

中国水利学会 化学灌浆分会 编
地基与基础工程专业委员会

绿色化学灌浆技术

主 编 蒋硕忠
副主编 张 捷



长江出版社

中国水利学会 化学灌浆分会 编
地基与基础工程专业委员会

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

主 编 蒋硕忠

副主编 张 捷

长江出版社



图书在版编目(CIP)数据

绿色化学灌浆技术/蒋硕忠主编. —武汉:长江出版社,2006.8

ISBN 7-80708-161-9

I. 绿... II. 蒋... III. 化学灌浆—无污染技术—文集
IV. TU755.6—53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 087596 号

绿色化学灌浆技术

蒋硕忠 主编

责任编辑:贾茜

技术编辑:王秀忠

装帧设计:刘斯佳

责任校对:李海振

出版发行:长江出版社

地 址:武汉市汉口解放大道 1863 号

邮 编:430010

E-mail:cjpub@vip.sina.com

电 话:(027)82927763(总编室)

(027)82926806(市场营销部)

经 销:各地新华书店

印 刷:武汉中远印务有限公司

规 格:787mm×1092mm 1/16

26.625 印张 630 千字

版 次:2006 年 8 月第 1 版

2006 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 7-80708-161-9/TV.38

定 价:98.00 元

(版权所有 翻版必究 印装有误 负责调换)

论文集编辑委员会

主 编 蒋硕忠

副主编 张捷

委 员 (以姓氏笔画为序)

邓敬森 邝健政 邱敏 张良秀

郑亚平 屈高见 饶明

秘书长 汪在芹

审 稿 (以姓氏笔画为序)

汪在芹 张声华 张捷 蒋硕忠

熊厚金 薛绍祖

编 务 车子刚 蒋丹



中国水利学会
地基与基础工程专业委员会

化学灌浆分会委员名单

主 任	蒋硕忠				
副 主 任	张良秀	邝健政	邱敏	张捷	屈高见
	饶明(女)	郑亚平	邓敬森		
秘 书 长	汪在芹				
顾 问	冯善彪	谭日升	张声华	曹光钊	李汉阳
	肖田元	包银鸿	徐家林	陈金石	杜嘉鸿
	熊厚金	薛绍祖	梅锦煜		
委 员	董建军	陈芙蓉	魏涛	熊进	周和清
	陈宛平(女)	郑亚平	吕联亚	谭建平	
	唐玉书	孙亮	刘伟区	葛家良	程维斌
	肖长华	林天安	耿同谋	涂建湘	贾静怡(女)
	陈永夏	翟金明	廖国胜	王杰	殷素红(女)
	吉永年	白求力	邱小佩(女)	陈自森	
	刘孔凡(女)	叶强	祝红	骆顺和	
	黄惠民	武培松	周盛东	谢益民	
秘 书	车子刚	蒋丹(女)			

前 言

人类文明和社会进步要求坚持以人为本的科学发展观,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,这都要求化学灌浆工作者实施绿色化学灌浆。同时,实施绿色化学灌浆也是从事化学灌浆工作者高尚职业道德的要求和良好自身素质的体现。

化学灌浆技术是一项造福人类的科学技术,曾对我国建设事业作出过较大贡献,功不可没。但也应该看到目前国内有些化学灌浆浆液尚未达到无公害水平,不少化学灌浆施工还存在环境污染问题,实施绿色化学灌浆的确任重道远。

第十一次全国化学灌浆学术交流会是中国水利学会化学灌浆分会首次以绿色化学灌浆为主题,交流我国绿色化学灌浆技术在浆材、设备、工艺、开发、生产及推广应用等方面的研究成果的会议,其目的是促进整个化学灌浆行业环保意识的跃升,从而促进实施绿色化学灌浆工作向前迈出一大步。

本次会议论文集集中有关绿色化学灌浆的含义、意义、要求和实施办法的讨论,不仅对化学灌浆界统一认识、规范行为、改进工作很有积极意义,更重要的还在于对今后新浆材品种的设计和对已有浆材品种无公害改造上具有现实指导意义。

