

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047443**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.07.22

(21) Номер заявки
202490271

(22) Дата подачи заявки
2024.02.07

(51) Int. Cl. **C04B 28/04** (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
C04B 41/62 (2006.01)
C04B 103/12 (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)

(54) **СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ**

(43) **2024.07.19**

(96) **2024000022 (RU) 2024.02.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ
СООБЩЕНИЯ ИМПЕРАТОРА
АЛЕКСАНДРА I" (ФГБОУ ВО
ПГУПС) (RU)**

(56) RU-C1-2585217
RU-C1-2581062
RU-C1-2762272
RU-C2-2383508
CN-A-111320434

(72) Изобретатель:

**Бенин Андрей Владимирович,
Соловьева Валентина Яковлевна,
Степанова Ирина Витальевна,
Филонов Юрий Александрович,
Коньков Александр Николаевич,
Сокорнов Антон Александрович,
Старков Алексей Юрьевич (RU)**

(57) Изобретение относится к области строительных материалов и рекомендовано для укрепления горных выработок в протерозойских глинах. Технический результат - минимальное время схватывания растворной смеси, повышенная прочность сцепления с поверхностью горной выработки в протерозойских глинах, повышенная прочность на растяжение при изгибе, начиная с раннего возраста. Сырьевая смесь для защитного покрытия получена из смеси, включающей, мас. %: портландцемент - 30,5-32,0; песок фракции 0,16-0,63 мм - 5,5-6,1; песок фракции 0,63-2,5 мм - 45,89-46,17; доменный металлургический шлак с удельной поверхностью $S_{уд}=480 \text{ м}^2/\text{кг}$ - 4,0-4,4; воду - 12,5-12,7; комплексную добавку в количестве 0,11-0,13, представленную водным раствором с плотностью 1,039 г/см³ и pH 8,0, состоящую из следующих компонентов, мас. %: поликарбоксилатного полимера, представленного ангидридом малеиновой кислоты - 28,48-29,00; высокомолекулярного соединения на основе калиевой соли высшей жирной кислоты - 6,25-6,40; нанодисперсий диоксида кремния - 24,26-24,42; электролита, представленного карбонатом калия, K_2CO_3 - 40,49-4,7.

B1

047443

047443

B1

Изобретение относится к области строительных материалов и может быть использовано для защиты и крепления горных выработок в протерозойских глинах.

Известна сырьевая смесь, используемая в качестве защитного покрытия, содержащая портландцементный клинкер 62-68%, нитрат натрия 3-10%, хромат калия 2-5%, остальное вода (RU №2017704, С04В 41/62, 1994).

Недостатком данного технического решения является повышенное время схватывания растворной смеси, недостаточная прочность сцепления с поверхностью горной выработки в протерозойских глинах, пониженная трещиностойкость защитного покрытия.

Известна сырьевая смесь для защитного покрытия, состоящая из следующих компонентов, мас. %: портландцемент - 30,3-32,3; наполнитель, представленный песками с максимальным размером фракции 0,63 мм, в количестве - 40,4-40,9; тонкомолотый доломитизированный известняк с удельной поверхностью частиц 200 м²/кг в количестве - 8,1-8,6; комплексная добавка - 3,2-3,7 и вода - 16,0-16,5. Комплексная добавка состоит из следующих компонентов, мас. %: микрокремнезема с удельной поверхностью частиц 2000 м²/кг - 47-49; глиноземистого цемента - 24,5-25,0; гипса, CaSO₄·2H₂O - 9,8-10,2; пластификатора С-3 - 3,7-4,0; золя кремниевой кислоты H₄SiO₄ с плотностью 1,014 г/см³ и pH 3,5 - 3,0-3,4; бентонитовой глины с удельной поверхностью частиц 500 м²/кг - 10,0-10,4 (RU №2396235, С04В 41/63, 2010).

Недостатком данного технического решения является повышенное время схватывания растворной смеси, недостаточная прочность сцепления с поверхностью горной выработки в протерозойских глинах, пониженная трещиностойкость защитного покрытия.

Наиболее близкой по технической сущности к заявляемому изобретению является сырьевая смесь для защитного покрытия, состоящая из портландцемента, песка фракции 0,315 мм, воды и комплексной добавки, состоящей из кремнеземсодержащего компонента, представленного белой сажой БС 50 и поликарбоксилатного полимера на основе метакриловой кислоты при их соотношениях, мас. %: 93,7-94,3 и 5,7-6,3 и соответственно при следующем соотношении компонентов сырьевой смеси, мас. %: портландцемент - 34,48-36,48; указанный песок 43,72-44,82; указанная добавка - 6,4-6,9; вода - 13,4-13,8 (RU №2585217, С04В 28/04; С04В 41/50; С04В 111/20, 2015).

