



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127136** (13) **C2**
(51) МПК

C25C 1/12 (2006.01)

C25C 1/14 (2006.01)

C25C 1/18 (2006.01)

C23F 1/18 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2020 05867</p> <p>(22) Дата подання заявки: 14.09.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.05.2023</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 16.03.2022, Бюл.№ 11</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.05.2023, Бюл.№ 19</p>	<p>(72) Винахідник(и): Миронюк Іван Федорович (UA), Рібун Вікторія Степанівна (UA), Микитин Ігор Михайлович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА", вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1013502 A1, 23.04.1983 RU 2134311 C1, 10.08.1999 CN 110760922 A, 07.02.2020 CN 107686893 A, 13.02.2018 JP 2013199702 A, 03.10.2013</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ДРУКОВАНИХ ПЛАТ

(57) Реферат:

Винахід стосується гідроелектрометалургійних процесів, а саме технології вилучення свинцево-оловяного припою та міді з відпрацьованих друкованих плат. Спосіб полягає в повному розчиненні припою і мідних струмопровідних доріжок у нітратній кислоті, нагріванні базового розчину солей металів і витримуванні його за температури 60-80 °С впродовж 0,5-3,0 годин для переведення нітрату олова (II) в діоксид олова (IV), вилученні частинок оксидного матеріалу центрифугуванням розчину, їх розчиненні в хлоридній кислоті, електролізі тетрахлориду олова для одержання олова; додаванні в розчин солей металів сульфатної кислоти для утворення нерозчинного сульфату свинцю (II) та його осадження, змішуванні вилученого сульфату свинцю (II) з розбавленою сульфатною кислотою і електролізі цієї суміші для одержання свинцю; електролізі розчину нітрату міді (II), отриманого після видалення з базового розчину сполук олова і свинцю, для одержання міді. Винахід забезпечує простий та екологічно безпечний спосіб видалення з поверхні відпрацьованих друкованих плат припою та мідних струмопровідних доріжок та одержання індивідуальних металів - олова, свинцю та міді з малим вмістом сторонніх домішок.

UA 127136 C2

Винахід стосується гідроелектрометалургійних процесів, а саме технології вилучення свинцево-олов'яного припою та міді з відпрацьованих друкованих плат.

Відпрацьовані друковані плати, які потрапляють на звалища, забруднюють ґрунт і водойми солями важких металів. Цей процес здійснюється внаслідок електрохімічної корозії свинцево-олов'яного припою та мідних доріжок. Зважаючи на шкоду всьому живому солей важких металів, постає необхідність винайдення ефективних способів вилучення із друкованих плат свинцево-олов'яного припою та міді для їх подальшого цільового використання.

Відомий спосіб утилізації друкованих плат, який передбачає їх високотемпературний піроліз без доступу повітря за температури (450-650)°С. Внаслідок прожарювання плат їх органічні компоненти переходять у газоподібні продукти, а метали концентруються у шлаках. Піролізні шлаки обробляють борфтористоводневою кислотою. Одержані розчини піддають електролізу, в результаті якого на катоді осаджуються метали (мідь, олово, свинець та ін.) [1].

Хімічний спосіб відділення олова та свинцю з поверхні міді та мідних сплавів базується на реакційній взаємодії припою із гарячим розчином хлоридної кислоти (50-60)°С. Олово переходить в розчин у вигляді хлориду олова (IV), а свинець випадає в осад у вигляді хлориду свинцю (II) [2].

Інший спосіб пропонує вилучення олова або його сплавів з поверхні мідних виробів. Вироби поміщають у гліцеринову ванну з температурою (250-270)° С. В результаті припій, що складається зі сплавів олова і має температуру плавлення < 250 °С, відділяється від мідних елементів. Для знімання залишків припою вироби переносять у розчин солі міді, одержаної з використанням борфторидної, кремнефторидної, оцтової чи хлоридної кислоти. Внаслідок чого олово і свинець переходить в розчин, а мідь осаджується у вигляді порошку. Профільтрований розчин піддають електролізу, в результаті якого на електроді виділяється сплав олова зі свинцем [3].

