



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.04.78 (P. 205785)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1983

Int. Cl.³
C25C 1/14

Twórcy wynalazku: Efim Izrailevič Zareckij, Vasilij Sergeevič Cumačenko, Vasilij Vasil'evič Eremenko, Veniamin Michajlovič Gudkevič, Arij Michajlovič Okonišnikov, Galina Andreevna Karjuk, Lidijsa Aleksejevna Sajtovskaja, Aleksandr Leonidovič Vachovskij

Uprawniony z patentu: Vsesojuznyj Naučno-Issledovatel'skij i Proektnyj Institut Vtoričnych Cvetnych Metallov, Doneck; Sčerbinskij Zavod Vtorocvetmet, Podol'sk (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego i elektrolizer do otrzymywania cyny z surowca wtórnego

1
Dzienną wynalazku jest metalurgia metali nie-
żelaznych, a przedmiot wynalazku dotyczy sposo-
bów i elektrolizerów do elektrolitycznego otrzy-
mania cyny z surowca wtórnego, zawierającego
cynę.

Wynalazek może być zastosowany do otrzy-
mania cyny z surowca wtórnego takiego, jak od-
pady blachy ocynowanej, złom, puszki od konserw,
konwie ocynowane itd.

Znany jest sposób elektrolitycznego otrzy-
mania cyny z surowca wtórnego, zawierającego cynę
z polskiego opisu patentowego nr 44522. Sposób ten
polega na tym, że pod wpływem prądu elektroli-
tycznego surowiec wtórny, zawierający cynę, który
stanowi anodę, rozpuszcza się w elektrolicie zasa-
dowym, a rozpuszczona cyna jednocześnie osadza
się na katodzie, a następnie przetapia się na metal.

Elektrolit kąpieli elektrolitycznej zawiera roz-
twór alkoholu, korzystnie alkoholi niższych, do któ-
rego celem zwiększenia przewodności elektrycznej
dodaje się wodorotlenek metalu alkalicznego lub
kwaśnego węglanu metalu alkalicznego.

Do alkoholi niższych należą, na przykład, alko-
hol metylowy, alkohol etylowy, alkohol propylowy,
jednakże najbardziej korzystnym jest zastosowanie
alkoholu metylowego w postaci surowej technicz-
nej, jak na przykład, metanolu. Dodatek wynosi
od 5 do 20% pięcioprocentowego potazu oraz dzie-
sięcioprocentowej sody.

2
Osadzenie cyny przeprowadza się przy natę-
żeniu prądu nie mniejszym niż 2500 A przy napięciu
od 2,8 V do 3,0 V i przy temperaturze 80°C.
Jednakże osadzona na katodzie w tym sposobie
cyna stanowi masę gąbczastą o strukturze porowa-
tej.

Otrzymanie ścisłego osadu metalowego związane
jest z realizacją skomplikowanej operacji prze-
róbki cyny gąbczastej, wykonywanej ręcznie i po-
wodującej duże straty cyny przy przemywaniu,
brykietowaniu i przetapianiu.

Wielokrotowość sposobu, brak możliwości me-
chanizacji poszczególnych operacji czynią proces
nieekonomicznym. Poza tym otrzymywanie cyny
gąbczastej jest związane ze stosowaniem małych
gęstości prądu i okresowością procesu, co jeszcze
bardziej zmniejsza odzysk cyny i wydajność sa-
mego procesu. Aby zapobiec temu, cynę na kato-
dach osadza się w postaci ścisłej warstwy, zamiast
gąbczastej, w wyniku wprowadzenia do zwykłego
elektrolitu zasadowego kwasu metanitrobenzoeso-
wego, stosowanego w charakterze utleniacza. Kwas
metanitrobenzoesowy przyspiesza proces rozpusz-
czania się cyny z blachy ocynowanej i utlenia
cynę dwuwartościową do czterewartościowej, co
zapewnia otrzymywanie ścisłego osadu cyny na ka-
todzie.

Znany jest sposób otrzymywania cyny z blachy
ocynowanej z zastosowaniem kwasu metanitro-
benzoesowego (patrz, na przykład, P.I.Gubenko

„Novaja tehnologija pererabotki otchodov beloj žesti z cel' ju polucenija clova”, pospekt VDHCh ZSRR, 1959 r).

Proces prowadzi się w sposób następujący. Odpady blachy ocynkowanej po przemyciu gorącą wodą umieszcza się celem zdjęcia warstwy cyny w roztworze, zawierającym wodorotlenek sodowy i kwas metanitrobenzoesowy. Następnie roztwór, nasycony cyną, poddaje się elektrolizie z zastosowaniem nierozpuszczalnych żelaznych anod przy gęstości prądu równej 200—220 A/m² i obiegu elektrolitu. Rozpuszczenie cyny ma miejsce dzięki utlenieniu jej metanitrobenzoesanem sodowym. Częsteczka metanitrobenzoesanu sodowego redukuje się do hydrazobenzoesanu sodowego poprzez azoksybenzoesan sodowy.

Proces osadzenia i regeneracji utleniacza przebiega pod wpływem prądu stałego. Na katodzie osadza się cynę w postaci ścisłej warstwy, a na nierozpuszczalnym anodzie wydziela się tlen, który utlenia hydrazobenzoesan sodowy (poprzez produkty pośrednie) do metanitrobenzoesanu sodowego.