Недостатком данного технического решения является повышенное время схватывания растворной смеси, недостаточная прочность сцепления с поверхностью горной выработки в протерозойских глинах, пониженная трещиностойкость защитного покрытия.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является создание сырьевой смеси для защитного покрытия, обладающей минимальным временем схватывания, повышенной прочностью сцепления с поверхностью горной выработки в протерозойских глинах, а также защитное покрытие должно обладать повышенной прочностью на растяжение при изгибе, начиная с раннего возраста, и повышенной трещиностойкостью.

Поставленная задача достигается тем, что сырьевая смесь для защитного покрытия содержит портландцемент, песок, комплексную добавку и воду, отличается тем, что песок используется двух фракций: фракции 0,16-0,63 мм и фракции 0,63-2,5 мм; комплексная добавка представлена водным раствором с плотностью $\rho=1,039$ г/см³ и значением pH 8,0, состоит из водного раствора поликарбоксилатного полимера на основе ангидрида малеиновой кислоты с плотностью $\rho=1,036$ г/см³ и значением pH 6,5, водного раствора высокомолекулярного соединения, представленного калиевой солью высшей жирной кислоты C₁₇H₃₅COOK плотностью $\rho=1,029$ г/см³ и значением pH 9,5, нанодисперсий диоксида кремния SiO₂ с размером 60-70 нм, входящих в состав коллоидного раствора гидроксида кремния SiO₂·nH₂O с плотностью $\rho=1,024$ г/см³ и значением pH 4,0, и водного раствора электролита карбоната калия K₂CO₃ с плотностью $\rho=1,037$ г/см³ и значением pH 9,0 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанный поликарбоксилатный полимер - 28,48-29,00;

указанное высокомолекулярное соединение - 6,25-6,40;

указанные нанодисперсии - 24,26-24,42;

указанный электролит карбоната калия - 40,49-40,7,

дополнительно содержит тонкомолотый наполнитель, представленный доменным шлаком металлургического производства с величиной удельной поверхности $S_{уд}=480$ м²/кг, основными фазами которого является геленит 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и окерманит 2CaO·MgO·2SiO₂ при следующем соотношении компонентов сырьевой смеси, мас. %:

портландцемент - 30,5-32,0;

песок фракции 0,16-0,63 мм - 5,5-6,1;

песок фракции 0,63-2,5 мм - 45,89-46,17;

указанный тонкомолотый наполнитель - 4,0-4,4;

указанная комплексная добавка - 0,11-0,13;

вода - 12,5-12,7.

Используемая комплексная добавка обладает суперпластифицирующим и реакционно-активными эффектами действия.

Карбонат калия K₂CO₃, входящий в состав добавки, оказывает положительное влияние на повыше-

ние гидратационной активности портландцемента, оказывая положительное влияние на сроки схватывания растворной сырьевой смеси и рост прочности твердеющего раствора, а также катионы калия, входящие в состав электролита, в результате повышенного радиуса и малой (незначительной) сольватной оболочки обладают повышенной подвижностью и, как следствие, повышенным проникающим эффектом действия, обеспечивая активное движение частиц, из растворной смеси в защищаемое основание, в том числе, высокоподвижные катионы калия вовлекают за собой частицы и из растворной смеси, создавая единую композицию между основанием и защитным покрытием, повышая прочность сцепления затвердевшего раствора покрытия с основанием на основе протерозойской глины.

