

基于原位发泡工艺的固废基发泡陶瓷研究进展

姜葱葱, 董祎然, 黄世峰, 程 新

(山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南大学, 济南 250022)

摘 要: 本工作着眼于绿色高附加值的发泡陶瓷产业, 以消耗利用固废为前提, 综述了利用原位发泡工艺制备发泡陶瓷的研究进展, 并从固废原材料、发泡剂、添加剂、制备工艺及发泡陶瓷的性能与应用等方面展开了讨论。结合前期研究基础, 揭示了发泡行为与烧结过程的相互作用, 提出了发泡陶瓷的原位成孔烧结机制, 并对目前存在的问题及未来发展方向进行了总结, 以期为纵深推动固废综合利用及发泡陶瓷的发展与应用提供参考。

关键词: 发泡陶瓷; 原位发泡工艺; 固体废弃物; 发泡机理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2510-17

网络出版时间: 2022-08-12

Research Progress on Solid Waste-Based Foamed Ceramics Based on *In-Situ* Foaming Process

JIANG Congcong, DONG Yiran, HUANG Shifeng, CHENG Xin

(Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The comprehensive utilization of bulk solid waste is of great significance to the realization of carbon neutrality and standards. This review represented recent work on the utilization of solid wastes for preparing foamed ceramics by *in-situ* foaming process. Specifically, solid waste raw materials, foaming agents and additives, preparation process as well as the performance and application of foamed ceramics were discussed. In addition, the interaction between foaming behavior and sintering process was also revealed, the *in-situ* pore forming sintering mechanism of foamed ceramics was described, and the existing problems and future development direction were summarized to provide a reference for promoting the further comprehensive utilization of solid waste for preparing foamed ceramics.

Keywords: foamed ceramics; *in-situ* foaming process; solid waste; foaming mechanism

随着工业化和城市化的高速发展, 制造业和工业生产产生了大量固体废弃物(以下简称固废), 如 2019 年中国的工业固废排放量达到 35.42×10^{11} kg, 其中, 仅 19.49×10^{11} kg 得到利用, 其余仍采用堆放或填埋的方式处理^[1-2], 这些待处理的废弃物占用大量耕地, 造成严重的环境污染, 威胁人类健康^[3-5]。“十四五规划”明确提出: 大宗固废综合利用是助力实现碳达峰碳中和的重要支撑; 但固废成分复杂, 其综合利用已成为亟待解决的世界难题^[1, 6-7]。

发泡陶瓷是多孔材料领域的一个研究热点, 由于其具有低导热系数、防火阻燃、隔音降噪、良好的机械强度以及化学稳定性等优异性能^[8-10], 是建筑和道路建设、隔热隔音材料、军事防御中吸波材料、石油和化学工业的过滤器、高温结构材料、催化剂载体的理想材料^[8, 11-16]。目前, 发泡陶瓷的研究立足于固废利用, 为消化高硅-高铝-富碱的固废开辟了一条有效途径, 具有新型“环境材料”的美誉。

发泡陶瓷的研究源自 20 世纪 30 年代^[9], 随着绿色环保建材的崛起以及发泡陶瓷技术的发展,

收稿日期: 2022-05-10。 修订日期: 2022-06-16。

基金项目: 山东省泰山学者攀登计划; 济南市支持顶尖人才(团队)创新创业“一事一议”项目; 济南市新高校 20 条院所科研带头人工作室(2021GXRC087)。

第一作者: 姜葱葱(1988—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 程 新(1963—), 博士, 教授。

Received date: 2022-05-10. Revised date: 2022-06-16.

First author: JIANG Congcong (1988—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: mse_jiangcc@163.com

Correspondent author: CHENG Xin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chengxin@ujn.edu.cn

关于发泡陶瓷的研究报道在近 20 年才开始大量出现^[17-18]。将固废作为制备发泡陶瓷的原材料,不仅是实现固废资源化利用的有效途径,而且有利于降低发泡陶瓷生产成本、提高附加值、节约能源,有效推动发泡陶瓷行业的全面长久发展。

制备发泡陶瓷的固废原材料大多数是硅铝质原料,包含少量碱金属及碱土金属氧化物,在高温烧结时可产生液相,同时利用固废自含成孔组分或者添加发泡剂产生气体,气体被液相包裹留存于坯体中从而形成孔结构。因此,受固废原材料成分的制约,制备方法选用原位发泡工艺。

