



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207361

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 25 C 1/14

(22) Přihlášeno 28 06 76
(21) (FV 4252-76)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 30 06 75 (591891)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 07 83

(72) Autor vynálezu

McCAUSLAN GEORGE LAWRENCE, JAMESBURG a READ DONALD BRIGGS,
COLTS NECK, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

MRI CORPORATION, CLARK, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(54) Způsob elektrolytického odcínování cínového odpadu a zařízení k provádění tohoto způsobu

1

Vynález se týká způsobu elektrolytického odcínování cínového odpadu, popřípadě zpětného získávání cínu, při kterém je cínový odpad uložen v perforovaném bubnu.

Cín se z odpadu bílého plechu, zejména z pocínovaných konví, již dlouhá léta odstraňuje různými postupy za účelem zpětného získání cínu a také ocelového odpadu, na kterém je cín nanesen. Jeden takový postup používá okysličovačla a užívá se ho obchodně v širokém rozsahu. V současné době záleží běžný postup odcínování odpadu v tom, že se odpad naplní do velkých perforovaných bubnů, které se snižují do řady kádí, obsahujících různé roztoky. Odpad se podrobuje zpracování v každé kádí této řady a záleží to v tom, že se nejdříve sníží buben do kádě a po uplynutí dostačující doby pro ukončení působení se buben zvedne a dopraví se do nejbližší kádě. Průmyslové závody používající tohoto postupu, jsou obrovské a nákladné instalace, které zpracovávají velké partie a pro účinnou práci potřebují velmi výdatný zdroj odpadu. Doprava odpadu do odcínovacího závodu představuje důležitý činitel v ceně suroviny a mnohé oblasti, kde se odpad nyní shromažďuje, nemohou se zbavit odpadu za účelem odcínování, v důsledku toho, že odcínovací závod je geograficky odlehlý a že se v té oblasti nehromadí dostatečné množství odpadu, aby to opravňovalo k vystavení nového závodu.

Vynález si vytkl za úkol vytvořit způsob a zařízení, schopné zpracovávat odpad bílého plechu v plynulém postupu, který nevyžaduje zvedání bubnů z jedné kádě do druhé. Tím se vynález vyhýbá nákladnému a prostorově náročnému zařízení, které je běžné v odcínovacích závodech.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob elektrolytického odcínování cínového odpadu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se rozsekaný cínový odpad uvádí po dobu

207361

15 až 80 minut v perforovaném anodickém bubnu do prudkého pohybu a plynule se po stejných navzájem oddělených částech předsouvá od vstupního konce rotujícího anodického bubnu k jeho výstupnímu konci, přičemž je periodicky ponořován do žíravé kapaliny.

Podle výhodného provedení je lázeň na teplotě 75 °C až 100 °C a sestává z roztoku obsahujícího 4 % až 10 % hydroxidu sodného.

Vynález se také týká zařízení podle vynálezu s perforovaným bubnem k provádění shora uvedeného způsobu, jehož podstata spočívá v tom, že anodický perforovaný buben, uložen otáčivě a svou spodní stranou zasahuje do nádrže s žíravinou, uvnitř perforovaného anodického bubnu je uložen otáčivý centrální válec souosý s anodickým perforovaným bubnem, na něm upevněný a vymezující s ním prstencové pásmo, které je rozděleno na řadu navzájem oddělených oddělení pro cínový odpad.

Podle výhodného provedení je uvnitř anodického perforovaného bubnu navařena spirála. Podle dalšího provedení jsou po obou stranách vně perforovaného anodického bubnu po celé délce nádrže umístěny katody.

Centrální válec má účelně prodloužení, sahající k izolovaným válečkovým podpěrám a časovacím rohatkám. Vynález bude blíže vysvětlen v souvislosti s výkresy.

Obr. 1 znázorňuje podélný svislý průřez zařízením, které je znázorněno spíše schematicky.

Obr. 2 je pohled shora.

Obr. 3 je v nárysu pohled na buben od jeho vstupní strany.

Obr. 4 je nárys stroje při pohledu od výstupu vypouštěcího konce.

