

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 69.002.68; 666.9.043.2

Разработка технологий управления поровой структурой зернистых теплоизоляционных материалов на основе силикат-натриевых композиций

М.Ю. Иванов

Братский государственный университет, Макаренко 40, Братск, Россия
nis@brstu.ru

Статья получена 10.03.2014, принята 19.05.2014

Представлены результаты исследований зернистого теплоизоляционного материала, полученного путем вспучивания отформованных гранул из жидкостекольной композиции на основе микрокремнезема, щелочного водного раствора, минеральных (глиеж) и органических добавок из продуктов сульфатно-целлюлозного производства (сульфатное мыло). Максимальная пористость зернистого теплоизоляционного материала на основе модифицированной жидкостекольной композиции достигается при формировании структуры из пор различных размеров (уровней) с соотношением диаметров пор 1 : 4 и более, исходя из принципов плотной упаковки, что позволило разработать совокупность технологических приемов образования дифференциальной пористости: термообработка при 400 °С с удалением свободной воды (первый уровень), воздухововлечение при введении поверхностно-активных веществ (второй уровень), использование дисперсного компонента с микропористой структурой (третий уровень). При введении в жидкостекольные композиции до 20 масс. % добавки глиежа с удельной поверхностью 270 м²/кг, при термообработке 400 °С увеличивается содержание кристаллической фазы в межпоровых перегородках, что способствует повышению прочности зерен теплоизоляционного материала на 38,8-43,3 % при сохранении пористости.

Ключевые слова: зернистые теплоизоляционные материалы, жидкое стекло, микрокремнезем, модифицирующие добавки, поровая структура.

Development of control technologies for the pore structure of granular heat insulation materials based on sodium-silicate compositions

M.Yu. Ivanov

Bratsk State University, 40 Makarenko, Bratsk, Russia
nis@brstu.ru

Received 10.03.2014, accepted 19.05.2014

The article presents the research results for granular heat insulation material obtained by swelling preformed granules of a liquid glass composition which is based on microsilica, an alkaline aqueous solution, and mineral (gliezh) and organic additives from the products of sulfate-and-pulp production (sulfate soap). According to the principles of close packing, the maximum porosity of granular heat insulation material based on modified liquid glass composition is achieved by forming the structure out of pores of different sizes (levels) with a ratio of pore diameters of 1:4 or more. It allows to develop a set of technological methods of formation of differential porosity such as heat treatment at 400°C with removing free water (first level), air entrainment at introducing surface active agents (second level), the use of dispersed component with a microporous structure (third level). When introduced into a liquid glass composition up to 20 wt. % of gliezh additive with specific surface of 270 m²/kg, and when heat treated at 400°C, the amount of crystalline phase in interporous partitions is increased, which contributes to raise the strength of granular heat insulation material up to 38.8-43.3% with the porosity being kept.

Keywords: granular heat insulation materials, liquid glass, microsilica, modifying additives, pore structure.

Введение. В настоящее время к эффективным теплоизоляционным материалам (далее – ТИМ) относят утеплители, имеющие теплопроводность не выше 0,06 Вт/(м·°С). При этом данные материалы должны характеризоваться доступностью сырья, малой энергоемкостью и низкой себестоимостью

производства, обладать водо- и морозостойкостью, механической прочностью, экологической и пожарной безопасностью [1 – 4].

Специфика поровой структуры (преобладание закрытой пористости; наличие межзерновых пустот, также являющихся порами неопределенной формы)

обуславливает не только хорошие теплотехнические свойства зернистых ТИМ, но и стабильность показателей их качества в целом [5]. Все эти факторы свидетельствуют о перспективности применения данного вида утеплителей для устройства современной энергоэффективной тепловой защиты зданий и сооружений.

Обоснование методологии исследований. Известно, что наиболее важные функциональные и строительно-эксплуатационные свойства зернистых утеплителей определяются особенностями их поровой структуры.

Оптимальная нестационарная поровая структура зернистых теплоизоляционных материалов характеризуется мелкими высокопористыми зёрнами монофракционного состава. Внутризёрновая пористость замкнутая, отличающаяся максимально возможным количеством закрытых пор и минимальным количеством открытых. Сами поры небольшого размера, сферической формы и равномерно распределены по объёму зёрен [6]. Таким образом, управление пористостью позволяет получать зернистые утеплители с наиболее оптимальным комплексом показателей качества.

