

复杂地层钻进中可控复合浆液的研制

闫丰^{1,2}, 段隆臣², 吴景华³, 郭志军^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)岩土钻掘与防护教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074; 3. 长春工程学院, 吉林 长春 130021)

摘要:复杂地层钻进中常用的注浆材料需要良好的时间可控性和固结体强度,因此研制一种可控时间、增加固结体强度、效果良好的注浆浆液是有意义的。针对以上问题,利用正交试验的方法研制了一种复合注浆材料。在不饱和聚酯中添加水泥及引发剂、促进剂使浆液在要求时间内固化,最终配方的固化时间为62 min,抗压强度为32.6 MPa。该浆液作为化学浆液具有可注性好、浆液粘度低、能注入到细微裂隙中的优点,固结体强度高,并且塑性性能良好,由于在浆液中添加水泥,降低了成本,较之一些化学浆液有一定的优势。

关键词:复杂地层;注浆材料;不饱和聚酯;水泥

中图分类号:TV543 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2013)02-0064-04

Development of Time-controllable Composite Slurry in Complex Formation Drilling/YAN Feng^{1,2}, DUAN Long-chen², WU Jing-hua³, GUO Zhi-jun^{1,2} (1. Rock-soil Drilling and Protection Engineering Research Center of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China; 2. School of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China; 3. Changchun Institute of Technology, Changchun Jilin 130021, China)

Abstract: The grouting materials commonly used for drilling in complex formation should have good time controllability and consolidation body strength. Based on the above, a composite grouting material was developed with the orthogonal experimental method. Cement, initiator and promoting agents were added in unsaturated polyester in order to make grout solidify within the limited time. The final formula curing time is 62 minutes and compressive strength is 32.6 MPa. As chemical slurry, it has the characteristics of good-grouting, low viscosity, high intensity, and good plastic performance with the advantage for the lower cost by adding cement to the slurry.

Key words: complex formation; grouting material; unsaturated polyester; cement

0 引言

复杂地层中钻进常常有孔壁失稳、坍塌的事故出现,轻则造成碎岩的重复破碎、磨损钻头,重则造成冲洗液的流失、掩埋钻具等。一般处理的方法是灌注水泥浆液并添加外加剂(速凝剂等),水泥浆液造价低,但是凝结时间较长并且不易控制,遇水容易稀释,影响性能。本文研究的复合注浆材料是在化学材料的基础上添加水泥,可注性好、浆液粘度低、能注入到细微裂隙中并且固结体强度高、塑性性能良好,造价方面较一般的纯化学浆液便宜,有一定的优势。

1 研究内容

不饱和聚酯(unsaturated polyester resins, UPR)在引发剂的作用下发生固结,它的固结时间随着引发剂和促进剂的加量不同而不同。虽然不饱和聚酯浆液能够满足工程的需要,但是其造价过高。水泥作为一种添加剂可加入很多浆液中改变原来浆液的性能,更关键的是水泥作为工程材料是廉价且易购得的。

引发剂选用过氧化环己酮,分子式为 $C_{12}H_{22}O_5$,液态溶液为淡黄色。引发剂是不饱和聚酯树脂固化必不可少的助剂。液体过氧化环己酮产品上市,经过几年的使用证明它弥补了过氧化甲乙酮的缺点,是目前最好的选择。

促进剂选择萘酸钴,分子式 $C_{14}H_{22}CoO_4$,液态溶液为深褐色。几十年来,人们一直认为钴盐促进剂固化性能良好,在不饱和聚酯树脂固化中广泛采用。

2 固化机理

2.1 从游离基聚合的化学动力学角度分析

UPR的固化属于自由基共聚合反应。固化反应具有链引发、链增长、链终止、链转移4个游离基反应的特点。

链引发——从过氧化物引发剂分解形成游离基到这种游离基加到不饱和基团上的过程。

链增长——单体不断地加合到新产生的游离基上的过程。与链引发相比,链增长所需的活化能要

收稿日期:2012-08-31; 修回日期:2013-01-06

作者简介:闫丰(1987-),男(汉族),河北人,中国地质大学(武汉)在读硕士,地质工程专业,从事基础工程方向研究工作,湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号,350571357@qq.com;段隆臣(1967-),男(汉族),江西都昌人,中国地质大学(武汉)教授、博士生导师,探矿工程专业,从事岩石破碎和金刚石工具的教学和科研工作,duanlongchen@163.com。

