



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1621818** **A3**

(51)5 Н 01 М 10/54

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К ПАТЕНТУ

1

- (21) 4203888/07  
(22) 11.12.87  
(31) 4960/86  
(32) 12.12.86  
(33) СН  
(46) 15.01.91. Бюл. № 2  
(71) Реситек С.А. (СН)  
(72) Йозеф Ханулик (СН)  
(53) 621.351.004.86(088.8)  
(56) ЕР № 38366, кл. Н 01 М 10/54, 1981.  
ЕР № 69117, кл. Н 01 М 10/54, 1983.

2

- (54) СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ, ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С РАДИОДЕТАЛЯМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ЭЛЕКТРОННЫХ СХЕМ  
(57) Изобретение относится к электротехнике, в частности к переработке химических источников тока и печатных плат. Цель изобретения - повышение экономичности и уменьшение загрязнения окружающей среды. Неразобранную смесь подвергают пиролизу без доступа воздуха при 450-650°C, обрабатывают пиролизные шлаки борфтористоводородной кислотой с последующим электролизом и отделением осажденных материалов. Газообразные продукты пиролиза охлаждают, очищают и сжигают, борфтористоводородную кислоту регенерируют. 6 з.п. ф-лы, 2 ил.

Изобретение относится к электротехнике и касается химических источников тока и печатных плат.

Цель изобретения - повышение экономичности и уменьшение загрязнения окружающей среды.

На фиг. 1 изображена технологическая схема пиролиза и последующей обработки образующихся газообразных продуктов; на фиг. 2 - схема электролиза.

Способ осуществляют следующим образом.

Пиролиз исходного материала 1 осуществляют в герметизированной печи 2, внутри которой создается пониженное давление 20-50 мм рт.ст. и которая снабжена футеровкой 3. Между наружной

стороной стенок печи 2 и футеровкой 3 создается рубашка из защитного газа, находящегося при атмосферном давлении. Образующиеся при пиролизе газообразные продукты реакции 4 пропускают через холодильник 5, в котором отделяют и отводят конденсат и пары металлов 6. Газообразные компоненты направляют далее в скруббер 7, в котором они промываются движущейся противотоком 5-10%-ной борфтористоводородной кислотой НВТ 4 8 и в качестве хладагента снова возвращаются в холодильник 5. Используемая в скруббере 7 промывная кислота 8 либо снова возвращается в процесс, либо, если она истощена и наряду с борфтористоводородной кислотой содержит значительные количест-

(19) **SU** (11) **1621818** **A3**





ва фторборатов металлов, используется для обработки пиролизного шлама.

Выходящий из охлаждающего устройства холодильника 5 поток газа 9 просасывают вентилятором 10 через циклон 11, пропускают под давлением через пылеулавливающий фильтр 12 и направляют в устройство 13 для сжигания, куда также подводят воздух 14 и откуда образующиеся дымовые газы отводят через дымовую трубу 15.

Перед подачей в устройство 13 для сжигания часть газового потока может ответвляться и в качестве восстановительного защитного газа 16 подаваться в рубашку пиролизной печи 2. При этом в целях исключения опасности взрыва в горячей пиролизной печи может возникнуть необходимость добавления к этому потоку защитного газа определенного количества - дымовых газов 17.

Пыль 18 из пылеулавливающего фильтра 12 вместе со шлаком 14 из пиролизной печи 2 подают на вторую стадию - электролиз. При этом может оказаться целесообразным пиролизный шлак предварительно разбавлять промышленной кислотой 8 - борфтористоводородной кислотой. Образующаяся при этом суспензия фильтруется и фильтрат направляют на кристаллизацию содержащихся в нем солей, а остаток на фильтре - на электролиз.

При этом электролиз может осуществляться двумя различными методами, а именно при высокой температуре, когда пиролизный шлак плавится и образующийся расплав играет роль электролита, или при низкой температуре, когда пиролизный шлак растворяется в электролите. Оба метода позволяют осуществить разделение шлама на основные содержащиеся в нем металлы и выделить их. Таким образом, эта стадия является экономически оправданной, поскольку на ней образуется сравнительно большое количество редких и дорогих металлов.

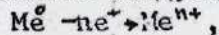
Наиболее предпочтительно проводить электролиз при низких температурах, используя в качестве электролита борфтористоводородную кислоту, поскольку почти все металлы и их соединения растворяются в борфтористоводородной кислоте.

