

УДК 661.127

Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол

Е. И. Зайцева

ЕЛЕНА ИГОРЕВНА ЗАЙЦЕВА — кандидат технических наук, доцент кафедры Технологии отделочных и изоляционных материалов Московского государственного строительного университета. Область научных интересов: строительные материалы на основе боя искусственных стекол, технология изоляционных и акустических материалов.

129337 Москва, Ярославское шоссе, д. 26 а, МГСУ, тел. (095)235-53-53, 235-84-61, факс (095)235-58-10.

Масштабы и области применения стекольных отходов

Одним из интенсивно развивающихся направлений строительного материаловедения являются исследования по созданию композитов с техногенными отходами в связи с экологическими проблемами и необходимостью экономии топливно-энергетических и природных ресурсов.

Существенный технико-экономический и экологический интерес представляет утилизация боя искусственных стекол, которой уделяется достаточно большое внимание во всех технически развитых странах. Стеклобой — незлагающийся отход, засоряющий почвенный слой земли, поэтому подлежит переработке или соответствующему захоронению (последнее относится к электронным и фторсодержащим стеклам). Утилизируют отходы стекла главным образом в стекольной промышленности и производстве строительных материалов.

В стекольной промышленности использование стеклобоя является важнейшим источником сбережения кальцинированной соды при производстве нового стекла. Применение 1 т стеклобоя снижает расход кальцинированной соды на 140—145 кг [1, 2]. Наряду с экономией соды, утилизация отходов стекла в стекольном производстве (при 60% их использования) обеспечивает (за счет соответствующего сокращения объема производства стекломассы) снижение загрязненности воздуха на 6—22%, уменьшение объема образования твердых отходов на 79%, позволяет экономить 6% энергии, 50% чистой воды и 54% естественных ресурсов [1].

Использование стекла, извлекаемого из промышленных и городских отходов, уже с успехом осуществляется промышленностью ряда стран. В большинстве случаев это финансируется государством.

В последние 30 лет в США, Японии, Германии, Бельгии, Франции, Великобритании, Швейцарии, Швеции, Нидерландах, Италии и в странах Восточной Европы внимание сконцентрировано на сборе, обра-

ботке и использовании тарного стекла. Доля тарного стекла в городском мусоре составляет в Германии — 16%, Бельгии — 4—9%, Франции — 4%, Великобритании — 6,4%, Нидерландах — 11,4%, Чехии — 10—20% [3].

В США ежегодно образуется свыше 10—12 млн. т стекольных отходов. В Великобритании доля стекла в общих городских отходах сохраняется на протяжении ряда лет постоянной и составляет 9%. В этих странах широко распространена система сбора использованной стеклотары [4—6]. Стеклобой из городских отходов или тара, собранная по системе «Bottle Bank», доставляется на стекольные заводы, где на специальных обогатительных установках отходы сортируются по цвету, измельчаются, освобождаются от посторонних примесей, просеиваются, классифицируются по крупности и складываются в силосах. При варке нового стекла вводят до 45% утилизованного стеклобоя.

Отходы стекла подразделяются на *возвратные (собственные)* и *вторичные (покупные)*, что обусловлено двумя источниками их образования (сфера производства и сфера потребления). Возвратный стеклобой полностью соответствует по химическому составу стеклу, вырабатываемому на данной печи, в связи с этим стекольные заводы используют практически весь собственный стеклобой, за исключением боя армированного стекла, триплекса, зеркал и сортовой посуды из бесцветного стекла.

Вторичный стеклобой образуется в сфере потребления (предприятия пищевой промышленности, торговли, домостроительные комбинаты, строительство) и, как правило, по химическому составу не соответствует стеклу печи, в которую он загружается. Поэтому стекольные заводы используют его неохотно — есть опасность ухудшения однородности стекломассы и соответственно качества продукции [4, 7]. В настоящее время вторичные отходы стекла используют в производстве стеклотары, стекломозаичной и облицовочной плитки, кровельных материалов, плиток для

полов, искусственного шифера, мрамора, штапельного стекловолокна и т.д.

Стеклобой применяют для изготовления пеностекла, производство которого растет с каждым годом [8]. В России выпускают пеностекло, применяемое в строительстве в качестве теплоизоляции, и в меньшей степени изоляционно-монтажное стекло. За рубежом изготавливают преимущественно изоляционно-монтажное пеностекло.

