绿色化学灌浆技术研究综述

第六图书馆

概述了绿色化学灌浆的涵义、意义与要求，分析了我国常用化灌浆材现状，强调了化学灌浆与环境保护四原则，提出了按无公害要求设计新配方. 对现有毒害浆液进行去毒害改性设计和采取工艺、设备、防护等措施来实现绿色化学灌浆的诸多办法. 并对不提倡用、应慎用和应改进预聚及后处理工艺的浆液品种提出了建议。概述了绿色化学灌浆的涵义、意义与要求，分析了我国常用化灌浆材现状，强调了化学灌浆与环境保护四原则，提出了按无公害要求设计新配方. 对现有毒害浆液进行去毒害改性设计和采取工艺、设备、防护等措施来实现绿色化学灌浆的诸多办法. 并对不提倡用、应慎用和应改进预聚及后处理工艺的浆液品种提出了建议。化学灌浆　环境保护　环氧树脂　聚氨酯　丙烯酸盐　水　玻璃中国建筑防水蒋硕忠长江科学院，湖北武汉4300102007第六图书馆

第六图书馆
www.6lib.com

绿色化学灌浆技术研究综述

蒋硕忠

(长江科学院,湖北 武汉 430010)

摘要:概述了绿色化学灌浆的涵义、意义与要求,分析了我国常用化灌浆材现状,强调了化学灌浆与环境保护四原则,提出了按无公害要求设计新配方,对现有毒害浆液进行去毒害改性设计和采取工艺、设备、防护等措施来实现绿色化学灌浆的诸多办法,并对不提倡用、应慎用和应改进预聚及后处理工艺的浆液品种提出了建议。

关键词:化学灌浆;环境保护;环氧树脂;聚氨酯;丙烯酸盐;水玻璃

Overview of green chemical grouting technology // Jiang Shuozhong

Abstract: This article summarizes the significance and requirements of green chemical grouting, analyses its present situation in China and emphasizes four principles of application. It makes suggestion such as new formula design without social effects of pollution, detoxication design for existing toxic slurries and some measures in technology, equipment and environment protection respects. At last, it points out that grouting slurries should be divided into three kinds, i.e. forbidden, applicable cautiously and applicable after improvement.

Key words: chemical grouting; environment protection; epoxy resin; polyurethane; acrylate; water glass

人类文明和社会进步要求贯彻以人为本思想和科学发展观,实现可持续发展,实施保护环境和水资源,讲究劳动场所安全防护和文明卫生,这些都要求化学灌浆工作者实行绿色化学灌浆。我国化学灌浆要与国际接轨、跨出国门、开拓市场,也需要绿色化学灌浆技术。同时,倡导绿色化学灌浆也是从事化学灌浆工作者高尚职业道德和良好自身素质的要求和体现。

1 绿色化学灌浆的涵义与要求

1.1 绿色化学灌浆的涵义

1)浆液无公害(至少属实际无毒,最好属基本无害);2)施工无污染(符合环境安全、卫生标准);3)浆液完全固化;4)固化物稳定、不分解、能耐久;5)对环境友好(至少对环境不会造成危害)。

1.2 绿色化学灌浆的要求

1)浆液各组分(溶剂、主剂、固化剂、其它辅助剂)无公害,不含致癌物和有毒化合物及有毒基团。不用或慎用有毒害的化灌浆液;2)浆液反应各生成物无公害;3)浆液固化反应完全;4)固化物在水或应用环境中不会溶解或分解出有毒害物质;5)浆液、各反应物、固化物对环境友好;6)注重化灌工作者自身职业道德。科研、设计、施工各环节注重环境保护、水源保护,讲究劳动场所文明和安全防护,废、弃浆得到妥善处理,严防施工污染环境事件发生。

2 目前我国常用化灌浆材概况与分析

目前我国常用化灌浆材有8大类,即水玻璃、木质素、丙凝、脲醛树脂、丙烯酸盐、聚氨酯、环氧树脂、甲凝。虽然这些浆材的各类浆液的凝胶或固化物多半是无公害甚至无毒的,但符合绿色化学灌浆的浆液品种则不多。

