

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238149**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432613**

(22) Data zgłoszenia: **17.01.2020**

(51) Int.Cl.

**C09D 9/00 (2006.01)**

**C11D 7/06 (2006.01)**

**C11D 7/14 (2006.01)**

**C11D 7/26 (2006.01)**

(54)

**Roztwór reakcyjny do usuwania warstw farb i lakierów  
z powierzchni odpadowych blach stalowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**21.09.2020 BUP 20/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**12.07.2021 WUP 15/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,  
Częstochowa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BERNADETA GAJDA, Częstochowa, PL  
JAROSŁAW RETERSKI, Częstochowa, PL  
JERZY SIWKA, Częstochowa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec**

**PL 238149 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest roztwór reakcyjny do usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych zużytych puszek konserwowych lub odpadowych blach stalowych zwłaszcza pochodzących z produkcji puszek.

Stosowane obecnie w procesie metody usuwania warstw farb ochronnych w aspekcie odzysku cyny z odpadowych puszek konserwowych wykonanych z blach stalowych, opisano w PL51266. Metody te polegają głównie na wykorzystaniu procesu chlorowania z chlorem gazowym czy metodzie elektrolitycznej z wykorzystaniem NaOH. W chlorowaniu z chlorem gazowym wyselekcjonowane ze strumienia odpadów puszki konserwowe, poddaje się bezpośredniemu działaniu chloru gazowego w środowisku o temperaturze 90°C i ciśnieniu 2 atm. Efektem procesu jest otrzymywany chlorek cyny ( $\text{SnCl}_4$ ). W trakcie prowadzonego procesu powierzchnie farb i lakierów pokrywające blachy puszek ulegają odwarstwieniu i w postaci pyłu lub proszku stanowią odpad. Pozostałe po procesie blachy poddawane są dalszemu ługowaniu w roztworze NaOH. Trudności w zastosowaniu metody to stosowanie chloru, będącym gazem cieplarnianym, którego nie powinno się stosować w nowoprojektowanych instalacjach przemysłowych oraz występowanie na powierzchni blach puszek powłoki lakierów epoksydowych lub epoksydowo-fenylowych, które w różnym stopniu wykazują odporność na działanie chloru, utrudniając tym samym prawidłowy przebieg procesu.

Metoda elektrolityczna z wykorzystaniem roztworu NaOH polega na tym, że wyselekcjonowane ze strumienia odpadów puszki konserwowe umieszcza się w koszu wykonanym z prętów ze stali chemooodpornej, stanowiącym anodę. Kosz zanurza się w wannie wykonanej z materiału chemooodpornego, wypełnionej 7–10% roztworem wodorotlenku sodu NaOH o temperaturze 60–80°C. Odpowiednich rozmiarów katodę wykonaną z blachy stalowej pokrytej warstwą cyny, zanurza się we wspomnianym roztworze włączając prąd elektryczny o napięciu 1,4–2,1 V. Wanny łączy się szeregowo, w zakresie przepływu elektrolitu. Każda z wanień połączona jest równolegle do źródła prądu. Wymagana gęstość prądu 110 A/m<sup>2</sup>. Produktem elektrolizy jest cynian sodu wydzielający się na powierzchni katody. Trudności w zastosowaniu metody wynikają z tego, że występujące na powierzchni blach puszek powłoki lakierów epoksydowych lub epoksydowo-fenylowych w różnym stopniu wykazują odporność na działanie wodorotlenku sodu NaOH, utrudniając tym samym prawidłowy przebieg procesu, powodując jednocześnie duże zużycie energii elektrycznej. Ponadto tworzy się węglan sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w trakcie prowadzonego procesu.

Metoda elektrolityczna z wykorzystaniem roztworu alkoholu metylowego wraz z dodatkiem węglanu potasu i węglanu sodu polega na tym, że wyselekcjonowane ze strumienia odpadów puszki konserwowe po sprasowaniu w pakietach umieszcza się w koszu wykonanym z prętów ze stali chemooodpornej, stanowiącym anodę. Kosz ten umieszcza się wewnątrz odpowiednio większych rozmiarów kosza zewnętrznego stanowiącego katodę. Po wytworzeniu środowiska próżni, celem pozbycia się ewentualnych pęcherzyków powietrza, kosz zanurza się w wannie wykonanej z materiału chemooodpornego, wypełnionej mieszaniną roztworu składającego się z wodnego roztworu metanolu  $\text{CH}_3\text{OH}$  (wyrażonym wagowo w ilości: 5–20%) wraz z dodatkiem węglanu potasu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o temperaturze 80°C. Obydwa kosze (elektrody) podłącza się do prądu elektrycznego o parametrach:  $I = 2500 \text{ A}$ ,  $U = 2,8\text{--}3 \text{ V}$ . Produktem elektrolizy jest cynian sodu wydzielający się na powierzchni katody. Trudności w zastosowaniu metody wynikają z tego, że występujące na powierzchni blach puszek powłoki lakierów epoksydowych lub epoksydowo-fenylowych w różnym stopniu wykazują odporność na roztworu alkoholu metylowego wraz z dodatkiem węglanu potasu i węglanu sodu, utrudniając tym samym prawidłowy przebieg procesu, powodując jednocześnie duże zużycie energii elektrycznej.