低得多。

链终止——两个游离基结合,终止了增长着的聚合链。

链转移——一个增长着的大的游离基能与其他分子,如溶剂分子或抑制剂发生作用,使原来的活性链消失成为稳定的大分子,同时原来不活泼的分子变为游离基。

2.2 不饱和聚酯固化过程的表现特征变化

不饱和聚酯树脂的固化过程可分为3个阶段。

(1)凝胶阶段:从加入固化剂、促进剂以后算起,直到树脂凝结成胶冻状而失去流动性的阶段。该阶段中,树脂能熔融,并可溶于某些溶剂(如乙醇、丙酮等)中。这一阶段大约需要几分钟至几十分钟。

(2)硬化阶段:从树脂凝胶以后算起,直到变成具有足够硬度,达到基本不粘手状态的阶段。该阶段中,树脂与某些溶剂(如乙醇、丙酮等)接触时能溶胀但不能溶解,加热时可以软化但不能完全熔化。这一阶段大约需要几十分钟至几小时。

(3)熟化阶段:在室温下放置,从硬化以后算起,达到制品要求硬度,具有稳定的物理与化学性能可供使用的阶段。该阶段中,树脂既不溶解也不熔融。我们通常所指的后期固化就是指这个阶段。这个阶段通常是一个很漫长的过程,通常需要几天或几星期甚至更长的时间。

3 可控复合浆液的配方选择

3.1 浆液的主要性能参数

3.1.1 固化时间

固化时间是首要的性能参数,固化时间主要由促进剂的加量决定,文中要求浆液的固化时间为60 min左右。从加入促进剂到固化(温度最高,放热量最大)为止,也就是达到硬化阶段为止。

不饱和树脂的固化是个逐步的过程,达到一定程度之后,由于分子网络限制,继续反应进行很慢,但是仍在进行。

3.1.2 抗压强度

固结体的抗压强度也是重要的性能参数。笔者采用WE-100B型液压式万能试验机测定强度。固结体属于塑性材料,其破坏没有明显的标志。其应力应变曲线大致与低碳钢的相似分为4个阶段,即:弹性阶段、屈服阶段、强化阶段、破坏阶段。

选择弹性阶段结束屈服阶段开始时的荷载作为固结体的抗压强度,即固结体在荷载下有明显变形或者仪器指针从匀速变化到突然减速的界点为荷载

值,除以相应的横截面积为固结体抗压强度。

3.1.3 固结体的变形量

固结体在荷载下不应发生过多的压缩,也就是固结体应满足一定的刚度。本试验测定的变形量指固结体达到弹性阶段末端所具有的变形量,也就是弹性变形。

3.2 可控复合浆液的正交试验及优选配方的确定

采用“四因素、三水平”的L₉(3⁴)正交试验表来试验可控复合浆液各因素作用的大小及优选配方。

试验的因素水平及试验结果分别见表1、表2。

表1 可控复合浆液的因素与水平 /g

水平	因素			
	A(不饱和聚酯)	B(过氧化环己酮)	C(萘酸钴)	D(水泥)
1	90	1.0	0.8	10
2	100	1.2	1.0	12
3	110	1.4	1.2	14

表2 可控复合浆液正交试验

序号	因素				性能指标		
	A	B	C	D	固化时间/min	抗压强度/MPa	变形量/mm
1	1	1	1	1	78	27.9	2
2	1	2	2	2	62	32.6	2
3	1	3	3	3	34	41.9	3
4	2	1	2	3	92	27.0	3
5	2	2	3	1	40	44.7	2
6	2	3	1	2	97	28.8	4
7	3	1	3	2	89	29.8	3
8	3	2	1	3	117	25.1	3
9	3	3	2	1	59	39.1	3
I	58	86	97	59	固化时间/min		
II	76	73	71	83			
III	88	63	63	81			
R	30	23	34	24			
I	34.1	28.3	27.3	37.2	抗压强度/MPa		
II	33.5	34.1	32.9	30.4			
III	31.3	36.6	38.8	31.3			
R	2.8	8.3	11.5	5.9			
I	2	3	3	2	变形/mm		
II	3	2	3	3			
III	3	3	3	3			
R	1	1	0	1			