虽然真正符合绿色化学灌浆的浆液品种不多,多半浆液组分中含有一定量有毒害成分,但我们通过浆液改造和采取适当的工艺、设备和防护等措施,其中

第六图书馆 www.6lib.com
http://www.6lib.com 第六图书馆

大部分还是可以实现绿色化灌要求的。不提倡用和应慎用的浆液品种有限,它们大多是含有对人体致癌或毒性大,并且毒性成分在浆液中所占份额较多的少数浆液品种。譬如以重铬酸钠为固化剂的铬木素、以甲醛为主要成分的脲醛树脂浆液、以丙烯酰胺为主剂组成的丙凝浆液、以糠醛为稀释剂的环氧浆液等,其所含六价铬离子(剧毒)、甲醛、丙烯酰胺对人致癌或很可能对人致癌,而糠醛对人的神经中枢有害,已被世界卫生组织(WHO)正式列入12种禁用、限用化合物名单。上述4种浆液当属不提倡用和应慎用的浆液范围。

3 绿色化学灌浆的实施原则与办法

由于现有化灌浆材中常含有一定量有毒害的化合物,因此研究与应用化学灌浆的人员一定要提高环保意识,做好防止污染的工作。积多年从事研究与应用化灌浆材工作的经验,笔者特提出如下选择与应用化灌浆材、防止污染的四条原则[1]:1)能用水泥浆材解决工程防渗加固问题的绝不用化灌浆材;2)在满足工程防水和基础加固设计基本要求的前提下,选用化灌浆材应首选无公害的水玻璃浆材;3)选用其它化灌浆材应选用无公害产品,并注意不要任意扩大应用范围及用量;4)对含致癌、有毒化合物的化灌浆材建议不用、慎用,尽快研究寻找替代用品。

根据上述绿色无公害化学灌浆的要求,我们应对现有有一定毒害浆材的浆液进行去毒害改性设计或进行新配方设计,以及采取工艺、设备、防护等措施来满足绿色化学灌浆的要求。具体办法如下[2]:

3.1 浆材

在设计新配方方面,概括地讲选择主剂、溶剂、固化剂和其它配合剂时应尽可能对人体无害,浆液反应各生成物无害,设计的配合比恰当,反应完全,最终固化物或凝胶体长期浸泡在有一定酸碱度的水中不分解、无溶出物。主剂若遇水能进行化学反应,而且反应完全则更好。

在对现有的有一定毒害性的浆材进行去毒害改性设计方面,则可从以下几个方面考虑:

3.1.1 改用预聚合法制浆

众所周知,以丙烯酰胺为主剂的丙凝(AM-9),上世纪在日本福岗地区使用时出了污染环境、造成人员伤害事故后,相继在日、美等国遭禁用。随后美、日等国又设法将丙烯酰胺预先控制聚合成有一定聚合度的预聚物,然后以其配成聚丙烯酰胺浆液,称之为I-80浆,其毒性仅为丙凝的1%,达到无公害标准。

脲醛树脂是前苏联用得最多、最广的化灌浆材,它是把尿素按质量1:2溶于甲醛(即甲醛占66.7%)并与催化剂等直接混合配成浆液(直接法),进行灌浆。这样做浆液粘度低、可灌性好,但存在反应不完全、造成甲醛污染环境的问题。我国煤炭行业至今仍有用此法的个例。不过人们现在一般不用该法,而是让尿素与甲醛按合理摩尔比、反应温度和时间先行预聚,然后再与催化剂等混合配成浆液(预聚法),进行灌浆,这样就在很大程度上避免了甲醛污染环境的问题。

油溶性聚氨酯一步法在我国已存在30年,前两年国内还有人发表一步法的研究论文。一步法是把制配聚氨酯的主剂甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚醚与溶剂、固化剂以及其它配合剂一同混合配成浆液,进行灌浆。这样做浆液粘度低、可灌性好,但存在反应不完全、造成异氰酸酯(TDI)污染环境的问题。采用预聚法制成的油溶性聚氨酯则可大为减轻异氰酸酯造成的污染环境问题。不过无论油溶性或水溶性聚氨酯采用预聚法制浆时,若预聚工艺单体转化率不够高,其预聚体中仍含有过量异氰酸酯(TDI),必须经后处理(如溶剂萃取、薄膜蒸发或化学转化法等方法)减至允许值,否则即使采用预聚法制成的浆液,其过量的异氰酸酯仍会对环境造成危害。