本工作针对原位发泡工艺制备发泡陶瓷的研究现状,总结了发泡陶瓷的坯体组成(固体废弃物、发泡剂和添加剂)、制备工艺及性能与应用,并揭示了固废基发泡陶瓷的原位成孔烧结机理。在此基础上,提出了目前存在的问题及未来的发展方向,以期在固废利用以及发泡陶瓷的纵深发展方面提供参考。

1 实验

1.1 固体废弃物原料

利用固废作为发泡陶瓷产业的主要原料来源,是发泡陶瓷产业可持续发展的重要因素。研究表明,发泡陶瓷原材料的化学成分呈现“ SiO_2 - Al_2O_3 -助熔剂+发泡剂”的特征。其中: SiO_2 和 Al_2O_3 是构成材料骨架的主要成分;助熔剂起到调节坯体熔点及液相黏度的作用,主要为碱土金属氧化物(如 MgO 、 CaO 等)和碱金属氧化物(如 Na_2O 、 K_2O 等);发泡剂产生气体以形成多孔结构。

表 1 总结了可用于制备发泡陶瓷的固废及其来源与主要成分。由表 1 可见,一方面,可利用单一固废制备发泡陶瓷。Luo 等^[66]以粉煤灰为原料制备了发泡陶瓷,在烧结之前,用碱活化法对粉煤灰进行预处理,使粉煤灰颗粒均匀包覆一层羟基方钠石晶体,由于预处理,碱活化粉煤灰在烧结过程中发生自发泡反应。Baino 等^[97]以城市固体垃圾焚烧炉的玻璃化底灰为原料,采用质量分数为 10% CaCO_3 作为发泡剂,在 900 °C 烧结 5 h 制备发泡陶瓷,总孔隙率达到 64%,抗压强度达到 2 MPa,导热系数约 0.13 W/(m·K),作为隔热材料具有潜在的应用前景。另一方面,有些固废需要协同黏土性矿物或熔剂性矿物才能成功制备发泡陶瓷,如 Mohammad 等^[98]以废电视机液晶屏为原料,在 900 °C 烧结 30 min 制备高强度的发泡陶瓷,以碳酸钠为助熔剂、 MnO_2

为发泡剂、添加量为 1.25% 时,制得的样品体积密度为 0.85 g/cm³、抗压强度达到 18.7 MPa、导热系数为 0.22 W/(m·K),可用于建筑墙体隔热领域,其中,碳酸钠起到提高液相量以及降低液相黏度的作用,使发泡过程更顺利。在实验中以花岗岩锯泥和 14% 黏土尾矿为原料,1% SiC 为发泡剂,制备了孔隙率为 81%,体积密度为 237.4 kg/m³,抗压强度为 0.85 MPa,导热系数为 0.051 W/(m·K) 的闭孔发泡陶瓷,在建筑保温领域具有良好的应用前景。黏土在烧结过程中也可提高液相的生成量,从而使气体聚集在坯体内发泡^[88]。

与此同时,也可以利用几种固废协同制备发泡陶瓷,可通过调节原料的比例、掺加添加剂实现对孔结构和性能的调控。Zhu 等^[99]以钽钛磁铁矿尾矿、长石尾矿和高岭石型黄铁矿尾矿为原料, SiC 为发泡剂,为低成本开发全尾矿基发泡陶瓷提供了参考。Chen 等^[100]以岩棉和废玻璃为主要原料,以 SiC 为发泡剂,在约 1 000~1 300 °C 制备了具有均匀稳定结构的发泡陶瓷,通过调节岩棉和废玻璃的比例来调控发泡过程。Chen 等^[67]以粉煤灰和赤泥为原料制备发泡陶瓷,添加硼酸钠做助熔剂,根据原料成分,通过调节赤泥与粉煤灰的比例以及硼酸钠的添加量,实现对孔结构的调控。

