NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 143226

(51) Int. Cl.³ C 09 K 3/18

(21) Patentsøknad nr. 742624
(22) Inngitt 18.07.74
(23) Løpedag 18.07.74

(41) Alment tilgjengelig fra 21.01.75
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 22.09.80

(30) Prioritet begjært 19.07.73, USA, nr. 380778

(54) Oppfinnelsens benevnelse

Middel for anvendelse ved reduksjon av styrken av is.

(71)(73) Søker/Patenthaver
THE DOW CHEMICAL COMPANY,
2030 Abbott Road,
Midland, MI,
USA.

(72) Oppfinner
CHRIST FRANKLIN PARKS, Tulsa, OK,
KENNETH HUGH NIMERICK, Tulsa, OK,
USA.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Norsk (NO) patent nr. 111023 (19b-5/00)
BRD (DE) utl. skrift nr. 1534140 (19b-5/00)
USA (US) patent nr. 2454886 (106-128),
3794472 (44-6)

143226

Oppfinnelsen vedrører et middel for reduksjon av styrken av is, f.eks. på overflaten av partikkelformede faste stoffer. Midlet er en vandig løsning av to komponenter, nemlig minst ett vannløselig polyhydroksyalkan eller en monoalkyleter derav og minst én vannløselig, organisk, ikke-flyktig forbindelse som har minst én hydrofil amin-, karboksyl- eller karboksylatgruppe. Forøvrig henvises til det medfølgende krav 1.

Ved hjelp av midlet i henhold til oppfinnelsen kan man behandle fuktige, partikkelformede faste stoffer slik at når fuktigheten fryser, brytes massen lett i stykker. Dette gjøres ved å dusje partiklene med midlet.

Oppfinnelsen er nyttig for vann som sådant og for alle former av findelte, fuktige, faste stoffer som selv verken er vannløselige eller vann-svellbare. Typisk for slike materialer er kull og mineralske malmer, f.eks. jern- og kobbermalm. Slike faste stoffer lagres vanligvis i hauger og er utsatt for atmosfæren, og de transporteres i jernbanevogner eller lastebiler, åpne mot omgivelsene. De eksponeres således for regn og andre elementer og oppsamler betydelige mengder av overflatefuktighet. Når temperaturen synker under frysepunktet, bindes partiklene sammen av isen som dannes på overflaten og nødvendiggjør mekaniske og termale hjelpemidler for oppbrytning av massen før laste- eller losseoperasjoner.

Typiske representanter for polyhydroksyalkanet som

inngår i midlet i henhold til oppfinnelsen er f.eks. etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, dipropylenglykol, glycerol og sukker. Av disse materialer foretrekkes etylenglykol. Blant monoalkyleterne av disse polyhydroksyalkaner er monobutyleteren av etylenglykol særlig anvendelig.

Det annet materiale som inngår i midlet i henhold til oppfinnelsen, er som nevnt en vannløselig organisk, ikke-flyktig forbindelse. Denne forbindelse skal ha minst én hydrofil amin-, karboksyl- eller karboksylatgruppe. Forbindelsen kan være polymer eller ikke-polymer. Sistnevnte omfatter f.eks. fumarsyre, urinstoff, glykolsyre, tetranatriumsalt av etylendiamintetraeddiksyre, natriumacetat og eddiksyre. Andre aminer og karboksylmaterialer kan også anvendes. De polymere materialer omfatter f.eks. polyakrylamid, polyvinylpyrrolidon, polyetylenimin, polyakrylater, polyamidkopolymerer, f.eks. det produkt som markedsføres under handelsbetegnelsen "Arco S-232", og de naturlige gummiarter, f.eks. guar-gummi.

Mengden av materialet som skal innarbeides i vannet, og forholdet mellom polyhydroksyalkanet eller en monoalkyleter derav og den organiske, ikke-flyktige forbindelse kan varieres innen vide grenser. Den anvendte mengde bør være det minimum som trenges for å redusere styrken av den frosne masse slik at den lett kan brytes i stykker. Den aktuelle mengde vil stort sett være avhengig av partikkelstørrelsen, fuktighetsmengden, tilstanden av eksponering av partiklene og i noen grad av valget av materialer, men skal være minst 0,125 vekt%, fortrinnsvis 0,25-0,5 vekt%, av de kombinerte materialer basert på vann. Under meget alvorlige eksponeringsbetingelser kan det være ønskelig med noe mer. Den øvre grense bestemmes hovedsakelig av økonomiske faktorer og er satt til 10 vekt%.

