

## Получение пеностекла на основе техногенных отходов и литийсодержащих соединений

*О.В. Кузнецова, Е.А. Лазарева, А.И. Субботин*

*Южно-Российский государственный политехнический институт  
(Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова*

**Аннотация:** В статье рассматриваются основные этапы и аспекты ресурсосберегающей технологии получения пеностекла по порошковому методу. Показана возможность применения литийсодержащих соединений в качестве минерализующих добавок в процессе вспенивания пеностекольной шихты. Изучены основные свойства пеностекла. Полученное пеностекло обладает всеми необходимыми технико-эксплуатационными свойствами и может применяться как теплоизоляционный материал в соответствующих строительных работах.

**Ключевые слова:** Технология получения пеностекла, порошковый способ, прочность пеностекла, ресурсосбережение, техногенный отход, литийсодержащий компонент, высококальциевый компонент.

С развитием современного общественного и частного строительства актуальными становятся вопросы разработки высокоэффективных теплоизоляционных материалов и прогрессивных изоляционных конструкций, способных выдерживать достаточные нагрузки в сооружениях [1]. В данном аспекте актуальной является проблема выбора наиболее рациональных технологических решений, а также совершенствования и подбора принципиально новой сырьевой базы для разработки таких материалов.

Одним из таких материалов является пеностекло, которое наряду с высокими физико-химическими свойствами, обладает влагонепроницаемостью, высокой механической прочностью, негорючее и удовлетворяет высоким санитарно-техническим нормам, так как оно биологически стойко – не гниет и не плесневеет [2]. Механическая прочность пеностекла определяет возможности применения его в широком спектре монтажных работ. Крупноразмерные конструкции из пеностекла могут быть использованы для монтажа объектов строительства в крупнопанельном и объемном домостроении. Влагонепроницаемость обеспечивает постоянство

---

значений теплопроводности, что является решающим фактором в использовании пеностекла для тепловой изоляции [3].

Технологические разработки в области получения пеностекла позволяют создавать продукцию высокого качества, которая будет конкурентоспособна и востребована на рынке сбыта. В данных разработках большую часть всего процесса составляет подбор оптимальных сырьевых компонентов, как на основе традиционного сырья, так и техногенного. Так в качестве газообразователя традиционно применяются углеродистые компоненты, такие, как кокс, различные виды активной сажи, карбид кремния, а так же используются карбонаты, в частности известняк. Технология получения пеностекла по порошковому методу общепризнанно считается оптимальной и повсеместно распространена в промышленных масштабах [2,3].

Приоритетными направлениями исследований в области пеностекла всегда были работы, связанные с изучением и использованием новых сырьевых материалов, разработкой на их основе составов пеностекольных шихт, обеспечивающих получение качественной продукции, экономию природных сырьевых и топливных ресурсов.

В связи с этим была изучена возможность разработки технологии получения пеностекла на основе традиционного и техногенного сырья (побочных отходов промышленного производства), в частности соответственно, боя тарного, листового стекла и высококальциевых отходов водоподготовки).

В г. Новочеркаске Ростовской области расположен крупнейший на юге России завод ОАО фирма «Актис», который является производителем широкого спектра высококачественной стеклянной узкогорлой и широкогорлой стеклотары, как бесцветной, так и цветной для упаковки продукции пивной, ликероводочной и пищевой промышленности.

---

Крупнейшим производителем в Ростовской области промышленного листового стекла является предприятие ООО «Гардиан Стекло Ростов» (корпорация GuardianIndustries), расположенное в г. Красный Сулин. Таким образом, представляется экономически рациональным проведение исследований по получению пеностекла на образцах продукции данных заводов.

Крупнейшим предприятием, обеспечивающим электроэнергией промышленно развитую юго-западную часть Ростовской области, является Новочеркасская ГРЭС. В процессе подготовки воды для нужд предприятия образуется достаточно большое количество шламов водоочистки, из которых образуются так называемые высококальциевые отходы (далее ВКО), требующие рациональной и качественной утилизации. Химический состав ВКО представлен в таблице №1.