另外,少量的固废还可以承担成孔的作用,实现固废坯体的自发泡。Liu 等^[68]以粉煤灰、铅锌尾矿和赤泥为原料,在 980 °C 制备发泡陶瓷,铅锌尾矿中含有的碳酸盐在 770 °C 左右开始持续分解产生气体,可用作发泡剂,同时铅锌尾矿含量的增加会促进更多的液相生成,进一步影响孔结构。图 1 为不同含量铅锌尾矿制备的发泡陶瓷的孔结构。Guo 等^[79]以陶瓷抛光废渣和碳灰为原料制备发泡陶瓷,其中,碳灰可用做发泡剂,通过氧化还原反应生成 CO_2 或 CO 气体,随着碳灰含量从 1% 增加到 4%,气孔孔径增大。当碳灰含量相对较低时(1%~2%,质量分数),孔隙大多相互连通,呈圆形,呈现出相对均匀的结构。随着碳灰含量的增加(3%~4%),多数孔隙被填充,孔结构变得不再均匀,说明可通过控制发泡剂的含量调控孔结构。可实现自发泡的固废中都含有能够产生气体的成孔组分,且产生气体的温度与系统生成液相的温度相匹配,才能保证发泡的顺利进行。Guo 等^[79]通过保持适用于原料体系的较低最高发泡温度来降低工艺成本,选用 925~1 125 °C 作为发泡温度。超过 800 °C,发泡剂持续反应生成气体,在 925 °C 时,

原料已经产生液相，样品发泡，但此时生成的液相量较少且黏度较高，样品的体积密度较大。随着

温度升高，液相生成量增加且黏度降低，在 1 025 ℃ 达到最佳发泡温度。

表 1 发泡陶瓷的固体废弃物原料

Table 1 Available solid wastes as raw materials of foamed ceramics

Wastes	Generation sources	Main compositions	Reference
Waste glass	Glass manufacture process and municipal solid waste	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO	[3, 11–13, 19–42]
Waste cathode ray tube	TV sets, refrigerators, washing machines, air conditioners, personal computers and other devices	SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, BaO, SrO	[16, 43–56]
Fly ash	Thermal power plant	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO	[4, 12, 21–23, 25, 33, 42, 57–66]
Red mud	Aluminium industry	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO	[60, 65, 67, 68]
Sewage sludge	By-product of wastewater treatment	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO	[24, 69–76]
Blast furnace slag	Crude steel production of iron and steel industry	CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂	[34, 35]
Lead-zinc mine tailing	Production of lead and zinc	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,	[4, 68, 77]
Porcelain tile powder	Polishing process of Porcelain tiles	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O	[60, 78–81]
Sand sludge	Crushing and screening plants for sand and gravel production	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, Fe ₂ O ₃	[82–84]
Basalt scoria	Basalt processing	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO	[31]
Oily waste	At the bottom of the oil storage tanks	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃	[85]
Oil sludge	Drilling operations	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃	
Waste silica sludge	Sand screening in quarries	SiO ₂	[61]
Washing aggregate sludge	Gravel pit	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	[64]
Granite and marble sludge	Cutting process of granites and marbles	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	[86–89]
Sepiolite rejection	Sepiolite processing	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	
Polluted mine soil	Contaminated soil	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	[90]
Coal combustion products	Thermal power station	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	
Iron tailings	Iron and steel industry	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	[37]
Masonry rubble	Building construction and demolition wastes	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO	[91]
Chromium slag	Chromate and metallic chromium production	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, Fe ₂ O ₃	[92]
Coal bottom ash	Coal combustion process in thermal power plants	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	
Municipal solid waste slag	Plasma gasification process	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO	[6]
Germanium tailings	Mining and separation of minerals	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Na ₂ O, Fe ₂ O ₃	[49]
Steel sludges	Steel plant	Fe ₂ O ₃	[93]
Boron wastes (sieve boron waste and dewatered boron waste)	The first refinery step of raw borax ore of borax plant	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , CaO, MgO, Na ₂ O	[94–95]
Stone dust	Aggregate production	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Na ₂ O, CaO, Fe ₂ O ₃	[96]
Bottom ash	Power plant	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	
Metallurgical slag	Recovery and refining processes of precious metals	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	[29]