3.1.2 采用拮抗剂

丙烯酸盐与我们过去常用的丙凝一样,是一种抗

第六图书馆 www.6lib.com

http://www.6lib.com 第六图书馆

渗止水浆材，其中丙烯酸镁抗渗性最好。但仅用丙烯酸镁制成的浆液(12%)，LD_{50}=2 300 mg/kg，属Ⅳ级，低毒，而采用丙烯酸钙作拮抗剂配成丙烯酸镁-丙烯酸钙同样浓度的浆液（12%），则 LD_{50}=12 160 mg/kg，属Ⅴ级，实际无毒[3]。因此，现使用的丙烯酸盐多采用丙烯酸钙作拮抗剂配成的丙烯酸镁-丙烯酸钙浆液。

3.1.3 不使用溶剂

众所周知，用环氧树脂做化灌浆材性能优良。但其粘度较大，配成化灌浆液通常都要加一定量的有机溶剂（又称稀释剂），而加入的有机溶剂往往有一定毒性或刺激性臭味，不利于环保，因此无溶剂环氧应运而生。南京水利科学研究院研制的 MU 无溶剂环氧浆材就是其中之一，已在一些工程中得到应用，获得成功[4]。很显然，无溶剂浆液需要市场提供粘度很小的树脂产品。此外，开发丙烯酸酯做化灌浆材也可考虑不使用溶剂。

3.1.4 采用水做溶剂

以往的水玻璃、丙烯酸盐、木质素、脲醛树脂、[illegible]凝都是选用水做溶剂的，而水溶性聚氨酯更以水作溶剂，还兼起固化交联剂作用。大家知道，有机溶剂往往会有一定毒性或刺激性臭味，若加入化灌浆液中则不利于环保。因此，人们现已把目光由用有机物做溶剂的浆材转而投向改用水作溶剂的浆材研究上，近年来出现的水溶性环氧就是其中之一。一种用衣康酸环氧树酯为主剂的水溶性环氧浆液，其水用量可以比环氧用量高出 15 倍[5]。用水作溶剂，将会造成环氧浆材固化物性能大幅降低，但只要符合工程要求，也是值得我们认真考虑应用的。用水作溶剂的化灌浆液，其主剂、固化剂和其它辅助剂仍需符合环保要求。

3.1.5 改用无公害溶剂

环氧树脂用糠醛-丙酮作活性稀释剂，所制得的环氧浆液糠醛-丙酮粘度只有 5~10 mPa·s 左右，具有很高的渗透性能，能渗入 0.001 mm 的裂隙中去，各项性能都较好。糠醛在配方中用量高达 10%~30%，但它又是有中等毒性的限用化合物，因此人们已着手寻求新的活性溶剂，如特种缩水甘油醚类等，以求替代糠醛-丙酮。现在看来已有一些可喜进展，浆液粘度已可控制在 30~45 mPa·s，但粘度和渗透性能还需改进，才能成为含糠醛-丙酮环氧浆液的替代用品。

3.1.6 改用无公害固化剂

木质素是植物界中仅次于纤维素的第二种来源丰富的天然高分子。工业木质素主要来源于造纸废液，其主要成分为木质素磺酸盐，用它做灌浆材料是利废之举，故价格低廉。木质素浆材最初是用固化剂重铬酸钠制配成铬木素溶液进行灌浆施工应用的，其重铬酸钠用量高达 6%~8%。由于浆液中六价铬离子致癌、剧毒，在水体中允许含量不超过 0.05×10^{-6}，而且浆液固化物又易产生铬离子渗出，污染环境和水体，故现已废止使用铬盐做固化剂，而改用无铬固化剂，如[illegible]铵（所得的木质素浆液称之为硫木素），这是向环保方向迈了一大步。

