



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.02.1970 (P. 138555)

Pierwszeństwo: 26.03.1969 dla zastrz. 1, 2
Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1974

Opis patentowy opublikowano: 16.08.1976

MKP E21f 5/20

Int. Cl.² E21F 5/20

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Hans Lewer, Hanspeter Dust, Martin Thönnies

Uprawniony z patentu: Chemische Fabrik Kalk GmbH., Kolonia
(Republika Federalna Niemiec)

Środek w postaci pasty, służący do wiązania pyłu węglowego w kopalniach węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest środek w postaci pasty, służący do unieszkodliwiania pyłu węglowego, który występuje w kopalniach węgla. Znane jest wiązanie pyłu węglowego na stropach i ścianach chodników w sposób uniemożliwiający jego unoszenie się w powietrzu, przy zastosowaniu pasty, w której środkami do wiązania pyłu są wodniste, zawierające środki zwilżające, roztwory chlorku magnezowego i/lub chlorku wapniowego. Pasta ta zawiera poza tym, jako substancję nośnika, żelowaty wodorotlenek magnezowy, sporządzony z wodorotlenku wapniowego i chlorku magnezowego, w sposób opisany na przykład w niemieckim zgłoszeniu patentowym C 6032 VI/5 d, opublikowanym dnia 22.11.1956 r. oraz w czasopiśmie „Schlägel und Eisen” 1954 rok, strona 211. Przydatność takich past została dowiedziona w przeważającej liczbie wypadków, przy praktycznym stosowaniu w chodnikach pod ziemią. Stwierdzono jednak, że na niektórych odcinkach chodników nałożona pasta, już po pewnym czasie, nie zatrzymuje w sposób dostateczny zawartego w niej roztworu soli. Wskutek tego roztwór soli ścieka powoli w dół, a na stropach i ścianach pozostaje jedynie biała porowata powłoka, która wiąże tylko małe ilości pyłu węglowego. Stwierdzono przy pomocy badań, że obciekanie roztworu soli występuje na odcinkach chodników, w których pojawiają się nieznaczne osady pyłu, wynoszące przykładowo 50 g na m² i dzień, oraz duże

ilości CO₂ zawartego w prądzie powietrza kopalnianego. W prądzie wlotowym powietrza zawartość CO₂ wynosi 0,04% objętościowo, lecz wzrasta ona stale wskutek zjawisk utleniania, które zachodzą w wyrobiskach, tak, że w chodnikach wentylacyjnych spotyka się zawartości CO₂ dochodzące do 0,6% objętościowo. Zwiększona zawartość CO₂ w powietrzu kopalnianym powoduje przekształcenie żelowatego wodorotlenku magnezowego na węglan, który nie ma już postaci żelu, lecz ma postać krystaliczną. Wskutek tej własności nie może on nawet w niewielkim stopniu, wiązać roztworów soli higroskopijnych. Przy występowaniu większych ilości pyłu przebiega podana przemiana wolniej, albowiem zwilżona warstwa pyłu, która osiada na warstwie pasty, chroni żelowaty wodorotlenek magnezowy przed dostępem CO₂. Temperatury wyższe niż 35°C, które występują obecnie w wyrobiskach leżących często na większych głębokościach, wpływają poza tym na intensywniejsze wyciekanie roztworów soli z pasty.

Znane są jeszcze pasty o innym składzie, służące do wiązania pyłu węglowego. Tak więc znana jest z niemieckiego opisu patentowego nr 229 564, glina, a z francuskiego opisu patentowego nr 456 482, klej, jako środki zagęszczające dla higroskopijnych roztworów soli. Ponadto opisano w niemieckim zgłoszeniu patentowym C 5 202 VI b/5 d, opublikowanym dnia 4.8.1952 r., pastę, która obok roztworów soli higroskopijnych i zwilżaczy zawiera jeszcze oleje i różne substancje nośnikowe, jak

3 krochmal, ług posiarzynowy, pak komórkowy, pył węglowy, mączka kamienna, mączka łupkowa, sól kuchenna, wodorotlenek wapniowy, węglan wapniowy, stały chlorek wapniowy i substancję uzyskaną z przemiany skryształizowanego chlorku magnezowego i wodorotlenku wapniowego. Wymieniona pasta może zawierać podane składniki pojedynczo lub jako ich mieszaniny. Pasty tego rodzaju nie znalazły jednak zastosowania w praktyce z uwagi na niedostateczną przyczepność do stropów i ścian chodników i/lub niewystarczające własności wiązania pyłów.

