УДК 628.162.1.004.68:691

ЛУКАШЕВИЧ ОЛЬГА ДМИТРИЕВНА, докт. техн. наук, профессор,
odluk@yandex.ru
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,
ЛОТОВ ВАСИЛИЙ АГАФОНОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
valotov@tpu.ru
УСОВА НАДЕЖДА ТЕРЕНТЬЕВНА, канд. техн. наук,
usovant@tpu.ru
Национальный исследовательский
Томский государственный политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
ЛУКАШЕВИЧ ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
vnluc@yandex.ru
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОСТОЙКИХ, ПРОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Разработан способ получения безавтоклавных силикатных строительных материалов, обладающих высокой водостойкостью и прочностью. В состав сырья входят жидкое стекло, гашеная или негашеная известь, наполнитель (микрокремнезем или диатомит). На основе взаимодействия жидкого стекла с ионами Ca^{2+}, выделяющимися при его контакте с негашеной известью (сухим CaO), получен новый вяжущий материал, представляющий собой смесь гидросиликатов кальция с кремнегелем, находящимся в вязкопластичном состоянии. Представлены результаты исследования влияния состава жидкостекольных композиций на физико-механические показатели полученных из них материалов. Предложена схема механизма физико-химических превращений в системе $CaO–Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$. Показаны экологические и экономические преимущества предлагаемых силикатных материалов по сравнению с другими жидкостекольными композициями. Предлагаемый способ позволяет достичь следующих результатов: упрощение состава жидкостекольной композиции; удешевление жидкостекольной композиции; повышение водостойкости; обеспечение экологической безопасности. Полученные силикатные материалы можно использовать для производства шпатлевок, кислотостойких бетонов, в качестве теплоизоляционных и конструкционных в строительных изделиях различного назначения.

Ключевые слова: жидкое стекло; CaO and Ca $(OH)_2$; безавтоклавные силикатные строительные материалы; гидросиликаты кальция.

OL'GA D. LUKASHEVICH, DSc, Professor,
odluk@yandex.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,
VASILII A. LOTOV, DSc, Professor,
valotov@tpu.ru

© Лукашевич О.Д., Лотов В.А., Усова Н.Т., Лукашевич В.Н., 2017

NADEZHDA T. USOVA, PhD,
usovant@tpu.ru
National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Ave., 634050, Tomsk, Russia,
VIKTOR N. LUKASHEVICH, DSc, Professor,
vnluc@yandex.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia

PRODUCTION OF WATER-RESISTANT, STRONG SILICATE MATERIALS BASED ON NATURAL AND INDUSTRIAL RAW MATERIALS

The paper proposes the production technique for silicate building materials of non-autoclave hardening which possess high strength and water resistance. The raw material comprises liquid glass, caustic lime, microsilica or diatomite filler. Based on the interaction between liquid glass and Ca^{2+} ions releasing during its contact with caustic lime (dry CaO), a new binding material is obtained. it represents a mixture of hydrated calcium silicate and silica gel which is in a viscous-plastic state. Research results are obtained concerning the influence of the liquid glass compositions on mechanical-and-physical properties of synthesized materials. The schematic of physico-chemical mechanism is proposed for $CaO–Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ system. Ecological and economic advantages of this method over other liquid glass compositions are described for proposed silicate materials. This method allows to simplify the liquid glass composition, reduce its cost, improve water resistance and ensure environmental safety. The resulting silicate materials can be used in the production of putty, acid-resistant concrete, and use them as insulating materials in construction products of various purposes.

Keywords: liquid glass; CaO and $Ca(OH)_2$ autoclaveless silicate materials; hydrated calcium silicate.

Силикатные автоклавные материалы характеризуются пониженной водостойкостью, что снижает интерес к их использованию в строительстве. В процессе эксплуатации таких материалов могут снижаться их теплофизические свойства, изменяться цвет, появляться высолы и другие дефекты. Для повышения водостойкости силикатных материалов используют кремнийорганические соединения, применяют гидрофобизацию, которую осуществляют путем поверхностной обработки (наносят на материал тонкий слой раствора, создающего водостойкое покрытие), или добавляют гидрофобизатор в сырьевую смесь [1–4].

