

(19)



(10) **LT 6141 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **6141**

(51) Int. Cl. (2015.01): **C09K 3/00**

(21) Paraiškos numeris: **2013 137**

(22) Paraiškos padavimo data: **2013 12 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2014 11 25**

(45) Patento paskelbimo data: **2015 04 27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Vidmantas KUČINSKAS, LT
Alfredas Martynas SVIKLAS, LT

(73) Patento savininkas:

UAB „ARVI“ ir Ko, J.Basanavičiaus a. 8, 68308 Marijampolė, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabalienės kontora METIDA, Verslo centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Sniego-ledo tirpinimo mišinys

(57) Referatas:

Išradimas priklauso sniego-ledo tirpinimo mišinių gamybai. Mišinio pagrindinis komponentas yra natrio chloridas, mišinyje yra 0,5-5,0 masės % korozijos inhibitoriaus melasos. Korozijos inhibitoriaus veikimui bei mišinio tirpumui padidinti pridedama 0,1-5,0 masės % karbamido, papildomai gali būti pridedama 0,1-5,0 masės % amonio dihidrofosfato, kuriame gali būti iki 15,0 masės % amonio hidrofosfato. Karbamido ir amonio dihidrofosfato bendras kiekis sniego-ledo tirpinimo mišinyje sudaro 0,2-5,0 masės %.

Išradimas priklauso sniego-ledo tirpinimo mišinių, kuriuose yra cheminių druskų – natrio ar kitų chloridų ir papildomų komponentų, gamybai. Toks mišinys gali būti naudojamas sniegui ir ledui tirpinti keliuose, gatvėse, šaligatviuose, automobilių stovėjimo aikštelėse bei kitiems paviršiams žiemą.

Technikos lygis

Dažniausiai ledo ir sniego tirpinimo mišinių komponentai laikomi atskirai ir sumaišomi tik prieš barstymą, nes gali vykti sąveika tarp cheminių medžiagų. Vykstant tarpusavio reakcijai, mišinys gali ištyžti, saugant susigulėti ir todėl netolygiai išbarstomas naudojimo vietoje. Paprasčiausias iš šiam tikslui naudojamų yra natrio chlorido ir abrazyvinės medžiagos - smėlio arba žvyro mišinys. Tačiau toks sniego ir ledo tirpinimo mišinys sukelia nemažai neigiamų reiškinių: sukelia automobilių, kelių, betoninių ir metalo konstrukcijų bei įrenginių, šaligatvių koroziją. Be to, druskų ir sniego-ledo tirpalai nuteka į šalikeles, griovius ir kenkia pakelės augmenijai.

Sniego ir ledo tirpinimo mišiniams gaminti naudojamos druskos turi pasižymėti geromis fizikinėmis-cheminėmis savybėmis, t.y. būti kuo mažiau higroskopiškos, nesusigulinčios, netoksiškos, nedegios, nesprogios, žeminančios vandens-druskų tirpalų eutektinę temperatūrą, kuo mažiau sukelti metalo, betono, kelių dangų ar kitų paviršių cheminę koroziją. Kadangi dažniausiai naudojamos cheminės medžiagos yra chloridai, ir šios druskos yra pakankamai korozingos, todėl aplinkai ir žmonėms saugiau jas naudoti maišant su korozijos inhibitoriais - medžiagomis, kurių nedidelės koncentracijos labai sulėtina metalų korozijos greitį. Tipiniai inhibitoriai tokiems mišiniams yra aminorai, fosfatai, cinko druskos, boratai, silikatai arba chromatai. Paskutinį dešimtmetį vis daugėja patentų, kai į sniego-ledo tirpinimo mišinius, kaip korozijos inhibitorius, prideda organinių medžiagų arba organinių produktų gamybos atliekų, gerai tirpstančių vandenyje.

US patente Nr. 4676918 sniego-ledo tirpinimo mišinyje chloridų druskos yra maišomos su etilo alkoholio gamybos atliekomis, kurių kiekis mišinyje siekia 20-90 masės %.