Jednakże sposób otrzymywania ścisłych warstw osadu cyny z odpadów blachy ocynkowanej z zastosowaniem w charakterze utleniacza kwasu metanitrobenzoesanu sodowego z punktu widzenia technologicznego jest niedoskonałym.

Wada tego sposobu polega na tym, że odznacza się on znacznym zużyciem drogiego i deficytowego kwasu metanitrobenzoesowego. W miarę starzenia elektrolitu aktywność domieszki zmniejsza się, a w wyniku tego zmniejsza się wydajność sposobu w stosunku do pierwotnej, co wymaga stałego uzupełnienia domieszki. Poza tym nadmiar tego utleniacza w przestrzeni katodowej doprowadza do zmniejszenia uzysku cyny i do znacznego pogorszenia jakości osadu metalu.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 44 522 elektrolizer, przeznaczony do elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego zawierającego cynę składa się z wanny z kąpielą elektrolityczną, katody, anody, urządzenia do ogrzewania elektrolitu, urządzenia do doprowadzenia i odprowadzenia prądu oraz króćców do doprowadzenia i odprowadzenia elektrolitu.

Katoda jest wykonana w postaci otwartego od dołu i do góry bębna. Anoda jest wykonana w postaci kosza, który jest wstawiany w bęben katody i wypełniany surowcem, zawierającym cynę. Wanna składa się ze zbiornika cylindrycznego, którego dno jest skierowane wypukłością do wewnątrz. Dno jest wyposażone w urządzenie, przeznaczone do ogrzewania elektrolitu. Ogrzewanie wanny realizowane jest za pomocą dysz, pracujących na oleju opałowym.

Jednakże znany elektrolizer nie zapewnia możliwości otrzymywania cyny na katodzie w postaci ścisłych osadów, a przy tym wykorzystuje się katodę o takiej konstrukcji, która nie przewiduje osadzania cyny na dwóch stronach katody. przez co zmniejsza się czynna powierzchnia katody i zmniejsza się wydajność elektrolizera. Poza tym zastosowanie katody w postaci otwartego z góry i z dołu bębna dzieli wannę na odcinki, co nie

pozwala wytworzyć intensywnego obiegu całego elektrolitu i nie zapewnia możliwości utrzymywania stałego składu elektrolitu w całej objętości wanny. Zmniejsza to szybkość i stopień rozpuszczania się cyny z odpadów, zawierających cynę i pogarsza jakość osadu katodowego.

Wadą znanego elektrolizera jest również usytuowanie ogrzewacza elektrolitu w dolnej części wanny co jest niekorzystne z dwóch względów. Podczas pracy elektrolizera w dolnej części wanny osadza się szlam, zawierający szkodliwe domieszki, które na skutek prądów konwekcji, powstających przy ogrzewaniu dolnej części wanny, są przenoszone na osad katodowy i zanieczyszczają osady cyny. Z drugiej strony ogrzewanie dna wanny palnikami doprowadza do wytworzenia się kamienia kotłowego, co powoduje zmniejszenie wymiany ciepła i konieczność okresowego oczyszczania wanny z tego kamienia. Poza tym brak intensywnego obiegu i ukierunkowanego przepływu elektrolitu zmniejsza wydajność elektrolizera.

Celem wynalazku jest otrzymanie na katodzie w elektrolicie zasadowym ścisłych osadów cyny.

Zadaniem natomiast wynalazku jest opracowanie takiego sposobu elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego, zawierającego cynę oraz zaprojektowanie takiego elektrolizera, przeznaczonego do elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego zawierającego cynę, które zapewniłoby warunki do osadzania się na katodzie w elektrolicie zasadowym cyny w postaci ścisłej warstwy — bez konieczności wprowadzania do elektrolitu jakichkolwiek dodatków utleniających

Zadanie zostało rozwiązane w wyniku opracowania sposobu elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego, zawierającego cynę, polegającego na anodowym rozpuszczaniu tego surowca w elektrolicie zasadowym i na jednoczesnym osadzeniu rozpuszczonej cyny na katodzie. Według wynalazku wytwarza się przepływ elektrolitu zasadowego w kierunku od zawierającego cynę surowca wtórnego ku katodzie, a na odcinku przepływu tego elektrolitu między anodą i katodą wywarza się pole elektryczne prądu stałego, którego gradient natężenia zwiększa się w kierunku od anody ku katodzie.

Sposób według wynalazku jest realizowany w elektrolizerze, przeznaczonym do otrzymywania cyny z zawierającego cynę surowca wtórnego. Elektrolizer zawiera wannę z elektrolitem, wyposażoną w króćce do doprowadzania i odprowadzania tego elektrolitu i współosiowo umieszczone w tej wannie pojemność przeznaczoną do umieszczenia w niej surowca, zawierającego cynę, stanowiącą anodę, oraz katodę.