Компоненты добавки, представленные поликарбоксилатным полимером на основе ангидрида малеиновой кислоты, в присутствии портландцемента вступают в химическое взаимодействие с высокомолекулярным соединением, представленным калиевой солью высшей жирной кислоты $C_{17}H_{35}COOK$, образуя новый, более сложного состава, поликарбоксилатный полимер со значительно разветвленной полимерной цепью, оказывая на твердеющее защитное покрытие на основе предлагаемой сырьевой смеси эффективное армирующее действие на молекулярном уровне, что оказывает положительное влияние на повышение прочности на растяжение при изгибе и, как следствие, на повышение трещиностойкости защитного покрытия. На повышение трещиностойкости защитного покрытия и на повышение его сцепления с поверхностью на основе протерозойской глины положительное влияние оказывают и нанодисперсии диоксида кремния SiO_2 , которые входят в состав комплексной добавки. Нанодисперсии диоксида кремния SiO_2 размером 60-70 нм, в отличие от молекул и микрочастиц, обладают сформированной поверхностью очень маленького размера, которая характеризуется повышенной поверхностной энергией, которую, в соответствии с законами термодинамики, целесообразно уменьшить, что достигается в результате повышенной скорости движения частиц в составе сырьевой смеси, таким образом, повышая их реакционную активность, обеспечивая их взаимодействие с вновь образованными гидросиликатными фазами, оказывая положительное влияние на образование низкоосновных гидросиликатов, обладающих повышенной прочностью и твердостью и кристаллизующихся в виде прочных удлиненных волокон, оказывающих положительное влияние на повышение прочности на растяжение при изгибе и трещиностойкость твердеющего защитного покрытия. Нанодисперсии диоксида кремния в результате повышенной подвижности и очень маленького размера также обладают способностью проникать в поры основания, вовлекая за собой мельчайшие частицы растворной смеси, формируя монолитную структуру между защитным покрытием и основанием на основе протерозойской глины, повышая прочность сцепления или адгезионную прочность защитного покрытия к основанию.

Тонкомолотый наполнитель, представленный доменным металлургическим шлаком с величиной удельной поверхности $S_{уд}=480 \text{ м}^2/\text{кг}$ в составе реакционно-активной сырьевой смеси, проявляет гидратационную активность под действием комплексной добавки, образуя кальций-магниево-гидросиликаты, которые имеют волокнистую структуру и оказывают положительное влияние на повышение прочности на сжатие и в большей степени на повышение прочности на растяжение при изгибе, значительно повышая трещиностойкость защитного покрытия.

Все, вышесказанное, оказывает положительное влияние на создание высокоэффективной сырьевой смеси, используемой для защиты и крепления горных выработок в протерозойских глинах, которая отличается повышенной скоростью схватывания и набора прочности, повышенной величиной сцепления (адгезионной прочностью) с основанием, повышенной прочностью на сжатие и в большой степени повышенной прочностью на растяжение при изгибе, обеспечивающей повышенную трещиностойкость защитного покрытия.

На дату подачи заявки, по мнению авторов и заявителя, заявленная смесь для защитного покрытия протерозойской глины не известна, и данное техническое решение обладает "мировой новизной".

Заявляемая совокупность существенных признаков проявляет новое свойство, при совместном использовании: поликарбоксилатного полимера на основе ангидрида малеиновой кислоты; высокомолекулярного соединения, представленного калиевой солью высшей жирной кислоты $C_{17}H_{35}COOK$; электролита, представленного карбонатом калия K_2CO_3 ; нанодисперсий диоксида кремния SiO_2 , песка, состоящего из двух фракций: фракции 0,16-0,63 мм и фракции 0,63-2,5 мм, и тонкомолотого наполнителя, представленного доменным шлаком металлургического производства, достигается сверхсуммарный эффект, который заключается в получении сырьевой смеси для защиты и крепления горных выработок в протерозойских глинах, обладающей повышенной скоростью схватывания и набора прочности, повышенной прочностью сцепления (адгезионной прочностью) защитного покрытия с основанием на основе протерозойской глины и повышенной прочностью на растяжение при изгибе, придавая повышенную трещиностойкость защитному покрытию.

По мнению заявителя и авторов, заявляемое изобретение соответствует критерию охраноспособности - изобретательский уровень.

Заявляемое изобретение промышленно применимо и может быть использовано для изготовления сырьевой смеси, используемой для защиты и крепления горных выработок в протерозойских глинах.

Пример конкретного выполнения.

Готовят сырьевую смесь следующим образом:

1. Приготовление комплексной добавки с плотностью $\rho=1,039 \text{ г/см}^3$ и значением pH 8,0.

1.1. Дозируют водный раствор поликарбоксилатного полимера на основе ангидрида малеиновой кислоты с плотностью $\rho=1,036 \text{ г/см}^3$ и значением pH 6,5.

1.2. Дозируют водный раствор высокомолекулярного соединения на основе калиевой соли высшей жирной кислоты с плотностью $\rho=1,029 \text{ г/см}^3$ и значением pH 9,5.

1.3. Дозируют нанодисперсии диоксида кремния, SiO_2 с размером 60-70нм, входящие в состав коллоидного раствора гидроксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $\rho=1,024 \text{ г/см}^3$ и значением pH 4,0.