环氧树脂浆液以往用乙二胺(LD_{50}=1 161 mg/kg，属Ⅳ级，低毒）等有毒、挥发性大、对人呼吸道和眼粘膜刺激性极强的化合物作固化剂。国内经近 20 多年努力，先后研制出该浆液多种无公害固化剂，大部分都系改性胺类，如 810(LD_{50}=5 000 mg/kg，属Ⅴ级，实际无毒)，T31，X-89 系列（LD_{50}=14 700 mg/kg，属Ⅴ级，实际无毒)，CD(LD_{50}=13 170 mg/kg，属Ⅴ级，实际无毒)和脂环胺，如 CH 等。国内现用环氧树脂浆液都已改用上述无公害固化剂，乙二胺等已全部淘汰掉。

弹性聚氨酯是常用浆材中少有的一种具有优良弹性的化灌浆材，用于伸缩缝、变形缝止水效果很好。其固化剂 3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯甲烷（摩卡，MOCA)，LD_{50}=5 720 mg/kg，属Ⅴ级，实际无毒。国际癌症研究中心（IARC）是世界上公认的癌症研究权威，其迄今公布的 302 种对人类致癌的化合物、混合

第六图书馆 www.6lib.com

http://www.6lib.com 第六图书馆

物和接触场合中没列有摩卡。但对此事一直存有争议,国外发达国家均不生产摩卡,使用则靠从不发达国家进口。近30年来,我国苏州一直有摩卡生产,国内也有应用[6]。为避开致癌嫌疑,现弹性聚氨酯已在考虑改用非摩卡材料作固化剂。

甲凝现用还原剂二甲基苯胺 $LD_{50}\geqslant 1\ 060\ mg/kg$,属Ⅳ级,低毒,其无公害固化剂代用品现已找到并正准备试用。

3.2 设备

3.2.1 采用密闭式制浆设备

有些浆液总体并无公害,但有刺激性臭味,不符合环境标准,如甲凝。有些浆液含有大量的有公害活性溶剂,又有刺激性臭味,但其性能很好,暂时还未找到替代溶剂,如含糠醛环氧。这两类浆液的制备就一定要考虑采用密闭式制浆设备。

3.2.2 采用密闭式储浆和传输浆设备

同样道理,上述两类浆液的施工现场就一定要采用密闭式储浆和传输浆设备[7]。

非水溶性聚氨酯、弹性聚氨酯浆液的制备和传输也应考虑用密闭式制浆、储浆和传输浆设备。

3.3 工艺

3.3.1 改单液灌浆为双液灌浆

化学灌浆作业常采用单液灌浆。但单液灌浆施灌浆液在混合储浆器、化学灌浆泵、输送管道中需要经停一段时间,因此对浆液的凝胶或固化需控制的时间都比较长。这在施灌地段处于高压和高速动水情况下进行灌浆时,易造成浆液凝胶或固化不完全,被动水冲走,污染水体。在这种情况下,改单液灌浆为短凝胶的双液灌浆工艺是很明智的,如灌聚氨酯等。

3.3.2 采用封闭措施

各类化学灌浆材料,如果配比不当,凝胶或固化时间控制不当,施灌地段动水压力和流速过大,都有可能造成浆液污染环境和水源的事故发生。为环保着想,特别是采用含有毒害化合物的浆液进行化灌时,都应采取在施灌区外围预先做灌浆封闭的工艺措施,不让浆液灌入应处理之外的范围。如用含糠醛的环氧树脂浆液,它的性能很好,目前尚无相当的替代物,只有考虑采用上述封闭施灌措施,慎重小心地进行施灌,把可能造成的环境污染限制在最小范围之内。

3.4 防护

3.4.1 现场施工人员安全防护

现场施工必须注意有效通风。施工人员必须穿工作服,戴工作帽、手套、防护眼镜和防护口罩。易燃、易爆物必须得到安全放置,所在处必须设有防火装置。施工人员不得在施工现场吸烟和进食。