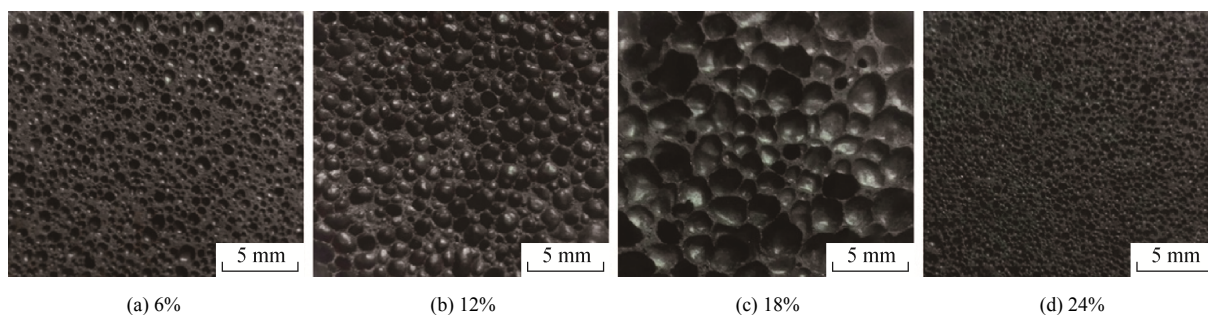


图 1 不同铅锌尾矿掺量的发泡陶瓷的显微图像^[68]

Fig. 1 Microscope images of foamed ceramics with different lead-zinc mine tailings content^[68]

1.2 高温发泡剂

高温发泡剂产生的气体被坯体熔融产生的液相包裹, 留存于坯体中形成孔结构是发泡的关键^[42, 101]。

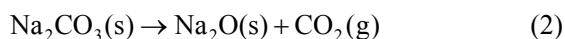
目前, 制备发泡陶瓷所用的高温发泡剂通常可分为分解型、氧化型和还原型3大类。文献报道中用到的高温发泡剂如表2所示。

表 2 文献报道中可用的高温发泡剂
Table 2 Available high temperature foaming agents in reports

Types	Foaming agents	Reactions	Reference
Oxidation	Silicon carbide	$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	[3, 20–21, 33, 36–37, 41, 48–49, 54–56, 61–62, 78, 80, 88, 92, 102–104]
		$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$	
Oxidation	Carbonaceous matter	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	[41, 43, 46, 47, 79, 84, 105–107]
Oxidation	Nitrides	$\text{M}_x\text{N}_y + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{N}_2$	[19, 27, 30, 48, 55–56, 108]
Decomposition	Carbonates	$\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	[6, 12–13, 22, 34, 35, 39, 45, 50, 52–53, 58, 60, 69, 85, 92, 106, 109]
Decomposition	Sulphates	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{SO}_3$	[2, 110–111]
Reduction	Manganese oxides	$\text{Mn}_x\text{O}_y \rightarrow \dots \rightarrow \text{MnO} + \text{O}_2$	[19, 43, 46–47, 65, 107, 112–113]
Reduction	Iron oxide	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{O}_2$	[29, 31, 61, 96, 101]

1.2.1 分解型发泡剂 分解型发泡剂是指在烧成温度范围内通过热分解产生气体的物质, 常用的为碳酸盐类(如 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、白云石粉等)和硫酸盐类(如硬石膏、硫酸铝等), 可分解产生 CO_2 、 SO_2 等气体。与 CO_2 相比, SO_2 具有更低的导热率, 但是由于 SO_2 属于有毒有害气体范畴, 其使用则需要更加谨慎。此外, 滑石也可作为热分解型发泡剂, 在高温下产生水蒸气促进发泡^[114]。

Wang 等^[115]以水淬含钛高炉渣和废玻璃为原料、 CaCO_3 为发泡剂, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 制备发泡陶瓷。 CaCO_3 在 $750\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ 之间分解, 分解反应如式(1)所示, 不仅可产生 CO_2 气体, 其分解产物 CaO 还通过促进结晶(如 CaSiO_4)以及改变液相黏度, 影响孔结构。当 CaCO_3 掺量为 $1\%\sim 3\%$ 时, 发泡起主导作用, 此时液相黏度较低, 气孔易合并形成大孔(直径 $2\sim 3\text{ mm}$), 导致孔结构不均匀; 当 CaCO_3 掺量为 9% 时, 结晶占主导作用, 可提高液相黏度, 此时气泡不易长大, 形成许多小气孔(直径 $< 0.3\text{ mm}$); 当 CaCO_3 掺量为 $5\%\sim 7\%$ 时, 液相黏度适中, 形成均匀的孔结构(直径约为 1 mm), 孔隙率达到 $73\%\sim 75\%$ 。此外, 一些固废原料比如大理石石粉、赤泥中含有 CaCO_3 成分, 可实现固废坯体的自发泡。Petersen 等^[52]以废弃 CRT 玻璃为原料, Na_2CO_3 作为发泡剂制备发泡陶瓷, Na_2CO_3 的分解反应如方程式(2)所示, 产生的 Na_2O 可降低基体的玻璃化转变温度, 系统烧成温度的降低可减少能耗。