Наиболее широкие возможности регулирования поровой структуры наблюдаются у зернистых теплоизоляционных материалов на основе вспученного жидкого стекла (жидкостекольной композиции), что обусловлено спецификой свойств последнего.

Как было отмечено выше, теплопроводность и строительно-эксплуатационные свойства утеплителей, в том числе и зернистых, в решающей мере зависят от объёма пористости, характера поровой структуры, характеристик пор и твёрдой фазы.

Таким образом, при формировании оптимальной поровой структуры объекта исследования – зернистого теплоизоляционного материала на основе модифицированной жидкостекольной композиции – необходимо получить максимальное значение пористости, оптимизировать собственно поровую структуру с целью улучшения показателей качества материала, уменьшить теплопроводность без значительного снижения прочности и с

одновременным сохранением низкой себестоимости зернистого ТИМ.

Пористость зернистых утеплителей в большинстве случаев характеризуется ячеистой структурой и образуется из ячеистой пористости (макропористости) и пористости межпоровых перегородок (микропористости). Объём ячеистой пористости определяется пространственным расположением пор (упаковкой), распределением пор по размерам (сочетанием пор различных размеров), их формой и толщиной межпоровых перегородок [7].

Наибольшие значения пористости достигаются в условиях геометрически правильной плотной укладки (упаковки) пор, к которым относятся кубическая и гексагональная. При плотной укладке сферических пор одинакового диаметра в условиях их соприкосновения объём ячеистой пористости при кубической упаковке составит 52,4 %, а при гексагональной – 74,05 % [8].

На практике, однако, получение строительного материала в условиях соприкосновения его пор невозможно. Внутризёрновые поры должны быть разъединены межпоровыми перегородками, создающими несущий каркас. В реальных условиях производства зернистых ТИМ зачастую происходит отклонение от идеальной гексагональной схемы упаковки пор. Сами поры деформируются, а толщина межпоровых перегородок настолько незначительна, что они не могут препятствовать конвективному теплообмену. При этом возрастает не только теплопроводность зернистого утеплителя, но и ухудшаются его прочностные и влажностные характеристики.

С учётом вышеизложенного, целью настоящего исследования является повышение прочности, водо- и морозостойкости при сохранении низких плотности и теплопроводности зернистого ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции путем регулирования характера его поровой структуры и межпоровых перегородок.

На рис. 1 представлены научно обоснованные приемы формирования пор различных уровней зернистого ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции.

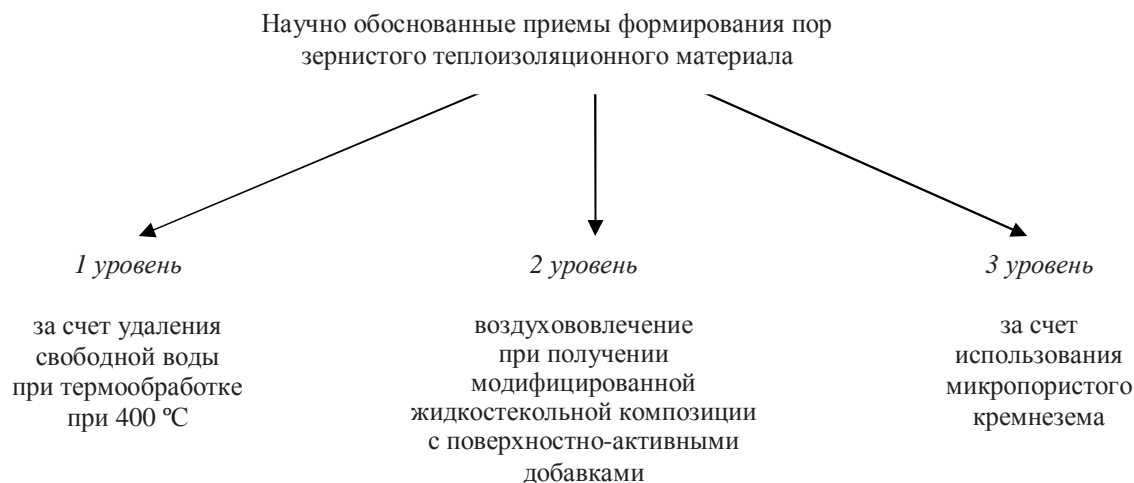


Рис. 1. Формирование поровой структуры зернистого теплоизоляционного материала

Также можно высказать предположение, что ступенчатая поризация будет способствовать не только высокой однородности поровой структуры, но и стабильности показателей качества зернистого ТИМ.