Причем в качестве кальцийсодержащего сырья могут использоваться техногенные отходы, образующиеся при очистке сточных шахтных вод, отходы водоподготовки на тепловых и атомных станциях.

Таблица № 1

Химический состав ВКО

Материал	Массовое содержание, %								Сумма
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	ППП	
ВКО Новочеркасской ГРЭС	6,75	1,67	-	1,98	45,14	17,42	Следы	28,54	101,50

В качестве минерализующей добавки в шихтовом составе пеностекла было изучено использование литийсодержащих компонентов, таких, как LiF,

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiCoO}_2$ . Натуральные литиевые минералы и химически полученные соединения являются интенсивными плавнями, однако спектр применения их в стекольной промышленности ограничен, так как используются они в основном для выработки опаловых и специальных стекол [4].

Поэтому изучение возможности применения литийсодержащих химически полученных соединений в качестве минерализующей добавки и их влияние на процесс вспенивания стекольной шихты представляет собой малоизученный научный вопрос. Была предложена и рассмотрена следующая последовательность технологических стадий, представленная на рис. 1.

Приготовленные пеностекольные шихты на основе ВКО и литийсодержащих соединений имели следующий компонентный состав, масс. %: бой стекла (тарное или листовое) – 94-98; литийсодержащие соединения – 1-3; ВКО – 1-3.



Рис.1. – Основные технологические операции получения пеностекла

Исследования проводились с целью изучения влияния минерализаторов и ВКО на процесс вспенивания стекольной шихты на основе боя тарного стекла ОАО фирмы «Актис». Согласно классификации по ГОСТР 52022-2003 «Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла» использовалась стеклотара

следующих марок: БТ – бесцветное тарное стекло; ЗТ – зеленое тарное стекло; КТ – коричневое тарное стекло; ЗТк – коричнево-зеленый [5].

Аналогичные исследования по выявлению оптимального состава пеностекольной шихты были проведены на основе боя листового промышленного стекла предприятие ООО «Гардиан Стекло Ростов». По ГОСТ Р 54170-2010 «Стекло листовое бесцветное. Технические условия» использовалось стекло марок М0, М1, толщиной до 3 и более 3 мм соответственно[6].

Смесь компонентов тщательно перемешивали и дополнительно измельчали на лабораторных бегунах до полного прохода через сито с размером ячейки 0,1 мм. Формовочная влажность шихты составляла от 2 до 5 % в зависимости от состава. Экспериментальные образцы формовали в специальных металлических пресс-формах. Полученные образцы имели форму куба и нагревались в муфельной печи до максимальной температуры с выдержкой при соответствующей температуре 30 мин. Установлено, что для образцов на основе боя тарного стекла наиболее оптимальной является максимальная температура вспенивания 850 °С, а для образцов на основе листового стекла – 900 °С. Так же было изучены различные варианты сочетания в составе пеностекольной шихты боя тарного и листового промышленных стекол. Было выявлено, что оптимальным температурным максимумом в получении данного пеностекла является 850 °С.

После вспенивания образцы извлекали из печи, охлаждали на воздухе в течении 2 мин, после чего помещали в другую муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 650 °С для стабилизации и последующего охлаждения вместе с печью.

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее качественно процесс вспенивания стекольной шихты происходит в присутствии только двух литийсодержащих компонентов, таких как LiCl,

---

$\text{LiCoO}_2$ . Другие перечисленные ранее литийсодержащие компоненты практически не создают условий для качественного вспенивания пеностекольной шихты, как на основе боя тарного стекла, так и промышленного листового, а так же различных вариантов их сочетания между собой.

Минерализатор  $\text{LiCl}$  активно влияет на процесс вспенивания образцов, однако образующиеся поры имеют достаточно неоднородный характер и могут варьироваться в размерах от 0,1 до 4,0 мм, что является неприемлемым при получении пеностекла (рис.2).