US Patente Nr. 4824588 sniego-ledo tirpinimo mišinys gaunamas chloridų

druskas maišant su sacharino rūgštimi ir lignosulfonatais.

Tačiau tai specifinės atliekos ir jų kiekis mišiniuose yra labai didelis, todėl jų mišiniai su druskomis skirti naudoti tirpalų pavidalo.

Žinomas būdas (WO 2013068299), kai sniego ir ledo tirpinimo agentą sudaro grupė medžiagų, susidedančių iš natrio chlorido, kalcio magnio acetato, kalcio chlorido, magnio chlorido, kalcio acetato, natrio acetato, natrio formiato, kalio formiato, lignino darinių ir melasos.

Tokių įvairios prigimtės cheminių junginių naudojimas ledo-sniego tirpinimo mišiniui gaminti gali sumažinti komponentų tarpusavio tirpumą, sukelti tarpusavio sąveiką, kuri pablogintų mišinio fizikines savybes, sukeltų mišinio susigulėjimą, be to, kai kurie komponentai yra toksiški ir brangūs.

Artimiausias techninis sprendimas (CA 2287582) yra sniegą ir ledą tirpinantis mišinys, kurio pagrindinę dalį sudaro druska, natrio chloridas, sumaišytas cukraus gamybos atlieka, konkrečiai, korozijos inhibitoriumi melasa. Melasos koncentracija mišinyje siekia 5-25 masės %. Sprendimo trūkumas yra tai, kad tokį mišinį reikia naudoti iš karto sumaišius, nes jis tyžta ir greitai susiguli, todėl jo išbarstymas tampa sudėtingas. Be to, abejonę kelia didelis melasos kiekis, kuris irgi gali veikti paprastuosius plienus agresyviai.

Išradimo esmė

Išradimo tikslas yra gauti sniego ir ledo tirpinimo mišinį, veikiantį žemose temperatūrose (-20-30°C), netoksišką, tolygiai susimaišiusį bei nesusigulintį, nedulkantį, mažai higroskopišką, tolygiai išbarstomą net po ilgesnio laikymo sandėliuose ar kitose paruošimo vietose, o taip pat minimaliai sukeliantį metalo, betono konstrukcijų ir detalių bei kelių koroziją.

Patentuojamame sniego ir ledo tirpinimo mišinyje pagrindinis komponentas yra natrio chloridas, kaip korozijos inhibitorius naudojama melasa ir kaip didinantis inhibitoriaus veikimą bei mišinio tirpumą pridedamas karbamidas, jei reikia, amonio dihidrofosfatas. Karbamidas maišomas su melasa ir padidina jos, kaip korozijos inhibitoriaus, veikimą, o taip pat pagreitina sniego ar ledo tirpimą. Karbamido mišinyje

yra apie 0,1-5,0 masės %, amonio dihidrofosfato mišinyje gali būti 0,1-5,0 masės %. Amonio dihidrofosfate gali būti iki 15,0 masės % amonio hidrofosfato. Karbamido ir amonio dihidrofosfato bendras kiekis mišinyje sudaro 0,2-5,0 masės %.

Tinkamiausi įgyvendinimo variantai

Naudojama melasa yra Marijampolės „ARVI cukrus“ cukraus gamybos iš cukrinių runkelių šalutinis produktas, gautas nucentrifugavus kristalinį cukrų. Sausų medžiagų kiekis melasoje, gautoje perdirbant cukrinius runkelius, yra nuo 75 iki 85 masės %. Sausų medžiagų kiekis melasoje sudaro: 44 – 53 masės % sacharidų, kuriuose yra iki 51 masės % sacharozės, apie 1 masės % invertuoto cukraus, 1 masės % rafinozės; 14,5 – 15 masės % azoto junginių, 16 –17 masės % kitų necukrinių medžiagų ir 8,5 – 12 masės % pelenų.

