio (Mg). [Xing 2020]. Además, los procesos de calentamiento y enfriamiento lentos reducen inevitablemente la eficiencia del proceso de cloración.

Igualmente, los elementos de tierras raras (REE) son materiales críticos en la electrónica moderna, las tecnologías limpias, las aleaciones y los catalizadores. [Cheisson 2019]. La lixiviación con ácido acuoso concentrado de los minerales REE seguido de la extracción con solvente bifásico ha sido el esquema dominante para la producción masiva de REE. [Cheisson 2019]. Si bien los minerales REE no son raros, su separación entre sí sigue siendo muy difícil. La minería de minerales naturales tiene varias dificultades: (1) Se genera un concentrado de tierras raras mixtas de bajo valor que tiene 60-70 % de Ce y La, ambos tienen un valor cercano a cero, e impiden el aislamiento de los REE críticos más deseados, que incluyen Nd, Pr, Dy, Tb y Sc; (2) Los óxidos de hierro, silicio y aluminio impiden altas recuperaciones y un producto limpio; (3) La concentración conjunta de actínidos es muy problemática. El uranio (U) puede venderse, pero el torio (Th) se produce 3:1 en comparación con el U. El enriquecimiento de Th y U más allá de ciertos niveles es ilegal en los Estados Unidos. La mezcla de retorno a los relaves es una carga ambiental. Si un proceso recupera los lantánidos mientras deja los actínidos en la materia prima, eso sería significativo, pero actualmente no existe tal solución.

Por lo tanto, si una tecnología puede recuperar selectivamente Nd, Pr, Dy, Tb y Sc mientras deja atrás Ce y La, así como también los actínidos y otras impurezas, sería muy ventajoso.

La separación de REE generalmente se clasifica como separación primaria (la separación de REE de otros elementos de impureza) y separación secundaria (la separación de REE individuales). [Xie 2014]. La presencia de impurezas metálicas en el lixiviado que contiene REE afecta la eficiencia de separación de REE subsecuente mediante métodos tales como extracción con solvente e intercambio iónico. [Xie 2014; Judge 2020; Zhang 2021] Por lo tanto, las impurezas normalmente deben eliminarse antes de la separación de REE. [Judge 2020].

La composición de los minerales y los desechos secundarios a menudo difiere significativamente de una fuente a otra, y por lo tanto las impurezas en el lixiviado también varían significativamente en tipos y contenidos. [Judge 2020]. Las principales impurezas incluyen Al, Si, Fe, Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Cr, Cu, entre otros. Se han usado ampliamente muchas técnicas, que incluyen la extracción con solvente, el intercambio iónico o la adsorción, y la precipitación selectiva, para eliminar las impurezas en el licor de lixiviación. [Judge 2020]. La ruta aplicable depende significativamente del tipo y contenido de impurezas, y de la aplicación objetivo de REE. Por ejemplo, para la solución que contiene Fe, los extractantes ácidos tales como el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) pueden extraer selectivamente los REE con una concentración de extractante y relación orgánica/acuosa apropiadas. [Ye 2019]. Para la impureza de Al, una cantidad significativa puede eliminarse a través de precipitación selectiva mediante el ajuste del pH del licor de lixiviación. [Silva 2019]. Las impurezas de Ca y Mg normalmente no se extraen junto con los REE con un límite de tolerancia superior de 1500 ppm. [Li 2019]. Por lo tanto, Ca y Mg no son particularmente problemáticos en la extracción de REE. Para Cu y Zn, normalmente no se extraen junto con REE durante la extracción con solvente catiónico o el intercambio iónico. [Li 2019; Lou 2019].

Para la separación secundaria, el intercambio iónico o la extracción con solvente es la tecnología comercial más apropiada para la separación de REE. [Gupta 1992]. Debido a que las propiedades químicas de los iones de tierras raras en solución acuosa son similares, el grado de separación para el proceso de extracción con solvente es normalmente muy deficiente, generalmente con un factor de separación en cada etapa de solo 2 a 10. [Adachi 1999]. Por lo tanto, pueden ensamblarse hasta cientos de etapas de mezclador y sedimentador para lograr la separación y pureza necesarias de los REE. [Xie 2014]. Además, el proceso de intercambio iónico no es adecuado para la producción industrial debido a los períodos muy largos requeridos para una separación significativa. [Uda 2000].

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a sistemas y métodos de recuperación y separación de metales y, más particularmente, a métodos y sistemas de cloración electrotérmica y carbocloración electrotérmica para la extracción selectiva de metales, tal como la extracción de metales críticos a partir de corrientes de desecho.

En general, en una modalidad, la invención presenta un método para recuperar selectivamente al menos un metal de dos o más metales de un material. El método incluye mezclar un material con un oxidante para formar una mezcla. El material incluye dos o más metales. El método incluye además realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla. El método incluye además separar y seleccionar la recuperación de al menos uno o más primeros metales de los dos o más metales del material de al menos uno o más segundos metales de los dos o más metales del material.

Las implementaciones de la invención pueden incluir una o más de las siguientes características:

El oxidante puede seleccionarse del grupo que consiste en agentes de cloro, agentes de flúor, agentes de bromo, agentes de yodo y sus combinaciones.

El oxidante puede incluir un agente de cloro.

El agente de cloro puede seleccionarse del grupo que consiste en sales de haluro, cloruro de amonio y sus combinaciones.

El agente de cloro puede ser cloruro de sodio.

El agente de cloro puede ser Cl_2 .

El proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede incluir un proceso de cloración electrotérmica.

El proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede realizarse a una temperatura entre 630 °C y 830 °C.

El primero de uno o más metales puede incluir In.

El proceso de calentamiento instantáneo puede realizarse a una temperatura mayor que 1240 °C.

El primero de uno o más metales puede incluir un metal seleccionado del grupo que consiste en Sn y Mn. El segundo de uno o más metales puede incluir un metal seleccionado del grupo que consiste en Au y Cr.

La etapa de realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla puede incluir un primer proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo realizado a una primera

temperatura a la mezcla para formar un primer producto. La etapa de realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla puede incluir que se realice un primer proceso de evaporación al primer producto para formar un primer producto residuo. La etapa de realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla puede incluir un

5 segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo realizado a una segunda temperatura al primer producto residuo.

La segunda temperatura puede ser mayor que la primera temperatura.

El primer proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede incluir un primer proceso de cloración electrotérmica. El segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule

10 instantáneo puede incluir un segundo proceso de cloración electrotérmica.

El primer proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede realizarse a una temperatura entre 630 °C y 830 °C. El segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede realizarse a una temperatura mayor que 1240 °C.

El primer proceso de evaporación puede formar una fase de evaporación.

15 La fase de evaporación puede incluir un compuesto que incluye In.

El primer producto residuo puede incluir un compuesto que incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en Sn, Mn, Au y Cr.

El segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede formar un segundo producto.

20 Puede realizarse un segundo proceso de evaporación al segundo producto para formar un segundo producto residuo.

El segundo producto residuo puede incluir un compuesto que incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en Au y Cr.

El segundo proceso de evaporación puede formar una segunda fase de evaporación.

25 La segunda fase de evaporación puede incluir un compuesto que incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en Sn y Mn.

La etapa de realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla puede incluir que el segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo forme un segundo producto residuo. La etapa de realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo

30 a la mezcla puede incluir que se realice un segundo proceso de evaporación al segundo producto para formar un segundo producto residuo. La etapa de realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla puede incluir un tercer proceso de calentamiento por efecto

de Joule instantáneo realizado a una tercera temperatura al segundo producto residuo.

La segunda temperatura puede ser mayor que la primera temperatura. La tercera temperatura puede ser mayor que la segunda temperatura.

El material puede ser un desecho.

- 5 Los desechos pueden ser desechos electrónicos posconsumo.

Los desechos pueden ser desechos posindustriales.

Los desechos posindustriales pueden seleccionarse del grupo que consiste en ceniza volante de carbono, residuos de bauxita, minerales, relaves de minería y lodos de dragado.

Los desechos-e pueden incluir óxido de indio y estaño (ITO).

- 10 Los desechos pueden ser desechos de electrodos.

Los desechos de electrodos pueden incluir un compuesto seleccionado del grupo que consiste en In_2O_3 , SnO_2 , Au , MnO , Cr_2O_3 y sus combinaciones.

La mezcla puede incluir además un reductor.

El reductor puede seleccionarse del grupo que consiste en fuentes de carbono, fuentes de metal(0),

- 15 H_2 y sus combinaciones.

El reductor puede incluir una fuente de metal(0).

La fuente de metal(0) puede incluir una fuente de estaño(0).

El reductor puede incluir el H_2 .

El reductor puede incluir el H_2 en argón o nitrógeno (N_2).

- 20 El reductor puede incluir entre 1 % y 5 % del H_2 en volumen en el argón o el nitrógeno (N_2).

El reductor puede incluir una fuente de carbono.

El proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede incluir un proceso de carbocloración electrotérmica.

El proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede formar un primer producto. Un primer proceso de evaporación puede realizarse al primer producto para formar un primer producto residuo. El método puede incluir además mezclar un reductor con el primer producto residuo para formar una segunda mezcla. El método puede incluir además realizar un segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la segunda mezcla.

- 25 Antes de la etapa de realizar el segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo,
30 el método puede realizar un tratamiento al primer producto residuo. El tratamiento puede seleccionarse del grupo que consiste en un tratamiento acuoso, un tratamiento con ácido acuoso y un tratamiento con base acuosa.

