

环保型无铬盐木素类新化灌材料的探索研究

杜嘉鸿¹, 赵顺生², 陈兰云³, 王 杰⁴

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004; 2. 中国水电一局基础分局, 吉林 永吉 132200; 3. 金华职业技术学院, 浙江 金华 321000; 4. 沈阳建筑大学, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:分析了木素类化灌材料的胶凝机理,并对硫木素、糠脲木素、酚醛木素等化灌材料进行了探索研究,给出了这几种浆材的配方、抗压强度、胶凝时间等参数,并分析了其影响因素。

关键词:木质素;糠脲木素;酚醛木素;化学灌浆

中图分类号:TV543⁺.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2006)11-0005-04

The Study on New Grouting Agent of Lignin without Chrome Salt/DU Jia-hong¹, ZHAO Shun-sheng², CHEN Lan-yun³, WANG Jie⁴ (1. Northeastern University, Shenyang Liaoning 110004, China; 2. Foundation Branch, Sinohydro Engineering Bureau 1, Yongji Jilin 132200, China; 3. Jinhua College of Profession & Technology, Jinhua Zhejiang 321000, China; 4. Shenyang Jianzhu University, Shenyang Liaoning 110168, China)

Abstract: This paper analyzed gelation mechanism of lignin grouting agent, and study on sulphurized lignin and furfural lignin and phenolic lignin, the parameters on fill and compressive strength and gelation time of the grouting agent has been put forward, and factor of influence has been analyzed.

Key words: lignin; furfural lignin; phenolic lignin; grouting

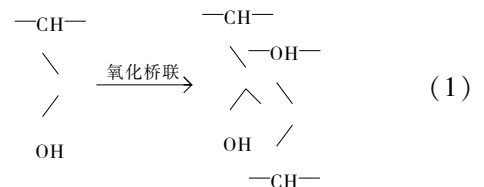
0 引言

随着矿山、水利建设及地下工程的发展,所遇到的工程地质条件越来越复杂,水泥类灌浆材料难以完全满足工程加固止水的需要。20世纪60年代中期以来,许多对加固止水要求较高的地下工程,如矿山、水坝坝基、地下建筑等先后应用了水玻璃类、铬木素类、丙烯酰胺类、丙烯酸盐类、聚氨酯类及环氧树脂类等化学灌浆材料。但绝大多数的化灌浆材都存在着价格昂贵、强度较低及污染环境等问题。20世纪70年代以来,东北大学等在木素类浆材改性方面进行了多年的室内外试验研究,取得了良好的技术经济效果。

1 硫木素类灌浆材料

硫木素是一种以亚硫酸盐纸浆废液为主剂,过硫酸铵为固化剂的无毒(非铬)防渗堵水材料。其胶化反应机理复杂,有人认为:铬木素胶化机理是由于酚核的氧化桥联而发生的桥链反应的结果^[1]。因此,木素可以与许多氧化剂(重铬酸盐、过硫酸盐、漂白粉等)发生凝胶。

硫木素反应机理如下:



1980年9月东北大学与辽宁省水科所合作对硫木素类浆材进行了室内试验研究,在陕西省华县金堆城水库坝基岩石破碎带中进行了现场试验研究。研究了硫木素浆材固结体的抗渗性、抗压强度及浆液的凝胶时间、凝胶体强度等。试验配方如表1^[3]所示。

表1 硫木素浆液配方表

原料名称	主要规格	用量/mL	作用
纸浆废液	亚硫酸法,固体物含量40%	50	主剂
过硫酸铵	工业纯,配成0.5 g/mL	7	胶凝剂
氯化氨	配成0.2 g/mL	16	促化剂
氯化铜	配成0.2 g/mL	2	促化剂
氨水	兑水50%	2	促化剂
氯化锌	配成0.5 g/mL	4	促化剂

