



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1974681 B

(45) 授权公告日 2011.01.05

(21) 申请号 200610171977.5

CN 1157836 A, 1997.08.27,

(22) 申请日 2006.09.20

审查员 谷云飞

(30) 优先权数据

2005-272597 2005.09.20 JP

(73) 专利权人 宇部材料工业株式会社

地址 日本国山口县宇部市

(72) 发明人 新松智 阿野宪一 伊藤博美

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孙秀武 吴娟

(51) Int. Cl.

C09C 1/62(2006.01)

E02D 3/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1215700 A, 1999.05.05,

WO 0035808 A1, 2000.06.22,

WO 0110958 A1, 2001.02.15,

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

土壤硬化材料用氧化镁粉末

(57) 摘要

本发明提供一种以实用上容易操作的速度发展土壤硬化的氧化镁粉末。本发明提供一种氧化镁粉末,该粉末平均方镁石微晶粒径为 $10 \sim 50\text{nm}$ 的范围,BET比表面积为 $5 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,平均粒径为 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围,粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子的比例不超过10体积%,且表观密度在 $0.3 \sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围。本发明还提供一种将该氧化镁粉末以相对于土壤的固形物为 $1 \sim 30$ 质量%的量添加而得到的土壤硬化方法。

1. 一种土壤硬化材料用氧化镁粉末,其平均方镁石微晶粒径为 $10 \sim 50\text{nm}$ 的范围,BET 比表面积为 $5 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,平均粒径为 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围,粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子的比例不超过 10 体积%,且表观密度在 $0.3 \sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围,

其中,平均方镁石微晶粒径、平均粒径、粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子的比例以及表观密度是通过下述的方法得到的值,

平均方镁石微晶粒径:采用 X 射线衍射装置,在管电压为 40kV 、管电流为 20mA 的条件下测定氧化镁粉末方镁石微晶的 (200) 面的 X 射线衍射花样,求得平均方镁石微晶粒径;

平均粒径、粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子的比例:氧化镁粉末投入到离子交换水中,进行 30 秒的超声波分散处理后,通过使用激光衍射式粒度分布测定装置测定;

表观密度:向容量 50cm^3 的量筒中,将氧化镁粉末投入到量筒的 50cm^3 的标线为止后,称量量筒内的氧化镁粉末的质量,根据下述式子算出表观密度,

表观密度 (g/cm^3) = 氧化镁粉末的质量 (g) / $50 (\text{cm}^3)$ 。

2. 权利要求 1 所述的氧化镁粉末,其含有硫酸根的量在 $0.5 \sim 2.5$ 质量%的范围。

3. 一种土壤硬化方法,将权利要求 1 所述的氧化镁粉末以相对于该土壤的固形物为 $1 \sim 30$ 质量%的量添加到土壤中。

土壤硬化材料用氧化镁粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤硬化材料用氧化镁粉末以及使用氧化镁粉末的土壤的硬化方法。

背景技术

[0002] 氧化镁粉末是作为软弱土壤的硬化材料使用的。氧化镁粉末与同样作为土壤硬化材料的氧化钙相比,由于低碱度,因此具有对环境负荷小等优点。作为土壤硬化材料的氧化镁粉末,一般使用轻烧氧化镁粉末。

[0003] 专利文献 1 中公开了由轻烧氧化镁粉末、和磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐和有机酸中的任一种以上形成的土壤固化材料。该专利文献 1 的实施例全部采用市售试剂的轻烧氧化镁粉末作为轻烧氧化镁粉末。

[0004] 专利文献 2 中公开了一种土壤固化材料,该材料由轻烧氧化镁粉末、和选自石膏、普通水泥以及高炉矿渣中的一种以上、水溶态磷酸肥料或活性污泥焚烧灰、或吸附烧成偏磷酸、以及羟基羧酸盐或酮基羧酸盐形成。该专利文献 2 的实施例中全部采用中国生产的轻烧氧化镁粉末作为轻烧氧化镁粉末。

[0005] 【专利文献 1】特开 2003—193462 号公报

[0006] 【专利文献 2】特许第 3511287 号公报

发明内容

[0007] 如上所述,尽管氧化镁粉末作为软弱土壤的硬化材料为有用的材料,但由于现有的在土壤硬化材料中使用氧化镁粉末反应性低,即使将其添加到软弱土壤中,也仍存在土壤的硬化发展慢的问题。因此,希望获得土壤硬化发展快的氧化镁粉末。但是,氧化镁粉末的反应性变得过高的话,氧化镁粉末向土壤添加的同时开始激烈地硬化,就发生软弱土壤和氧化镁粉末难以均一混合的实用上的问题。