Według wynalazku elektrolizer jest wyposażony w urządzenie do wytwarzania pola elektrycznego prądu stałego na odcinku między katodą i anodą, przy czym przynajmniej jeden z króćców do doprowadzania elektrolitu jest umieszczony w dolnej części wanny i przynajmniej jeden króćciec do doprowadzania elektrolitu jest usytuowany w górnej części wanny. Przy tym gradient napięcia w kierunku anoda — urządzenie do wytwarzania stałoprądowego pola elektrycznego wy-

nosi 1—2 V, a gradient napięcia w kierunku urządzenie do wytwarzania stałoprądowego pola elektrycznego — katoda wynosi 6—7 V. Pozwala to otrzymać na katodzie cynę w postaci ścisłych drobnokrystalicznych osadów tego metalu.

Korzystnym jest, gdy zapewniony jest stały obieg elektrolitu zasadowego. W ten sposób zapewnia się najbardziej korzystne warunki otrzymywania stabilnych jakościowych osadów cyny przy dużych gęstościach katodowych prądu i zapewnia się możliwość efektywnego wykorzystania pola elektrycznego prądu stałego, odpowiadającego ustalonym warunkom pracy elektrolizera; przyspieszając proces rozpuszczania cyny z odpadów, zawierających cynę, i zapewniając stałość składu elektrolitu w całej objętości elektrolizera.

Urządzenie do wytwarzania stałego pola elektrycznego korzystnym jest zrealizować w postaci siatki perforowanej z materiału przewodzącego prąd elektryczny, dołączonej do źródła prądu stałego.

Najlepszy wynik jest osiągany wówczas, gdy wysokość siatki perforowanej równa jest długości katody. Takie rozwiązanie konstrukcyjne umożliwia intensywne utlenianie cyny dwuwartościowej do czterowartościowej, a dzięki temu otrzymanie na katodzie ścisłych osadów cyny.

Korzystnym jest, gdy anoda jest wykonana w postaci rozłącznej perforowanego kosza z materiału, przewodzącego prąd elektryczny. Zapewnia to najlepszy kontakt surowca, zawierającego cynę, z elektrolitem i zmniejsza straty elektrolitu. Rozłączne wykonanie kosza pozwala na mechanizację operacji ładowania i rozładowywania zawierającego cynę surowca wtórnego.

Korzystnym jest, gdy katoda jest wykonana w postaci oddzielnych płyt, rozmieszczonych dookoła anody i gdy te płyty mają nadany im kształt specjalny. Korzystnym jest przy tym, że płyty katodowe są łączone grupami. Taka konstrukcja zespołu katodowego pozwala zwiększyć czynną powierzchnię katodową i zapewnić wysoką wydajność elektrolizera.

Korzystnym jest poza tym, gdy elektrolizer jest wyposażony w przegrodę zabezpieczającą, umieszczoną w dolnej części wanny, której kształt odpowiada kształtowi powierzchni bocznej wanny. Zapewnia to możliwość utworzenia w elektrolizerze wystarczającej przestrzeni do gromadzenia się szlamu, tworzącego się przy przerabianiu różnorodnych odpadów, zawierających cynę.

Wysokość przegrody zabezpieczającej wynosi około 1/3 wysokości wanny. Zapewnia to polepszenie jakości osadzonego na katodzie metalu i pozwala zastosować intensywny przepływ elektrolitu w obiegu zamkniętym.

Przegroda zabezpieczająca jest wykonana z materiału dielektrycznego. Takie rozwiązanie eliminuje upływność prądu. W górnej części wanny korzystnym jest umieścić izolującą przegrodę zamkniętą, usytuowaną dookoła anody i wykonaną z materiału dielektrycznego, przy czym górna krawędź przegrody izolującej powinna wystawać nad lustrem elektrolitu w wannie. Takie rozwiązanie sprzyja polepszeniu warunków eksploatacji elek-

trolizera i pozwala otrzymywać lepszy jakościowo osad metalu na katodzie.

Korzystnym jest, gdy przegrody zabezpieczająca i izolująca odpowiednio z dołu i z góry są połączone z urządzeniem do wytwarzania stałego pola elektrycznego tak, iż tworzą jedną całość. Zapewnia to warunki dla bardziej pełnego wykorzystania stałego pola elektrycznego i otrzymywania ścisłych osadów cyny na katodzie bez wprowadzania do elektrolitu jakichkolwiek domieszek.

Korzystnym jest, gdy króciec do doprowadzania elektrolitu i króciec do odprowadzania elektrolitu są połączone między sobą za pomocą pompy, dzięki czemu tworzy się obwód obiegu zamkniętego elektrolitu. Na skutek tego zapewnia się intensywne mieszanie elektrolitu w całej objętości elektrolizera, co umożliwia zastosowanie większej gęstości katodowej prądu podczas elektrolizy.

Korzystnym jest poza tym, gdy króciec do doprowadzania elektrolitu do wanny jest usytuowany bezpośrednio pod anodą i jest wyposażony w rozpylacz, przez który elektrolit wprowadza się do wanny. Dzięki temu zapewnia się równomierne rozpuszczenie zawierających cynę odpadów i otrzymywanie jakościowych osadów cyny.

Oprócz tego, w przypadku wyposażenia wanny elektrolizera w kilka króćców do odprowadzania elektrolitu z wanny, są one rozmieszczone na całym obwodzie wanny i połączone z kolektorem. Oprócz tego króćce mają różne przekroje. Umożliwia to realizację równomiernego odprowadzania elektrolitu na całym obwodzie wanny i umożliwia rozpuszczenie zawierających cynę odpadów przy jednoczesnym dużym obciążeniu anody.

