

煤矿用聚氨酯煤岩体加固剂的研究进展

陈 曦 柳海宁 刘志双 胡 娅

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘要: 高分子煤岩加固剂在解决煤矿工作面塌冒治理及顶板维护、巷道加固和不良地质条件下的围岩固化等安全问题中,以其安全、高效和快捷等特点广泛应用。重点介绍了聚氨酯类煤岩体加固剂的性能特点和组成,分析了存在的缺陷,提出了相应的改进措施。简要介绍了聚氨酯类煤岩体加固剂在国内外的研究进展。

关键词: 煤岩体加固; 聚氨酯; 改性

中图分类号:TD265.4

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)04-0108-05

中国北方型煤田普遍受到奥灰水威胁,煤层抗压强度低,易破碎变形,容易产生裂缝和较大的断裂带;破碎松散围岩区和裂隙发育带在动压增大情况下极易冒顶、产生地下水灾等^[1-2]。通过在煤层破碎岩层中注入高分子化学煤岩体加固剂可将裂缝和裂纹粘结在一起,注入浆体的物料可被强劲地锁紧在一起,防止相互已锁紧的岩块之间发生相对移动,最终达到煤岩加固的目的。

常用的煤岩体加固剂主要有聚氨酯类、环氧树脂类、丙烯酸胺类、丙烯酸盐类、脲醛树脂类等^[1]。其中,环氧树脂类加固剂具有良好的粘接性,固化收缩率小,在固化过程中不产生气体,耐热性、耐药品性、耐久性优良,但浆体僵硬,柔韧不足;丙烯酸胺类加固剂,浆液粘度小,可灌性好,胶凝时间可控,透水性低,但价格昂贵,抗压强度低,耐久性较差,具有腐蚀性,浆液有毒性,会造成环境污染;丙烯酸盐类加固剂可灌性好,浆液胶凝时间可控,但抗压强度较低。在所有类型的加固剂中聚氨酯类加固剂因具有粘度适中、凝结时间可调,固结后质量轻、导热系数低、耐化学腐蚀等优点,在很多大中型煤矿中得到了广泛的推广和应用。

1 聚氨酯类煤岩体加固剂的性能特点

聚氨酯类煤岩体加固剂是一种化学浆液,由聚

氨酯预聚体和添加剂(溶剂、催化剂、缓凝剂、表面活性剂、增塑剂等)组成。它的主要有效成分是过量二异氰酸酯(或多异氰酸酯)与聚醚多元醇反应制得的端基为异氰酸酯($-NCO$)的预聚体^[2]。

将聚氨酯煤岩体加固剂注入煤岩的缝隙后,预聚体的端基 NCO 与煤岩缝隙表面的水分发生扩链交联反应,在缝隙中逐渐硬化,形成了具有一定强度的不透水的凝胶状固结体。这种固结体中含有大量的极性基团(氨基甲酸酯基、脲基、醚键等),这些极性基团与煤岩缝隙表面以及矿物颗粒间有很强的粘接力。反应同时放出 CO_2 ,在相对封闭的体系中能产生很大的内压力,推动加固剂向煤层中的孔隙、裂缝深入扩散,加固效果提高^[3]。

2 组成和分类

聚氨酯类煤岩体加固剂可分为水溶性(亲水性)和油溶性(疏水性)两大类。

2.1 水溶性聚氨酯类加固剂的制备

水溶性聚氨酯是聚氨酯溶解或分散于水中,形成的聚氨酯分散体。它以水为分散介质,且易分散于水中,遇水自乳化,立即进行聚合反应,具有不燃、无毒、不污染环境、节省能源和资源等优点。聚合反应生成的固结物具有良好的弹性、抗渗性和耐低温性,并对煤岩具有良好的粘结性能。

收稿日期:2011-03-07

基金项目:中国矿业大学(北京)大学生创新性实验计划(091210z)

