

高岭石软岩包覆改性的试验研究

柴肇云,康天合,杨永康,王 东,李义宝

(太原理工大学 采矿工艺研究所,山西 太原 030024)

摘 要:针对目前软岩支护加固只是从力的平衡角度着手,并未从改善软岩自身力学和物理化学性质角度考虑,所加固的膨胀型软岩工程往往只能维持一段时间,需经常返修的现状,以内蒙古乌达矿区五虎山煤矿 9 号煤底板含高岭石为主的泥质页岩为例,采用自由基溶液共聚和溶胶-凝胶法合成室温固化的有机硅改性树脂,通过对改性前后膜层疏水性、牢固性、防水性以及岩样块体崩解性的对比试验研究软岩表面包覆改性的效果。试验结果表明:有机硅改性树脂膜层与软岩表面有着优良的结合性能,岩样表面水滴润湿角由 34.7° 提高到 77.8° ,而吸水率增量从 0.80% 减小至 0.352%,块体崩解后崩解颗粒分布的分形维数由 0.873 1 ~ 1.832 5 减少至 0.009 4 ~ 1.119 0。

关键词:高岭石软岩;包覆改性;疏水性;崩解性;有机硅改性树脂

中图分类号:TU458

文献标志码:A

Experimental study on coated modification of soft rock with high kaolinite content

CHAI Zhao-yun, KANG Tian-he, YANG Yong-kang, WANG Dong, LI Yi-bao

(Institute of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In light of the present situation of soft rock support and reinforcement only consideration for mechanics equilibrium and not think of improving soft rock itself mechanics and physicochemical properties, and reinforced swelling soft rocks engineering only maintain some time and required to repair frequently, taking No. 9 coal seam floor shale with a high kaolinite content of Wuhushan Coal Mine in Wuda, Inner Mongolia, for example, a new fashioned solidification at ambient temperature silicon modified resin was synthesized by radical solution copolymerization and sol-gel method in laboratory, and the surface coated modification effect of soft rock was researched by comparative tests on coatings hydrophobic property, fastness, waterproof and rock samples block disintegration for modified before and after. The results indicate that adhesion of coating and surface of rock samples excellent, contact angle of water drop on the rock samples surface increases from 34.7° to 77.8° , while water absorption increment of rock samples decreases from 0.80% to 0.352%, and the fractal dimension of rock sample block disintegration grains distribution decreases from 0.873 1 ~ 1.832 5 to 0.009 4 ~ 1.119 0.

Key words: soft rock with high kaolinite content; coated modification; hydrophobic property; disintegration; silicon modified resin

随着矿产资源开发和岩土工程建设向深度和广度发展,遇到越来越多的软岩问题。由于软岩独特的物理化学性质,使其对温度、湿度、应力和地下水等环境因素极为敏感,特别是湿度条件变化时,软岩的性质和状态会发生很大的变化,产生体积膨胀,碎胀扩

容,强度降低,使得处于这类岩层中的巷道和硐室很难维护。为了实现软岩工程的稳定性,许多文献分别从成岩历史^[1]、物质组成^[2-3]、微观结构^[4-8]、水岩相互作用的微观力学机制^[9-10]、化学力学耦合作用^[11-13],以及工程支护与锚固参数、支护原理^[14-15]

收稿日期:2009-11-25 责任编辑:柴海涛

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50474057、50974093);山西省重点实验室开放基金资助项目(2010032016);太原理工大学校科技展基金资助项目(12901203)

作者简介:柴肇云(1978—),男,山西晋城人,讲师,博士。E-mail:chaizhaoyun_2002@163.com

等方面进行了探讨,并取得了大量成果,但在如何改变软岩自身的渗透性和软化崩解性,提高软岩与软岩工程稳定性方面研究较少。以内蒙古乌达矿区含高岭石泥质页岩为例,采用自由基溶液和溶胶-凝胶法合成了一种新型有机硅改性树脂,通过静态水接触角法、划痕法、常压吸水试验和循环崩解试验等物理化学测试手段对改性前后岩样膜层牢固性、表面疏水性、防水性以及块体崩解性等进行了表征和测定,对比给出了软岩表面包覆改性的效果,以期为软岩和软岩工程稳定性控制探索新的途径。

