



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 05 08 (P. 231072)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 22

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 30

Int. Cl⁸ C09K 3/18

Twórcy wynalazku: Alfred Bednarski, Franciszek Steinmec, Tomasz Szczurek, Zdzisław Jagodziński, Franciszek Słanina

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

**Hydrofobowy środek do zabezpieczenia przed zamarzaniem
oraz przymarzaniem węgla do ścian wagonów**

1

Przedmiotem wynalazku jest hydrofobowy środek do zabezpieczenia węgla kamiennego i węgla brunatnego przed zamarzaniem oraz przemarzaniem do ścian i podłóg wagonów w czasie transportu w okresie zimowym.

Hydrofobowy środek służy do zabezpieczenia przed przymarzaniem i zamarzaniem innych paliw stałych jak brykiety z węgla kamiennego i brunatnego, koks itp. Węgiel kamienny transportowany w wagonach kolejowych zawiera do kilkunastu procent woda a węgiel brunatny może zawierać nawet kilkadziesiąt procent wody.

W czasie transportu w okresie ujemnych temperatur woda zamarza a węgiel przymarza najpierw do ścian i podłóg wagonu, a po dłuższym czasie tworzy zamarzlinę. Przymarzanie węgla i innych materiałów stałych zostaje spotęgowane wskutek opadów atmosferycznych śniegu i deszczu. Przymarzanie i zamarzanie węgla w wagonach stwarza duże trudności przy rozładunku i powoduje wyddatne zwiększenie pracy urządzeń rozładunkowych, szybsze zużycie tych maszyn oraz wagonów, zwiększa pracochłonność i przestoje wagonów. Zabezpieczenie węgla przed przymarzaniem i zamarzaniem przy użyciu środków chemicznych prowadzi się poprzez zraszanie ścian wewnętrznych i podłóg wagonów oraz rzadziej przez dodawanie środka do całej masy węgla. Środki chemiczne stosowane do tego celu można podzielić na hydrofobowe, hydrofilne i specjalne.

2

Działanie środków hydrofobowych polega na wytworzeniu warstwy izolującej między wilgotnymi powierzchniami węgla a ścianami i podłogą wagonów, która przeciwdziała połączeniu się warstwy zamarzającej wody. Środki hydrofilne rozpuszczają się w warstwie wody, powodując obniżenie się jej temperatury krzepnięcia i zapobiegają wytworzeniu lodu. Według opisów patentowych nr, nr 80 429 i 103 310 zastosowano polarne, hydrofilne substancje powierzchniowo czynne typu emulgatorów, mających na celu nadanie środków przeciwzamarzającemu własności hydrofilnych. Nie mniej jednak przy znacznych zawartościach wody w transportowanym ładunku może dojść do tak znacznego rozcieńczenia wodą środka hydrofilnego, że w wyniku tego jego temperatura krzepnięcia będzie wyższa od temperatury otoczenia. W tym przypadku nie uzyska się pozytywnego efektu. Środki specjalne wpływają na obniżenie wytrzymałości powstającej warstwy lodu.

Znane środki hydrofobowe otrzymuje się z ropy naftowej lub smoły powęglowej, poprzez wydzielanie drogą destylacji frakcji olejowej o odpowiedniej lepkości i granicach wrzenia i ewentualną dodatkową obróbkę w celu obniżenia temperatury krzepnięcia.

W praktyce najczęściej stosuje się frakcje otrzymane z destylacji ropy naftowej wrzące w zakresie temperatur 200 do 400°C, ewentualnie z dodatkami składników obniżających temperaturę krzepnięcia.

W celu poprawienia własności użytkowych oleje naftowe modyfikuje się dodatkami poprawiającymi przyczepność do ścian wagonów, dodatkami obniżającymi zwilżalność i adhezję wody oraz przeciwpennymi.

Jako dodatki podwyższające przyczepność stosuje się polimery jak poliizobutylen, polipropylen, polietylen, kauczuki naturalne i syntetyczne, woski naturalne i syntetyczne. Z grupy dodatków obniżających adhezję wody stosuje się oleje i żywice silikonowe, woski polietylenowe i polipropylenowe, parafiny i cerezyny.

