



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007142946/03, 20.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.11.2007

(45) Опубликовано: 10.08.2009 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 168165 А, 04.03.1965. RU 2114087 С1,
27.06.1998. RU 2130437 С1, 20.05.1999. EP
0454660 А, 30.10.1991. GB 938853 А, 09.11.1963.Адрес для переписки:
300600, г.Тула, пр. Ленина, 92, ТулГУ,
патентно-лицензионный сектор

(72) Автор(ы):

**Рябов Геннадий Гаврилович (RU),
Соловьева Ирина Константиновна (RU),
Мишунин Николай Иванович (RU),
Рябов Роман Геннадьевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования ТУЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ТулГУ) (RU)****(54) СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу сырьевой смеси для приготовления декоративного раствора и может найти применение для отделки внутренних стен, а также для стен балконов, веранд, стен подвальных помещений, т.е. стен с относительной влажностью 60-80%. Технический результат - повышение адгезии раствора с поверхностью бетона и грубой керамики, исключение высолов. Сырьевая смесь для приготовления декоративного раствора включает вяжущее - оксид магния в виде каустического магнезита с удельной поверхностью 3000 см²/г,

микронаполнитель - керамический кирпич из красножгущейся глины или светложгущаяся глина, обожженные при температуре 950-1000°С, с удельной поверхностью 3000 см²/г, мелкозернистый железосодержащий наполнитель - осадок с фильтров очистки пресной воды фракции до 0,315 мм и указанный осадок, обожженный при температуре 600°С, при следующем соотношении компонентов, мас. %: указанный каустический магнезит 17-24, указанный микронаполнитель 28-33, указанный осадок 3-48, указанный осадок обожженный 2-10. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C04B 9/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007142946/03, 20.11.2007**

(24) Effective date for property rights:
20.11.2007

(45) Date of publication: **10.08.2009 Bull. 22**

Mail address:
300600, g.Tula, pr. Lenina, 92, TulGU, patentno-litsenzionnyj sektor

(72) Inventor(s):

**Rjabov Gennadij Gavrilovich (RU),
Solov'eva Irina Konstantinovna (RU),
Mishunin Nikolaj Ivanovich (RU),
Rjabov Roman Gennad'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
TUL'SKIJ GOSUDARSTVENNYJ
UNIVERSITET (TulGU) (RU)**

(54) RAW MIX

(57) Abstract:

FIELD: construction.

SUBSTANCE: invention is related to composition of raw mix for preparation of decorative mortar and may find application for finishing of internal walls, and also for walls of balconies, porches, walls of basement premises, i.e. walls with relative humidity of 60-80%. Raw mix for preparation of decorative mortar includes binder - magnesium oxide as caustic magnesite with specific surface of 3000 cm²/g, microfiller - ceramic brick from red-burning clay or light-burning clay baked at temperature of

950-1000°C, with specific surface of 3000 cm²/g, fine-grained iron-containing filler - deposit from filters of fresh water treatment with fraction of up to 0.315 mm and mentioned deposit baked at temperature of 600°C, at the following ratio of components, wt %: specified caustic magnesite 17-24, mentioned microfiller 28-33, specified deposit 3-48, specified baked deposit 2-10.

EFFECT: higher adhesion of mortar to concrete surface and coarse ceramics, elimination of blooms.

6 ex, 2 tbl

RU 2 363 675 C1

RU 2 363 675 C1

Изобретение относится к составу сырьевой смеси для приготовления декоративного раствора и может найти применение для отделки внутренних стен, а также для стен балконов, веранд, стен подвальных помещений, т.е. стен с относительной влажностью 60-80%.

Известна сырьевая смесь для приготовления декоративного раствора, обладающая терракотовым цветом с применением магниезиального вяжущего (каустического магнезита марки 600 с удельной поверхностью $6000 \text{ см}^2/\text{г}$ ($600 \text{ м}^2/\text{кг}$)) и железосодержащего молотого наполнителя из числа отходов производств с одновременным выполнением роли пигмента, приведенная в авторском свидетельстве №1669886, С04В 9/100, опубликованном 15.08.1991 - Бюл. №30, и содержащая компоненты при следующем соотношении, мас. %:

Каустический магнезит	21,21-39
Отработанный катализатор производства аммиака (железосодержащий отход)	31,4-39,39
Раствор хлористого магния с плотностью $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$	остальное

Наряду с большими достоинствами (сравнительно высокая прочность $24,2-36,1 \text{ МПа}$ и коэффициент конструктивного качества, повышенная архитектурная выразительность - цвет терракотовый и нет высолов) имеются и недостатки:

- низкая водостойкость (коэффициент размягчения $0,4-0,5$);
- однотипность колера - цвет только терракотовый;
- отработанный катализатор, выполняющий роль наполнителя для магниезиального вяжущего, необходимо измельчать, что связано с энергозатратами.