作者简介:陈 曦(1988—),女,河北石家庄人,主要从事水溶性聚氨酯煤岩加固剂的改性研究。

水溶性聚氨酯的制备可采用外乳化法和自乳化法^[4-7]。外乳化法是指采用外加乳化剂,在强烈搅拌下将聚氨酯强制分散于水中的方法。该法所制聚氨酯乳液的粒径较大,粒径分布宽,储存稳定性差,产品固化后耐水性、强韧性和粘结性等力学性能较差。自乳化法又称内乳化法,是指在制备聚氨酯分散液的过程中引入亲水成分,不需乳化剂即可形成稳定乳液的方法^[5],且制成加固剂的力学性能和其它应用性能优良,故目前水性聚氨酯的制备和研究主要以自乳化法为主。

2.2 油溶性聚氨酯类加固剂

油溶性聚氨酯国内俗称“氰凝”,是由天津大学于1973年首先研制成功的。油溶性聚氨酯预聚体是由低分子质量聚氧化丙烯多元醇(如N303, N204)与多异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯TDI、二苯基甲烷二异氰酸酯MDI、多亚甲基多苯基多异氰酸酯PAPI)反应制得。油溶性聚氨酯的性能指标范围较宽,形成的固结体强度大、抗渗性好,具有防腐、耐化学介质和耐高低温性能。但是由于“氰凝”的NCO含量高,所以固结物弹性差^[6]。国外一般油溶性聚氨酯固结剂的用量比水溶性的大。但在国内由于油溶性材料价格高、产品质量不稳定,因此生产单位少。

油溶性聚氨酯制备方法有一步法和预聚法2种。一步法是将多异氰酸酯和聚醚多元醇在现场通过比例泵混合,可以由催化剂在数秒至数分钟内快速固化,但该方法对设备要求较高。预聚法则是预先将多异氰酸酯和聚醚多元醇进行反应,生成分子量较大的线型预聚体,由单液泵进行灌注。由于预聚体粘度较大,通常需要加入丙酮、二甲苯等溶剂,以降低粘度,提高可灌性^[7]。

3 加固剂的改性

单一的聚氨酯类煤岩体加固剂在应用上存在固含量低、自增稠性差、粘结强度低、耐水性差等缺点。因此必须对聚氨酯进行改性以满足不同的需求。

3.1 力学性能的改性

作为煤岩体加固剂,其力学性能主要包括膨胀倍数、抗压、抗拉、抗剪强度等,力学性能的好坏直接影响加固效果和矿井安全。提高力学性能的方法主要是在以聚氨酯为骨架的结构中加入一些基团或材料,通过很多极性基团结合形成的氢键贯穿

交结成具有高力学性能的聚氨酯交织网络。目前研究较多的有交联改性、环氧树脂改性、丙烯酸酯改性、有机硅改性、纳米改性、纤维改性和复合改性等。

姜大伟等^[8]采用向聚氨酯水性乳液中滴加丙烯酸单体,进行复合乳液聚合或用互穿网络聚合的方法,制备聚氨酯/聚丙烯酸复合乳液。研究表明,互穿网络聚合的材料在弹性模量、拉伸强度等方面具有优良的性能,在聚氨酯/聚丙烯酸复合乳液制备过程中,NCO端基的含量高低直接影响这2种材料的相容性。

DadbinS等^[9]研究了经过丙烯基二甘醇碳酸酯改性后聚氨酯合成材料的力学性能,研究表明该改性材料的断裂强度、弹性模量、断裂伸长率及抗张强度都有一定程度的提高。

尚蕾等^[10]采用同步法合成了聚氨酯(PU)/环氧树脂(ER)互穿网络聚合物,并对其性能进行了研究。研究表明环氧树脂的加入改善了聚氨酯基体材料的压缩性能,少量加入环氧树脂对冲击性能影响不大,但是随着添加量的增大,环氧树脂的刚性使基体材料的冲击性能有所下降。另外加入环氧树脂后,NCO基与聚醚及环氧树脂的反应产生竞争,导致了体系的复合损耗因子峰值所对应温度的降低。