研究表明, CaCO_3 和 Na_2CO_3 产生的体积膨胀程度不同。以同样质量的废弃钠钙玻璃粉为原料制

备发泡陶瓷, 分别添加 2% 的 CaCO_3 和 5% 的 Na_2CO_3 做发泡剂时, 产生的最大体积膨胀量分别为超过 450% 和仅 90% ^[53]。产生此现象的原因可能是发泡剂热分解产生不同的氧化物对熔体性质造成不同影响^[116–118]。

与传统高温分解型发泡剂类似, Li_2CO_3 可分解为 Li_2O 和 CO_2 , 因此也可用作发泡剂, 与其他碱金属离子相比, Li^+ 更有助于提高平板玻璃原料的化学稳定性。此外, Li_2CO_3 主要用作玻璃或陶瓷制造中的助熔剂, 可以降低坯体的熔点, 以及改善其热膨胀等重要性能^[106]。Fang 等^[13]以废玻璃为原料, 添加 $7\%\text{Li}_2\text{CO}_3$ 作为发泡剂, 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的发泡陶瓷具有均匀的孔结构及 87% 的高孔隙率, 体积密度低至 0.32 g/cm^3 , 抗压强度达到 2.64 MPa , 化学稳定性高, 可用作恶劣环境中的人工浮岛载体材料。

1.2.2 氧化型发泡剂 氧化型发泡剂包括碳化物和氮化物, 通过氧化反应生成 CO_2 、 CO 和 N_2 , 常用的有碳化硅、石墨、烟尘、无烟煤、焦炭和氮化铝等。碳化硅是一种典型的氧化型发泡剂, 与氧气可能发生的反应如表 3 所示^[81]。

碳化硅的氧化形式多元化, 在发泡过程中具有高可行性, 得到广泛应用。Yin^[37]、Xi^[80]、Mear^[55]、Wang^[81] and Ji 等^[103]均添加 $1\%\sim 2\%$ 的 SiC 作为发泡剂, 分别以铁尾矿和废玻璃、废弃瓷砖粉、瓷砖抛光废渣为原料, 在 $830\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度范围内成功制备了具有高孔隙率($75\%\sim 90\%$)的发泡陶瓷。 SiC 在大约 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 开始持续氧化产生气体, 适用温度范围广, 可用于多种固废原料体系。但 SiC 价格高昂, 增加了生产成本, 回收利用含有 SiC 的固废原料得到关注。如瓷砖抛光工具磨料中含有少量

SiC(1%~5%)^[103]。Bernardo 等^[3]证实了回收钠钙玻璃, 利用其抛光产生的碳化硅基废料作为发泡剂制备发泡陶瓷的可行性, 在 950 °C 制备的样品孔隙率高达 92%, 并且可通过改变发泡剂的掺量调控孔结构的均匀性, 从而提高样品的力学性能。此外, 价格相对低廉的碳(炭黑、石墨)也广泛用作发泡剂。Volland 等^[84]研究表明, 液态烃原料热氧化分解产生的分散性高、结构性能好并且活性高的炭, 在生产发泡陶瓷时可被用作发泡剂。Guo 等^[79]证实了利用废碳灰作为再生金属工业的碳基发泡剂的替代品生产发泡陶瓷的可行性。Cao 等^[41]研究表明, 发泡陶瓷的制备过程中, 硅渣中的碳和碳化硅成分作为发泡剂可引起自发泡, 制得的样品孔结构均匀, 孔径大小在 0.7~1.4 mm 之间, 从废弃物中回收 SiC 或 C 具有一定的经济和环境效益。

表 3 SiC 与氧气可能发生的反应^[81]
Table 3 Possible reactions of SiC with oxygen^[81]