Ve srovnání s dosavadními soustavami má soustava podle vynálezu následující přednosti:

Požadavky na suroviny jsou nižší. Žíravina použitá pro rozpouštění cínu se zase získá zpět, když se cín vytěží. Není zapotřebí žádného okysličujícího činidla.

Zařízení pracuje při nižší teplotě než při odcínování nebo elektrolytickém vylučování.

Elektrická účinnost je větší, jelikož cín se účinněji nanáší z dvojmocného cínu než ze čtyřmocného cínu jak anoda, tak i katoda mají důležité úlohy. Při obvyklém elektrolytickém nanášení nemá anoda žádnou skutečnou funkci než tu, aby tvořila druhý pól článku.

Jelikož soustava podle vynálezu je plynulá, není třeba dopravovat roztok.

Doba prodlevy 18 minut je mnohem kratší než u obvyklé soustavy.

Přístroj pro plynulé odcínování odpadu bílého plechu podle vynálezu má vibrující zásobní nádržku pro uložení většího množství odpadu, dále vibrační pánev opatřenou řídícím ústrojím pro přivádění podílů odpadu, přívodní dopravník dopravující tyto podíly od vibrační pánve do přívodního skluzu 11, který má na dolním konci vypouštěcí otvor; pod přívodním skluzem 11 je v těsné blízkosti otočně uložen anodický perforovaný buben 20, jehož stěna uzavírá výstupní otvor skluzu a uvnitř něhož je otáčivý centrální válec 41, který na obou stranách má prodloužení sahající k izolovaným válečkovým podpěrám 42 a časovacím hnacím rohatkám 43; mezi anodickým perforovaným bubnem 20 a centrálním válcem 41 je zařazená spirála 27, která vytváří větší počet šroubových oddělení a je uspořádána tak, že předsouvá odpad anodickým perforovaným bubnem 20 od jeho vstupního konce k jeho výstupnímu konci. Perforovaný anodický buben 20 je částečně ponořen do nádrže 24 s kapalinou a v podélných řa-

dách vně tohoto perforovaného anodického bubnu 20 je umístěn větší počet účelových deskových katod, které jsou zavěšeny na sběrnici 17 katodicky připojené na zdroj energie. Válečkové podpěry 42 jsou uloženy na izolovaných nosičích.

Zařízení podle vynálezu sestává z pomalu se otáčejícího anodického perforovaného bubnu 20 zavěšeného v nádrži 24, obsahující chemický roztok. Do anodického perforovaného bubnu 20 se naplňuje bílý odpad, kteréhožto označení se užívá pro nezpracovaný odpad bílého plechu apod. V průběhu zpracovávání se cínový povlak rozpustí a zanechá nepovlečený ocelový odpad, který je označován jako černý odpad. Černý odpad se odvádí a může být použit ocelárenami. Obvykle se bílý odpad přivádí do závodu ve vozech, z nichž jej malý jeřáb nakládá do násypky a pak do žlabu, čili přívodního skluzu 11, který zásobuje vstupní konec anodického perforovaného bubnu 20. Každý přívodní skluz 11 je naplněn takovým množstvím bílého odpadu, který odpovídá množství slisovaného svazku černého odpadu, přiváděného do ocelárny pro zpracování.

Anodický perforovaný buben 20 je u vstupního konce zařízení nesen nádrží 24, která je uložena na vhodném základu. Celá konstrukce může být opatřena vrchním víkem a okolními postranními a koncovými stěnami, které vylučují přístup vzduchu a izolují proti ztrátám tepla. Nádrž 24 může být vytvořena se spojitým podélným zakřiveným dnem. Délka nádrže 24 anodického perforovaného bubnu 20 v ní zavěšeného se může měnit.