Поровая структура и морфология поверхности зернистых теплоизоляционных материалов.

Представленные в [9 – 20] результаты свидетельствуют о влиянии различных модифицирующих добавок на абсолютные значения пористости (общую, открытую и закрытую) зернистых ТИМ на основе жидкостекольной композиции из микрокремнезема (отхода производства кристаллического кремния и кремнийсодержащих сплавов на ООО «Братский завод ферросплавов»). Однако не менее важной задачей является изучение особенностей межпоровых перегородок, конфигурации пор, дифференциации их по размерам.

Комплексный анализ показателей качества зернистых ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции из микрокремнезема [22 – 24] позволил установить, что наиболее эффективное влияние на их свойства оказывают глиеж (глина

естественно жженая – порода осадочного происхождения, образовавшаяся в процессе пирометаморфизма углесодержащих глинистых пород при подземных пожарах) Богучанского месторождения и сульфатное мыло (промежуточный продукт сульфатно-целлюлозной переработки древесины на ОАО Группа «Илим», филиал в г. Братске).

Таким образом, наибольшей значимостью обладают результаты микроскопического анализа зернистых ТИМ с указанными выше модифицирующими добавками, а также и без них (контрольный образец).

В табл. 1 представлены качественные и количественные характеристики поровой структуры зернистых ТИМ на основе жидкостекольной композиции из МК. Количественные характеристики поровой структуры материалов (диаметр внутризерновых пор, диаметр пор в межпоровых перегородках, толщина межпоровых перегородок) оценивались с помощью микроскопического анализа методом секущей на шлифах образцов при соответствующем увеличении [7, 21].

Таблица 1

Характеристики поровой структуры зернистых теплоизоляционных материалов

| Характеристики поровой структуры зернистых теплоизоляционных материалов | Вид модифицирующей добавки (расход, % от массы микрокремнезема) | | |
|---|---|------------|---------------------|
| | без добавки | глиеж (10) | сульфатное мыло (1) |
| Средний диаметр внутризерновых пор 1 и 2 уровней, мм | 5,1 | 3,1 | 3,4 |
| Средний диаметр пор 3 уровня в межпоровых перегородках, мм | 0,061 | 0,039 | 0,051 |
| Объемная доля пор, % | внутризерновых | 63,1 | 56,8 |
| | в межпоровых перегородках | 36,9 | 43,2 |
| Средняя толщина межпоровых перегородок, мм | 0,22 | 0,26 | 0,2 |
| Характер внутренней поверхности пор | рваная | | гладкая |

Результаты микроскопического анализа зернистых ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции из микрокремнезема, приведенные в табл. 1, позволяют сделать следующие выводы.

Обозначенные ранее положения о формировании оптимальной поровой структуры зернистых утеплителей свидетельствуют о том, что необходимо стремиться к минимизации размеров пор при сохранении их общего объема.

Введение модифицирующих добавок (сульфатного мыла и глиежа) позволяет снизить средний диаметр внутризерновых пор материалов на 33,33 % и 39,22 %, а также способствует уменьшению среднего диаметра пор в межпоровых перегородках на 16,4 % и 36,1 % соответственно.

Таким образом, максимальная пористость зернистого ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции достигается при формировании структуры из пор различных размеров (уровней) с соотношением диаметров пор $I : 4$ и более, исходя из принципов плотной упаковки. Дифференциальная пористость образуется при термообработке сырцовых гранул при 400 °С с удалением свободной воды (первый уровень), воздухововлечении при введении поверхностно-

активных веществ (второй уровень) и использовании дисперсного компонента с микропористой структурой – микрокремнезема (третий уровень) [8].