Для проведения электролиза пиролизный шлак 19 подается в электролизер 20, который может быть полностью

герметизирован и с помощью перегородки 21, например диафрагмы, разделен на анодное и катодное пространство. Подаваемый в электролизер 20 раствор электролита 22 борфтористоводородной кислоты - предпочтительно 50%-ный водный раствор.

Пиролизный шлак 15 загружается в пластмассовый цилиндр 23, нижняя часть которого, погруженная в электролит, выполнена из покрытой полимером сетки 24. Пиролизный шлак 19 в виде неизмельченных батарей под действием давления прижимается к низу металлической или графитовой плитой 25. Плита 25 является анодом. Она не соприкасается с раствором электролита 22, борфтористоводородной кислотой, и поэтому имеет продолжительный срок службы.

Под анодом находится ограниченное пластмассовым корпусом анодное пространство 26, в котором собирается анодный шлак 27. Этот шлак состоит в основном из твердых отходов, таких как порошкообразный графит, двуокись марганца, фарфор, стекло, и, кроме того, небольших количеств капель ртути и спеченных окислов. Протекающие на аноде процессы могут быть представлены следующим уравнением:



которое справедливо для всех используемых при изготовлении батарей металлов. В результате образуются соли борфтористоводородной кислоты, которые за небольшими исключениями являются растворимыми. Таким образом, батареи электролитически разлагаются и переходят в раствор. При этом выделяется также кислород, что желательно для разложения графита.

Собирающийся анодный шлак может быть затем подвергнут переработке для повторного использования в производстве батарей.

Катод выполнен в виде листа из жести 28, например железной. На катоде осаждаются следующие металлы: Fe, Ni, Zn, Cd, Ag, Cu, Hg, Co, Pb и Au. Менее благородные металлы, такие как Al, K, Li, Na и т.д. на нем не осаждаются. Более благородные металлы 29 осаждаются в металлической форме на катодной жести 28 или в виде катодного шлама 30, который собирается в находящемся под катодом катодном про-



Смесь из использованных батарей подают в печь. Пиролиз осуществляют при температуре 550°C в течение 3,5 ч, в замкнутой воздушной среде. При этом образующийся водяной пар вытесняет кислород воздуха и образует инертную атмосферу. После этого образуются такие газы, как CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> (при составе 30-50% водяного пара 10-30%, H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub> и 10-30% CO<sub>2</sub>, действующем как восстановитель). Процесс проходит при пониженном давлении 30 мм рт.ст. При этом постоянно стекает каплями вода для пополнения водяного пара и предупреждения образования взрывоопасной смеси. Пар и газовый поток направляют через холодильник, где отделяют и отводят конденсаты и пары металлов. Газообразные составляющие подают в промывную колонну, где их в противотоке промывают 5%-ным водным раствором борфтористоводородной кислоты и затем в качестве охладителя направляют обратно в холодильник, затем пропускают через циклонный сепаратор и пылевой фильтр и сжигают в воздухе.

При пиролизе получают ртуть, которая в атмосферу не попадает.

Пиролизный шлак промывают разбавленной борфтористоводородной кислотой, полученную суспензию фильтруют. Фильтрат подают в отстойник, где собирается в качестве выходного продукта шлак двуокиси марганца. Воду, содержащую щелочные металлы, используют для последующих промывок.

Осадок от фильтрации помещают в 50%-ный раствор борфтористоводородной кислоты и подвергают электролизу. При этом сначала происходит частично спонтанное химическое растворение, причем цинк уже при комнатной температуре первым из элементов переходит в раствор. После этого при температуре 60°C при плотности тока 0,05 А/см<sup>2</sup> и напряжении 6 В остальные металлы переходят в раствор. Первым на катоде осаждается цинк, а борфтористоводородная кислота регенерируется. Вслед за цинком в соответствии с электрохимическим рядом напряжений осаждаются остальные металлы.

При этом после частичного растворения батарей на катоде получают цинк (91 мас.%), железо (1,5 мас.%), кадмий (5,7 мас.%), никель (1 мас.%),

хром (0,01 мас.%), марганец (0,05 мас.%) и медь (0,07 мас.%).

После полного растворения батарей состав продуктов следующий: цинк 1,8 мас.%; железо 16,5 мас.%; кадмий 8,3 мас.%; никель 25,8 мас.%; хром 2,4 мас.%; марганец 0,3 мас.%; медь 44,9 мас.%.  
5

Под анодом собираются отходы - порошкообразный графит, диоксид марганца, фарфор, стекло, оксиды, а также небольшое количество ртути.  
10

Состав анодных продуктов следующий, мас. %: диоксид марганца 95; серебро 1-2; ртуть 0,5; графит 3.  
15

Продолжительность процесса растворения и электролиза составляет около 15 ч при токе 30000 А.