V anodickém perforovaném bubnu 20 je upraven vnitřní centrální válec 41 o malém průměru, který je soustředěn s osou otáčení anodického perforovaného bubnu 20, který je v podstatě také válcový. Když odpad prochází od jednoho stadia ke druhému, posouvá svou polohu do polohy radiální nebo dokonce se úplně vrací. Tento obrací pohybu mimořádně zvyšuje účinnost odcínovacího děje, jelikož vyvolává prudký pohyb odpadu a zajišťuje, že všechny povrchy jsou vystaveny chemickým působením, probíhající v anodickém perforovaném bubnu 20.

Mezi vnitřním centrálním válcem 41 a vnějším anodickým perforovaným bubnem 20 je plochá spirála 27, která rozděluje prstencový prostor mezi vnitřním centrálním válcem 41 a vnějším anodickým perforovaným bubnem 20 na příslušný počet oddělených průchodů. Odpad zavedený mezi dva radiálně probíhající závity spirály 27 je udržován oddělený od styku s odpadem, uloženým v ostatních odděleních. Závity spirály 27 posouvají odpad od vstupního konce k výstupnímu konci. Přitom nastává prudký pohyb a vyrovnávání polohy odpadu, což podporuje chemickou reakci. Při tomto postupu anodickým perforovaným bubnem 20 je odpad v jednom průchodu udržován oddělený od odpadu uloženého v jiných průchodech, takže se odpad navzájem nemísí a nezachycuje.

V důsledku děrované konstrukce vnějšího anodického perforovaného bubnu 20 je odpad podrobován působení kapaliny v nádrži 24, do které je anodický perforovaný buben 20 ponořen po celou dobu průchodu odpadu. Když odpad dosáhne výstupního konce, vypadne na dopravník, který je spojen s plošinou na vstupním konci násypky.

Nádrž 24, ve které je ponořen anodický perforovaný buben 20, může být zahříván parními hady, přičemž je postaráno o čerpání čerstvé kapaliny do nádrže 24 a o odstraňování vypořebené kapaliny za účelem zpracování, opětného koncentrování, filtrování a podobně. Je však zřejmé, že tepelné ztráty jsou minimální v důsledku toho, že není zapotřebí odstraňovat jakákoliv víka pro zvedání perforovaného bubnu z nádrže, jak je to zapotřebí v obvyklých postupech.

Otáčivý anodický perforovaný buben 20 je poháněn a zavěšen novými pomůckami. Kolem obvodu každého konce anodického perforovaného bubnu 20 je dvojice kanálů a pod každým kanálem je dvojice časovacích rohatek 43, které nesou anodický perforovaný buben 20. Perforovaný buben 20 je poháněn převodem od elektrického motoru. Rychlost otáčení anodického perforovaného bubnu 20 se mění podle funkce každého daného zařízení.

Typická malá jednotka může sestávat z kovového anodického perforovaného bubnu 20 o průměru 1,5 m a o délce 46 m, přičemž buben je nesen centrálním válcem 41 o průměru 203 milimetrů, procházejícím jeho středem. Po délce perforovaného bubnu 20 probíhají perforované závitové spirály 27 o výšce 305 mm a o rozteči 457 mm, přičemž k okraji závitů spirály 27 a k centrálnímu válci 41 jsou navaženy nosné tyče.

Anodický perforovaný buben 20 se otáčí v ocelové nádrži 24 o maximální šířce 2,2 m. Centrální válec 41 anodického perforovaného bubnu 20 vybíhá na obou koncích do izolovaných válečkových podpěr 42 a na jednom konci je časovací hnací rohatka 43 s uhlíkovými kartáčky dimenzovanými pro kapacitu 1 000 A až 60 000 A. Ocelový pásový dopravník je umístěn na výstupním konci za účelem odstraňování odpadu z otevřeného anodického perforovaného bubnu 20. Dvě měděné sběrnice 17 o tloušťce 12,7 mm běží v hloubce 76 mm rovnoběžně po každé straně bubnu. Každý konec sběrnic 17 je uložen na přírubě nádrže 24 s mezilehlými podpěrami za účelem větší stability. Podpěry jsou zhotoveny ze dřeva nebo jiného vhodného materiálu a tvoří elektrickou izolaci od nádrže 24.

Dvacet ocelových deskových katod visí od sběrnic 17 podél celé délky perforovaného bubnu 20.