Forholdet mellom polyhydroksyalkanet eller en monoalkyleter derav og den organiske, ikke-flyktige forbindelse vil være avhengig av en rekke faktorer, inklusive dem som er angitt ovenfor for mengden av materiale som skal brukes. Dessuten forårsaker noen av de polymere substanser en stor økning i viskositet, hvilket gjør det brysomt å påføre dem på partiklene. Som en generell regel skal kombinasjonen av ingredienser inneholde 0,001-2 vektdeler av den organiske, ikke-flyktige forbindelse for hver del polyhydroksyalkan eller en monoalkyleter derav.

Midlet i henhold til oppfinnelsen kan også omfatte andre materialer, f.eks. farvestoffer, for å indikere behandlingens forløp, stabilisatorer og antioksydasjonsmidler og andre materialer som det er vanlig å tilsette. I alle tilfeller må et slikt additiv være vannløselig.

Midlet i henhold til oppfinnelsen kan blandes med fuktige partikkelformede stoffer under anvendelse av konvensjonelle teknikker. En passende metode er å anbringe en dusjstang over uttapningsenden ved lastestedet på en lastetransportør og en annen dusjstang under. Når partiklene faller av transportøren, vil muligheten for at fuktighet som er tilstede på partiklene skal komme i intim kontakt med preparatet som påføres i form av en dusj, bli forbedret.

Oppfinnelsen skal i det følgende illustreres ved hjelp av eksempler, hvor alle deler og prosenter angir vekt med mindre annet er angitt.

Eksempel 1

Det ble fremstilt isprøver ved først å oppløse de ønskede kjemikalier i vann. Vannløsningen ble avkjølt til 4°C før den ble hellet ned i messingstøpeformer.

Messingstøpeformene hadde dimensjonene 5 x 5 x 5 cm. Støpeformene ble dusjet med et slippmiddel og anbrakt i en fryser med temperatur -18°C i flere timer før helling av den avkjølte vannløsning ned i støpeformene. Isen forble i støpeformene i minst 16 timer ved -18°C før den ble fjernet for testing.

Trykkfastheten for disse isterninger ble målt ved hjelp av en Tinius Olsen hydraulisk presse. Stålkjeftene til pressen var forhåndsavkjølt ved anbringelse av isen mellom flatene og ved å opprettholde et trykk på isen under smeltingen. Avkjølingstiden var ca. 5 minutter. Isterningene ble så satt inn mellom stålplatene og platene lukket med hydraulisk trykk i en hastighet av 1,7 cm pr. minutt. Trykket som isen brast ved, ble registrert.

Resultatene er vist i tabell I.

TABELL I

Middel	Trykkfasthet kg/cm^2
-	25,5 x)
0,1 % polyakrylamid M.V. 6M (30 % hydrolysert) (A)	20
0,2 % do.	15,4
0,5 % do.	11,9
1,0 % do.	10,4
0,05 % etylenglykol (EG)	25
0,1 % do.	17
0,25 % do.	15,8
0,5 % do.	18,6
1,0 % do.	13,7
2,5 % do.	10,2
5,0 do.	3,5
0,05 % EG + 0,1 (A)	19,6
0,1 % EG + 0,1 (A)	13,9
0,25 % EG + 0,1 (A)	8,4
0,5 % EG + 0,1 (A)	6,7
1,0 % EG + 0,1 (A)	6,8
2,5 % EG + 0,1 (A)	4,2
5,0 % EG + 0,1 (A)	2,1

x) Gjennomsnitt av 5 tester.

Den samme tendens i reduksjonen av styrke for isen ble vist da hastigheten av lukkingen av kjeften ble øket til 10 cm pr. minutt.

