

文章编号: 0253-9993(2009)04-0482-05

低黏度脲醛注浆加固材料的研制及应用

曹晨明¹, 冯志强²

(1. 潞安矿业集团公司, 山西 襄垣 046204, 2. 煤炭科学研究总院 开采设计研究分院, 北京 100013)

摘要: 研究了脲醛树脂的反应机理以及甲醛释放的途径, 通过聚乙烯醇(PVA)改性脲研制的脲醛树脂加固材料具有黏度低、可注性强、强度高的特性, 用于微细颗粒状及粉末状的极破碎松软煤岩体加固时, 可注入细小颗粒及粉状破碎煤岩体内, 能显著提高破碎体的完整性和强度, 加固效果显著. 通过现场试验验证, 该加固材料应用于煤矿井下可有效控制井下环境污染.

关键词: 脲醛树脂; 化学注浆; 加固

中图分类号: TD265.4 文献标识码: A

Development and application of low viscosity urea-formaldehyde resin grouting material

CAO Chen-ming¹, FENG Zhi-qiang²

(1. Lu'an Mining Industry Group, Xiangyuan 046204, China; 2. Coal Mining and Designing Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Studied the urea resin reaction mechanism as well as the formaldehyde release's way, through the PVA modified material of urea-formaldehyde resin, which is low viscosity, high filling character and hard strength, it could be used for spongy and cracked coal and strata with character of minification particle and pulverous, it could fill in spongy and cracked coal and strata, improved the strength and integrity, reinforcement effect was excellent. Through test in site, it can control evolution pollution effective in mine.

Key words: urea resin; chemical grouting; reinforcing

有一类极破碎煤岩体, 结构十分软弱、松散, 强度极低(单轴抗压强度一般小于10 MPa), 新生代第三纪软煤岩体、地质构造破碎带是该类围岩的典型代表, 在我国煤矿分布比较广泛. 该类煤岩体在受到扰动后极易发生垮落, 导致无法进行正常的回采和掘进, 存在巨大的安全隐患. 目前我国缺乏极破碎煤岩体有效的化学加固材料及技术, 鉴于此, 笔者研制了低黏度、强渗透性的脲醛注浆加固材料.

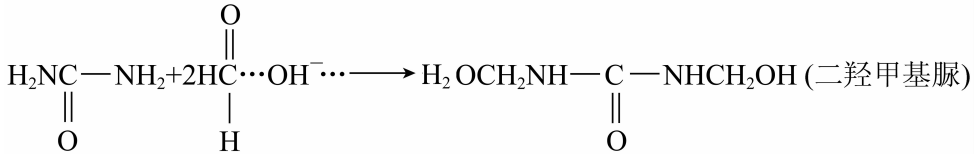
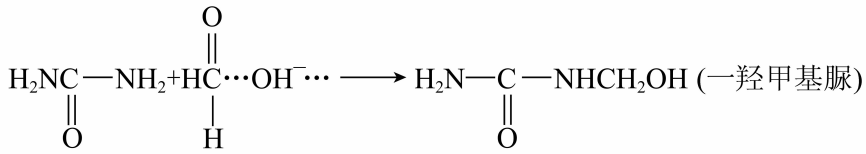
1 脲醛树脂反应机理

脲醛树脂在合成过程中的反应非常复杂, 特别是中间产物的结构和反应终点难以确定, 直到现在, 人们对脲醛树脂的形成机理尚没有形成统一的认识. 一般认为, 脲醛树脂的合成主要分为2个阶段:

(1) 加成反应阶段, 即在酸性或弱酸性条件下, 尿素与甲醛进行亲核加成反应, 生成稳定的一羟甲基脲或二羟甲基脲等缩聚中间体, 即

收稿日期: 2008-12-08 责任编辑: 常琛

作者简介: 曹晨明(1958—), 男, 山西长治人, 教授级高级工程师, 博士研究生. 联系人: 冯志强(1975—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 工程师, 博士. Tel: 010-84263127, E-mail: fengzhiqiang@163.com



(2) 缩聚反应，即树脂化阶段，在弱酸性条件下，一羟甲基脲和二羟甲基脲等中间体脱水缩聚，形成初期树脂，然后进一步脱水缩聚形成以亚甲基链节和二亚甲基醚链节相互交联的高分子聚合物。

