

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107293.8

[45]授权公告日 2000年1月26日

[11]授权公告号 CN 1048678C

[22]申请日 1996.4.3 [24]颁证日 1999.10.23

[21]申请号 96107293.8

[30]优先权

[32]1995.4.3 [33]FR [31]9503902

[73]专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

共同专利权人 布克公司

[72]发明人 A·伯顿斯尼 J·杜吉特

L·佛罗尼 J-L·杰魁尔

E·普拉特

审查员 何华冬

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

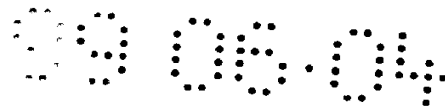
权利要求书 6 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 混凝土或砂浆的喷射方法

[57]摘要

采用干法或湿法喷射混凝土或砂浆的方法,以便在表面上制作一层混凝土或砂浆,在正好是喷射设备之前或在喷射设备之处往混凝土或砂浆中加入二氧化硅含水悬浮液(A)和铝化合物,铝化合物选择自硫酸铝、碱式硫酸铝、明矾和它们的混合物,所述的含水悬浮液(A)的pH低于4,它的固含量是10—50%(重量),在静置48小时后含水悬浮液(A)呈凝胶状,所述的凝胶在轻微剪切力下是可逆的。使用含水悬浮液(A)作为喷射混凝土或砂浆的添加剂,增加喷射层的厚度和减少反弹。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1.在一表面上制作一层混凝土或砂浆所用的混凝土或砂浆喷射方法,其特征在于:正好在喷射设备之前或于喷射设备之处加入二氧化硅含水悬浮液(A)和铝化合物,铝化合物选自硫酸铝、碱式硫酸铝、明矾和它们的混合物,所述的含水悬浮液(A)的 pH 低于 4,固含量是 10-50%重量,并且在静置 48 小时后呈凝胶状,所述的凝胶在低剪切力下是可逆的。

2.根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的方法是采用干法进行的。

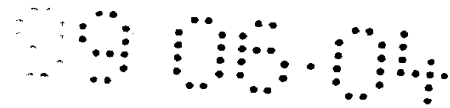
3.根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于制备混凝土或砂浆干混合物,将所述的混合物加到喷射设备中,在正好是喷射设备之前或在喷射设备之处,往所述的混合物中加入拌和水和所述的含水悬浮液(A),再把由喷射设备出来的混合物喷射到所述的表面上。

4.根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于由水泥和颗粒材料干法制备混合物。

5.根据权利要求 2-4 中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)和拌和水在加入之前彼此进行混合。

6.根据权利要求 2-4 中任一权利要求所述的方法,其特征在于拌和水是由含水悬浮液(A)构成的。

7.根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的方法是采用湿法进行的。



8.根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于制备拌和水的混凝土或砂浆混合物,将所述的混合物加到喷射设备中,在正好是喷射设备之前或在喷射设备之处,往所述掺水混合物中加入所述的含水悬浮液(A),再将由喷射设备出来的混合物喷射到所述的表面上。

9.根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于所述掺水混合物是由水泥、颗粒材料和水制备的。

10.根据权利要求 1 的方法,其特征在于不额外使用凝固加速剂。

11.根据权利要求 1 的方法,其特征在于干混合物或拌和水的混合物含有润湿剂。

12.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)的 pH 低于 3.5。

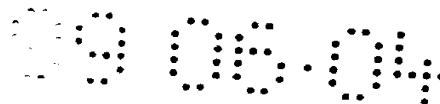
13.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)的二氧化硅含量以无水二氧化硅表示是 1-49%重量,优选地是 3-35%重量。

14.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)的铝化合物含量以无水铝化合物表示是 1-49%重量,优选地是 3-40%重量。

15.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的铝化合物是硫酸铝。

16.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的二氧化硅选自于二氧化硅烟雾、沉淀二氧化硅和它们的混合物。

17.根据权利要求 16 所述的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)含有至少一种沉淀二氧化硅作为二氧化硅。



18.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)在静置 24 小时之后呈凝胶状,所述的凝胶在轻微剪切力下是可逆的。

19.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)在静置 2 小时之后呈凝胶状,所述的凝胶在轻微剪切力下是可逆的。

20.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的含水悬浮液(A)在静置 24 小时之后呈凝胶状,它在 1 S^{-1} 剪切力下 1 分钟测定的粘度(V_1)高于 $0.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,优选地高于 $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

21.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的凝胶在 500 S^{-1} 剪切力下历时 1 分钟转化成悬浮液,在 50 S^{-1} 剪切力下 1 分钟测定的悬浮液粘度(V_r)至多是 $0.35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,尤其是至多是 $0.30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

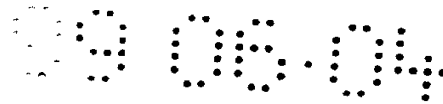
22.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述的二氧化硅是细粒的。

23.根据权利要求 1 的方法,其特征在于采用包括在搅拌下将固体状二氧化硅与铝化合物水溶液混合在内的方法制备所述的含水悬浮液(A)。

24.根据权利要求 1 的方法,其特征在于采用包括在搅拌下将二氧化硅含水悬浮液(B)与所述的粉末状铝化合物和视具体情况存在的水混合在内的方法制备所述的含水悬浮液(A)。

25.根据权利要求 1 的方法,其特征在于采用包括在搅拌下将二氧化硅含水悬浮液(B),或许还有水,与温度为 $15-130 \text{ }^\circ\text{C}$ 所述的铝化合物溶液混合在内的方法制备所述的含水悬浮液(A)。

26.根据权利要求 25 所述的方法,其特征在于采用包括在机械



搅拌下将沉淀二氧化硅含水悬浮液(B),或许还有水,与温度为 95-130 ℃所述的硫酸铝溶液混合在内的方法制备所述的含水悬浮液(A).

27.根据权利要求 24 的方法,其特征在于在搅拌下,将固体状二氧化硅悬浮在水中而得到所述的二氧化硅含水悬浮液(B).

28.根据权利要求 27 所述的方法,其特征在于在将二氧化硅悬浮在水中的步骤之后,采用机械方法崩解所得到的悬浮液.

29.根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于加入铝酸钠,优选地还有酸,以便使悬浮液(B)的 pH 仍是 6-7,铝/二氧化硅重量比是 1000-3300ppm,与机械崩解同时进行化学崩解.

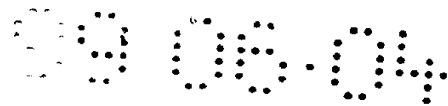
30.根据权利要求 27-29 中任一权利要求所述的方法,其特征在于在水中制成悬浮液或崩解步骤之后,对所得到的悬浮液进行湿磨细或超声解聚集.

31.根据权利要求 24 的方法,其特征在于所述的二氧化硅含水悬浮液(B)是沉淀二氧化硅含水悬浮液(B),沉淀二氧化硅是通过机械崩解由二氧化硅沉淀反应生成的滤饼得到的.

32.根据权利要求 31 所述的方法,其特征在于滤饼是通过包括下述步骤的方法得到的:

(A)通过碱金属(M)硅酸盐与酸化剂作用进行二氧化硅沉淀反应,对于这种反应:

①制备起始基本原料,它含有加入反应的碱金属 M 硅酸盐总量中的至少一部分以及电解质,在所述的起始基本原料中硅酸盐的浓度以二氧化硅表示低于 100 克/升,在所述的起始基本原料中电解质的浓度低于 17 克/升,



②在所述的基本原料中加入酸化剂,直至反应混合物的 pH 值达到至少约为 7,

③在反应混合物中加入酸化剂,适宜情况下同时加入余下量的碱金属 M 硅酸盐,

(B)过滤反应混合物,以便回收滤饼,所述滤饼的固含量是 8-40%重量。

33.根据权利要求 31 所述的方法,其特征在于滤饼是通过包括下述步骤的方法得到的:

(A)碱金属 M 硅酸盐与酸化剂作用的二氧化硅沉淀反应,对于该反应:

①制备起始基本原料,它含有被加入反应的碱金属 M 硅酸盐总量中的一部分,在所述的起始基本原料中硅酸盐的浓度以二氧化硅表示低于 20 克/升,

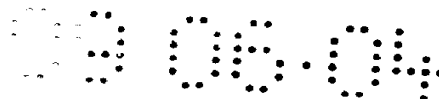
②在所述的起始基本原料中加入酸化剂,直至所述的起始基本原料中至少 5%量的 M_2O 被中和为止,

③在反应混合物中同时加入酸化剂和余下量的碱金属 M 硅酸盐,以便使所加入的以二氧化硅表示的硅酸盐量/在起始基本原料中以 SiO_2 表示的硅酸盐量之比高于 4,至多是 100,

(B)过滤反应混合物,以便回收滤饼,所述滤饼的固含量是 8-40%重量。

34.根据权利要求 32 和 33 中任一权利要求所述的方法,其特征在于采用加压过滤进行过滤。

35.根据权利要求 31 的方法,其特征在于加入铝酸钠,优选地还加入酸,以便使悬浮液(B)的 pH 保持在 6-7,铝/二氧化硅重量比是



1000-3300ppm,与机械崩解的同时进行化学崩解。

36.根据权利要求 31 的方法,其特征在于在崩解步骤之后对所得到的悬浮液进行湿磨细或超声解聚集。

37.根据权利要求 36 所述的方法,其特征在于所述的沉淀二氧化硅含水悬浮液(B)是,在所述的湿磨细或超声解聚集之后,固含量是 10-40%重量,在 50 S^{-1} 剪应力下 1 分钟测定的粘度低于 $4.10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$,在以 7500 转/分离心分离所述的悬浮液达 30 分钟之后,在所得到的上清液中含有的二氧化硅量为 50%以上悬浮液中含有的二氧化硅重量。

38.根据权利要求 1 的方法,其特征在于使用含水悬浮液(A)的量导致所使用的以无水二氧化硅表示的二氧化硅重量以水泥重量计为 0.5-5%,优选地是 0.5-2.5%。

39.根据权利要求 1 的方法,其特征在于使用含水悬浮液(A)的量导致所使用的铝化合物重量以无水铝化合物表示,例如硫酸铝的用量,相对于水泥重量为 0.2-8%,优选地是 0.2-3%。

40.权利要求 1 的含水悬浮液(A)作为喷射混凝土或砂浆的添加剂,尤其是在增加喷射层的厚度和减少反弹方面的用途。

说明书

混凝土或砂浆的喷射方法

本发明涉及使用特定的二氧化硅,具体地是沉淀二氧化硅和铝化合物,尤其是硫酸铝或明矾的含水悬浮液混凝土或砂浆的喷射方法。

本发明还涉及使用这种含水悬浮液作为待喷射混凝土或砂浆的添加剂。

人们清楚地知道,使用混凝土或砂浆喷射方法可在载体,即待喷射混凝土的表面上涂一层喷射混凝土或砂浆。

现在,有两类混凝土或砂浆喷射方法,在这种情况下,就是干法喷射法和湿法喷射法。

在干法喷射混凝土的方法中,首先制备含有任何常见的混凝土或砂浆无水组分的干混合物,即含有水泥、颗粒材料(在砂浆的情况下是砂,在混凝土的情况下,是较粗的颗粒材料,如砾石和/或卵石,一般地是砂)和可能呈固体状添加剂的混合物;然后一般地采用气动方法在管道中由压缩空气将这种干混合物(一般地,最高为2-4%含水率)送到喷射嘴;这时在与喷射嘴相适应的地方进行带水造型(所谓的拌合水),水+固体混合物(这些就构成了起始无水混合物)被均化;通常,在喷射嘴之前或与其相适应的地方加入凝结加速剂(呈粉末或液体状);借助压缩空气(喷射的空气或推进器空气)由喷射嘴将得到的混合物喷射到待浇灌混凝土的表面上。

这类混凝土或砂浆喷射方法的主要缺陷是,在喷射阶段由于混凝土或砂浆在待浇灌混凝土的载体(或其表面)上反弹而造成严重损失;混凝土或砂浆的严重反弹,对于进行喷射混凝土或砂浆的操作人员的安全来说构成危险:此外,由于反弹的料不能再使用,所以增加了所需原料(产品)的总量,还增加了为达到一定的混凝土或砂浆厚度所必需的喷射时间。

在湿法喷射混凝土的方法中,首先制备有水泥、颗粒材料(在砂浆的情况下是砂,在混凝土的情况下是较粗的颗粒材料,如砾石和/或卵石,一般地是砂),水(所谓的拌合水),可能还有添加剂(已拌合水的混合物)的混合物;这种混合物可以在工地当地制备,或可以具体地由混凝土厂送到工地准备使用;然后一般地是将这种混合物用泵(例如螺杆泵,活塞泵)在管道中输送到喷射嘴;一般地在喷射嘴前面或与喷射嘴相适应的地方加入凝结剂,尤其是液体形式的凝结剂;得到的混合物用压缩空气(喷射空气或推进器空气)由喷射嘴喷射到载体上或待喷射混凝土的表面上。

与干法喷射方法相比,这些方法一般具有许多优点:水泥通常成型比较好,最后的混凝土或砂浆比较均匀;减少形成粉尘。

然而,这种湿法喷射方法具有某些缺陷:由于在混凝土或砂浆的起始混合物中存在水合作用时未消耗完的过量水而使混凝土或砂浆的密度降低,这时,通过一次的喷射层厚度缩小;如果在混凝土或砂浆的起始混合物中加入可溶性玻璃可以降低这个凝结时间,相反地一旦混凝土或砂浆被喷射,当时它就会损害混凝土或砂浆的机械强度。

此外,在干法喷射方法或湿法喷射方法中通常使用的凝结加速

剂都含有碱性很强的化学组分,具体地如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属铝酸盐,它们在特别高的浓度时对人身安全是有危险的;在操作失误时,它们不仅造成严重的皮肤烧伤,而且还严重地刺激喷射混凝土或砂浆操作人员的眼睛。最后,这些凝结加速剂存在某些污染的性质,就这个意义而言,反弹物(它不能再使用)由于使用了这些凝结剂而含有高含量的很强碱性的粒种。

本发明的目的主要是提出一种新的混凝土或砂浆的喷射方法,这种方法能避免上述的缺陷。

为了这个目的,本发明提出一种使用特定添加剂的喷射方法。

具体地,本发明在于一种混凝土或砂浆的喷射方法,根据这种方法,使用一种新的含水悬浮液(或泥浆),它具体含有二氧化硅,优选地是沉淀二氧化硅,即让其静置时具有生成凝胶能力的悬浮液,这就避免了产品在储存时的沉降或倾析,从而保证数星期,甚至数月内悬浮液的稳定性,即在这样一个期限里都保持其均匀性的悬浮液;所生成的凝胶在轻微的外力作用下还完全是可逆的:在轻微的剪应力或搅拌下,其凝胶变成均匀的、低粘度的、因此易于泵送(特别是用通常使用的喷射设备)的悬浮液。

于是,本发明的内容是关于一种采用干法,或优选地采用湿法喷射混凝土或砂浆的方法,以便在表面上涂一层混凝土或砂浆,其特征在于:正好在喷射设备(喷嘴)之前或与喷射设备相适应的地方加入一种含水悬浮液(A),它的pH低于4,它的干物质含量为10-50%(重量),并且在静置48小时后它呈凝胶状,所述的凝胶在轻微的剪切力作用下是可逆的。

根据本发明的一种实施方式,所述的方法以干法进行。

在那种情况下一般地,制备干的混凝土或砂浆混合物,将所述的混合物转移到喷射设备中,正好在喷射设备之前或与喷射设备相适应的地方,以分开的方式或联合方式将拌合水和含水悬浮液(A)加入到所述的混合物中,并将来自于喷射设备的混合物喷射到表面(载体)上。

含水悬浮液(A)和拌合水可以以分开的方式,即采用两台不同的设备(例如用两台不同的泵)加入到干混合物中。它们还可以以联合的方式,即采用同一台设备加入到所述的混合物中;预先将它们加入到所述的混合物中使它们彼此专门地进行混合。使用本发明的悬浮液能够降低反弹和减少粉末的生成。