В последние годы налажено производство легких заполнителей из гранулированного пеностекла, основным сырьем для изготовления которого служит бой тарного, технического и строительного стекол.

В США гранулированное пеностекло из отходов получают в виде таблеток и гранул шаровидной формы диаметром 2–100 мм, насыпной плотностью 150–350 кг/м³. Во Франции фирмой BSN-GO выпускают гранулы пеностекла под названием «Expanver». Заполнитель представляет собой гранулы беловатого цвета, сферической формы с закрытыми порами. Он характеризуется низкой плотностью, малым водопоглощением, высокой механической прочностью, стабильностью размеров, стойкостью к действию химических и биологических факторов. Гранулы употребляют для заполнения пустот или в качестве наполнителя цемента, бетонов, гипса и синтетических смол для получения тепло- и звукоизоляционных материалов. Материал производят из стеклобоя, который дробят, сушат, смешивают с добавками, тонко измельчают, а затем гранулируют. Гранулы сушат и спекают при 700 °С в конвейерной печи, а затем вспенивают во вращающейся печи до 800 °С. После охлаждения гранулы просеивают и упаковывают.

В Германии гранулированное пеностекло получают на основе стеклобоя и различных газообразователей: карбонатов, сульфатов, солей фосфорной кислоты и оксидов или гидроксидов металлов.

В России в МГСУ разработана технология гранулированного стекла на основе боя тарного стекла и доломита, используемого в качестве газообразователя, которое по своим показателям не уступает лучшим зарубежным аналогам [9, 10].

В Бельгии на основе отходов стекла получены жесткие пеноматериалы. Тонкоизмельченный порошок стекла смешивают с сульфидом железа и нагревают выше 600 °С с вспениванием за счет выделения сероводорода.

В США проведены исследования по использованию стального боя в производстве строительных панелей, стеклохрусталя, плиток «тераццо» и материалов для уплотнения. Панели имели хорошее декоративное качество и невысокую себестоимость. Бой стекла использовался в качестве связующего и вводился в стеновые панели в количестве от 13 до 94%. Панели с большим содержанием стекла имеют мраморовидную поверхность [2, 11].

Отходы стекла можно использовать также в качестве связующего в производстве облицовочных плиток. При применении таких плиток для наружных покрытий требуется обжиг. Осколки стекла применяют в декоративных целях вместо более дорогих осколков мрамора.

В Японии Институтом химических и физических исследований разработана композиция на основе не-

утилизируемого ранее боя химической стеклотары и шлама, содержащего металлические отходы. Компоненты подвергают совместному помолу с последующим плавлением. Из полученной стекломассы формируют керамическую плитку [2, 12, 13].

В Англии [2] разработан способ получения декоративной плитки методом сухого прессования и обжига смеси, содержащей измельченный цветной стеклобой и глину. Вместо глины можно использовать смесь каолина и отходов санитарно-технического фаянса.

В Болгарии создана технология получения прессованных разноцветных плиток с остеклованной поверхностью для отделки наружных стен зданий, художественного оформления вестибюлей, ванных комнат и других помещений. По этой технологии кварцевый песок, стекольный бой и легкоплавкое стекло, размолотые до определенной удельной поверхности $S_{уд}$ в соотношении 30:60:10% по массе, смешивают со связующей добавкой, затем смесь прессуют и плитки подвергают спеканию. При необходимости в смесь вводят 1–5% красителей. Характеристика плиток: водопоглощение до 2%, морозостойкость — 25 циклов, механическая прочность — 14 МПа. Состав легкоплавкого стекла: 58,5% — SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃; 36,5% — CaO, BaO, ZnO, MgO; 5% — Na₂SiF₆.

Стекланный бой нашел применение для производства пеноматериалов, выпускаемых в виде кирпичей и фасонных деталей, для производства плиток (смесь измельченного амбрового стекла, щебня и портландцемента); для производства панелей «Сиксит» (31% измельченного стекла, 62% бутового камня, 6% глины); в качестве наполнителя в бетон и битум; для производства пористого облицовочного материала «Глезин» (смесь измельченного стекла и кварцевого песка в соотношении 1:1 и 5–15% воды) [3, 14–16].