1.4. Дозируют водный раствор электролита карбоната калия K_2CO_3 с плотностью $\rho=1,037 \text{ г/см}^3$ и значением pH 9,0.

1.5. Компоненты, отдозированные по п.1.1.-1.4. транспортируют в лопастную мешалку, в которой все компоненты тщательно перемешивают до получения однородного раствора с плотностью $\rho=1,039 \text{ г/см}^3$ и значением pH 8,0; готовый раствор комплексной добавки транспортируют в накопительную емкость.

2. Приготовление сырьевой смеси для защитного покрытия.

2.1. Дозируют портландцемент.

2.2. Дозируют песок фракции 0,16-0,63 мм.

2.3. Дозируют песок фракции 0,63-2,5 мм.

2.4. Дозируют тонкомолотый наполнитель, представленный доменным шлаком металлургического производства с величиной удельной поверхности $S_{уд}=480 \text{ м}^2/\text{кг}$, основными фазами которого является геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

2.5. Дозируют воду.

2.6. Дозируют комплексную добавку, приготовленную по п.1.5.

2.7. Отдозированную по п.2.6. комплексную добавку транспортируют в отдозированную по п.2.5. воду.

2.8. Все компоненты, отдозированные по п.2.1-2.7. транспортируют в бетонный смеситель любой модификации, используемый на строительном объекте, в котором осуществляют тщательное перемешивание всех компонентов сырьевой смеси до получения однородной, подвижной растворной смеси, которую используют для защиты и крепления горных выработок в протерозойских глинах и наносят на поверхность защищаемого основания при помощи торкрет-аппарата и параллельно отбирают пробу сырьевой растворной смеси для определения времени схватывания растворной смеси, которое определяют по ГОСТ Р 56587-2015 "Смеси бетонные. Метод определения сроков схватывания".

Из приготовленной растворной смеси на основе разработанной сырьевой смеси изготавливают образцы-кубы размером $70,7 \times 70,7 \times 70,7 \text{ мм}$ для определения прочности на сжатие и образцы-балочки размером $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$ для определения прочности на растяжение при изгибе. После изготовления образцы хранятся в камере нормального твердения ($t=20 \pm 2^\circ\text{C}$, влажность $W \geq 95\%$). Определение прочности на сжатие и прочности на растяжение при изгибе осуществлялось по ГОСТ Р 58767-2019 "Растворы строительные. Методы испытаний по контрольным образцам".

Адгезионную прочность защитного покрытия определяли по ГОСТ 28574-2014 "Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий".

Составы сырьевой смеси для защитного покрытия протерозойских глин представлены в табл. 1 и результаты испытаний раствора на основе сырьевой смеси, используемой для защитного покрытия протерозойских глин по исследуемым параметрам, представлены в табл. 2, которые показали, что время схватывания растворной смеси наносимой на поверхность протерозойской глины методом мокрого торкретирования составляет 3 секунды и значительно уменьшается относительно состава, выбранного за прототип, для которого время схватывания $> 100 \text{ с}$. Прочность на сжатие раствора на основе предлагаемой растворной и используемой для защитного покрытия в возрасте 1 суток составляет 25 МПа и превышает прочность на сжатие состава, являющегося прототипом, в 5,5 раза, и прочность на растяжение при изгибе в возрасте 48 ч составляет 3,3 МПа, в то время, как прочность на растяжение при изгибе раствора, на основе состава, выбранного за прототип, составляет в возрасте 48 ч - 0,4 МПа. Коэффициент трещиностойкости покрытия на основе разработанного состава в проектном возрасте, 28 суток, составляет $K_{тр}=0,135$, который на 16% превышает $K_{тр}$ состава, выбранного за прототип.

Прочность сцепления (адгезионная прочность) в растворе на основе разработанного состава, используемого в качестве защитного покрытия к поверхности протерозойской глины в проектном возрасте, равном 28 суток, составляет 1,7 МПа, в 2 раза превышая адгезионную прочность раствора на основе состава, выбранного за прототип.