值得指出的是,含水悬浮液(A)尤其可以作为拌合水。

尽管喷射方法能以如上述的干法实施,但湿法实施可得到特别好的结果。

因此,根据本发明的优选实施方式,其方法以湿法实施。

一般地,当时都制备拌和水的混凝土或砂浆混合物,将所述的混合物转移到喷射设备中,正好在喷射设备之前或与喷射设备相适应的地方,往所述拌合水的混合物中加入含水悬浮液(A),并且将来自于喷射设备的混合物喷射到其表面(或载体)上。

在本发明的两种实施方式中,制备干混合物或拌合水的混合物所使用的设备为转移而后再往喷射设备中加入这种混合物所使用的设备和把来自于所述设备的混合物喷射到待浇灌混凝土表面上所使用的设备,都相应于在混凝土或砂浆喷射领域中通常使用的那些设备,因此这些设备都是本技术领域的技术人员所熟知的。

因此,干混合物和拌和水的混合物一般每种都是由加入到其组

合物中的产品混合制成的;所述产品加入到混合器中的顺序可以是任意的;例如在湿法喷射方法的情况下,颗粒材料即骨料(在砂浆的情况下是砂,在混凝土的情况下是较粗的颗粒材料即骨料,如砾石和/或卵石,一般地是砂)与水泥首先彼此混合,然后加入水,最后让这样生成的湿混合物混合。

在制备干混合物(干法方法)或拌合水的混合物(湿法方法)时,或许可以在任何适宜的时刻加入添加剂,例如塑化剂。作为塑化剂可以具体地列举蜜胺、聚苯磺酸钠、聚丙烯酸钠和聚羧酸钠。

加入增强纤维也是可能的,这些纤维如聚乙烯醇、聚丙烯、钢、聚丙烯腈、纤维素、碳、Kevlar、聚酰胺、聚乙烯等纤维……

此外,在干法喷射方法的情况下,干法制备的混合物一般是在用压缩空气流于管(或管道)中输送之后加入到喷射设备中;在湿法喷射方法的情况下,拌合水的混合物在用适宜的泵,例如活塞泵或螺杆泵于管(或管道)中输送之后加入到喷射设备中。

正好在喷射设备之前或与喷射设备(例如计量泵)相适应的地方供给含水悬浮液(A)。

喷射设备一般由喷射嘴构成;由干混合物、拌合水和含水悬浮液(A)所构成的整体,或者由已拌合水的混合物和含水悬浮液(A)所构成的整体,通常都借助提供给所述喷嘴的推进空气,由这个喷射嘴喷射出去,推进空气通常是压缩空气。

使用含水悬浮液(A)及其加入到所述混合物中的地点是本发明的主要特征。

现在描述含水悬浮液(A)及其制备方法。

含水悬浮液(A)是二氧化硅和铝化合物的含水悬浮液,铝化合

物选自于硫酸铝、碱式硫酸铝、明矾和它们的混合物,这种悬浮液的pH小于4,干物质的含量为10-50%(重量),在静置48小时后,它呈凝胶状,所述的凝胶在轻微的剪应力下是可逆的。

含水悬浮液(A)中干物质含量是10-50%(重量),优选地是15-45%(重量),其含量例如是20-40%(重量)。

含水悬浮液(A)的pH(根据ISO 787/9标准测定的(在水中5%悬浮液的pH))低于4,优选地是3.5,例如低于3。另外,这个pH一般至少是2,尤其至少是2.2。

所述悬浮液的二氧化硅含量(以无水二氧化硅表示)有利地是1-49%(重量),优选地是3-35%(重量)。这个含量可以是5-30%(重量),尤其是8-20%(重量)。

所述悬浮液的铝化合物(以无水铝化合物表示)含量有利地是1-49%(重量),优选地是3-40%(重量)。这个含量可以是5-35%(重量),尤其是10-30%(重量)。

根据本发明的一种变化方式,含水悬浮液(A)的二氧化硅含量(以无水二氧化硅表示)是11-20%(重量)和/或铝化合物含量(以无水铝化合物表示)是21-30%(重量)。

在含水悬浮液(A)中含有的铝化合物选自于硫酸铝、明矾和它们的混合物。

关于明矾,人们可以理解为通式是 $MA_1(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (其中例如M=锂、钠或钾)的硫酸铝与碱金属硫酸盐的复合物。一价铵或铊基也可以与硫酸铝生成明矾。

更有利地,铝化合物是硫酸铝。

所述的硫酸铝可以来自于无水硫酸铝($Al_2(SO_4)_3$)或水合硫酸

铝(具体地,化学式是 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 或 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)。

还可能涉及选自例如下述化学式的碱式硫酸铝:



n是正整数

A等于1,

B是0.75-2,

C是0.5-1.12,

当硫酸盐是固体时,E是1.5-4,当硫酸盐呈水溶液时,E大于4, 以及 $B+2C=3$ 。例如可能涉及在US-A-4 877 597中描述的碱式硫酸铝。

还可能涉及选自例如下述化学式的碱式硫酸铝:



A等于1,

B是0.75-2,

C是0.3-1.12,

D是0.005-0.1,

$2 < X \leq 4$,

当硫酸盐是固体时,E是1.5-4,当硫酸盐呈水溶液时,E大于4, 以及 $3=B+2C+2D(X-2)$ 。例如可能涉及在US-A-4 981 675 中描述的碱式硫酸铝。

如果含水悬浮液(A)中含有二氧化硅可具体地选自于二氧化硅烟雾、沉淀二氧化硅、主要含二氧化硅的二氧化硅化合物(它们选自于硅铝酸盐,例如由Rhône-Poulenc公司销售的Tixosil 28,蒙脱石或蒙脱石类型的镁的硅酸盐和它们的混合物)优选地使用至少一种沉淀二氧化硅作为二氧化硅。

关于沉淀二氧化硅,在这里应理解为由碱金属硅酸盐与酸(一般是无机酸),在适宜的沉淀介质pH,特别是碱性、中性或有点酸性的pH条件下进行反应,由沉淀所得到的二氧化硅制备二氧化硅的方式可以是任意的(将酸加入硅酸盐槽底液中,将全部或部分酸或硅酸盐同时加入到水或硅酸盐溶液的槽底液中等),这种操作方式依据所希望得到的二氧化硅类型进行选择;从沉淀步骤出来,一般按照任何已知的方法进行二氧化硅与反应介质的分离步骤,例如压滤或真空过滤;这样回收到滤饼,如有必要应洗涤滤饼;这种滤饼或许在打碎后采用任何已知的方法进行干燥,具体地采用雾化干燥,然后或许磨细和/或聚结。

在下面的说明书中,比表面BET是采用下述方法测定的:在"The journal of the American Chemical Society Vol.60 P. 309 2,1938"中描述的BRUNUER-EMMET-TELLER方法,这种方法相应于NFT 45007标准(1987,11)。

比表面CTAB是根据标准NFT 45007(1987,11)(5.12)测定的外表面。

最后,可明确地指出:给出的孔体积是采用汞孔隙仪测定的,孔的直径是由WASHBURN关系式,以及 θ 接触角等于 130° 和 γ 表面张力等于484达因/厘米计算出来的(MICROMERITICS 9300 孔隙仪)。

含水悬浮液(A)中可使用的二氧化硅优选分散和解聚集能力可以用特定的解聚集试验进行定量测定。

解聚集试验是根据下述方案进行的:

通过对预先用超声波解聚集的二氧化硅悬浮液进行粒度测定(激光衍射)可以了解聚结体的粘着;这样测定了二氧化硅的解集能

力(0.1至几十微米的物体断裂)。采用配备了直径19毫米探测器的VIBRACELL BIOBLOCK sonificateur(600W)进行超声解聚集。粒度测定是在SYMPATEC粒度计上用激光衍射进行的。

在制丸机中(高6厘米,直径4厘米)称量2克二氧化硅,并用交换水将其补充到50克:这时采用磁搅拌2分钟制成均匀的4% 二氧化硅的含水悬浮液。然后,如下述那样进行超声解聚集:将探测器浸没长度达4厘米,调节其输出功率以便使表度盘指针偏转指示20%(这相应于探测头发出的能量为120瓦/平方厘米)。进行解聚集420秒钟。然后,在往粒度测定槽中加入已知体积(以毫升表示)的均匀悬浮液后进行粒度测定。