实施绿色化学灌浆,新浆材品种的设计很重要,它应考虑选择浆液的主剂、溶剂、固化剂等主要组分时要尽量避开致癌、剧毒化合物,浆液 LD_{50} 、 LC_{50} 至少要达到无公害水平。而目前更为迫切和重要的任务还是对已有浆材品种的无公害改造,这应充分发挥化学灌浆科研工作者的聪明才智和主动性,通过刻苦钻研,积极探索,努力工作来逐步解决。

应该看到,实施绿色化学灌浆不是仅仅通过科研工作者单方面就能实现的事,它涉及设计、科研、施工、材料、设备、工艺、安全防护、环保多个方面。因此,实施绿色化学灌浆应是上述各方团结、合作、齐心协力才能真正实现的共同事业。

这次学术交流会共收到全国水电、交通、化工、建材、采矿、武警、科研院所、大专院校、勘测设计、施工、民营企业等系统共 80 余篇论文,编委

会审定录用了与化学灌浆有关的 73 篇，汇编成论文集，其内容涵盖绿色化学灌浆的浆材研制、设备开发、工艺创新、工程应用、理论探索、化学灌浆设计和环境保护，论文中还含有一些新概念、新浆材、新设备、新工艺，内容丰富，具有一定的水平和代表性。我们相信，通过交流大家都会有所收获，并对推动和促进我国今后实施绿色化学灌浆大有益处。

本次会议论文集的编辑、出版得到了广大论文作者们的热情投稿支持，同时也得到论文集编辑委员会的各位委员不辞辛苦的指导，得到杭州国电水利电力工程有限公司的大力资助，得到长江出版社的密切配合，我在这里代表化学灌浆分会，代表论文集主编向为本次学术交流会论文集的编辑、出版工作付出辛勤劳动的上述单位和人员表示衷心的感谢！

蒋硕忠

2006.8.

目 录

综述

绿色化学灌浆技术研究	蒋硕忠 (2)
努力促进化学灌浆技术符合环保安全要求	包银鸿 (9)
聚氨酯化学灌浆材料浅析	张捷 (14)
化学灌浆技术与环境保护	郑亚平 李国庆 (19)
试论绿色化学灌浆	陈雪云 邓敬森 (24)
浅谈聚氨酯化学灌浆的环保性能	黄惠民 倪清群 赫世钢 (31)

理论探索

低渗性闪云斜长花岗岩断层水泥/化学复合灌浆机理研究	董建军 朱寿峰 魏涛 陈彦生 (36)
高渗透性环氧化学灌浆材料界面张力的研究	何泳生 冼安如 叶林宏 (46)
岩体裂隙网络注浆模型研究	冯志强 康红普 (50)

浆材研究

CH 系环保型高强环氧灌浆材料的研究	董建军 高大水 王鑫 周启 (57)
CH 系环保型弹性环氧灌浆材料的研究	董建军 王鑫 刘鹏科 (62)
高渗透改性环氧化学灌浆浆材中化—798—Ⅲ的性能特点及应用	叶林宏 冼安如 何泳生 (66)
HK—WG—23 无溶剂环氧灌浆材料的研制以及与 Fosroc 的 Nitofill EPLV 比较	林忠华 (71)
改性乙烯基酯树脂水下灌浆材料	宾斌 张亚峰 邝健政 徐宇亮 (75)
环氧树脂灌浆材料水性化的研究途径	魏涛 周武 李珍 李晓鄂 (80)
新型灌浆材料的研制与应用	祝烨然 卢安琪 (83)
无毒(非铬)木素类化学灌浆材料的试验研究	杜嘉鸿 赵顺生 王杰 (89)