Korzystnym jest poza tym, gdy elektrolizer jest wyposażony w ogrzewacz, wykonany w postaci węzownicy, obejmującej powierzchnię boczną wanny. Zapewnia to otrzymywanie dobrych jakościowo osadów cyny i zwiększa wydajność wanny.

Elektrolizer jest wyposażony w pokrywę zamykającą lustro kąpiel elektrolitycznej nad anodą. Polepsza to warunki eksploatacji elektrolizera i zmniejsza straty elektrolitu, spowodowane parowaniem.

W tym samym celu korzystnym jest wyposażenie elektrolizera w boczne urządzenia odsysające, rozmieszczone wzdłuż górnej krawędzi wanny nad elektrolitem. Dzięki temu zapewnione są optymalne warunki usuwania produktów procesu, mających postać gazu i zachowana jest normalna atmosfera w wydziale produkcyjnym.

Istota rozwiązania technicznego według wynalazku jest bliżej objaśniona w przykładzie jego realizacji w oparciu o załączony rysunek, na którym fig. 1 przedstawia w sposób schematyczny widok ogólny elektrolizera, przeznaczonego do elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego, zawierającego cynę, w przekroju, według wynalazku; fig. 2 przedstawia w sposób schematyczny elektrolizer według wynalazku w widoku z góry; fig. 3 — w sposób schematyczny katodę, wykonaną w postaci płyt, w widoku z przodu, stosowaną w elektrolizerze według wynalazku; fig. 4 przedstawia w sposób schematyczny katodę, przedstawioną na fig. 3, w widoku

z boku, stosowaną w elektrolizerze według wynalazku; fig. 5 przedstawia katodę z fig. 3 w przekroju poprzecznym; fig. 6 przedstawia katodę, stosowaną w elektrolizerze według wynalazku, wykonaną w postaci kątownika w przekroju poprzecznym; fig. 7 przedstawia katodę, stosowaną w elektrolizerze według wynalazku, wykonaną w postaci falistej, w przekroju poprzecznym; fig. 8 przedstawia w postaci schematycznej katodę, stosowaną w elektrolizerze według wynalazku, wykonaną w postaci siatki, a fig. 9 przedstawia w sposób schematyczny w przekroju poprzecznym katodę, wykonaną z kilku połączonych razem płyt, przeznaczoną do zastosowania w elektrolizerze według wynalazku.

Sposób według wynalazku realizowany jest następująco. Odtłuszczone, zawierające cynę odpady, poddawane są rozpuszczeniu anodowemu w wannie 1 (fig. 1) w ukierunkowanym strumieniu elektrolitu zasadowego 2. Stężenie wodorotlenku sodu reguluje się w granicach 30—70 g/l. Gęstość anodowa prądu przy rozpuszczeniu odpadów, zawierających cynę, wynosi około 3—8 A/m², a temperatura elektrolitu 80—95°C. Na drodze strumienia elektrolitu 2 wzbogaconego w cynę po rozpuszczeniu anodowym odpadów wytwarza się między anodą 3 i katodą 4 stałe pole elektryczne, którego gradient zwiększa się w kierunku od anody 3. W polu elektrycznym cyna się utlenia z dwuwartościowej do czterewartościowej. Zawartość cyny we wzbogaconym w cynę elektrolicie wynosi 8—20 g/l. Po przejściu elektrolitu 2 przez pole elektryczne prądu stałego w roztworze praktycznie nie ma jonów cyny dwuwartościowej. Dzięki temu, że elektrolit 2 stale znajduje się w obiegu zamkniętym, a przy tym opływa stale katodę 4, realizowane jest elektrolityczne wydzielanie cyny przy katodowej gęstości prądu równej 450—650 A/m². Przy czym otrzymuje się na katodzie ścisły drobnokrystaliczny osad cyny, który następnie zostaje stopiony. Czas osadzania cyny na katodzie 4 zależy od nasycania elektrolitu 2 cyną i od stosowanej gęstości prądu. Elektrolit 2 po osadzeniu cyny na katodzie 4 ponownie jest kierowany ku anodzie — celem anodowego rozpuszczenia odpadów, zawierających cynę.

Elektrolizer według wynalazku (fig. 1,2) do realizacji sposobu elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego, zawierającego cynę, składa się z wanny 1, korzystnie w kształcie cylindrycznym, wypełnionej elektrolitem zasadowym 2. Jako elektrolit stosuje się właściwy roztwór zasadowy (alkaliczny) bez jakichkolwiek domieszek. W elektrolicie umieszczona jest pojemność, przeznaczona do załadunku do niej surowca wtórnego, zawierającego cynę, wykorzystywana jako anoda 3. Jako pojemność stosowany jest kosz perforowany, wykonany z materiału przewodzącego prąd elektryczny, co zapewnia doprowadzenie prądu i kontakt surowca, zawierającego cynę, z elektrolitem 2. Kosz anodowy jest wykonany jako rozłączny, co pozwala mechanizować obsługę elektrolizera i zmniejsza pracochłonność procesu. Elektrolizer zawiera katodę 4, umieszczoną w elektrolicie 2.