所得到的平均直径值 ϕ_{50} 是这样的:二氧化硅的解聚集能力越高它越小。还测定了比率(10 x 加入的悬浮液体积(以毫升计)) / 采用粒度测定法测定的悬浮液的光密度(这个光密度是20数量级)。这个比值是细粒比例的标号,即采用粒度测定法未测定到的小于0.1微米微粒的比例。这个比例称之超声波解聚集因子(F_D),二氧化硅解聚集能力越高其值越大。

在含水的悬浮液(A)中优选地含有的沉淀二氧化硅一般地具有比表面CTAB为50-250平方米/克,尤其是100-240平方米/克。

含水悬浮液(A)有利地含有沉淀二氧化硅,它们具有非常好的分散能力和解聚集能力。

这时可以使用如在EP 0520862 专利申请中描述的沉淀二氧化硅。具体地,这种沉淀二氧化硅(S_1)优选地呈基本是球形的小球状,它的比表面BET为140-200平方米/克,比表面CTAB为140-200平方米/克,比如由孔直径为175-275埃(\AA)的孔所构成的孔体积的孔分布

是,至少50%,例如至少60%,孔体积是由直径小于或等于400 埃的孔所构成的(优选地,平均大小至少80微米,例如至少100微米)。这些小球具有超声解聚集因子(F_D)高于5.5ml,平均直径(Φ_{50}) 在超声解聚集后低于5微米。

还可以使用一般呈粉末、颗粒或基本是球形的小球状的沉淀二氧化硅作为具有极好分散和解聚集能力的二氧化硅,它们选自于:

沉淀二氧化硅(S_2),它具有:

- 比表面CTAB为140-240米²/克,
- 超声解聚集因子(F_D)高于11ml,例如高于12.5ml,
- 在超声解聚集后的平均直径(Φ_{50})低于2.5微米,特别是低于2.4微米,例如低于2.0微米;

沉淀二氧化硅(S_3)它具有:

- 比表面CTAB为140-240米²/克,
- 比如由直径175-275埃的孔所构成的孔体积的孔分布是,不到50%,例如不到40%的孔体积是由直径低于或等于400埃的孔构成,
- 超声解聚集因子(F_D)高于5.5ml,
- 平均直径(Φ_{50}) 在超声解聚集后低于5微米;

沉淀二氧化硅(S_4)它具有:

- 比表面CTAB为100-140米²/克,
- 平均直径(Φ_{50}) 在超声解聚集后低于2.8微米,尤其是低于2.7微米,例如低于2.5微米,

-一般地,超声解聚集因子(F_D)高于3.0ml;

沉淀二氧化硅(S_5)它具有:

- 比表面CTAB为100-140米²/克,比如由直径为175-275 埃的孔

所构成的孔体积的孔分布是, 55%以下, 优选地50%以下, 例如40% 以下的孔体积是由直径低于或等于400埃的孔构成的,

- 平均直径(D_{50}) 在超声解聚集后低于4.5微米, 特别是低于4微米, 例如低于3.8微米,

- 一般地, 超声解集因子(F_D) 高于3.0ml。

在含水悬浮液(A)中含有的二氧化硅, 特别是沉淀二氧化硅一般是细粒的, 尤其在磨碎(例如湿磨碎) 或超声解聚集之后更是如此。

然而, 使用铝化合物, 具体是硫酸铝, 还能使不很细的, 相反地却具有粗粒度的二氧化硅悬浮液稳定, 所述的粒度具体如 d_{10} 为4-10微米, d_{50} 为15-30微米, d_{90} 为50-100微米。 d_{10} 表示颗粒直径, 如10%的总二氧化硅颗粒群具有低于所述尺寸的直径; 同样地, d_{50} (分别地, d_{90}) 表示颗粒直径, 如50% (分别地90%) 的总二氧化硅颗粒群具有低于所述尺寸的直径。这些粒度测定最好是在粒度计CILAS上用激光衍射进行的。值得指出的是, 这样的二氧化硅悬浮液不加铝化合物, 在储存不到一星期之后倾析并导致生成沉淀, 这种沉淀不容易再分散, 机械搅拌分散更是如此。

含水悬浮液(A)的一个重要特征是在静置后生成凝胶的能力; 这样就避免了在储存过程中出现沉降或倾析的现象, 从而保证悬浮液在数星期或者甚至数月都是稳定的(具体地至少3个月); 在这样的期限内悬浮液基本上保持其均匀性。于是, 所述的含水悬浮液(A)在静置48小时之后, 优选地已经在静置24小时之后, 甚至在静置仅仅2小时之后呈凝胶状, 这种凝胶在轻微的剪应力作用下是可逆的。

优选地,含水悬浮液(A)在静置24小时后呈凝胶状,这种凝胶在剪应力 1 S^{-1} 下1分钟所测定的粘度(V_1)高于 $0.6\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选地高于 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$,尤其高于 $2.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ (一般地低于 $25\text{Pa}\cdot\text{s}$)。

可说明在静置后含水悬浮液(A)凝胶特性的操作方式如下:

在CONTRAVES的RHEOMAT Z115流变仪MS 125或MS 145测量室中加入所述的凝胶;施加剪应力 500 S^{-1} 达1分钟(以500转/分搅拌),以便破坏所述的凝胶;然后在24小时再生成凝胶,同时注意用一层密封塑料膜覆盖所述的测量室,以便防止凝胶可能的脱水;在24小时之后,可以进行下述的操作:

-在受到剪应力为 1 S^{-1} 达1分钟后进行粘度(V_1)测定),其测定值是:悬浮液形成凝胶的趋势越强其值越高;

-然后在受到剪应力为 50 S^{-1} 达1分钟后进行另外的粘度测定(V_2);其测定值随凝胶越脆而越低;含水悬浮液(A)一般具有的粘度 V_2 是 $0.05-0.4\text{Pa}\cdot\text{s}$;

-最后,在受到剪应力为 500 S^{-1} 达1分钟后进行另外的粘度测定(V_3);其测定值随悬浮液泵送能力越高而越低;含水悬浮液(A)一般具有的粘度 V_3 为 $0.03-0.35\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

含水悬浮液(A)所呈凝胶形式的凝胶,在静置48小时后(优选地已经在静置24小时后,甚至在静置仅仅2小时后),在低应力下是可逆的:这样,它在低剪应力作用下转变成均匀、低粘度的,因此是很容易泵送的悬浮液;尤其是,所述的凝胶是这样的,在 500 S^{-1} 剪应力下1分钟使凝胶转变成在剪应力 50 S^{-1} 下1分钟测定的粘度(V_r)至多为 $0.35\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选地至多 $0.30\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如至多 $0.25\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的悬浮液。

测定这种粘度 (V_r) 的操作方式如下。

在CONTRAVES的RHEOMAT Z115流变仪MS 125或MS 145测量室中加入所述的凝胶;施加剪应力 500 S^{-1} 达1分钟,以便破坏所述的凝胶;然后在施加剪应力 50 S^{-1} 达1分钟后测定所得到的产品的粘度 (V_r)。

值得指出的是,不使用表面活性剂,(比如阴离子、阳离子、两性的或非离子的表面活性剂),就可以得到含水悬浮液(A)的特性和性质。这样,优选地而非强制地,含水悬浮液(A)不含有表面活性剂。

含水悬浮液(A)或许可以采用如下方法制备:该方法包括在搅拌(特别是机械搅拌)下将铝化合物的水溶液,具体是硫酸铝或明矾水溶液与如上述的沉淀二氧化硅进行混合,所述的沉淀二氧化硅呈粉末、颗粒或基本是球形的小球状,优选地是 S_1 至 S_5 沉淀二氧化硅。

含水悬浮液(A)还可以采用下述的方法制备:该方法包括在搅拌下让二氧化硅的含水悬浮液(B)与所述的呈粉末状的铝化合物,或许还有水进行混合。任何类型的二氧化硅含水悬浮液都可以使用,如沉淀二氧化硅含水悬浮液,通常称之为二氧化硅溶胶的二氧化硅胶体悬浮液,这种胶体悬浮液例如可以通过在离子交换树脂上过滤硅酸钠得到,或者主要含有如上面定义的二氧化硅的二氧化硅化合物的含水悬浮液。