Осажденные металлы передают для повторного использования в металлургическую промышленность. Диоксид марганца повторно используют для производства батарей. Регенерированную при электролизе борфтористоводородную кислоту вновь используют для следующих партий продуктов.

**Пример 2.** В условиях примера 1 пиролиз проводят при 650°C, а электролиз - при 80°C. Время пиролиза - 2,5 ч, процесс растворения и электролиза 10 ч при токе 40000 А.  
30

**Пример 3.** В условиях примера 1 пиролиз ведут при 450°C в течение 5 ч, процесс растворения и электролиза - при 50°C в течение 20 ч при токе 20000 А.  
35

Предлагаемый способ обеспечивает извлечение всех компонентов, при этом не образуется остатков, загрязняющих окружающую среду, которые необходимо обезвреживать и удалять. Необходимые для осуществления способа химикаты могут регенерироваться и повторно использоваться в замкнутом цикле. Следовательно, предлагаемый способ является не только чистым с экологической точки зрения, поскольку при его осуществлении отпадает необходимость в удалении загрязняющих окружающую среду продуктов, но и экономически оправдан, поскольку использующиеся при его осуществлении исходные материалы, а именно отработанные батареи, старые элементы электронных схем и дефектные печатные платы с радиодетальями, являются бесплатными, а содержащиеся в них в сравнительно больших количествах ценные металлы могут быть  
55



странстве 31, выполненном в виде пластмассовой приемной ванны. Эти металлы разделяются металлургическим или электрохимическим способом и затем возвращаются для повторного использования.

Поскольку на катоде выделяются водород и небольшие количества хлора, целесообразно с одной стороны электролизера с помощью воздуходувки 32 вдувать в него свежий воздух, а с противоположной стороны производить отсос, для того чтобы предупредить образование гремучего газа. Отсасываемая смесь газов и паров для отделения аэрозолей и увлекаемых ею твердых веществ пропускается через фильтр 33 и затем очищается в скруббере 34. Промывку целесообразно проводить с помощью промывной жидкости, которая использовалась для обработки пиролизного шлака 19 перед электролизом. Таким образом из процесса выводятся хлориды.

На дне электролизера 20, кроме того, собираются небольшие количества побочных продуктов 35, таких как коллоидальная ртуть и возможные продукты гидролиза, например,  $\text{HgO}$ , образующихся из нестабильных соединений типа  $\text{Hg}(\text{BF}_4)_2$ .

Электролит может непрерывно прокачиваться насосом через фильтрующее устройство 36.

Электролитическое разложение может быть ускорено за счет использования мешалок и ультразвуковых зондов.

Накладываемое при электролизере напряжение может быть очень небольшим. В опытных установках использовалось напряжение около +6В. На практике однако можно работать с еще меньшим напряжением. Рабочая плотность тока может составлять 20-50 А/дм<sup>2</sup>.

Для того, чтобы на катоде выделить 1 г металла, необходимо пропустить через него примерно 1-1,5 ампер-часа. Это означает расход 0,2-0,3 фарадея электричества на 1 кг металла.

За счет внутреннего сопротивления электролит нагревается до нужной рабочей температуры 40-80°C. При этой температуре графит окисляется на аноде в борфтористоводородной кислоте и пульверизируется.

Используемая в качестве электролита борфтористоводородная кислота

в зависимости от природы металла может поглощать 200-400 г металла на л.

Для повышения рентабельности способа можно регенерировать использующуюся в качестве электролита борфтористоводородную кислоту. Такая регенерация на первом этапе осуществляется уже в самом электролизере за счет осаждения металлов, ионы которых находятся в растворе. В результате баланс по кислоте не нарушается.

Металлы, которые вследствие своих электрохимических свойств не осаждаются в кислой среде (к таким металлам относятся, например, алюминий, калий, литий и натрий), могут после начала кристаллизации вследствие высокой концентрации фторборатов отделяться путем осаждения натрия, калия и лития на амальгамном катоде. Осаждающиеся на амальгамном катоде металлы могут быть легко отделены.