三峡工程丙烯酸盐灌浆材料研究	陈昊 王坦 (96)
丙烯酸糠醇酯树脂改性环氧灌浆材料的制备	陈艳春 张亚峰 邝健政 (101)
HK—G 系列环氧灌浆材料性能及应用	陆志华 (106)
丙烯酸环氧树脂与聚氨酯互穿聚合物网络灌浆材料的研究	苏杰 魏涛 蔡胜华 陈昊 张杰 (111)
高寒干旱地区用灌浆材料的制备和性能	张亚峰 薛炜 徐宇亮 邝健政 (117)
碱激发碳酸盐矿灌浆材料的制备与模拟灌浆试验	殷素红 王元光 文梓芸 余其俊 (125)

设备研制

CHDB—I B 单灌化学灌浆泵的研制与应用	董建军 余永志 柏国基 王萍 (134)
CHDB—II B 双灌化学灌浆泵简介	董建军 柏国基 欧阳武 (138)
浅淡化学灌浆自动记录仪的设计原理	孙亮 肖恩尚 陆作海 张良秀 夏可风 唐玉书 (141)

工法开发

“五合一”原位治理技术在混凝土高速公路养护中的实践	邓敬森 高鸿儒 (146)
长江三峡工程永久船闸化学灌浆工艺	孙义勇 邱敏 (154)
长江三峡工程复合灌浆加固断层的关键技术	张孝军 祝红 陈珙新 (159)
湖南筱模水电站复杂地基化学固结灌浆试验	屈高见 田科宏 李智龙 (163)
新安江水电站大坝横缝化学灌浆工艺性试验	王林林 杨宇 (169)
双液法化学灌浆关键技术研究	董建军 陈芙蓉 王鑫 柏国基 (174)
三峡水利枢纽永久船闸竖井化学灌浆施工技术	姜命强 (177)
石泉水电站坝基帷幕丙烯酸盐化学灌浆试验	曹光钊 王聘 (182)
“WSS 工法”灌浆技术在市政府地下软土地层强化止水工程中的应用	王志德 曾德光 (188)
高低压灌浆在渗漏治理工程中的应用	陈汉东 (196)

工程应用

环保型丙烯酸盐灌浆材料及其应用	屈高见 (201)
注浆加固技术在上海地铁深基坑工程中的应用	

.....	王宁 谢益民 薛绍祖 (205)
化学灌浆技术在高寒干旱环境桥涵裂缝补强中的应用	
.....	彭海华 邝健政 薛炜 (212)
黄河上游某水利枢纽排沙洞锚具槽渗油处理试验	
.....	吕联亚 李晓昆 唐文宁 杨宇 (220)
金康水电站厂房底板裂缝处理化学灌浆施工	
.....	孙亮 唐玉书 张良秀 肖恩尚 (225)
长江三峡工程临时船闸坝体槽缝渗漏灌浆处理	唐经华 陈德堂 (228)
分水江大坝横缝渗漏水处理	徐贤良 (231)
浙江省国际金融大厦地下室防渗处理	张继霞 杨猛 (234)
改性环氧树脂浆材 (SK-E 系列) 在挡水坝段渗漏处理中的应用	
.....	苏春荣 过洪文 葛海 张玉宝 郑亚平 陈宛平 赵宇 (238)
小湾电站堰基防渗灌浆浆液研究与应用	
.....	唐玉书 张良秀 肖恩尚 孙亮 (242)
高渗透改性环氧界面粘接剂治理水电厂混凝土输水管的缺陷	
.....	冼安如 何泳生 叶林宏 (247)
黄河小浪底水利枢纽 1~3 号孔板洞充术平压系统环氧灌浆加固处理	
.....	曹珂 马建革 (252)
长江荆江分洪南闸混凝土裂缝处理	
.....	陈芙蓉 张杰 王鑫 欧阳武 (256)
城市垃圾卫生填埋场垂直防渗技术研究	
.....	陈永贵 邹银生 张可能 邓飞跃 (260)
泰安抽水蓄能电站输水隧洞混凝土衬砌裂缝处理	戴杨春 杨宇 (266)
田湾河仁宗海电站 2 号引水隧洞漏水封堵灌浆工程施工	
.....	孙亮 王根柱 肖恩尚 张良秀 唐玉书 (270)
浅谈锦屏二级水电站辅助洞高压大流量涌水封堵	
.....	孙亮 武选正 肖恩尚 唐玉书 智塔 (275)
江西某水电站术机廊道底板裂缝处理	
.....	甘国权 周武 刘鹏科 王鑫 (279)
TK 改性水泥基防渗材料在万家寨引黄工程中的应用	
.....	姜命强 蒋和平 (283)
化学灌浆堵漏防水系统工法在意大利风情区历史建筑地下室修复工程中的应用	李亚军 陈刚生 许金池 (287)
小浪底水利枢纽 3 号进水塔 5 号、6 号发电洞充水平压管道环缝加固处理	
.....	马建革 曹珂 (292)
用化学灌浆补强加固技术处理黄河直岗拉卡水电站压力钢管	
.....	张永军 师存禄 (296)
青田五里亭电站 11 号闸室溢流堰体底板裂缝处理	
.....	裘建平 胡琳琳 (299)