Javani I等^[11]采用12 nm的SiO₂粒子对聚氨酯固结剂进行改性,研究表明纳米SiO₂作为一种辅助物理交联剂,增加了聚氨酯基体中软段的模量,提高了硬度和抗压强度。而且任何浓度的纳米SiO₂都可以降低聚氨酯材料的压缩强度,使其硬度和抗压强度增强,弹性降低。

张瑞英等^[12]以不同纳米材料有机蒙脱土为原料,制备了聚醚多元醇(POP)插层蒙脱土(MMT),在制备硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)时将POP-MMT按质量分数1.0%~5.0%加入(RPUF本身配方不变)进行单体插层聚合。实验表明,不同比例POP-MMT-1加入RPUF中其压缩强度均比未加入时低,但在不同加入比例中4%为最大;POP-MMT-2加入RPUF中其压缩强度也在4%时呈最大,达6235 N,并且比未加时有所增大。说明二者相容性好,且4%为最佳添加量。

姜鑫等^[13]采用在聚氨酯固结剂中引入空心玻璃微珠增强其强度,研究了用偶联剂处理后的玻璃微珠对全水发泡聚氨酯的微观形貌和压缩性能的

影响。结果表明,通过适当的方法可以将偶联剂以氢键或化学键的方式连接到玻璃微珠表面,经过偶联剂处理的玻璃微珠与硬质聚氨酯基体具有较好的相容性和界面强度。当玻璃微珠 K46 占聚醚多元醇质量小于 6% 时,对泡孔形貌影响较小。当 KH550 处理过的玻璃微珠 K46 的添加量为聚醚多元醇质量的 6% 时,聚氨酯的压缩强度提高将近 10%。

赵斌等^[14]通过比较不同 SiO_2 颗粒含量以及纤维对于聚氨酯固结剂力学性能的增强作用,结果表明采用质量分数为 3%~5% 碳纤维增强和质量分数为 20% 的 SiO_2 颗粒填充聚氨酯,可以使其综合力学性能达到一个最优值。增强剂中 SiO_2 颗粒的含量对聚氨酯的硬度、拉伸强度以及冲击强度有明显影响。聚氨酯固结剂的硬度和拉伸模量随 SiO_2 含量的增加而增加,冲击强度则相反。当增强剂采用玻璃纤维时,填充量为 7%~8%,长径比为 140 的纤维所得聚氨酯固结剂的拉伸强度最高。

3.2 粘结强度的改性

聚氨酯加固剂中—NCO 端基可与煤岩矿井中的水反应,生成的脲键与金属氧化物之间由于氢键而螯合形成酰胺—金属氧化物络合物,还能与金属水合物形成共价键等,它们能够在岩层表面形成高表面张力的粘结层,达到很好的补强加固效果;而且—NCO 含量越高,聚氨酯加固剂的粘结强度越好。但—NCO 含量过高会增加浆液的毒性,降低固结体的韧性。为了达到绿色环保和保证其韧性,可以采用加入稳定剂和引入较多极性基团提高固结体的粘结性能^[15]。

张志耕等^[16]使用环氧丙烯酸酯对聚氨酯预聚体进行了改性反应。结果表明当聚氨酯预聚体和环氧丙烯酸酯质量比为 2:3 时综合性能最好,所得固结剂的粘结强度为 3.8 MPa。当树脂质量分数为 60%,单体质量比为 90:10,引发剂为 2%,促进剂为 2%,树脂综合性能较优。改性的灌浆材料低温下容易固化,甚至在 -15℃ 下也能固化。

范兆荣等^[17]以高活性亲水聚醚多元醇、异氰酸酯和助剂为原料制得了单组分水性聚氨酯灌浆材料,并对预聚体的—NCO 含量、催化剂的种类及用量等影响因素进行了研究。研究结果表明预聚体的—NCO 含量为 3%~4.5%,采用加入量为 0.4%~0.9% 的三乙胺作为催化剂活性较高,稳定剂的加入量为 0.03%~0.05% 为宜,浆液的粘结强度可达到