Zařízení je opatřeno násypným skluzem 11 pro ocelový odpad. Násypný skluz 11 může být upraven tak, že vstupuje do anodického perforovaného bubnu 20 otevřenou horní polovinou na jeho konci. Násypný skluz 11 je anodický perforovaný bubnem 20 nesen a je snadno odstranitelný.

Zařízení je opatřeno pohonem s proměnlivou rychlostí, jako jsou lanovnice, rohatky, klínové řemeny nebo řetězy. Hnací jednotka je od centrálního válce 41 anodického perforovaného bubnu 20 elektricky izolována.

Odpad, například odřezky bílého plechu apod., je volně naplněn v podobě zlomků a kusů v anodickém perforovaném bubnu 20 a je plynule pohybován nebo promícháván v lázni otáčením bubnu. Při průchodu proudů od anody ke katodám působí odpad jako bipolární elektroda. V souladu s principem bipolárních elektrod, i když odpad není přímo zapojen do elektrického obvodu, slouží přece k vedení proudů. Příčina toho je, že odpor, který odpad klade proudům, je menší než odpor kladený roztokem mezi anodou a katodami, takže alespoň část proudů bude mít sklon procházet odpadem.

Jak bylo shora uvedeno, sestává lázeň z vodného roztoku žíravé alkálie, jako je hydroxid sodný nebo/a hydroxid draselný, přičemž koncentrace této žíraviny může kolísat od asi 1 % do koncentrace, při které je cíniciitan sodný v podstatě rozpustný. Výhodné rozmezí koncentrace je asi 3 až 20 % pro hydroxid sodný a asi 1 až 40 % pro hydroxid draselný, přičemž pro oba materiály je zvláště užitečná koncentrace asi 5 %. Jelikož hydroxid sodný je levnější, je jeho užití také účelnější. Některé, avšak nikoliv všechny tyto žíraviny mohou být nahrazeny pyrofosforečnanem draselným a pyrofosforečnanem sodným.

Otáčivý anodický perforovaný válec 20 musí být v lázni nerozpustný. Výhodným materiálem je ocel, i když lze užít i jiných materiálů, které se nerozpouští v žíravině, jako niklu, železa, potaženého niklem, kobaltu, železa potaženého kobaltem, železa povlečeného niklem a kobaltem, platiny a jiných vzácných kovů, grafitu, stříbra a železných slitin, jako je duriron, nerezavějící ocel, atd. Katody mohou být z jakéhokoliv vhodného kovu, přičemž nejobvyklejší kovy jsou železo nebo cín. Pro odcínování je vhodný jakýkoliv druh odpadu bílého plechu.

Práce přístroje podle vynálezu, popřípadě postup podle vynálezu bude popsán na příkladech.

Zařízení podle vynálezu mimo očekávání odstraňuje cín a současně jej elektrolyticky

nanáší s vysokou účinností proudu v relativně krátké době bez chemického stravení. Výsledky ukazují, že zařízení podle vynálezu obvykle provede odcínování pod maximální přípustnou úroveň cínu. Určité vzorky silně povlečeného odpadu daly výsledky nepatrně vyšší, než je přípustná hodnota, avšak počet těchto případů byl nepatrný. Celkově byl odcínovaný odpad velmi dobrý.

Anodický perforovaný buben 20 byl uložen v nádrži 24, obsahující 6% roztok žíraviny zahřátý na 82,2 °C. Když se anodický perforovaný buben 20 otáčel, spadával odpad pod hladinu roztoku a tím bylo bráněno neustálému vzájemnému dotyku cínových ploch a naopak docházelo ke styku s anodickým perforovaným bubnem 20, čímž se odpad stal anodickým a oxidoval cín na cínatan. Současně s tím se právě vytvořený cínatan účinně redukuje na kovový cín na katodě.

Ve srovnání s dosavadními soustavami má soustava podle vynálezu následující přednosti:

Požadavek na suroviny jsou nižší. Žíravina použitá pro rozpouštění cínu se zase získá zpět, když se cín vytěží. Není zapotřebí žádného okysličujícího činidla.