注: I—1水平极值; II—2水平极值; III—3水平极值; R—极差。

由表2可以确定2组优选配方,见表3。

表3 优选配方

序号	因素				性能指标		
	A	B	C	D	固化时间/min	抗压强度/MPa	变形量/mm
2	1	2	2	2	62	32.6	2
9	3	3	2	1	59	39.1	3

从固化时间来看,2组配方都满足工程要

求——1 h左右。但是2组配方的固体抗压强度和变形量有所不同,显而易见强度越大越好,变形量越小越好,但是有一个隐藏的重要指标不可以忽略,之所以要研究水泥-不饱和聚酯复合浆液,就是考虑可以通过添加水泥的方式降低浆液的成本,2个配方中显然序号2的水泥添加率高,因此最终配方为序号2:A(不饱和聚酯)90 g、B(过氧化环己酮)1.2 g、C(萘酸钴)1.0 g、D水泥12 g。其性能为:固化时间62 min、抗压强度32.6 MPa、变形量2 mm。

4 各因素对复合浆液性能的影响

4.1 各因素的影响

由正交试验表3可以得出各组分不同加量对浆液性能的影响,如图1~4所示。

由图1明显看出,随着不饱和聚酯的加量逐渐

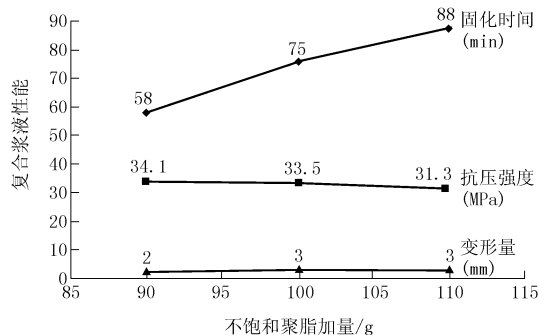


图1 正交试验中不饱和聚酯对复合浆液性能的影响

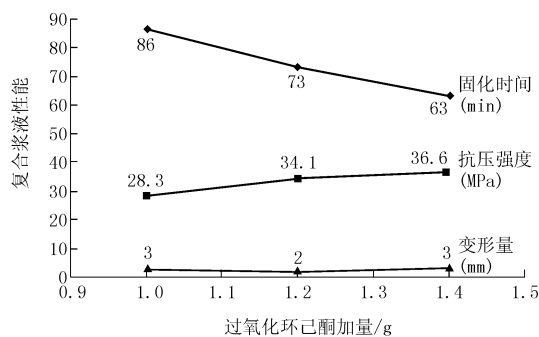


图2 正交试验中过氧化环己酮对复合浆液性能的影响

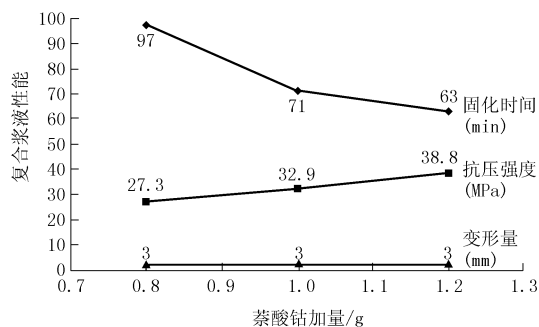


图3 正交试验中萘酸钴对复合浆液性能的影响

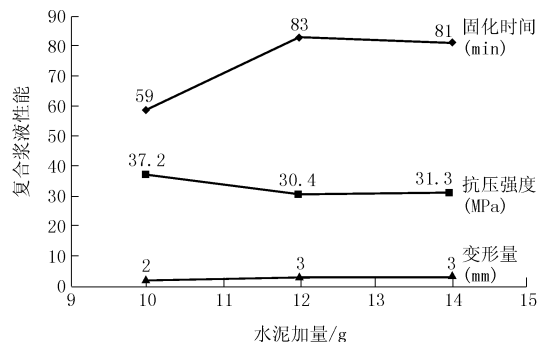


图4 正交试验中水泥对复合浆液性能的影响

变大,复合浆液的固化时间逐渐变大,抗压强度逐渐变小,变形量基本没有变化。不饱和聚酯浆液中随着主剂加量增大,强度是逐渐变大的,与复合浆液的情况正好相反。

由图2可看出,随着过氧化环己酮不断增加,复合浆液固化时间不断缩小,抗压强度逐渐增强,变形量基本不变。此情况与不饱和聚酯浆液的变化一致。

由图3可以得出结论:随着萘酸钴加量不断增加,复合浆液固化时间极剧缩短,强度有一定程度的增强,变形量基本不变。而不饱和聚酯浆液中,随着萘酸钴的增加,强度是减小的,说明复合浆液中促进剂的加量没有达到饱和的程度。

图4中,随着水泥的加量增加,复合浆液性能变化无明显规律,应作补充试验。