El tratamiento del primer producto residuo puede aumentar la pureza de uno o más metales recuperados a partir del primer producto residuo.

El reductor puede seleccionarse del grupo que consiste en fuentes de carbono, fuentes de metal(0), H_2 y sus combinaciones.

- 5 El reductor puede incluir una fuente de metal(0).

La fuente de metal(0) puede incluir una fuente de estaño(0).

El reductor puede incluir el H_2 .

El reductor puede incluir el H_2 en argón o nitrógeno (N_2).

El reductor puede estar entre 1 % y 5 % del H_2 en volumen en el argón o el nitrógeno (N_2).

- 10 El reductor puede incluir una fuente de carbono.

El proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla puede incluir un proceso de cloración electrotérmica. El segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la segunda mezcla puede incluir un proceso de carbocloración electrotérmica.

El primer proceso de evaporación puede formar una primera fase de evaporación.

- 15 La primera fase de evaporación puede incluir un compuesto que incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Ni, Mn, Cu y sus combinaciones.

El primer producto residuo puede incluir un compuesto que incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en Si, Ta y sus combinaciones.

El segundo proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo puede formar un segundo producto.

- 20 Puede realizarse un segundo proceso de evaporación al segundo producto para formar un segundo producto residuo.

El segundo producto residuo puede incluir un compuesto que incluye Ta.

El segundo proceso de evaporación puede formar una segunda fase de evaporación.

- 25 La segunda fase de evaporación puede incluir un compuesto que incluye Si.

El material puede ser un desecho.

Los desechos pueden ser desechos electrónicos posconsumo.

Los desechos pueden ser desechos posindustriales.

Los desechos posindustriales pueden seleccionarse del grupo que consiste en ceniza volante de carbono, residuos de bauxita, minerales, relaves de minería y lodos de dragado.

- 30

Los desechos pueden incluir Ta.

Los desechos pueden ser desechos de capacitores.

Los desechos de capacitores pueden incluir compuestos seleccionados del grupo que consiste en Fe_2O_3 , NiO , MnO , CuO , SiO_2 , Ta_2O_5 y sus combinaciones.

El método puede recuperar selectivamente el al menos un metal de los dos metales más de un material con una selectividad de al menos 70 % en peso de pureza del al menos un metal.

5 La selectividad puede ser de al menos 90 % en peso.

La selectividad puede ser de al menos 95 % en peso.

La selectividad puede ser de al menos 97 % en peso.

La selectividad puede ser de al menos 99 % en peso.

La selectividad puede ser de al menos 99,999 % en peso.

10 En general, en otra modalidad, la invención presenta un sistema para recuperar selectivamente al menos un metal de dos o más metales. El sistema incluye una fuente de la mezcla que incluye un material y un oxidante. El material incluye dos o más metales. El sistema incluye además una celda conectada operativamente a la fuente de manera que la mezcla pueda fluir hacia la celda y mantenerse bajo compresión. El sistema incluye además electrodos conectados operativamente a la
15 celda de presión. El sistema incluye además un suministro de energía instantáneo para aplicar una tensión a través de la mezcla para realizar un proceso de calentamiento por efecto de Joule instantáneo a la mezcla. El sistema se configura y opera para realizar cualquiera de los métodos descritos anteriormente para separar y recuperar selectivamente al menos uno o más primeros metales de los dos o más metales del material de al menos uno o más segundos metales de los dos
20 o más metales del material.

Las implementaciones de la invención pueden incluir una o más de las siguientes características:

La fuente de la mezcla puede incluir el material, el oxidante y un reductor.

El sistema puede incluir una segunda fuente que incluye un reductor.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las Figuras 1A-1H muestran la termodinámica y configuración de un método de cloración electrotrémica. La Figura 1A muestra la temperatura de reacción crítica (T_{crit}) de cloración y carbocloración para varios óxidos metálicos. La Figura 1B muestra un esquema del proceso de cloración electrotrémica donde los cloruros metálicos u oxiclорuros metálicos se vaporizan y se
30 depositan en el tubo de cuarzo. La Figura 1C muestra un perfil de corriente a 60 V, resistencia de $\sim 1 \Omega$, y ciclo de trabajo de pulso 1 de 10 %. El recuadro de la Figura 1C es un perfil de corriente ampliado. La Figura 1D son imágenes del calentador de papel de carbono antes (parte superior) y

durante (parte inferior) el calentamiento eléctrico. La Figura 1E muestra los perfiles de temperatura del calentador de papel de carbono bajo diferentes entradas de tensión. La Figura 1F muestra la temperatura máxima y las velocidades de calentamiento/enfriamiento del calentador de papel de carbono bajo diferentes entradas de tensión. La Figura 1G muestra perfiles de temperatura promedio simulados de la muestra y el gas. El recuadro de la Figura 1G muestra la distribución de temperatura de sección transversal simulada en $t = 0,6$ s y 4 s. La Figura 1H muestra la correlación de la temperatura de la muestra y del gas frente a la temperatura del calentador de papel de carbono ($T_{\text{calentador}}$).

La Figura 2 es un esquema de un sistema de cloración y carbocloración electrotérmica.

10 Las Figuras 3A-3B muestran un sistema de suministro eléctrico. La Figura 3A muestra un diagrama eléctrico del sistema. Las Figuras 3B muestran una imagen del sistema de suministro eléctrico.

Las Figuras 4A-4B muestran la geometría y las condiciones de contorno para la simulación. La Figura 4A muestra el armazón 3D de la configuración de simulación. La Figura 4B muestra la
15 sección transversal de la simulación.

La Figura 5 muestra la distribución de temperatura simulada en diferentes momentos, que varía de 0,1 s a 4 s.

La Figura 6 muestra la distribución de temperatura simulada a $t = 4$ s bajo diferentes temperaturas del calentador de carbono ($T_{\text{calentador}}$).

20 Las Figuras 7A-7I muestran la recuperación selectiva de In a partir de desechos que contienen ITO. La Figura 7A muestra la ΔG calculada frente a la temperatura para la cloración de In_2O_3 y SnO_2 . La Figura 7B muestra la temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$) del calentador de papel de carbono frente a la entrada de tensión con un ciclo de trabajo del 5 %. La Figura 7C es una imagen de la materia prima ITO (parte inferior), el volátil (parte media) y el residuo (parte superior). La Figura
25 7D muestra los espectros Raman de la materia prima ITO, producto volátil InCl_3 y residuo SnO_2 . La Figura 7E muestra los patrones de XRD de la materia prima ITO (PDF#01-089-4597), producto volátil InCl_3 (PDF#01-0170) y SnO_2 (PDF#00-021-1250). La Figura 7F muestra la pureza y el rendimiento del producto frente a la entrada de tensión. La Figura 7G muestra la composición de metales principales en los desechos de TCE. La Figura 7H muestra la ΔG de la reacción de
30 cloración frente a la temperatura para los componentes principales en los desechos de TCE, que incluyen In_2O_3 , MnO , SnO_2 , Au y Cr_2O_3 . La línea de guiones indica $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$. La Figura 7I muestra el rendimiento de recuperación y la pureza de In a partir del desecho de TCE. Las barras

de error en las Figuras 7F, 7G y 7I indican la desviación estándar donde $N = 3$.

La Figura 8 muestra los perfiles de temperatura del calentador de papel de carbono bajo diferentes entradas de tensión.

Las Figuras 9A-9B muestran la cloración de In_2O_3 mediante el proceso de ETC. La Figura 9A son imágenes de las materias primas In_2O_3 colocadas en el calentador de papel de carbono (parte inferior) y los volátiles InCl_3 depositados en el tubo de cuarzo. La Figura 9B son espectros Raman de las materias primas In_2O_3 , InCl_3 comercial y los volátiles InCl_3 obtenidos.

La Figura 10 muestra un protocolo para la separación de In a partir de los desechos de TCF.

Las Figuras 11A-11B muestran la separación de In a partir de desechos de TCF mediante el proceso de ETC. La Figura 11A muestra la composición elemental de las materias primas y el volátil bajo diferentes entradas de tensión. La Figura 11B muestra la composición elemental de las materias primas y el residuo bajo diferentes entradas de tensión.

Las Figuras 12A-12I muestran la recuperación selectiva de Ta a partir de desechos de capacitores de Ta. La Figura 12A muestra los metales principales presentes en los desechos de capacitores de Ta. La Figura 12B muestra la ΔG de la reacción de cloración frente a la temperatura para metales principales en los desechos de capacitores de Ta, que incluye Ta_2O_5 , SiO_2 , CuO , Fe_2O_3 , NiO y MnO . La Figura 12C muestra la ΔG de la reacción de carbocloración frente a la temperatura para Ta_2O_5 y SiO_2 . La Figura 12D muestra la cinética de la carbocloración de Ta_2O_5 y SiO_2 . La pendiente de las curvas ajustadas de acuerdo con la ecuación de Arrhenius es la energía de activación de la reacción donde las energías de activación son $\text{SiO}_2 = 53,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. La Figura 12E muestra los espectros de EDS del volátil de la primera etapa (parte inferior) y el volátil de la segunda etapa (parte superior). Los recuadros de la Figura 12E son las imágenes de los volátiles condensados en el tubo de cuarzo; recuadro inferior de la etapa 1 de cloración y recuadro superior de la etapa 2 de carbocloración. La Figura 12F muestra los porcentajes de contenido de metal en materias primas de capacitores de Ta, volátil y residuo de la etapa 1, y volátil y residuo de la etapa 2. La Figura 12G muestra la pureza y el rendimiento del producto bajo diferentes condiciones de cloración y carbocloración electrotrémica. La primera fila indica los parámetros de ETC de la primera etapa, y la segunda fila indica los parámetros de ETCC de la segunda etapa. La Figura 12H muestra los patrones de XRD de los volátiles como se depositan y después de la calcinación. Se muestra el PDF de referencia de Ta_2O_5 (01-082-9637). La Figura 12I muestra los espectros de Raman de las materias primas Ta_2O_5 , volátiles como se depositan y después de la calcinación. Las barras de error en las Figuras 12A y 12G indican la

desviación estándar donde $N = 3$.

