

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238150**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432615**

(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) **Sposób 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 238150 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób 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 (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 wanien połączona jest równolegle do źródła prądu. Wymagana gęstość prądu 110 A/m². 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 węglanu sodu Na_2CO_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 CH_3OH (wyrażonym wagowo w ilości: 5–20%) wraz z dodatkiem węglanu potasu K_2CO_3 i węglanu sodu Na_2CO_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 Na_2CO_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/dm³. 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 wanien kaskadowych wykonanych z blachy

stalowej chemooodpornej stanowiących w dalszej części procesu anodę. Na powierzchni roztworu wanień umieszcza się pływające kulki szklane, których zdaniem 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: $I = 2,5 \text{ A}$, gęstość prądu 200 A/m². 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 sposobu 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 filtry – 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.

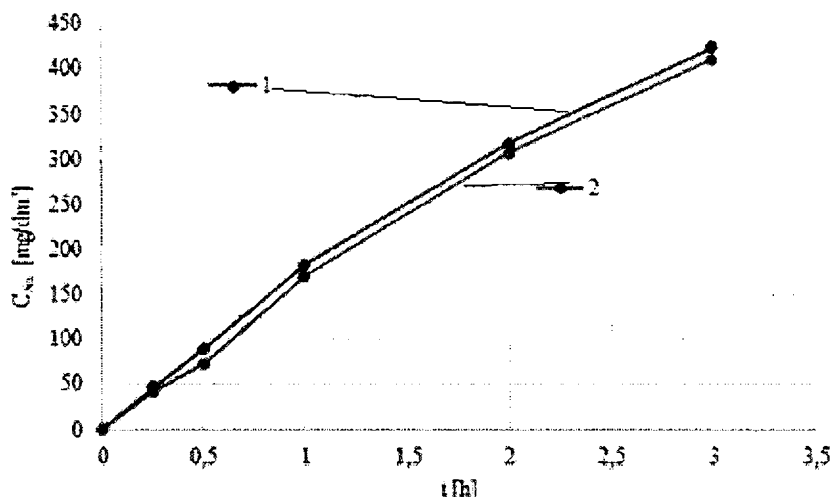
Istotą wynalazku jest sposób usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych zużytych puszek konserwowych lub odpadowych blach stalowych zwłaszcza pochodzących z produkcji puszek charakteryzujący się, tym że do reaktora wprowadza się mieszaninę fenylometanolu C₇H₈O w ilości 80–90% wagowych, wodorotlenku sodu NaOH w ilości 10–20% wagowych, podgrzewa się aż do osiągnięcia temperatury 90–100°C i dodaje blachę stalową korzystnie w ilości masy blach do mieszaniny od 1:3 do 1:7 korzystnie 1:5 i miesza aż do całkowitego usunięcia warstw lakierów, korzystnie w czasie 20 do 120 min korzystnie 30–60 min., następnie dodaje się Na₂SiO₃ w ilości 1–10% wagowych korzystnie 5% masy roztworu, po czasie od 5 do 15 min korzystnie 6–10 minut od momentu dodania blach stalowych do reaktora i filtruje korzystnie w sposób grawitacyjny na materiale filtracyjnym.

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 Na₂SiO₃ 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 poprzedza może proces elektrolitycznego odzysku cyny. Sam czas reakcji zależy jest 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 dwukrotnie 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 poniższym rysunku 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 sposobu według wynalazku:



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 poniższej tabeli.

Tabela 1

	Grubości powłok cyny [μm]			
	Strona zewnętrzna h ₁		Strona wewnętrzna h ₂	
Rodzaj badanej blachy	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

Zestawienie wyników pomiarów powłok cyny w badanych próbkach

Jak wynika z powyższych 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 zawracane 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/m², co potwierdziły przeprowadzone badania.

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

P r z y k ł a d I. Sposób usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych polega na umieszczeniu wyselekcjonowanych ze strumienia odpadów puszek konserwowych wewnątrz reaktora wypełnionego mieszaniną wyrażoną wagowo: fenylometanolu C₇H₈O w ilości 80%, wodorotlenek sodu NaOH w ilości 20%. Mieszaninę podgrzano do temperatury 90°C. Do reaktora dodano zużyte puszek konserwowe w ilości 1:3 stosunek puszek do mieszaniny i mieszano przez 30 minut.