Reaction equation	$\Delta H(T=727\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{kJ}$	$\Delta H(T=1\ 227\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{kJ}$	Reference
$\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{C}$	-134.7	-179.08	[81, 119]
$\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CO}$	-157.3	-204.60	[81, 119]
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$	-333.5	412.3	[119–120]
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$	-656.1	-575.7	[81]
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$	-350.6	-357.3	[81, 119–120]
$\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-1048.1	-970.7	[54, 79, 120–121]

氮化钛、氮化硼、氮化铝和氮化硅等氮化物也属于氧化型发泡剂, 通过反应产生 N_2 在坯体中形成孔隙。如 Ewais 等^[27]以纳米 AlN (2.5%~7.5%)作为发泡剂, 以浮法玻璃废料为原料, 在 850~950 °C 的烧结温度范围内制备发泡陶瓷。在接近玻璃软化温度时, 预先引入的发泡剂(AlN)部分反应产生气体, 气体被熔融的坯体包裹形成多孔结构, 气孔孔径随 AlN 含量增加而增大, 未反应部分残留在孔壁上, 对孔结构的均匀性造成不利影响, 制得的样品气孔形状不规则。Lebullenger 等^[30]和 Benzerg 等^[122]证实了在用玻璃工业废料制备发泡陶瓷时, AlN 是一种有效的发泡剂。 AlN 在 800~1 200 °C 分解产生 N_2 , 在 850 °C 制备的发泡陶瓷具有 70% 的显气孔率, 涂覆 TiO_2 后具有光催化活性, 具有用作光催化剂载体的潜在可能性。

1.2.3 还原型发泡剂 还原型发泡剂通常是多价

金属氧化物, 如二氧化锰和氧化铁, 可以发生还原反应产生 O_2 。Petersen 等^[113]研究发现 MnO_2 在 627~717 °C 之间还原为 Mn_2O_3 时会释放 O_2 , 从而发生初始发泡, Mn_2O_3 颗粒溶解在熔体中, 其稳定性被破坏, 继续发生还原反应产生更多的 O_2 , 从而促进进一步发泡。当坯体中同时含有氧化型发泡剂时, MnO_2 发生还原反应产生的 O_2 可促进其氧化。Alejandro 等^[19]以废弃平板玻璃为原料制备发泡陶瓷时, 以 MnO_2 和 Si_3N_4 为发泡剂, MnO_2 通过还原反应产生的 O_2 既用于发泡, 又可促进 Si_3N_4 氧化产生更多气体, 提高发泡效率。同时, 部分废弃物中也含有 MnO_2 成分, 如废弃碱性电池^[98], 可用作发泡剂。

利用氧化铁还原成氧化亚铁而产生 O_2 是制备发泡材料的有效方法。Ponsot 等^[29]和 Marangoni 等^[31]分别烧结富铁冶金渣和废玻璃、富铁玄武岩和废玻璃制备发泡陶瓷, 利用冶金渣和玄武岩中高含量的 Fe_2O_3 的还原反应($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeO} + \text{O}_2$), 实现自发泡形成多孔结构。同时, Fe_2O_3 还可作为促泡剂, 通过提供发泡剂发生氧化反应所需的氧化剂来促进气泡的产生。Abbasi 等^[123]研究表明 Fe_2O_3 可以降低气体释放速率, 促进孔径小且均匀的气孔产生, 当坯体中不含 Fe_2O_3 时, 发泡剂的氧化反应需要空气中的氧来完成, 而且在较高的温度下, 较低的液相黏度利于气体的扩散和渗透, 会导致更大气孔的产生。而同时含有发泡剂和 Fe_2O_3 的试样, 发泡剂氧化反应所需的氧部分或全部由 Fe_2O_3 提供, 可在较短的时间和较低的温度、较高的液相黏度下完成, 从而产生较小且均匀分布的气泡。

综上所述, 利用固废制备发泡陶瓷时, 发泡剂的选择具有多样性, 可根据原料体系特点选择合适的发泡剂: 1) 氧化型发泡剂如 SiC, 氧化形式多元化, 产生的气体温度低且随着温度升高可持续反应生成气体, 适用固废体系广, 但价格高, 可考虑开发成分中含有 SiC 的固废原料体系; 2) 分解型发泡剂在高温分解产生气体的同时, 可同时产生如 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 等碱性氧化物, 改变熔体的网络结构, 进而影响黏度。组分含量适中时, 可起到促进发泡、提高发泡陶瓷的稳定性以及孔结构的均匀性等作用; 但超过合适的量会破坏材料孔结构的均匀性, 从而对材料的抗压强度及导热系数造成不利影响。部分还原型发泡剂还可以作为促泡剂, 发生还原反应产生的 O_2 既可以用于熔融坯体发泡, 又可以作为固废原料中氧化反应的氧源, 从而促进氧化反应产