4.2 补充实验

在最终优选配方的基础上只改变水泥的加量,其他组分的加量不变。如表4。

表4 水泥对复合浆液的影响

序号	A(不饱和聚酯)/g	B(过氧化环己酮)/g	C(萘酸钴)/g	D(水泥)/g	固化时间/min	抗压强度/MPa	变形量/mm
1	90	1.2	1.0	8	40	53.0	2
2	90	1.2	1.0	10	52	39.1	1
3	90	1.2	1.0	12	62	32.6	2
4	90	1.2	1.0	14	70	30.7	2
5	90	1.2	1.0	16	81	28.8	3

由表4可以得出随着水泥加量的变化复合浆液性能的变化规律,如图5。

从图5可以明显看出固化时间随着水泥的加量增大而增长,水泥在复合浆液中虽然不参加化学反应,只作为添加剂,但是它对复杂的化学反应有一定的抑制作用,比如对化学键的形成以及链分子的形成有阻碍作用,水泥是一种复杂的混合物,其中含有的某些组分的分子阻碍了化学反应的进行,形象来讲就是畅通无阻的公路上突然在路中央出现了一大块石头,严重影响了车辆的运行速度。

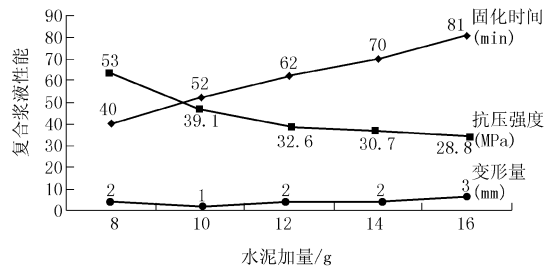


图5 补充实验中水泥对复合浆液性能的影响

因为水泥不参加化学反应,只作为添加剂,这样势必影响固结体的强度,硬生生的添加在不饱和聚酯当中,就像致密的材料中添加了粗颗粒,使本来结实的联结发生了变化,影响了强度。

水泥的加量对变形量的影响很小,但可明显看出,添加水泥后,固结体的变形量较之不添加水泥时候的固结体变形量要小2~3 mm,这说明添加水泥后,复合浆液的塑性减低了,表现出更强的刚性。

5 工程应用

5.1 工程概况

某隧道长16.69 km,山体经历了长期复杂的演变,不良地质发育,隧道施工难度大,亟需解决相关技术难题。DK93+330~430段为震旦系及第三系接触带,岩体工程性质较差,极易发生坍塌掉块现象,经讨论拟采用复合浆液进行加固。

5.2 技术参数

注浆孔排距2000 mm,间距1800 mm,呈梅花型布置。拱顶3排注浆孔孔深6000 mm,两帮和拱肩注浆孔深10000 mm,使用TXU-75型钻机打孔,钻头直径56 mm。使用 $\varnothing 42/60-10$ 型封孔器封孔,全部钻孔采用埋孔口注浆管,孔内下射浆管,全长一次注浆施工。注浆终止压力6~8 MPa(见图6)。