Наиболее близкий состав по сути технического решения и качественного состава приведен в авторском свидетельстве СССР №168165, МПК³ С04В 9/100, опубликованном 05.11.1965 г., Бюл. №3 - при следующем соотношении всех компонентов, мас. %:

Тонкодисперсная активная окись магния (MgO) с удельной поверхностью $20000-25000 \text{ см}^2/\text{г}$	20-35
Тонкомолотый порошок обожженной глины, например кирпичного боя, с удельной поверхностью $3000-5000 \text{ см}^2/\text{г}$	65-80

Сухая смесь затворяется водой или водным раствором солей магния. Наряду с большими достоинствами (обладает гидравлическим твердением и высокой водостойкостью, т.е. $K_{\text{разм}}=0,9$, причем после суточного водонасыщения, может заменять портландцемент при изготовлении строительных изделий и конструкций) имеет и существенные недостатки, конкретно:

1) Тепло- и механоэнергоёмкий процесс получения активной окиси магния в сравнении, например, с каустическим магнезитом, т.к. каустический магнезит - пылевидный отход, образующийся путем осаждения в циклонах в производстве магнезитовых огнеупоров (см. ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические»). Например, в г.Садки Свердловской области на заводе «Огнеупор».

2) Активная окись магния является сырьем для производства магния, который имеет широкое применение, например, для изготовления кино- и фотопленок и др. целей, т.е. является дорогостоящим и дефицитным материалом.

3) Обладает низкой адгезией с поверхностью бетонных и керамических изделий, т.е. не может выполнять роль отделочного декоративного вяжущего материала.

4) Низкий декоративный вид вследствие высолообразований и невыразительного светло-красного блеклого цвета.

Задача изобретения - повысить адгезию (прочность при отрыве) с поверхностью бетона и грубой керамики, а также архитектурный вид за счет исключения высолов и расширения гаммы цветов колера без снижения водостойкости.

Для реализации задачи сырьевая смесь для приготовления декоративного раствора, включающая вяжущее - оксид магния, микронаполнитель - керамический кирпич или обожженную глину, мелкозернистый железосодержащий наполнитель, содержит оксид магния в виде каустического магнезита с удельной поверхностью $300 \text{ см}^2/\text{г}$, керамический кирпич из красножгущейся глины или светложгущуюся глину, обожженные при температуре $950-1000^\circ\text{C}$, с удельной поверхностью $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, а в качестве мелкозернистого железосодержащего наполнителя - осадок с фильтров очистки пресной воды, фракции до $0,315 \text{ мм}$, состава, мас. %: Fe_2O_3 - 44,3; SiO_2 - 36,3; CaO - 3,72; Al_2O_3 - 2,73; MgO - 0,2; K_2O - 0,4; Na_2O - 0,15; TiO_2 - 0,084; MnO - 0,1; SO_2 - 0,1; органические вещества - 12 и указанный осадок, обожженный при температуре 600°C , при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанный каустический магнезит	17-24
указанный микронаполнитель	28-33
указанный осадок	3-48
указанный осадок обожженный	2-10

Затворяется сухая смесь водным раствором хлористого магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофитом) плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ до вязкотекучего состояния с подвижностью в зависимости от способа нанесения отделки на поверхность бетона, керамики.

Характеристика компонентов смеси, принятых в опытах реализации задачи

1. Каустический магнезит.

Принят каустический магнезит, отвечающий требованиям ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические» (преимущественно ПМП-75), причем с дополнительным измельчением до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ ($300 \text{ м}^2/\text{кг}$).

2. Высокоактивная и высокодисперсная окись магния (MgO).

Принята для определения необходимых свойств состава прототипа. Окись магния содержит 98 мас. % MgO , остальные нерастворимые $0,003\%$ в HCl соли металлов Cu , Fe и SiO_2 и нерастворимые в воде соли Ca , Ba $0,008\%$, остальное п.п.п. Такой активный оксид магния выпускается Петербургским заводом «Красный химик». Для повышения активности дополнительно измельчили в лабораторной электроступке до удельной поверхности $20000 \text{ см}^2/\text{г}$.