Środki hydrofobowe wytwarzane na bazie oleju napędowego i wymienionych substancji modyfikujących są drogie i deficytowe, ponieważ surowce te są trudno dostępne. Stwierdzono, że można otrzymać wysokoefektywne środki hydrofobowe na bazie oleju smarowego odpadkowego użytkowego, wysokoaromatycznych olejów pochodzenia petrochemicznego względnie karbochemicznego oraz niskolepkich olejów naftowych. W czasie eksploatacji olejów silnikowych, sprężarkowych oraz innych olejów przemysłowych następuje, w toku procesów starzenia, rozpad dodatków zawartych w olejach oraz w wyniku utleniania węglowodorów, tworzenie produktów starzenia, zawierających kwasy, alkohole, estry, laktony itp. W wyniku procesów starzenia powstają produkty polarne, rozpuszczalne w oleju, zawierające, wbudowany w cząsteczkę, atom tlenu, określane jako żywice oraz wysokocząsteczkowe produkty kondensacji odwodorniającej, tworzące osady nierozpuszczalne w oleju. Użycie do wytwarzania środka przeciwdziałającego zamarzaniu oraz przymarzaniu węgla, olejów użytkowych zawierających produkty starzenia, znacznie zwiększa efektywność działania środka.

Środek przeciwdziałający zamarzaniu i przymarzaniu węgla, jest środkiem hydrofobowym i jego działanie nie polega na wiązaniu wody, lecz na hydrofobizowaniu powierzchni węgla i zmniejszeniu adhezji powstającego lodu do powierzchni węgla. Badania efektywności działania przeciwarzającego prowadzono określając przyczepność mialu węglowego klasy ziarnowej ϕ 20 mm do materiału konstrukcyjnego ścian i podłóg wagonów tj. drewna i stali. Na płytki drewna i stali w kształcie kwadratu o powierzchni 1 dm² naniesiono 3 ml środka przeciwarzającego. Na nie położono formę w kształcie cylindra o średnicy 80 mm i wysokości cylindra 80 mm. Następnie napełniono je miałem węglowym o wilgotności całkowitej 15,8%. Dla otrzymania próbek o jednakowym upakowaniu poddano je obciążeniu wstępnemu 0,2 MPa. Tak przygotowane próbki wstawiono do zamrażarki o temperaturze -25°C na okres 24 godzin. Próbki, po tym czasie poddane zostały siłom ścinającym za pomocą dynamometru. Badania efektywności działania użytkowego oleju hydraulicznego, w porównaniu, z olejem hydraulicznym nie przepracowanym (świeżym) przedstawia tabl. 1.

Przedstawione dane wskazują na korzystny wpływ stosowania oleju użytkowego, do wytwarzania środka hydrofobowego do zabezpieczenia przed zamarzaniem oraz przymarzaniem węgla, do ścian wagonów.

Zgodnie z prezentowanym wynalazkiem środek hydrofobowy przeciwdziałający przymarzaniu i zamarzaniu składa się z 5 do 80 części wagowych użytkowego oleju smarowego zawierającego co najmniej 1% wagowy dodatków poprawiających własności lepkościowo-temperaturowe, dodatków smarnych i dodatków dyspergująco-myjących, dodatków przeciwkorozyjnych, dodatków przeciwtleniających, dodatków przeciwpennych poddanych procesom starzenia i destrukcji i 20 do 95 części wagowych oleju węglowodorowego o lepkości nie wyższej niż 15 mm²/s w temperaturze 50°C korzystnie poniżej 6,0 mm²/s w temperaturze 50°C, temperaturze zapłonu powyżej 60°C, korzystnie powyżej 100°C i zawartości węglowodorów aromatycznych powyżej 20% wagowych, korzystnie powyżej 60% wagowych. Oleje smarowe użytkowe stanowią oleje silnikowe, sprężarkowe, przemysłowe, które w wyniku eksploatacji i procesów starzenia utraciły własności użytkowe.

Wymienione gatunki olejów stosuje się oddzielnie lub w mieszaninie na przykład takiej jaką uzyskuje się przy zbiorce bez selekcji. Preferowane są oleje, które w stanie świeżym zawierają powyżej 1% wagowy dodatków uszlachetniających, korzystnie od 5 do 10% wagowych a w tej ilości dodatków conajmniej 20% wagowych dodatków lepkościowych i depresujących oraz conajmniej 20% wagowych dodatków dyspergująco-myjących, przeciwkorozyjnych i smarnych. Jako oleje węglowodorowe stosuje się oleje otrzymane z destylacji alkilatu otrzymanego przy alkilacji benzenu etylenem lub propylenem wrzące w temperaturze powyżej 160°C, oleje po pirolizie benzyny wrzące w temperaturze powyżej 200°C, oleje pokrakingowe zawierające conajmniej 40% wagowych węglowodorów aromatycznych i wrzące w granicach 200 do 380°C, oleje lekkie, średnie i ciężkie ze smoły powęglovej korzystnie po wydzieleniu składników krystalizujących jak naftalen, antracen oraz fenoli, oraz otrzymane z destylacji ropy naftowej wrzące w granicach 180 do 400°C korzystnie 200—300°C.