高压灌浆技术在重庆三峡广场堵漏工程中的应用	杜天刚 (304)
汧坑钨矿坑道防水堵漏及化学灌浆	稂秋华 赵少斌 许铭德 (307)
小峡水电站缺陷修复技术	张新国 丁鸿强 (310)

其他

电力行业标准《水工建筑物化学灌浆施工规范》的制定	周厚贵 李焰 孙亮 张捷 (317)
200m 级高面板坝混凝土缝表层止水结构研究和应用	谭建平 王志宏 陈乔 吴启民 (327)
SR 防渗体系在越南宣光工程中的研究与施工	陈乔 谭建平 (334)
纳米 SiO_2 改性环氧树脂的研究	陈宪宏 陈华堂 饶明 (338)
HK-988 树脂锚固剂的性能研究	杜志龙 程红 (343)
多用途 HK 型环氧混凝土(砂浆)	程红 包银鸿 (348)
高喷灌浆防渗墙在水库坝基中的应用	曹健 卢朝霞 蒲玉新 (354)
JGG(T) 粘钢/碳纤维专用胶粘剂的研制及应用	张咏红 (361)
乳化沥青复合树料在高速公路领域的应用研究	蒋新华 (365)
矿山、水库、隧道涌水堵漏新工艺(发明专利)的特点和应用	李旺雷 (368)

附录

附录 1 化学灌浆与化学灌浆分会组织	(373)
附录 2 中国水利学会第五届化学灌浆分会主任、副主任、秘书长、顾问和委员名单	(381)
附录 3 中国水利学会地基与基础工程专业委员会化学灌浆分会章程	(383)
附录 4 我国化学灌浆学会组织及历年学术活动	(387)
附录 5 阳江宣言	(395)
附录 6 有关化学灌浆的主要专著、文集	(397)
附录 7 国际癌症研究中心关于致癌物的信息	(399)
附录 8 剧毒化学品目录(2002 年版)	(403)
附录 9 我国现有化学灌浆浆材组分中须注意的 10 种有害化合物	(416)

综述



绿色化学灌浆技术研究

蒋硕忠

(长江科学院 湖北武汉 430010)

摘 要 本文概述了绿色化学灌浆的含义、意义与要求,分析了我国常用化学灌浆材料现状,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,对现有某些含有害成分的浆材进行除害改性和采取工艺、设备、防护等措施来实现绿色化学灌浆的诸多方法,并对不提倡用、应慎用和应改进预聚以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;无公害;致癌物;环氧树脂;聚氨酯;丙烯酸盐

人类文明和社会进步要求贯彻以人为本的科学发展观,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,走出国门,开拓市场也需要绿色化学灌浆技术。同时,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 绿色化学灌浆的含义与要求

1.1 绿色化学灌浆的含义

- (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。

1.2 绿色化学灌浆的要求

- (1)浆液各组分(包括溶剂、主剂、固化剂、其他辅助剂)无公害,不含致癌物和有毒化合物以及有毒基团,不用或慎用有毒害的化学灌浆浆液。
- (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)注重提高化学灌浆工作者自身职业道德。在科研、设计、施工各环节中注重环境保护、水源保护,讲究劳动场所文明和安全防护,防止施工污染环境事件的发生。