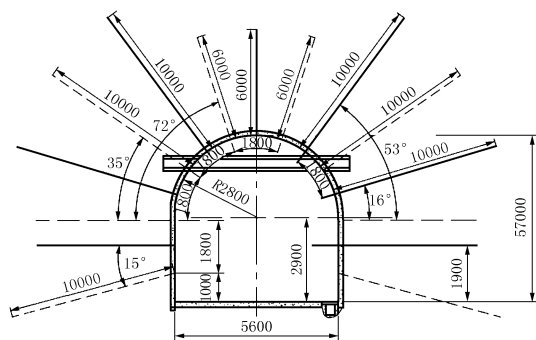


图6 注浆孔布置

5.3 加固效果

隧道围岩体内约0.5 mm以上的裂隙内,都可见清晰的复合浆液脉状充入。岩体细微裂隙内,也

可见不饱和聚酯化学浆固结体。围岩裂隙内的注浆充填体,对破碎围岩进行了较好粘接,注浆充填体与破碎岩块固结成一体,显著改善了围岩承载能力,工程效果显著。

5.4 经济效益

复合注浆施工速度快,施工中不影响其他工序施工,最大限度地解决了工序相互干扰的问题,节约了成本。经计算,比径向水泥注浆每延米断面内节约水泥15 t,一共节约水泥140825 t,节约费用大概125.3万元,经济效益很明显。

6 结论

可控复合浆液的最优配方为:90 g 不饱和聚酯 + 12 g 水泥 + 1.2 g 过氧化环己酮 + 1.0 g 羧酸钴(即质量百分比分别为86.37%, 11.52%, 1.15%, 0.96%),固化时间为62 min,抗压强度为32.6 MPa,变形量为2 mm。复合浆液中引发剂和促进剂对固化时间和强度都起促进作用,但是过多的促进剂对强度起抑制作用。

水泥的添加对强度有抑制作用,这是因为水泥作为添加剂没有参加化学反应,只是与不饱和聚酯混合,随着浆液的固结,水泥被“困”在其中。水泥的加量不宜过多,过多的水泥不仅是强度降低,而且降低浆液的粘结力。

工程应用结果表明,复合浆液处理效果良好、经济效益明显,有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 于同福,毕鸿琴,唐世珩,等. 不饱和聚酯树脂的常温固化[J]. 热固性树脂,2006,21(4):50-53.
- [2] 柳湘云,张洪斌. 不饱和聚酯树脂涂膜及其工艺研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报,2000,16(5):46-51.
- [3] 孟季茹,赵磊,梁国正,等. 不饱和聚酯树脂氧化还原引发体系的最新进展[J]. 热固性树脂,2001,16(3):34-37.
- [4] 陈永杰,刘公召,关瑾. 钻与其它金属的复合物对不饱和聚酯固化的促进作用[J]. 辽宁化工,1997,26(5):276-277.
- [5] 邹盛欧. 聚合引发剂有机过氧化物[J]. 广东化工,2001,(1):5-9.
- [6] 阮文军,靖向党,王彪. 磷酸盐缓凝剂的优选与水泥复合浆液性能研究[J]. 地质与勘探,2002,38(4):83-86.
- [7] 阮文军,张恒志. 水泥-粘土稳定浆液的试验研究[J]. 长春工程学院学报,2003,4(4):5-7.
- [8] 王文臣. 钻孔冲洗与注浆[M]. 北京:冶金工业出版社,1996.
- [9] 靖向党. 钻孔工程[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
- [10] 阮文军,王文臣,胡安兵. 新型水泥复合浆液的研制及其应用[J]. 岩土工程学报,2001,23(2):212-216.
- [11] 孙丙伦,陈师逊,陶士先. 复杂地层深孔钻探泥浆护壁技术探讨与实践[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程),2008,35(5):13-15.
- [12] 刘盘阁,袁金凤,洪奕,等. 不饱和聚酯蒙脱土纳米复合材料固化行为的研究[J]. 河北工业大学学报,2004,33(1):98-101.