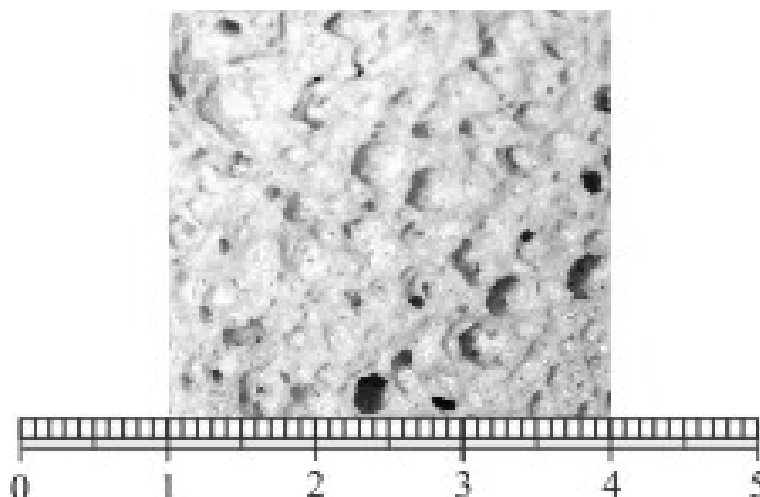


Рис. 2. – Характер пористой структуры пеностекла, полученного с применением  $\text{LiCl}$

Наиболее оптимальным с точки зрения получения качественного пеностекла и однородной пористости материала явился состав стекольной шихты с использованием минерализатора  $\text{LiCoO}_2$ . Применение литий-кобальт-оксидного материала –  $\text{LiCoO}_2$ , представляет несомненный научный интерес с точки зрения получения пеностекла, отвечающего не только определенным теплоизоляционным, но и повышенными прочностным

---

свойствам, что в совокупности может позволить использование данного материала в качестве конструкционного.

Литий-кобальт-оксидный материал  $\text{LiCoO}_2$  имеет стехиометрический состав и достаточно известные способы его получения [7]. Структура  $\text{LiCoO}_2$  представлена на рис.3 (атомы  $\text{O}^{2-}$  - темно-серые,  $\text{Li}^+$  - черные,  $\text{Co}^{3+}$  - светлосерые). Гексагональную (ромбоэдрическую) структуру  $\text{LiCoO}_2$  можно представить как результат упорядочения ионов щелочного и переходного металлов в чередующихся плоскостях. Катионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Li}^{1+}$  находятся в октаэдрическом окружении ионов  $\text{O}^{2-}$  [8].

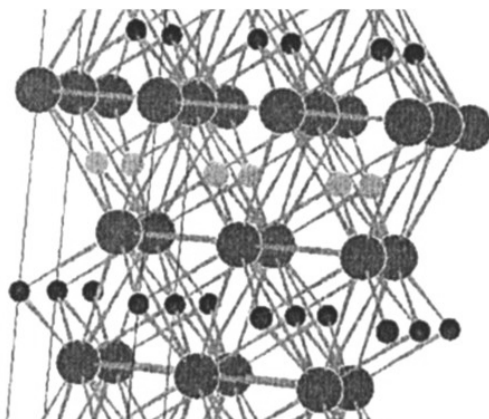


Рис.3. – Структура  $\text{LiCoO}_2$

$\text{LiCoO}_2$  традиционно применяют в электрохимической промышленности при синтезе катализаторов, катионообменников, а также инновационных, наукоемких материалов для других областей применения (например, Li-ионных аккумуляторов; материалов для сверхплотной записи и считывания информации) [9,10].

Однофазный и гомогенный  $\text{LiCoO}_2$  получается спеканием смеси  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на воздухе при температуре  $850^\circ\text{C}$ . Несомненно, что  $\text{LiCoO}_2$  представляет большой научный и практический интерес в целях получения

пеностекла, в том числе обладающего повышенными прочностными свойствами.

Таким образом, установлено, что добавка  $\text{LiCoO}_2$  в количестве 1 – 3 % дает возможность для получения качественного пеностекольного материала со следующими характеристиками:

- Прочность при сжатии, МПа.....2,1 МПа;
- Водопоглощение, % (об.).....2 – 4;
- Преобладающий размер пор, мм.....0,3 – 2,5.

Повышенная прочность пеностекла может быть объяснена наличием, как в исходном порошке стекла, так и в межпоровых перегородках пеностекла кристаллических фаз.