Zařízení pracuje při nižší teplotě než při odcínování nebo elektrolytickém vylučování.

Elektrická účinnost je větší, jelikož cín se účinněji nanáší z dvojmocného cínu než ze čtyřmocného cínu; jak anoda, tak i katoda mají důležité úlohy. Při obvyklém elektrolytickém nanášení nemá anoda žádnou funkci než tu, aby tvořila druhý pól článku.

Jelikož soustava podle vynálezu je plynulá, není třeba dopravovat roztok.

Doba prodlevy 18 minut je mnohem kratší než u obvyklé soustavy.

Dosáhlo se žádaných účinností. Na počátku bez jakéhokoliv cínu v roztoku dosahovala účinnost anodového proudu (účinnosti odcínování) 100 % na bázi kovového cínu ke dvojmocnému cínu a účinnost katodového proudu (účinnost elektrolytického nanášení) byla velmi nízká. Když cín dosáhl hodnoty 0,5 %, byly účinnosti anodového a katodového proudu stejné. V tomto časovém okamžiku byly použité pracovní intenzity proudu 600 A nad teoretickou velikostí 460 A pro odpad s obsahem 0,34 % cínu. To znamená, že bylo možno dosáhnout maximální účinnosti 77 %. V případě, že obsah cínu u zpracovávaného odpadu byl zvýšen o 30 %, bylo použito přídatného proudu.

Pracovní parametry závisejí na rychlosti přivádění odpadu a na chemických vlastnostech soustavy, jako je teplota, doba prodlevy, intenzita proudu, procentové množství žíraviny, například na minimální teplotě 82,2 °C minimální koncentraci žíraviny 6 % a době prodlevy 20 minut. V tabulce I bylo na sériích 2 až 3 zjištěno, že 5% koncentrace žíraviny dávala dobré odcínování a ze sérií 4 až 5 bylo zjištěno, že 80 °C vedlo k dobrému odcínování. Avšak při práci se 6% koncentrací žíraviny a 82,2 °C se dosáhlo lepší působivosti na zpracovávané nátěry a laky.

T a b u l k a I

série č.	kg	% Sn černý odpad	rychlost přívodu (cm min) ¹	teplota °C	dobu prodlevy min	proud ampéry	žíravina %
1	227	0,023	13,3	76,1	30	600	5
2	272	0,043	20,3	74,4	28	400	5
3	336	0,033	15,7	76,6	28	400	6
4	204	0,023	27,9	80,0	19	400	6
5	217	0,030	27,2	92,2	18	400	6
6	245	0,087	33,0	79,4	10	800	6
7	130	0,036	27,2	86,6	19	600	6
8	263	0,012	32,3	85,0	19	600	6
9	217	0,044	27,2	83,3	19	600	6

Potřebnou dobu prodlevy lze zjistit srovnáním sérií 3, 4 a 6. Nejkratší zjištěná doba prodlevy, která dává uspokojivé odcínování, je 18 minut.

Použitá intenzita proudu závisí na následujících činitelích: rychlost přivádění, maximální účinnost proudu a % cínu na odpadu. Jelikož rychlost přivádění je určena a maximální účinnost proudu je konstantou zařízení, musí použitá intenzita proudu být vyměřena pro nejvyšší procento cínu na odpadu. I když intenzita 400 ampérů při rychlosti přivádění 18 minut dala uspokojivé odcínování, bylo ve většině případů použito intenzity 600 ampérů, aby to postačilo pro jakýkoliv odpad bílého kovu.

Pokud není jinak udáno, všechny série byly provedeny za podmínek určených v předběžných sériích. Změna v sérii 12 představuje pokus dosáhnout lepší působnosti na nátěr. Všechny ostatní změny měly za účel zlepšit přilnavost cínu k povrchu katody.