Указанные особенности поровой структуры благоприятно сказываются на функциональных и строительно-эксплуатационных свойствах зернистых ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции из микрокремнезема. Так, материал с добавкой глиежа Богучанского месторождения характеризуется самым малым диаметром пор (табл. 1), и, соответственно, наиболее низким объемным водопоглощением (6,21 %). Зернистый ТИМ с добавкой сульфатного мыла за счет поверхностно-активных свойств последнего отличается самым равномерным распределением объемной доли пор (табл. 1), и, как следствие, наиболее низкой теплопроводностью (0,04 Вт/(м·°С)) [25].

Модифицирующие добавки оказывают влияние и на толщину межпоровых перегородок зернистых ТИМ на основе жидкостекольной композиции из микрокремнезема. Наибольшая толщина межпоровых перегородок наблюдается у материала с добавкой глиежа Богучанского месторождения (табл. 1). Алумосиликатная составляющая глиежа способствует и повышению прочности межпоровых

перегородок, в связи с чем зернистый ТИМ с данной модифицирующей добавкой характеризуется самой высокой прочностью зерен при сжатии в цилиндре (0,96 МПа) [26].

Электронные фотографии поровой структуры зернистых ТИМ на основе жидкостекольной композиции из микрокремнезема дают представление и о качественных ее характеристиках (рис. 2-4).

В целом, введение модифицирующих добавок позволяет оптимизировать поровую структуру, и, соответственно, комплекс показателей качества зернистых ТИМ.

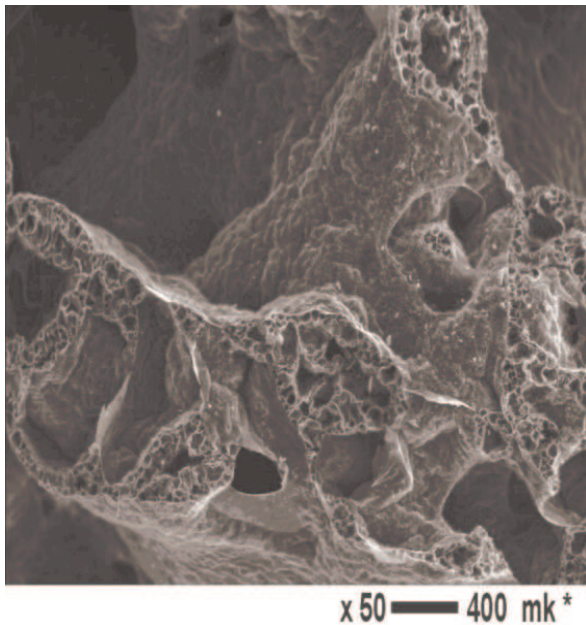


Рис. 2. Поровая структура зернистого теплоизоляционного материала при 50-кратном увеличении

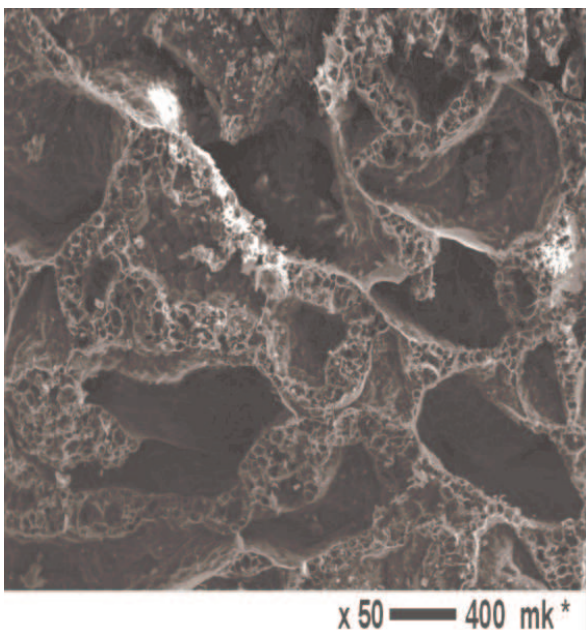


Рис. 3. Поровая структура зернистого теплоизоляционного материала с добавкой глиежа Богучанского месторождения при 50-кратном увеличении