Eksempel 2

Det ble anvendt en rekke materialer for å studere deres effektivitet med hensyn til å redusere isstyrken. Prøvene ble laget til og testet i henhold til metodene i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell II.

TABELL II

Middel %	Trykkfasthet kg/cm^2
-	26,9
2,5 etylenglykol (EG)	10,2
0,5 polyvinylpyrrolidon (M.V. 360.000)	46,6
0,5 polyvinylpyrrolidon (M.V. 360.000) +2,5 EG	9,1
0,5 guargummi	73,5
0,5 guargummi +2,5 EG	5,7
0,5 natriumpolyakrylat	26
0,5 natriumpolyakrylat +2,5 EG	8
0,5 gelatin	36,8
0,5 gelatin +2,5 EG	3,6
0,5 polyakrylamid-ikkeionisk M.V. 1.5$\bar{M}$	42,7
0,5 polyakrylamid-ikkeionisk +2,5 EG	4,6
2,5 urea	52,5
2,5 urea +2,5 EG	7
2,5 glykolsyre	24,2
2,5 glykolsyre +2,5 EG	4,3
2,5 tetranatriumsalt av etylendiamintetraeddiksyre	20,8
2,5 tetranatriumsalt av etylendiamintetra-eddiksyre +2,5 EG	5,7
2,5 natriumacetat	15,4
2,5 natriumacetat +2,5 EG	6,3
0,1 eddiksyre	34,4
0,1 EG	17,2
0,1 eddiksyre +0,1 EG	8
2,5 etylenglykol-monobutyleter	22,2
2,5 etylenglykol-monobutyleter +0,5 polyakrylamid M.V. 6$\bar{M}$ (30 % hydrolyse)	13,3
2,5 dietylenglykol	6,8
2,5 dietylenglykol +0,5 % polyakrylamid M.V. 6$\bar{M}$ (30 % hydrolyse)	4,0
2,5 sukker	21,1
2,5 sukker +0,5 % polyakrylamid M.V. 6$\bar{M}$ (30 % hydrolyse)	12,3
2,5 trietylenglykol	15
2,5 trietylenglykol +0,5 polyakrylamid M.V. 6$\bar{M}$ (30 % hydrolyse)	5,6

Eksempel 3

Effekten av partikkelstørrelsen og fuktighetsinnholdet på trykkfastheten av frosne, partikkelformede kullmasser ble vist. Kullene som ble anvendt, innbefattet for én serie tester et filterkake-kull av 28 mesh (0,59 mm), en annen serie med et bulk-kull som passerte 3 mesh (6,68 mm), og en tredje serie med en blanding av 90 deler av bulk-kullet og 10 deler av filterkakekullet. Fuktighetsinnholdet ble justert ved tørkning eller tilsetning av vann.

100 gram-prøver av kullet ble tilsatt til en polymetylmetakrylatsylinder med intern diameter 5 cm og lengde 8,9 cm. Sylinderveggene ble dusjet med et slippmiddel før kullet ble tilsatt. Et metall-lokk ble anbrakt over den fylte sylinder som ble vibrert kraftig i 3 minutter. Toppen av sylinderen ble dekket med plastfilm og de således forseglede sylindere anbrakt i en fryser ved $-18^{\circ}C$ i minst 16 timer. Sylinderne ble fjernet fra fryseren og kullet skjøvet ut med en gummipropp og returnert til fryseren.

Trykkfastheten til det frosne kull ble målt under anvendelse av en Tinius Olsen hydraulisk presse. Det frosne kull med metall-cup ble anbrakt mellom stålkjeftene i pressen som ble lukket i en hastighet av 0,6 cm pr. minutt. Resultatene er vist i tabell III.

TABELL III

Kulltype	Prosent fuktighet	Trykkfasthet kg/cm^2
Filterkake	20,0	4,7
	17,5	2,1
	13,1	0,4
	9,5	0,03
	7,0	<0,03
Bulk	10,8	7,8
	9,7	3,3
	8,6	3,1
	7,5	3,0
	6,5	1,7
	5,4	0,5
	3,2	<0,07

TABELL III (forts.)