Процесс поризации пеношихты проходит в две стадии. На первой стадии уплотняется и спекается шихта с образованием газонепроницаемых стекловидных стенок. На второй стадии происходит процесс вспенивания образовавшегося спека стекла. Толщина межпоровых перегородок и конфигурация образующихся газовых пор зависит от вязкости стекла и температуры вспенивания. Вспенивание шихты необходимо проводить при постоянной температуре, так как незначительные ее изменения могут привести к образованию различных по размеру пор в общей структуре пеноматериала.

На рис. 4 представлен характер структуры пеностекла оптимального состава на основе боя листового промышленного стекла марки М0 и М1, ВКО и минерализатора литий-кобальт-оксидного материала.

Полученный пеноматериал, как на основе боя тарного, так и листового стекла, имеет однородную пористую структуру и сферический характер пор, варьирующихся от 0,3 – 2,5 мм. Таким образом, в результате проведенных



исследований было выявлено оптимальное соотношение техногенного отхода ВКО и минерализатора  $\text{LiCoO}_2$  в пеностеклянной шихте.

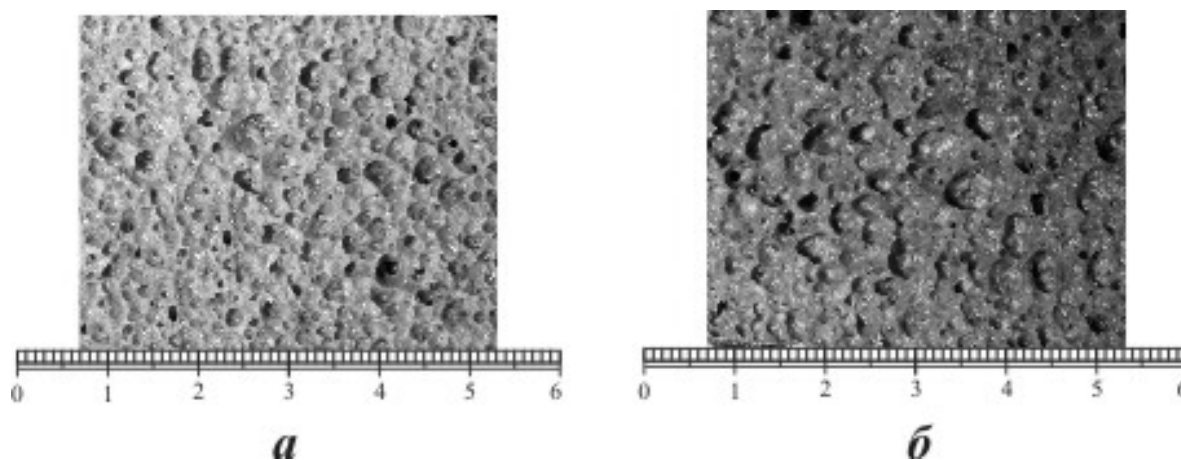


Рис. 4. – Характер структуры пеностекла, полученного с применением  $\text{LiCoO}_2$  (*a* – на основе боя листового стекла; *б* – на основе боя тарного стекла)

На основании вышеприведенных исследований, следует отметить, что особенный научный и практический интерес представляет использование литийсодержащих соединений  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiCoO}_2$  в качестве минерализующих добавок, положительно влияющих на процесс получения и функционально-технические свойства пеностекла, как на основе боя тарного, так и на основе боя листовых стекол. Однако, минерализатор  $\text{LiCoO}_2$ , позволяет получать качественное пеностекло, которое в настоящее время может быть рекомендовано для строительных теплоизоляционных работ.

### Литература

- 1.Моргун В.Н. Размышления об эффективности стеновых материалов, применяемых в современном строительстве // Инженерный вестник Дона, 2008, №4 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2008/97/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2008/97/).
- 2.Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: СТРОИИЗДАТ, 1983.432 с.