Измельченное стекло, извлеченное из мусора, используют в качестве наполнителя лакокрасочных материалов, наполнителя бумаги, в качестве абразивного материала для шлифовальной шкурки на бумажной основе и шлифовальных кругов, для производства бисера. Из смеси пластмасс и измельченного стекланный лом формируют канализационные трубы.

В Великобритании большая часть разработанных из стеклобоя материалов представляет собой композиции «стеклосмола» и «стеклоцемент». Для улучшения адгезии стекла со связкой стекланные частицы предварительно обрабатывают триметоксиланами. Из стекла определенной гранулометрии получают литьем крупные блоки на полимерной связке, а также изделия сложной конфигурации. Полученные отливки имеют прочность на сжатие 125, при растяжении — 33,5 МПа.

Смесь стекла с асфальтом (гласасфальт), содержащую 45–73% дробленного стеклобоя (33% каменной муки, 5% асфальта, остальное составляют примеси), применяют в дорожном строительстве. Гласасфальт имеет ряд преимуществ перед обычным асфальтом: кладется при более низких температурах, хорошо виден за счет отражения света фар автомобиля от микросфер стекла, на нем лучше торможение, дольше срок службы дороги.

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН предложил материал на основе тонкоизмельченного битого стекла, клея-

связки и экологически чистого отвердителя, отвердевающий при 200 °С. Из него можно делать кирпич, который в несколько раз прочнее керамического. Дополнительный обжиг делает его водонепроницаемым и внешне похожим на керамику.

Перечисленные примеры свидетельствуют о том, что стекольные отходы являются ценным сырьем для производства строительных материалов, но и используются в настоящее время еще недостаточно полно и не всегда рационально. Сейчас стеклобой в основном применяют либо в качестве плавня при производстве керамических материалов, либо как заполнитель бетонов и асфальтов, либо как сырье для производства пористых стекол.

Вместе с тем за последние 15 лет в отечественной и зарубежной литературе опубликовано большое число работ и оформлено много заявок и патентов на изготовление строительных материалов на основе жидкого стекла [17—25]. В каждом случае в качестве компонента, ответственного за формирование структуры материала является какой-либо водорастворимый силикат (обычно натрия, реже калия или аммония). При получении таких материалов растворимый силикат переводится в практически нерастворимые кремниевые кислоты, которые выделяются в виде частиц новой фазы, образующие при ассоциации единую пространственную сетку студня, охватывающую весь объем. Последующая сушка материала приводит к уплотнению структуры и образованию однородного по свойствам «соединения» — аморфного кремнезема.

К недостаткам этих материалов относится ограниченная водостойкость. Для повышения водостойкости необходимо вводить вяжущие, что связано с определенным удорожанием продукции и усложнением технологии.

В МИСИ (ныне МГСУ) уже с середины 80-х годов проводились систематические исследования на выявление перспективности применения диспергированного боя искусственных стекол для получения вяжущих веществ. На основе этих вяжущих получен ряд новых строительных материалов, которые характеризуются повышенными защитными, прочностными, антикоррозионными и другими свойствами.

Стеклобой применили при создании шлакостекольного вяжущего безавтоклавного твердения. Разработано щелочно-щелочноземельное вяжущее с применением щелочных затворителей (в частности NaOH и соапстока — щелочного отхода, образующегося при рафинации рыбьего жира). Доля стеклобоья в составе материала составляла от 6,5 до 45%, а в технологии преобладала автоклавная обработка [26—29].

В настоящее время в МГСУ проводятся исследования в области создания энергосберегающих безавтоклавных, экологически чистых технологий производства новых видов строительных материалов на основе боя искусственных стекол. Сначала из жидкого стекла получают пористый теплоизоляционный материал [29], а затем и широкую гамму новых строительных материалов различного назначения, композиции которых состоят на 90—98% из стеклобоья, что интересно, без вяжущих, что позволяет максимально его утилизировать [30].

Необходимо отметить, что бой некоторых видов искусственных стекол, например кинескопных, очень сложно утилизировать, так как он содержит ряд элементов, представляющих существенную экологическую угрозу. Захоранивать такие отходы нельзя. Объемы их образования огромны, особенно в США и Японии после появления на рынке технологии «плоских экранов» и модернизации персональных компьютеров. В то же время в состав кинескопных стекол входит до 30% оксидов свинца, до 10% оксида бария и бора и ряд других ценнейших элементов. Исследования технологов МГСУ учли своеобразие составов кинескопных стекол при создании специальных бетонов радиационной защиты и защиты от рентгеновского излучения.