1.05~1.16 MPa。

赵晖等^[18]选择 EO/PO 质量比为 85:15 的共聚醚与甲苯二异氰酸酯反应,加入 0.1% 稳定剂,在高真空度下脱水,反应温度为 80~90℃,反应时间为 3 h,综合考虑预聚体粘度强度和可灌性,—NCO 最佳质量分数为 6%~8%,制得粘结强度可达到 1.928 MPa 的水溶性聚氨酯化学灌浆材料。

3.3 阻燃性能的改性

矿井中,煤体本身存在着自燃的隐患,而聚氨酯类加固剂的氧指数达到了 20%,也对井下的安全造成了威胁,而且加固剂燃烧时还会产生大量的烟尘和 CO、HCN 等有毒气体^[19],不仅污染了环境,而且危害了井下工作人员的健康。因此,增强加固剂的阻燃性能是保证矿井安全的一个重要课题^[20-21]。

增强聚氨酯加固剂阻燃性能的方法有物理法和化学法^[22]。物理法包括添加阻燃剂、浸渍和涂敷法,即在聚氨酯中添加磷系、卤素系化合物,机械地混合、浸渍或涂敷,达到阻燃的效果。常用阻燃剂有三氯丙基磷酸酯(TCPP)、三氯乙基磷酸酯(TCEP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP)^[23]。化学法包括结构改性法和反应型阻燃法。结构改性法将聚氨酯结构中一部分结构用热稳定性更高的芳杂环结构取代,杂环结构大大提高了聚合物制品的耐热性;反应型阻燃法在原料异氰酸酯或有机多元醇键上引入氯、溴、磷、锑等难燃元素,通过反应型的阻燃剂与聚氨酯进行共聚或接枝,达到阻燃效果。

由于反应型阻燃水性聚氨酯具有良好的耐久性,并且阻燃剂在使用过程中不会析出,成为目前阻燃水性聚氨酯研究的热点。其中以研究含磷反应型阻燃的居多,其次为卤系,硅阻燃水性聚氨酯的研究并不多见。Shao C H, Wang T Z^[24-25]合成了一系列含磷交联剂,并引入水性聚氨酯中,使其具有阻燃性;王炜^[26]以含磷、卤素类阻燃性聚醚和异氰酸酯二异氰酸酯为原料,二元胺为扩链剂,以亚硫酸氢钠为封端剂,制备了水性聚氨酯阻燃整理剂。在达到解封温度以后,释放出一NCO 基团,在纤维表面交联成膜或与纤维活性基团结合。K. Mequanint^[27]采用含磷聚醚多元醇合成了氧指数高的阻燃水性聚氨酯,使聚氨酯的阻燃性能显著提高。

陈鹤等^[28]以阻燃成分二溴新戊二醇(DBNPG)为扩链剂在聚氨酯硬段结构中引入阻燃元素,合成一系列不同改性程度的阻燃水性聚氨酯,可大大减少阻燃剂的用量,降低成本,同时具有较好的阻

燃效果。氧指数测试发现,水性聚氨酯的氧指数随 DBNPG 改性程度增加而增加,其中 15% 改性的聚氨酯氧指数已达 29.6%,使聚氨酯由可燃降低为难燃。

张理平等^[29]以不同系的多种阻燃剂添加于聚氨酯固结剂中,进行部分物性和阻燃性能的对比试验。结果表明,液态阻燃剂对聚氨酯固结剂物理力学性能方面的影响明显小于固态阻燃剂,大分子量的反应型阻燃剂明显小于添加型阻燃剂;磷系阻燃剂可形成液态覆盖层,对聚氨酯软泡的阻燃效果最好。

随着近年来对聚氨酯材料环保标准的不断提高,研究高效低毒、无尘或少尘、低发烟的阻燃剂,减少使用或不使用含卤阻燃剂将成为聚氨酯行业的必然趋势。胡兴胜等^[30]对近年出现的一种新型膨胀阻燃剂——可膨胀石墨(EG)在聚氨酯固结剂中的阻燃性能与其它几种无卤阻燃剂作了比较。结果表明,EG 阻燃聚氨酯固结剂的效果最好;并且 EG 与这些无卤阻燃剂之间存在着协同或反协同作用,其中 EG 与 2 种含磷阻燃剂聚磷酸铵(APP)和磷酸三乙酯(TEP)的协同效果最好。