Jako katoda mogą być zastosowane żelazne lub ołowiowe matryce. Kształt katody może być dowolny, na przykład, katoda 7 może być wykonana w postaci oddzielnych płyt (fig. 3,4) ustawionych współosiowo w wannie 1. Optymalnym kształtem katody 4 są płyty rozmieszczone po obwodzie wanny dookoła anody 3. Katody o takiej budowie umożliwiają wyjmowanie oddzielnych płyt i sekcji z wanny 1 celem zdjęcia osadu cyny bez odłączania prądu.

Istnieje możliwość wykonania katod 4 różnego kształtu, na przykład z materiału kształtowego takiego jak kątowniki, siatka falista itd. (fig. 5,6,7,8) co pozwala maksymalnie efektywnie wykorzystywać powierzchnię katodową. Zaleca się również stosować katodę w postaci płyt, połączonych w grupę (fig. 9), rozmieszczając takie grupy dookoła anody 3. Takie wykonanie katody 4 umożliwia zapewnienie intensywnego obiegu elektrolitu 2 i stałości składu elektrolitu 2 w całej objętości wanny 1, a przez to zapewnia się maksymalną wydajność elektrolizera i prowadzenie elektrolizy cyny przy wysokiej gęstości katodowej prądu.

Elektrolizer jest wyposażony w urządzenie 5 przeznaczone do wytwarzania stałego pola elektrycznego, którego gradient natężenia co do wartości bezwzględnej zwiększa się w kierunku od anody ku katodzie co zapewnia otrzymywanie na katodzie 4 ścisłych osadów cyny — zamiast gąbczastych.

Urządzenie 5 do wytwarzania stałego pola elektrycznego jest usytuowane w przestrzeni między anodą 3 i katodą 4 i może mieć różny kształt. Jednakże najbardziej korzystnym jest wykonanie tego urządzenia w postaci siatki perforowanej 6 z materiału, przewodzącego prąd elektryczny, dołączonej do osobnego źródła 7 prądu stałego. Siatka perforowana 6 może mieć kształt, odwzorowujący kształt anody 3. Jako materiał, z którego może być wykonana siatka, można zastosować, na przykład, stal nierdzewną. Najlepsze wyniki są uzyskiwane wówczas, gdy wysokość siatki perforowanej 6 jest równa długości katody 4.

Do gromadzenia szlamu, tworzącego się przy przeróbce różnorodnych odpadów, zawierających cynę, i celem otrzymania jakościowych osadów cyny w dolnej części elektrolizera umieszczona jest przegroda zabezpieczająca 8, której kształt odwzorowuje wewnętrzną powierzchnię boczną wanny. Wysokość przegrody zabezpieczającej 8 wynosi około 1/3 wysokości wanny. Przegroda ta jest wykonana z materiału dielektrycznego, na przykład, w postaci pierścienia gumowego lub taśmy przenośnika, co z jednej strony, oddziela w dolnej części wanny przestrzeń anodową od przestrzeni katodowej i tworzy pod anodą 3 zbiornik szlamu, a z drugiej strony — daje możliwość skierowania całego strumienia elektrolitu 2 powyżej szlamu przez siatkę perforowaną 6. Oprócz tego siatka zabezpieczająca 8 jednocześnie stanowi izolator, co eliminuje wpływ prądu.

Do zamocowania przegrody zabezpieczającej 8 w wannie 1 przewidziano pierścieniowy element ustalający, przymocowany do dna wanny. Elektro-

lizer ma w górnej części wanny 1 izolującą, zamkniętą przegrodę 10, umieszczoną dokoła anody 3 i wykonaną z materiału dielektrycznego. Przy czym górna krawędź przegrody izolującej 10 wystaje nad lustrem wanny, co eliminuje możliwość doprowadzenia elektrolitu 2 poza siatką perforowaną 6. Dzięki temu zapewnia się otrzymanie ścisłych osadów cyny o stabilnych parametrach na katodzie 4.

Przegrody zabezpieczająca 8 i izolująca 10 w opisywanym konkretnym przykładzie wykonania wynalazku odpowiednio od dołu i od góry połączone są z siatką perforowaną 6 i stanowią z nią jedną całość, chociaż mogą być wykonane oddzielnie. W ten sposób w dolnej części wanny przegroda zabezpieczająca 8, przez którą nie może przechodzić zanieczyszczony elektrolit, a w górnej części izolująca zamknięta przegroda 10, która zapewnia przechodzenie elektrolitu 2 wyłącznie przez siatkę perforowaną 6, zapewniają doprowadzenie do przestrzeni katodowej wyłącznie czystego elektrolitu, utlenionego w przestrzeni, w której wytworzone jest stałe pole elektryczne. W tym samym czasie usytuowanie w środkowej części przestrzeni między anodą i katodą urządzenia 5 do wytwarzania stałego pola elektrycznego, wykonanego z przewodzącego prąd elektryczny materiału, o właściwościach filtrujących, które to urządzenie powoduje utlenianie się cyny dwuwartościowej do czterowartościowej, dzięki czemu na katodzie 4 otrzymuje się ściśle osady cyny, w pewnej mierze zmniejsza przepływ elektrolitu, co powoduje zwiększenie szybkości osadzania się zanieczyszczeń znajdujących się w elektrolicie, w dolnej części wanny, ograniczonej przegrodą zabezpieczającą 8, stwarza warunki dla bardziej pełnego wykorzystania stałego pola elektrycznego i otrzymywania ścisłych osadów cyny na katodzie 4 bez wprowadzania do elektrolitu jakichkolwiek domieszek. Przy tym gradient napięcia w kierunku anoda — urządzenie 5 do wytwarzania stałoprądowego pola elektrycznego wynosi 1—2 V, a gradient napięcia w kierunku urządzenia 5 do wytwarzania stałoprądowego pola elektrycznego — katoda wynosi 6—7 V.