具体地,这种方法包括,在沉淀二氧化硅含水悬浮液(B)中,在机械搅拌下,加入例如无水的或优选地如水合的粉末硫酸铝,或许还加入水,然后继续搅拌所得到的混合物。

最后,可以采用如下方法制备含水悬浮液(A):该方法包括在搅

拌下,让二氧化硅含水悬浮液(B),或许还有水与所述的铝化合物溶液混合,其后者的温度为15-130°C。具体地,这种方法包括在机械搅拌下将沉淀二氧化硅含水悬浮液(B),或许还有水,与硫酸铝(无水或优选地为水合的)溶液混合,其溶液的温度是15-130°C,或优选地95-130°C(具体地在这个温度下在其结晶水中熔化的水合硫酸铝),特别是100-120°C。

在使用二氧化硅含水悬浮液(B)的制备方法中,这种悬浮液或许可以通过搅拌(具体地是机械搅拌)使固体状的二氧化硅,尤其是S₁至S₅的沉淀二氧化硅悬浮在水中而得到。

在使其二氧化硅悬浮在水中的这个步骤之后,可以用机械方式打碎所得到的悬浮液。在打碎机/混合器中进行这种机械打碎(或反絮凝作用)。一般地都联合进行化学打碎与机械打碎,在打碎机/混合器中加入铝酸钠,优选地,一般同时还加入酸(具体地如硫酸之类的无机酸),以便使悬浮液(B)的pH仍是6-7, Al/SiO₂重量比是1000-3300ppm。一旦加完所述的物质,或许可以继续机械打碎。

在打碎步骤或在水中制备悬浮液的步骤之后(如不使用打碎步骤的话),可以对所得到的悬浮液进行湿磨碎或超声解聚集。

可以让悬浮液通过胶体磨类型的磨碎机或球磨机进行湿磨碎。

可以用高功率超声波探头让悬浮液受到超声波(超声作用)作用而进行超声解聚集。

然而,非常优选地是,使用沉淀二氧化硅含水悬浮液(B)的方法可以制备含水悬浮(A),所述的含水悬浮液(B)是通过机械打碎(具体地是在打碎机/混合器中)来自于二氧化硅沉淀反应的滤饼而得到的,其反应具体是让碱金属(M)硅酸盐与酸化剂进行作用。

酸化剂和硅酸盐是以其本身为人们所清楚知道的方式进行选择的。

一般地,使用诸如硫酸、硝酸或盐酸之类的强无机酸,或诸如乙酸、甲酸或碳酸之类的有机酸作为酸化剂。

酸化剂可以是稀的或浓的;其当量可以是0.4-36N,例如0.6-1.5N。

具体地,在酸化剂是硫酸的情况下,其浓度优选地是40-180克/升,例如60-130克/升。

另外,可以使用任何现有形式的硅酸盐作硅酸盐用,例如偏硅酸盐、焦硅酸盐,有利地是碱金属M硅酸盐,其中M是钠或钾。

碱金属M硅酸盐的常用浓度(以 SiO_2 表示)是40-330克/升,例如60-300克/升,尤其是60-250克/升。

一般地,使用硫酸作为酸化剂,硅酸钠作为硅酸盐。

在使用硅酸钠的情况下,它一般具有 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的重量比是2-4,更优选地是3.0-3.7。

根据第一种有利的实施方式,可采用包括下述步骤的方法得到滤饼:

(A) 碱金属(M)硅酸盐与酸化剂作用的二氧化硅沉淀反应,对于该反应:

① 制备起始槽底液,它含有参入反应的碱金属(M)硅酸盐总量中的至少一部分以及电解质,在所述的起始槽底液中硅酸盐浓度(以二氧化硅表示)低于100克/升,在所述的起始槽底液中电解质浓度低于17克/升。

② 在所述的槽底液中加入酸化剂,直至反应介质的pH值达到至

少约为7,

③在反应介质中加入酸化剂,必要时同时加入所述量的碱金属(M)硅酸盐,

(B)过滤反应混合物,以便回收滤饼,所述滤饼的干物质含量是8-40%(重量)。

在起始槽底液中硅酸盐和电解质的低浓度在这里是重要的条件。

在这种实施方式中,按下面方式进行更可取。

首先制备槽底液,其底液含硅酸盐以及电解质。槽底液中硅酸盐的量可以等于参入反应的总量,或者只是这个总量的一部分。

至于电解质,这里在通常可接受的范围内理解这个术语,即意味任何离子或分子物质,当其物质是在溶液中时,它分解或溶解生成带电荷的离子或颗粒。

具体地,使用碱金属和碱土金属盐组中的一种盐,优选地使用例如起始硅酸盐的金属(M)和酸化剂的盐,例如在硅酸钠与硫酸反应时使用硫酸钠。

根据这种实施方式的主要特征,在起始槽底液中电解质浓度是(高于0克/升和)低于17克/升,优选地低于14克/升。

根据所述实施方式的其它主要特征,在起始槽底液中硅酸盐浓度是(高于0克/升二氧化硅和)低于100克/升二氧化硅。优选地这个浓度低于80克/升,尤其是低于70克/升。

第二步骤在于在上述组成的槽底液中加入酸化剂。

所述酸化剂的加入造成反应介质的pH相应降低,直至其值达到至少约7,一般地是7-8。

一旦达到这个值,并在起始槽底液只含一部分参加反应的硅酸盐总量的情况下,那时有利地是同时加入酸化剂和余下量的硅酸盐。

确切地说沉淀反应是在加完全部余下量的硅酸盐时结束。

在沉淀结束时,特别是在加料与沉淀同时完成后,有利的是进行反应介质的陈化,这种陈化例如可以是5分钟至1小时。

最后,在任何情况下(即在起始槽底液只含一部分参入反应的硅酸盐总量的情况下,和在起始槽底液含有参入反应的硅酸盐总量的情况下都一样好),可能的是在沉淀之后或许在最后步骤往反应介质中加补充量的酸化剂。这种补加酸化剂一般都达到反应介质的pH值是3-6.5,优选地是4-6.5。

反应介质的温度一般是70-98°C。

根据一种实施变型,在恒定温度80-95°C下进行该反应。根据另外一种实施变型,反应结束的温度比反应开始的温度更高:这样,将反应开始的温度优选地保持在70-95°C;然后,在几分钟内将温度提高到优选地最高达到80-98°C,在这个温度下保持其温度直至反应结束。

从刚刚所描述的操作可得到由二氧化硅泥浆形成的反应介质。

这时,这第一种有利的实施方式的阶段(B)在于过滤这种二氧化硅泥浆,以便回收滤饼,其滤饼的干物质含量是8-40%(重量)。

过滤可以采用任何适宜的方法进行,例如采用砂过滤、真空旋转过滤或优选地采用加压过滤。

一般地,由加压过滤得到的滤饼中干物质的含量相当高。

值得指出的是,在本文中前面谈到的沉淀二氧化硅 S_1 可以采用

雾化干燥,优选地采用喷嘴雾化器干燥所得到的滤饼(具体地采用加压)进行制备,此外,这种滤饼在就要干燥之前的干物质的百分率至多是24%(重量)(优选地至多23%(重量)),并高于18%(重量)(优选地至多20%(重量)),所述的滤饼在干燥之前可能要机械打碎,或许如另外所指出的那样进行化学打碎。

根据第二种有利的实施方式,滤饼是采用包括如下步骤的方法得到的:

(A) 碱金属M硅酸盐与酸化剂作用的二氧化硅沉淀反应,对于该反应:

① 制备起始槽底液,它含有参入反应的碱金属M 硅酸盐总量中的至少一部分,在所述的起始槽底液中硅酸盐的浓度(以二氧化硅表示)低于20克/升,

② 在所述的起始槽底液中加入酸化剂,直至所述的起始槽底液中至少5%的 M_2O 量被中和,

③ 在反应介质中同时加入酸化剂和余下量的碱金属(M)硅酸盐,比如所加入的硅酸盐量(以二氧化硅表示)/在起始槽底液中的硅酸盐量(以二氧化硅表示)之比(称之凝固率)高于4,至多是100,