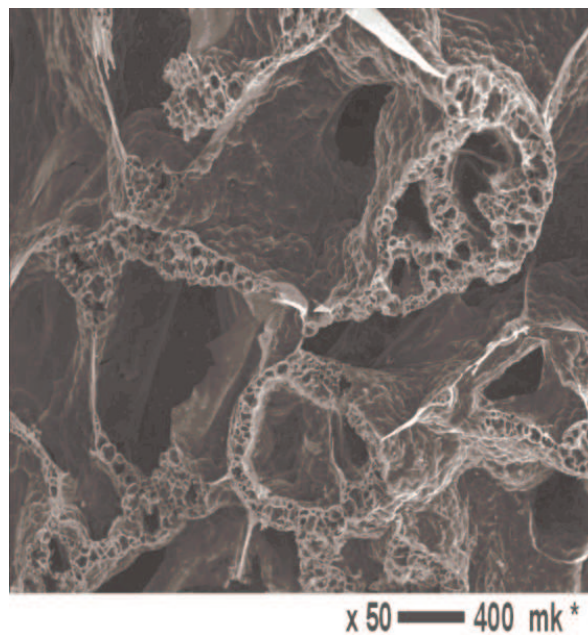


Рис. 4. Поровая структура зернистого теплоизоляционного материала с добавкой сульфатного мыла при 50-кратном увеличении

Материалы с добавкой глиежа Богучанского месторождения (рис. 3) и сульфатного мыла (рис. 4) характеризуются более мелкими и однородными по размерам порами по сравнению с материалом без добавок (рис. 2). Сами поры равномерно распределены по объему зерна, а межпоровые перегородки близки между собой по толщине.

Микроскопический анализ позволил также изучить морфологию поверхности зернистых ТИМ на основе жидкостекольной композиции из микрокремнезема.

Так, материал с добавкой глиежа Богучанского месторождения характеризуется самой плотной и однородной поверхностью зерен. Такая поверхность предопределяет высокие прочностные показатели зернистого ТИМ и замедляет кинетику водопоглощения, что подтверждают полученные ранее результаты [23]. Поверхность материала с добавкой сульфатного мыла также достаточно плотная (по сравнению с материалом без добавок), и вместе с тем более рельефная.

Согласно [8] жидкостекольная композиция из микрокремнезема с добавкой сульфатного мыла обладает наименьшей вязкостью ($11,5 \cdot 10^{-6}$ м/с). Соответственно, можно предположить, что образующиеся в процессе вспучивания материала водяные пары в отдельных местах прорывают жидкостекольную оболочку гранулы и способствуют возникновению сколов и несквозных микротрещин. Однако данные дефекты поверхности не снижают качество зернистого ТИМ с добавкой сульфатного мыла [25], а свидетельствуют лишь о том, что необходимо выбирать оптимальную область его применения.

Таким образом, изучив поровую структуру и морфологию поверхности зернистых ТИМ на основе модифицированной жидкостекольной композиции из

микрокремнезема, можно обозначить наиболее рациональные направления их использования.

Так, зернистый ТИМ с поверхностно активной добавкой (сульфатным мылом) целесообразно применять для теплоизоляции чердачных перекрытий зданий и сооружений, а материал с активной минеральной добавкой (глиежем Богучанского месторождения) – для теплоизоляции ограждающих строительных конструкций с замкнутой несъемной опалубкой [27].

Заключение

1. Разработана физическая модель зернистого теплоизоляционного материала на основе модифицированной жидкостекольной композиции из микрокремнезема с низкой теплопроводностью, повышенными пористостью и прочностью зерен.

2. Установлены закономерности формирования пор и строительно-эксплуатационных свойств зернистых теплоизоляционных материалов на основе модифицированной жидкостекольной композиции.

3. Модифицирующие добавки способствуют снижению среднего диаметра внутризерновых пор и более равномерному их распределению по объему зерен утеплителя, а межпоровые перегородки близки между собой по толщине. Поверхность зерен с модифицирующими добавками отличается плотностью и однородностью.

4. Управление пористостью с помощью научно обоснованных приемов формирования пор различных уровней и оптимизация поровой структуры позволяют не только снизить теплопроводность зернистых теплоизоляционных материалов на основе модифицированной жидкостекольной композиции из микрокремнезема, но и обеспечить наиболее оптимальный комплекс показателей их качества в целом.