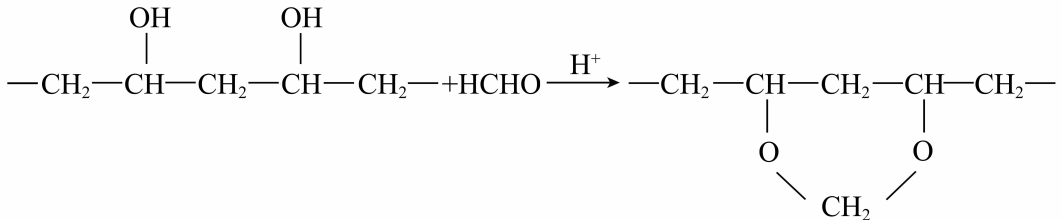
1.1 甲醛释放机理和降低释放量的途径

脲醛树脂材料中甲醛释放有以下途径：① 在水溶液中尿素和甲醛的加成——缩合反应——是可逆的，由可逆反应的平衡原理，虽然可以通过改变反应条件来增大反应平衡常数，提高加权转化率，但是总有一部分甲醛因不能完全反应而残留在树脂产品中；② 在脲醛树脂形成过程中存在着副反应，当尿素与甲醛合成脲醛树脂时，在树脂中形成了醚键（CH₂—O—CH₂—）、半缩聚等不稳定基团，容易在树脂使用过程中释放出甲醛；③ 在树脂固化过程中，羟甲基活性基团之间容易形成醚键，醚键不稳定容易释放出甲醛。

脲醛树脂中甲醛的释放原因很复杂，并且不可避免，最直接的原因是胶液中游离甲醛含量高，树脂中不稳定结构的含量不合理。因此降低甲醛释放量必须从降低胶液中游离甲醛含量和改善树脂微观结构等方面进行着手。改进脲醛树脂的合成工艺，同时对树脂进行改性是最直接、有效的办法。

1.2 聚乙烯醇（PVA）改性

在尿素和甲醛反应初期加入少量的聚乙烯醇（PVA），对脲醛树脂进行改性，能有效的改善树脂的微观结构，降低亲水基团游离羟甲基的含量，提高树脂的耐水性，同时显著增强树脂的初始黏结强度。PVA 与甲醛在酸性条件下反应生成聚乙烯醇缩甲醛^[1]，即



生成的缩醛结构可以看成是同碳的二元醇醚，增加了胶液的水溶性，同时捕捉了残余的甲醛，降低了体系中游离甲醛的含量。PVA 还可以和尿素与甲醛的加成反应物二羟甲基脲或带有羟甲基的低分子树脂作用形成带有各种环状结构的交联结构，这种交联结构也能提高树脂的初始黏结强度。

2 脲醛注浆材料的性能^[2]

研制的脲醛加固材料具有以下性能：① 以弱酸性物质为固化剂的单组分加固材料；② 环境温度 15 ~ 25 ℃ 时的黏度为 30 ~ 60 mPa · s；③ 环境温度 11.0 ~ 12.5 ℃，固化剂用量 4% ~ 8% 时，固化时间为 10.25 ~ 30.67 min，改变催化剂用量可调整反应速度；④ 结石体早期抗压强度与固化剂用量密切相关。固化剂用量为 4%，77 h 抗压强度 5.13 MPa；固化剂用量为 6%，24 h 抗压强度 5.98 MPa，48 h 抗压强度 7.30 MPa；⑤ 对裂隙面有较强的黏结力，60 h 黏结强度为 0.99 MPa。

2.1 脲醛注浆材料的固化速度

脲醛树脂加固材料固化速度测试结果见表 1。

表 1 脲醛树脂加固材料固化时间和抗压强度试验结果 (环境温度 11.0 ~ 12.5 °C)

Table 1 Solidifying speed and compressive strength of urea-formaldehyde resin grouting material (circumstance temperature is from 11.0 to 12.5 °C)

固化剂/%	固化时间/min			抗压强度/MPa			
	可注时间	初凝时间	终凝时间	时长 12 h	时长 24 h	时长 48 h	时长 72 h
4	21	23.33	30.67	3.16	3.28	4.19	5.13
5	16	19.83	24.30	4.89	4.94	5.43	7.21
6	10	13.67	16.75	4.21	5.98	7.30	7.97
8	6	8.25	10.25	4.07	5.65	6.50	7.22