3. Тонкомолотый керамический кирпич и обожженная светложгущаяся (кремового цвета) глина.

Приняты с удельной поверхностью $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью $1072-1082 \text{ кг/м}^3$. Керамический кирпич из красножгущейся глины и глина имеют температуру обжига $950-1000^\circ\text{C}$.

4. Осадок с фильтра от очистки пресной воды.

Принят осадок с фильтра от очистки питьевой воды г. Тулы. Цвет осадка в сухом виде - светло-желтый с зеленым оттенком. Осадок содержит 88 мас. % минеральной составляющей, остальное органические примеси (корешки растений, листья).

Перед применением большую часть сушили и просеивали через сито $0,315 \text{ мм}$. Осадок, представляющий собой частицы с фракцией $0,16-0,315 \text{ мм}$ и пылевидные

микрочастицы (менее 0,16 мм до 10%). Насыпная плотность - 554-560 кг/м³. В эксперименте опытов принят и обожженный при t=600°C осадок с фильтров. Цвет темно-бурый. Фракция 0-0,315 мм. Насыпная плотность 520 кг/м³. Микрочастицы такого песка пронизаны макропорами, поэтому несмотря на присутствие элемента Fe порошок имеет сравнительно низкую насыпную плотность.

Химический состав на прокаленное вещество следующий:

Fe₂O₃ - 44,3; SiO₂ - 36,3; CaO - 3,72; Al₂O₃ - 2,73; MgO - 0,2; K₂O - 0,4; Na₂O - 0,15; TiO₂ - 0,084; MnO - 0,1; SO₂ - 0,1; остальное - 12 мас.% - органические вещества (остатки растений).

5. Водный раствор оксихлорида магния (бишофита) - MgCl₂·6H₂O. В опытах принят бишофит, отвечающий требованиям ГОСТ 7759-73 «Магний хлористый технический (бишофит)». Водный раствор бишофита имел плотность 1,2 г/см³.

Опыт 1.

Первоначально приготовили водный раствор хлористого магния (бишофита) MgCl₂·6H₂O с плотностью 1,2 г/см³, а также обожгли совместно с керамическим кирпичом в заводской печи куски светложгущейся глины до кремового цвета и измельчили в шаровой лабораторной мельнице до удельной поверхности 3000 см²/г. Обожженную глину измельчали совместно с каустическим магнезитом. Обожженной глины было взято 560 г (28% от массы смеси) и каустического магнезита 480 г (24% от массы смеси). Тонкомолотую двухкомпонентную смесь в количестве 1 кг 040 г смешали с предварительно просеянным через сито ССГ=0,315 мм необожженным осадком с фильтра от очистки пресной воды, взятым по массе 760 г (38% от массы смеси) и с 200 г обожженного осадка (10% от массы смеси). После смешивания всех четырех компонентов в шнековом модельном смесителе однородную сухую смесь (2 кг) затворили раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ до вязкотекучего состояния (расплав по вискозиметру Сутгарда 180-200 мм). Вязкотекучей смесью покрыли кисточкой образцы-кубы бетона, причем дважды, до толщины 2 мм, а на одну из сторон куба (10×10 см) нанесли раствор толщиной в 5 мм.

Таким методом покрыли декоративным раствором поверхности 6 образцов-кубов (10×10×10 см) бетона и лицевую поверхность 6 керамических кирпичей, имеющих низкий архитектурный вид. Остальной раствор формовали методом литья в металлических формах размером 50×50×50 мм. Через сутки формы распалубливали, и все опытные образцы затвердевали в течение 28 суток на стеллажах при комнатной температуре 20±2°C. Через 28 суток опытные образцы, покрытые декоративным раствором (бетонные и керамические), испытывали на два показателя свойств:

- архитектурный вид (цвет, наличие высолов) - визуально;
- усилие отрыва затвердевшего раствора со слоем в 5 мм от поверхности бетона и керамики по ГОСТ 379.

Образцы 50×50×50 мм испытывали на водостойкость, которую оценивали коэффициентом размягчения:

$$K_{к.к} = \frac{R_{сж1}}{R_{сж2}} ;$$

где R_{сж1} - предел прочности при сжатии водонасыщенных (в течение суток) образцов затвердевшего декоративного раствора, МПа;

R_{сж2} - предел прочности сухих образцов декоративного раствора, МПа, т.е. до

водонасыщения.