Celem zapewnienia intensywnego ukierunkowanego obiegu zamkniętego elektrolitu 2 w całej objętości wanny 1, króciec 11 do doprowadzania elektrolitu i króciec 12 do odprowadzania elektrolitu są połączone ze sobą za pośrednictwem pompy. Króciec 11 do doprowadzania elektrolitu znajduje się bezpośrednio pod anodą 3 i jest wyposażony w rozpylacz 14 do wprowadzania elektrolitu do wanny 1. Rozpylacz 14 usytuowany jest powyżej poziomu osadzającego się szlamu, i poniżej anody 3, co zapobiega mąceniu szlamu a jednocześnie stwarza warunki do rozpylania elektrolitu 2 w całej objętości wewnątrz, anody 3 i tym samym zapewnia największy kontakt surowca, zawierającego cynę, z elektrolitem, dzięki czemu zwiększa się szybkość rozpuszczania cyny.

Elektrolizer w górnej części obudowy wanny 1 jest wyposażony w kilka króćców 12, przeznaczonych do odprowadzania elektrolitu 2, które to

króćce są rozmieszczone równomiernie na całym obwodzie wanny 1 i połączone z kolektorem 15.

Celem zapewnienia równomiernego odprowadzenia elektrolitu 2 króćce mają różne przekroje. Przy tym króćce mogą być usytuowane bezpośrednio w ściankach bocznych obudowy wanny 1 lub osadzone w pierścieniu, wykonanym, na przykład, z rury i umieszczonym wewnątrz lub na zewnątrz wanny 1. Umożliwia to równomierne odprowadzenie elektrolitu 2 na całym obwodzie wanny 1, a tym samym zapewnia jednorodny skład elektrolitu 2 w przestrzeni w pobliżu katody 4, niezbędny do otrzymania cyny przy dużych gęstościach prądu. Taki system obiegu elektrolitu 2 zapewnia efektywne wykorzystanie pola elektrycznego prądu stałego, co pozwala realizować sposób przeróbki odpadów, zawierających cynę, przy jednoczesnym dużym naładowaniu anody 3.

Elektrolizer jest również wyposażony w ogrzewacz 16, wykonany w postaci węzownicy, obejmującej powierzchnię boczną wanny 1, przy czym węzownica może stanowić jedną całość z obudową wanny 1 lub może być przyspawana do zewnętrznej lub wewnętrznej powierzchni obudowy wanny. Taka konstrukcja i usytuowanie ogrzewacza 16 na powierzchni bocznej zapewnia wysoki współczynnik wykorzystania ogrzewacza i utrzymanie maksymalnej temperatury elektrolitu 2 w przestrzeni katodowej, co również zapewnia otrzymywanie jakościowych osadów cyny.

Celem polepszenia warunków eksploatacji elektrolizera i zmniejszania strat elektrolitu 2 na skutek parowania, elektrolizer jest wyposażony w pokrywę 17, składającą się z dwóch lub kilku sektorów, zakrywającą lustro wanny przynajmniej na 2/3. W tym samym celu elektrolizer jest wyposażony w boczne otwory odsysające 18, usytuowane wzdłuż górnej krawędzi wanny 1 nad elektrolitem 2 przynajmniej w 2—3 miejscach. Przy czym boczne otwory odsysające 18 mogą, na przykład, mieć przekrój skrzynkowy. Zapewnia to optymalne warunki do usuwania produktów procesu, mających postać gazów.

Elektrolizer jest wyposażony w układ doprowadzenia stałego prądu elektrycznego, który to układ składa się z zespołu katodowych 19 i anodowych 20 (fig. 2) szyn pierścieniowych oraz podstawek izolujących 21, przeznaczonych do mocowania szyn katodowych i anodowych, wykonanych na przykład, z ebonitu. Zespół, doprowadzający prąd, wykonany jest w postaci wspornika 22, który jest również wykorzystywany do ustawiania anody 3 i pokrywy 17. Wspornik 22 ma element 23, odbierający prąd, wykonany, na przykład, z blachy nierdzewnej.

Perforowana siatka 6 razem z przegrodą izolującą 8 ma uchwyt 24 (fig. 2), wykonany, na przykład, z ebonitu. Służy to jako zabezpieczenie urządzenia przed uszkodzeniami mechanicznymi i zwarciami przy załadunku i wyładunku surowca do kosza anodowego. Na zewnątrz elektrolizer ma izolację cieplną 25, co pozwala zmniejszyć zużycie ciepła.