生更多的气体, 提高发泡效率。

1.3 添加剂

利用固废制备发泡陶的过程中, 由于固废组成复杂, 含有较多杂质, 所以存在原料的熔融温度和发泡剂的反应温度不能完全匹配的问题, 从而使得生成的气体不能被熔体包裹而逸出, 坯体不能发泡, 需要添加剂来改善发泡效果。常用的添加剂主要是助熔剂和稳泡剂。

1.3.1 助熔剂 助熔剂的作用是破坏 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的网络结构, 从而降低熔体黏度以降低软化温度。常用的助熔剂主要是 Na_2O 和 K_2O 等碱金属氧化物^[124-125]、 CaO 和 MgO 等碱土金属氧化物。 Na_2O 和 K_2O 的助熔原理相似, 一般可通过添加 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 等钠盐来引入 Na_2O , 添加 KNO_3 、 K_2CO_3 等钾盐来引入 K_2O 。以 K_2O 为例: 高温下 K_2O 电

离出的 K^+ 能够进入硅酸盐网络结构中的空穴, 而游离的 O^{2-} 则可以夺取 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si 原子形成非桥氧, 破坏硅酸盐结构的连续性, 降低熔体黏度从而降低其软化温度^[36, 114]。 Na_2O 和 K_2O 虽然具有优良的助熔作用, 可促进液相的生成, 但是破坏 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的三维空间网络结构也会对材料性能造成一定的影响, 降低材料的热及化学稳定性, 且不利于析晶, 影响材料力学性能, 因此助熔剂的添加量应在合适的范围内。**Wang**等^[36]以废玻璃为原料、 SiC 为发泡剂制备发泡陶瓷, 通过添加 KNO_3 引入 K_2O , 起到降低熔体黏度的作用。并且 KNO_3 分解时产生的气体可以促进 SiC 氧化, 使得发泡过程更顺利, 样品孔径随着 KNO_3 含量的增加而增大, 孔壁变薄。但 KNO_3 含量过高时, 孔径会变得过大(图2), 这对强度会产生不利影响。

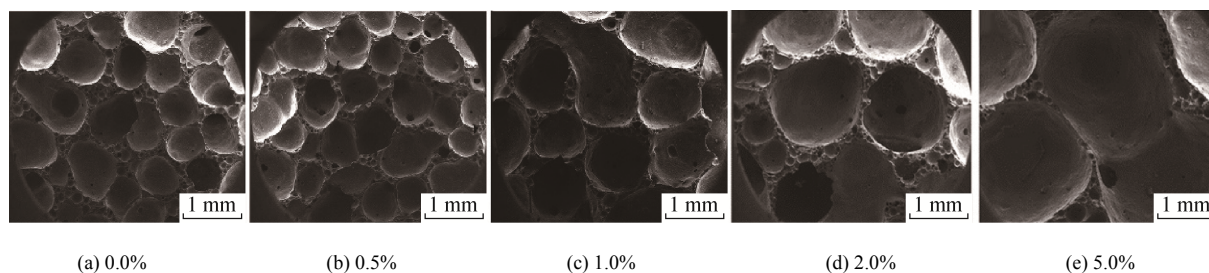
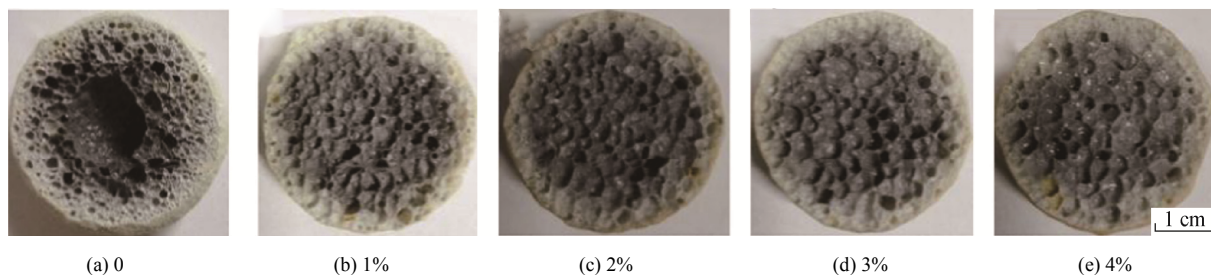