P r z y k ł a d II. Sposób usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych polega na umieszczeniu wyselekcjonowanych ze strumienia odpadów puszek konserwowych wewnątrz reaktora wypełnionego mieszaniną wyrażoną wagowo: fenyloetanolu C_7H_8O w ilości 85%, wodorotlenek sodu $NaOH$ w ilości 15%. Mieszaninę podgrzano do temperatury $95^{\circ}C$. Do reaktora dodano zużyte puszki konserwowe w ilości 1:5 stosunek puszek do mieszaniny i mieszano przez 45 minut. Następnie roztwór filtrowano, w sposób grawitacyjny na materiale filtracyjnym o gramaturze 80 g/m^2 w postaci sączków filtracyjnych średnich.

P r z y k ł a d III. Sposób usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych polega na umieszczeniu arkuszy odpadowej blachy powstających w trakcie produkcji puszek wewnątrz reaktora wypełnionego mieszaniną wyrażoną wagowo: fenyloetanolu C_7H_8O w ilości 85%, wodorotlenek sodu $NaOH$ w ilości 15%. Mieszaninę podgrzano do temperatury $98^{\circ}C$. Do reaktora dodano arkusze odpadowej blachy powstające w trakcie produkcji puszek w ilości 1:6 stosunek puszek do mieszaniny i mieszano przez 45 minut. Do mieszaniny w reaktorze po czasie 6 minut od momentu dodania puszek dodano $NaSiO_3$ w ilości 5% wagowych masy mieszaniny i dalej mieszano przez 60 minut. Następnie roztwór filtrowano, w sposób grawitacyjny na materiale filtracyjnym o gramaturze 80 g/m^2 w postaci sączków filtracyjnych miękkich.

P r z y k ł a d IV. Sposób usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych polega na umieszczeniu arkuszy odpadowej blachy powstających w trakcie produkcji puszek, wewnątrz reaktora wypełnionego mieszaniną wyrażoną wagowo: fenyloetanolu C_7H_8O w ilości 90%, wodorotlenek sodu $NaOH$ w ilości 10%. Mieszaninę podgrzano do temperatury $100^{\circ}C$. Do reaktora dodano perforowane arkusze odpadowe blachy powstające w trakcie produkcji puszek w ilości 1:7 stosunek blach do mieszaniny i mieszano przez 60 minut. Do mieszaniny w reaktorze dodano Na_2SiO_3 w ilości 10% wagowych masy mieszaniny i dalej mieszano przez 90 minut. Następnie roztwór filtrowano, w sposób grawitacyjny na materiale filtracyjnym o gramaturze 100 g/m^2 w postaci bibuły filtracyjnej. Po odfiltrowaniu mieszaninę reakcyjną wykorzystano ponownie, do kolejnego procesu usuwania warstw farb i lakierów.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób usuwania warstw farb i lakierów z powierzchni odpadowych blach stalowych zużytych puszek konserwowych lub odpadowych blach stalowych zwłaszcza pochodzących z produkcji puszek, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się mieszaninę fenyloetanolu C_7H_8O w ilości 80–90% wagowych, wodorotlenku sodu $NaOH$ w ilości 10–20% wagowych, podgrzewa się aż do osiągnięcia temperatury $90\text{--}100^{\circ}C$ i dodaje blachę stalową korzystnie w ilości masy blach do mieszaniny od 1:3 do 1:7 korzystnie 1:5 i miesza aż do całkowitego usunięcia warstw lakierów, korzystnie w czasie 20 do 120 min korzystnie 30–60 min., następnie dodaje się Na_2SiO_3 w ilości 1–10% wagowych korzystnie 5% masę roztworu, po czasie od 5 do 15 min korzystnie 6–10 minut od momentu dodania blach stalowych do reaktora i filtruje korzystnie w sposób grawitacyjny na materiale filtracyjnym.