作者简介:蒋硕忠(1939—),男,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主任委员,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。

2 目前我国常用化学灌浆材料概况与分析

目前我国常用化学灌浆材料有8大类,即硅酸盐、木质素、丙烯酰胺、脲醛树脂、丙烯酸盐、聚氨酯、环氧树脂、甲基丙烯酸甲酯。虽然这些材料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要求的浆材品种却不多。现将各类化学灌浆材料浆液的主要有害成分及对人体危害概况列于表1。

表1 各类化学灌浆材料浆液的主要有害成分及对人体危害概况

材料种类	浆液	主要有害成分	危害概况
硅酸盐	水玻璃		
木质素	铬木素	重铬酸钠 ^① /固化剂 (六价铬离子在水体中含 量不允许超过0.05ppm)	致癌,剧毒。人体可经皮肤吸收或经 呼吸道吸入蒸气、粉尘而中毒,若误 服铬盐,将侵入血液,导致血氧减少 而发生内窒息。铬还具有积累性毒性。
丙烯酰胺	丙凝	丙烯酰胺 ^① /主剂 (LD ₅₀ = 150mg/kg, III级)	极有可能致癌。人体易经皮肤或吸入 粉尘中毒。其在人体内有蓄积作用, 对人体中枢神经有损害,可使人致残。
丙烯酸盐	丙烯酸钙—丙烯酸镁 (LD ₅₀ > 12000mg/kg, V级)	次甲基双丙烯酰胺/交联剂 (LD ₅₀ = 390mg/kg, III级)	同丙烯酰胺,但反应较轻。
脲醛树脂	脲醛树脂	甲醛 ^① /主剂之一 (LD ₅₀ = 800mg/kg, IV级, 空气中允许含量国家标准 = 0.08mg/m ³)	致癌。人体易由皮肤吸收或经呼吸道 吸入而中毒。
聚氨酯	非水溶性聚氨酯 (预聚法) (国外产品 LD ₅₀ 可达 到8000mg/kg, V级) ^②	预聚体中含过量游离异氰酸 酯(TDI)(LD ₅₀ = 5800mg/kg, V级, LC ₅₀ = 14ppm, 空气中 允许含量国家标准 = 0.2mg/ m ³)。	TDI 剧毒 ^③ 。TDI 有刺激性臭味,人 体经皮肤吸收或经呼吸道吸入而中 毒。TDI 有强致敏作用,引起结膜、 上呼吸道、支气管炎、哮喘、皮肤 肿块,对人致癌证据尚不足。
	非水溶性聚氨酯 (一步法)	预聚体中含过量游离异氰 酸酯(TDI), 另外二月桂 酸二丁基锡/促进剂(LD ₅₀ = 298mg/kg, III级)	TDI 毒性同非水溶性聚氨酯(预聚 法)。二月桂酸二丁基锡可经人体皮 肤、呼吸道和消化道吸收。口服其微 量能致人死亡。二月桂酸二丁基锡能 损害人体肝、胆,使人的皮肤灼伤, 具高度毒性,在体内有蓄积作用。
	水溶性聚氨酯 (LD ₅₀ > 9000mg/kg, V级) ^④	预聚体中含过量游离异氰 酸酯(TDI)	TDI 毒性同非水溶性聚氨酯(预聚法)。
	弹性聚氨酯	摩卡(MOCA)/固化剂 (LD ₅₀ = 5720mg/kg, V级)	有致癌争议。

