

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129683

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 08 21 /P. 222 068/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 08 21

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C09K 7/02
C08L 61/20
C08L 33/26

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Włodzimierz Kotowski, Wojciech Skoczwiński,
Zofia Pokorska, Władysława Wasilewska, Jerzy Noskowski,
Witold Stączek, Aleksander Kurdziel

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "BLACHOWNIA",
Kędzierzyn-Koźle; Centrum Konstrukcyjno-Technologiczne Maszyn
Górnictw "KOMAG", Gliwice /Polska/

SPOSÓB USZCZELNIANIA WYROBISK GÓRNICZYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób uszczelniania wyrobisk górniczych nadający się także do wypełniania pustych przestrzeni oraz odcinania przepływu powietrza i gazów w kopalniach. Wszelkie puste przestrzenie, powstałe w kopalniach wskutek pęknięć górotworów, zawałów oraz w rezultacie prowadzonych prac górniczych, stanowią poważne zagrożenie powstawania pożarów i wybuchów, będących wynikiem gromadzenia się metanu, a także przenikania powietrza z chodników do zrzębów górniczych.

W celu ograniczenia wynikających stąd zagrożeń, stosuje się dotychczas różne sposoby wypełniania pustych przestrzeni, oraz różnorodne środki do uszczelniania. Polegają one na układaniu podsadzki z kamienia wzdłuż chodnika, budowie zapór z worków wypełnionych piaskiem lub pyłem kamiennym, a także na izolowaniu wybranej przestrzeni przez wznoszenie odpowiednich przegród w postaci tam budowanych z cegły zapraw cementowych, drewna, gipsu i innych tradycyjnych materiałów budowlanych. Są to sposoby niezwykle pracochłonne, kosztowne i mało skuteczne. Stąd liczne próby zastosowania do tego celu różnorodnych typów żywic i tworzyw sztucznych /opis patentowy PRL nr 106 269/. I tak np. znane są rozwiązania proponujące odcinanie wybranych stref w kopalniach za pomocą folii plastikowych, lateksu butadienowo-styrenowego lub izoprenowego oraz kopolimerów kwasu akrylowego i akrylanu magnezu /opis patentowy PRL nr 124 769/. Proponowano także wypełnianie pustych przestrzeni w kopalniach przy pomocy pianek poliuretanowych, lub mocznikowo-formaldehydowych. Również i te rozwiązania nie znalazły szerszego zastosowania /opis patentowy PRL nr 72 499/. Przyczyną jest brak odporności na palenie większości proponowanych żywic i tworzyw, ich wysoka cena, a także niska trwałość w warunkach panujących w kopalniach. Ponadto pianki poliuretanowe i mocznikowo-formaldehydowe są słabo przyczepne do podłoża, łatwo nasiąkają wodą, a w przypadku pożarów wydzielają toksyczne gazy. Pochodne akrylowe, znane np. z opisu patentowego PRL nr 124 769 posiadają doskonałą przyczepność do podłoża, są elastyczne, niewrażliwe na działanie wody oraz charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, jednakże nie ulegają spienieniu, w związku z czym ich zużycie jest bardzo wysokie.

Żywice mocznikowo-formaldehadowe łatwo ulegają spienieniu, zwiększając wielokrotnie swą objętość, utworzone tworzywo piankowe charakteryzuje się jednak niską wytrzymałością mechaniczną i dużą nasiąkliwością wody. Nieoczekiwanie stwierdzono, że stosując do uszczelniania wyrobisk górniczych spienioną mieszaninę polimerów i kopolimerów akryloamidu z pochodnymi kwasu akrylowego oraz żywice aminowo-formaldehadowe uzyskuje się tworzywo piankowe o nowych cennych własnościach, łączące zalety obu typów żywic.