Разработке и совершенствованию строительных материалов на основе жидкостекольных композиций с целью повышения прочности и водостойкости посвящены исследования, в которых используются новые подходы к модифицированию состава отвердителей и наполнителей. Авторами патента [5] предложен композиционный строительный материал на основе жидкого стекла (92–95 %), с использованием наноструктурирующей добавки: тетрафурфурилового сложного эфира ортокремниевой кислоты (3–5 масс. %), с использованием отвердителя – кремнийфтористого натрия. Часть жидкого стекла заменяется на органическое щелочное жидкое стекло, содержащее органический катион 1,8-диазабициклоундецен-7 или 1,5-диазабициклононен-5-2-4.

Другая оригинальная жидкостекольная композиция предложна в работе [6]. В ее состав входят наполнитель полифункционального действия, проявляющий свойства инициатора твердения. Это высокодисперсный порошок с большой удельной поверхностью ($S_{уд}$ = 10000–11000 см^2/г), образующийся при нейтрализации сточных вод производства суперфосфата, содержащий фтор. К достоинствам разработки относится возможность утилизации отходов водоочистки. Описаны составы нескольких композиций с использованием жидкого стекла, кремнефтористого натрия, кварцевого наполнителя, кварцевого песка и добавок органических веществ, способных к полимеризации, например акриламида или полистирола [7, 8].

Все указанные жидкостекольные композиции с повышенной прочностью и водостойкостью характеризуются, несмотря на свои достоинства, использованием сложных рецептур и условий подготовки сырьевых смесей, применением дорогостоящих компонентов. Кроме того, используемые в составе отвердителей соединения фтора обладают высокой токсичностью. Таким образом, требуется не только дополнительное оборудование, но и обустройство вентиляции для безопасной работы с легковоспламеняющимися и токсичными веществами. Это негативно сказывается на внедрении в практику технических решений, предлагаемых в патентах.

В настоящей статье представлены результаты исследований, посвященных разработке дешевых, экологически чистых материалов на основе жидкостекольных композиций, обладающих высокой прочностью и водостойкостью.

Как и в известных жидкостекольных композициях, в состав предлагаемой композиции входит жидкое стекло, отвердитель, кварцевый песок и наполнитель. Главным отличием является то, что отвердителем для композиции является негашеная известь CaO, наполнителем – микрокремнезем или диатомит при следующем соотношении компонентов смеси, масс. %:

жидкое стекло 13
кварцевый песок 83–86
негашеная известь (отвердитель) 1,0–2,0
наполнитель (микрокремнезем или диатомит) .....остальное

Технический эффект заключается в том, что негашеная известь (CaO) в виде сухого тонкодисперсного порошка, взятого в соотношении *жидкое стекло:* CaO = 10:1, выступает в роли эффективного и дешевого отвердителя, обеспечивает структурообразование и улучшает свойства получаемого композита: плотность, прочность, водостойкость.

В научно-технической литературе, например [9], взаимодействие CaO с жидким стеклом часто рассматривается слишком упрощенно, как двухстадийный процесс гидратации CaO с последующим образованием гидроксида натрия, диоксида кремния и силиката кальция. Именно образованием силиката кальция объясняется в этих источниках быстрое затвердевание и обретение прочности и водостойкости смесей оксидов щелочноземельных элементов с жидким стеклом.

Такая однозначная и излишне упрощенная трактовка недопустима при рассмотрении тройной системы $CaO–SiO_2–H_2O$, образующейся при взаимо-

действии извести и жидкого стекла. Эта система превосходит другие тройные системы по числу индивидуальных соединений [10]. Трудность в изучении структуры и состава новообразований, возникающих при различных режимах обработки ее компонентов, которые обеспечивают устойчивость характеристик строительных материалов, заключается в следующем. Состав гидратов кальциево-силикатных фаз (в нашем случае это C–S–H (I) по известной классификации Тейлора) формируется сначала как коллоидная система, которая затем переходит в кристаллическое состояние. Идентификация большого числа различных новообразований, формирующихся при этом, – самостоятельная сложная задача. Например, более 40 кристаллических соединений отнесены к системе $CaO–SiO_2–H_2O$ в работе [11].