1 试验样品

1.1 矿物成分

试验样品采自内蒙古乌达矿区五虎山煤矿9号煤底板泥质页岩,对试样进行X射线衍射(XRD)、X射线荧光(XRF)分析,结果表明,试样所含矿物成分主要为高岭石、石英、伊利石、黄铁矿和其他矿物,其中高岭石40%,石英30%,伊利石20%,黄铁矿5%,其它矿物5%;化学成分:SiO₂为53.58%,Al₂O₃为25.13%,TiO₂为1.04%,TF₂O₃(岩样中的全铁含量,但以Fe₂O₃形式表示)为3.52%,MnO为0.03%,MgO为0.72%,CaO为0.18%,Na₂O为0.14%,K₂O为2.98%,P₂O₅为0.09%,样品在1000℃的灼烧减重12.24%。图1为岩样的X射线衍射图谱。

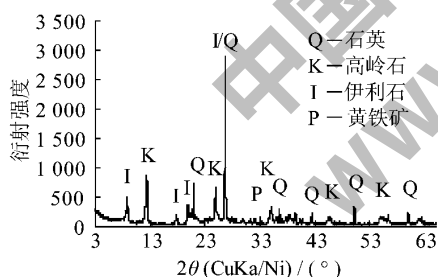


图1 岩样的X射线衍射图谱

Fig. 1 Diagrams of diffraction X-ray of sample

1.2 微观结构

图2为岩样的SEM图片,可以看出,岩样中含有大量的黏土矿物,细小的黏土颗粒呈片状、絮状定向分布,相互接触构成较大的集聚体,集聚体间非定向连结,呈花瓣状骨架结构。孔隙由开放型、均匀分布的集聚体间、粒间孔隙和局部发育的溶蚀空洞所构成,以粒缘收缩孔和片间孔为主,其尺度范围大体为0.01~0.10 μm,无固定形态,局部可见数微米甚至数百微米长的微孔隙。

1.3 表面凹凸形貌特征

采用Slit island analysis法对软岩表面凹凸形貌特征进行定量研究。图3(a)为图2(a)三维重构得

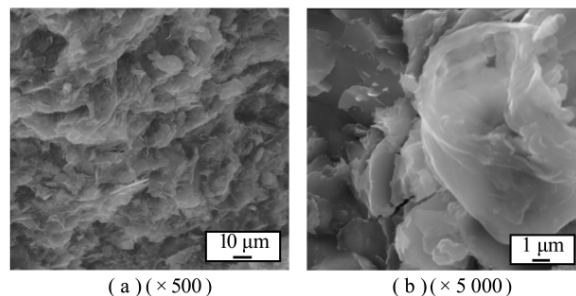


图2 岩样的SEM图像

Fig. 2 SEM images of rock specimens

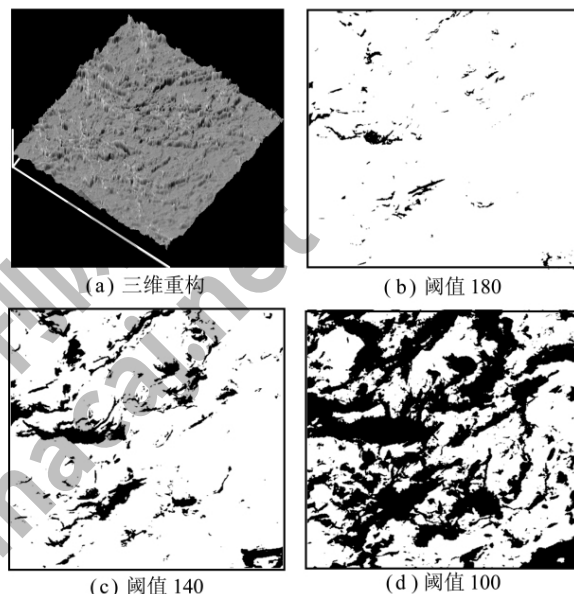


图3 表面形貌的三维重构和阈值分割

Fig. 3 Three dimensional reconstruction and threshold segmentation of surface image

到岩样表面凹凸形貌特征的三维立体图像,对其进行阈值分割和锐化处理,得到相应的“岛”和“湖”,改变阈值“岛”和“湖”的尺寸随之改变。测量不同阈值时“岛”的周长 P_i 和面积 A_i ,在 $\lg P_i - \lg A_i$ 双对数坐标下成直线排列,直线斜率的2倍即为岩样表面凹凸形貌分维数值。试验中共分析了5个不同区域,取其平均值1.6114作为岩样表面凹凸形貌的分维数。