Istota sposobu uszczelniania wyrobisk górniczych, wypełniania pustych przestrzeni oraz odcinania przepływu powietrza według wynalazku polega na tym, że spieniona w strumieniu powietrza mieszaninę, składającą się z polimerów akrylowych w ilości 0,5 - 48 części wagowych, kondensatów i/lub żywic formaldehydowo-aminowych, t.j. mocznikowo lub mocznikowo-melaminowo-formaldehadowych/ w ilości 15-50 części wagowych, katalizatorów w ilości 0,1-2,0 części wagowych, środków pianotwórczych w ilości 0,1-2,0 części wagowych i wody do 100 części wagowych oraz ewentualnie substancji wiążących formaldehyd w ilości 0,1-0,5 części wagowych doprowadza się do miejsca przeznaczonego do uszczelnienia, wypełnienia lub odcięcia i ewentualnie po zestaleniu powierzchni uzyskanej piany pokrywa się powierzchniowo pianą o stopniu spienienia niższym od poprzedniej o 5 do 50%. Jako polimery akrylowe korzystnie jest stosować wodne roztwory polimerów akryloamidu z kwasem akrylowym, jego solami lub estrami. Jako kondensat i/lub żywicę formaldehydowo-aminową stosuje się wodne roztwory kondensatu melaminowo-formaldehadowego i/lub żywicę mocznikowo-formaldehadową. Jako katalizatory stosować można mocne kwasy mineralne, takie jak H_2PO_4 , HCl , H_2SO_4 lub siarczan sodu. Jako środki pianotwórcze stosować można środki powierzchniowo-czynne, zarówno niejonowe jak i jonowe- charakteryzujące się wysoką krotnością piany, jej dużą stabilnością. Korzystnie jest stosować sole amonowe siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$, dodecylobenzenosulfonian sodowy, nonylofenol, oksyetylowane kwasy tłuszczowe. Jako substancje wiążące wolny formaldehyd korzystnie jest stosować rezorcynę, rongalit, kwaśny siarczyn sodu, mocznik.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się wypełnienia wytrzymałe pod względem mechanicznym, dobrze przyczepne do różnego rodzaju podłoża bez względu na stopień jego zawilgocenia. Wypełnienia i przegrody szczelnie odcinają przepływ powietrza i gazów. Wyrobiska górnicze, puste przestrzenie w podziemiach kopalni można wypełniać sposobem według wynalazku, jak również stosować sposób według wynalazku do odcinania zagrożonych stref kopalni. Zaletą wynalazku jest to, że wytwarzana w czasie uszczelniania i wypełniania przestrzeni piany ulega utwardzeniu w wyjątkowo krótkim czasie, co pozwala na stosowanie jej w warunkach zagrożenia w kopalni. Czas utwardzenia piany wynosi od kilkunastu sekund do kilku godzin i może być regulowany składem poddawanym spienianiu. W szczególnych przypadkach silnego zagrożenia stosowanie sposobu według wynalazku może polegać na utworzeniu pierwszej warstwy natychmiastowo utrwalonej i pokryciu po raz drugi pianą o mniejszym stopniu spienienia. W ten sposób uzyskuje się natychmiastowe odcięcie strefy zagrożenia, natomiast druga warstwa podwyższa szczelność uzyskanej przegrody. Zaletą wynalazku jest również niska cena sposobu jak również stosowanych surowców.

Wynalazek rozwiązuje bardzo istotne zagadnienie, podnosi bezpieczeństwo pracy górników. Stosowany do wypełniania pustych przestrzeni i wyrobisk może wyeliminować stosowanie drogich i żmudnych wypełnień kamieniem podsadzkowym, piaskiem itp.

P r z y k ł a d I. Do zamodelowanego wyrobiska górniczego o objętości około $3 m^3$ wprowadza się mieszaninę reagentów, uzyskaną podczas spienienia za pomocą powietrza dwóch roztworów A i B. Roztwór A składa się z 15 części wagowych roztworu zawierającego 5% kopolimeru akryloamid - akrylan sodu, 2 części wagowych kwasu ortofosforowego i 1 części wagowej soli amonowej siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$. Roztwór B składa się z 70 części wagowych żywicy aminowej, otrzymanej przez kondensację melaminy, mocznika i formaldehydu, zawierającej 42% wagowych kondensatu mocznikowo-formaldehadowego i 3% wagowych sześciometylolomelaminy. Tworząca się piany zestala się w czasie od 30 do 60 sekund, wypełniając szczelnie model wyrobiska górniczego i uniemożliwiając osypywanie się gruzu. Utworzona piany, po kilku dniach przebywania w warunkach powietrzno suchych, posiada gęstość $120 kg/m^3$

i jest odporna na działanie wody i szczelna dla gazów. Powierzchnię uzyskanej piany pokryto następnie warstwą o grubości 2 cm uzyskaną przez spienienie roztworów A i B przy mniejszej o 50% ilości powietrza. Utworzona warstwa posiada gęstość około 200 kg/m^3 i dodatkowo zwiększa wytrzymałość mechaniczną wypełnienia.

P r z y k ł a d II. Wypełnienia o analogicznych własnościach jak w przykładzie I uzyskuje się, zastępując w recepturze podanej w przykładzie I sól amonową siarczanowaną alkoholi $C_{12}-C_{14}$ przez: taką samą ilość dodecylbenzenosulfonianu sodowego, nonylofenolu, oksyetylowanych kwasów tłuszczowych.

P r z y k ł a d III. Spienioną w strumieniu powietrza mieszaninę, zawierającą 7,5 części wagowych kopolimeru akryloamid z akrylanem sodowym /Akrymid S-13/, 1 część wagową kwasu ortofosforowego, 1 część wagową soli amonowej siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$ /Deteor 1000/, 35 części wagowych żywicy mocznikowo-formaldehydowej /U-60/ i 55,5 części wagowych wody, doprowadzono do zamodelowanego wyrobiska pó 2 minutach utworzona piana ustaliła się. Piana po wysuszeniu w warunkach otoczenia posiada gęstość 111 kg/m^3 , a jej nasiąkliwość wodna oznaczona po 1 godzinie zanurzenia w wodzie wynosi 11% wagowych.