Физико-химические исследования, проведенные нами (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, комплексный термический анализ и др.), показали, что в зависимости от заданных условий (концентрация исходных компонентов, степень их измельченности, механическое воздействие и т. д.) изменяются скорость и глубина протекания сложных физико-химических процессов (коллоидации, кристаллообразования, твердения и т. п.) в реакционных смесях [12]. При исследовании системы $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ получены новые сведения о механизме физико-химического взаимодействия ионов кальция с жидким стеклом в присутствии различных дополнительных компонентов сырьевой смеси. Установлено, что происходит синтез низкоосновных гидросиликатов кальция и геля кремниевой кислоты, обеспечивающих сначала клеящие свойства, а затем высокие показатели прочности и водостойкости.

Добавление к жидкому стеклу негашеной извести (CaO) в сухом виде приводит к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция C–S–H (I) и связыванию свободных ионов натрия в прочное гиролитоподобное соединение $Na_2Ca[Si_4O_{10}]\cdot 4H_2O$, что положительно влияет на физико-химические процессы, определяющие структурообразование в жидкостекольных композиционных материалах. В диссертации одного из авторов статьи Н.Т. Усовой предложен следующий механизм протекающих химических превращений:

Стадия 1. Образование иона Ca^{2+}.

Негашеная известь CaO взаимодействует с водой, которая связана с жидким стеклом водородными и донорно-акцепторными связями, в результате чего образуется гидроксид кальция. При его диссоциации выделяется ион кальция:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Стадия 2. Химическое взаимодействие иона Ca^{2+} с жидким стеклом.

Ион кальция, полученный на 1-й стадии, разрушает трехмерную структуру полимерного силикатного иона $(Si_3O_7)^{2-}$, входящего в состав жидкого стекла. Он химически взаимодействует с ним, замещая часть ионов натрия. Процесс включает несколько взаимосвязанных химических реакций и сопровождается образованием кальций-натриевого гидросиликата, низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы и кремнеземистый гель. Эти продукты реакции обнаружены при проведении специальных физико-химических исследований.

Стадия 3. Твердение композиционной смеси.

Пластинки и чешуйки низкоосновного гидросиликата кальция, кристаллы кальций-натриевого гидросиликата и кремнегель накапливаются на поверхности частиц кварцевого песка. В результате все они склеиваются между собой, и это приводит к упрочнению всей системы.

Авторы полагают, что благодаря взаимодействию жидкого стекла с ионами Ca^{2+}, выделяющимися при его контакте с сухим оксидом кальция CaO, удалось получить новый вяжущий материал. Этот материал представляет собой смесь гидросиликатов кальция с кремнегелем, находящимся в вязкопластичном состоянии.

На рис. 1 показана схема, отражающая механизм химических превращений, происходящих при введении в композиционную смесь негашеной извести (CaO), выступающей в роли отвердителя.