Melasos sudėtyje yra azoto junginių: amino rūgščių, amidų, glutamo ir betaino rūgščių, o taip pat pieno, acto ir skruzdžių organinių rūgščių.

Vandens kiekis melasoje yra 17-25 masės %.

Tankis (20°C temperatūroje) – 1,41 g/cm³.

Klampa priklauso nuo temperatūros. 25°C temperatūroje melasos dinaminė klampa, nustatyta naudojant rotacinį viskozimetą, yra apie 25 puazai.

Kinematinė klampa esant skirtingoms temperatūroms yra tokia: 40° – 750 mm²/s; 60° – 216 mm²/s; 80° – 72,4 mm²/s.

Sniego ir ledo tirpinimo mišinių svarbiausios techninės charakteristikos buvo tiriamos tokiais būdais.

Plieno korozija nustatyta elektrocheminiu metodu. Elektrocheminiams tyrimams naudotos specialiai paruoštos mažai anglies turinčios plieno St-3 plokštelės. Elektrocheminiams tyrimams naudotas universalus potenciostatas/galvanostatas PGSTAT-12 (Nyderlandai).

Korozijos kinetinės charakteristikos nustatytos iš plieno poliarizacijos kreivių $E=\ln j$ koordinatėse (Šterno diagrama). Korozijos potencialas (E_k) ir korozijos srovė (j_k) nustatyti iš Šterno diagramos.

Priimant, kad korozija visame plieno paviršiuje vyksta tolygiai, apskaičiuotas korozijos prasiskverbimo gylis:

$$K = k \frac{jM}{\rho n}$$

čia: j – korozijos srovė, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; M – geležies molinė masė, $55,847\text{g}/\text{mol}$; n – elektrodinėje reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius, 3; ρ – plieno tankis, $7,85\text{ g}/\text{cm}^3$; k – konstanta, $3,27 \cdot 10^{-3}$, $\text{mm} \cdot \text{g}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}$.

Mišinio susigulėjimas buvo nustatomas pagal trąšų susigulėjimo nustatymo metodiką.

Dulkėtumas buvo nustatomas vizualiniu būdu.

Tirpimo greitis buvo tirtas ledo bandinius užberiant vienodu druskos kiekiu (10 g) ir gravimetriniu būdu nustatant bandinio (ledo ir druskos) masės sumažėjimą per laiko tarpą. Ledo bandiniai paruošti užšaldant 100 cm^3 vandens -20°C temperatūroje. Toje pačioje temperatūroje buvo atliekami tirpumo tyrimai. Duomenys perskaiciuoti į masės procentus.

Drėgnis buvo nustatomas kaip pradinis (tik pagaminto mišinio) ir po to – bandinio, išlaikyto 7 paras lauko sąlygomis. Drėgmės kiekis buvo nustatytas laboratoriniu drėgnomačiu KERN MLS, džiovinant iki pastovios masės, palaipsniui keliant temperatūrą iki 120°C . Rezultatai pateikiami kaip trijų matavimų vidurkis masės procentais.

Išradimo esmė iliustruojama pavyzdžiais.

1 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 99 g natrio chlorido ir 1 g melasos.

Ištirpusio ledo masė: 2,73 % per 30 min., 7,01 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,038\text{ mm}/\text{metus}$. Mišinys nesusiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 0,97 %; po išlaikymo 1,41 %; skirtumas 0,44 %.

2 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 98 g natrio chlorido ir 2 g melasos.

Ištirpusio ledo masė: 3,42 % per 30 min., 9,63 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,056$ mm/metus. Mišinys nesusiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 1,06 %; po išlaikymo 1,85 %; skirtumas 0,79 %.

3 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 99 g natrio chlorido ir 1 g karbamido.

Ištirpusio ledo masė: 3,46 % per 30 min., 8,824 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,0137$ mm/metus. Mišinys nesusiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 0,89 %; po išlaikymo 1,13 %; skirtumas 0,24 %.

4 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 98 g natrio chlorido ir 2 g karbamido.