Аналогичные показатели свойств испытывали и для образцов из состава прототипа. Результаты свойств приведены в табл.2. Опыты 2; 3; 4; 5 осуществляли аналогично опыту 1.

5 Опыт 6.

Испытание свойств состава прототипа. Высокоактивный оксид магния с удельной поверхностью $20000 \text{ см}^2/\text{г}$ в количестве 350 г (35% от массы сухой смеси) смешали с тонкомолотым керамическим кирпичом красного цвета с удельной поверхностью 3000

10 $\text{см}^2/\text{г}$ и взятым массой 650 г (65% от массы сухой смеси).

Смесь сухого порошка затворили раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Далее опыт продолжили по методике опыта 1.

Через 28 суток осуществили испытания на показатели параметров свойств.

15 В табл.1 приведены составы предлагаемой смеси №2, №3 и №4 и известной №6 - прототипа, а в табл.2 соответственно свойства. Составы №1 и №5 запредельные.

Анализ результатов испытаний

На основании анализа результатов испытаний установлено следующее:

20 1. Предлагаемый состав сырьевой смеси для приготовления декоративных растворов имеет три вида гаммы цветов: оранжевый, светло-желтый, светло-терракотовый с достаточной силой сцепления с поверхностью бетона и керамики, в то время как известный имеет низкую адгезию с поверхностью данных строительных материалов.

25 2. Состав раствора, как и состав прототипа, относится к водостойкому материалу, т.к. $K_{\text{разм}} > 0,8$.

3. Затвердевший раствор не имеет высолов. В составе прототипа последние проявляются на поверхности в виде светлых пятен.

Физико-химическая сущность достижения цели

30 Как видно из таблиц 1 и 2, по мере увеличения в составе раствора тонкомолотого керамического кирпича предел прочности отрыва от поверхности бетона и керамики уменьшается, а в составе прототипа, в котором количество такого порошка вводится почти в два раза больше в сравнении с предлагаемым, адгезия вообще отсутствует.

35 Последнее следует объяснить следующим: все микрочастицы оксидов металлов в водной среде и даже в водных растворах солей, в том числе и MgO , приобретают положительный электрический заряд, а все силикатные материалы в водной среде приобретают отрицательный электрический заряд, и такие микрочастицы («+» заряд и «-») электрически притягиваются.

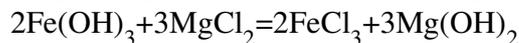
40 В сырьевой смеси прототипа суммарный отрицательный заряд от коллоидных частиц керамики преобладает над суммарным положительным зарядом частиц MgO , и в целом вязкотекучая сырьевая смесь обогащается отрицательным потенциалом и поэтому имеет тенденцию неприлипания (отталкивания) от отрицательно заряженных микрочастиц, имеющих место на поверхности бетона и керамики.

45 В составе же предлагаемого состава раствора суммарный положительный заряд от частиц MgO и введенных железосодержащих добавок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe_2O_3 (необожженного и обожженного осадка с фильтров от очистки пресной воды) преобладает над отрицательно заряженными частицами тонкомолотого порошка из керамического

50 кирпича, и в целом раствор обогащен положительно заряженным потенциалом и легко прилипает к отрицательно заряженной поверхности бетона и керамики. Поэтому в смесях, где меньше керамического микронаполнителя, прочность при

отрыве выше. В то же время тонкомолотый керамический порошок способен вступать в химическую реакцию с оксидом магния, образуя водонерастворимые гидросиликаты и алюмосиликаты магния, т.е. способствовать повышению водостойкости, а также, обладая красным или бежевым колером, участвовать совместно с введенным в раствор осадком от очистки воды (необожженным и обожженным) в обеспечении

определенного цвета (оранжевого, светло-желтого, светло-терракотового).
В составе предлагаемого раствора в процессе затворения водным раствором бишофита протекает и химическая реакция:



Образующийся компонент $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является труднорастворимым в воде веществом и при осаждении в порах затвердевшего раствора способствует предотвращению поступления воды вовнутрь материала, т.е. способствует повышению водостойкости.

Обожженный осадок с фильтров, т.е. Fe_2O_3 , выполняет роль дополнительного пигмента и центров кристаллизации для сокращения сроков схватывания.

Благодаря указанной химической реакции более крупные частицы осадка с фильтра диспергируют в декоративном вязкотекучем растворе до размера частиц менее 1 мм и дополнительно пластифицируют раствор, который легко распределяется по поверхности бетона или керамики. Последний физический процесс также способствует проникновению в поры покрываемых поверхностей бетона и керамики и, соответственно, увеличению прочности при отрыве.