P r z y k ł a d IV. Wypełnienia o analogicznych własnościach, jak w przykładzie I uzyskano, zastępując w recepturze podanej w przykładzie I kwas ortofosforowy taką samą ilością 5% wodnego roztworu HCl, 5% wodnego roztworu H_2SO_4 , 25% wodnego roztworu siarczanu amonu.

P r z y k ł a d V. Wypełnienia o zmniejszonej emisji formaldehydu i analogicznych własnościach jak w przykładzie I, uzyskano przez dodanie do roztworu B w przykładzie I 0,1-1,0 części wagowych substancji wiążących wolny formaldehyd, takich jak rezorcyna, rongalit, kwaśny siarczyn sodu lub mocznik.

P r z y k ł a d VI. Mieszaninę zawierającą 5 części wagowych kopolimeru akrylan etylu - akryloamid, 1 część wagową kwasu ortofosforowego, 1 część wagową soli amonowej siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$, 35 części wagowych żywicy mocznikowo-formaldehydowej /produkowanej pod nazwą handlową U-60/ i 58 części wagowych wody, spieniono za pomocą powietrza i doprowadzono do miejsca zagrożenia. Utwardzenie piany nastąpiło w czasie 3 minut. Wytrzymałość utwardzonej piany na ściskanie wynosiła $3,26 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, gęstość 167 kg/m^3 , zaś nasiąkliwość wodna 31,4% wagowych. Utwardzona piana nie przepuszczała gazów.

P r z y k ł a d VII. Mieszaninę zawierającą 0,48 części wagowych poliakryloamid o masie cząsteczkowej 3000 000, 1 część wagową kwasu ortofosforowego, 1 część wagową soli amonowej siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$, 35 części wagowych żywicy mocznikowo-formaldehydowej /U-60/ i 62,52 części wagowe wody spieniono za pomocą powietrza i doprowadzono do miejsca wypełnienia. Utwardzenie piany nastąpiło w ciągu 30 sekund. Wytrzymałość utwardzonej piany na ściskanie wynosi $3,6 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, gęstość 129 kg/m^3 , a nasiąkliwość wodna 17,6% wagowych.

P r z y k ł a d VIII. Mieszaninę zawierającą 1 część wagową kopolimeru akryloamid - akrylan sodu - metylenodwukryloamid, 1 część wagową kwasu ortofosforowego, 1 część wagową soli amonowej siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$, 35 części wagowych żywicy mocznikowo-formaldehydowej, produkowanej pod nazwą handlową U-60 i 62 części wagowe wody spieniono za pomocą powietrza i doprowadzono do miejsca zagrożenia. Utwardzenie piany nastąpiło po 2 minutach. Wytrzymałość utwardzonej piany na ściskanie wynosi $5,95 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, gęstość 136 kg/m^3 , a nasiąkliwość wodna 11% wagowych.

Przykład porównawczy. Spieniono mieszaninę o podobnym składzie, jak w przykładzie II, nie zawierającą kopolimeru akryloamid - akrylan sodowy. Uzyskano po związaniu pianę o gęstości równej 75 kg/m^3 i o wytrzymałości $0,87 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, i o nasiąkliwości wodnej wynoszącej 228% wagowych.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób uszczelniania wyrobisk górniczych przy zastosowaniu pianek na bazie amino-plastów, z n a m i e n n y t y m , że spienioną w strumieniu powietrza mieszaninę, składającą się z wodnych roztworów polimerów i/lub kopolimerów akryloamidu z pochodnymi kwasu akrylowego w ilości 0,5 do 48 części wagowych, kondensatów mocznikowo-formaldehydowych i/lub mocznikowo-melaminowo-formaldehydowych w ilości 15-50 części wagowych, katalizatorów w ilości 0,1-2,0 części wagowych środków pianotwórczych w ilości 0,1-2,0 części wagowych i wody do 100 części wagowych oraz ewentualnie substancji wiążących formaldehyd w ilości 0,1 do 0,5 części wagowych, doprowadza się do miejsca przeznaczonego do uszczelnienia i ewentualnie po zestaleniu uzyskaną pianę pokrywa się powierzchniowo pianą o stopniu spienienia niższym od poprzedniej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako katalizatory stosuje się silne kwasy mineralne lub ich sole, takie jak H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 lub siarczanu sodu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako środki pianotwórcze stosuje się sole amonowe siarczanowanych alkoholi $C_{12}-C_{14}$, dodecylobenzenosulfonian sodowy, nonylofenol, oksyetylowane kwasy tłuszczowe.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako substancje wiążące formaldehyd stosuje się: rezorcynę, rongalit, kwaśny siarczyn sodu, mocznik.