Preferuje się stosowanie olejów zawierających conajmniej 80% wagowych węglowodorów aromatycznych pochodnych mono i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawierających alkilowe podstawniki o ilości atomów węgla do 6 korzystnie do 4. Oleje węglowodorowe stosuje się do komponowania z olejem użytkowym oddzielnie lub w mieszaninie. Najlepsze rezultaty osiąga się, jeżeli proporcje komponentów ustali się w ten sposób aby uzyskać środek hydrofobowy o lepkości poniżej 30 mm²/s w temperaturze 20°C, temperaturze krzepnięcia poniżej -35°C; zawartości conajmniej 25% wagowych, węglowodorów aromatycznych mono- i wielopierścieniowych zawierających alkilowe podstawniki o ilości atomów węgla do 6. Ponieważ oleje użytkowe zawierają kilka do kilkanaście procent wagowych zanieczyszczeń mechanicznych i wody, po komponowaniu z pozostałymi składnikami środka hydrofobowego, mieszaninę poddaje się wirowaniu na wirówkach lub sedymentacji. Dodatek niskolepkiego oleju węglowodorowego zwłaszcza o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych ułatwia i przyspiesza proces wy-

dzielenia zanieczyszczeń oraz wydatnie obniża straty oleju.

Uzyskuje się w ten sposób większy wydatek oleju, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości zanieczyszczeń i mniejszego ich skażenia produktami naftowymi, dodatkami i produktami ich termooksydacji. Oleje użytkowe można również neutralizować alkaliami dla zmniejszenia kwasowości. Wytworzony zgodnie z prezentowanym wynalazkiem środek hydrofobowy charakteryzuje się dużą skutecznością działania jako środek przeciw przymarzaniu i zamarzaniu węgla do wszystkich gatunków węgla a co jest szczególnie ważne do miału o dużej zawartości cząstek drobnych i dużym zawadnieniu. Środek ten może być stosowany i działa efektywnie zarówno przy nanoszeniu na ściany i podłogę wagonów ale również po rozproszaniu w masie węgla. W odróżnieniu od znanych preparatów przy jego wytwarzaniu używa się surowców ubocznych i odpadkowych, łatwodostępnych. Wykorzystanie olejów użytkowych przyczynia się ponadto do ich zagospodarowania i zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Przykład I. Do mieszalnika wprowadzono 70 kg oleju użytkowego i 30 kg frakcji alkilatu z procesu alkilacji benzenu propylenem. Olej użytkowy charakteryzował się lepkością 3,7 mm²/s w temperaturze 50°C, zawartością węglowodorów destylujących do 350°C 23,7%, zawartością wody i zanieczyszczeń 4,9% wagowych oraz zawartością dodatków w oleju świeżym: lepkościowych typu polimetakrylanów 2,5% wagowych, detergentów i dyspergatorów w postaci alkilobenzenosulfonianu baru i wapnia z rezerwą alkaliczną 2% wagowych, przeciwutleniacza typu alkilofenolu 0,7% wagowych, dodatku przeciwkorozyjnego i smarnego alkilodwutiofosforanu cynku 1,4% wagowych, silikonowego dodatku przeciwpieńskiego 0,002% wagowych. Frakcja alkilatu otrzymana w procesie frakcjonowanej destylacji charakteryzowała się temperaturą wrzenia 5% frakcji 213°C, temperaturą końca destylacji 267°C, temperaturą zapłonu 87°C, lepkością w 20°C 1,16 mm²/s, zawartością węglowodorów aromatycznych 99% wagowych w tym polialkiloaromatów z łańcuchami bocznymi do C₈ — 87% wagowych. Zawartość mieszalnika podgrzano do temperatury 80°C i wymieszano a następnie pozostawiono do odstawiania na przeciąg 6 godzin. Wydzieloną dolną warstwę wody i zanieczyszczeń odpuszczono. Otrzymany środek hydrofobowy charakteryzował się: lepkością 17,2 mm²/s w 20°C, temperaturą krzepnięcia -55°C, temperaturą zapłonu 91°C, zawartością wody i zanieczyszczeń 0,2% wagowych. Środek zastosowano do zabezpieczenia miału węglowego o zawartości 23% wody przed zamarzaniem i przy-