T a b u l k a II

série č.	kg/série	1 000 amp.h	KWh	% Sn černý odpad	poznámka
10	8 194	15,16	25,64	0,038	volný NaOH byl udržován na 6 % pro všechny série
11	4 833	10,03	16,76	0,029	
12	4 874	10,52	18,41	0,020	
13	5 409	11,76	23,50	0,040	0,1 % butylkarbitolu
14	5 250	9,91	25,75	0,053	
15 ^x	8 072	15,66	44,45	0,048	odstraněna 1/2 katod
16 ^x	4 263	10,58	26,45	0,046	
17 ^x	6 678	35,54	151,0	0,058	750 A
18 ^x	5 215	28,73	122,1	0,056	odstraněna 1/2 katod
19 ^x	6 817	31,98	135,9	0,057	1 500 A
24 ^x	30 359	62,32	124,6	0,044	1 500 A, 98,8 °C
Úhrn	87 044			0,0447	

Poznámka: ^x Bylo použito rovných katod

S touto maximální účinností 77 % bylo dosaženo účinnosti 67 %. To bylo vypočteno z přivedeného cínu po odečtení cínu zbylého na odpadu a po dělení teoretickým odstraňovacím cínu na bázi poměru cínu ke dvojmocnému cínu.

Základní přednosti plynulé odcínovací elektrolytické jednotky podle vynálezu ve srovnání s obvyklou jednotkou jsou tyto:

1. nižší spotřeba chemických látek
2. nižší spotřeba energie
3. menší vynaložení mechanických součástí
4. kratší doba odcínování.

Obvyklá soustava používá 36 až 40 kg NaOH a 18 až 24 kg NaNO_3 na jednu tunu odpadu, kromě všech ztrát při převádění a srážení množství cínčitanu. V dnešní době se tyto hodnoty nezískávají zpět po odstranění cínu. U soustavy podle vynálezu všechna množství žíraviny se současně získávají nazpět po elektrolýze a nepoužije se dusičnanu.

Elektrolytická jednotka pracuje při nižší teplotě, tj. 82,2 °C než obvyklá soustava, která pracuje při 104,4 °C. Kromě toho tedy není zvláštního postupu elektrického získávání materiálu. Spotřeba elektřiny je u dosavadních postupů vysoká při malé účinnosti, kdežto soustava podle vynálezu má vysoké účinnosti, jelikož provádí nanášení z dvojmocného a nikoliv ze čtyřmocného cínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob elektrolytického odcínování cínového odpadu, popř. zpětného získávání cínu, při kterém je cínový odpad uložen v perforovaném bubnu, vyznačující se tím, že se rozsekávaný cínový odpad uvádí po dobu 15 až 80 minut v perforovaném anodickém bubnu do prudkého pohybu a plynule se po stejných navzájem oddělených částech přesouvá od vstupního konce, rotujícího anodického bubnu k jeho výstupnímu konci, přičemž je periodicky ponořuje do žíravé kapaliny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že lázeň je na teplotě 75 °C až 100 °C a sestává z roztoku, obsahujícího 4 % až 10 % hydroxidu sodného.

3. Zařízení provádění způsobu podle bodů 1 a 2, obsahující perforovaný buben, vyznačující se tím, že anodický perforovaný buben (20) je uložen otáčivě a svou spodní stranou zasahuje do nádrže (24) s žíravinou, uvnitř perforovaného anodického bubnu (20) je uložen otáčivý centrální válec (41) souosý s anodickým perforovaným bubnem (20) na něm upevněný a vymezující s ním prstencové pásmo, které je rozděleno na řadu navzájem oddělených oddělení pro cínový odpad.

4. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že uvnitř anodického perforovaného bubnu (20) je upevněna spirála (27).