Основними недоліками зазначених способів є те, що вони є енергозатратними, оскільки вимагають високотемпературного прожарювання плат або їх контактування з рідким інертним середовищем, нагрітим до температури, яка перевищує температуру плавлення припою. Газоподібні продукти, що утворюються внаслідок високотемпературних процесів, забруднюють навколишнє середовище, погіршують умови праці робітників. Окрім цього, вказані способи не забезпечують вилучення з плат мідних струмовивідних доріжок.

Прототипом запропонованого способу є двостадійне вилучення олова та свинцю з поверхні мідних субстратів з використанням кислот-окиснювачів [4]. На першій стадії процесу розчинення олова або свинцево-олов'яного сплаву здійснюють розчином, що містить (а) щонайменше одну неорганічну або органічну кислоту, вибрану з ряду, в якому присутні нітратна кислота, сульфатна кислота, борфторидна кислота, флуоритна кислота, гліколева кислота та оцтова кислота; (б) ароматичну сполуку, що містить щонайменше один нітрозамісник в ароматичному кільці; (в) щонайменше одну неорганічну або органічну сполуку, яка вивільняє в кислому розчині атом галогену або складний іон із галогеном.

На другій стадії процесу, для вилучення тонкої плівки інтерметалічного сплаву міді з припоєм (нерозчинна сполука свинцю), застосовують розчин, який містить окиснювач, вибраний із хлориду заліза, хлориду міді та персульфатів.

Згідно з одним з прикладів реалізації способу перший реагент містить 400 г/л нітратної кислоти; 100 г/л м-нітробензолсульфонату натрію; 100 г/л гліколевої кислоти; 10 г/л натрію хлориду і воду, яку додають для отримання загального об'єму 1000 мл. До складу другого розчину входить 3 г/л хлориду заліза і вода. Воду додають для отримання загального об'єму 1000 мл. Вилучення олова або свинцево-олов'яного припою з мідних субстратів здійснюють за температури 40 °С.

Даний спосіб вилучення олова або припою з поверхні мідних субстратів є технологічно складним, оскільки здійснюється в два етапи. Він не може забезпечити вилучення з поверхні друкованих плат мідних струмопровідних доріжок. Проте, основним недоліком прототипу є те, що отримані розчини солей металів не можна використати для одержання з них електролізом окремо олова або свинцю з малим вмістом сторонніх домішок.

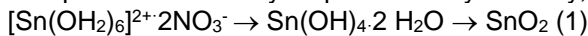
Задача винаходу - розробити простий та екологічно безпечний спосіб видалення з поверхні відпрацьованих друкованих плат припою та мідних струмопровідних доріжок та одержання індивідуальних металів - олова, свинцю та міді з малим вмістом сторонніх домішок.

Суть способу полягає в повному розчиненні припою і мідних струмопровідних доріжок у нітратній кислоті, нагріванні базового розчину солей металів за температури (60-80)°С впродовж (0,5-4) годин для переведення нітрату олова (II) в діоксид олова (IV), вилученні з розчину частинок оксидного матеріалу центрифугуванням, розчиненні діоксиду олова (IV) в хлоридній кислоті, електролізі отриманого тетрахлориду олова для одержання олова; додаванні

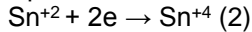
в розчин солей металів сульфатної кислоти для утворення нерозчинного сульфату свинцю (II) та його осадження, змішуванні вилученого сульфату свинцю (II) з розбавленою сульфатною кислотою і електролізі цієї суміші для одержання свинцю; електролізі розчину нітрату міді (II), отриманого після видалення з базового розчину сполук олова і свинцю, для одержання міді.

5 Під час розчинення припою і мідних струмопровідних доріжок у нітратній кислоті в розчині зосереджуються солі $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ та аквакомплексна сполука олова (II) $[Sn(OH_2)_6]^{2+} \cdot 2NO_3^-$.