Физико-химия образования композитов

Механизм твердения композиции на основе стеклобоья и жидкого стекла еще недостаточно изучен, поэтому мы предполагаем свою точку зрения, которая может быть уточнена и дополнена при более детальном изучении.

Искусственные стекла в зависимости от вида содержат в своем составе: 64—74 аморфного SiO₂, 1,5—5 Al₂O₃, 0,2—4 Fe₂O₃, 4—7 CaO, 0,1—3,8 MgO, 9—18 Na₂O+K₂O, 0,2—4 BaO % (мас.). Если рассматривать искусственные стекла с позиции применения их в качестве сырья для получения вяжущего, то наибольшее значение имеет содержание в них кремнезема и щелочей, а также Al₂O₃ и CaO.

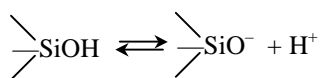
В основу исследований были положены закономерности растворения в воде аморфного кремнезема и его осаждения из раствора посредством процесса конденсационной полимеризации мономера кремниевой кислоты Si(OH)₄ [33]. Известно, что изменяя температуру и pH среды, можно эффективно управлять этими процессами. Как показали предварительные исследования, молотое стекло, как в естественных условиях, так и при пропаривании, вяжущих свойств не проявляет. Это объясняется тем, что при нормальных условиях аморфный кремнезем, как и кристаллический, — практически не растворимое в воде вещество. Его растворимость при обычных температурах и атмосферном давлении измеряется десятками и сотнями долями грамма на литр. Кварц до температуры примерно 180 °С является слабо растворимым, выше этой температуры (вплоть до критической температуры воды 374 °С) его растворимость увеличивается пропорционально росту температуры. Для аморфного кремнезема наблюдается линейный характер зависимости концентрации раствора SiO₂—температура, но прямая равновесной растворимости сдвинута в сторону меньших температур, т.е. растворимость аморфного кремнезема при тех же температурах значительно превышает растворимость кварца [32—35].

В настоящее время процесс растворения кремнезема объясняют следующим образом. В водной среде происходит гидролиз силоксановых связей

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array},$$

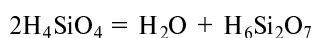
имеющихся в структуре SiO₂. Возникают силонольные группы $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{SiOH} \\ \diagdown \end{array}$, и кремнезем

оводняется. Взаимодействие с водой первоначально идет на поверхности частиц, причем имеет место поверхностная диссоциация [34].

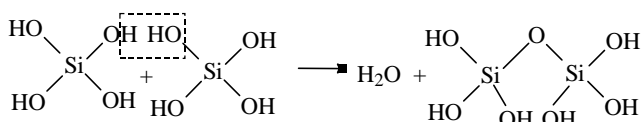


В конечном итоге образуется ортокремниевая кислота Si(OH)_4 и метакремниевая кислота H_2SiO_3 , которая и переходит в раствор. Эта точка зрения хорошо согласуется с тем, что чем более оводнен исходный кремнезем (чем больше в нем разорвано силоксановых связей), тем легче он растворяется.

Ортокремниевая кислота чрезвычайно склонна к цепной поликонденсации, которую в несколько упрощенном виде можно представить уравнением



или в развернутой форме:



Цепная конденсация приводит к образованию весьма больших молекул различных по составу и строению поликремниевых кислот общей формулы: $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x > 1$, являющихся типичными неорганическими полимерами. Наряду с конденсацией по приведенной схеме, по-видимому, возможно образование незначительного количества разветвленных цепей и появление сетчатых молекул. Поликремниевые кислоты плохо растворимы в воде, образуют в ней коллоидные системы — гели [33, 35, 36].

Гель кремниевых кислот представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из губчатой твердой фазы, в порах которой молекулы воды.

Частицы дисперсного компонента могут быть и кристаллическими, и аморфными. Основное требование к ним следующее: они должны слипаться, чтобы образовывать открытую и нерегулярную основу, в которую включены молекулы дисперсионной среды. По отношению к общему объему, занимаемый дисперсным компонентом, может быть малым. Связь между частицами может осуществляться различными способами, зависящими от природы вещества.