Działanie elektrolizera przedstawia się następująco. Do wanny 1 na wsporniku 22 ustawia się

anodę 3, wykonaną w postaci przewodzącego prąd elektryczny kosza perforowanego, wypełnioną podstawowym surowcem, zawierającym cynę. Katody 4, wykonane w postaci płyt, rozmieszczone po obwodzie wanny 1 dookoła anody 3, są ustawiane na szynę katodową 19. Między anodą 3 i katodą 4 umieszcza się urządzenie 5, przeznaczone do wytwarzania pola elektrycznego prądu stałego, wykonane w postaci siatki perforowanej 6, połączonej z przegrodą zabezpieczającą 8 i przegrodą izolującą 10. Na wsporniku 22 ustawia się pokrywę 17. Stały prąd dołącza się do szyn 19, 20. Do siatki perforowanej 6 doprowadza się prąd elektryczny do źródła indywidualnego 7. Jednocześnie dołącza się pompę 13 i wytwarza się ukierunkowany przepływ elektrolitu 2 przez króciec 11, doprowadzający elektrolit do wanny, który za pomocą rozpylacza 14, rozprószy się w całej objętości kosza anodowego, gdzie ma miejsce rozpuszczanie cyny z odpadów, zawierających cynę.

Wzbogacony w cynę w wyniku anodowego rozpuszczenia surowca, znajdującego w koszu anodowym, elektrolit 2, zawierający cynę dwuwartościową, i czterowartościową, strumieniem ukierunkowanym z dużą prędkością przemieszcza się przez pole elektryczne prądu stałego, utworzone siatką perforowaną 6. W polu elektrycznym prądu stałego następuje utlenienie jonów cyny dwuwartościowej do czterowartościowej.

Wzbogacony elektrolit 2, zawierający cynę czterowartościową, równocześnie odsysa się na całym obwodzie wanny 1 za pomocą króćców 12 do odprowadzania elektrolitu, co zapewnia jednorodny skład elektrolitu 2 w przestrzeni w pobliżu katod 4. W tym samym czasie w przestrzeni katodowej, na skutek usytuowania ogrzewacza 16 w powierzchni bocznej wanny 1 utrzymuje się maksymalną temperaturę elektrolitu 2. To wszystko zapewnia warunki, niezbędne do przeprowadzenia procesu elektrolizy cyny przy wysokiej gęstości katodowej prądu. Pod działaniem prądu stałego na katodzie 4 następuje przekształcenie czterowartościowego jonu cyny w cząsteczkę cyny i cyna w postaci osadu drobnokrystalicznego odkłada się na powierzchni płyt katodowych. Przy tym cyna metaliczna odkłada się na obydwóch stronach katody.

Przy przeróbce różnych odpadów, zawierających cynę, w dolnej części wanny 1 gromadzi się szlam, który zwykle zanieczyszcza metal, wydzielany na katodzie. Wyposażenie elektrolizera w przegrodę zabezpieczającą 8 zapewnia to, że szlam odkłada się tylko w dolnej części wanny 1 pod anodą 3 poza siatką perforowaną 6, co w połączeniu z izolującą przegrodą zamkniętą 10 zapewnia niezbędne warunki otrzymywania jakościowych ścisłych osadów na katodzie w obecności pola elektrycznego prądu stałego.

Katody, w miarę gromadzenia się cyny metalicznej, są wyjmowane z wanny elektrolizera. Po rozpuszczeniu się odpadów, zawierających cynę, kosz anodowy wyjmuje z wanny i ponownie wypełnia się surowcem podstawowym. Zubożony, po osadzeniu się cyny na katodzie 4, elektrolit 2 przez króciec 11 do doprowadzania elektrolitu za

pomocą pompy 13 ponownie wprowadza się wanny i kieruje się ku anodzie, gdzie następuje rozpuszczenie się odpadów, zawierających cynę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrolitycznego otrzymywania cyny z surowca wtórnego, zawierającego cynę, polegający na rozpuszczeniu tego surowca w elektrolicie alkalicznym i na jednoczesnym osadzeniu rozpuszczonej cyny na katodzie, **znamienny tym**, że wytwarza się przepływ elektrolitu alkalicznego, przepływającego w kierunku od zawierającego cynę surowca ku katodzie i na odcinku tego strumienia elektrolitu w przestrzeni między anodą a katodą wytwarza się pole elektryczne prądu stałego, którego gradient natężenia zwiększa się w kierunku od anody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się nieprzerwany strumień elektrolitu alkalicznego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wytwarza się strumień elektrolitu alkalicznego w obiegu zamkniętym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gradient napięcia w kierunku anoda — urządzenie do wytwarzania stałoprądowego pola elektrycznego wynosi 1—2 V.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gradient napięcia w kierunku urządzenie do wytwarzania stałoprądowego pola elektrycznego — katoda wynosi 6—7 V.

6. Elektrolizer do elektrolitycznego otrzymywania cyny zawierającego cynę surowca wtórnego, zawierający wannę z elektrolitem, wyposażoną w króćce do doprowadzania i odprowadzania elektrolitu i współosiowo rozmieszczoną w tej wannie pojemność, przeznaczoną do umieszczenia w niej zawierającą cynę surowca i stanowiącą anodę, oraz katodę, **znamienny tym**, że zawiera urządzenie (5) do wytwarzania pola elektrycznego prądu stałego umiejscowione w przestrzeni między katodą (4) i anodą (3), a co najmniej jeden króciec (11) do doprowadzania elektrolitu jest usytuowany w dolnej części wanny (1) i co najmniej jeden króciec (12) do odprowadzania elektrolitu jest usytuowany w górnej części wanny (1).

