



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.III.1965 (P 107 895)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 1.XII.1966

Kl. 84c, 3/14

MKP E 02 d, 3/14

UKD 624.138.4

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej

Twórca wynalazku: dr inż. Władysław Miłkowski

Właściciel patentu: Główny Instytut Górnictwa, Katowice (Polska)

Środek do umacniania kurzawek i skał porowatych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chemiczny przeznaczony do zestalania kurzawek i skał porowatych, a zwłaszcza umacniania przejść wyrobiskami górnictwami przez strefy kurzawkowe.

Przechodzenie wyrobiskami górnictwami przez kurzawki nastręcza zwykle wiele trudności i dopiero zastosowanie specjalnych sposobów zestalania skał wokół drażonych wyrobisk jak mrożenie albo umacnianie za pomocą środków wiążących ułatwia, a niekiedy nawet w ogóle umożliwia przebiecie strefy kurzawkowej. Metody mrożeniowe są bardzo kosztowne i długotrwałe, wymagają zainstalowania na dole kopalni skomplikowanej aparatury, a przy tym zestalają kurzawki tylko okresowo.

Tradycyjne materiały wiążące jak np. cement, gips i wapno są sproszkowanymi ciałami stałymi tworzącymi w wodzie zawiesiny, które bardzo źle wnikają w pory i kanaliki skalne. W praktyce cementację stosuje się do umacniania skał o współczynnikach filtracji większych od 80 m na dobę. Zastosowanie dwuroztworowych środków chemicznych w postaci szkła wodnego i chlorku wapniowego lub innych soli, wytwarzających po zetknięciu ze szkłem wodnym żel kwasu krzemowego, umożliwia umacnianie skał luźnych o współczynnikach filtracji 5 — 80 m na dobę.

Środki te mają duże wady, jak kłopotliwą technologię stosowania, polegającą na kolejnym wtłaczaniu dwóch różnych roztworów w jedną

2

objętość gruntu, co powoduje wypieranie pierwszego roztworu przez drugi z por i kanalików skalnych i zmusza, w celu uzyskania wymaganej wytrzymałości umocnionej skały, do zastosowania stężonych roztworów szkła wodnego, a więc o dużej lepkości i przez to źle wnikających w skałę. Z tych względów próby umacniania skał o współczynnikach filtracji mniejszych od 5 m na dobę, za pomocą dwuroztworowej silikatyizacji nie dają wyników. Jednoroztworowe środki, oparte na szkłe wodnym z dodatkami powodującymi żelowanie roztworu po pewnym czasie, wprowadzając dobrze wnikają w skałę, lecz nie nadają jej odpowiedniej wytrzymałości i przeto są stosowane tylko do uszczelniania górnotworu.

Wykorzystanie żywicy syntetycznych umożliwia sporządzenie środków jednoroztworowych do umacniania skał o współczynnikach filtracji 0,3 ÷ 5,0 m na dobę, a więc w zakresie obejmującym większość spotykanych kurzawek. Do takich środków należy preparat znany pod nazwą AM-9, będący mieszaniną amidu kwasu akrylowego i N, N' — metyleno dwuakrylamidu, zdolną do polimeryzacji z roztworów wodnych na twardy żel w regulowanym czasie, pod wpływem katalizatorów: nadsiarczanu amonowego, i beta-dwumetyloaminocyjanku etylowego. Preparat ten zawiera składniki silnie trujące i przez to jego użycie w warunkach np. dołowych wymaga specjalnych zabezpieczeń.

Stosowane są również żywice epoksydowe, jednak wymagają one użycia drogich i toksycznych rozpuszczalników organicznych do wytwarzania roztworów iniekcyjnych. Ponadto znane są emulsje bitumiczne zmieszane z ługami posulfitowymi i dwuchromianem sodowym, jednak ich użycie prowadzi do uszczelnienia skały, a nie do jej umocnienia.