W niemieckim opisie wyłożeniowym nr 1 263 657 podano ponadto, że do past z soli, które przewidziane są do stosowania w kopalniach węgla do wiązania pyłu, można obok innych składników dodawać spęczniające, jak „Guar-gum”, w celu zwiększenia odporności past na działanie obciążeń mechanicznych. Nie podano jednak żadnych informacji dotyczących przyczepności tych past do stropów i ścian, jak i w sprawie ich przydatności w podanych wyżej warunkach chodnikowych i powietrznych.

Starano się wobec tego wytworzyć pastę do wiązania pyłu w kopalniach węgla, która zapewniałaby wiązanie pyłu przez dłuższy okres czasu, również w chodnikach, w których występują nieznaczne ilości pyłu oraz temperatury przekraczające 30°C, a ilość CO₂ zawarta w przepływającym te chodniki powietrzu, jest znaczna.

Wynaleziono środek o postaci pasty służący do wiązania pyłu węglowego w kopalniach, który składa się z zawierającej wodę mieszaniny żelowego wodorotlenku magnezowego jako nośnika, soli higroskopijnych, środków zwilżających oraz obojętnych domieszek. Podana mieszanina charakteryzuje się tym, że domieszkę obojętną tworzy 5 do 30 procent wagowo siarczanu wapniowego, który otrzymuje się przy procesie wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką.

Stosując znane na ogół sposoby można z soli higroskopijnych i tlenku metalu ziem alkalicznych, lub też z soli higroskopijnych i tlenku, względnie wodorotlenku alkalicznego, wytwarzać środek w postaci pasty, służący do wiązania pyłu. Można więc przykładowo doprowadzić, przez mieszanie, do przemiany roztworu chlorku magnezowego z tlenkiem, względnie z wodorotlenkiem wapnia, na żelowy wodorotlenek magnezowy. Jeżeli stosuje się jako osad dla tego zabiegu chlorek magnezowy i tlenek wapniowy, względnie wodorotlenek wapniowy w stosunku molowym 1,05 do 1,1:1, wówczas otrzymuje się jedynie substancję nośnika. Jeżeli stosuje się większy nadmiar roztworu chlorku magnezowego, to wówczas powstaje żelowa substancja nośnika, w której zawarty jest w postaci wodnistego roztworu chlorek magnezowy, który nie uległ przemianie. Nadmiar roztworu chlorku magnezowego dobiera się celowo w taki sposób, aby odpowiadał on pożądanej zawartości chlorku magnezowego w paście, służącej do wiązania pyłu. Do substancji nośnika, względnie do pastowatej mieszaniny substancji nośnika i chlorku magnezowego włączone zostają potrzebne ilości roztworów soli higroskopijnych, zwłaszcza

roztworów chlorku wapniowego i/lub chlorku magnezowego. Do pastowatej mieszaniny dodaje się równocześnie, lub następnie, jeszcze środki zwilżające. Dodawane środki zwilżające nie powinny 5 wchodzić w reakcje z innymi składnikami pasty do wiązania pyłu. W związku z tym stosowane są, w sposób uprzywilejowany, nie tworzące jonów środki zwilżające, takie jak eter alkilowy poliglikolu, eter fenolowoalkilowy poliglikolu, które na pierścieniu benzenowym posiadają jedną lub 10 więcej grup alkilowych, lub też stosuje się mieszaniny tych substancji. Taka pastowata mieszanina zawiera, obok wody, przykładowo 1 do 12 procent wagowo żelowego chlorku magnezowego, 15 do 35 procent wagowo chlorku wapniowego i/lub chlorku magnezowego, 0,3 do 3 procent wagowo zwilżacza.