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种以实用上容易操作的速度发展土壤硬化的氧化镁粉末以及土壤的硬化方法。

[0009] 本发明提供一种土壤硬化材料用氧化镁粉末,该粉末平均方镁石微晶粒径为 $10 \sim 50\text{nm}$ 的范围,BET 比表面积为 $5 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,平均粒径为 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围,粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子的比例不超过 10 体积%,且表观密度在 $0.3 \sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围。本发明的氧化镁粉末,优选所含的硫酸根的量在 0.5 ~ 2.5 质量%的范围内。

[0010] 此外,本发明还提供一种土壤硬化方法,该方法是将上述本发明的氧化镁粉末以相对于该土壤的固形物为 1 ~ 30 质量%的量添加到土壤中。

[0011] 发明效果

[0012] 通过使用本发明的土壤硬化材料用氧化镁粉末,与使用以往的土壤硬化材料用氧化镁粉末的场合相比,能适度地加快软弱土壤的硬化的进行。

[0013] 因此,通过利用本发明的土壤硬化方法,可适度地加快软弱土壤的硬化。

具体实施方式

[0014] 本发明的土壤硬化材料用氧化镁粉末,其平均方镁石微晶粒径为 10 ~ 50nm 的范围,BET 比表面积为 5 ~ 20m²/g 的范围,平均粒径为 1 ~ 5 μm 的范围,粒径超过 10 μm 的粒子的比例不超过 10 体积%,且表观密度在 0.3 ~ 0.8g/cm³ 的范围。

[0015] 平均方镁石微晶粒径为 10 ~ 50nm 的范围,优选为 20 ~ 40nm 的范围。平均方镁石微晶粒径为形成氧化镁粒子的微晶的平均粒径。平均方镁石微晶粒径为一个表示氧化镁粉末的反应性的指标。若平均方镁石微晶粒径比上述范围小,则反应性变得过高。另一方面,若平均方镁石微晶粒径比上述范围大,则土壤硬化的发展变迟。

[0016] BET 比表面积为 5 ~ 20m²/g 的范围,优选为 10 ~ 20m²/g 的范围。BET 比表面积为表示氧化镁粉末的反应性的指标。若 BET 比表面积比上述范围小,则土壤硬化的发展变迟。另一方面,若 BET 比表面积比上述范围大,则反应性变得过高。

[0017] 平均粒径为 1 ~ 5 μm 的范围。平均粒径是表示氧化镁粉末的分散性和操作性的一个指标。若平均粒径比上述范围大,则在土壤软弱的情况下难于使其均一地分散。另一方面,若平均粒径比上述范围小,则粉末的操作性低下。

[0018] 粒径超过 10 μm 的粒子的比例不超过 10 体积%。粒径超过 10 μm 的粒子的比例为一个表示氧化镁粉末分散性的指标。若粒径超过 10 μm 的粒子的比例超过 10 体积%,则在土壤软弱的情况下难于使其均一地分散。

[0019] 表观密度在 0.3 ~ 0.8g/cm³ 的范围,优选在 0.5 ~ 0.8g/cm³ 的范围。表观密度是表示氧化镁粉末分散性和操作性的一个指标。若表观密度比上述范围小,则粉末的操作性低下。另一方面,若表观密度比上述范围大,则在土壤软弱的情况下难于使其均一地分散。

[0020] 本发明的土壤硬化材料用氧化镁粉末可通过将在海水中添加氢氧化钙等碱生成的氢氧化镁粒子在 650 ~ 900℃ 的温度,优选 680 ~ 900℃ 的温度下煅烧而制造。在通过海水而获得的氢氧化镁粒子中,由于引入海水中的硫酸根,在将上述氢氧化镁粒子在上述温度范围内煅烧而获得的氧化镁粉末中,通常含有的硫酸根的量在 0.5 ~ 2.5 质量%的范围。煅烧时间根据煅烧温度和氢氧化镁粒子尺寸等要素而不同,一般在 10 ~ 120 分之间。