Таблица 1
Состав сырьевой смеси для защитного покрытия

№ п.п.	Состав сырьевой смеси для защитного покрытия														
	Портландцемент	Песок				Тонкомоломый доменный шлак с $S_{дл} = 480 \text{ м}^2/\text{кг}$	Комплексная добавка по прототипу			Комплексная добавка по изобретению					Вода
		По прототипу	По изобретению		Коль-во, мас.%		Состав добавки, мас.%		Кол-во, мас.%	Состав добавки, мас.%					
			Фракции 0,16-0,63 мм	Фракции 0,63-2,5 мм			Белая сажа	Поликарбонатный полимер		Поликарбонатный полимер	Высокомолекулярное соединение $C_{17}H_{35}COOK$	Нанодисперсия SiO_2	Электролит K_2CO_3		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1 прототип	35,48	44,27	-	-	-	6,65	94,0	6,0	-	-	-	-	-	13,6	
2	30,5	-	6,1	46,17	4,4	-	-	-	0,13	28,48	6,40	24,42	40,7	12,7	
3	30,5	-	6,1	46,17	4,4	-	-	-	0,13	28,74	6,325	24,34	40,595	12,7	
4	30,5	-	6,1	47,17	4,4	-	-	-	0,13	29,00	6,25	24,26	40,49	12,7	
5	31,25	-	5,8	46,03	4,2	-	-	-	0,12	28,48	6,40	24,42	40,7	12,6	
6	31,25	-	5,8	46,03	4,2	-	-	-	0,12	28,74	6,325	24,34	40,595	12,6	
7	31,25	-	5,8	46,03	4,2	-	-	-	0,12	29,00	6,25	24,26	40,49	12,6	
8	32,0	-	5,5	45,89	4,0	-	-	-	0,11	28,48	6,40	24,42	40,7	12,5	
9	32,0	-	5,5	45,89	4,0	-	-	-	0,11	28,74	6,325	24,34	40,595	12,5	
10	32,0	-	5,5	45,89	4,0	-	-	-	0,11	29,00	6,25	24,26	40,49	12,5	

Таблица 2
Физико-механические характеристики защитного покрытия на основе разработанного состава сырьевой смеси

№ состава из таблицы 1	Время схватывания растворной смеси, сек	Прочность на сжатие, МПа			Прочность при изгибе на растяжение, МПа		Коэффициент трещиностойкости, $K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Адгезионная прочность*, МПа в возрасте 28 сут.
		Возраст: часы, сутки			Возраст: часы, сутки			
		24 часа	48 часов	28 суток	48 часов	28 суток		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 прототип	>100	5,5	6,2	32,0	0,4	3,7	0,116	0,8
2	5	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
3	5	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
4	5	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
5	4	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
6	4	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
7	4	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
8	4	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
9	4	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7
10	4	25,0	30,0	46,0	3,3	6,2	0,135	1,7

* Адгезионная прочность-прочность сцепления защитного покрытия с основанием на основе протезных розойских глин

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сырьевая смесь для защитного покрытия, полученная из смеси, включающей портландцемент, песок, комплексную добавку и воду, отличающаяся тем, что в качестве песка содержит песок двух фракций: фракции 0,16-0,63 мм и фракции 0,63-2,5 мм; в качестве комплексной добавки содержит водный раствор с плотностью $\rho=1,039$ г/см³ и значением pH 8,0, состоящий из водного раствора поликарбоксилатного полимера на основе ангидрида малеиновой кислоты с плотностью $\rho=1,036$ г/см³ и значением pH 6,5, водного раствора высокомолекулярного соединения, представленного калиевой солью высшей жирной кислоты C₁₇H₃₅COOK с плотностью $\rho=1,029$ г/см³ и значением pH 9,5; нанодисперсий диоксида кремния, SiO₂, с размером 60-70 нм, входящих в состав коллоидного раствора гидродиоксида кремния SiO₂·nH₂O с плотностью $\rho=1,024$ г/см³ и значением pH 4,0, и водного раствора электролита карбоната калия, K₂CO₃, с плотностью $\rho=1,037$ г/см³ и значением pH 9,0 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанный поликарбоксилатный полимер - 28,48-29,00;

указанное высокомолекулярное соединение - 6,25-6,40;

указанные нанодисперсии - 24,26-24,42;

указанный электролит карбоната калия - 40,49-40,70,

дополнительно содержит тонкомолотый наполнитель, представленный доменным шлаком металлургического производства с величиной удельной поверхности $S_{уд}=480$ м²/кг, основными фазами которого являются геленит 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и окерманит 2CaO·MgO·2SiO₂, при следующем соотношении компонентов сырьевой смеси, мас. %:

портландцемент - 30,5-32,0;

песок фракции 0,16-0,63 мм - 5,5-6,1;

песок фракции 0,63-2,5 мм - 45,89-46,17;

указанный тонкомолотый наполнитель - 4,0-4,4;

указанная комплексная добавка - 0,11-0,13;

вода - 12,5-12,7.