Las Figuras 13A-13B muestran la cloración de Ta_2O_5 mediante el proceso de ETC. La Figura 13A muestra imágenes de las materias primas Ta_2O_5 (parte inferior) y la muestra después de la cloración. La Figura 13B muestra el patrón de XRD del residuo después del proceso de ETC.

- 5 Las Figuras 14A-14C muestran la carbocloración de Ta_2O_5 mediante el proceso de ETCC. La Figura 14A muestra imágenes de la mezcla de Ta_2O_5 con C (parte inferior) y el volátil depositado en el tubo de cuarzo después del proceso de ETCC. La Figura 14B muestra los patrones de XRD de los volátiles como se depositan en el tubo de cuarzo y los volátiles después de la calcinación a 800 °C. La Figura 14C muestra los espectros Raman de materias primas Ta_2O_5 , volátiles como se depositan y después de la calcinación.

- 10 Las Figuras 15A-15C muestran la carbocloración de la mezcla de Ta_2O_5 y SiO_2 mediante el proceso de ETCC. La Figura 15A muestra imágenes de la mezcla de Ta_2O_5 , SiO_2 , y C (parte inferior), y los volátiles depositados en el tubo de cuarzo después del proceso de ETCC (parte superior). La Figura 15B muestra los patrones de XRD de los volátiles depositados en el tubo de cuarzo y después de la calcinación. La Figura 15C muestra espectros Raman de las materias primas Ta_2O_5 , los volátiles como se depositan y la muestra después de la calcinación.

- 15 La Figura 16 muestra un protocolo para la separación de Ta a partir de los desechos de capacitores de Ta mediante el proceso de ETC y ETCC de dos etapas. Tenga en cuenta que una breve etapa de enjuague con agua antes de la etapa 2 puede eliminar pequeñas cantidades de los cloruros metálicos residuales del Ta_2O_3 y SiO_2 deseados.

- 20 Las Figuras 17A-17E muestran la caracterización del volátil y residuo de ETC de la primera etapa. La Figura 17A muestra los patrones de XRD de las materias primas de TCW, el residuo y el volátil. La Figura 17B muestra el espectro de EDS del residuo. La Figura 17C muestra el espectro de EDS de los volátiles. La Figura 17D muestra una imagen de SEM y mapas elementales de EDS del residuo. La Figura 17E muestra una imagen de SEM y mapas elementales de EDS del volátil.

- 25 Las Figuras 18A-18C muestran la caracterización del residuo de ETCC de la segunda etapa. La Figura 18A muestra el patrón de XRD del residuo. La Figura 18B muestra el espectro de EDS del residuo. La Figura 18C muestra una imagen de SEM y mapas elementales de EDS del residuo.

- 30 Las Figuras 19A-19F muestran reglas de escala y demostración de escalado. La Figura 19A muestra imágenes de calentadores de papel de carbono bajo la misma entrada de tensión de 100 V, con tamaños de $2 \times 6 \text{ cm}^2$, $3 \times 9 \text{ cm}^2$, y $4 \times 12 \text{ cm}^2$ (W/L) ($S = 2, 3, 4$, respectivamente). La Figura 19B muestra el mapa de temperatura del calentador de papel de carbono frente a la entrada de

tensión y la longitud del calentador de carbono. La relación de aspecto del calentador de papel de carbono se fija en 3. La Figura 19C muestra el perfil de temperatura promedio simulado de muestras con diferentes escalas de calentador de carbono. La temperatura del calentador de carbono se fija a 1200 °C. El recuadro de la Figura 19C muestra la distribución de temperatura simulada para $S = 2$ y 4. La Figura 19D muestra el tiempo de T_{99} y la masa de muestra varió con la escala del calentador de papel de carbono. La Figura 19E muestra la imagen de desechos de capacitores sin procesar colocados en el calentador de carbono con un tamaño de $3 \times 9 \text{ cm}^2$ (parte superior) y los volátiles depositados en el tubo de cuarzo después de la reacción de ETCC de la segunda etapa (parte inferior). La Figura 19F muestra la pureza y el rendimiento del producto Ta recuperado del lote escalado.

La Figura 20 muestra una simulación de la distribución de temperatura de diferentes escalas en $t = 4 \text{ s}$ para el escalado 2D. La temperatura del calentador de papel de carbono se fija a 1200 °C.

La Figura 21 muestra una simulación de la distribución de temperatura de la muestra escalada ($S = 4$) en diferentes tiempos que varían de 1 s a 60 s. La temperatura del calentador de carbono se fija a 1200 °C.

Las Figuras 22A-22C muestran un escalado 3D del proceso de ETC. La Figura 22A muestra la distribución de temperatura simulada a diferentes escalas. La Figura 22B muestra el perfil de temperatura promedio simulado de la muestra con diferentes escalas de calentador de carbono. La temperatura del calentador de papel de carbono se fija a 1200 °C. La Figura 22C muestra el tiempo de T_{99} y la masa de muestra normalizada varió con la escala del calentador de carbono.

Las Figuras 23A-23B muestran el escalado del proceso de ETC para la separación de In a partir de ITO. La Figura 23A muestra imágenes de las materias primas ITO (parte superior) y el volátil depositado en el tubo de cuarzo (parte inferior). La Figura 23B muestra la pureza y el rendimiento del producto de In en diferentes lotes.

Las Figuras 24A-24F muestran el escalado del proceso de dos etapas para la recuperación de Ta a partir de TCW. La Figura 24A muestra imágenes de las materias primas TCW (parte superior) y los volátiles depositados en el tubo de cuarzo obtenidos en el proceso de cloración de la primera etapa (parte inferior). La Figura 24B muestra imágenes de la mezcla del residuo y C de la primera etapa (parte superior), y los volátiles depositados en el tubo de cuarzo obtenidos en el proceso de carbocloración de la segunda etapa (parte inferior). La Figura 24C muestra los patrones de XRD del volátil de la segunda etapa como se deposita y después de la calcinación. La Figura 24D muestra los espectros Raman del volátil de la segunda etapa como se deposita y después de la

calcinación. La Figura 24E muestra el espectro de EDS de los volátiles como se depositan de la segunda etapa. La Figura 24F muestra la imagen de SEM y mapas elementales de EDS de los volátiles.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención se refiere a sistemas y métodos de recuperación y separación de metales y, más particularmente, a métodos y sistemas de cloración electrotérmica y carbocloración electrotérmica para la extracción selectiva de metales, tal como la extracción de metales críticos a partir de corrientes de desecho.

- 10 Como se usa en la presente descripción, “selectivo” o “selectividad” significa que el método/sistema recupera y separa el metal (o grupo de metales) en un componente que tiene al menos 70 % en peso de pureza del metal (o grupo de metales). En algunas modalidades, la selectividad puede ser de al menos 90 % en peso de pureza, en modalidades adicionales, la selectividad puede ser de al menos 95 % en peso de pureza, en modalidades adicionales, la
- 15 selectividad puede ser de al menos 97 % en pureza, en modalidades adicionales, la selectividad puede ser de al menos 99 % en pureza, y, en aún modalidades adicionales, la selectividad puede ser de al menos 99,999 % en pureza.

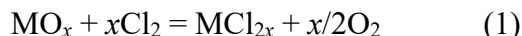
Cloración y carbocloración electrotérmica

- Las modalidades de la presente invención incluyen métodos y sistemas de cloración y
- 20 carbocloración electrotérmica para la extracción selectiva de metales críticos de corrientes de desecho. Tales métodos y sistemas utilizan la entrada de corriente pulsada programable para proporcionar un control preciso sobre la temperatura y la duración de la reacción durante el proceso de cloración. Este nivel de control puede utilizarse para lograr tanto la selectividad termodinámica como la cinética para los metales deseados. Estos métodos y sistemas tienen una
- 25 amplia aplicabilidad, que incluye, por ejemplo, la recuperación selectiva de indio a partir de materiales de desecho que contienen óxido de indio y estaño y tantalio a partir de capacitores de tantalio de desecho. Además, estos métodos y sistemas pueden escalarse. Con su diseño de reactor compacto y sus capacidades de tratamiento rápido, este método proporciona una variedad de aplicaciones en el reciclaje, refinación e intensificación del proceso de metales.