Ištirpusio ledo masė: 3,02 % per 30 min., 8,02 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,0276$ mm/metus. Mišinys nesusiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 0,78 %; po išlaikymo 1,04 %; skirtumas 0,26%.

5 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 99 g natrio chlorido ir 1 g amonio dihidrofosfato.

Ištirpusio ledo masė: 2,02 % per 30 min., 5,46 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,0243$ mm/metus. Mišinys silpnai susiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 0,65 % ; po išlaikymo 0,88 %; skirtumas 0,23 %.

6 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 98 g natrio chlorido ir 2 g amonio dihidrofosfato.

Ištirpusio ledo masė: 1,47 % per 30 min., 4,13 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,0109$ mm/metus. Mišinys silpnai susiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 0,74 %; po išlaikymo 1,04 %; skirtumas 0,29 %.

7 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 96 g natrio chlorido ir 2 g melasos ir 2 g karbamido.

Ištirpusio ledo masė: 2,65 % per 30 min., 6,95 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,0119$ mm/metus. Mišinys nesusiguli, nedulka.

Drėgnis pradinis 1,32 %; po išlaikymo 1,78 %; skirtumas 0,46 %.

8 pavyzdys

Mišinys paruoštas maišant 96 g natrio chlorido ir 2 g melasos, 1 g karbamido ir 1 g amonio dihidrofosfato.

Ištirpusio ledo masė: 3,36 % per 30 min., 11,02 % per 1 val.

Korozijos prasiskverbimo gylis $K = 0,0077$ mm/metus. Mišinys linkęs susigulėti, nedulka.

Drėgnis pradinis 1,33 %; po išlaikymo 1,67 %; skirtumas 0,34 %.

Patentuojamas sniego-ledo tirpinimo mišinys, palyginus su žinomais, turi privalumų.

Karbamido priedas apie 10 kartų sumažina metalų korozijos greitį ir drėgmės sugertį - higroskopiskumą. Gautas produktas nedulka ir nesusiguli. Gaunamas dar didesnis teigiamas efektas: metalų korozijos greitis sumažėja iki 20 kartų ir sumažėja

drėgmės sugertis, kai naudojamas karbamidas kartu su amonio dihidrofosfatu.

Naudojamas 0,5-5,0 masės % melasos kiekis yra optimaliausias, nes, esant mišinyje melasos mažiau, negu 0,5 masės %, jos, kaip korozijos inhibitoriaus veikimas, labai nežymus, o, esant melasos daugiau, negu 5,0 masės %, mišinys tyžta, susiguli, jo neįmanoma kokybiškai išbarstyti.

Pagal siūlomą patentą supaprastėja sniego-ledo tirpinimo mišinių gamybos, laikymo ir naudojimo sąlygos, padidėja veiksmingumas, sumažėja kenksmingas poveikis aplinkai. Mišinio gamybai naudojamos netoksiškos, nesprogios, palyginus pigios medžiagos, gamybai nereikia sudėtingų įrengimų bei išskirtinių sąlygų.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Sniego ir ledo tirpinimo mišinys, kuriame yra natrio chlorido ir korozijos inhibitoriaus melasos, b e s i s k i r i n t i s tuo, kad, siekiant sumažinti korozijos poveikį aplinkos elementams, padidinti sniego ir ledo tirpimo greitį bei korozijos inhibitoriaus veikimą, melasos kiekis mišinyje yra 0,5-5,0 masės % ir papildomai į mišinį pridedama 0,1-5,0 masės % karbamido.

2. Tirpinimo mišinys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai į mišinį pridedama 0,1-5,0 masės % amonio dihidrofosfato.

3. Tirpinimo mišinys pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad amonio dihidrofosfate gali būti iki 15,0 masės % amonio hidrofosfato.

4. Tirpinimo mišinys pagal 1, 2 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad karbamido ir amonio dihidrofosfato bendras kiekis mišinyje sudaro 0,2-5,0 masės %.