Metoda elektrolityczna ze wstępną obróbką blach w roztworze NaOH polega na tym, że wyselekcjonowane ze strumienia odpadów puszki konserwowe umieszcza się w bębnie obrotowym, poziomym wykonanym w formie kosza z prętów ze stali chemooodpornej, zanurzonym na stałe w wannie wypełnionej 6,5–9% wodnym roztworem wodorotlenku sodu NaOH o temperaturze 90°C oraz 1,5% roztworem wodnym węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – jako dodatku stabilizującego oraz dodatku cyny w formie jej wodorotlenku  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  w przeliczeniu na zawartość cyny w roztworze roboczym wynoszącą: 5 g/dm<sup>3</sup>. Po uruchomieniu obrotów bębna w czasie 2 godzin, znajdujące się w jego wnętrzu odpady puszek pokrytych lakierami i farbami, uderzając się o siebie powodują ich odwarstwienie i usuwanie. Pozostający w wannie szlam usuwany jest okresowo, w zależności od potrzeb. Następnie roztwór po procesie poddawany jest filtracji (w odpowiednio wykonanym filtrze mechanicznym) oraz ujednorodnieniu w zbiorniku wyposażonym w mieszadło obrotowe, skąd kierowany jest do wanień kaskadowych wykonanych z blachy

stalowej chemooodpornej stanowiących w dalszej części procesu anodę. Na powierzchni roztworu wanień umieszcza się pływające kulki szklane, których zadaniem jest zmniejszenie powierzchni jego parowania w trakcie elektrolizy prowadzonej w temperaturze 80°C. Wewnątrz wanień umieszcza się odpowiednich rozmiarów katodę wykonaną z blachy stalowej. Wanny (anody) połączone są szeregowo, a katody równoległe do źródła prądu. Wymagane parametry procesu:  $I=2,5$  A, gęstość prądu 200 A/m<sup>2</sup>. Produktem elektrolizy jest cynian sodu wydzielający się na powierzchni katod. Trudności w zastosowaniu metody wynikają z występujących na powierzchni blach puszek powłok farb epoksydowych lub epoksydowo-fenyłowych w różnym stopniu wykazujących odporność na działanie roztworu NaOH, utrudniając tym samym prawidłowy przebieg procesu, i nie gwarantując jego sprawności odpowiadającej odzyskowi całej ilości cyny z powierzchni blach.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego roztworu do usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych zużytych puszek konserwowych lub odpadowych blach stalowych zwłaszcza pochodzących z produkcji puszek, który pozwoli na skuteczne usunięcie warstw farb roztworem, który nie stanowi problemu ekologicznego dla środowiska i jest dla niego bezpieczny. Zastosowany roztwór nie zawiera bowiem toksycznych dla środowiska związków. Odklejone warstwy farb i lakierów po oddzieleniu na filtrze – jako osad, mogą zostać zagospodarowane w procesie odzysku i recyklingu duroplastów, co rozwiązuje problem zagospodarowania odpadów. Roztwór ten może być zastosowany w procesie odzyskiwania cyny z odpadowych blach puszek konserwowych ponieważ warstwa farb skutecznie hamuje proces odzyskiwania cyny w procesie ługowania. Metodę tę można też zastosować do usuwania takiej warstwy z powierzchni blach powstających w trakcie produkcji puszek, które nie spełniają wymogów zakładowej kontroli jakości, co pozwolić może na bezpośrednie zawrócenie ich do procesu produkcji i ponowne wykorzystanie jako pełnowartościowy surowiec.

Istotą wynalazku jest roztwór reakcyjny do usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych charakteryzujący się tym, że zawiera fenylometanol C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O w ilości 80–90% i wodorotlenku sodu NaOH w ilości 10–20%, korzystnie zawiera Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> w ilości 1–10% korzystnie 5% masy mieszaniny C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O i NaOH.

Metakrzemian sodu wpływa ochronnie na powierzchnię blach stalowych w trakcie prowadzonego procesu, przez co zwiększa możliwość ponownego ich zastosowania jako surowca do produkcji puszek. W przypadku obróbki arkuszy blach przewidzianych do ponownego wykorzystania w produkcji puszek, reagent wzbogaca się dodatkiem Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> w celu miejscowego zabezpieczenia przed niepożądanym działaniem NaOH na fragmenty powierzchni blachy, które wcześniej ulegały odwarstwieniu farby, podczas gdy znajdujący się na tym samym arkuszu blachy inny rodzaj farby nie uległ jeszcze odwarstwieniu i proces należy dalej kontynuować.

Przeprowadzony proces wewnątrz reaktora wypełnionego mieszaniną wyrażoną we wskazanym stosunku wagowym i temperaturze charakteryzuje się wysoką skutecznością w zakresie usuwania farb epoksydowych, epoksydowo-fenyłowych oraz poliestrowych. Metoda ta poprzedzać może proces elektrolitycznego odzysku cyny. Sam czas reakcji zależy od rodzaju usuwanej farby tworzącej powłoki ochronne na odpadowych puszkach konserwowych lub na arkuszach blach.