7. Elektrolizer według zastrz. 6, **znamienny tym**, że urządzenie (5) do wytwarzania pola elektrycznego prądu stałego jest wykonane w postaci siatki (6) perforowanej z materiału przewodzącego prąd elektryczny, dołączonej do źródła (7) prądu stałego i połączonej z przegrodą zabezpieczającą (8) i przegrodą izolującą (10).

8. Elektrolizer według zastrz. 7, **znamienny tym**, że wysokość siatki (6) odpowiada długości katody (4).

9. Elektrolizer według zastrz. 7, **znamienny tym**, że przegroda zabezpieczająca (8) jest usytuowana w dolnej części wanny (1), a jej kształt odwzorowuje kształt powierzchni bocznej dolnej części wanny (1).

10. Elektrolizer według zastrz. 9, **znamienny tym**, że wysokość przegrody zabezpieczającej (8) wynosi około jednej trzeciej wysokości wanny (1).

13

11. Elektrolizer według zastrz. 9, **znamienny tym**, że przegroda zabezpieczająca (8) jest wykonana z materiału dielektrycznego.

12. Elektrolizer według zastrz. 7, **znamienny tym**, że przegroda izolująca (10) usytuowana dokoła anody (3) jest połączona z górną częścią siatki (6) i wykonana z materiału dielektrycznego.

13. Elektrolizer według zastrz. 12, **znamienny tym**, że górna krawędź przegrody izolującej (10) wystaje nad lustrem elektrolitu w wannie (1).

14. Elektrolizer według zastrz. 6, **znamienny tym**, że katoda (4) jest wykonana w postaci oddzielnych płyt, rozmieszczonych dokoła anody (3).

15. Elektrolizer według zastrz. 14, **znamienny tym**, że płyty katodowe są wykonane z materiału kształtowego.

16. Elektrolizer według zastrz. 15, **znamienny tym**, że płyty katodowe są połączone w grupy.

17. Elektrolizer według zastrz. 6, **znamienny tym**, że anoda (3) jest wykonana w postaci kosza per-

14

forowanego z materiału, przewodzącego prąd elektryczny, wyposażony w złącze rozłączne.

18. Elektrolizer według zastrz. 6, **znamienny tym**, że krociec (11) do doprowadzania elektrolitu do wanny (1) jest usytuowany bezpośrednio pod anodą (3).

19. Elektrolizer według zastrz. 18, **znamienny tym**, że krociec (11) do doprowadzania elektrolitu do wanny (1) wyposażony jest w rozpylacz.

20. Elektrolizer według zastrz. 19, **znamienny tym**, że w przypadku wyposażenia elektrolizera w kilka króćców (12) do odprowadzania elektrolitu z wanny (1) są one rozmieszczone równomiernie po całym obwodzie wanny (1) i połączone z kolektorem.

21. Elektrolizer według zastrz. 20, **znamienny tym**, że króćce (12) mają różne przekroje.

22. Elektrolizer według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jest wyposażony w ogrzewacz, wykonany w postaci węzownicy, obejmującej powierzchnię boczną wanny (1).

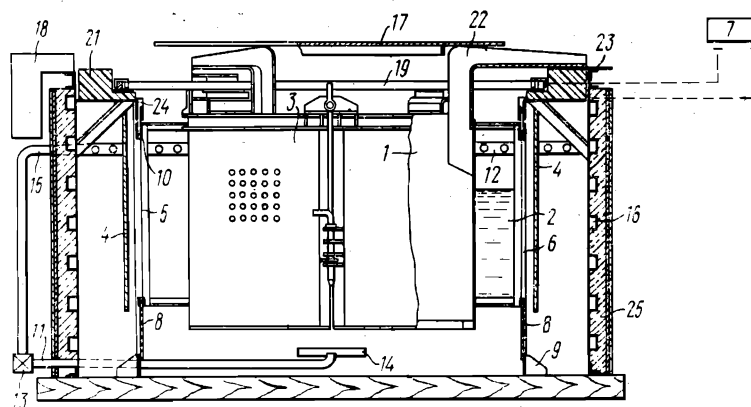


FIG. 1

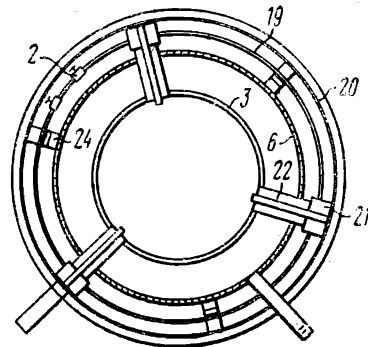


FIG. 2

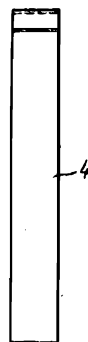


FIG. 3

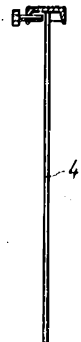


FIG. 4



FIG. 5



FIG. 6



FIG. 7



FIG. 8



FIG. 9