Kulltype	Prosent fuktighet	Trykkfasthet kg/cm^2
90 deler bulk 10 deler filterkake	11,5	4,9
	10,0	4,3
	8,7	2,9
	7,4	1,2
	6,5	0,3
	6,0	0,07
	5,0	< 0,07

Eksempel 4

Kull ble behandlet med forskjellige midler. Kullene som ble anvendt, var de samme som i eksempel 3, med fuktighetsinnholdet justert til en bestemt verdi for hver serie.

Midlene ble påført ved først å blande det flytende middel med kullet, fulgt av tørrblanding av det tørre middel inntil midlene var jevnt fordelt.

Prøvestykkene ble tillaget og testet som i eksempel 3. Resultatene er vist i tabell IV.

TABELL IV

Serie	Behandling pr. 2 000 vektdeler kull	Sammenpakket høyde	Trykkfasthet kg/cm^2
90 deler bulk 10 deler filterkake (7,48 % fuktighet)	-	6,0	1,1
	2 deler (a)[x]	6,0	1,0
	2 deler (a) + 1,89 l EG	6,0	0,02
	2 deler (a) + 3,78 l EG	6,0	0,02
	4 deler (a) + 1,89 l EG	6,0	0,04
Bulk-kull (14,4 % fuktighet)	-	5,5	11,5
	2 deler (a)	6,2	5,7
	2 deler (a) + 0,945 l EG	6,1	2,7
	2 deler (a) + 1,89 l EG	6,3	1,6
	2 deler (a) + 3,78 l EG	6,1	1,0
	4 deler (a) + 0,945 l EG	6,7	1,3
	4 deler (a) + 1,89 l EG	6,1	1,1
90 deler bulk 10 deler filterkake (10 % fuktighet)	-	5,9	3,1
	2 deler (a)[x]	5,8	2,6
	2 deler (a) + 0,47 l EG[xx]	5,8	1,9
	2 deler (a) + 0,945 l EG	5,7	1
	2 deler (a) + 1,89 l EG	5,9	0,5
	2 deler (a) + 3,78 l EG	6,1	0,4
	0,47 l EG	5,9	2,5
	0,945 l EG	6,0	1,6
	1,89 l EG	6,0	1,1
	3,78 l EG	6,1	0,8

[x] (a) = en blanding av 90 % bentonitt-leire og 10 % polyakrylamid, MV = 6M

[xx] EG = etylenglykol

Eksempel 5

Effekten av andre kombinasjoner av midler ble målt under anvendelse av blandingen av 90 deler bulk-kull og 10 deler filterkakekull anvendt i eksemplene 3 og 4, idet fuktigheten ble justert til 10,9 % for én serie og 6,7 % for en annen serie. Midlene ble tilsatt og prøvestykkene fremstilt og testet som angitt i de foregående eksempler. Resultatene er vist i tabell V.

TABELL V

Serie A 10,9 % fuktighet

Middel	Kullhøyde etter vibrering (cm)	Trykkfasthet kg/cm^2
-	5,5	5,8
0,34 l 95 % EG + 5 %, i volum, iseddik (GAA)	6,1	1,5
Serie B 6,7 % fuktighet		
-	5,7	0,5
0,34 l 95 % EG + 5 % GAA i volum	6,6	0,4
0,47 l 95 % EG + 5 % GAA i volum	6,4	0,09

143226

P a t e n t k r a v

1. Middel for anvendelse ved reduksjon av styrken av is, f.eks. på overflaten av partikkelformede faste stoffer, k a r a k t e r i s e r t ved at det er en vandig løsning av 0,125-10 vekt%, basert på vann, av en blanding som omfatter:

(a) minst ett vannløselig polyhydroksyalkan eller en monoalkyleter derav, og

(b) 0,001-2 vektdeler for hver del av (a), av minst én vannløselig, organisk, ikke-flyktig forbindelse som har minst én hydrofil amin-, karboksyl- eller karboksylatgruppe.

2. Middel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at (a) er en alkylenglykol.

3. Middel som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at alkylenglykolen er etylenglykol.

4. Middel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at (b) er polyakrylamid med minst 10 % hydrolyse.

5. Middel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det er flytende og inneholder etylenglykol og iseddik.