[0021] 本发明的土壤硬化材料用氧化镁粉末可与磷酸盐(例如过磷酸石灰)、硫酸盐(例如石膏)、有机酸盐(例如柠檬酸钠)等作为土壤硬化材料使用的公知材料混合使用。磷酸盐的混合比例相对于 100 质量份的氧化镁粉末优选为 1 ~ 100 质量份的范围。硫酸盐的混合比例相对于 100 质量份的氧化镁粉末优选为 1 ~ 100 质量份的范围。有机酸盐的混合比例相对于 100 质量份的氧化镁粉末优选为 0.01 ~ 20 质量份的范围。

[0022] 本发明的氧化镁粉末也可与以往的土壤硬化材料用的轻烧氧化镁粉末混合使用。在这种情况下,本发明的氧化镁粉末的配合比例优选为氧化镁粉末全体的 40 质量%以上,更优选为 60 质量%以上。

[0023] 本发明的土壤硬化材料用氧化镁粉末,根据硬化对象的软弱土壤可以以粉末状态添加,也可以以使其在水中分散而得到的悬浊液的状态添加。向硬化对象的土壤添加的氧化镁粉末的量,相对于土壤的固形物为 1 ~ 30 质量%,优选为 5 ~ 20 质量%。

[0024] 实施例

[0025] 对于实施例以及比较例中使用氧化镁粉末,测定其平均方镁石微晶粒径、BET 比表面积、平均粒径、粒径超过 10 μm 的粒子的比例、表观密度、纯度以及硫酸根的量。通过下述

方法来测定平均方镁石微晶粒径、平均粒径、粒径超过 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子的比例以及表观密度。

[0026] [平均方镁石微晶粒径]

[0027] 采用 X 射线衍射装置,在管电压为 40kV、管电流为 20mA 的条件下测定氧化镁粉末方镁石微晶的 (200) 面的 X 射线衍射花样,求得平均方镁石微晶粒径。使用硅为标准试样。

[0028] [平均粒径、粒径超过 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子的比例]

[0029] 将氧化镁粉末投入到离子交换水中,进行 30 秒的超声波分散处理后,通过使用激光衍射式粒度分布测定装置 (SK 激光 LMS-30、(株)セイシン企业制造) 测定粒度分布,求得平均粒径以及粒径超过 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子的比例。

[0030] [表观密度]

[0031] 向容量 50cm^3 的量筒中,一点点慢慢地将氧化镁粉末投入到量筒的 50cm^3 的标线为止后,称量量筒内的氧化镁粉末的质量,根据下述式子算出表观密度。

[0032] 表观密度 (g/cm^3) = 氧化镁粉末的质量 (g) / $50\ (\text{cm}^3)$

[0033] [实施例 1]

[0034] 使钙量相对于海水中的镁量的摩尔比为 0.9 那样,将 15 质量%浓度的氢氧化钙悬浊液添加到海水中,使生成氢氧化镁粒子,得到氢氧化镁悬浊液。将得到的氢氧化镁悬浊液浓缩至固形物浓度为 35 质量%。将浓缩后的氢氧化镁悬浊液用工业用水洗净后,过滤,通过干燥获得氢氧化镁粉末。所获得的氢氧化镁粉末的平均粒径为 $3.3\ \mu\text{m}$ 。将该氢氧化镁粉末在回转型煅烧炉中以 700°C 的温度煅烧 30 分钟,获得氧化镁粉末。

[0035] 所得到的氧化镁粉末,其平均方镁石微晶粒径为 31nm、BET 比表面积为 $15.8\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $3.3\ \mu\text{m}$ 、粒径超过 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子的比例为 7 体积%、表观密度为 $0.66\text{g}/\text{cm}^3$ 、纯度为 95.88 质量%以及硫酸根的含有量为 1.82 质量%。

[0036] 相对于通过上述方法获得的氧化镁粉末 100 质量份,添加过磷酸石灰 30 质量份、无水石膏 5 质量份、以及柠檬酸钠 0.1 质量份,在亨舍尔混合机中混合 5 分钟来制造粉末组合物。