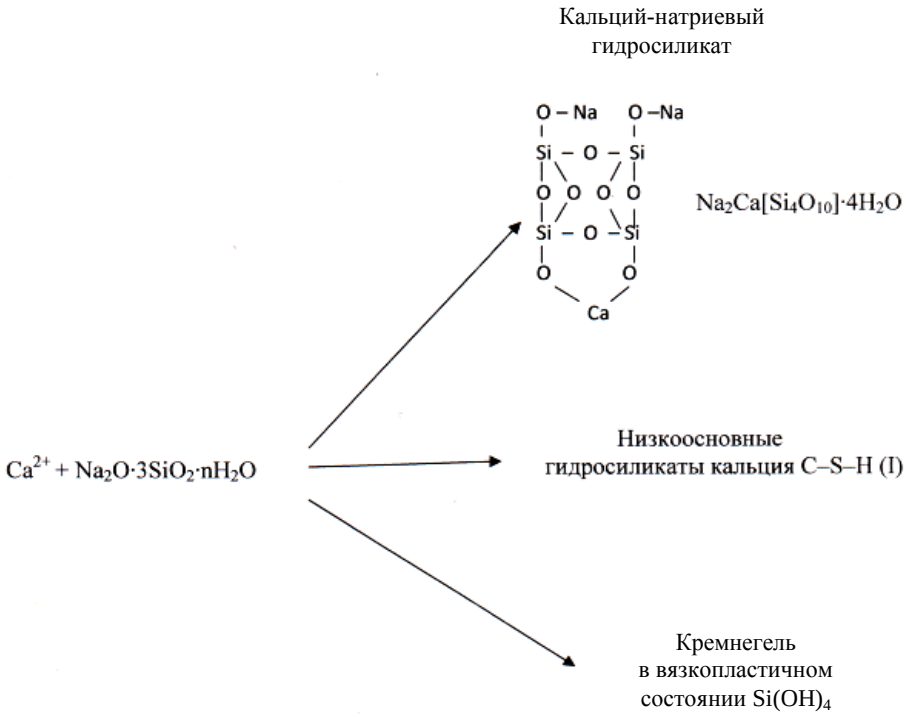

Рис. 1. Схематичное изображение механизма превращений в системе $CaO–Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$

Показано, что добавление 1–2 масс. % сухого CaO резко замедляет выделение ионов Ca^{2+} и их диффузию в жидком стекле. Это обеспечивает реализацию важнейшего принципа структурообразования: скорость протекающих химических реакций должна быть такой же, как скорость структурообразования с участием гидросиликата кальция и кремнегеля.

Низкоосновные гидросиликаты кальция, состав которых описывается формулой $CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$, получаются в результате реакции:

$$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O + CaO + H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O + 2Si(OH)_4 + 2NaOH \quad (1)$$

Термообработка изделий из жидкостекольных композиций при температуре 200 °С в течение 0,5–1 ч сопровождается удалением свободной и молекулярной воды из вяжущего, в результате чего в изделиях формируется прочная кристаллизационная структура.

При стехиометрическом соотношении реагирующих компонентов реакция взаимодействия между ними протекает достаточно быстро с образованием рыхлой смеси, включающей гидросиликаты кальция и $Si(OH)_4$. Проведенные эксперименты показали, что оксид кальция необходимо вводить в недостатке. Выявлено оптимальное содержание негашеной извести в сырьвой смеси – 1 масс. %. В этом случае продукты реакции содержат гидросиликаты кальция, обеспечивающие прочность, и кремнегель, обладающий вяжущими свойствами.

Использование химически активной добавки – микрокремнезема положительно влияет на качество композиции, переводя высокоосновные силикаты в силикаты с более высоким содержанием SiO_2. Одновременно связывается щелочь, выделяющаяся при реакции обмена с образованием силиката натрия, что дополнительно упрочняет структуру изделия:

$$2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \qquad (2)$$

В таблице приведены результаты исследования влияния состава жидкостекольной композиционной смеси на физико-механические показатели полученных материалов.

Состав и физико-механические показатели материалов из жидкостекольных композиций

№ смеси	Состав композиционной смеси, масс. %					Плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент водостойкости
	Кварцевый песок	Негашеная известь (оксид кальция	Диатомит	Микрокремнезем	Жидкое стекло				
1	87	–	–	–	13	1676	15,4		
2	86	1	–	–	13	1672	31,8	21,4	0,84
3	85	2	–	–	13	1671	30,4	17,2	0,81
4	84	3	–	–	13		27,5	16,8	
5	86,5	0,5	–	–	13	1672	29,7	20,0	
6	85	1	1	–	13	1664	32,5	19,3	0,86
7	85,5	1	0,5	–	13	1663	33,8	19,1	0,79
8	84	1	2	–	13	1668	31,4	18,5	0,82
9	85	1	–	1	13	1665	33,2	18,5	0,82
10	85,5	1	–	0,5	13	1664	34,2	18,4	0,80
11	84	1	–	2	13	1667	31,2	18,3	0,76

Добавление в смесь 0,5–1 масс. % микрокремнезема увеличивает предел прочности при сжатии и повышает водостойкость (таблица, смеси 6, 7). Вместо микрокремнезема может использоваться диатомит. Добавление в сырьевую смесь 0,5–1 масс. % диатомита положительно влияет на предел прочности при сжатии и водостойкость (таблица, смеси 9, 10).