marzaniem. Przykład II. Do mieszalnika wprowadzono 50 kg oleju użytkowego ze zbiórki olejów silnikowych, sprężarkowych i przemysłowych, 25 kg frakcji z destylacji produktów pirolizy benzyny oraz 25 kg frakcji oleju lekkiego z destylacji ropy naftowej. Olej użytkowy charakteryzował się lepkością 6,2 mm²/s w 100°C temperaturą zapłonu 142°C, temperaturą krzepnięcia -25°C, zawartością wody i zanieczyszczeń 0,7 mg KOH/g, zawartością wody i zanieczyszczeń 18% wagowych. Frakcja z pirolizy benzyny charakteryzuje się temperaturą wrzenia 5% frakcji 240°C i temperaturą końca wrzenia 315°C, temperatura zapłonu 117°C i zawartością węglowodorów aromatycznych 96% wagowych. Frakcja z ropy naftowej charakteryzowała się temperaturą wrzenia 5% frakcji 191°C, temperaturą końca wrzenia 230°C temperaturą zapłonu 66°C oraz zawartością węglowodorów aromatycznych 24% wagowych. Zawartość mieszalnika podgrzano do temperatury 60°C, dodano 0,2% wagowych technicznego NaOH i mieszano przez 1 godzinę. Po wymieszaniu zawartość mieszalnika poddano wirowaniu na wirówce o 6.200 obrotów na minutę oddzielając wodę i zanieczyszczenia.

Uzyskano środek hydrofobowy charakteryzujący się lepkością 19,5 mm²/s w 20°C, temperaturą krzepnięcia -38°C oraz zawartością wody i zanieczyszczeń 0,4% wagowych.

Tablica 1

Wpływ dodatku oleju użytkowego na efektywność działania hydrofobowego środka do zabezpieczenia przed zamarzaniem oraz przymarzaniem węgla do ścian wagonów (skład środka wg przykładu 1 opisu patentowego)

Środek	A	A ₁
Typ oleju użytkowego	olej hydrauliczny użytkowy	olej hydrauliczny nieprzepracowany
Własności środka		
1. Lepkość kinetyczna w temp. 20°C, mm ² /s	17,2	15,8
2. Temperatura krzepnięcia, °C	-55	-53
3. Temperatura zapłonu, °C	91	95
4. Zawartość wody i zanieczyszczeń mechanicznych, %	0,2	0,01
5. Efektywność działania przeciwarzającego, wytrzymałość na ścinanie połączenia, kPa		
a) stal — węgiel	0,1	0,2
b) drewno — węgiel	0,3	0,4

Zastrzeżenia patentowe

1. Hydrofobowy środek do zabezpieczenia węgla przed zamarzaniem oraz przymarzaniem do ścian wagonów zawierający w swoim składzie oleje pochodzenia naftowego, **znamienny tym**, że składa się z 5 do 80 części wagowych użytkowego oleju smarowego, zawierającego co najmniej 1% wagowy dodatków uszlachetniających poprawiających właściwości lepkościowo-temperaturowe, dodatków smarnych, dodatków należących do grupy dyspergująco-myjących, dodatków przeciwpieńnych, dodatków przeciwkorozyjnych dodatków przeciwutleniających poddanych procesom starzenia i destrukcji, przy czym korzystnie co najmniej 20% wagowych

całej ilości dodatków stanowią dodatki dyspergująco-myjące, przeciwkorozyjne i smarne, oraz z 20 do 85 części wagowych oleju węglowodorowego o lepkości nie wyższej niż 15 mm²/s w temperaturze 50°C korzystnie poniżej 6 mm²/s w temperaturze 50°C, o temperaturze zapłonu powyżej 60°C korzystnie powyżej 100°C i zawartości węglowodorów aromatycznych powyżej 20% wagowych, korzystnie powyżej 60% wagowych.

2. Hydrofobowy środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako oleje użytkowe smarowe zawiera oleje użytkowe silnikowe, sprężarkowe i przemysłowe oddzielnie lub w mieszaninie.

3. Hydrofobowy środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako oleje węglowodorowe zawiera oleje otrzymane z destylacji alkilatu, otrzymanego przy alkilacji benzenu etylenem lub propylenem, wrzące w temperaturze powyżej 16°C, oleje po pirolizie benzyny wrzące w temperaturze powyżej 200°C, oleje pokrakingowe zawierające conajmniej 40% wagowych węglowodorów aromatycznych i ciężkie oleje ze smoły powęglowej korzystnie po wydzieleniu składników krystalizujących i fenoli oraz oleje otrzymane z destylacji ropy naftowej wrzące w granicach 160 do 400°C korzystnie 200 do 300°C.