Poddawaną obróbce blachę należy zanurzyć w przygotowanym roztworze w chwili rozpoczęcia jego wrzenia. NaOH zwiększa efektywność reakcji usuwania warstw lakierów. Po przeprowadzeniu filtracji roztwór może zostać ponownie wykorzystany bez konieczności uzupełniania jego składu. Natomiast osad z filtracji może zostać poddany procesowi recyklingu duroplastów lub wykorzystany jako wypełniacz do stosowanych w budownictwie kitów wykonanych na bazie żywic epoksydowych.

Prowadzony proces usuwania powłok farb i lakierów nie wpływa negatywnie na warstwę ochronną cyny pokrywającą powierzchnie obrabianych blach i nie powoduje oznak korozji na arkuszach przewidzianych do ponownego wykorzystania. Potwierdzają to przedstawione na rysunku 1 wyniki badań, dotyczące efektywności procesu odzysku cyny z powierzchni blach stalowych nie pokrytych warstwą farb (próbka 1) i z blachy stalowej, z której usunięto warstwę farb (próbka 2) za pomocą roztworu według wynalazku. Rysunek 1 przedstawia zależność stężenia cyny w 1M roztworze NaOH od czasu ługowania w temperaturze 20°C dla próbek badawczych.

Krzywe kinetyczne procesu ługowania cyny z obydwu rodzaju blach prowadzone w identycznych warunkach są prawie jednakowe, co potwierdza fakt iż metoda usuwania warstw farb nie narusza warstwy cyny i skutecznie i całościowo usuwa hamującą proces ługowania cyny warstwę organiczną. Fakt ten potwierdzają również pomiary grubości warstw za pomocą metody fluorescencji rentgenowskiej zestawione w tabeli 1.

Jak wynika zatem z przytoczonych wyżej wyników badań odpadowe puszek konserwowe po usunięciu warstw lakierów mogą być poddane dalszym procesom odzysku cyny z wykorzystaniem ługowania i elektrolizy.

Odpadowe arkusze z produkcji puszek mogą być bezpośrednio zwracane do ciągu produkcyjnego. Natomiast sam roztwór reakcyjny może być kilkakrotnie wykorzystywany do usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni blach, po wcześniejszym odfiltrowaniu na filtrze grawitacyjnym wykonanym z materiału o gramaturze 80–100 g/m<sup>2</sup>, co potwierdziły przeprowadzone badania.

Wynalazek został uwidoczniiony w poniższych przykładach wykonania, które nie wyczerpują wszystkich wariantów z wykonania zgodnie z wynalazkiem.

**P r z y k ł a d I**

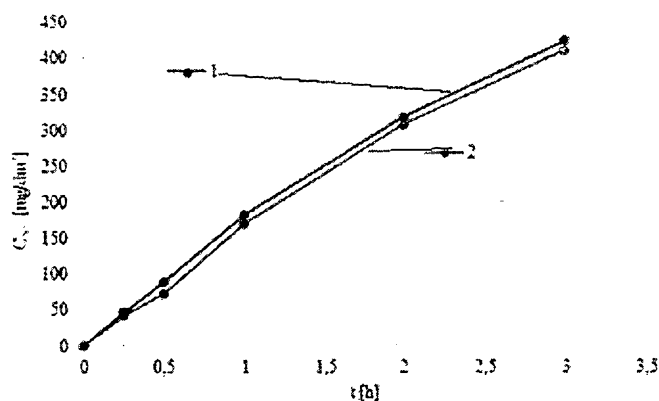
Roztwór reakcyjny zawiera fenylometanol C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O w ilości 80% i wodorotlenek sodu NaOH w ilości 20%.

**P r z y k ł a d II**

Roztwór reakcyjny zawiera fenylometanol C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O w ilości 85% wodorotlenek sodu NaOH w ilości 15% oraz Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> w ilości 5% masy mieszaniny C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O i NaOH.

**P r z y k ł a d III**

Roztwór reakcyjny zawiera fenylometanol C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O w ilości 90%, wodorotlenek sodu NaOH w ilości 10% oraz Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> w ilości 10% masy mieszaniny C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O i NaOH.



Rysunek 1

Rodzaj badanej blachy	Grubości powłok cyny [μm]			
	Strona zewnętrzna h <sub>1</sub>		Strona wewnętrzna h <sub>2</sub>	
	Wartość średnia	Odchylenie standardowe	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
1	0,521	+/- 0,001	0,520	+/- 0,002
2	0,521	+/- 0,002	0,523	+/- 0,002

Tabela 1

### Zastrzeżenie patentowe

1. Roztwór reakcyjny do usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych, **znamienny tym**, że zawiera fenylometanol C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O w ilości 80–90% i wodorotlenku sodu NaOH w ilości 10–20%, korzystnie zawiera Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> w ilości 1–10% korzystnie 5% masy mieszaniny C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O i NaOH.