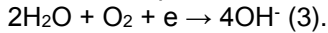
Особливість аквакомплексної сполуки олова (II) проявляється в тому, що вона самочинно перетворюється спочатку в ортостанатну кислоту, а потім у діоксид олова (IV):



10 Причиною цього є окиснення катіонів Sn^{+2} :



Вільні електрони відновлюють молекули води аквакомплексної сполуки за реакцією:



15 Молекули кисню, які беруть участь в реакції (3), залучаються в реакційний процес внаслідок абсорбції з атмосфери. Для прискореного перебігу зазначеної реакції кисень або повітря доцільно пропускати крізь розчин із швидкістю $1-5 \text{ дм}^3 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{л}$.

Аніони OH^- приєднуються до катіонів Sn^{+4} аквакомплексної сполуки і утворюють молекули ортостанатної кислоти $Sn(OH)_4 \cdot 2H_2O$, яка внаслідок конденсаційних процесів перетворюється в нанокристалічний SnO_2 .

20 За нормальних умов процес утворення в розчині частинок SnO_2 триває (16-30) годин, тому для його прискорення розчин нагрівають і витримують за температури (60-80) °C впродовж (0,5-4) години.

Кисле реакційне середовище сприяє формуванню частинок нанометрового масштабу (10-30 нм). Внаслідок явища коагуляції частинки повільно осаджуються, тому для швидкого відокремлення SnO_2 (IV) від розчину колоїдну дисперсію центрифугують.

25 Для видалення адсорбованих домішок із поверхні SnO_2 (IV) оксидний матеріал промивають на вакуумному фільтрі дистильованою водою і висушують за температури 110-140 °C. Із електроліту, одержаного розчиненням SnO_2 (IV) у хлоридній кислоті (10-20 %), методом електролізу отримують металічне олово і регенеровану хлоридну кислоту.

30 Для видалення з розчину свинецьвмісної солі в розчин малими порціями додають сульфатну кислоту. Це приводить до перетворення $Pb(NO_3)_2$ у водонерозчинну сіль $PbSO_4$. Відмитий від сторонніх домішок порошковий сульфат свинцю змішують із 30 % сульфатною кислотою і подають в електролізер для одержання металічного свинцю. Даний процес реалізується під час зарядження свинцево-кислотного акумулятора.

35 Після видалення з базового розчину сполук олова і свинцю розчин $Cu(NO_3)_2$ подають в електролізер і одержують металічну мідь та регенеровану нітратну кислоту.

Приклади реалізації способу

40 Приклад 1. Друковані плати, після видалення радіодеталей і розчинення етиловим спиртом поліефірного лакового покриття, занурюють у 20 % нітратну кислоту і витримують 4-5 годин за температури (18-22)°C для повного розчинення припою і струмопровідних доріжок. Для прискореного перебігу зазначеної реакції крізь розчин барботують повітря зі швидкістю $1-5 \text{ дм}^3 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{л}$. Одержаний розчин сполук металів проціджують крізь сито для відокремлення дрібних уламків плат, нагрівають і витримують за температури 80 °C впродовж 30 хвилин. Для вилучення з розчину завислих частинок SnO_2 (IV) його центрифугують зі швидкістю обертання ротора центрифуги 6000 об/хв.

45 Частинки діоксиду олова відмивають у вакуумфільтрі від адсорбованих домішок і розчиняють у 20 % хлоридній кислоті. Розчин із вмістом 200-400 г/літр $SnCl_4$ подають у бездіафрагмовий електролізер. Електроліз розчину хлориду олова ведуть за температури (30-50)°C при густині струму $300-400 \text{ А} \cdot \text{м}^2$ і напрузі на електродах 2,5 В. У процесі електролізу на олов'яному катоді осаджується олово, а на аноді регенерується хлоридна кислота. При виході за струмом 95-97 % витрати електроенергії становлять 0,8-1,0 кВт·год. на 1 кг олова. Масовий вміст домішок в олові складає 3,2 %. Домішковими елементами в олові є свинець (1,2 %), скандій (0,7 %), мідь (0,6 %), вісмут (0,5 %) і срібло (0,2 %).

50 Для видалення з розчину свинецьвмісної солі в базовий розчин малими порціями додають 30 % сульфатну кислоту для утворення водонерозчинного сульфату свинцю. Відокремлений $PbSO_4$ промивають дистильованою водою, змішують із 30 % сульфатною кислотою і методом електролізу отримують металічний свинець. Масовий вміст сторонніх домішок у свинці становить 1,8 %.