3. Демидович В. К. Пеностекло. Минск: «Наука и техника», 1975. 248 с.
4. Китайгородский И.И. Технология стекла. М.: Государственное изд-во литературы по строит. материалам, 1951. 756 с.
5. ГОСТ Р 52022-2003. Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла // Государственный стандарт Российской Федерации, 2003 URL: [standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2\\_%D0%A0\\_52022-2003](http://standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2_%D0%A0_52022-2003).
6. ГОСТ Р 54170-2010. Стекло листовое бесцветное. Технические условия // Национальный стандарт Российской Федерации, 2010 URL: [docs.cntd.ru/document/gost-r-54170-2010](http://docs.cntd.ru/document/gost-r-54170-2010).
7. Юрков С.А., Криворучко О.П., Осколков В. В. и др. Литий-кобальт-оксидный материал и способ его приготовления // Патент на изобретение (RU2473466) URL: [findpatent.ru/patent/247/2473466.html](http://findpatent.ru/patent/247/2473466.html)
8. Клёнушкин А. А., Медведев Б.С., Кабиров Ю.В. и др. Синтез и электрохимические характеристики нового композитного катодного материала  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiCoO}_2$  для литий-ионных аккумуляторов // Инженерный вестник Дона, 2014, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2413/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2413/).
9. Nakai I., Takahashi K., Shiraishi Y i dr. X-ray absorption fine structure and neutron diffraction analyses of de-intercalation behavior in the  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  systems. // Journal of Power Sources, 1997, Volume 68, Issue 2 URL: [sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397025986](http://sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397025986).
10. Shao-Horn Y, Croguennec L, Delmas C, i dr. Atomic resolution of lithium ions in  $\text{LiCoO}_2$ . // Nature Materials, 2003, № 2 (7) URL: [nature.com/nmat/journal/v2/n7/full/nmat922.html](http://nature.com/nmat/journal/v2/n7/full/nmat922.html)

### References

1. Morgun V.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2008, №4 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2008/97/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2008/97/).

2. Pavlushkin N. M. Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov [Chemical technology of glass and ceramics]. M.: STROIIZDAT, 1983.432 p.
  3. Demidovich V. K. Penosteklo [Foam Glass]. Minsk: «Nauka i tekhnika», 1975. 248 p.
  4. Kitaygorodskiy I.I. Tekhnologiya stekla. M.: Gosudarstvennoe izd-vo lit-ry po stroit. Materialam [Technology of glass], 1951.756 p.
  5. GOST R 52022-2003. Tara steklyannaya dlya pishchevoy i parfyumerno-kosmeticheskoy produktsii. Marki stekla [Glass containers for the food and perfumery-cosmetic production. Brands of glass] Gosudarstvennyy standart Rossiyskoy federatsii [State standard of the Russian Federation], 2003 URL: [standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2\\_%D0%A0\\_52022-2003](http://standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2_%D0%A0_52022-2003).
  6. GOST R 54170-2010. Steklo listovoe bestsvetnoe. Tekhnicheskie usloviya [Flat glass, colorless. Specifications]. Natsional'nyy standart Rossiyskoy federatsii [national standard of the Russian Federation], 2010 URL: [docs.cntd.ru/document/gost-r-54170-2010](http://docs.cntd.ru/document/gost-r-54170-2010).
  7. Yurkov S.A., Krivoruchko O.P., Oskolkov V. V. i dr. Litiy-kobal't-oksidnyy material i sposob ego prigotovleniya [Lithium-cobalt-oxide material and method of its preparation] Patent na izobreteniye [Patent for the invention] (RU2473466) URL: [findpatent.ru/patent/247/2473466.html](http://findpatent.ru/patent/247/2473466.html).
  8. Klenushkin A. A., Medvedev B.S., Kabirov Yu.V. i dr. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2413/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2413/).
  9. Nakai I., Takahashi K., Shiraishi Y., i dr. X-ray absorption fine structure and neutron diffraction analyses of de-intercalation behavior in the LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> systems. Journal of Power Sources, 1997, Volume 68, Issue 2 URL: [sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397025986](http://sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397025986).
  10. Shao-Horn Y, Croguennec L, Delmas C, i dr. Atomic resolution of lithium ions in LiCoO<sub>2</sub>. Nature Materials, 2003, № 2 (7) URL: [nature.com/nmat/journal/v2/n7/full/nmat922.html](http://nature.com/nmat/journal/v2/n7/full/nmat922.html).
-