2.2 脲醛注浆材料的力学性能

(1) 抗压强度

测试脲醛树脂的抗压强度时, 使用内径 $\phi 50$ mm、长 220 mm 的桶状模具, 内部装满粒径 5 ~ 20 mm 的碎石子捣实, 将加固材料注入模具内, 2 h 后脱模, 按不同时间段 (12, 24, 48, 72 h) 测试脲醛加固材料结石体抗压强度, 测试结果见表 1.

从表 1 可以得出, 随着固化剂量增加初凝和终凝时间的缩短, 初始强度也在提高. 同时带来的另一个问题是固化剂量增加的同时在注浆过程中的可注时间也在缩短. 有鉴于此, 在注浆施工过程中选择合理的固化剂量是很重要的.

(2) 黏结强度

使用“8”字水泥干试块进行黏结强度测试. 测试方法: 先用拉力机将“8”字模水泥试块拉断, 再用配制好的脲醛加固材料对断开的试块进行黏结, 黏结后按不同时段对试块重新拉断, 测定黏结强度, 测试结果见表 2. 从表 2 可以得到, 随着固化时间的增加, 脲醛树脂加固材料的黏结强度也在增加, 固化后平均可以达到 0.9 MPa 以上, 已能满足工程实际需要.

3 实例验证

3.1 基本生产条件

塔山煤矿是大同煤矿集团有限责任公司建设规模为 1 500 万 t/a 的在建特大型井工开采矿井. 2005 - 03 - 28, 1070 辅助运输巷掘进至 345 m 处, 进入上覆废弃老窑采空区. 在巷道维护过程中, 1070 辅助运输巷掘进工作面突然发生垮塌事故, 掘进头顶煤发生 3 次大范围连续垮塌, 掘进头向后 3 次垮落长度分别达到 20, 15 和 12 m, 距掘进头 47 m 范围内约 14 m 厚顶煤全部垮落, 掘进机组被掩埋, 破碎煤岩将巷道封堵严实.

1070 辅助运输巷顶煤跨落后, 复掘巷道轮廓区域形成粉末状碎煤堆, 随巷道复掘施工的进行, 前方煤体及上方顶煤全部滑落, 施工进展缓慢. 前期采用 $\phi 90$ mm 钢管,

表 2 脲醛树脂加固材料黏结强度

Table 2 Bond strength of urea-formaldehyde resin grouting material

编号	测试时间/h	断口长度/mm	断口宽度/mm	破坏载荷/N	黏结强度/MPa
1	24	23.2	22.0	190	0.370
2		22.5	22.2	170	0.340
3		25.7	22.0	220	0.390
4		23.0	22.0	260	0.520
					0.405*
1	60	21.4	21.0	400	0.890
2		22.0	22.3	560	1.140
3		21.8	22.7	720	1.460
4		22.0	21.9	420	0.870
5		22.2	22.6	520	1.040
6		24.0	22.8	280	0.510
7		22.8	23.4	420	0.790
8		22.7	24.7	680	1.220
					0.990*
1	96	23.5	22.0	390	0.754
2		22.5	22.2	710	1.420
3		23.0	22.6	710	1.370
4		27.0	22.0	290	0.490
5		23.5	21.5	420	0.830
6		22.0	22.0	306	0.630
7		22.0	22.1	400	0.808
8		21.5	21.0	520	1.150
					0.932*

* 该测试时间黏结强度的平均值.