30 Termodinámica y configuración

Se realizó un análisis termodinámico para la cloración de 34 óxidos metálicos mediante el uso de cloro (Cl_2) como agente de cloración, que cubren los metales representativos en los bloques *s*, *p* y

d. El análisis termodinámico se realizó mediante el uso del software HSC Chemistry 10. La cloración directa de óxidos metálicos se consideró con la reacción más abajo:



La carbocloración de óxidos metálicos se consideró con la reacción más abajo:



El cálculo se realizó a presión estándar de 1 atm. Los 34 óxidos metálicos y sus cloruros correspondientes, que cubren los metales representativos en los bloques *s*, *p*, y *d*, que incluyen $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiCl}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaCl}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KCl}$, BeO/BeCl_2 , MgO/MgCl_2 , CaO/CaCl_2 , $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BCl}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlCl}_3$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaCl}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InCl}_3$, $\text{SiO}_2/\text{SiCl}_4$, $\text{GeO}_2/\text{GeCl}_4$, $\text{SnO}_2/\text{SnCl}_4$, PbO/PbCl_2 , $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$, $\text{ZrO}_2/\text{ZrCl}_4$, $\text{HfO}_2/\text{HfCl}_4$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{VCl}_5$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbCl}_5$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaCl}_5$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrCl}_3$, $\text{MoO}_3/\text{MoCl}_5$, WO_3/WCl_6 , MnO/MnCl_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeCl}_3$, CoO/CoCl_2 , NiO/NiCl_2 , PdO/PdCl_2 , $\text{PtO}_2/\text{PtCl}_2$, CuO/CuCl_2 , $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgCl}$, ZnO/ZnCl_2 , CdO/CdCl_2 y HgO/HgCl_2 . La favorabilidad termodinámica de la reacción de cloración directa se considera primero; si no es favorable, se considera la reacción de carbocloración donde el carbono reduce el óxido metálico a, por ejemplo, un óxido metálico o metal(0) de menor valencia que puede reaccionar con el cloro para formar un cloruro metálico deseado. Alternativamente, pueden usarse otros oxidantes, tales como flúor, bromo o yodo en lugar de, o además de, cloro. Además, alternativamente, otros reductores, tales como metal(0) (como estaño(0)) e H_2 , (que incluye H_2 en argón o nitrógeno (N_2), tal como entre 1 % y 5 % de H_2 en volumen en argón o nitrógeno (N_2)) puede usarse en lugar de, o además de, carbono. La mezcla que tiene menos de 5 % de H_2 en argón está por debajo del límite explosivo de H_2 , por lo que esto es más seguro.

Estos metales pueden clasificarse en algunos grupos, como se muestra en la Figura 1A, muestra la temperatura de reacción crítica (T_{crit}) de cloración y carbocloración para varios óxidos metálicos:

- (i) La cloración directa es favorable a cualquier temperatura $>0^\circ\text{C}$: Li, Na, K, Ca, Pb, Co, Pt, Ag, Zn, Cd y Hg.
- (ii) La cloración directa es favorable solo a una temperatura superior a un valor específico (límite inferior): Mg (1870°C), Al (2.220°C), Ga (875°C), In (630°C), Ge (1010°C), Sn (1250°C), Mn (830°C), Fe (1230°C) y Ni (1680°C).
- (iii) La cloración directa es favorable solo a una temperatura inferior a un valor específico (límite superior): Mg (460°C), Ni (870°C), Pd (1930°C), Cu (1370°C).
- (iv) La cloración directa es desfavorable a cualquier temperatura: Be, B, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W.

- (v) La carbocloración es favorable a cualquier temperatura $>0\text{ }^{\circ}\text{C}$: Be, B, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W.

Tanto la reacción de cloración de la Ec. (1) como la reacción de carbocloración de la Ec. (2) se calcularon, y estas reacciones pueden clasificarse en cuatro grupos:

- 5 (i) La reacción de cloración es favorable a cualquier temperatura.
 (ii) La reacción de cloración es favorable con un umbral de temperatura de límite inferior.
 (iii) La reacción de cloración es favorable con un umbral de temperatura límite superior.
 (iv) La reacción de cloración es desfavorable a cualquier temperatura, pero sus reacciones
10 de carbocloración son favorables, donde el carbono actúa como un reductor y el metal
 reducido es reactivo con el cloro.

Este análisis señaló los límites de la reacción de cloración convencional. En primer lugar, la temperatura requerida para las reacciones de cloración podría variar de 400 a 2400 $^{\circ}\text{C}$, por lo que muchos óxidos metálicos no pueden clorarse mediante el uso de métodos de calentamiento convencionales que generalmente funcionan por debajo de 1500 $^{\circ}\text{C}$. En segundo lugar, la
15 diferencia de temperatura de reacción es estrecha entre óxidos metálicos, lo que requiere un control de temperatura preciso para asegurar la selectividad en base a las diferencias de reactividad. En tercer lugar, para las reacciones de cloración con la misma tendencia en reactividad, no es capaz de separarlas basándose únicamente en la termodinámica.

Para abordar estos obstáculos, puede utilizarse el calentamiento eléctrico directo para la cloración
20 electrotérmica (ETC) o la carbocloración electrotérmica (ETCC). Ver la Figura 1B-1H; Figura 2. A diferencia de un horno convencional que calienta la muestra a través de convección térmica, los precursores de óxido metálico se cargaron en un calentador de papel de carbono y se calentaron por conducción térmica. Se usó un sistema eléctrico, como se muestra en las Figuras 3A-3B, para suministrar la entrada de corriente directa programable a un calentador de papel de carbono (Figura
25 1C), lo que permite su rápido calentamiento y enfriamiento (Figura 1D). La temperatura del calentador de papel de carbono podría regularse con precisión mediante el cambio de la entrada de tensión, lo que logra una amplia distribución de temperatura de 400 a 2500 $^{\circ}\text{C}$. Figura 1E (con gráficos 101-108 para 140 V, 120 V, 100 V, 80 V, 60 V, 50 V, 40 V y 30 V, respectivamente).

El diagrama del sistema eléctrico para generar corriente directa pulsada se muestra en las Figuras
30 3A-3B. Se usó un banco de capacitores que puede alcanzar tensiones de hasta 500 V con una capacitancia total de 0,624 F. El capacitor se cargó mediante un suministro de DC. Se usó un accionamiento de frecuencia variable (VFD) para generar la tensión de pulso con la frecuencia (f)

que varía de 0 a 1000 Hz (y generalmente en los experimentos descritos en la presente descripción se usó $f = 1000$ Hz). El ciclo de trabajo (o el período de estado ACTIVO) es ajustable (y generalmente en los experimentos descritos en la presente descripción, se usó el ciclo de trabajo de 5 % o 10 %). El perfil actual se registró mediante el uso de una multifunción I/O (NI USB-6009) controlada por LabView. El papel de carbono se usó como calentador, que se aseguró en un bloque de grafito y se conectó al sistema eléctrico a través de dos electrodos de grafito. Para el papel de carbono con un tamaño de 1 cm $\times$ 3 cm, la resistencia es de $\sim 0,7 \Omega$, lo cual es apropiado para el calentamiento por efecto de Joule.

El proceso de ETC exhibió algunas características sin precedentes, que abordan los límites de los procesos de cloración basados en el calentamiento del horno convencional. En primer lugar, la alta temperatura de hasta 2500 °C permite la reacción de cloración de casi todos los óxidos metálicos (Figura 1A), lo que amplía en gran medida la aplicabilidad del proceso de cloración. En segundo lugar, la controlabilidad precisa de la temperatura mediante el ajuste de la entrada de tensión del proceso electrotérmico (Figura 1F, con gráficos 111-113 para $T_{máx}$, calentamiento y enfriamiento, respectivamente) permite la separación de metales con un margen de reacción estrecho. En tercer lugar, las velocidades de calentamiento (hasta ~ 4500 °C s⁻¹) y enfriamiento (~ 500 °C s⁻¹) ultrarrápidas (Figura 1F) conducen al uso de la selectividad cinética en base a la velocidad de reacción y las diferencias de energía de activación entre las reacciones con termodinámica similar.

En la configuración de cloración electrotérmica, los precursores de óxido metálico y el gas Cl₂ se calentaron con el calentador de papel de carbono. Se realizó una simulación para evaluar los detalles de la muestra y el proceso de calentamiento del gas. Un propósito principal de esta simulación fue evaluar cómo la temperatura de la muestra y del gas se correlacionó con la temperatura del calentador de papel de carbono. La simulación numérica se realizó sobre la base del método de elementos finitos (FEM) mediante el uso del software COMSOL Multiphysics 5.5. La transferencia de calor en la interfaz de sólidos y fluidos en el módulo de transferencia de calor se usó con el estudio dependiente del tiempo. La configuración geométrica, los parámetros de materiales y las condiciones de contorno se muestran en las Figuras 4A-4B y las Tablas I-II.

Tabla I

Parámetros de geometría para la simulación

Componentes	Forma	Tamaño
Tubo de cuarzo	Tubo	Longitud: 5*S cm; Radio: 1,2*S cm; Grosor: 0,1 cm
Cloro	Cilindro	Longitud: 5*S cm; Radio: (1,2*S – 0,1) cm
Papel de carbono	Película	Longitud: 3*S cm; Ancho: 1*S cm; Grosor: 0,019 cm

Muestra	Cuboide	Longitud: $(3 \cdot S - 1)$ cm; Ancho: $(1 \cdot S - 0,2)$ cm; Grosor: $0,21 \cdot S$ cm
---------	---------	---

Nota: S es el factor de escala, que representa el tamaño de la simulación, donde $S = 1, 2, 3, 4$ se usaron en este estudio.