1.4 表面性质

通过液氮等温吸附试验,运用密度函数理论测得岩样Langmuir比表面积为 $9.3917 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $36.8 \text{ mm}^3/\text{g}$,可见岩样的孔裂隙发育程度相对较差,其软化崩解主要由结构缺陷中空气被水挤压产生超张应力,使原结构缺陷扩容引起^[6]。采用静态水接触角法测得岩样表面水滴润湿角为 34.7° ,应用Young方程间接计算得表面能为 $257.9 \text{ mJ}/\text{m}^2$,说明岩样具有很强的亲水性。采用压片法测得岩样表面官能团Si—O、Si—OH、Al—OH和OH⁻等几种的ξ电位,测试结果表明,岩样表面电性较强,等电点的

pH 值介于 5~7 之间,可见在一定的条件下易与带羟基的改性材料作用,形成强的界面胶结。

2 改性材料

以丙烯酸树脂、环氧树脂和有机硅为主要材料,采用自由基溶液共聚和溶胶-凝胶法合成了一种新型有机硅改性树脂改性材料。图 4 为改性材料的红外光谱,从图中可以看出:3 410 cm^{-1} 处出现羟基的伸缩振动特征峰;2 966 cm^{-1} 处出现甲基的伸缩振动特征峰;1 762 cm^{-1} 处出现苯环的伸缩振动特征峰;1 600 cm^{-1} 处出羧基的伸缩振动特征峰;1 250 cm^{-1} 处出现环氧基的伸缩振动特征峰。说明改性材料中含有包括羟基在内的多种活性官能团,适用于软岩表面包覆改性。

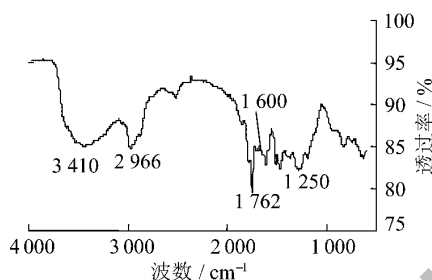


图 4 改性材料的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of modification material

3 改性效果及其分析

3.1 膜层牢固性

采用划痕法(GB1720-88)测定膜层牢固性。将改性材料涂于打磨平整的岩样表面,室温(20℃)固化后,使用划格刀,按格形图切割,先划 11 道相互平行、间距 1 mm 的切痕,再垂直划 11 道相互平行,间距 1 mm 的切痕,切痕相交形成 100 个边长 1 mm 的正方形网格,在划刻出的正方形网格图案上使用胶结带,然后以 90°快速揭去胶结带,膜层方格无脱落,表明膜层与岩样表面有着优异的联结性能。这是由于改性材料中羟基与岩样表面羟基发生脱水缩聚反应,生成键合牢固的 Si—O—Si 键所致。

3.2 膜层疏水性

通过对比改性前后岩样表面水滴润湿角的变化评价膜层疏水性。测量在室温 20℃ 相对湿度 49%~51% 的空气环境下完成。图 5 为改性前、后水滴在岩样表面上的照片,表 1 为岩样表面水滴润湿角的测量结果。从图 5 和表 1 中可以看出,改性前岩样表面水滴呈凸透镜状,改性后呈半球状,表面水滴润湿角明显增大,由改性前的 34.7°增大到改性后的 77.8°。这是因为改性材料和岩样表面羟基相互作用形成了交

联网状结构的有机硅疏水膜层覆盖于岩样表面,岩样表面由亲水性变为憎水性。

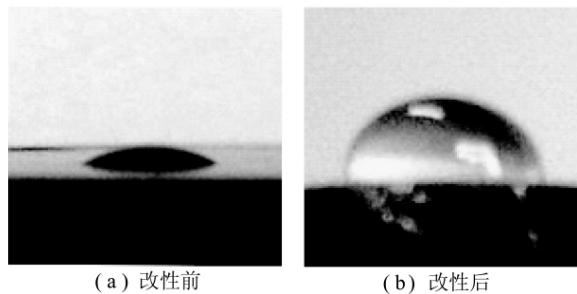


图 5 水滴在岩样表面上的照片

Fig. 5 Photos of water drop on rock sample's surface

表 1 岩样表面润湿角测量结果

Table 1 Measured results of contact angle on sample's surface

编号	润湿角/(°)		编号	润湿角/(°)	
	改性前	改性后		改性前	改性后
1	34.6	75.0	7	34.4	72.9
2	36.9	74.5	8	36.9	77.3
3	37.6	82.4	9	30.1	76.1
4	35.9	80.7	10	28.1	81.2
5	34.8	79.6	11	38.6	76.3
6	31.9	83.6	12	36.9	74.0