Znane jest także w technologii umacniania skał stosowanie żywic mocznikowo-formaldehadowych w postaci roztworów wodnych, przy czym roztwory te są sporządzane bezpośrednio przed użyciem, przez wymieszanie mocznika, formaldehydu i katalizatora. Środki te składają się na przykład z 6,54 — 10,99 kg 30% formaldehydu, 3 kg mocznika, 0,4 kg nadsiarczuanu amonowego, lub z 11,2 kg 37% formaldehydu, 5 kg mocznika, 0,4 kg chlorku sodowego i dodatku niewielkiej ilości kwasu szczawiowego. Wszystkie stosowane dotychczas do umacniania skał roztwory żywic mocznikowo - formaldehydowych charakteryzują się użyciem nadmiaru formaldehydu wyrażającym się stosunkiem cząsteczkowym do mocznika co najmniej jak 2:1. Jest to konieczne, żeby z pominięciem wstępnej kondensacji, która wymaga wyższych temperatur, żywice te mogły utwardzać się w temperaturach panujących w górotworze. W żywicach zawierających nadmiar formaldehydu wytwarza się duża ilość grup metylolowych, kondensacja przebiega przez stadium hydrofilowe i do czasu żelowania żywica jest rozpuszczalna w wodzie bez ograniczeń, przez co daje się ona łatwo wypłukiwać prądem wody z miejsc iniekcji. Ponadto roztwory wodne tych żywic wydzielają intensywny zapach formaldehydu, szkodliwy w pracy w warunkach dołowych. Wytrzymałość na ściskanie uzyskanych tym sposobem petryfikatów jest nieduża i wynosi tylko 10—40 kG/cm².

Stwierdzono, że przez zastosowanie do umacniania skał innego rodzaju żywic mocznikowo-formaldehadowych, wstępnie skondensowanych o niższym niż dotąd stosowane żywice stosunku formaldehydu do mocznika niż 2:1 uzyskuje się nadspodziewane dobre wyniki. Przy zmniejszonej zawartości formaldehydu, podczas wstępnej kondensacji, w żywicach wytwarzają się frakcje hydrofobowe, które solubizują we frakcjach hydrofilowych żywicy, składających się z nieznacznej ilości grup metylolowych. W tym stadium żywice rozpuszczają się jedynie w ograniczonych ilościach wody, określanych wskaźnikiem tolerancji wodnej Harnisza-Szczerbakowa. Stwierdzono, że do umacniania skał najlepiej nadają się żywice o wskaźniku tolerancji wodnej 1 — 10. Żywice te są wprawdzie natychmiast żelowane przez mocne kwasy, ale można tę wadę usunąć, wprowadzając do roztworu wstępnie skondensowaną żywicę melaminowo-formaldehdową modyfikowaną alkoholem metylowym lub etylowym, typu eteru metylolomelaminowego działającą opóźniająco na proces polikondensacji i przez to umożliwiającą użycie taniego kwasu solnego lub kwasu siarkowego jako wolno działającego katalizatora. Stosunek wagowy stabilizatora do ilości

żywicy mocznikowo-formaldehdowej wynosi od 0 do 20. Czas żelowania żywicy zależy nie tylko od ilości wprowadzanego katalizatora, lecz także od temperatury skał.

Na przykład roztwory środka o składzie podanym w przykładach z dodatkiem 0,25% kwasu solnego, w temperaturze 0°C żelują po około 320 minutach, w temperaturze 10°C po około 200 minutach, w temperaturze 20°C po około 150 minutach, w temperaturze 30°C po około 60 minutach a w temperaturze 40°C po około 36 minutach. Skrócenie czasów żelowania można osiągnąć przez zwiększenie ilości kwasu.

Roztwór iniekcyjny do bezpośredniego użycia otrzymuje się przez jedno- lub dwukrotne rozcieńczenie wodą mieszaniny środka z wprowadzonymi dodatkami, przy czym ma on następujące zalety: odznacza się niewielką lepkością 1,5 — 3,5°E, wytrąca się pod wpływem minimalnego rozcieńczenia wodą i jest zdolny do żelowania po łatwych do uregulowania czasach od kilkunastu sekund do kilkunastu godzin pod wpływem dobranych ilości katalizatora w postaci kwasu solnego. Lepkość roztworu roboczego można jeszcze bardziej obniżyć za pomocą dodatku kationowo-czynnych lub niejonowych zwilżaczy w ilości 0,1 — 1,0%. W przypadku napotkania kurzawek wykazujących silne własności buforujące, proces polikondensacji środka wprowadzonego w pory i kanaliki skalne może ulec zahamowaniu. Ażeby temu zapobiec i przeciwdziałać, zamiast zakwaszania kurzawki przed iniekcją, co jest bardzo niewygodne i niepewne, do roztworu iniekcyjnego żywicy wprowadza się odpowiednie substancje, które sprowadzają odczyn górotworu do poziomu koniecznego dla prawidłowego przebiegu procesu polikondensacji żywicy i związania skały w sztuczny piaskowiec, takie jak fosforan jednosodowy lub jednoamonowy, przy czym stosunek wagowy fosforanu do ilości żywicy mocznikowo-formaldehdowej wynosi od 0 do 30.