Tabla II

Parámetros de materiales

Materiales	Capacidad calorífica (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Densidad (kg m ⁻³)	Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Cuarzo	$156,8049 + 1,899827 \times T + 0,0018682 \times T^2 - 7,115139 \times 10^{-6} \times T^3 + 4,927861 \times 10^{-9} \times T^4$ para T entre 293 – 800 K; $17825,62 - 45,58418 \times T + 0,03107743 \times T^2$ para T entre 800 – 847 K; $1118,642 + 0,0465529 \times T$ para T entre 847 – 2000 K	$2672,472 - 0,1655731 \times T + 9,434743 \times 10^{-4} \times T^2 - 3,391169 \times 10^{-6} \times T^3 + 4,850933 \times 10^{-9} \times T^4 - 2,511325 \times 10^{-12} \times T^5$ para T entre 73 – 873 K; 2534,9 para T entre 873 – 1773 K; $2836,051 - 0,4594262 \times T + 1,748683 \times 10^{-4} \times T^2$ para T entre 1373 – 1773 K	8,0
Grafito	720	2260	$828,7378 - 1,019662 \times T + 0,001249675 \times T^2 - 8,986835 \times 10^{-7} \times T^3 + 3,26994 \times 10^{-10} \times T^4 - 4,424554 \times 10^{-14} \times T^5$ para T entre 239 – 1690 K; 408,9712 - $0,008605539 \times T$ para T entre 1690 – 2100 K
ITO	357,4	7000	4
Cloro	$-284512,0 \times T^{-2} + 36,90288 + 2,5104 \times 10^{-4} \times T$ para T entre 239 – 3000 K	$926,8965 \times T^{-1}$ para T entre 239 – 3000 K	$-0,005399155 + 7,247257 \times 10^{-5} \times T - 1,33837 \times 10^{-7} \times T^2 + 2,091404 \times 10^{-10} \times T^3 - 1,251233 \times 10^{-13} \times T^4$ para T entre 239 – 3000 K

Nota: Las funciones dependientes de la temperatura están integradas en la biblioteca de materiales de COMSOL.

La geometría de todas las partes se asemejaba a experimentos reales. La temperatura de la pared del tubo de cuarzo se estableció a 320 °C en base a las mediciones experimentales durante la reacción de cloración. La temperatura del gas de entrada se estableció a temperatura ambiente (20 °C) y presión a 1 atm. El régimen de flujo de Cl₂ se estimó en 10 sccm. Las temperaturas máximas del calentador de papel de carbono con entrada de tensión de 60, 80, 100, 120 y 140 V (Figura 1E-

1F) se midieron experimentalmente. Estos valores se usaron como entrada de la temperatura del calentador de papel de carbono, y se realizó la transferencia del calentador dependiente del tiempo para la simulación, para obtener la distribución de temperatura. La simulación se realizó en cuatro escalas con factor de escalado (S) de 1, 2, 3, 4. $S = 1$ representa las condiciones experimentales más usadas y un S representa los experimentos escalados.

La temperatura del calentador de papel de carbono se fijó en $T_{\text{calentador}} = 1141\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es el valor medido experimentalmente bajo la entrada de tensión de $U = 60\text{ V}$. Figura 1F. La temperatura de la muestra se define como la temperatura promedio de la muestra; y la temperatura del gas se define como la temperatura promedio del gas dentro del diámetro del ancho del papel de carbono, al considerar que solo el gas cercano a la muestra reacciona. Se descubrió que la temperatura de la muestra y del gas alcanzó la meseta ($\sim 1141\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $\sim 4\text{ s}$, (Figura 1G (con los gráficos 121-122 para la muestra y el gas, respectivamente, y la línea de guiones 123 indica la temperatura del calentador de papel de carbono, que se fija en $1141\text{ }^{\circ}\text{C}$); Figura 5), lo que demuestra la capacidad de calentamiento rápido de la muestra y el gas del proceso electrotérmico. Esto es distinto del proceso de calentamiento indirecto tradicional que podría tardar horas en alcanzar el equilibrio térmico. Además, al cambiar la $T_{\text{calentador}}$, las temperaturas de la muestra y del gas siguen de cerca el patrón de $T_{\text{calentador}}$ (Figura 1H (con los gráficos 131-132 para muestra y gas, respectivamente); Figura 6), lo que demuestra la controlabilidad precisa de la temperatura de reacción. (Se descubrió que las temperaturas de la muestra y del gas sigue de cerca el patrón de temperatura del calentador de papel de carbono.)

En un experimento de escala pequeña típico, el tamaño del papel de carbono de $1 \times 3\text{ cm}^2$ se usó para la masa de muestra de 100 mg . La muestra se cargó en un calentador de papel de carbono, que se conectó al banco de capacitores. La muestra se colocó en un tubo de cuarzo sellado. Después de purgar el sistema 3 veces, se introdujo Cl_2 a un régimen de flujo de $\sim 20\text{ sccm}$ para la muestra a pequeña escala, y $\sim 40\text{ sccm}$ para la muestra a gran escala. La entrada de corriente de pulso lleva el calentador de papel de carbono a una temperatura deseada. La temperatura de la muestra y del gas sigue los patrones de calentador rápidamente, como se muestra en la Figura 1G. Los volátiles se depositaron en el tubo de cuarzo. El producto de cloruro era normalmente delicuescente, por lo que la muestra sellada en el tubo de cuarzo se transfirió a la caja de guantes y después se recogió la muestra. Las condiciones experimentales detalladas para los experimentos se muestran en la TABLA III.

Tabla III

Condiciones de reacción para la cloración y carbocloración

	Materias primas	Peso de las materias primas (mg)	Tensión (V)	Ciclo de trabajo (%)	Tiempo (s)	Rendimiento (%)	Pureza (% en peso)
5	In ₂ O ₃	100	100	5	20	NA	NA
	ITO	100	90	5	30	57,6	98,3
		100	100	5	30	94,8	98,4
		100	110	5	30	91,0	98,9
		100	120	5	30	91,3	95,2
	ITO	1000	110	10	120	90,5	98,0
10	Desechos de TCF	30	100	5	30	52,4	73,0
		30	105	5	30	92,1	95,0
		30	110	5	30	90,5	87,9
	Ta ₂ O ₅	100	100	5	30	NA	NA
	Ta ₂ O ₅ :C (2:1, <i>m:m</i>)	30	100	5	12	NA	NA
	SiO ₂ :C (2:1, <i>m:m</i>)	30	110	5	12	NA	NA
15	Ta ₂ O ₅ : SiO ₂ :C (2:2:1, <i>m:m:m</i>)	30	80 – 110	5	12	NA	NA
	TCW: 1 ^{era} ETC	100	130	5	40	92,2	64,6
	TCW: 2 ^{da} ETCC	1 ^{er} residuo, C	110	5	40		
	TCW: 1 ^{era} ETC	100	130	5	40	90,2	76,3
	TCW: 2 ^{da} ETCC	1 ^{er} residuo, C	100	5	40		
	TCW: 1 ^{era} ETC	100	130	5	60	87,8	95,8
	TCW: 2 ^{da} ETCC	1 ^{er} residuo, C	100	5	40		
20	TCW: 1 ^{era} ETC	1000	150	10	120	58,6	95,1
	TCW: 2 ^{da} ETCC	1 ^{er} residuo, C	110	10	240		

Nota: TCE, películas conductoras transparentes; TCW, desechos de capacitores de tantalio.

Recuperación de In a partir de desechos que contienen ITO

A continuación se probó la recuperación de metales críticos en desechos del mundo real, ejemplificada por la recuperación de In a partir de desechos que contienen ITO y la recuperación de Ta a partir de desechos de capacitores de Ta.

In es un metal crítico, que no tiene minerales propios y, por lo tanto, generalmente se produce como un subproducto de otros procesos metalúrgicos, especialmente el zinc (Zn) y el cobre (Cu). [Frenzel 2017]. Se considera un elemento de tecnología crítica y se usa principalmente como óxido de indio y estaño (ITO), que sirve como el principal desecho para el reciclaje de In. [Virolainen 2011]. El ITO está compuesto por 90 % de In y 10 % de estaño (Sn). La termodinámica se analizó para la reacción de cloración de In₂O₃ y SnO₂ mediante el uso de Cl₂ como agente de cloración. La Figura 7A (con los gráficos 701-702 para la cloración de In₂O₃ y SnO₂, respectivamente, y la línea

de guiones 703 indica $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Una ventana de temperatura de 630 a 1240 °C permite la conversión de In_2O_3 a InCl_3 mientras SnO_2 permanece sin reaccionar.

El InCl_3 puede evaporarse después como la fase volátil, separándola así de SnO_2 en base a su diferencia de volatilidad. El margen de temperatura anterior corresponde a la entrada de tensión entre 90 a 110 V. Figura 7B (gráfico 704 con la línea de guiones inferior 705 y la línea de guiones superior 706 indican $T = 630 \text{ °C}$ y 1240 °C , respectivamente); Figura 8 (con los gráficos 801-805 para 80V, 90V, 1000V, 110V y 120V, respectivamente).

En primer lugar, al controlar la entrada de tensión a 100 V, se demostró la viabilidad de la conversión de In_2O_3 a InCl_3 mediante el proceso de ETC. Figuras 9A-9B. Después, se usó ITO como precursor. Después del proceso de ETC, el condensado volátil se obtuvo en el tubo de cuarzo con el residuo restante en el calentador de papel de carbono. Figura 7C. Los patrones de difracción de rayos X y los espectros de Raman demostraron que los volátiles son InCl_3 mientras que el residuo es SnO_2 . Figuras 7D-7E.

Se investigó el efecto de la entrada de tensión sobre la pureza y el rendimiento del producto. Figura 7F (con las barras 711-712 para pureza y rendimiento, respectivamente). A medida que aumentó la tensión, el rendimiento mejoró debido a la reacción más completa; sin embargo, el exceso de entrada de tensión a 120 V condujo a una pureza significativamente reducida debido a la cloración simultánea de SnO_2 . Figura 7B. El resultado optimizado exhibe una pureza de 99 % y un rendimiento de 91 % para el producto de In. Figura 7F.