(B) 过滤反应混合物,以便回收滤饼,所述滤饼的干物质含量是8-40%(重量)。

在起始槽底液中很低浓度的硅酸盐以及在同时加料的步骤时的适当凝固率在这里都是重要的条件。

在这种实施方式中,按如下实施更可取。

首先制备含硅酸盐的槽底液。起始槽底液中硅酸盐的量有利地是参入反应的硅酸盐总量的一部分。

根据这种实施方式的主要特征,在起始槽底液中硅酸盐浓度是(高于0克/升二氧化硅)低于20克/升二氧化硅。

这个浓度可以至多是11克/升,或许至多是8克/升。

特别是当后来进行过滤是用加压过滤实施时,这个浓度可以至少是8克/升,特别是10-15克/升。

起始槽底液可能含有电解质。不过,在这种实施方式过程中,优选地不使用任何电解质;特别是,更为可取地是起始槽底液不含有电解质。

第二个步骤在于在上述组成的槽底液中加入酸化剂。

于是,在这个第二步骤中,在起始槽底液中加入酸化剂,最高达到至少5%,优选地是至少50%的所述槽底液中的 M_2O 量被中和。

优选地,在这个第二步骤中,在起始槽底液中加入酸化剂,最高达到至少50-99%的所述槽底液中的 M_2O 量被中和。

一旦达到所要求的补中和 M_2O 量的值,就要同时加(步骤③)酸化剂和大量的碱金属(M)硅酸盐,比如凝固率高于4并至多为100,即加入的硅酸盐的量(以二氧化硅表示)/在起始槽底液中硅酸盐的量(以二氧化硅表示)之比是这样。

根据一种实施变例,同时加酸化剂和大量碱金属(M)硅酸盐,比如凝固率优选地是12-100,更优选地是12-50,特别优选地是13-40。

根据另一个实施变例,同时加入酸化剂和大量碱金属(M)硅酸盐,如凝固率更恰当地说高于4,低于12,优选地是5-11.5,更优选地是7.5-11。一般地当起始槽底液中硅酸盐浓度至少是8克/升,特别是至少10-15克/升,例如是11-15克/升时使用这种方式。

优选地,在整个步骤③中,所加入的酸化剂的量比如是80-99%,

例如85-97%所加入的 M_2O 量被中和。

在步骤③中,可能的是按反应介质第一个pH阶段值(pH1),然后按反应介质第二个pH阶段值(pH2),如 $7 < \text{pH}_2 < \text{pH}_1 < 9$ 同时加入酸化剂和硅酸盐。

确切地说的沉淀反应是当加入全部余下量的硅酸盐时就结束。

特别是在上述同时加料以后使反应介质陈化可能是有利的,这种陈化例如可能达1-60分钟,优选地是5-30分钟。

最后,在沉淀之后,所希望的是在以后的步骤中,特别是在可能陈化之前,在反应介质中加入补充量的酸化剂。这种补加酸化剂一般地最高达到反应介质的pH值为3-6.5,优选地是4-5.5。这样加酸化剂尤其能中和在步骤③所加入的全部量的 M_2O 。

在进行这种加入时的酸化剂一般地是与步骤③时所使用的相同。

反应介质的温度通常是60-98°C。

优选地,在步骤②以其温度为60-96 °C的起始槽底液中加入酸化剂。

根据一种实施变例,其反应是在恒定的温度为75-96 °C下进行的。根据另一种实施变例,反应结束时的温度比反应开始时的温度更高:这样,将反应开始时的温度优选地保持在70-96°C,然后在反应过程中于几分钟升高温度,优选地最高达到80-98°C,即这个温度一直保持直至其反应结束。

来自于刚刚描述的操作得到了由二氧化硅泥浆所生成的反应介质。

该第二种有利实施方式的阶段(B)主要在于过滤这种二氧化硅

泥浆,以便回收滤饼,其滤饼的干物质含量为8-40%(重量)。

如果按照任何适宜的方法进行过滤(例如采用加压过滤、砂过滤或真空旋转过滤),采用加压过滤有利,例如当起始槽底液中硅酸盐的浓度是至少8克/升(低于20克/升),优选地是10-15克/升,更优选地是11-15克/升时是如此。

加压过滤得到的滤饼的干物质的含量一般是相当高的。

值得指出的是:在本文前面谈到的 S_2 至 S_5 沉淀二氧化硅可以按照如下方法制备:采用雾化,优选地采用喷嘴雾化器(一般地,如果希望得到基本是球形状颗粒)或采用涡轮雾化器(一般地如果人们希望得到粉末状颗粒)干燥所得到的滤饼(一般地,如果人们希望得到基本是球形的小球状的话,采用加压过滤,或者如果人们希望得到粉末状的话,采用真空旋转过滤);这种滤饼可以在干燥前进行机械打碎,或许如另外所指出的那样进行化学打碎。

当待干燥滤饼的干物质百分率高于15%(重量)时,优选地采用喷嘴雾化器进行干燥;当这个比率至多是15%(重量)时,其干燥优选地用涡轮雾化进行。

可以让干燥的产品(特别由干物质百分率至多为15%(重量)的滤饼得到的产品)经聚结操作处理(具体地直接压缩、湿法造粒、挤压或优选地干压实)得到颗粒状的 S_2 至 S_5 沉淀二氧化硅。

由上述两种有利的实施方式得到的含水悬浮液(A)一般地具有较好的性质,在喷射混凝土或砂浆的应用方面尤其如此。

特别地,在这两种有利的实施方式中,必要时滤饼可以用水洗涤,为了除去沉淀反应时所生成的碱金属(M)盐尤其是要用水洗涤。例如,在硅酸钠与硫酸发生作用生成沉淀的情况下,可以在阶段(B)

结束时分离硫酸钠含量低于1.5%(重量)的滤饼。

值得指出的是,为了将干物质的比率提高到8-40%(重量)期望值,或许要进行滤饼再制浆。所述的再制浆就在于在所述的滤饼中加入足够量的固体状二氧化硅(粉末二氧化硅);尤其是这种二氧化硅可以采用干燥,具体采用雾化法干燥一部分待富集的滤饼所得到。还可以用有机溶剂在洗涤后进行通常的滤饼干燥,得到粉末二氧化硅。

因此,含水悬浮液(A)优选地是通过使用沉淀二氧化硅含水悬浮液(B)的方法制备的,这种悬浮液(B)是通过机械打碎二氧化硅滤饼而得到的有利地是根据上述两种实施方式中的一种方式所得到的滤饼打碎。

可以进行与这种机械打碎配合的化学打碎,例如,在打碎机/混合器中加入铝酸钠,优选地,一般还同时加酸(具体是如硫酸之类的无机酸),以便使悬浮液(B)的pH 仍为6-7,而Al/SiO₂的重量比是1000-3300ppm。一旦要这样加料时,或许可以继续机械打碎。

在打碎步骤之后,可以进行湿磨细或所得到的悬浮液进行超声解聚集。

湿磨细或悬浮液的超声解聚集可以如本文前面所指出的那样进行。

在超声解聚集之前,可以机械搅拌悬浮液。

沉淀二氧化硅含水悬浮液(B),尤其是根据上述有利的两种实施方式中的一种方式得到的滤饼所制备的,并在所述的湿磨细或所述的超声解聚集之后所制备的沉淀二氧化硅含水悬浮液(B),例如是干物质含量为10-40%(重量),在50 S⁻¹剪应力下1分钟所测定的

粘度低于0.04Pa. s, 优选地低于0.02Pa. s, 而在所述的悬浮液以7500转/分钟离心3分钟后得到的上清液中含有二氧化硅的量在50%以上, 优选地是60%以上, 更优选地是70%以上, 甚至是90% 以上的所述悬浮液中含有的二氧化硅重量(在160 °C干燥上清液直至达到物质重量恒定后所测定的量)。

最后, 在制备含水悬浮液(A)方法中可使用的, 并具有上面刚谈到的特征的另一种沉淀二氧化硅含水悬浮液(B), 或许可以采用由上述两种有利的实施方式中的一种方式所合成的滤饼的转化方法而得到, 其方法是:

(a) 用有机溶剂洗涤所述的滤饼, 并干燥这样洗涤的滤饼, 以便得到粉末状的二氧化硅,

(b) 将大量所述粉末状二氧化硅在水中制成悬浮液, 比如所得到的沉淀二氧化硅的含水悬浮液(B)中干物质的含量是10-40%(重量)。

用有机溶剂洗涤能除去滤饼孔中存在的水。为此目的所使用的溶剂优选地是极性溶剂, 具体地是乙醇和乙醚, 它们可以混合使用。

具体地, 可以进行:

- 用乙醇第一次洗涤,
- 用乙醇/乙醚混合物(50/50)第二次洗涤,
- 用乙醚第三次洗涤。

这样洗涤的滤饼可以例如用环境空气进行干燥。得到的游离水含量完全可以与用雾化干燥所达到的游离水含量相比。

本干燥类型能够阻止干燥时因毛细现象的力作用而出现的孔

隙崩塌。

这样得到很少聚集的二氧化硅(呈粉末状),其孔隙度(用汞孔隙计测定)比用雾化干燥技术达到的孔隙度高得多。

一般地,当这种二氧化硅在水中再制成悬浮液时,其量比如为悬浮液中干物质的含量是10-40%(重量),由这种二氧化硅得到的沉淀二氧化硅含水悬浮液的粘性,比通常由雾化干燥得到的二氧化硅再制成悬浮液所具有的粘性小。

含水悬浮液(A)在静置时以凝胶形式存在,能摆脱产品的沉积或倾析问题,因此保证了其产品在数星期或数月(例如3个月)是稳定的;所生成的凝胶在轻微的剪应力的作用下是可逆的:在轻微剪切力作用下其凝胶被"打碎",这时转化成均匀的、低粘度和易于泵送的,特别是用通常使用的喷射设备泵送的悬浮液。因此,在本发明喷射方法中使用这种添加剂不需要专门的设备,但相反地可以借助通常的设备进行,由此使用者省掉过多的成本。

本发明方法,尤其是采用湿法喷射方法的其它优点如下面所述。

本发明的方法都可应用于任何类型的表面或载体上。发现本发明的方法在隧道建设方面有特别有益的应用,而如柏林墙、挡土墙,斜坡加固之类的挖掘围墙也是特别有意义的应用。

使用如上述的含水悬浮液(A)不再必需使用凝固加速剂,即一般具有碱性很强的加速剂。不过,如果使用凝固加速剂(例如呈液体状)也不超出本发明的范围;例如可以用计量泵(一般地,与含水悬浮液(A)可能使用的计量泵不同)正好在喷射设备之前或与喷射设备相适应的地方加入所述的加速剂;这种加速剂一般只能使用相当低的量。

尤其对于使用本发明喷射方法的操作人员来说,卫生和安全条件得到改善,因为含水悬浮液(A)具有很低的刺激性特点,特别是当含水悬浮液(A)含硫酸铝作为铝混合物时更是如此。

在本发明方法中使用含水悬浮液(A)还能明显地减少因反弹所造成的喷射损失(因此,对于进行混凝土或砂浆喷射操作人员来说比较安全),并达到很厚的喷射混凝土或砂浆层:于是,使用本发明的方法能明显提高生产率。

事实上,达到反弹低于5%是可能的;喷射层厚度在垂直壁可达到至少30-60厘米,在帽状拱顶可达到至少15-20厘米。

减少因反弹所造成的喷射损失和提高喷射层厚度,这些都说明了喷射混凝土或砂浆的粘着("粘性"方面)得到了改善。

本发明还有一个目的在于使用如上所述的含水悬浮液(A)作为喷射混凝土或砂浆的添加剂,主要是为了增加喷射层的厚度和降低反弹。

此外,在本发明方法中使用含水悬浮液(A),甚至一般不再使用任何凝固加速剂时,不降低喷射混凝土或砂浆结束时的机械性质;相反地,人们可以看到,在28天它可达到高抗压强度值。一般地,达到80%无加速混凝土的抗压强度,达到CEM I 52.5 类型混凝土的至少45MPa值(在混凝土浇注管上进行测定)。

在结束时达到这些良好的机械性质,与上述的性质相配合,尤其能提供制造隧道支撑环结构所述喷射混凝土,得到的这种结构于是可能有另外的优点,与通常以起拱石或混凝土浇注制作的结构相比成本较低。

当使用含水悬浮液(A)的量,如使用的二氧化硅的量(重量,以

无水二氧化硅计)以水泥的重量计是0.5-5%，优选地是0.5-2.5%，和/或使用铝化合物的重量，例如硫酸铝(以无水铝化合物计)以水泥重量计是0.2-8%，优选地是0.2-3%，可以优选地得到上述的优点。

在所使用的铝化合物，具体是硫酸铝的量(以无水产品计)以水泥重量计高于0.5%，优选地是1.5-6%，更优选地是2-4%(例如2-3%)的情况下，很好地观察到喷射层快速凝固，这样例如在喷射后几个小时就能在拱顶下非常安全地进行工作；于是达到很高的起始抗压强度值，例如在温度高于或等于10°C时3小时达到至少2-4MPa(用于制备结构的所述的混凝土和砂浆，尤其是用于制作隧道支撑环)。

在所使用的铝化合物，具体地是硫酸铝(以无水产品表示)的量，以水泥的重量表示至多是0.5%，例如是0.2-0.45%的情况下，喷射组合物触变和可塑性在喷射后能保持在0.5小时以上(优选地在2小时)(用于制作可壤灰的混凝土和砂浆)。

这样，喷射混凝土或砂浆凝固动力学是可调节的，尤其是根据所加入的铝化合物的量进行调节。

由喷射设备出来的组合物中水/水泥(E/C)重量比一般是0.45-0.60，优选地0.47-0.54(在E中有颗粒材料的水合水)。

本发明不完全限定特定的水泥类型；于是可以使用在混凝土或砂浆喷射方法中通常使用的任何类型的水泥，例如PORTLAND 类型水泥。

下面的实施例说明了本发明而不限制其范围。

实施例1

以下述方式制备沉淀二氧化硅滤饼G1。

在配置螺旋桨搅拌系统和夹套加热系统的不锈钢反应器中,加入:

. 346升水

. 7.5公斤硫酸钠(电解质)

. 587升硅酸钠水溶液,其二氧化硅/氧化钠的重量比等于3.50,在20°C的密度等于1.133。

在槽底液中硅酸盐(以二氧化硅表示)的浓度是85克/升。在保持搅拌的同时,将混合物加热到79°C。然后往混合物中加入386升在20°C的密度是1.050的稀硫酸,直至pH值达到8(在介质温度下测定的)。在头25分钟,反应介质的温度是79°C,然后在15分钟内将温度由79°C升到86°C,再保持在86°C直至反应完了。

一旦pH值达到8,往反应介质中同时加入82升二氧化硅/氧化钠重量比是3.50、在20°C密度是1.133的硅酸钠水溶液,和131升上述类型的酸,酸与硅酸盐同时加入,以便反应介质的pH始终等于8±0.1。在加完全部硅酸盐后,在9分钟里连续加稀酸,以便使反应介质的pH值达到5.2。这时停止加酸,并保持再搅拌反应浆体达5分钟。

反应的总时间是118分钟。

得到沉淀二氧化硅浆体,其浆体用加压-过滤设备进行过滤和洗涤,为的是最后回收二氧化硅滤饼G1,它的焙烧损失是78%(因此,干物质的含量是22%(重量)),硫酸钠的含量是1%(重量)。

实施例2

在CELLIER打碎混合机中,加入4公斤实施例1制备的滤饼G1(加压过滤得到,干物质含量是22%(重量),硫酸钠的含量是1%(重量)),预先升温到60°C。

然后,在反絮凝作用期间,同时加入滤饼,13.1毫升铝酸钠溶液(它的氧化铝含量是22%(重量),氧化钠含量是18%(重量)(密度:1.505))和7.47毫升80克/升硫酸溶液(密度:1.505),以便将pH 值保持在6.5。

铝/二氧化硅重量比约为2600ppm。

进行陈化20分钟,并继续机械反絮凝。

得到的二氧化硅悬浮液G2的特征如下:

. 粘度0.06Pa.s(在50 S⁻¹剪切力下1分钟测定的);

. 粒度如d₁₀=5微米,d₅₀=19微米,d₉₀=60微米。

储存一星期后观察到:

. 在储存容器底部生成极其困难,甚至不可能再分散的沉淀;

. 悬浮液的粘度增加:它的粘度是0.45Pa.s(在50 S⁻¹剪切力作用下1分钟测定的)