Після видалення з базового розчину сполук олова і свинцю розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ заливають в бездіафрагменний електролізер і одержують на катоді металічну мідь та регеновану на аноді нітратну кислоту. Вміст домішок у міді становить 0,15 %.

5 Приклад 2. Друковані плати після видалення радіодеталей і розчинення етиловим спиртом полімерного лакового покриття занурюють у 40 % нітратну кислоту і витримують 2-3 години за кімнатної температури для повного розчинення припою і струмопровідних доріжок. Після проціджування розчину крізь сито і відокремлення дрібних уламків плат, його нагрівають і витримують за температури (55-60)°C впродовж (50-60) хвилин. Для прискореного перебігу зазначеної реакції крізь розчин барботують повітря зі швидкістю 1-5 $\text{дм}^3 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{л}$. За даних умов в 10 об'ємі розчину утворюються дуже дрібні частинки SnO_2 . Самочинно скоагульовані частинки оксидного матеріалу осаджуються повільно. Осадження триває 40-50 годин, тому для прискорення цього процесу розчин центрифугують зі швидкістю обертання ротора центрифуги 6000 об/хв. Заміна гравітаційного поля на відцентрове прискорює процес осадження в сотні разів.

15 Частину діоксиду олова, після відмивання від адсорбованих домішок, розчиняють у 20 % хлоридній кислоті. Розчин із вмістом 300-400 г/літр SnCl_4 подають у бездіафрагмовий електролізер. Електроліз розчину хлориду олова ведуть за температури (30-50)°C при густині струму 300-400 $\text{А} \cdot \text{м}^2$ і напрузі на електродах 2,5 В.

20 Осаджене на графітному катоді олово має дендритну структуру і легко відокремлюється від катода. Масовий вміст домішок в олові становить 2,8 %. Для одержання олова з меншим вмістом домішкових елементів його рафінують електрохімічним методом. Для цього з чорного олова, одержаного електролізом SnCl_4 , відливають пластинчасті аноди, які встановлюють в електролізер, а між ними розміщують графітові катода. Електролітом служить розчин SnCl_4 у хлоридній кислоті. У процесі електролізу олово і більш електровід'ємні домішки (Sc) окислюються на аноді і переходять в електроліт. На катоді іони Sn^{+4} відновлюються і осаджуються вигляді чистого олова. Електровід'ємні домішки концентруються в електроліті, а більш електропозитивні (Pb, Cu, Ag) осаджуються на дно електролізера у вигляді шламу. Електрорафінування дозволяє отримувати металічне олово з масовим вмістом домішкових елементів 0,06 %.

30 Для переведення нітрату свинцю в нерозчинний сульфат свинцю в базовий розчин малими порціями додають 30 % сульфатну кислоту. Утворений PbSO_4 швидко осаджується і легко відокремлюється від розчину нітрату міді.

Сульфат свинцю змішують із 30 % сульфатною кислотою. В результаті електролізу цієї суміші отримують металічний свинець із масовим вмістом домішкових елементів 1,7 %.

35 Розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, отриманий внаслідок видалення з базового розчину сполук олова і свинцю, заливають в бездіафрагменний електролізер і осаджують та катоді металічну мідь. Загальний масовий вміст домішкових елементів у міді становить 0,12 %.

40 Олово з малим вмістом сторонніх домішок доцільно використовувати для одержання фотоактивного SnO_2 , внаслідок розчинення олова в нітратній кислоті та перебігу реакцій 1-3. Розвинена питома поверхня оксидного матеріалу (300 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) і дуже малі розміри кристалітів (4-6 нм) дозволяють йому адсорбувати з повітря токсичні органічні речовини або патогенні мікроорганізми і віруси та їх фотохімічно знешкоджувати під дією сонячного випромінювання або спеціального освітлення [5].

45 Свинець, одержаний цим способом, можна використовувати для виготовлення електродів свинцево-кислотних акумуляторів.