Do tej pastowatej mieszaniny dodaje się, zgodnie z wynalazkiem, mieszając, siarczan wapniowy, 20 który powstaje przy produkcji kwasu fosforowego. Stosuje się taki siarczan wapniowy, który pochodzi z produkcji kwasu fosforowego, w przebiegu której zachodzi reakcja surowego fosforanu z kwasem siarkowym, względnie z mieszaninami kwasów, 25 które zawierają jony fosforanowe. Najkorzystniejsze jest dodawanie siarczanu wapniowego w postaci dwuwodnianu, CaSO₄·2H₂O. Szczególnie dobre wyniki uzyskano stosując siarczan wapniowy, który powstaje w postaci dwuwodnianu, przy produkcji kwasu fosforowego. Jeżeli siarczan wapniowy reaguje kwaśno wówczas przeprowadza się, w sposób celowy, jego neutralizację, przed dodaniem do pasty do wiązania pyłu. Jako środki neutralizujące można stosować, przykładowo, wodorotlenki albo węglany wapnia lub sodu. Siarczan 30 wapniowy należy dodawać do pastowatej mieszaniny, na przykład wówczas, gdy nastąpiło wymieszanie wszystkich innych składników pastowatej mieszaniny i gdy reakcje przemiany zostały zakończone. Można jednak siarczan wapniowy do- 35 dawać również w czasie wcześniejszego stadium procesu produkcyjnego pastowatej mieszaniny. Na 100 części wagowych pastowatej mieszaniny dodaje się 5,2 do 43 części wagowe siarczanu wapniowego, tak że odpowiadający wynalazkowi pastowaty środek do wiązania pyłu zawiera 5 do 30 40 procent wagowo siarczanu wapniowego.

Środek do wiązania pyłów, który odpowiada wynalazkowi, ma postać równomiernej białej pasty i 50 spełnia wszystkie wymagania, stawiane w górnictwie, pastowatym środkiem do wiązania pyłu, które stosowane są nawet w skrajnie trudnych warunkach. Przenikanie środka do wiązania pyłu wynosi 320·10⁻¹ mm do 330·10⁻¹ mm, mierzone według DIN 51 804, przy obciążniku opadowym o ciężarze 62,5 g. Różnice wielkości przenikania w spoczynku i przy wygniataniu wynoszą 5 do maksymalnie 15·10⁻¹ mm. Przenikanie to nie ulega zmianie w obszarze temperatur od +10 do +40°C, które 60 występują w praktyce używania pasty pod ziemią. Znaczy to, że omawiany środek do wiązania pyłu można z korzyścią stosować również w głębszych wyrobiskach, w których, jak wiadomo, istnieją 65 wyższe temperatury.

Odpowiadający wynalazkowi środek do wiązania pyłu posiada znakomitą przyczepność do stropów i ścian. Odpowiadający wynalazkowi środek do wiązania pyłu można więc w trakcie jednego zabiegu nakładać grubszą warstwą niż nakładano pasty tradycyjne. Odpowiadający wynalazkowi środek do wiązania pyłu można bez trudności transportować, względnie przepompowywać go na większą odległość, przy czym nie występuje zatykanie się urządzeń lub rurociągów.

Odpowiadająca wynalazkowi pasta do wiązania pyłu okazała się, wbrew oczekiwaniom, znacznie trwalsza, niż znane dotąd pasty do wiązania pyłu, również wówczas, gdy w powietrzu kopalnianym występowały duże ilości CO_2 . Aby wykazać większą trwałość środka do wiązania pyłu według wynalazku, w porównaniu ze znanymi dotąd pastami do wiązania pyłu, wskutek mniejszego spływania roztworów soli hygroskopijnych, zostały przeprowadzone badania porównawcze. W tym celu nałożono na szklane płyty, po nadaniu im szorstkości, jednakowe warstwy pastowatych środków do wiązania pyłu o jednakowym przenikaniu i o jednakowym składzie, lecz zawierające różne ilości siarczanu wapniowego. Płyty szklane ustawiono pod kątem 30° do poziomu, w klimatyzowanym pomieszczeniu, w którym zawartość CO_2 można było nastawiać. Po upływie 10 dni stwierdzono zmniejszenie się ciężaru past do wiązania pyłu, w stosunku do ilości nałożonej pierwotnie. Wyniki przedstawione są na fig. 1 rysunku i w podanej dalej tablicy.