超前搭设管棚, 控制前方顶煤, 但由于煤体极

破碎，复掘巷道轮廓区域碎煤不能有效加固，日进尺约0.6 m。为提高复掘巷道轮廓区域前方煤体的完整性，在采取上述措施的基础上，使用该脲醛树脂加固材料对复掘巷道轮廓区域前方破碎煤体进行了超前加固。

3.2 注浆加固工艺与参数

脲醛树脂注浆加固施工工艺包括：布置注浆管，配制浆液，连接注浆系统，注浆等几道工序^[3-8]，如图1所示。

(1) 注浆孔布置

脲醛树脂加固材料黏度低（30 ~ 60 mPa·s），渗透能力强，注浆钻孔沿支架周边弧拱布置，随巷道向前掘进，采用循环方式组织注浆施工，每循环布置钻孔5个，孔间距1.5 m，孔深12 m，仰角2~5°，钻孔布置如图2所示。

由于塌落的顶煤已完全失去成孔条件，使用前端装有钢制钻头的自钻注浆管打入碎煤内，钻入深度12 m，孔内9 m使用管壁孔径3 mm的注浆花管，使浆液全长渗透；孔口长度3 m范围使用无缝注浆管，封堵孔口。

(2) 注浆顺序

注浆施工由下至上，依次为1→5→2→4→3，确保后注浆的钻孔不被前期注入的浆液堵塞。

(3) 浆液固化速度

使用的脲醛树脂加固材料随固化剂用量变化，固化速度和早期强度有较大改变。根据室内试验，现场注浆时适宜的固化时间应保持在15~30 min，兼顾可注性和早期强度，固化剂用量在4%~6%调节，先低后高。

(4) 注浆速度

为使材料沿钻孔全长渗透均匀，应采用较低的注浆速度，同时应保证在可注时间内完成一个包装单位（20 kg/桶）的材料注浆量，注浆速度为5~8 L/min。

(5) 注浆压力

注浆对象为失去内聚力和约束力的碎煤，采用低压渗透注浆，注浆压力为2~3 MPa。

(6) 注浆量

注浆的目的在于对松散煤体进行有效黏结，恢复其完整性，必须注满下部煤体内的缝隙，单孔注浆量应使孔口出现少量返浆。

3.3 脲醛树脂注浆加固效果

本次试验于2005-04-18—2005-05-05，随着1070辅助运输巷复掘施工，使用脲醛树脂对巷道开挖轮廓内粉状碎煤进行了加固，技术参数见表3。

1070辅助运输巷使用脲醛树脂进行注浆加固2个循环，共布置注浆钻孔10个，累计消耗

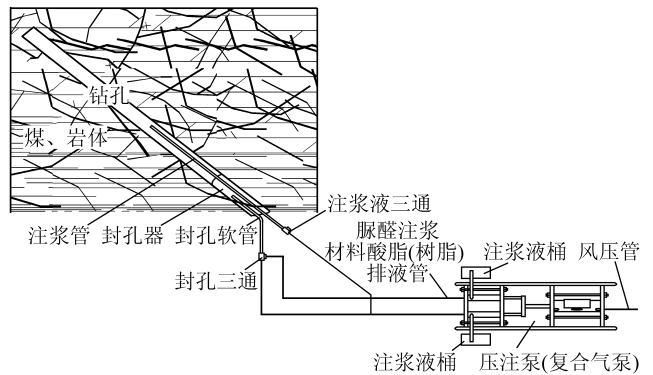


图1 注浆加固施工工艺系统

Fig. 1 Reinforcement construction craft system

Figure 1 illustrates the reinforcement construction craft system, showing the layout of the grouting pipe, seal, and pump, and the flow of the grouting liquid.

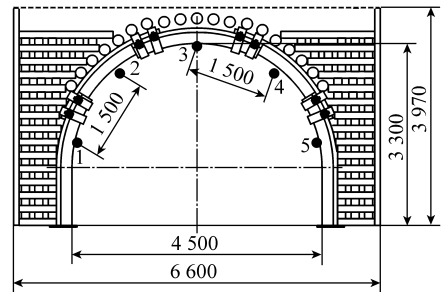


图2 注浆钻孔布置

Fig. 2 Grouting drill hole arrangement

表3 塔山煤矿1070辅助运输巷垮落顶煤脲醛加固技术参数
Table 3 Urea-formaldehyde resin reinforcement parameters of 1070 aided haulage roadway in Tashan Mine

钻孔编号	钻孔深度/m	注浆速度/(L·min ⁻¹)	注浆量/kg	注浆压力/MPa
1	11.5	6~8	320	1.5
2	12.2	5~8	260	1.8
3	12.3	5~8	300	1.8
4	11.8	6~8	280	2.0
5	12.0	5~8	260	1.6
1'	11.8	5~8	300	2.0
2'	12.4	4~6	240	2.2
3'	11.6	5~7	280	1.8
4'	11.5	6~8	260	1.6
5'	12.0	4~8	280	2.2

脲醛树脂加固材料 2 780 kg, 沿巷道轴向实际加固长度 22 m. 脲醛树脂注浆加固区域, 包括粉状碎煤在内全部被脲醛树脂固结, 开挖区域形成了完整直立煤壁, 完全控制了前方松散碎煤的滑落, 使复掘施工速度由原来 0.6 提高到 1.2 m/d. 施工速度提高了 100%, 为保证巷道的正常施工创造了条件.