3.3 膜层防水性

通过对比改性前后岩样自然吸水率增量的变化评价膜层防水性。试验按 MT42-80 标准测定步骤进行,观察并记录岩样在水中产生裂纹以及崩解现象和发生的时间,对崩解岩样,采用快速定性滤纸滤去水分后,测量其质量。

改性前岩样浸入水中,岩样表面产生少量气泡,浸水 5 h 后岩样中部产生一条细小裂隙,但整个试验过程中岩样并未沿该裂隙开裂,基本保持完整;而改性后岩样在整个试验过程中保持原样,无任何裂纹产生。图 6 给出了改性前后岩样吸水率增量与时间的关系曲线,从图中可以看出,改性前岩样浸入水中,水分子迅速渗入岩样内部较大孔隙,吸水率增加较快,在此后一段时间内大孔隙逐渐被充满,吸水率增速放缓,泡水 23 h 后吸水率增量达到 0.8%;改性后岩样由于改性材料和岩样表面羟基相互作用形成了交联网状膜层,有效地减缓了水分子进入岩样内部的速度,吸水率增加缓慢,泡水 23 h 后吸水率增量 0.352%,仅为改性前的 44%。

3.4 块体崩解性

3.4.1 试验方案

将岩样破碎后,用分样筛筛取块度为 40~50、

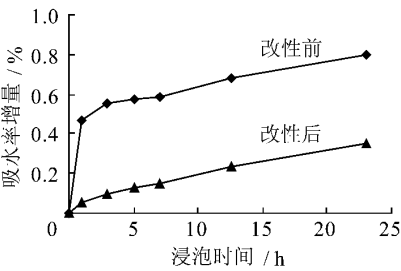


图 6 吸水率增量与泡水时间的关系曲线

Fig. 6 Relation curves between water absorption and immersion time

30 ~ 40、20 ~ 30、10 ~ 20 和 5 ~ 10 mm 的岩块作为试样,每一块度范围称取 6 份,每份 100 g,平均分成 2 组:其中一组在改性液中浸泡 20 h 后风干,为改性组;另一组不浸泡,为未改性组。试验时,先采用高精度(1/10 000)光学天平逐一称取岩样的质量,然后将

岩样放置于 250 mL 烧杯中,加水浸泡 24 h,为防止岩样崩解碎屑流失,采用快速定性滤纸滤去浸泡试样的水分后将试样置于 100 ℃ 的烘箱中烘干 24 h,然后置于干燥器中冷却至室温称重,完成一个崩解循环。依次从小到大用孔径为 0.15、0.3、0.5、0.9、1.25、3、5、10、20、30、40 和 50 mm 的分样筛筛分出不同粒度的崩解颗粒,随即逐次用 1/10 000 光学天平称得各自的质量并记录,然后将称量后的崩解颗粒倒回烧杯中加水浸泡进入下一循环。取同一初始块度 3 份试样的平均值作为试验值,采用能够有效反映崩解颗粒尺度分布的分维数 D 对改性前后块体崩解性进行评价, D 值小,崩解性差,崩解颗粒以大粒径为主^[6]。