Podane na fig. 1 krzywe wykazują jednoznacznie poważną poprawę trwałości warstwy, sporządzonej z pasty do wiązania pyłu odpowiadającej wynalazkowi, w porównaniu z tego samego rodzaju pastą do wiązania pyłu, która jednak nie zawiera siarczanu wapniowego. Z warstw utworzonych ze środka do wiązania pyłu, według wynalazku spływało znacznie mniej hygroskopijnego roztworu soli, niż z warstwy pasty użytej dla celów porównawczych. W przebiegu kilku doświadczeń, na których oparto wyniki przedstawione na fig. 1, zbadano po zakończeniu eksperymentu zawartość wodorotlenku magnezowego w paście pozostającej na płycie szklanej. Okazało się przy tym,

że w paście, według wynalazku, wolniej przebiega również przemiana żelowatego wodorotlenku magnezowego na węglan. Przy występowaniu dużych ilości pyłu ($150/\text{g}/\text{m}^2$ dzień), w praktyce środek do wiązania pyłu, według wynalazku nie różni się pod względem zdolności wiązania pyłu węglowego od środków do wiązania pyłu, które posiadają taki sam skład, lecz nie zawierają siarczanu wapniowego. Zmniejszenie zdolności wiązania pyłu, wynoszące kilka procent, które występują przy dużych zawartościach siarczanu wapniowego i przy występowaniu znacznych ilości pyłu, nie posiada, jak to wynika z fig. 2, żadnego znaczenia. Wobec tego, że pasta do wiązania pyłu, według wynalazku odznacza się, w porównaniu ze znanymi dotychczas środkami, znacznie lepszą przyczepnością i większą trwałością, nieznaczna różnica w ich działaniu nie posiada żadnego znaczenia. Dzięki dobrej przyczepności i trwałości środka do wiązania pyłu, według wynalazku, które to własności istnieją również przy dużych zawartościach CO_2 w powietrzu kopalnianym, przy wysokich temperaturach i przy występowaniu mniejszych ilości pyłu, uzyskuje się przy jego stosowaniu niezawodne wiązanie pyłu, które utrzymuje się przez czas dłuższy. Wystarcza więc znacznie rzadsze nakładanie, na stropy i ściany chodników, środka do wiązania pyłu, niż było to wymagane przy użyciu znanych dotąd pastowatych środków, zwłaszcza gdy powietrze kopalniane zawiera znaczne ilości CO_2 i gdy występują wysokie temperatury.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek w postaci pasty służący do wiązania pyłu węglowego w kopalniach węgla, który składa się z zawierającej wodę mieszaniny żelowatego wodorotlenku magnezowego, będącego substancją nośnika, soli hygroskopijnych, zwilzaczy i obojętnej domieszki, **znamienny tym**, że domieszkę obojętną tworzy siarczan wapniowy w ilości 3 do 50% wagowych, który powstaje przy wytwarzaniu kwasu fosforowego sposobem mokrym.

2. Środek w postaci pasty, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że siarczan wapniowy występuje jako dwuwodnian.

Tabela

Badanie	Zawartość wypełniacza wagowo	Koncentracja dwutlenku węgla objętościowo	Zmniejszenie ciężaru		Wodorotlenek magnezowy w pozostałej paście	
			g	%	g	%
1	bez	0,04	12,93	27,0	0,62	100
2	bez	0,14	24,58	51,2	0,33	53
3	bez	1,50	45,57	95,2	0	0
4	10	0,04	14,27	29,8	0,54	100
5	10	0,14	22,30	44,4	0,25	46
6	20	0,04	9,18	19,1	0,50	100
7	20	0,14	14,80	30,8	0,36	72
8	30	0,04	7,22	15,0	0,48	100
9	30	1,50	16,30	33,9	0,08	17