4 结 语

随着煤炭事业的发展及对井下安全问题重视程度的不断提高,高分子化学材料作为解决煤矿安全生产的先进技术,已经被国内引进、消化和吸收。特别是聚氨酯类的煤岩体加固剂,在解决煤矿工作面塌冒治理及顶板维护、巷道加固、煤仓的渗漏水及涌水及不良地质条件下围岩固化等安全问题中发挥着重要作用。

随着环境问题受到全世界的重视,环境友好型高分子材料逐渐成为发展的主流。为此,应该在无毒催化剂的研制、无溶剂型加固剂的开发及水做介质的煤岩体加固剂的研制等方面努力探索,使无公害、耐久性好、适应工程各种苛刻要求,且价格低廉的煤岩体加固剂得到广泛的推广和应用。

参考文献:

- [1] 盖相森. 煤矿化学灌浆技术新进展[J]. 科技资讯, 2009(26): 27-28.
- [2] JC/T 2041—2010 聚氨酯灌浆材料[S].
- [3] 刘益军, 王毅, 赵晖, 等. 聚氨酯灌浆材料评述[J]. 粘接, 2005, 26(4): 40-42.
- [4] 任伟, 徐海涛, 杨勇, 等. 水性聚氨酯的制备和应用进展[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(3): 28-31.
- [5] 汪国元, 黎苇, 黄勇, 等. 水性聚氨酯的制备与应用进展[J]. 江西科学, 2010, 28(3): 307-310.
- [6] 范兆荣, 吴晓青, 刘运学, 等. 油溶性单组分聚氨酯灌浆材料的研制[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(5): 31-35.
- [7] 杜志龙, 林忠华, 程平元, 等. 油溶性聚氨酯化学灌浆材料的环保化研究[A]. 绿色化学灌浆技术第十一次全国化学灌浆学术交流会论文集[C]. 武汉: 长江出版社, 2006.
- [8] 姜大伟, 包建军, 周华龙. PU/PA 复合材料结构与性能的研究[J]. 中国皮革, 2005, 34(5): 27-31.
- [9] Dadbin S, Chap lin R P. Morphology and mechanical properties of interpenetrating rating polymer networks of poly (allyl diglycol carbonate) and rigid polyurethane [J]. Applied Polymer Science, 2001, 81 (14): 3361-3365.
- [10] 尚蕾, 黄奕刚, 王建华, 等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物的性能研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 552-553.
- [11] Javan I, Zhang W, Karajkov E, et al. Effect of nano and micro - silica fillers on polyurethane foam properties [J]. Cellular Plastics, 2002, 38 (3): 229-239.
- [12] 张瑞英, 梁成刚. 纳米改性聚氨酯硬泡的制备[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2006, 37(6): 719-721.
- [13] 姜鑫, 杨振国. 玻璃微珠表面改性方法及其对硬质聚氨酯泡沫性能的影响[J]. 复旦学报(自然科学版), 2007, 46(3): 297-301.
- [14] 赵斌, 杨振国, 王建华, 等. 混杂增强聚氨酯复合硬泡塑料的物理及力学性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(6): 1-6.
- [15] 杨绍斌, 郑扬, 陈芳芳. 矿业工程用聚氨酯注浆材料的研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(1): 111-115.
- [16] 张志耕, 张亚峰, 邝健政, 等. 聚氨酯改性环氧丙烯酸酯灌浆材料的制备[J]. 新型建筑材料, 2006(4): 56-59.
- [17] 范兆荣, 刘运学, 谷亚新, 等. 水性单组分聚氨酯灌浆材料的研制[J]. 中国胶黏剂, 2007, 16(12): 36-38.
- [18] 赵晖, 何凤, 刘益军, 等. 水溶性聚氨酯化学灌浆材料的研制[J]. 化工新型材料, 2005, 33(8): 61-63.
- [19] 常海, 王吉贵, 甘孝贤. 国外含磷系、卤素系阻燃聚氨酯材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 56-59.
- [20] Luda M P, Bracco P, Costa L, et al. Discolouration in fireretardant flexible polyurethane foams [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 41 (3): 235-240.