A continuación, se investigó un desecho del mundo real, las películas conductoras transparentes (TCF), para la recuperación de In. Después de eliminar los sustratos de plástico mediante calcinación, se obtuvo una mezcla de metales compuesta principalmente por Au, In, Sn, Mn, etc. La cuantificación total muestra que el In representa ~30 % en peso entre el contenido de metal. Figura 7G. Los cinco metales se consideraron con contenido >1 % en peso, que incluye Au, In, Sn, Mn y Cr. Se realizó un análisis termodinámico computacional de la reacción de cloración en Au, In_2O_3 , SnO_2 , MnO y Cr_2O_3 . Figura 7H.

El margen de temperatura fue de 630 °C a 830 °C, bajo el cual solo In_2O_3 puede clorarse y separarse de otros metales por evaporación. Figura 10. Se investigó el efecto de la tensión sobre el rendimiento del reciclaje de In, ya que la tensión es crítica para la recuperación de In. Figura 7I; Figuras 11A-11B. Si la tensión es relativamente baja a 100 V, da como resultado una temperatura inadecuadamente baja en donde el Au también puede clorarse, lo que conduce a la baja pureza del producto de In. Si la tensión es demasiado alta a 110 V, SnO_2 y MnO también se cloran y se

mezclan con el producto de In deseado. Con la tensión apropiada de 105 V, se obtuvo un rendimiento general de 95 % de pureza y 92 % de rendimiento de In. Figura 7I. Esto demuestra el papel fundamental del control preciso de la temperatura para la recuperación selectiva de metales, lo cual es una ventaja y beneficio del proceso electrotérmico. Todo esto se logró sin el uso de agua o ácido, por lo que no hay desechos de relave o líquidos secundarios.

Recuperación de Ta a partir de desechos que contienen Ta

El Ta es otro metal de tecnología crítico que se usa principalmente en la electrónica como capacitores o en superaleaciones. [Agrawal 2021]. La producción global anual de Ta es de ~2000 toneladas y el 42 % del Ta se consume en la fabricación de capacitores de Ta. [Angerer 2013]. Los capacitores de Ta de desecho existen ampliamente en electrodomésticos pequeños, y contienen un contenido de Ta tan alto como 45 % en peso, por lo que son un recurso de Ta de alta calidad. [Niu 2017]. Aquí, los desechos de capacitores de Ta (TCW) se sometieron a calcinación en aire para eliminar las capas de plástico y resina. Después, se obtuvo un polvo amarillo fino que estaba compuesto por varios óxidos metálicos que incluían pentóxido de tantalio (Ta_2O_5). Se realizó una cuantificación total de metales en el polvo después de la digestión seguido de la medición de ICP-MS. Figura 12A. La relación en masa de Ta en el desecho es ~37,8 % en peso, con otras composiciones de metales principales (>1 % en peso) que incluyen Si, Mn, Cu, Fe y Ni.

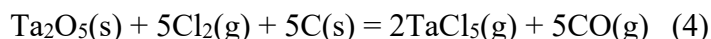
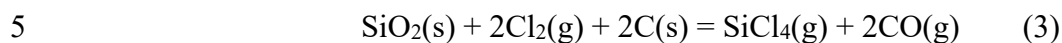
La termodinámica se analizó primero computacionalmente para las reacciones de cloración de estos óxidos metálicos con Cl_2 . Figura 12B (la línea de guiones indica $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Estos óxidos metálicos se clasifican en dos grupos. El primer grupo es CuO , Fe_2O_3 , NiO y MnO , cuyas reacciones de cloración son termodinámicamente favorables bajo un umbral de temperatura específico (límite superior para CuO y límites inferiores para Fe_2O_3 , NiO y MnO). Los metales del segundo grupo incluyen Ta_2O_5 y SiO_2 , cuyas reacciones de cloración son termodinámicamente desfavorables.

Se realizó experimentalmente la cloración de Ta_2O_5 con Cl_2 , que no reacciona (Figuras 13A-13B), alineándose bien con el análisis teórico. Por lo tanto, para Ta_2O_5 y SiO_2 , se analizó la termodinámica para sus reacciones de carbocloración (Figura 12C, la línea de guiones indica $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que muestra que ambas son favorables en el intervalo de temperatura investigado. Sin embargo, la gran diferencia en el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) entre SiO_2 y Ta_2O_5 indica una posible selectividad cinética para su separación.

Experimentalmente, Ta_2O_5 se mezcló con carbono (C) y se realizó la reacción de ETCC. Figuras 14A-14C. El Ta_2O_5 se convirtió con éxito en un producto volátil, que se proyectó que fueran

oxicloruros de tantalio, que pueden recogerse a través del proceso de evaporación-condensación.

De manera similar, el SiO₂ puede convertirse en producto volátil mediante el proceso de ETCC. Se midió la cinética de reacción de carbocloración y se obtuvieron las constantes de velocidad. Para las siguientes reacciones:



De acuerdo con la definición, la velocidad de reacción (v) se define como:

$$v(\text{SiO}_2) = -\frac{\Delta n(\text{SiO}_2)}{\Delta t} \quad (5)$$

$$10 \quad v(\text{Ta}_2\text{O}_5) = -\frac{\Delta n(\text{Ta}_2\text{O}_5)}{\Delta t} \quad (6)$$

Experimentalmente, SiO₂ (o Ta₂O₅) se mezclaron por separado con C de acuerdo con la relación estequiométrica y se realizó la reacción de carbocloración. La pérdida de peso se midió a diferentes tiempos de reacción (Δt), por lo tanto se obtiene el $\Delta n(\text{SiO}_2)$ (o $\Delta n(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ correspondiente).

15 Después, se calcularon las velocidades de reacción.

Durante los experimentos, el Cl₂ se suministró en exceso y SiO₂, Ta₂O₅, y C eran sólidos, por lo que las reacciones de carbocloración anteriores pueden considerarse reacciones de orden cero. Por lo tanto, las constantes de velocidad de reacción (k) puede calcularse mediante:

$$20 \quad k(\text{SiO}_2) = v(\text{SiO}_2) \quad (7)$$

$$k(\text{Ta}_2\text{O}_5) = v(\text{Ta}_2\text{O}_5) \quad (8)$$

Suponiendo que la k es independiente de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad como una función de la temperatura de reacción (T) viene dada por,

$$25 \quad k = Ae^{-E_a/RT} \quad (9)$$

donde A es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación y R es la constante de los gases. La Ecuación (9) puede revisarse como,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

30 Al representar gráficamente $\ln k \sim 1/T$ (Figura 12D con gráficos 1201-1202 para Ta₂O₅ y SiO₂, respectivamente), las energías de activación de las reacciones de carbocloración se calcularon en

$$E_a(\text{SiO}_2) = 53,6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ y } E_a(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 31,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La diferencia de energías de activación permite la separación controlada cinéticamente de Ta_2O_5 y SiO_2 . Para confirmar esto aún más, SiO_2 y Ta_2O_5 se mezclaron con la adición de C y se realizó la reacción de ETCC. Figura 15A. Mediante el control preciso de la tensión a 100 V y la temperatura correspondiente a $\sim 1050^\circ\text{C}$, el Ta_2O_5 se cloró selectivamente y se realizó la separación por evaporación del SiO_2 residual sin reaccionar. Figuras 15B-15C.

Al aprovechar las selectividades termodinámicas y cinéticas, el proceso de dos etapas puede utilizarse para la separación de Ta a partir de los desechos de capacitores. Figura 16. En un experimento típico, la primera etapa es la reacción de ETC, mediante el control de la temperatura electrotérmica entre ~ 1230 a 1380°C , CuO , Fe_2O_3 , NiO y MnO se convirtieron en sus cloruros y se evaporaron como la fase volátil. La caracterización de la fase volátil mediante espectroscopía de dispersión elemental (EDS, Figura 12E, parte inferior; Figuras 17A-17E) e ICP-MS (Figura 12F, etapa 1 volátil) mostró el enriquecimiento de Cu, Fe, Mn y Ni en el componente volátil. Por el contrario, Ta y Si no reaccionaron y permanecieron en la fase de residuo, como se confirma por EDS (Figuras 17B y 17D) e ICP-MS (residuo de la etapa 1 de la Figura 12F). (En este punto se puede realizar un enjuague con agua opcional para eliminar pequeñas cantidades de los cloruros metálicos, pero no es necesario).

A continuación, en la reacción de ETCC de la segunda etapa, el residuo de la primera etapa se mezcló con C (siempre en forma de negro de carbono, CB) y se realizó la reacción. Mediante el control de la temperatura electrotérmica a $\sim 1050^\circ\text{C}$, el Ta_2O_5 se cloró en su mayor parte y se recogió por evaporación como la fase volátil, como se evidencia por EDS (Figura 12E, parte superior) e ICP-MS (Figura 12F, etapa 2 volátil). Por el contrario, el SiO_2 permaneció en su mayor parte en la fase de residuo (Figura 12F, residuo de la etapa 2; Figuras 18A-18C). Después de optimizar la entrada de tensión y la duración del proceso de dos etapas, la recuperación selectiva de Ta a partir de los desechos de capacitores se logró con 96 % de pureza y 88 % de rendimiento. La Figura 12G (barras 1211-1212 para pureza y rendimiento, respectivamente, en cada una de tres tensiones o duraciones diferentes). El producto de Ta tal como se obtuvo es una mezcla amorfa de oxiclорuros de tantalio, que puede convertirse fácilmente en $\text{Ta puro}_2\text{O}_5$ mediante calcinación suave en aire. Figuras 12H-12I.