注:凝胶时间 25~35 min(4℃), 2~3 min(25℃)。

1.1 渗透系数试验

分纯凝胶体与自然灌注标准砂固砂体2种。试

收稿日期:2006-09-03

作者简介:杜嘉鸿(1923-),男(汉族),浙江东阳人,东北大学教授,中国水利学会化学灌浆分会顾问,中国岩石力学与工程学会锚固与注浆技术专业委员会资深委员,矿山建筑专业,从事岩土工程注浆加固与堵水的教学与科研工作,辽宁省沈阳市和平区望湖路19-3-211,(024)23912514(宅)。

件尺寸为 $\varnothing 6.18 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 养护 24 h 后按常水头法试验。

抗渗试验结果表明:水力坡降为 82, 历时 16 h 渗透系数为零, 固砂体历时 245 h 渗透系数为 $1.29 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$, 从而说明硫木素凝胶体和固砂体渗透系数很小。

1.2 抗压试验

试块尺寸为 $7.07 \text{ cm} \times 7.07 \text{ cm} \times 7.07 \text{ cm}$ 。固砂体是在装有标准砂的模型中倒入浆液使其自然浸透凝胶, 然后脱模浸入常温水中, 按不同养护龄期在压缩仪上分级加压至破坏。

试验结果: 固砂体无侧限浸水养护的抗压强度(20 天)达 420 kPa, 抗压试验还发现, 硫木素固砂体具有较好的弹性, 但硫木素具有膨胀性和溶蚀性, 其强度将随龄期的增加而有明显降低的趋势; 而且强度不稳定, 耐久性较差。

1.3 体变试验

硫木素凝胶体和固砂体在空气中水分大量蒸

发, 体积收缩较大, 并有盐分析出, 干缩后弹性、韧性和强度都有很大提高。但在水中则大量吸收水分, 体积可增大 1 倍以上。

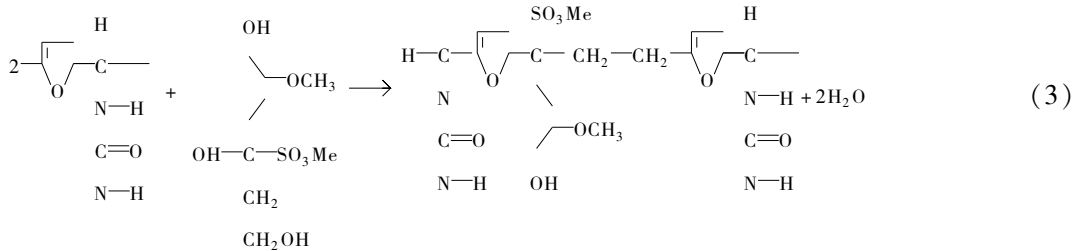
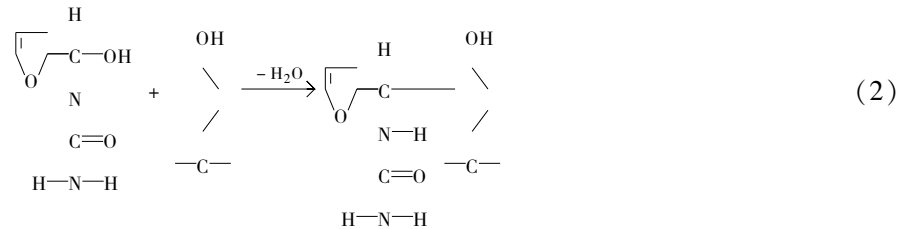
1.4 浆液配方试验

为了了解硫木素配方各因子(温度、氨水、氯化铜、过硫酸铵)对凝胶时间和胶结强度的影响, 采用正交法试验。试验结果表明: 影响凝胶时间的主要因素依次为过硫酸铵、温度、氯化铜、氨水。影响胶结强度的主要因素也是过硫酸铵。