На полимеризацию кремниевой кислоты большое влияние оказывает pH среды. В кислой среде ортокремниевая кислота наиболее стабильна при $\text{pH} = 2-3$. Выше и ниже этой области устойчивость ее понижается. Наиболее энергично полимеризация идет при $\text{pH} = 5-6$. В щелочной среде при $\text{pH} > 10$ полимеризации практически нет. Повышение концентрации SiO_2 в растворе ускоряет полимеризацию.

Влияние температуры на полимеризацию изучено недостаточно. По некоторым данным в интервале температур $27-65^\circ\text{C}$ степень полимеризации увеличивается с ростом температуры. Однако выше 200°C степень полимеризации становится незначительной [36].

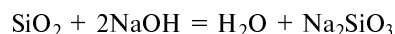
Щелочная среда сильно влияет на растворимость кремнезема, по данным Александра для аморфного кремнезема имеем:

pH	Растворимость, %
1	0,014
2	0,015
3	0,015
4,2	0,013
5,7	0,011
7,7	0,010
10,26	0,049
10,6	0,112

В нейтральной и очень кислой среде растворимость кремнезема минимальна. При $\text{pH} = 2-3$ она незначительно увеличивается, а в щелочной среде резко возрастает. Это справедливо не только для аморфного SiO_2 , но и для кристаллических разновидностей [33, 34, 36, 38]. Растворимость аморфного и кристаллического кремнезема выше 100°C в щелочном растворе прогрессивно возрастает.

Повышение растворимости кремнезема в присутствии щелочей при повышенных температурах объясняют помимо катализирующего действия щелочей образованием легко растворимых щелочных силикатов, дополнительно переводящих SiO_2 в раствор, в результате чего образуется жидкое стекло [34, 36].

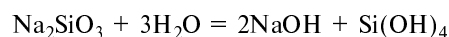
В упрощенном виде уравнение этой реакции можно представить следующим образом:



Химический состав жидкого стекла (натриевого или калиевого) обычно характеризуется формулой $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где n — модуль стекла, представляющий собой отношение числа молей кремнезема к числу молей оксида щелочного металла R_2O . Чем выше модуль растворимого стекла, тем больше в нем коллоидного кремнезема и тем выше клеящие свойства такого растворимого стекла [39].

Считают, что жидкое стекло представляет собой истинный раствор неорганического полимера, который содержит гидратированные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы невысокой степени полимеризации [39–42]. Наличие полярных групп обеспечивает высокую вязкость этих растворов за счет образования водородных связей, а при отверждении — возможность конденсации с получением в итоге геля кремниевой кислоты.

В воде жидкое стекло подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты:



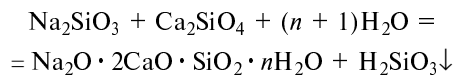
Предложены следующие схемы твердения [42].

1. При повышении температуры: раствор Na_2SiO_3 и $\text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$ Испарение \rightarrow Коагуляция \rightarrow Поликонденсация с ростом степени полимеризации.

2. При изменении pH среды: понижение щелочности раствора сдвигает равновесие гидролиза вправо, т.е. выделяется гель кремнекислоты. Изменение pH достигается путем введения кремнефторида натрия,

воздействия углекислого газа, введением наполнителей, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Последние изменяют pH локально на контакте раствор—зерно, в результате происходит образование поверхностных соединений.

3. При воздействии на раствор твердых отвердителей, например:



Таким образом, отверждение связки растворимого стекла обусловлено превращением ее в дисперсную систему, твердая фаза которой в момент выделения обладает вязкими свойствами.

На основании анализа литературных данных и проведенных исследований, по-видимому, можно считать, что твердение композиций на основе жидкого стекла является коллоидно-химическим процессом, и значительно зависит от модуля жидкого стекла [40, 41], влияющего монолитность композиций, водостойкость, а также стойкость к воздействию различных сред.

Исследователи отмечают, что жидкие стекла могут растворять значительное количество аморфного кремнезема. Этот процесс носит химический характер и сопровождается повышением модуля жидкого стекла [41].

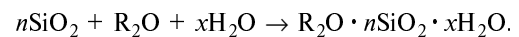
В работах [28, 29] по использованию стеклобоя в строительных системах применяли автоклавную обработку получаемых материалов, поскольку это было необходимо для структурообразования и омоноличивания композитов. Жидкое стекло при этом не использовали.