[0037] 将得到的粉末组合物 100g 准确的量取,加入到三角烧杯中。之后,通过加水将粉末组合物湿润至均一为止,获得湿润混合物 (湿润混合物的调制所必要的水量为 65g)。从获得的湿润混合物的上方 10cm 的高度,每分钟使重 5g 的不锈钢制针自然落下,通过用不锈钢制针对湿润混合物进行针刺,调查湿润混合物凝结的进行。湿润混合物调制后,在对湿润混合物进行针刺的不锈钢制的插入深度成为相当于湿润混合物的厚度的 50% 的深度为止的时间 (凝结开始时间) 是 20 分钟。进而,在湿润混合物的调制后,在对湿润混合物进行针刺的不锈钢制的插入深度成为相当于湿润混合物的厚度的 5% 的深度为止的时间 (凝结终结时间) 是 27 分钟。

[0038] [比较例 1]

[0039] 使用平均方镁石微晶粒径为 22nm、BET 比表面积为 $31.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $3.6\ \mu\text{m}$ 、粒径超过 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子的比例为 1.9 体积%、表观密度为 $0.11\text{g}/\text{cm}^3$ 、纯度为 98.86 质量%以及硫酸根的含有量为 0.39 质量%的氧化镁粉末 (关东化学 (株) 制造,试剂 1 级品) 作为氧化镁粉末以外,其他与实施例 1 相同,制造粉末组合物。

[0040] 将得到的粉末组合物 100g 准确的量取,加入到三角烧杯中。之后,通过加水将粉末组合物湿润至均一为止,获得湿润混合物 (湿润混合物的调制所必要的水量为 250g)。与

实施例 1 相同,通过对所得到的湿润混合物用不锈钢制针进行针刺,调查湿润混合物凝结的进行。其结果,凝结开始时间是 230 分钟。但是,湿润混合物调制后,即使经过 720 分钟,对湿润混合物针刺的不锈钢制针的插入深度,仍无法达到相当于湿润混合物厚度 5% 的深度。即,可认为使用市售试剂的氧化镁粉末的粉末组合物,与使用本发明所得到的氧化镁粉末的粉末组合物(实施例 1)相比,其发生凝结更困难。

[0041] [比较例 2]

[0042] 使用平均方镁石微晶粒径为 58nm、BET 比表面积为 $12.9\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $15.8\mu\text{m}$ 、粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子的比例为 67 体积%、表观密度为 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、纯度为 96.94 质量%以及硫酸根的含有量为 0.03 质量%的氧化镁粉末(中国产轻烧氧化镁粉末)作为氧化镁粉末以外,其他与实施例 1 相同,制造粉末组合物。

[0043] 将得到的粉末组合物 100g 准确的量取,加入到三角烧杯中。之后,通过加水将粉末组合物湿润至均一为止,获得湿润混合物(湿润混合物的调制所必要的水量为 65g)。与实施例 1 相同,通过对所得到的湿润混合物用不锈钢制针进行针刺,调查湿润混合物凝结的进行。其结果,湿润混合物调制后,即使经过 720 分钟,对湿润混合物针刺的不锈钢制针的插入深度,仍无法达到相当于湿润混合物厚度 50% 的深度。即,可认为使用中国产轻烧氧化镁粉末的粉末组合物,与使用本发明所得到的氧化镁粉末的粉末组合物(实施例 1)相比,其发生凝结更困难。

[0044] [实施例 2]

[0045] 向标准砂(豊浦砂)中以粉末组合物相对于标准砂(豊浦砂)为 9 质量%的量、水相对于全部量的含水率为 9 质量%的量添加上述实施例 1 中制造的粉末组合物和水,在混凝土中混合 5 分钟。

[0046] 将所得到的混合物填充到内径 100mm、高度 127mm 的圆柱状容器中,之后,向圆柱状容器内的混合物从 30cm 高度的位置反复落下 2.5kg 的砝码 25 次,将混合物加压成形为圆柱状。将圆柱状混合物从容器中抽出,被覆上防湿膜,在温度调节为 25°C 、相对湿度调节为 95% RH 以上的恒温高湿槽内养护 28 日。

[0047] 通过以 JIS-A-1216(土的一轴压缩实验方法)为基准的方法进行测定时,养护 28 天后的圆柱状混合物的压缩强度为 $3900\text{kN}/\text{m}^2$ 。

[0048] [比较例 3]

[0049] 除使用上述比较例 2 中制造的粉末组合物作为粉末组合物以外,其他与实施例 2 相同,作成圆柱状混合物。测定该圆柱状混合物 28 日养护后的压缩强度。其结果,压缩强度为 $1500\text{kN}/\text{m}^2$,为实施例 2 中所得到的压缩强度的 1/2 以下。