续表

浆材种类	浆液	主要有害成分	危害概况
环氧树脂	含糠醛稀释剂的环氧树脂(如中化-798、CW等)	糠醛 ^④ /溶剂 (LD ₅₀ = 50 ~ 100, mg/kg, Ⅲ级, 比乙二胺、甲醛、丙烯酰胺毒)	有刺激性臭味, 易由人体皮肤吸收或经呼吸道吸入而中毒, 引起人体中枢神经损害。
甲基丙烯酸甲酯	甲凝	二甲基苯胺(DMA)/还原剂 (LD ₅₀ ≥ 1060mg/kg, Ⅳ级)	易由人体皮肤吸收, 呼吸道吸入中毒, 损害中枢神经系统与肝脏。人体中毒后, 脸色青紫苍白, 出现贫血现象。

注: LD₅₀——这里指大鼠一次口服半数致死的剂量。目前化合物急性毒性分为六级, 用 LD₅₀ (mg/kg) 大小来分级。

剧毒(Ⅰ) ≤ 1; 高毒(Ⅱ) 1 ~ 50; 中等毒(Ⅲ) 50 ~ 500; 低毒(Ⅳ) 500 ~ 5000; 实际无毒(Ⅴ) 5000 ~ 15000; 基本无害(Ⅵ) > 15000。LC₅₀——这里指大鼠一次吸入半数致死的剂量。LC₅₀ ≤ 500ppm (0.5mg/L) 为剧毒物。

①国际癌症研究中心(IARC)迄今公布的302种对人类致癌的化合物、混合物和接触场合中列有的铬化合物(六价铬)、甲醛、丙烯酰胺和甲苯二异氰酸酯。②为比利时Deneef公司提供的资料。③GB-5044 职业接触毒物危害程度分级中TDI属Ⅱ级毒品。④2001年世界卫生组织(WHO)斯德哥尔摩会议确定12种化合物为禁用、限用化学品, 糠醛为其中之一。2004年11月10日国家环保部门宣布我国批准实施。

由表1可以看出, 虽然真正符合绿色化学灌浆要求的浆材品种不多, 大多浆液组分中含有一定量有毒害成分, 但我们通过浆材除害改性和采取工艺、设备和防护等措施, 其中大部分还是可以实现绿色化学灌浆要求的。不提倡用和应慎用的浆材品种有限, 它们大多含有对人体致癌物质, 并且毒性成分在浆液中所占份额较多。

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、以丙烯酰胺为主剂组成的丙凝、以糠醛为稀释剂的环氧浆材等, 其所含六价铬离子、甲醛、丙烯酰胺对人致癌或很可能致癌, 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。

3 绿色化学灌浆的实施原则与办法

由于现有化学灌浆材料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增强环保意识, 做好防止污染的工作。本人积多年研究与应用化学灌浆材料工作的经验, 特提出如下选择与应用化学灌浆材料, 防止污染的四条原则: ①能用水泥浆材解决工程防渗加固问题的绝不使用化学灌浆材料; ②在满足工程防水和基础加固设计基本要求的前提下, 选用化学灌浆材料应首选无公害的水玻璃浆材; ③选用其他化学灌浆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、有毒化合物的化学灌浆材料建议不用, 若要使用应慎用, 尽快研究寻找替代用品。

根据前述绿色无公害化学灌浆的要求, 我们应对现有含有害成分的浆材进行除害改性或进行新配方设计, 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。

3.1 浆材

对设计新配方,概括地讲应尽可能选择对人体无害的主剂、溶剂、固化剂和其他配合剂,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 pH 值的水中不分解,无溶出物。主剂遇水若能进行化学反应,而且反应完全则更好。

而对现有含有害成分的浆材进行除害改性,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),20 世纪在日本福岡地区使用时出了污染环境的问题,造成人员伤亡事故后,相继在日、美等国遭禁用。随后日、美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、最广的化学灌浆材料,它是把尿素按质量比 1:2 溶于甲醛(即甲醛质量占 66.7%)并与催化剂等直接混合配成浆液(直接法),再进行灌浆。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。不过现在一般不采用该法,而是让尿素与甲醛按合理克分子比、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),再进行灌浆。这样就在相当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了 30 年。一步法是把制配聚氨酯的主剂甲苯二异氰酸酯(TDI)与溶剂、固化剂以及其他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。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。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),必须尽力经后处理(如溶剂萃取、薄膜蒸发或化学转化等方法)减到允许值,否则即使采用预聚法制成的浆液,其过量的异氰酸酯仍可对环境造成危害。