Автоклавная обработка системы порошок стеклобоя—вода—заполнитель позволяет активно влиять на процессы растворения твердых компонентов и их осаждения из растворов путем изменения режимов процесса, в результате которого возникает множество труднорастворимых новообразований. За счет выщелачивания порошка стекла (при этом может использоваться только то стекло, которое содержит не менее 12—15% щелочных оксидов, иначе реакция невозможна) в раствор переходят практически все компоненты, составляющие стекло, в том или ином количестве. Сначала в раствор переходят оксиды щелочных металлов, создавая щелочную среду и повышая растворимость аморфного кремнезема. По мере повышения температуры и возрастания pH до 9 начинается активный процесс конденсационной полимеризации мономера кремниевой кислоты. При дальнейшем повышении pH активизируется ионизация $\text{Si}(\text{OH})_4$ и взаимодействие силикат-ионов с гидратированными ионами других компонентов стекла, перешедшими в раствор. По мере связывания щелочи в труднорастворимые соединения уменьшается значение pH среды, а снижение температуры (при сбросе давления) делает раствор пересыщенным в отношении $\text{Si}(\text{OH})_4$, изменяя условия его равновесия с твердым кремнеземом. Все это возобновляет интенсивное осаждение геля кремнезема на более крупные частицы нерастворившегося стекла через процесс поликонденсации.

От автоклавной обработки можно отказаться, если создать необходимые условия протекания химических реакций при помощи растворимого гидросиликата

натрия [29]. Растворенное в воде до определенной концентрации жидкое стекло представляет собой щелочной раствор, который так необходим для повышения растворимости аморфного кремнезема с поверхности вводимого в систему стеклобоя, находящегося в тонкодисперсном состоянии. При этом абсолютно неважно, какое стекло используется, т.е. содержание в стекле щелочных оксидов не играет роли. Достаточно высокое значение pH активизирует ионизацию $\text{Si}(\text{OH})_4$, и происходит взаимодействие силикат-ионов с гидратированными ионами других компонентов стекла, перешедшими в раствор уже при 35 °С.

Образуется раствор ортокремниевой кислоты и частично жидкое стекло. Наличие в системе дополнительно большого количества жидкого стекла интенсифицирует процесс. По мере растворения SiO_2 и повышения его концентрации в растворе понижается pH среды и происходит реакция поликонденсации с образованием геля поликремниевой кислоты, который скрепляет в монолит не полностью растворившиеся частицы стекла. Присутствие в системе реакционно-способного кремнезема также необходимо для более полного связывания щелочи, образующейся при гидролизе жидкого стекла. В результате образуются простейшие натриевые и калиевые гидросиликаты:



Вследствие высокой степени агрегации полимерных частиц жидкое стекло все больше приближается к малоустойчивому состоянию — кремнеземистый модуль растет. Это обуславливает некоторые особенности процесса перехода в раствор негидратированных стеклообразных силикатов натрия. При обычной температуре в раствор переходит главным образом Na_2O , образующийся гидролитически, и весьма незначительное количество SiO_2 . По мере повышения температуры концентрация щелочи в растворе увеличивается, что резко интенсифицирует процесс пептизации SiO_2 . В результате содержание SiO_2 резко возрастает, достигая при 110 °С значения, близкого к содержанию его в исходном силикате. Соответственно модуль возрастает от первоначального значения 2,7—3,3 до 4—5 [39]. Это позволяет рассматривать тонкомолотый порошок стеклобоя как активного поставщика SiO_2 в систему, обеспечивающего повышение модуля жидкого стекла [29].

Последующее воздействие температуры в процессе тепловой обработки приводит к кристаллизации геля кремниевой кислоты.

Данные выше предпосылки легли в основу создания тяжелых и пористых бетонов, штукатурных растворов, гранулированных тепло-, звукоизоляционных материалов на основе боя технических стекол и жидкого стекла с безотходной технологией их изготовления. Области применения строительных материалов на основе стеклобоя в перспективе следующие: промышленное и гражданское строительство, дорожное строительство и т.д.; химическая промышленность; атомная промышленность.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боженев П.И.* В сб.: Безотходные технологии и использование вторичных продуктов и отходов в промышленности строительных материалов. М.: Стройиздат, 1985, с. 38—40.