3.4.2 试验结果及其分析

表 2 为不同初始块度岩样经历不同崩解循环次数崩解颗粒分布的分形维数值,图 7 为分形维数 D 与初始块度 S 和崩解循环次数 n 的关系曲线。

表 2 岩样崩解颗粒分布的分形维数

Table 2 Fractal dimensions of disintegration grain distribution of samples

循环崩解次数	分形维数 D									
	5 ~ 10 mm		10 ~ 20 mm		20 ~ 30 mm		30 ~ 40 mm		40 ~ 50 mm	
	未改性	改性	未改性	改性	未改性	改性	未改性	改性	未改性	改性
1	0.873 1	—	0.877 6	—	1.139 0	—	1.215 8	—	1.568 2	—
2	0.903 1	—	1.078 7	—	1.242 2	—	1.395 7	—	1.630 5	—
3	0.895 5	—	1.085 3	—	1.295 4	—	1.482 7	0.049 5	1.707 9	0.254 3
4	1.002 2	—	1.576 8	—	1.721 2	0.131 0	1.723 7	0.132 9	1.735 0	0.480 5
5	0.993 2	—	1.638 1	—	1.744 1	0.172 9	1.750 4	0.231 7	1.764 2	0.555 6
6	1.025 7	—	1.742 4	—	1.778 0	0.229 6	1.789 2	0.365 1	1.774 4	0.824 9
7	1.041 4	—	1.757 8	0.009 4	1.814 0	0.391 7	1.827 4	0.531 2	1.832 5	1.119 0

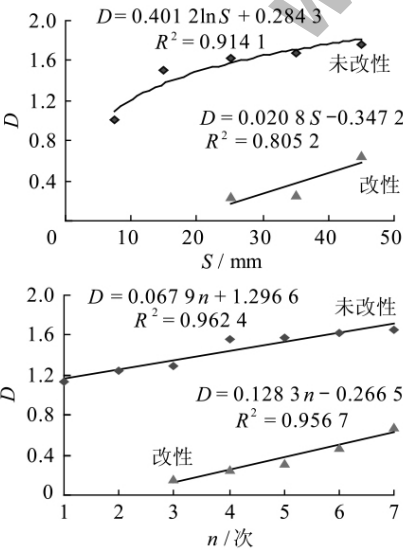


图 7 分形维数与初始块度和崩解循环次数的关系曲线

Fig. 7 Relation curves among fractal dimension, initial average sizes and drying-wetting cyclic times

由表 2、图 7 可知,无论是改性组还是未改性组岩样崩解颗粒分布的分形维数 D 均随初始块度 S 和崩解循环次数 n 的增加而增加。这是由于随着初始块度的增大,块体内部缺陷相对增多,强度降低,在水的作用下崩解破碎所需的能量降低,崩解破碎几率增大;随崩解循环次数的增多,岩体内部缺陷受到重复扰动,在水分重复迁移所引起的超张应力循环作用下,发生延展和扩容,岩体内部缺陷相对增多,加速岩体的开裂破碎。但随着崩解循环次数的进一步增加,块体在崩解循环过程中逐渐崩解破碎,颗粒数目不断增加,粒径不断减小,又由于小颗粒内部缺陷较少,强度较大,继续发生崩解所需的能量急骤增加,则大颗粒崩解破碎到一定程度后,将趋于停滞,初始块度 5 ~ 10 mm 的试样崩解颗粒分布分形维数值随崩解循环次数增加仅有微弱的增加充分证实了这一点。

由表 2、图 7 还可以看出:① 改性组岩块崩解颗粒分布的分形维数值明显小于未改性组;② 改性组

崩解颗粒粒径分布范围明显变小,大量岩样崩解颗粒只存在 2~3 个大粒径范围(相对于初始块度),说明改性后受改性材料的包覆作用,岩样表面由亲水性变为憎水性,有效地减弱了微孔裂隙的吸附效应,从根本上改变了岩样的崩解性,在双对数坐标系下不适合采用线性关系来拟合。

4 结 论

(1) 合成的新型有机硅改性树脂中含有包括羟基在内的多种活性官能团,适用于软岩表面包覆改性。

(2) 改性后改性材料在岩样表面形成一层疏水膜层,不但与岩样表面有优异的结合性能,而且有效地改变了岩样表面的结构和性质,岩样表面水滴润湿角由改性前的 34.7°增至改性后的 77.8°。

(3) 改性材料和岩样表面羟基相互作用形成了交联网状膜层,有效阻止了水分子进入岩样内部,岩样的吸水率增量由改性前的 0.8% 降至改性后的 0.352%。

(4) 改性后岩样表面由亲水性变为憎水性,有效地减弱了微孔裂隙的吸附效应,从根本上改变了岩样的崩解性。

参考文献:

- [1] 何满潮,景海河,孙晓明. 软岩工程力学 [M]. 北京:科学出版社,2002.
He Manchao, Jing Haihe, Sun Xiaoming. Engineering mechanics of soft rock [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [2] 彭 涛,何满潮,马伟民. 煤矿软岩的黏土矿物成分及特征 [J]. 水文地质工程地质,1995(2):40-43.
Peng Tao, He Manchao, Ma Weimin. Characteristics and mineral ingredient of mine soft rock [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1995(2):40-43.
- [3] 柴肇云,康天合,李义宝. 物化型软岩微结构单元特征及其胀缩性研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2006,25(6):1 265-1 269.
Chai Zhaoyun, Kang Tianhe, Li Yibao. Study on microstructure unit character and its swell-shrink property for physico-chemical soft rock [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(6):1 265-1 269.
- [4] 刘长武,陆士良. 泥岩遇水崩解软化机理的研究 [J]. 岩土力学,2000,21(1):28-31.
Liu Changwu, Lu Shiliang. Research on mechanism of mudstone degradation and softening in water [J]. Rock and Soil Mechanics, 2000, 21(1):28-31.
- [5] 黄宏伟,车 平. 泥岩遇水微观机理研究 [J]. 同济大学学报(自然科学版),2007,35(7):866-870.
Huang Hongwei, Che Ping. Research on micro-mechanism of softening and argillitization of mudstone [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2007, 35(7):866-870.
- [6] 周翠英,谭祥韶,邓毅梅,等. 特殊软岩软化的微观机制研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2005,24(3):3 993-4 000.
Zhou Cuiying, Tan Xiangshao, Deng Yimei, et al. Research on softening micro-mechanism of special soft rocks [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(3):3 993-4 000.
- [7] Hideo Komine. Simplified evaluation for swelling characteristics of Bentonites [J]. Engineering Geology, 2004, 71(3/4):265-279.
- [8] Tuller M, Or D. Hydraulic functions for swelling soils: pore scale considerations [J]. Journal of Hydrology, 2004, 272(1-4):50-71.
- [9] 何满潮,周 莉,李德建,等. 深井泥岩吸水特性试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2008,27(6):1 113-1 120.
He Manchao, Zhou Li, Li Dejian, et al. Experimental research on hydrophilic characteristics of mudstone in deep well [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2008, 27(6):1 113-1 120.
- [10] 汤连生. 水-岩反应的力学与环境效应研究 [D]. 北京:中国科学院地质与地球物理研究所,2000.
Tang Liansheng. Mechanical effects and environmental effects of water-rock and soil interaction [D]. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, the Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [11] 李洪志. 淮南、铁法煤矿膨胀型软岩力学化学特征 [J]. 中国煤田地质,1997,9(1):65-69.
Li Hongzhi. The mechanical-geochemical characteristics of swelling soft rock, Huainan and Tiefa Coal Mine [J]. Coal Geology of China, 1997, 9(1):65-69.
- [12] 邓 虎,孟英峰. 泥页岩稳定性的化学与力学耦合研究 [J]. 石油钻探技术,2003,31(1):33-36.
Deng Hu, Meng Yingfeng. Shale stability coupling with mechanics and chemistry [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2003, 31(1):33-36.
- [13] 朱珍德,邢福东,刘汉龙,等. 红砂岩膨胀力学特性试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2005,24(4):596-600.
Zhu Zhende, Xing Fudong, Liu Hanlong, et al. Testing study on the swelling mechanical behavior of red sandstone [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(4):596-600.
- [14] 康天合,郅进海,潘永前. 薄层状碎裂顶板综采切眼锚固参数与锚固效果 [J]. 岩石力学与工程学报,2004,23(S2):4 930-4 935.
Kang Tianhe, Gao Jinhai, Pan Yongqian. Anchoring parameters and effect on thin-bedded and cataclastic roof of starting cut for fully mechanized mining [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(S2):4 930-4 935.
- [15] 张开智,夏均民,蒋金泉. 软岩锚杆强壳体支护结构及合理参数研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2004,23(4):668-672.
Zhang Kaizhi, Xia Junmin, Jiang Jinquan. Structure and application of strong shell-body support in soft rock roadway [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(4):668-672.
- [16] 康天合,柴肇云,王 栋,等. 物化型软岩块体崩解特性差异的试验研究 [J]. 煤炭学报,2009,34(7):907-911.
Kang Tianhe, Chai Zhaoyun, Wang Dong, et al. Experimental study on block disintegration difference of physicochemical soft rock [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(7):907-911.