4 结 论

脲醛树脂加固材料应用于松散碎煤的重新固结, 提高了极破碎松散体的完整性, 完全控制了散碎体的滑移. 井下试验情况表明: 研制的脲醛树脂加固材料黏度低, 可注性强, 用于微细颗粒状及粉末状的极破碎松软煤岩体加固时, 可注入细小颗粒及粉状破碎煤岩体内, 显著提高破碎体的完整性和强度, 加固效果显著.

(1) 脲醛树脂黏度低, 具有较强的渗透能力, 在泵压作用及自身渗透作用下, 能够注入极破碎煤岩体内.

(2) 调整固化剂用量, 能够改变脲醛树脂的固化速度, 可根据现场注浆情况随时进行调整, 满足不同注浆目的需要, 施工适应性强.

(3) 脲醛树脂固化后, 能够完全黏结破碎煤岩, 形成完整的固结体, 具有较强的黏结强度和抗压强度, 可有效控制松散体的变形移动.

(4) 游离醛含量低, 应用于煤矿井下无明显的游离醛刺激气味, 可有效地控制井下的环境污染.

参考文献:

- [1] 李东光. 脲醛树脂胶黏剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Li Dongguang. The urea resin rubber [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 冯志强. 破碎煤岩体化学注浆加固材料研制及渗透扩散特性研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2007.
Feng Zhiqiang. Material development and research of osmosis and diffusion on chemical grouting for extraordinary cracked coal and rockmass [D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2007.
- [3] 冯志强. 注浆木锚杆加固煤壁作用机理分析 [A]. 采矿工程学新论 [C]. 北京: 煤炭工业出版社, 2005.
Feng Zhiqiang. Analysis of mechanism on consolidating coal wall by grouting wooden bolt [A]. New theory for mining engineering [C]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2005.
- [4] 冯志强, 康红普, 杨景贺. 裂隙岩体注浆技术探讨 [J]. 煤炭科学技术, 2005, 33 (4): 63-66.
Feng Zhiqiang, Kang Hongpu, Yang Jinghe. Discussion on grouting technology for crack rock mass [J]. Coal Science and Technology, 2005, 33 (4): 63-66.
- [5] 冯志强. 破碎煤岩体化学注浆加固机理分析及应用 [J]. 煤炭科学技术, 2008, 36 (10): 32-35, 58.
Fengzhiqiang. Analysis and application of chemical grouting reinforcement mechanism to broken coal and rock mass [J]. Coal Science and Technology, 2008, 36 (10): 32-35, 58.
- [6] 史元伟, 宁宇, 魏景云. 采煤工作面围岩控制原理和技术 (下) [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2003.
Shi Yuanwei, Ning Yu, Wei Jingyun. Control principle and technical for wall rock in mining coal working face [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2003.
- [7] 来弘鹏, 谢永利, 杨晓华. 地表预注浆加固公路隧道浅埋偏压破碎围岩效果分析 [J]. 岩石力学与工程学报, 2008, 27 (11): 2 309-2 315.
Lai Hongpeng, Xie Yongli, Yang Xiaohua. Treatment effect analysis of shallow-buried crushed surrounding rocks under unsymmetrical pressure reinforced with surface pregrouting technology in highway tunnel [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2008, 27 (11): 2 309-2 315.
- [8] 刘志强, 周国庆, 赵光思, 等. 立井井筒表土层注浆加固过程的控制方法及应用 [J]. 煤炭学报, 2005, 30 (4): 472-475.
Liu Zhiqiang, Zhou Guoqing, Zhao Guangsi, et al. The control method and its application about the soil grouting reinforcement process in vertical shaft [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30 (4): 472-475.