实施例3

1公斤实施例2制备的悬浮液G2(在打碎后取出),它的干物质含量是22%(重量),放到配置RAYNERI机械搅拌器的容器中,搅拌器安装了浆叶。

在机械搅拌下(浆叶的旋转速度:500转/分钟),在3分钟内往所述容器中加入220克粉末状水合硫酸铝Al₂(SO₄)₃·14H₂O。

继续搅拌15分钟。

得到均匀的悬浮液G3,它具有如下特征:

. pH	3.25
. 干物质含量,%(重量)	28.4
. 二氧化硅含量,%(重量)	18.0

(以无水二氧化硅计算)

. 硫酸铝的含量, % (重量) 10.4

(以无水硫酸铝计算)

此外, 在静置2小时之后, 所述的悬浮液结团(成块), 因此呈凝胶状。

在储存一星期后, 在 500 S^{-1} 剪切力下1分钟, 该凝胶转化成均匀的悬浮液, 在 50 S^{-1} 剪切力下1分钟测定的粘度(V_r)是 $0.25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

这种静置的悬浮液在2小时后再转化成凝胶。

在储存一个月后, 在轻微搅拌下(500 S^{-1} 1分钟)将这种凝胶转化成悬浮液, 它与储存一星期后由"打碎"凝胶所得到的悬浮液具有显然相同的特征。

实施例4

将2升实施例2制备的悬浮液G2(在打碎后取出), 其干物质含量为22%(重量), 以0.083升/分流量加入NETZCH LME1磨碎机的室中; 室中氧化铝小球(直径:0.6-1毫米)装填比是75%, 轴的旋转速度是2000转/分。

从该湿法磨细步骤得到悬浮液G4, 它具有如下特征:

- . 粘度为 $0.016 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (在 50 S^{-1} 剪切力下1分钟测定的);
- . 粘度, 如 $d_{10}=1.13$ 微米, $d_{50}=2.1$ 微米, $d_{90}=5.4$ 微米;
- . 干物质含量为22%(重量)。

实施例5

1公斤实施例2制备的悬浮液G4, 它的干物质含量是22%(重量), 放到配置RAYNERI机械搅拌器的容器中, 搅拌器安装了浆叶。

在机械搅拌下(浆叶的旋转速度:500转/分钟), 在3分钟内往所

述容器中加入440克粉末状水合硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。

继续搅拌15分钟。

得到均匀的悬浮液G5,它具有如下特征:

. pH	3.05
. 干物质含量,%(重量)	32.9
. 二氧化硅含量,%(重量)	15.3
(以无水二氧化硅计算)	
. 硫酸铝的含量,%(重量)	17.6
(以无水硫酸铝计算)	

此外,在静置24小时之后,所述的悬浮液结团,因此呈凝胶状。

这种凝胶具有 V_1 、 V_2 、 V_3 粘度(根据本说明书中所指出的方案测定的),它们分别是7.27Pa.s、0.20Pa.s和0.075Pa.s。

在储存一星期后,在 500 S^{-1} 剪切力下1分钟,该凝胶转化成均匀的悬浮液,在 50 S^{-1} 剪切力下1分钟测定的粘度(V_r)是0.11Pa.s。

这种静置的悬浮液在24小时后再转化成凝胶。

在储存一个月后,在轻微搅拌下(500 S^{-1} ,1分钟)将这种凝胶转化成悬浮液,它与储存一星期后由"打碎"凝胶所得到的悬浮液具有显然相同的特征。

实施例6

1公斤实施例4制备的悬浮液G4,它的干物质含量是22%(重量),放到配置RAYNERI机械搅拌器的容器中,搅拌器安装了浆叶。

在机械搅拌下(浆叶的旋转速度:500转/分钟),在3分钟内往所述容器中加入100克水和880克粉末状水合硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。

继续搅拌15分钟

得到均匀的悬浮液G6,它具有如下特征:

. pH	2.6
. 干物质含量,%(重量)	36.7
. 二氧化硅含量,%(重量)	11.1
(以无水二氧化硅计算)	
. 硫酸铝的含量,%(重量)	25.6
(以无水硫酸铝计算)	

此外,在静置24小时之后,所述的悬浮液结团,因此呈凝胶状。

这种凝胶具有 V_1 、 V_2 、 V_3 粘度(根据本说明书中所指出的方案测定的),它们分别是2.5Pa.s、0.12Pa.s和0.10Pa.s。

在储存一星期后,在 500 S^{-1} 剪切力下1分钟,该凝胶转化成均匀的悬浮液,在 50 S^{-1} 剪切力下1分钟测定的粘度是0.11Pa.s。

这种静置的悬浮液在24小时后再转化成凝胶。

在储存一个月后,在轻微搅拌下(500 S^{-1} 1分钟)将这种凝胶转化成悬浮液,它与储存一星期后由"打碎"凝胶所得到的悬浮液具有显然相同的特征。

实施例7

1公斤实施例2制备的悬浮液G2(在打碎后取出),它的干物质含量是22%(重量),以及100克水放到880克在 110°C 于它的结晶水中熔化的水合硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。

加料时间是15分钟。

得到均匀的悬浮液G7,它具有如下特征:

. pH	2.6
. 干物质含量,%(重量)	36.7

(以无水硫酸铝计算)

此外,在静置24小时之后,所述的悬浮液结团,因此呈凝胶状。

这种凝胶具有 V_1 、 V_2 、 V_3 粘度(根据本说明书中所指出的方案测定的),它们分别是1.0Pa.s、0.12Pa.s和0.09Pa.s。

在储存一星期后,在 500 S^{-1} 剪切力下1分钟,该凝胶转化成均匀的悬浮液,在 50 S^{-1} 剪切力下1分钟测定的粘度是0.09Pa.s。

这种静置的悬浮液在24小时后再转化成凝胶。

在储存一个月后,在轻微搅拌下(500 S^{-1} ,1分钟)将这种凝胶转化成悬浮液,它与储存一星期后由"打碎"凝胶所得到的悬浮液具有显然相同的特征。

实施例9

在混凝土生产厂(中心),根据下述过程将下述的组分混合制备拌和混凝土混合物:

.在混合器中加入 1015 公斤/米^3 ,0/4毫米砂子, 175 公斤/米^3 ,4/8毫米砾石; 785 公斤/米^3 ,8/16毫米颗粒材料;

.加入 425 公斤/米^3 高强度Portland水泥(相应于欧洲标准 CEM 1 52.5);

.得到的干混合物均化(混合)120秒;

.加入水量,如所得到的混合物中E/C比是0.43-0.50;

.加入 4.25 公斤/米^3 塑化剂(由SIKA公司以商品名SIKATARD 902 销售的);

.所得到的湿混合物均化(混合)120秒。

将已拌和的混凝土混合物用回转卡车(camion toupie)从混凝土生产厂运送到工地。

然后,在工地上将混凝土混合物加到SCHWING喷射机中;一台活塞泵将混合物经管道送到喷射嘴。给这个喷射嘴提供压缩空气(推进空气)。

在已拌和的混合物中,在与喷射嘴相适应的地方加入含水悬浮液G3、G5、G6、G7或G8。

将含水悬浮液的流量与已拌和混合物的流量联系起来,以便达到在下表中提及的二氧化硅(无水)/水泥(R_1)重量比和硫酸铝(无水)/水泥(R_2)重量比,该表还列出在3小时(RC(3小时))和28天(RC(28天))达到的机械强度值。

悬浮液	R_1 (%)	R_2 (%)	E/C(喷射时)	RC(3小时) (MPa)	RC(28天) (MPa)
G3	1.0	0.5	0.490	0.7	50.0
G5	1.8	2.1	0.516	2.0	50.0
G6	1.0	2.6	0.500	4.0	47.0
G7	1.0	2.3	0.500	3.0	45.0
G8	1.0	2.7	0.500	5.0	45.0

这样,得到在28天高抗压强度值。

此外,在悬浮液G5、G6、G7和G8的情况下,得到高的起始抗压强度值(在3小时至少是2MPa);在悬浮液G3的情况下,可看到被喷射的混凝土更恰当地说是可壤灰的。

最后,对于任何所进行的喷射来说,都可看到:
混凝土在墙上强粘着,这表现在反弹低于5%;

在垂直墙上喷射层的厚度为40厘米,拱顶为15厘米。