2 糠脲木素灌浆材料

2.1 糠脲木素的反应机理

浆液反应开始糠醛和尿素反应生成呋喃羟甲基脲。由于木素中的酚基和羟基具有很大的反应活性, 于是和呋喃羟甲基脲进一步缩合反应, 形成分子量很高的三维空间结构聚合物。具有 2 个以上活性羟基的木质素分子还可起交联作用。主要反应式^[5]如(2)、(3)所示。



通过紫外光谱分析(见图 1), 发现糠脲木素的紫外光谱在 $280 \mu\text{m}$ 处吸收明显^[2]。与木质素的特征吸收峰相吻合, 说明聚合物结构中有木质素的特征基团, 这从侧面证明了上述推测的正确性。

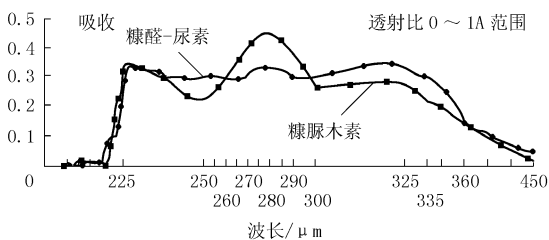


图 1 糠脲木素的紫外光谱

2.2 糠脲木素浆液原料(根据高强度木素配方试验资料^[4])

纸浆废液: 纸浆废液干粉(木素磺酸钙)与水的比为 1: 1(质量比), 28 波美度(17 °C)。

糠醛: 为无色液体, 具有特殊气味, 在空气中逐渐变为褐色。分子量 96.08, 沸点 161.8 °C, 凝固点 -36.5 °C, 密度 1.159 kg/L, 易溶于乙醇、乙醚、丙酮等。

丙酮: 为无色液体, 易燃、易挥发, 具有特殊气味, 能与水及大量有机类任意混溶。分子量 58.08, 沸点 56.5 °C, 凝固点 -94 °C, 密度 0.788 kg/L。

脲素: 无色结晶或粉末, 几乎无味, 溶于水、醇及苯。分子量 60.06, 密度 1.335 kg/L, 熔点 132.7 °C。

硫酸乙酯: 为无色透明油状液体, 有特殊香味。

2.3 糠脲木素浆液的配制

根据浆液固结体的抗压强度及浆液技术经济指标,给出浆液配方^[6]如表 2 所示。

表 2 糠脲木素浆液推荐配方及性能指标表

原料名称	分子式	用量/mL	基本性能指标
纸浆废液		100	
糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	49.4	凝胶时间 22 min
丙酮	CH ₃ COCH ₃	17.9	相对粘度 2.64
尿素	CO(NH ₂) ₂	41.7	抗压强度 10.5 MPa
硫酸乙酯		20.8	

2.4 抗压试验

试验结果表明,糠醛、尿素的掺量对浆液固结体的抗压强度影响很大,纸浆废液的浓度、掺量对固结体的抗压强度也有影响。表 3 给出了糠醛掺量对其抗压强度的影响,表 4 给出了尿素掺量对其抗压强度的影响。

表 3 糠醛掺量对抗压强度的影响表

糠醛掺量 /mL	养护条件	龄期 /d	抗压强度 /MPa	备注
49.4	空气中	14	10.50	基本配方见表 2,
97.0	空气中	5	18.06	试件规格 Ø24.5 mm、高
121.0	空气中	5	22.95	24.5 mm

表 4 尿素掺量对抗压强度的影响表

尿素掺量 /mL	养护条件	龄期 /d	抗压强度 /MPa	备注
35.7	水中	7	3.88	
41.7	水中	7	5.16	基本配方见表 2,
47.6	水中	7	4.47	试件规格同前,
53.6	水中	7	4.57	因硫酸乙酯掺量不足
59.5	水中	7	2.34	(11.9 mL),故强度较低