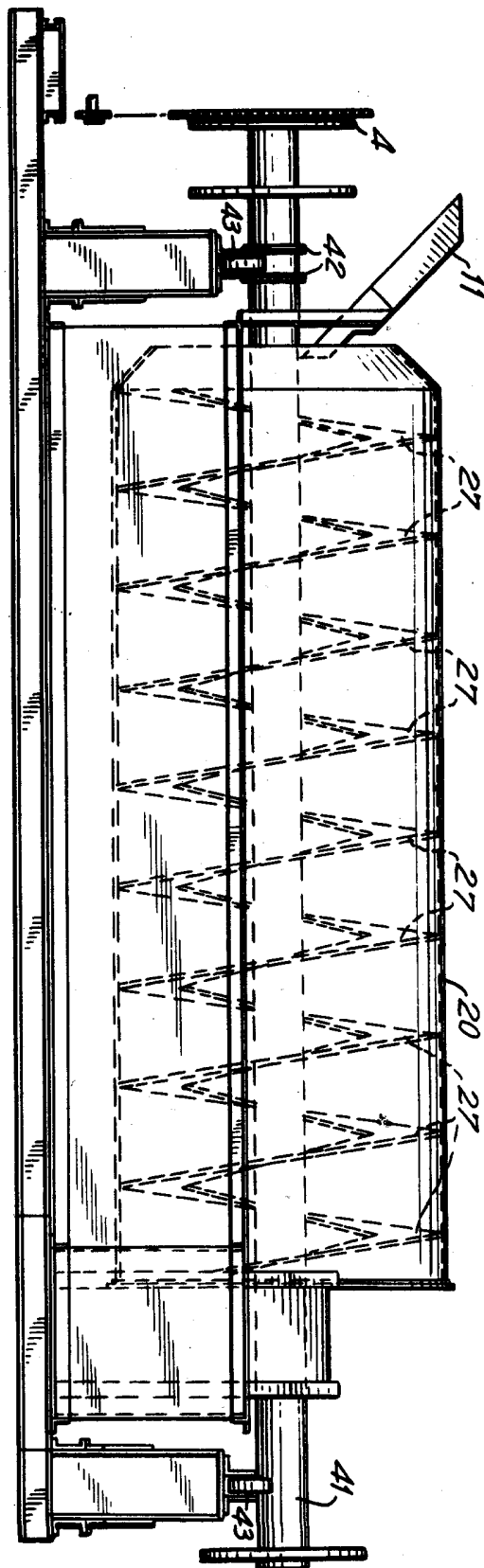
5. Zařízení podle bodů 3 a 4, vyznačující se tím, že po obou stranách vně perforovaného anodického bubnu (20) jsou po celé délce nádrže (24) umístěny katody.

6. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že centrální válec (41) má prodloužení sahající k izolovaným válečkovým podpěrám (42) a časovacím rohatkám (43).