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%), $LD_{50} = 2300\text{mg/kg}$,属 IV 级,低毒,而采用丙烯酸钙做拮抗剂配成同样浓度的丙烯酸镁—丙烯酸钙的浆液(12%),则 $LD_{50} = 12160\text{mg/kg}$,属 V 级,实际无毒。因此,现丙烯酸盐多采用丙烯酸钙做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,用环氧树脂做化学灌浆材料性能优良,但其浆液粘度较大,配成化学灌浆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气味,达不到环保要求,因此无溶剂环氧应运而生。南京水利水运科学研究所研制出的 MU 无溶剂环氧浆材就是其中之一,并已在几个工程中得到应用,获得成功。很显然,无溶剂浆材需要市场提供粘度很小的树脂产品。此外,开发丙烯酸酯做化学灌浆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、丙凝都是选用水做溶剂的，而水溶性聚氨酯以水做溶剂，还兼起固化交联剂作用。大家都知道，有机溶剂往往会有一定毒性或刺激性气味，若加入化学灌浆浆液中则达不到环保要求。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做溶剂的浆材研究上，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脂为主剂的水溶性环氧浆液，其用水量可以比环氧用量高出 15 倍。用水做溶剂的环氧浆材将会造成固化物的性能大幅度降低，但只要符合工程要求，也是值得我们认真考虑应用的。用水做溶剂的化学灌浆浆液，其主剂、固化剂和其他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—丙酮做活性稀释剂，所制得的环氧浆液粘度只有 $5 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，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。但糠醛是有中等毒性的限用化合物，其在配方中用量可高达 $10\% \sim 30\%$ ，因此人们已着手在寻求新的活性溶剂，如特种缩水甘油醚类等，以求替代糠醛—丙酮。现在看来新浆材研制已有可喜进展，浆液初始粘度已可控制在 $30 \sim 45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，但粘度和渗透性能还需进一步研究改进，才能成为含糠醛—丙酮环氧浆材的替代用品。

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和变害为益，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浆液进行灌浆施工应用的，其重铬酸钠用量高达 $6\% \sim 8\%$ 。由于浆液中六价铬离子致癌，有剧毒，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，如过硫酸铵（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。

环氧树脂浆材以往用乙二胺（ $\text{LD}_{50} = 1161 \text{ mg/kg}$ ，属 IV 级，低毒）等有毒、挥发性大、对人体呼吸道和眼黏膜刺激性极强的化合物做固化剂。经 20 多年努力，国内先后研制出该浆材多种无公害固化剂，大部分都系改性胺类，如 810（ $\text{LD}_{50} = 5000 \text{ mg/kg}$ ，属 V 级，实际无毒）、T31、X-89 系列（ $\text{LD}_{50} = 14700 \text{ mg/kg}$ ，属 V 级，实际无毒），CD（ $\text{LD}_{50} = 13170 \text{ mg/kg}$ ，属 V 级，实际无毒）和脂环胺，如 CH 等，国内现用环氧树脂浆材都已改用上述无公害固化剂，乙二胺等均已被淘汰了。

弹性聚氨酯是我们常用浆材中少有的一种具有优良弹性的化学灌浆材料，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）， $\text{LD}_{50} = 5720 \text{ mg/kg}$ ，属 V 级，实际无毒物。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、混合物和接触场合中没列入摩卡。但一直以来都有人对此事有争议，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，我国苏州一直生产摩卡，国内也有应用。为避免致癌嫌疑，现弹性聚氨酯已在考虑改用非摩卡做固化剂。

甲凝现用还原剂二甲基苯胺 $\text{LD}_{50} \geq 1060 \text{ mg/kg}$ ，属 IV 级，低毒，其无公害固化剂代用品正在研制之中。