表 5 糠脲木素注浆材料性能参数表

配方			性能							
糠醛/%	尿素/%	硫酸/%	凝胶时间	抗压强度/MPa	粘度/(MPa·s)	pH 值	密度/(kg·L ⁻¹)	粘聚力/MPa	毒性	耐久性
13~36	64~87	0.5~3	几十秒至几小时	0.5~13	12~40	1.6~4.5	1.183~1.226	1.349	无毒	良好

3.1 浆液配方

根据浆液固结体的抗压强度及浆液技术经济指标,给出酚醛木素浆液配方^[7]如表 6 所示。

表 6 酚醛木素浆液配方及性能指标表

双液	原料名称	规格	用量	基本性能指标
甲液	A	工业品	46.3 mL	凝胶时间 6 min
	D	工业品	7 mL	
乙液	B	工业品	30 mL	相对粘度 2.0
	C	工业品	25 g	抗压强度 9.22 MPa
	A	工业品	3.8 mL	

3.2 浆液在水中凝胶时间及抗压强度

浆液在水中的凝胶时间及抗压强度测定结果如

2.5 凝胶时间

影响凝胶时间的因素主要有:原材料的差异、温度变化、pH 值的变化等。硫酸乙酯不同掺量对凝胶时间调节幅度不大;尿素掺量增加,凝胶时间有缩短的趋势。现场施工对凝胶时间的调节主要根据实际条件调节固化剂掺量。

2.6 糠脲木素特点

(1)浆液相对粘度低,温度为 20 ℃ 时,上述配方与水比较相对粘度为 2.64,浆液固结体强度高,是一种硬脆性材料。

(2)材料价格较低,容易获得,每立方米浆液在 1993 年时为 940 元左右。

(3)糠脲木素属亲水性材料,在水中凝固过程:亲水→憎水→凝胶→固化。凝固后仍有很高的强度,此特性对灌浆材料来说是难能可贵的,适用于含水地层及有水裂隙的补强固结灌浆。

(4)糠脲木素是木质素类浆材中具有无毒、高强的化灌材料。

通过东北工学院室内配方试验及 1984 年在吉林省集安县三家子发电厂引水洞漏水处理的初步现场试验,糠脲木素化灌浆液性能参数见表 5。

3 SD-1 酚醛木素灌浆材料

酚醛木素是以木质素磺酸钙为基本成分的新型灌浆材料,具有价格低廉、固结体强度高、浆液粘度低,并可在水中凝固的特点。适用于水电、矿山、铁道工程及建筑地基的防渗堵水。

表 7 所示。

表 7 浆液在水中的凝胶时间及抗压强度表

凝胶环境	龄期 /d	凝胶时间/min	抗压强度/MPa	温度 /℃	备注
空气中	5	6	9.22	室温 23	配方见表 5;在水中凝胶
水中	5	130	6.81	水温 22	试验 D 成分掺量为 8 mg

3.3 酚醛木素浆液的特点

(1)主剂——木质素磺酸钙^[8],可以亚硫酸盐法造纸纸浆废液为原料,既减轻环境污染,还可降低灌浆成本;

(2)该浆液为水溶性材料,浆液粘度低,凝胶时间可任意调节;

(3)浆液可在水中凝胶,且具有较高的强度,被水稀释后仍能形成有弹性的凝胶体。

的化学灌浆材料为木质类浆材。近年来向着低毒性、无毒性和低价位方向发展,有取代价格昂贵的其它高分子浆材的趋势。

各种木素类化学灌浆材料的基本性能^[9]对比如表8所示。

4 小结

以亚硫酸盐法造纸产生的纸浆废液为主要原料

表8 木素类浆材基本性能对比表

浆材名称	浆材基本性能对比				备注
	初凝时间	粘度/(mPa·s)	抗压强度/MPa	毒性	
硫木素	1 min 20 s	4.0	固砂体强度 >0.5	无	
糠脲木素配方	几十秒~几小时	12~40	0.5~13	无	初凝时间可根据需要改变
高强木素配方	22 min	相对粘度 2.64	10.5~22.95(纯浆)	无	变催化剂掺量来控制。
SD-1 酚醛木素	6 min	相对粘度 2.0	>9.22(纯浆)	无	