2. Лясин В.Ф., Саркисов П.Д. Новые облицовочные материалы на основе стекла. М.: Стройиздат, 1987, с. 193.
3. Machyckova V. Sklar a Keramik, 1981, v. 31, № 7, p. 199—201.
4. Child. P. Amer. Glass. Rev., 1977, v. 98, № 3, p. 6—9.
5. Pfck A.B. Glass, 1976, v. 56, № 11, p. 438—442.
6. Saeki K. Вторичное использование стекла в Японии. Recycling World Congress, 2-th Manila. 1979, 17 с.
7. Кисленко Н.Г., Царицын М.А. и др. Утилизация стеклобоя. Промышленность строительных материалов. М.: 1983. Вып. 10, с. 15—16.
8. Горшков Р.К. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук., М., 1989.
9. Волощенко Л.И. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук., Л.: 1985, 19 с.
10. Роговой М.И., Волощенко А.И., Исакова В.С. Гранулированное пеностекло из отходов стекольного боя. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. ВНИИЭСМ, 1980, № 2, с. 9—11.
11. Glass, 1972, № 9, p. 258—287.
12. Glass, 1976, v. 53, № 5, p. 155.
13. Барановский И.В. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, М., 1986.
14. Вермилен М. Glass Recycling in Europe, 1978, № 8, p. 8—9.
15. Лясин В.Ф., Саркисов П.Д. Новые облицовочные материалы на основе стекла. М.: Стройиздат, 1987, с. 4—12.
16. Быков А.С. Технология производства и применение стеклокремнезита в строительстве. М.: Стройиздат, 1984, с. 16—18.
17. Пат. ФРГ, кл.80В 18/07, № 2227640. Заявл. 7.06.72, опубл. 20.12.73.
18. Заявка Японии кл.22Е211, № 52-81326, опубл. 12.07.77.
19. Пат. Японии кл. С04В 21/02, С04В 19/04, № 55-32669, заявл. 14.08.75, опубл. 26.08.80.
20. Пат. США, 4328034, заявл. 27.05.80, № 152994, опубл. 4.05.82.
21. Пат. ФРГ, кл.80В 18/02, № 216512, заявл. 31.12.71, опубл. 5.07.73.
22. Пат. ФРГ, кл.80В 18/07, № 2228359, заявл. 10.06.72, опубл. 20.12.73.
23. Пат. США, кл.106-75, № 3725095, заявл. 1.04.71, опубл. 3.04.73.
24. Заявка Японии кл. 22(3), С36, № 54-144429, заявл. 30.04.79, опубл. 10.11.79.
25. Пат. Японии кл.22Е42, № 50-31170, опубл. 8.10.75.
26. Енджиевский С.Л. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, МИСИ, 1992.
27. Фабрикантова О.Г. Дисс. ... канд. техн. наук, МИСИ, 1990.
28. Седых Ю.Р. Дисс. ... канд. техн. наук, МИСИ, 1984.
29. Зайцева Е.И. Дисс. ... канд. техн. наук. М., МГСУ, 1998.
30. Румянцев Б.М., Зайцева Е.И. Известия ВУЗов, 2002, № 8, с. 24—27.
31. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959, с. 148—156.
32. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1972, 73 с.
33. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: ИЛ, 1962, с. 48—66.
34. Кириллишин В.П. Кремнебетон. Киев: Будівельник, 1975, с. 112—119.
35. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974, с. 94—108.
36. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Госстройиздат, 1961, с. 231.
37. Тейлор Х.Ф.У. и др. Химия цементов. М.: Стройиздат, 1969, с. 106.
38. Окамото Г., Окура Т., Гото К. В сб.: Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963, с. 19.
39. Матвеев М.А. Труды по химии и технологии силикатов. Сб. ст. М.: Госстройиздат, 1957, с. 373—390.
40. Матвеев М.А. Труды по химии и технологии силикатов. Сб. ст. М.: Госстройиздат, 1956, с. 333—338.
41. Матвеев М.А. Влияние продолжительности растворения и температуры воды на растворимость гидратированных стекловидных силикатов натрия. М.: Госстройиздат, 1956, с. 364—370.
42. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1974, 160 с.