Самые высокие значения прочности наблюдаются у образцов, содержащих оксид кальция в количестве 1–2 масс. % (смеси 2 и 3). Прочность при сжатии у этих образцов составила соответственно, 31,8 и 30,4 МПа. Увеличение содержания CaO более 3 % приводит к резкому снижению прочности (смесь 4). Это происходит за счет образования рыхлой, несвязанной смеси гидросиликатов кальция и закристаллизованного кремнегеля.

На рис. 2 приведена микрофотография, показывающая структурные особенности материала, полученного на основе жидкостекольной композции (кратность увеличения 1200). На поверхности скола образцов имеются два вида частиц: агломераты из более мелких частиц и пластинчатые кристаллические образования со слоистой структурой. Агломераты, как показали результаты РФА и ДТА, представляют собой скопления мелкокристаллических частиц гидросиликатов кальция, $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$. Химический состав пластинчатых кристаллических образований, исходя из результатов дополнительных исследований, соответствует кальций-натриевому гидросиликату состава $Na_2Ca[Si_4O_{10}]\cdot 4H_2O$, имеющему гиролитоподобное строение, его присутствием объясняется высокая прочность и водостойкость изделий на основе жидкостекольных композиций.

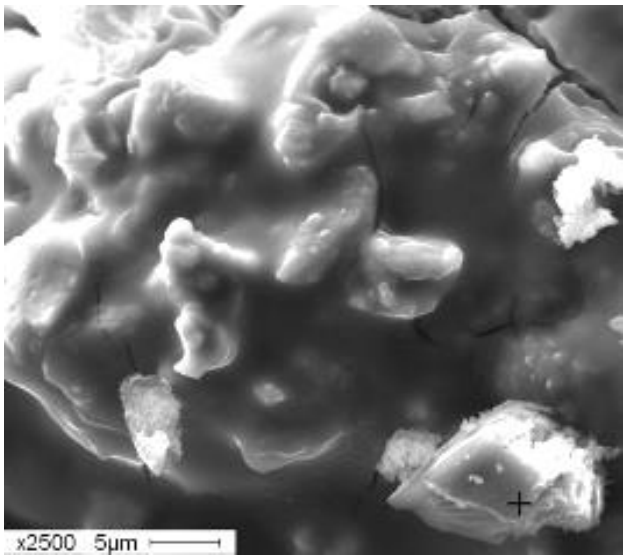

Рис. 2. Микроструктура жидкостекольной композиции (кратность увеличения 1200)

На рис. 3 приведена микрофотография, с большей кратностью увеличения (2500) показывающая структурные особенности того же, что на рис. 2, материала. Хорошо видно, как вязкий кремнегель склеил твердые частицы.

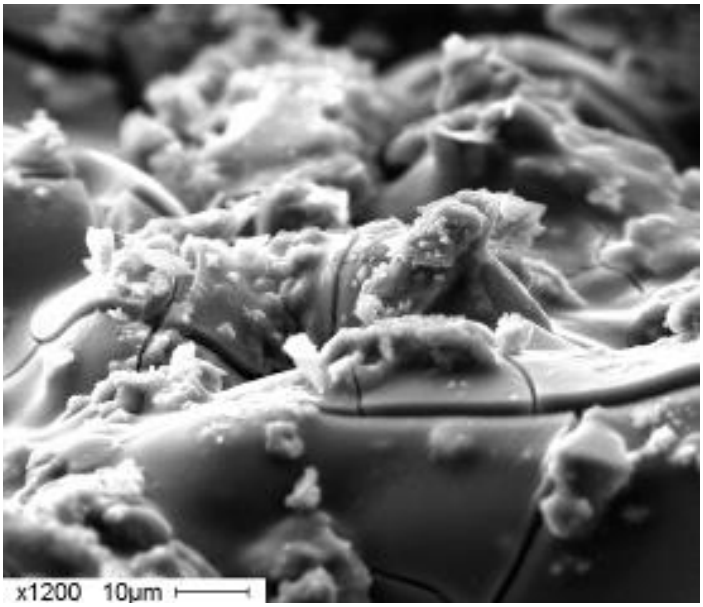

Рис. 3. Микроструктура жидкостекольной композиции (кратность увеличения 2500)