木素类浆材的主剂为亚硫酸盐纸浆废液(或干粉),可以用木材造纸工业生产中的回收酸性废液,这使得灌浆材料的体格低廉,减少了环境污染。而且随着研究的深入,浆材的性能愈来愈好。但在饮用水的水源工程上使用仍需慎重。

由于无毒(非铬)木素类浆材的研究应用时间不长,在理论上和性能改进研究上还需进一步深入,使之不断提高和完善。

参考文献:

- [1] 田中浩雄,坂田功,千手凉一. 木素模型化合物(聚-对-氧化苯乙烯)用过硫酸盐的胶凝化[J]. 工业化学杂志,1968,71(7):404-408.
- [2] 杜嘉鸿. 无毒木素——硫木素配方的研究. 有色金属(矿山部

分),1978,(3):41-43.

- [3] Du Jiahong. Application of New Lignin Grouts in Sealing of Soils [A]. Proceedings on First International Mine Water Congress of IMWA Budapest [C]. 1982. 153-169.
- [4] 赵顺生. 高强木素浆材的试验研究[J]. 东北水力发电学报, 1993,9(1):77-82.
- [5] A. Hayashi, D. A. I. Goring; "Studies on Lignosulphonate (XVII) an Instigation of the Gelling Reaction of Lignosulphonate with Chasmal" [J]. Paper and Pulp Magazine, 1965, 99(154).
- [6] 庄平辉,杜嘉鸿. 糠脲木素灌浆材料的试验研究[A]. 沈阳:东北工学院硕士学位论文摘要汇编[C]. 1984. 8-10.
- [7] 赵顺生. SD-1 酚醛木素浆材试验研究[Z]. 吉林永吉:中国水电一局基础处理分局,2004.
- [8] 三木五三郎,中岛浩二,等. 土质安定剂[M]. 日本化学工业社,昭和46年. 126-134.
- [9] 杜嘉鸿,张崇瑞,何修仁,熊厚金. 地下建筑注浆工程简明手册[M]. 北京:科学出版社,1998. 64-71.

导管专家

许昌臻发

许昌臻发物资机械有限公司是省重点生产基础工程桩机导料管的专业化骨干公司,其研制开发生产的专利产品卡扣式快装导料管是继法兰盘式、丝扣联结式之后的第三代新产品,具有密封可靠、自动调心、抗拉强度高、联接、拆装方便快捷等安全可靠的特点。投放市场以来,深受广大用户的欢迎和信赖。

专利号:ZL 2004 2 0118303.5

卡扣式快装导料管技术参数

参 数 \ 型 号	Ø219 (楼桩)	Ø250	Ø273	Ø300	Ø325	Ø360 (最大)
导管工作压力(MPa)	1.1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.8
密封圈承受压力(MPa)	1.47	1.47	1.47	1.47	1.73	1.92
导管外径×壁厚(mm)	Ø219×4.2 (成型)	Ø250×4.5 (卷管)	Ø273×6 (成型)	Ø305×5 (卷管)	Ø325×6 (成型)	Ø355×8 (成型)
导管灌注深度极限(m)	40	60	90	90	120	150
漏斗容积(m ³)	0.6~1.0	1.0~1.3	1.3~1.5	1.5~1.8	1.8~2.0	2.0~3.0
导管灌注直径(mm)	600~800	800~1500	1500~1800	1500~1800	1800~2000	2000~2600
一次不间断可灌注砼量(m ³)	190	190	220	220	260	290

总经理:秦洪涛 13603749416 地址:河南省许昌市文峰路中段 电话:0374-2333385(传真) 2337656 通用网址:导料管