Capacidad de escalado

Se evaluó la escalabilidad del proceso de cloración electrotérmica. El control preciso de la temperatura puede desempeñar un papel fundamental en la recuperación selectiva de metales. Por lo tanto, primero se consideraron los parámetros que determinan la temperatura. El análisis

mediante el uso del sistema que se muestra en la Figura 3B que tiene el circuito RC de la Figura 3A, la resistencia del calentador en el calentamiento por efecto de Joule tiene un papel significativo, y existe una resistencia óptima del calentador de papel de carbono para suministrar la eficiencia de conversión de energía preferida de electricidad a calor. Este valor se determina por el sistema de suministro eléctrico, y en el sistema de la Figura 3B, se determinó que el valor optimizado es de 0,5 Ohm a 2 Ohm.

Por lo tanto, cuando se hace el escalado del método y el sistema, puede ser importante mantener una resistencia constante del calentador de carbono. Esto puede hacerse fácilmente manteniendo el grosor y la relación de aspecto (definida como la relación de longitud a ancho, L/W) del calentador.

La resistencia del calentador de papel de carbono (R) se calcula mediante,

$$R = \frac{\rho L}{S} = \frac{\rho L}{WD} \quad (11)$$

donde ρ es la resistividad del calentador de carbono, y L , W , S , D son la longitud, el ancho, el área de sección transversal y el grosor del calentador de carbono, respectivamente.

Si el D y la relación de aspecto (L/W) del calentador de papel de carbono se mantienen, la resistencia del calentador de papel de carbono (R) se mantendrá igual. Por ejemplo, cuando el tamaño del calentador de papel de carbono de $1 \times 3 \text{ cm}^2$ se usa (como fue para experimentos a pequeña escala), esto se indica como factor de escala (S) = 1. La resistencia de este calentador de papel de carbono (R_1) es $\sim 0,7 \Omega$. El proceso se escaló a $S = 2, 3, 4$. Figura 19A, calentadores de papel de carbono 1901-1903, respectivamente. (Las dimensiones de los calentadores de papel de carbono 1901-1903 son de $2 \times 6 \text{ cm}^2$, $3 \times 9 \text{ cm}^2$ y $4 \times 12 \text{ cm}^2$ (W/L), respectivamente). La resistencia de estas muestras fue la misma de acuerdo con la medición experimental, como se esperaba. La temperatura del calentador de papel de carbono con diferentes escalas se midió bajo diferentes entradas de tensión. Figura 19B. Este gráfico de temperatura proporciona orientación sobre cómo ajustar la entrada de tensión en el escalado.

La temperatura de la muestra se reguló mediante la temperatura del calentador cuando se escaló el tamaño de la muestra como se estudió a través de una simulación adicional. La conducción del calentador desde el calentador de papel de carbono a la muestra se determina mediante la ley de Fourier. Si se supone una temperatura uniforme para la muestra durante el calentamiento y la temperatura de la muestra en el tiempo t es T_{muestra} , el gradiente de temperatura (θ) se define como:

$$\theta = T_{\text{muestra}} - T_{\text{calentador}} \quad (12)$$

donde $T_{\text{calentador}}$ es la temperatura del calentador de papel de carbono. Después, el gradiente de temperatura en el tiempo inicial (θ_0) es:

$$\theta_0 = T_{\text{muestra},0} - T_{\text{calentador}} \quad (13)$$

5 donde $T_{\text{muestra},0}$ es la temperatura inicial de la muestra.

De acuerdo con la transferencia de calor instantánea, el t requerido para que la muestra alcance T_{muestra} puede calcularse mediante,

$$t = \frac{\rho_s V_s c_s}{h A_s} \ln \frac{\theta_0}{\theta} \quad (14)$$

10 donde ρ_s es la densidad de la muestra, V_s es el volumen de la muestra, c_s es la capacidad calorífica específica de la muestra, h es el coeficiente de transferencia de calor, y A_s es el área de transferencia de calor entre el calentador de papel de carbono y la muestra.

Teniendo en cuenta que $V_s = D_s \times A_s$ donde D_s es el grosor de la muestra, la ecuación anterior (14) puede revisarse como,

15

$$t = \frac{\rho_s D_s c_s}{h} \ln \frac{\theta_0}{\theta} \quad (15)$$

T_{99} se define como el tiempo requerido para calentar la muestra a 99 % de la temperatura del calentador de papel de carbono ($T_{\text{muestra}} = 0,99 T_{\text{calentador}}$), que produce,

20

$$T_{99} = \frac{\rho_s D_s c_s}{h} \ln \frac{T_{\text{calentador}} - T_{\text{muestra},0}}{0.01 T_{\text{calentador}}} \quad (16)$$

Se consideraron dos escenarios para el escalado. El primero es el escalado de la muestra en dos dimensiones (longitud y ancho, indicado como escalado 2D) y el segundo es escalado de la muestra en tres dimensiones (longitud, ancho y grosor, indicado como escalado 3D).

25 En primer lugar, se consideró un escalado bidimensional (2D), lo que significa que la longitud y el ancho de la muestra se amplían proporcionalmente de acuerdo con la dimensión del calentador de papel de carbono, mientras que el grosor de la muestra permanece igual. Los perfiles de temperatura de la muestra a diferentes escalas siguen un patrón común (Figura 19C (cada uno de $S = 1, 2, 3, 4$ en el gráfico de solapamiento 1911); Figura 20), independientemente de la escala.

30 T_{99} , que nuevamente representa el tiempo requerido para calentar la temperatura de la muestra hasta el 99 % de la temperatura del calentador de papel de carbono, puede usarse para describir cuantitativamente la dependencia del período de calentamiento en la escala de la muestra. Aunque la masa de muestra aumenta exponencialmente (Figura 19D, gráfico 1921), el tiempo de T_{99} es

independiente del factor de escalado de la muestra (Figura 19D, gráfico 1922), lo que demuestra una excelente escalabilidad del calentamiento eléctrico.

Después se analizó el escalado tridimensional (3D), lo que significa que todas las tres dimensiones de la muestra se amplían proporcionalmente de acuerdo con la dimensión del calentador de papel de carbono. En este caso, con el aumento de la escala de la muestra, el tiempo de T_{99} aumenta sincrónicamente con la masa de muestra. Figuras 21 y 22A-22C. La Figura 22B muestra el perfil de temperatura promedio simulado de la muestra con gráficos 2201-2204 para diferentes escalas de calentador de carbono $S = 1, 2, 3, 4$, respectivamente. La Figura 22C muestra el tiempo de T_{99} y la masa de muestra normalizada varió con la escala del calentador de carbono en los gráficos 2211-2212, respectivamente. Sin embargo, la temperatura alcanza la meseta con ~ 1 min para la muestra escalada (Figura 21), aún supera el calentamiento indirecto que podría tardar horas en alcanzar el equilibrio térmico. Básicamente, se descubrió que, para el escalado 3D, se requiere una duración de calentamiento más larga para el equilibrio de temperatura de una S más grande, que se determina por la velocidad de transferencia de calor. Los resultados anteriores muestran que el calentamiento eléctrico es especialmente bueno para el escalado 2D.

Además, la cloración electrotérmica se aumentó a la escala de gramos. Se construyó un reactor de tubo de 2 pulgadas (5,08 cm) y se usó un calentador de papel de carbono de $9 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ (L/W). El reactor más grande se usó para ETC de In de ITO a una escala de 1 g. Figura 23A. El proceso general es el mismo que para la reacción a pequeña escala. Después de la optimización, se obtuvo una pureza de 98 % y un rendimiento de 91 % comparables (Figura 23B (barras 2301-2302 para pureza y rendimiento, respectivamente, para tres lotes diferentes)), casi los mismos que en el reactor pequeño. Figura 19F (barras 1931-1932 para pureza y rendimiento, respectivamente).

Se necesitó un tiempo de procesamiento de 10 min, correspondiente a una productividad de 144 g al día. Después, la escala del proceso de ETC y ETCC de dos etapas se aumentó para la recuperación selectiva de Ta a partir de los desechos de capacitores de Ta, también a una escala de 1 g (Figuras 19E y 24A-24F), lo que logró una pureza del 95,1 % pero con un rendimiento deprimido debido a las pérdidas aguas abajo en el tubo. Se está realizando una optimización adicional mediante la modificación del sistema de recolección de productos. En todos los casos, el Cl_2 sin reaccionar puede reciclarse y reutilizarse por medio de métodos industriales típicos.

Otros usos

ETC y ETCC pueden utilizarse para la separación y recuperación selectiva de metales críticos para la tecnología a partir de los desechos-e. La mayoría de los métodos simplemente extraen muchos

metales a la vez, basándose en el uso de métodos químicos húmedos clásicos que son intensivos en agua, ácido o base, de esta manera proporcionan relaves y corrientes de desechos secundarios tóxicos. En modalidades de la presente invención, se mitigan todos los usos de agua y ácido. En comparación con los procesos de cloración convencionales, la introducción de electrificación permite los méritos que incluyen temperatura ultra alta, control preciso de la temperatura y controlabilidad cinética, lo que expande así el alcance de la metalurgia de cloración. Las modalidades de la presente invención pueden utilizar ETC en la recuperación selectiva de In a partir de desechos que contienen ITO y ETC acoplada con ETCC para la recuperación de Ta a partir de desechos de capacitores. Tales métodos y sistemas son escalables, lo que revela la utilidad de este enfoque para cantidades más grandes. Aprovechando la selectividad termodinámica y cinética en un diseño de reactor compacto, el ETC y el ETCC son además un precursor de reciclaje, refinación y valorización de metales libres de agua y libres de ácido, al tiempo que se minimiza la necesidad de minería de metales continua.