Приклад 3. Базовий розчин нітрату свинцю (II), нітрату міді (II) та аквакомплексної сполуки $[\text{Sn}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ одержаний за умов приведених у прикладі 2, витримують за температури 40 °C впродовж 4 годин. Утворені частинки SnO_2 вилучають із розчину центрифугуванням із швидкістю обертання ротора 6000 об/хв. Їх відмивають дистильованою водою і розчиняють у 50 20 % хлоридній кислоті. Розчин із вмістом 300-400 г/літр SnCl_4 подають в електролізер. Електроліз розчину хлориду олова ведуть за температури 40 °C при густині струму 300-400 $\text{А} \cdot \text{м}^2$ і напрузі на електродах 2,5 В. Осаджене олово відокремлюють від графітового катода і відливають з нього листові аноди для повторного електрохімічного переосадження. Олово, одержане електрорафінуванням, містить лише 0,05 % домішкових елементів.

55 Свинець та мідь одержували як у прикладі 2 електролізом відповідно суміші PbSO_4 з 30 % сульфатною кислотою та розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

60 Приклад 4 (від'ємний результат). Базовий розчин солей металів, одержаний як у прикладі 2, витримують за температури 20 °C впродовж 26-30 годин для повного перетворення аквакомплексної сполуки $[\text{Sn}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ у SnO_2 . За вказаної температури зазначений процес є тривалим і це ускладнює технологічний процес одержання металічного олова.

Приклад 5 (від'ємний результат). Базовий розчин солей металів, одержаний за умов прикладу 2, для перетворення аквакомплексної сполуки $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$ у SnO_2 витримують за температури 90-95 °С впродовж 20-25 хвилин. Витримування розчину солей металів за вказаної температури є недоцільним, оскільки цей процес енергозатратний, а скорочення

5

тривалості утворення SnO_2 не впливає на досягнення мети винаходу.

Отже, запропонований спосіб вилучення металів із поверхні відпрацьованих друкованих плат дозволяє отримувати індивідуальні метали - олово, свинець та мідь із малим вмістом домішкових елементів.

10

Утилізація друкованих плат даним способом дозволить знизити забруднення навколишнього середовища солями важких металів. У свою чергу метали, одержані з вторинної сировини, можуть використовуватися в різних галузях виробництва і забезпечувати значний економічний ефект.

Джерела інформації:

15

1. Способ утилизации электрических батарей, печатных плат с радиодетальями и элементами электронных схем: пат. SU 1621818 AC СССР: МПК H01 M 10/54. № 4203888/07; заявл. 12.12.1986; опубл. 15.01.1991, Бюл. № 11 (аналог).

2. Моисеева Н.Г. Исследование и разработка технологии комплексной переработки отходов электронной промышленности: Автореферат на соискание ученой степени к.т.н. - М., 1997. - 23 с.

20

3. Спосіб зняття свинцево-олов'яних припоїв з міді і мідних сплавів: пат. UA 116175 Україна МПК B23K 1/018. № u 201611976; заявл. 25.11.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9 (аналог).

4. Process for removing tin and tin-lead alloy from copper substrates: pat. 5035749 USA. C23G 1/00. № a 563197; appl. 06.08.1990; publ. 30.07.1991. (прототип)

25

5. Direct transformation of waste printed circuit boards into high surface area t-SnO₂ for photocatalic dye degradation. Nekouei R. K. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7, № 3. P. 103-133.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30

Спосіб вилучення металів із відпрацьованих друкованих плат шляхом розчинення свинцево-олов'яного припою і мідних доріжок у нітратній кислоті, переведення сполук свинцю в розчині солей металів у нерозчинний стан, вилучення з розчину нерозчинних сполук свинцю та подальшого електролізу розчинів солей металів, який **відрізняється** тим, що базовий розчин солей металів нагрівають і витримують за температури 60-80 °С впродовж 0,5-4 годин, вилучають частинки оксидного матеріалу з розчину центрифугуванням, розчиняють вилучені частинки діоксиду олова (IV) у хлоридній кислоті, а отриманий розчин тетраклориду олова використовують для одержання електролізом олова; після чого в базовий розчин солей металів додають сульфатну кислоту, а вилучений з розчину сульфат свинцю (II) змішують із 30 % сульфатною кислотою, використовуючи цю суміш для електролізного одержання свинцю.

40