- [21] Witte ,Anne ,Kriegre ,et al. Halogen free pentane blown flame retardant rigid polyurethane foam and a process for its production [P]. US Patent: US ,6593385 ,2001 - 10 - 25.
- [22] 金军. 聚氨酯硬质泡沫阻燃技术研究及趋势 [J]. 安徽冶金科技职业学院学报 ,2007 ,17(4) : 67 - 70.
- [23] 史以俊 ,罗振扬 ,何明 ,等. 含磷阻燃剂对聚氨酯硬泡燃烧特性影响的研究 [J]. 聚氨酯工业 ,2009 ,24(5) : 23 - 25.
- [24] Shao C H ,Wang T Z ,Chen G N. Aqueous-based polyurethane with dual-functional curing agent [J]. Journal of Polymer Research ,2000 ,7(1) : 41 - 49.
- [25] Wang T Z ,Chen K N. Preparation and characterization of P (st - co - 4VP) particles produced by using emulsifier-free emulsion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science ,1999 ,74(6) : 2499 - 2509.
- [26] 王伟 ,徐鹏. 水性聚氨酯阻燃剂的研制 [J]. 印染助剂 ,2004 ,21(5) : 32 - 35.
- [27] Mequanint K ,Sanderson R ,Pasch H. Thermogravimetric study of phosphated polyurethane ionomers [J]. Polymer Degradation and Stability ,2002 ,77 (1) : 121 - 128.
- [28] 陈鹤 ,罗运军 ,李杰. 硬段阻燃改性水性聚氨酯的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程 ,2008 ,24(6) : 79 - 82.
- [29] 张理平 ,王俏. 不同阻燃剂对聚氨酯软泡阻燃性能影响的研究 [J]. 材料开发与应用 ,2006 ,21(3) : 4 - 6.
- [30] 胡兴胜 ,郝建薇. 可膨胀石墨在硬质聚氨酯泡沫阻燃性能中的研究 [J]. 塑料 ,2004 ,33(1) : 45 - 47.

Research progress of polyurethane for consolidating coal and rock mass

CHEN Xi ,LIU Hai-ning ,LIU Zhi-shuang ,HU Ya

(School of Chemical and Environmental Engineering ,China University of Mining and Technology (Beijing) ,Beijing 100083 ,China)

Abstract: Mine chemical polymer known for its high quality efficient characteristics can be used to consolidate coal and rock in solving the mining face sinking and the roof safeguard ,the roadway reinforcement and the surrounding rock solidification under the unfavorable geological conditions. Emphasize the characteristic and performance of mine polyurethane ,also introduce its development progress at home and abroad. Provide some corresponding improvement measures after analyzing its disadvantage.

Key words: consolidating coal and rock mass; polyurethane; modification

(上接第 87 页)

Thermodynamic study of abandoned coke powder purification using hydrometallurgy

YANG Yang^{1,2} ,NING Zhe^{1,2} ,XIE Ke-qiang^{1,2} ,MA Wen-hui^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering ,Kunming University of Science and Technology ,Kunming 650093 ,China;
2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy ,Kunming University of Science and Technology ,Kunming 650093 ,China)

Abstract: The thermodynamics study of the leaching process can reveal the changing regularity of reaction heat ,the feasibility and the necessary condition of reacting automatically. Analyze the abandoned coke powder from Yunnan Province. It was studied with high pressure in acid leaching and alkaline leaching ,and the two thermodynamic analysis of the reaction. The results show this study can provide theoretical base for lowering ash content in abandoned coke powder. The coke is molded after removing the ash ,which can be used as reducing agent in metallurgy and chemistry (mainly calcium carbide) industry.

Key words: coke; thermodynamics; hydrometallurgy; alkaline leaching; acid leaching