Со временем в электролите накапливаются другие примеси, например различные фторбораты и микроэлементы; Электролит в этом случае может быть очищен от них путем перегонки, которая для предупреждения термического разложения борфтористоводородной кислоты проводится в вакууме. Собирающиеся в процессе перегонки в нижней части аппарата для перегонки фторбораты металлов могут быть подвергнуты пиролизу при температуре порядка 150°C. При этом образуются соответствующие фториды и, кроме того, выделяется газообразный фторид бора, который растворим в воде и путем добавки фтористоводородной кислоты снова может быть переведен в борфтористоводородную кислоту, возвращаемую в процесс электролиза.

Продукты пиролиза из нижней части аппарата для перегонки и фториды металлов могут быть также разделены путем фракционной кристаллизации и возвращены для повторного использования.

**Пример 1.** Для проверки способа была взята смесь малогабаритных батарей, тонна которых содержала примерно следующие количества веществ, кг: диоксид марганца 270; железо 210; цинк 160; уголь 60; хлорид аммония 35; никель 20; медь 20; гидроксид калия 10; ртуть 3; кадмий 0,5; серебро 0,3.



извлечены с небольшими затратами энергии, и поскольку в процессе его образуются полупродукты, которые снова могут быть использованы в промышленности. Предлагаемый способ является очень экономичным с энергетической точки зрения, поскольку на всех его стадиях сохраняется высокая концентрация металлов и не происходит разбавления, которое приводило бы к значительному повышению энтропии.

Благодаря тому, что при осуществлении предлагаемого способа обеспечивается возможность полного разложения перерабатываемых материалов и извлечения всех основных компонентов, отходы, которые ранее в большей или меньшей степени считались малоценными, становятся ценным источником сырья.

Таким образом, изобретение позволяет создать и поддерживать замкнутый цикл основных или исходных материалов, в котором необходимо лишь восполнять небольшие и неизбежные обусловленные используемыми техническими приемами потери.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ утилизации электрических батарей, печатных плат с радиодетальями и элементами электронных схем путем пиролиза неразобранной смеси без доступа воздуха при  $450-650^{\circ}\text{C}$ , обработки пиролизных шлаков кислотой, фильтрации суспензии, электролиза, извлечения и отделения осажденных на электродах металлов, отличающийся тем, что, с целью повышения экономичности и уменьшения загрязнения окружающей среды, в качестве кислоты для обработки шлаков берут борфтористоводородную кислоту, которую используют также в качестве электролита для электролиза при  $50-80^{\circ}\text{C}$

и регенерируют ее посредством дистилляции.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что газообразные продукты пиролиза пропускают через охладитель, затем промывают в противотоке 5-10%-ного водного раствора борфтористоводородной кислоты, пропускают через циклон и пылеулавливающий фильтр и сжигают в воздухе.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что образующиеся при электролизе на участке катода металлы разделяют металлургическим, электрохимическим или химическим путем и направляют для повторного использования, а образующийся на участке анода шлам отделяют и повторно используют при производстве электрических батарей.

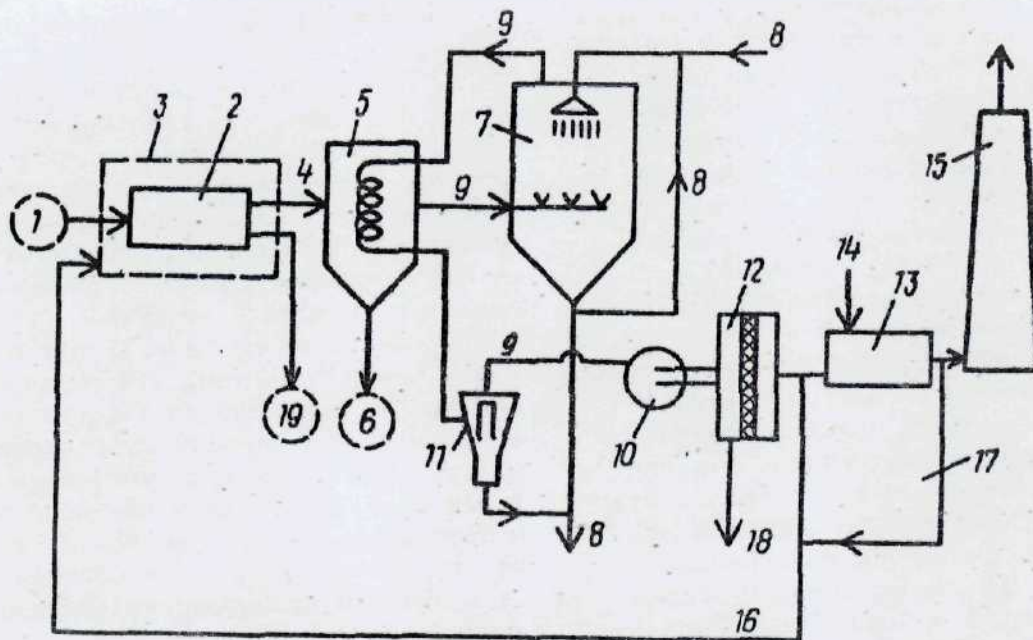
4. Способ по пп. 1 и 3, отличающийся тем, что образующийся при электролизе анодный шлам обрабатывают борфтористоводородной кислотой для отделения от следов металла, а нерастворимый остаток отфильтровывают и повторно используют для производства электрических батарей.