Таким образом, на основе жидкого стекла и сухих CaO или $Ca(OH)_2$ безавтоклавным методом синтезировано новое вяжущее, содержащее химически генерированную смесь гидросиликатов кальция с кремнегелем, находящимся в вязко-пластичном состоянии. Технология получения жидкостекольной композиции включает следующие этапы. На первом этапе в смесителе готовят сухую смесь из активных химических добавок и наполнителей: негашеной извести (CaO), кварцевого песка, при необходимости – микрокремнезема или диатомита, возможны и другие компоненты (модификаторы, наполнители). Смесь перемешивают в течение 1–2 мин. На втором этапе туда же добавляется жидкое стекло. Полученная суспензия интенсивно перемешивается в течение 3–5 мин, например, при частоте вращения барабана смесителя 250–400 об/мин. На третьем этапе полученная смесь укладывается в формы с последующим уплотнением на виброплощадке с амплитудой A = 0,35 мм и частотой 2800 об/мин в течение 60–75 с. После подсыхания в воздушно-сухих условиях полученные образцы подвергают термообработке при 200 °C в течение 40 мин.

Разработка методов и технологических приемов получения композиций на основе жидкого стекла, традиционного и вторичного сырья продолжается.

Выводы

1. Применение жидких стекол представляет интерес в контексте их нераскрытого исследователями потенциала в качестве связующих при получении химически стойких, жаропрочных материалов. Эти силикаты имеют достаточную когезионную прочность, нетоксичны, легкие, не коррозируют, не выделяют огнеопасных компонентов, не оказывают негативного воздействия на состояние окружающей среды при получении и последующей эксплуатации, характеризуются низкой стоимостью.

2. В большинстве публикаций, посвященных повышению прочности и водостойкости силикатных безавтоклавных материалов, предлагаются способы, не удовлетворяющие критериям экономической целесообразности и экологической безопасности.

3. Получены и исследованы жидкостекольные композиции, отличающиеся доступностью и дешевизной состава сырья и повышенными эксплуатационными характеристиками.

4. Добавление негашеной извести CaO к жидкому стеклу приводит к образованию C–S–H (I) – низкоосновных гидросиликатов кальция, вызывает связывание свободных ионов Na^+ в $Na_2Ca[Si_4O_{10}]\cdot 4H_2O$ (гиролитоподобное соединение). Кроме того, выделяется кремнегель в вязко-пластичном состоянии, который обладает вяжущими свойствами. Рентгенофазовым анализом установлено формирование структуры, характерной для тоберморитоподобного гидросиликата кальция 1,1 нм. Термообработка изделий из жидкостекольных композиций при температуре 200 °С в течение 0,5–1 ч сопровождается удалением свободной и молекулярной воды из вяжущего, в результате чего в изделиях формируется прочная кристаллизационная структура.

Библиографический Список

1. *Акулова, М.В.* Водостойкое силикатное покрытие / М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина // Строительные материалы. – 1998. – № 11. – С. 39.
2. *Войтович, В.А.* Нанотехнологии в производстве силикатного кирпича / В.А. Войтович, И.Н. Хряпченкова, А.А. Яворский // Строительные материалы. – 2010. – № 2. – С. 60–61.
3. *Строительные материалы* на жидкостекольном связующем. Ч. 1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов // Техника и технология силикатов. – 2012. – Т. 19. – № 2. – С. 25–28.
4. *Пат*. 2190583 Российская Федерация. МПК7 C04B 41/65. Способ получения водоотталкивающего продукта, продукт и способ придания водонепроницаемости поверхности строительного материала / Ж.Е. Думе (FR). – Опубл. 10.10.2002 г.
5. *Пат*. 2408552 Российская Федерация. МПК C04B26/02; C09D1/02. Наноструктурирующее связующее для композиционных строительных материалов / Д.А. Бейлин (IL), Ю.М. Борисов (RU), О.Л. Фиговский (IL), И С. Суровцев (RU). – Опубл. 01.10.2011 г.
6. *Пат*. 2105738 Российская Федерация. МПК C04B28/26. Композиция для изготовления строительных изделий / Ю.Г. Иващенко, А.А. Сурнин, Д.В. Мещеряков. – Опубл. 27.02.98 г.
7. *Пат*. 2235697 Российская Федерация. МПК 6 C04B28/26. Жидкостекольная композиция / Ю.Г. Иващенко (RU), Р.В. Фомин (RU). – Опубл. 10.09.2004 г.
8. *Пат*. 2245861 Российская Федерация. МПК 6 C04B28/26. Жидкостекольная композиция / Ю.Г. Иващенко (RU), Р.В. Фомин (RU). – Опубл. 10.02.2005 г.
9. *Григорьев, П.Н.* Растворимое стекло (получение, свойства и применение) / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. – М. : Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. – 442 с.
10. *Тейлор, Х.Ф.У.* Химия цемента / Х.Ф.У. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
11. *Гидросиликаты кальция*. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов [и др.]. – М. : Наука, 1979. – 184 с.
12. *Лотов, В.А.* Утилизация железистых шламов водоочистки в технологии строительных материалов / В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. – 140 с.