Środek według wynalazku ma szereg zalet. Wykazuje mianowicie wyraźne własności substancji kationowo-czynnych, a więc łatwo adsorbuje się na kompleksach sorpcyjnych kurzawek w środowisku wód kwaśnych, obojętnych i lekko alkalicznych. Prócz tego wytrąca się on pod wpływem niewielkiego rozcieńczenia wodą i w tym stanie jest nie do wypłukania ze skały. Pod względem bezpieczeństwa i higieny pracy nowy środek jest nieszkodliwy dla zdrowia podczas wykonywania zabiegów iniekcyjnych, w normalnie przewietrzanych wyrobiskach. Umocniona roztworem iniekcyjnym kurzawka osiąga wytrzymałość na ściskanie dochodzącą do 150 kG/cm², co było dotychczas nie do uzyskania innymi metodami chemicznymi.

Wtłaczanie roztworu roboczego żywicy w kurzawkę przeprowadza się znanymi sposobami za pomocą rur iniekcyjnych, w przystosowaniu do założeń górniczych i lokalnych warunków hydrogeologicznych.

Przykład I. Kurzawki o współczynniku fil-

tracji 0,4 — 1,0 m na dobę i odczynie pH = 8,0 ÷ 8,5 umacnia się roztworem iniekcyjnym o następującym składzie:

składnik A — żywica mocznikowo-formaldehadowa, zawierająca 60% substancji suchej o stosunku formaldehydu do mocznika poniżej 2:1, wstępnie skondensowana, o wskaźniku tolerancji wodnej Harnisza-Szczerbakowa 5 — 6 1000 l
 żywica melaminowo-formaldehadowa, modyfikowana alkoholem metylowym, wstępnie skondensowana, typu eteru metylolomelaminowego 200 l
 składnik B — woda 1000 l
 kwas solny stężony 37 kg
 fosforan jednosodowy 120 kg
 zieleń brylantowa 0,1 kg

Przed iniekcją składnik A dodaje się do składnika B i miesza. Czas żelowania mieszaniny wynosi około 120 minut.

Przykład II. Kurzawki o współczynniku filtracji 1,0 — 5,0 m na dobę i odczynie pH = 5,5 ÷ 7,5 umacnia się roztworami roboczymi o następującym składzie:

składnik A — żywica mocznikowo-formaldehadowa, zawierająca 60% substancji suchej o stosunku formaldehydu do mocznika poniżej 2:1, wstępnie skondensowana, o wskaźniku tolerancji wodnej Harnisza-Szczerbakowa 5 — 6 1000 l
 żywica melaminowo-formaldehadowa, modyfikowana alkoholem metylowym, wstępnie skondensowana, typu eteru metylolomelaminowego 100 l

składnik B — woda 800 l
 kwas solny stężony 15 kg
 zieleń brylantowa 0,1 kg

5 Roztwory miesza się wprowadzając roztwór A do roztworu B. Czas żelowania mieszaniny wynosi około 120 minut. W obu przypadkach przez zwiększenie lub zmniejszenie ilości kwasu solnego skraca się lub przedłuża czas żelowania mieszanin roboczych.
 10

Zastrzeżenia patentowe

- 15 1. Środek do umacniania kurzawek i skał porowatych zawierający żywice mocznikowo-formaldehadowe, **znamienny tym**, że składa się z kationowo-czynnych żywic mocznikowo-formaldehadowych o stosunku formaldehydu do mocznika poniżej 2:1, wstępnie skondensowanych, o wskaźniku tolerancji wodnej Harnisza-Szczerbakowa 1 — 10, stabilizatora, którym jest wstępnie skondensowana żywica melaminowa lub mocznikowa modyfikowana alkoholem metylowym lub etylowym typu eteru metylolomelaminowego lub eteru metylolomocznikowego i ewentualnie fosforanu jednosodowego lub fosforanu jednoamonowego.
 20
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wagowy stabilizatora do ilości żywicy mocznikowo-formaldehadowej wynosi od 0 do 20.
 30
3. Środek według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że stosunek wagowy fosforanu jednosodowego lub jednoamonowego do ilości żywicy mocznikowo-formaldehadowej wynosi od 0 do 30.
 35