5. Способ по пп. 1 - 4, отличающийся тем, что электролит регенерируют путем кристаллизации и отделения растворенных в нем веществ.

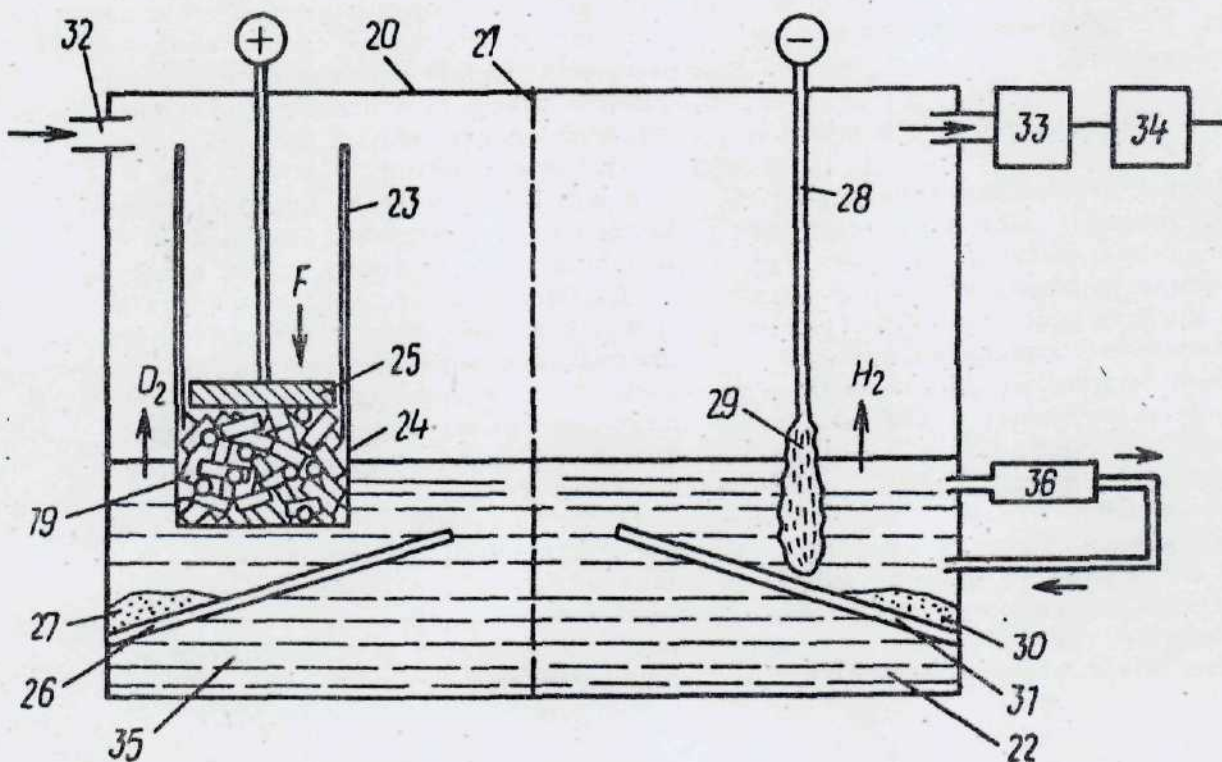
6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что образующиеся при дистилляции борфтористоводородной кислоты продукты отстоя подвергают пиролизу для превращения их во фториды, которые направляют для повторного использования.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что растворенные в электролите при электролизе неблагородные металлы непрерывно или периодически осаждают на ртутном катоде в виде амальгам.





Фиг. 1



Φ12.2

Составитель Ю. Драгомирова

Редактор А. Лежнина

Техред М. Дидык

Корректор М.Пожо

Заказ 4257

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101