Литература

1. Иванов М.Ю. Энергоэффективные утеплители в строительстве // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. 2012. Т. 3. С. 161-166.
2. Иванов М.Ю. Технология производства энергоэффективного зернистого теплоизоляционного материала // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. 2012. Т. 3. С. 166-170.
3. Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Использование техногенных промышленных отходов для производства эффективных строительных материалов как способ охраны окружающей среды // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2004. № 8. С. 261-262.
4. Иванов М.Ю. Экономические и экологические аспекты производства энергоэффективных зернистых теплоизоляционных материалов // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. 2013. Т. 1. С. 246-251.
5. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема // Строительные материалы. 2004. № 11. С.12.
6. Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Разработка производства гранулированного теплоизоляционного материала повышенной водостойкости на основе местного техногенного сырья // Труды Братского государственного технического университета. Серия: Естественные и инженерные науки – развитию регионов. 2002. Т. 2. С. 60-62.

7. Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2007. 25 с.

8. Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2007. 201 с.

9. Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2220927 Рос. Федерация. № 2002110483/03; заявл. 19.04.2002; опубл. 10.01.2004, Бюл. № 1. 6 с.

10. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2246462 Рос. Федерация. № 2003124577/03; заявл. 06.08.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5. 5 с.

11. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения зернистого теплоизоляционного материала: пат. 2246463 Рос. Федерация. № 2003131117/03; заявл. 22.10.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5. 5 с.

12. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2257358 Рос. Федерация. № 2004109729/03; заявл. 30.03.2004; опубл. 27.07.2005, Бюл. № 21. 5 с.

13. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2267468** Рос. Федерация. № **2004109731/03**; заявл. 30.03.2004; опубл. 10.01.2006, Бюл. № 1. 5 с.

14. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь для гранулированного теплоизоляционного материала и способ его получения: пат. **2274620** Рос. Федерация. № **2004128504/03**; заявл. 27.09.2004; опубл. 20.04.2006, Бюл. № 11. 5 с.

15. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2290376** Рос. Федерация. № 2005122340/03; заявл. 14.07.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36. 4,6 с.

16. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2290377** Рос. Федерация. № 2005122383/03; заявл. 14.07.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36. 4,6 с.

17. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2290378** Рос. Федерация. № 2005122337/03; заявл. 14.07.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36. 4,5 с.

18. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2290379** Рос. Федерация. № 2005122341/03; заявл. 14.07.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36. 4,5 с.

19. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2295508** Рос. Федерация. № 2005122339/03; заявл. 14.07.2005; опубл. 20.03.2007, Бюл. № 8. 4,5 с.

20. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса // Проектирование и строительство в Сибири. 2006. № 2. С. 21-22.

21. Кудяков А.И., Свергунова Н.А., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: Монография. Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2010. 204 с.

22. Радина Т.Н., Свергунова Н.А., Рубайло И.С., Иванов М.Ю. Способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2234474 Рос. Федерация. № 2002103461/03; заявл. 06.02.2002; опубл. 10.10.2003, Бюл. № 23. 6 с.

23. Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2220928 Рос. Федерация. № 2002111463/03; заявл. 29.04.2002; опубл. 10.01.2004, Бюл. № 1. 6 с.

24. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. **2264363** Рос. Федерация. № **2004109730/03**; заявл. 30.03.2004; опубл. 20.11.2005, Бюл. № 7. 5 с.

25. Кудяков А.И., Иванов М.Ю. Зернистые теплоизоляционные материалы на основе силикат-натриевых композиций с добавками продуктов сульфатно-целлюлозной переработки древесины // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2009. № 4. С. 78-88.

26. Кудяков А.И., Иванов М.Ю. Технологические особенности производства зернистых теплоизоляционных

материалов на основе модифицированной жидкостеклоной композиции // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2008. № 2. С. 162-169.

27. Иванов М.Ю. Разработка составов для производства энергоэффективных зернистых утеплителей // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. 2013. Т. 2. С. 185-189.

References

1. Ivanov M.Yu. Energy-efficient heaters in construction // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria: Estestvennye i inzhenernye nauki. 2012. Vol. 3. P. 161-166.

2. Ivanov M.Yu. Technology of production of energy-efficient grainy heat insulation material // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria: Estestvennye i inzhenernye nauki. 2012. Vol. 3. P. 166-170.

3. Radina T.N., Ivanov M.Yu. The use of technogenic industrial wastes for production efficient building materials as a way to protect the environment // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova. 2004. №8. P. 261-262.