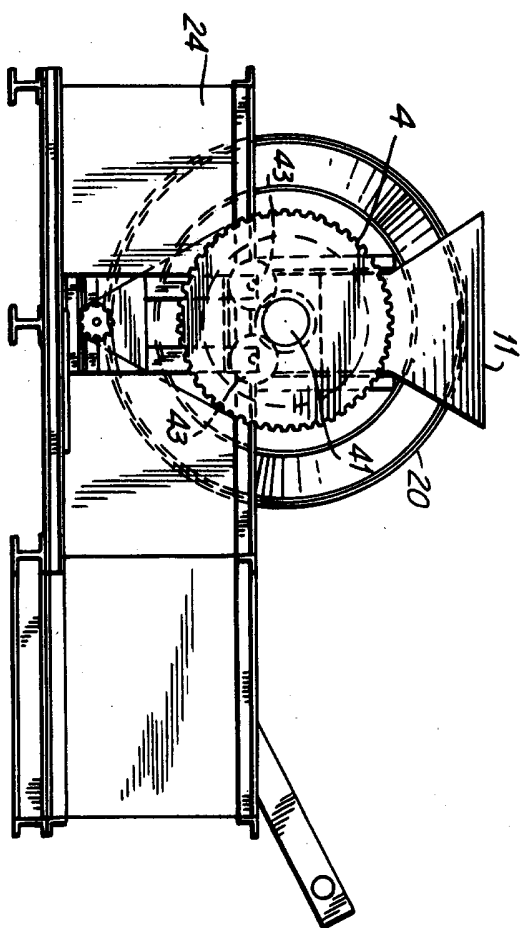
3 listy výkresů

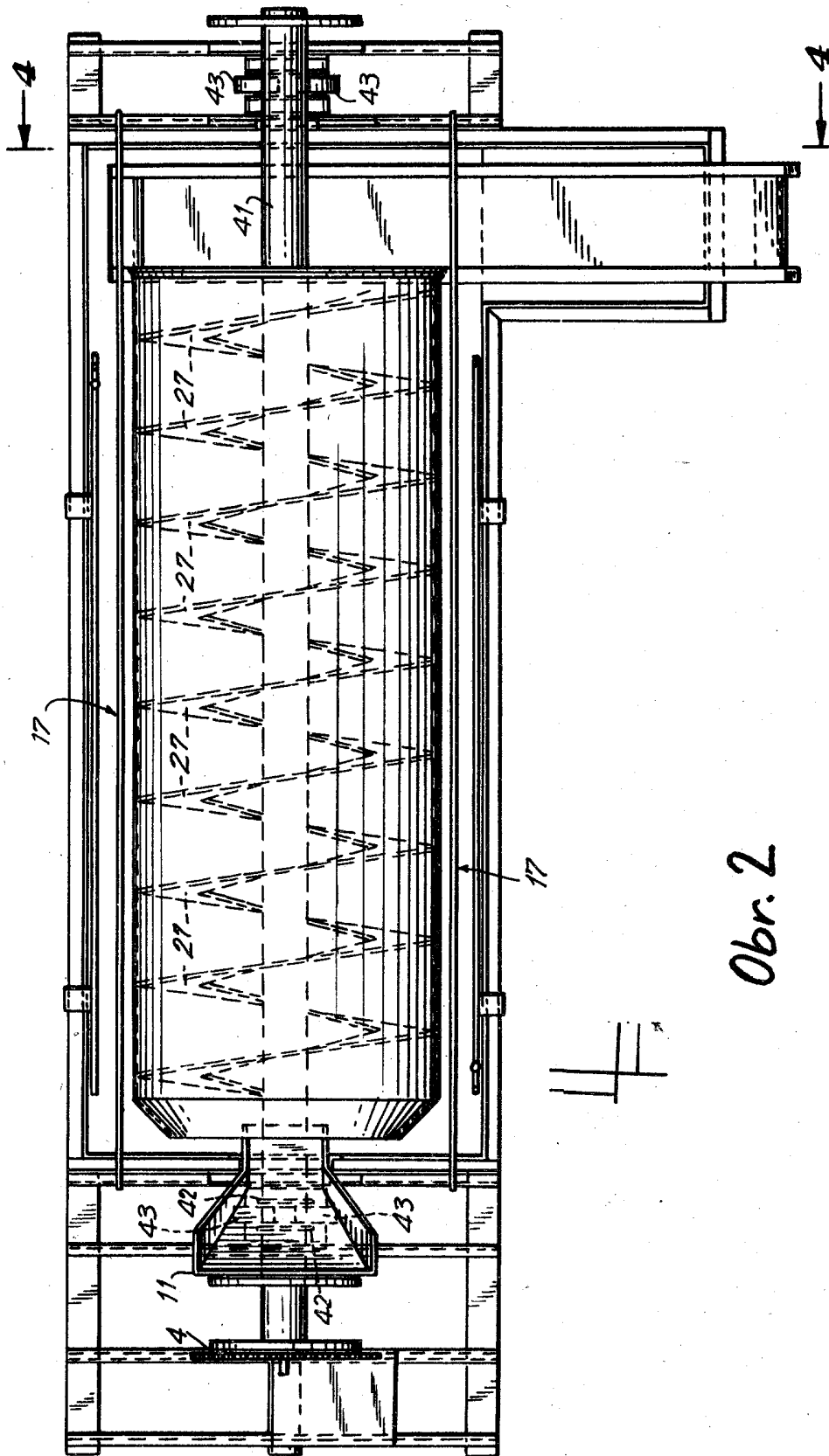
Severografia, n. p., závod 7, Most

Obi. 1



Obi. 3





Obr. 2

Obr. 4