REFERENCES

1. *Akulova M.V., Shchepochkina Yu.A.* Vodostoikoe silikatnoe pokrytie [Water resistance silicate coating]. *Stroitel'nye materialy*. 1998. No. 11. P. 39. (rus)
2. *Voitovich V.A., Khryapchenkova I.N., Yavorskii A.A.* Nanotekhnologii v proizvodstve silikatnogo kirpicha [Nanotechnologies in silicate brick production]. *Stroitel'nye materialy*. 2010. No. 2. Pp. 60–61. (rus)
3. *Stroitel'nye materialy na zhidkostekol'nom svyazuyushchem. Ch. 1. Zhidkoe steklo kak svyazuyushchee v proizvodstve stroitel'nykh materialov* [Building materials based on liquid glass binder. Pt. 1. Liquid glass as binder in production of building materials]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2012. V. 19. No. 2. Pp. 25–28. (rus)
4. *Dume Zh.E.* Sposob polucheniya vodoottalkivayushchego produkta, produkt i sposob pridaniya vodonepronitsaemosti poverkhnosti stroitel'nogo materiala [Production technique for waterproofing product production]. Pat. Rus. Fed. N 2190583, 2002. (rus)
5. *Beilin D.A. (IL), Borisov Yu.M. (RU), Figovskii O.L. (IL), Surovtsev I.S.* Nanostrukturiruyushchee svyazuyushchee dlya kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov [Nanostructuring binders for composite materials]. Pat. Rus. Fed. N 2408552, 2011. (rus)
6. *Ivashchenko Yu.G., Surnin A.A., Meshcheryakov D.V.* Kompozitsiya dlya izgotovleniya stroitel'nykh izdelii [Composition for building material production]. Pat. Rus. Fed. N 2105738, 1998. (rus)
7. *Ivashchenko Yu.G., Fomin R.V.* Zhidkostekol'naya kompozitsiya [Liquid glass composition]. Pat. Rus. Fed. N 2235697, 2004. (rus)
8. *Ivashchenko Yu.G., Fomin R.V.* Zhidkostekol'naya kompozitsiya [Liquid glass composition]. Pat. Rus. Fed. N 2245861, 2005 (rus)
9. *Grigor'ev P.N., Matveev M.A.* Rastvorimoe steklo (poluchenie, svoistva i primenenie) [Liquid glass (production, properties, applications]. Moscow: Gosizdat Publ., 1956. 442 p. (rus)
10. *Taylor H.F.W.* Khimiya tsementa [Cement chemistry]. Moscow: Mir Publ., 1996. 560 p. (transl. from Engl.)
11. *Ilyukhin V.V., Kuznetsov V.A., et al.* Gidrosilikaty kal'tsiya. Sintez monokristallov i kristallokhimiya [Hydrated calcium silicates. Synthesis of single crystals and crystal chemistry]. Moscow: Nauka Publ., 1979. 184 p. (rus)
12. *Lotov, V.A., Lukashevich O.D., Usova N.T.* Utilizatsiya zhelezistykh shlamov vodoochistki v tekhnologii stroitel'nykh materialov [Ferric slag utilization in building material technology]. Tomsk: TSUAB Publ., 2014. 140 p. (rus)