3.4.2 现场环境防护

现场施工弃浆、废料以及冲洗设备管路的废液都应集中、科学、妥善地处理,不得任意抛洒或丢弃不管,污染环境。

第六图书馆 www.6lib.com

灌浆在我国出现50多年来,我国几代化灌工作者就一直朝着绿色化学灌浆方向努力着。在三峡工程中,我们又看到一些可喜的进展。如用丙烯酸盐替代丙凝;用不含糠醛的环氧浆液灌注大坝泄水闸坝前混凝土裂缝;在用糠醛-丙酮环氧浆液进行基础处理时,采用复合灌浆工艺,密闭制浆、储浆和传输浆设备及封闭措施得到应用;等等[8]。可见,我国绿色化学灌浆的实践一直在进行着,只是总的来说步伐还不够快。

4 小结

根据绿色化学灌浆的要求,通过对我国现用化灌浆材的各类浆液品种的分析,笔者建议:

1)不提倡用、但可用合适的替代物的化灌浆液有:①丙凝,可用丙烯酸盐或聚丙烯酰胺(预聚体)代之;②直接法脲醛树脂,可用预聚型脲醛树脂代之;③铬木素,可用非铬木素代之;④一步法聚氨酯,可用预聚法聚氨酯代之。

2)应慎用的化灌浆液有:含糠醛做活性稀释剂

http://www.6lib.com 第六图书馆

的环氧树脂。该浆液配浆、传输浆应在密闭设备之中进行，施灌范围周边或上下应采取封闭措施，严防糠醛污染环境。

3）应尽快改进预聚和后处理工艺，达到无公害水平的浆液有：预聚法生产的油溶性或水溶性聚氨酯。

4）希望早日研制出无公害新配方浆液的有：甲凝、弹性聚氨酯和环氧树脂。

综合上述对绿色化学灌浆材料、设备、工艺的研究，得出结论：即只要科研、设计、施工各环节充分重视，绿色化学灌浆的目标是可以实现的。目前大部分有毒害的浆材是可以通过各种改性办法或采取适当的工艺、设备、防护等措施达到绿色化学灌浆要求的。目前化灌现状与绿色化灌要求还存在一定距离，但只要我国化灌界同仁齐心协力，加快步伐，努力奋斗，这一目标一定能达到，绿色化灌前途一定是非常光明的。

参考文献

[1]蒋硕忠，李长生，谭日升，等. 化学灌浆与环境保护[J]. 长江科学院院报，2000(6)

[2]蒋硕忠.我国化学灌浆的发展与近期展望[J].湖南大学学报，2004(增刊)

[3]Tan Risheng. A study of eliminating the toxicity of chemical grouting with antagonism. Grouting and Deep Mixing. A. A. Balkema/Rotterdam/Brookfield: 93-96.1996

[4]叶铭勋.MU 无溶剂化学灌浆材料的性能与应用[J].南京水利科学研究院，1998

[5]石菊红，张亚峰.一种新型水溶性环氧树脂灌浆材料的制备及性能[J]. 湖南大学学报，2004(增刊)

[6]蒋硕忠.水工建筑 PUE 化学灌浆与环境保护[J].环境科学与技术，1984(4)

[7]董建军，尹作仿.化学灌浆现场施工中的劳动保护和环境保护[J].见：第八届化学灌浆会议学术交流论文集，2000

[8]蒋硕忠.防水建筑材料重要成员——化学灌浆材料[J]. 中国建筑防水，2005(6)

文章编号：1007-497X(2007)-02-0004-05

中图分类号：TV543+.2　　文献标识码：A

收稿日期：2006-10-28

作者简介：卢纯忠，男，1939 年生，湖北应城人，教授级高级工程师，中国水利学会化学灌浆分会名誉主任，主要从事化学灌浆和水工化学材料的研究与推广应用工作。联系地址：430010 武汉市黄浦大街 23 号，联系电话：027-82829733。

第六图书馆 www.6lib.com

·广告·

安徽三达®

水泥基渗透结晶型防水涂料

国家级检测：各项指标完全达到 GB 18445—2001 标准

心动的价格　　放心的质量

三达牌系列产品：各种防水涂料、防水剂、堵漏王等

诚征各地经销商　　安徽省三达防水公司

地址：合肥市凤阳路/红樱桃工业园　电话：0551-4425052 4698068 13339108783 传真：0551-4698078

http://www.6lib.com 第六图书馆