4. Ivanov M.Yu. Economic and environmental aspects of production of energy-efficient grainy heat insulation materials // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria: Estestvennye i inzhenernye nauki. 2013. Vol.1. P. 246-251.

5. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. Grainy thermal insulation material based on modified liquid glass from microsilica // Stroitel'nye materialy. 2004. №11. P. 12.

6. Radina T.N., Ivanov M.Yu. Development of granular heat insulation material of increased water resistance on the basis of local technogenic raw // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seria: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov. 2002. Vol. 2. P. 60-62.

7. Ivanov M.Yu. Grainy heat insulation material based on modified liquid glass composition: avtoref. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Science. Tomsk, 2007. 25 p.

8. Ivanov M.Yu. Grainy heat insulation material based on modified liquid glass composition: Dissertation for the degree of Candidate of Technical Science. Tomsk, 2007. 201 p.

9. Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. 2220927 Rus. Federation. № 2002110483/03; decl. 19.04.2002; publ. 10.01.2004, Bul. № 1. 6 p.

10. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. 2246462 Rus. Federation. № 2003124577/03; decl. 06.08.2003; publ. 20.02.2005, Bul. № 5. 5 p.

11. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing grainy heat insulation material: pat. 2246463 Rus. Federation. № 2003131117/03; decl. 22.10.2003; publ. 20.02.2005, Bul. № 5. 5 p.

12. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing grainy heat insulation material: pat. 2257358 Rus. Federation. № 2004109729/03; decl. 30.03.2004; publ. 27.07.2005, Bul. № 21. 5 p.

13. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing grainy heat insulation material: pat. **2267468**

Rus. Federation. №**2004109731/03**; decl. 30.03.2004; publ. 10.01.2006, Bul. № 1. 5 p.

14. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix for granular heat insulation material and its production method: pat. **2274620** Rus. Federation. № **2004128504/03**; decl. 27.09.2004; publ. 20.04.2006, Bul. № 11. 5 p.

15. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. **2290376** Rus. Federation. № 2005122340/03; decl. 14.07.2005; publ. 27.12.2006, Bul. № 36.

16. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. **2290377** Rus. Federation. № 2005122383/03; decl. 14.07.2005; publ. 27.12.2006, Bul. № 36.

17. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. **2290378** Rus. Federation. № 2005122337/03; decl. 14.07.2005; publ. 27.12.2006, Bul. № 36.

18. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. **2290379** Rus. Federation. № 2005122341/03; decl. 14.07.2005; publ. 27.12.2006, Bul. № 36.

19. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. **2295508** Rus. Federation. № 2005122339/03; decl. 14.07.2005; publ. 20.03.2007, Bul. № 8.

20. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. Grainy thermal insulation material based on liquid glass from microsilica and fly ash // Proektirovanie i stroitel'stvo v Sibiri. 2006. № 2. P. 21-22.

21. Kudyakov A.I., Svergunova N.A., Ivanov M.Yu. Grainy heat insulation material based on modified liquid glass composition: Monografiya. Tomsk: Izd-vo Tom. gos. arkhit.-stroit. un-ta, 2010. 204 p.

22. Radina T.N., Svergunova N.A., Rubailo I.S., Ivanov M.Yu. Method for producing granular heat insulation material: pat. 2234474 Rus. Federation. № 2002103461/03; decl. 06.02.2002; publ. 10.10.2003, Bul. № 23. 6 p.

23. Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing granular heat insulation material: pat. 2220928 Rus. Federation. № 2002111463/03; decl. 29.04.2002; publ. 10.01.2004, Bul. №1. 6 p.

24. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. The raw mix and method for producing grainy heat insulation material: pat. **2264363** Rus. Federation. №**2004109730/03**; decl. 30.03.2004; publ. 20.11.2005, Bul. № 7. 5 p.

25. Kudyakov A.I., Ivanov M.Yu. Grainy heat insulation materials based on sodium silicate compositions with additives products of the kraft pulp wood processing // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2009. № 4. P. 78-88.

26. Kudyakov A.I., Ivanov M.Yu. Technological features of the production of grainy heat insulation materials based on modified liquid glass composition // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2008. № 2. P. 162-169.

27. Ivanov M.Yu. Development of compositions for the production of energy-efficient grainy heat insulation materials // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria: Estestvennye i inzhenernye nauki. 2013. Vol. 2. P. 185-189.