Технико-экономическая целесообразность в сравнении с прототипом

Предлагаемая сырьевая смесь для приготовления декоративного раствора в сравнении с прототипом имеет следующие экономические преимущества, конкретно:

1. Каустический магнезит - пылевидный осадок в циклонах, является вяжущим материалом, как попутный отход, а активная окись магния - это дорогостоящий материал, имеющий широкое применение в народном хозяйстве.

2. Активный оксид магния получают при температуре обжига 900°C , а каустический магнезит при температуре 600°C , т.е. является менее теплоэнергоемким и меньше затрачивается механической энергии на дополнительное измельчение до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, а активная окись магния до $20000-25000 \text{ см}^2/\text{г}$.

3. В предлагаемом составе декоративного раствора утилизируется малоиспользуемый отход - осадок с фильтров от очистки пресной воды, обладающей повышенным содержанием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок не требует предварительного измельчения и хорошо диспергирует в растворе бишофита. Данный отход одновременно выполняет и роль пигмента, что значительно снижает стоимость раствора, т.к. пигменты относятся к дорогостоящим строительным материалам. На основании факторов, указанных в п.1, 2, 3, себестоимость предлагаемой сырьевой смеси уменьшается на 20-25%.

Таблица 1

Состав сырьевой смеси для приготовления декоративных растворов

Смесь состава	Каустический магнезит с удельной поверхностью $3000 \text{ см}^2/\text{г}$	Активная окись магния с удельной поверхностью $20000-25000 \text{ см}^2/\text{г}$	Тонкомолотые		Осадок с фильтров от очистки пресной воды фр. 0,16-0,315 мм	
			Керамический кирпич из красножгущихся глин при $t=950-1000^\circ\text{C}$	Обожженная глина светложгущихся глин при $t=950-1000^\circ\text{C}$	Необожженный	Обожженный
1	25*	-	27	-	37	11
2	24	-	-	28	38	10

3	21	-	31	-	39	9
4	17	-	33	-	48	2
5	16*	-	34	-	45	1
6 Прототип	-	35	65	-	-	-

5

Таблица 2 Свойства затвердевших декоративных строительных растворов. На основе заявленной (2-4) и известной сырьевой смеси для вяжущего состава (прототипа №6)					
Смесь состава (из табл.1)	Усилие отрыва от поверхности, МПа		Архитектурный вид		Коэффициент размягчения, $K_{разм}$
	Бетона	Стеновой керамики	Наличие высолов	Цвет	
1*	3,1	2,7	Есть	Темно-оранжевый	0,92
2	2,8	2,5	Нет	Оранжевый	0,91
3	2,05	2,0	Нет	Светло-желтый (цвет абрикоса)	0,905
4	1,82	1,7	Нет	Светло-терракотовый	0,92
5*	1,78	1,65	Нет	Терракотовый	0,82
6 Прототип	0,52	0,34	Есть	Светло-красный (блеклый)	0,91

* Составы №1 и №5 - запредельные, т.к. состав №5 имеет $K_{разм}$ меньше прототипа, а на поверхности образцов состава №1 имеются слабые высолообразования

10

15

20

Формула изобретения

Сырьевая смесь для приготовления декоративного раствора, включающая вяжущее - оксид магния, микронаполнитель - керамический кирпич или обожженная глина, мелкозернистый железосодержащий наполнитель, отличающаяся тем, что она содержит оксид магния в виде каустического магнезита с удельной поверхностью 3000 см³/г, керамический кирпич из красножгущейся глины или светложгущуюся глину, обожженные при температуре 950-1000°С, с удельной поверхностью 3000 см³/г, а в качестве мелкозернистого железосодержащего наполнителя - осадок с фильтров очистки пресной воды, фракции до 0,315 мм, состава, мас. %: Fe₂O₃ 44,3; SiO₂ 36,3; CaO 3,72; Al₂O₃ 2,73; MgO 0,2; K₂O 0,4; Na₂O 0,15; TiO₂ 0,084; MnO 0,1; SO₃ 0,1; органические вещества 12, и указанный осадок, обожженный при температуре 600°С, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

25

30

35

40

45

50

указанный каустический магнезит	17-24
указанный микронаполнитель	28-33
указанный осадок	3-48
указанный осадок обожженный	2-10