Además, la presente invención proporciona sistemas y métodos de recuperación y separación de metales, y particularmente recuperación y separación de metales mediante la combinación de procesos de cloruro en sistemas y métodos de calentamiento por efecto de Joule.

Si bien se han mostrado y descrito las modalidades de la invención, un experto en la técnica puede realizar modificaciones de estas sin apartarse del espíritu y las enseñanzas de la invención. Las modalidades descritas y los ejemplos proporcionados en la presente descripción son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente descripción y están dentro del alcance de la invención. El alcance de protección no se limita por la descripción expuesta anteriormente, sino que solo se limita por las reivindicaciones que siguen, que incluyen todas las equivalencias de la materia objeto de las reivindicaciones.

Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patentes y publicaciones mencionadas en la presente descripción se incorporan de este modo en la presente descripción como referencia en su totalidad, en la medida en que proporcionan detalles ilustrativos, de procedimiento u otros complementarios a los expuestos en la presente descripción.

Las cantidades y otros datos numéricos pueden presentarse en la presente descripción en un formato de intervalo. Debe entenderse que tal formato de intervalo se usa solamente para conveniencia y brevedad y debe interpretarse de manera flexible para incluir no solo los valores numéricos enumerados explícitamente como los límites del intervalo, sino también para incluir

- todos los valores numéricos individuales o subintervalos abarcados dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y subintervalo se mencionara explícitamente. Por ejemplo, debe interpretarse que un intervalo numérico de aproximadamente 1 a aproximadamente 4,5 incluye no solo los límites mencionados explícitamente de 1 a aproximadamente 4,5, sino que también incluye
- 5 números individuales tales como 2, 3, 4 y subintervalos tales como 1 a 3, 2 a 4, etc. El mismo principio se aplica a los intervalos que solo mencionan un valor numérico, tal como “menos de aproximadamente 4,5”, que debe interpretarse como que incluye todos los valores e intervalos mencionados anteriormente. Además, tal interpretación debe aplicarse independientemente de la amplitud del intervalo o la característica que se describe.
- 10 A menos que se defina de cualquier otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente descripción tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece la materia objeto de la presente descripción. Aunque cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en la presente descripción puede usarse en la práctica o prueba de la materia objeto descrita actualmente, ahora se describen
- 15 métodos, dispositivos y materiales representativos.
- De acuerdo con la convención de la ley de patentes de larga data, los términos “un” y “una” significan “uno o más” cuando se usan en esta solicitud, incluidas las reivindicaciones.
- A menos que se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera usados en la descripción y las reivindicaciones
- 20 deben entenderse como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en esta descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas que se busca obtener por la materia objeto descrita en la presente invención.
- 25 Como se usa en la presente descripción, se entiende que el término “aproximadamente” y “sustancialmente” cuando se refiere a un valor o a una cantidad de masa, peso, tiempo, volumen, concentración o porcentaje abarca variaciones en algunas modalidades ± 20 %, en algunas modalidades ± 10 %, en algunas modalidades ± 5 %, en algunas modalidades ± 1 %, en algunas modalidades $\pm 0,5$ %, y en algunas modalidades $\pm 0,1$ % de la cantidad especificada, ya que tales
- 30 variaciones son apropiadas para realizar el método descrito.
- Como se usa en la presente descripción, se entiende que el término “sustancialmente perpendicular” y “sustancialmente paralelo” abarca las variaciones en algunas modalidades dentro

de $\pm 10^\circ$ de las direcciones perpendicular y paralela, respectivamente, en algunas modalidades dentro de $\pm 5^\circ$ de las direcciones perpendicular y paralela, respectivamente, en algunas modalidades dentro de $\pm 1^\circ$ de las direcciones perpendicular y paralela, respectivamente, y en algunas modalidades dentro de $\pm 0,5^\circ$ de las direcciones perpendicular y paralela, respectivamente.

- 5 Como se usa en la presente descripción, el término “y/o” cuando se usa en el contexto de un listado de entidades, se refiere a las entidades que están presentes individualmente o en combinación. Por lo tanto, por ejemplo, la frase “A, B, C y/o D” incluye A, B, C y D individualmente, pero también incluye todas y cada una de las combinaciones y subcombinaciones de A, B, C y D.

10 REFERENCIAS

Patente de Estados Unidos núm. 5,389,353, titulada ““Fluidized bed process for chlorinating titanium-containing material and coke useful in such process”, emitida el 14 de febrero de 1995, de Hans H. Glaeser, y *otros* (“patente 353 de Glaeser”).

- 15 Adachi, G., Ed., *Science of Rare Earths*, Kagakudojin, Kioto, Japón, 1999, 188—194 (“Adachi 1999”).

Agrawal, M., y otros, “Global market trends of tantalum and recycling methods from Waste Tantalum Capacitors: A review”, *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, 29, e00323 (“Agrawal 2021”).

- 20 Angerer, T., y otros, “Recycling potentials of the two refractory metals tantalum and niobium”, *Proceedings of EMC; GDMB: Clausthal-Zellerfeld, Alemania*, 2013, 1069–1084 (“Angerer 2013”).

Chauhan, G., y otros, “Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities - A review”, *J Environ Chem Eng*, 2018, 6, 1288-1304 (“Chauhan 2018”).

- 25 Cheisson, T., y otros, “Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels”, *Science*, 2019, 363, 489-493 (“Cheisson 2019”).

Dutrizac, J. E., y otros, “The behaviour of gallium during jarosite precipitation”, *Can Metall Quart*, 2000, 39, 1-14 (“Dutrizac 2000”).

- 30 Fang, Z., y otros, “Recovery of gallium from coal fly ash”, *Hydrometallurgy*, 1996, 41, 187-200 (“Fang 1996”).

Frenzel, M., y otros, “Quantifying the relative availability of high-tech by-product metals – The cases of gallium, germanium and indium”, *Resources Policy*, 2017, 52, 327-335 (“Frenzel 2017”).

- Ghosh, B., y otros, "Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status", *J Clean Prod*, 2015, 94, 5-19 ("Ghosh 2015").
- Gupta, C. K., y otros, "Extractive Metallurgy Of Rare Earths," *Int. Mater. Rev.*, 1992, 37, 197 ("Gupta 1992").
- 5 Jena, P. K., y otros, "Metal extraction through chlorine metallurgy", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1997, 16, 211-237 ("Jena 1997").
- Judge, W. D., y otros, "Recent progress in impurity removal during rare earth element processing: A review", *Hydrometallurgy*, 2020, 196, 105435-105474 ("Judge 2020").
- Li, F. K., y otros, "Diglycolamide-grafted Fe₃O₄/polydopamine nanomaterial as a novel magnetic
10 adsorbent for preconcentration of rare earth elements in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination", *Chem Eng J*, 2019, 361, 1098-1109 ("Li 2019").
- Lou, Z. N., y otros, "Acrylic acid-functionalized metal-organic frameworks for Sc(III) selective adsorption", *Acs Appl Mater Inter*, 2019, 11, 11772-11781 ("Lou 2019").
- 15 Matsuoka, R., y otros, "Recycling Process For Tantalum And Some Other Metal Scraps", *Proc. TMS Fall Extr. Process. Conf.*, 2004 ("Matsuoka 2004").
- Niu, B., y otros, "Recovery of Tantalum from Waste Tantalum Capacitors by Supercritical Water Treatment", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5, 4421-4428 ("Niu 2017").
- Niu, L.-P., y otros, "Fluidized-bed chlorination thermodynamics and kinetics of Kenya natural
20 rutile ore", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23, 3448-3455 ("Niu 2013").
- Ogunseitan, O. A., y otros, "The Electronics Revolution: From E-Wonderland to E-Wasteland, *Science*, 2009, 326, 670-671 ("Ogunseitan 2009").
- Reck, B. K., y otros, "Challenges in metal recycling, *Science*, 2012, 337(6095), 690-695 ("Reck
25 2012").
- Salazar, K., y otros, "Mineral Commodity Summaries 2013," U.S. D.o.t. I. U.S. Geological Survey (Ed.). U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, Reston, Virginia, 2013, 58 ("Salazar 2013").
- Silva, R. G., y otros, "Selective precipitation of rare earth from non-purified and purified sulfate liquors using sodium sulfate and disodium hydrogen phosphate", *Miner Eng*, 2019, 134, 402-416
30 ("Silva 2019").
- Sovacool, B. K., y otros, "Sustainable minerals and metals for a low-carbon future", *Science*, 2020, 367, 30-33 ("Sovacool 2020").

Uda, T., y otros, "Technique for enhanced rare earth separation", Science, 2000, 289, 2326-2329 ("Uda 2000").

Virolainen, S., y otros, "Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction", Hydrometallurgy, 2011, 107, 56-61 ("Virolainen 2011").

- 5 Xie, F., y otros, "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions", Miner Eng, 2014, 56, 10-28 ("Xie 2014").

Xing, Z., y otros, "Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review", Minerals Engineering, 2020, 154, 106404 ("Xing 2020").

- 10 Ye, Q., y otros, "Solvent extraction behavior of metal ions and selective separation Sc^{3+} in phosphoric acid medium using P204", Sep Purif Technol, 2019, 209, 175-181 ("Ye 2019").

Zhang, W. J., y otros, "Study on the effect and mechanism of impurity aluminum on the solvent extraction of rare earth elements (Nd, Pr, La) by P204-P350 in chloride solution", Minerals-Basel, 2021, 11, 61-73 ("Zhang 2021").

15

20

25

30