图2 不同 KNO_3 添加量的发泡陶瓷的SEM照片^[36]
Fig. 2 SEM images of foamed ceramics with different KNO_3 additions^[36]

Xi等^[102]和**Zhou**等^[62]分别用陶瓷砖粉和粉煤灰为原料, SiC 为发泡剂制备发泡陶瓷, 均以 CaO 为助熔剂改善发泡陶瓷的孔结构。研究表明: CaO 是硅酸盐网络中典型的网络改性剂, 会形成非桥氧导致 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂, 破坏硅酸盐结构的连续性。当 CaO 掺量在合适的范围内时: 一方面, 可降低硅酸盐熔体的聚合度, 从而导致液相黏度降低, 气孔的膨胀阻力变小; 另一方面, 可加速液相硅酸盐中的氧迁移, 从而促进 SiC 氧化产生更多气体, 使得发泡过程更加顺利。当 CaO 掺量继续增加时, 硅酸盐的解聚促进了钙长石晶相的快速异相成核和生长, 该钙长石相的形成伴随着硅酸盐网络中 $\text{Al}^{3+}+1/2\text{Ca}^{2+}$ 取代 Si^{4+} , 从而使得 Ca^{2+} 加强结构网络, 随着钙长石晶相的增加, 结构单元(如四面体基团和钙离子)不易在熔体扩散。最终, 气孔的膨胀阻力变大, 基体中 SiC 颗粒的氧化被抑制, 孔结构变得均匀。 MgO 与 CaO 的作用机理类似, 同时, Mg^{2+} 的增加会导致液相的表面张力增加, 气孔不易长大, 有助于坯体均匀发泡^[126]。

1.3.2 稳泡剂 稳泡剂是一种保持气泡结构稳定性的添加剂, 用来防止基体中被液相包裹的气泡破裂产生开孔或者相互之间贯通形成连通孔。稳泡剂的作用原理是在熔体中形成四面体结构, 和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体一起构成空间骨架, 从而提高液相黏度, 使液相可以稳定地包裹气体形成独立稳定的气泡结构^[114]。常用的稳泡剂主要是磷酸盐和硼酸盐等。**Li**等^[80]使用氮化硅作为发泡剂, 四硼酸钠作为稳泡剂, 制备了内部多孔且表面致密的发泡陶瓷, 通过改变四硼酸钠的含量和烧结温度来调节熔体的黏度, 使之与氮化硅氧化生成的气体相平衡, 从而调节气孔结构。**Wang**等^[81]以陶瓷抛光废渣为原料制备发泡陶瓷时, 添加1%~4%的磷酸三钠作为稳泡剂, 与不添加磷酸三钠相比, 孔结构明显变得均匀(见图3)。这是因为磷酸三钠分解会产生 Na_2O 和 P_2O_5 , 改变了熔体的黏度, 并且熔体中的 $[\text{PO}_4]$ 四面体易于形成连续的网络结构, 可以起到稳定孔隙结构的作用。磷酸三钠掺量不同, 孔结构存在差异, 掺量为2%~3%时, 孔结构更加均匀。

图3 不同磷酸三钠添加量的发泡陶瓷的横截面^[81]Fig. 3 The cross-section view of foamed ceramics with different sodium phosphate addition^[81]

1.4 制备工艺

图4为利用原位发泡法制备发泡陶瓷的工艺流程图。首先,将废弃物原料粉碎并筛分至一定的粒度,再通过球磨将废弃物粉末和发泡剂(添加剂)充分混合均匀。然后,可通过3种方式制备坯体:1)将粉末混合物直接放入耐高温的刚玉坩埚或模具中,即粉料干铺^[41];2)加水后搅拌成浆料,装入刚玉坩埚,即胶态成型^[127];3)通过施加压力,将一定量的粉末混合物压制成圆柱形或方形坯体,即干压成型^[58, 128]。最后,采用适当的热处理制度,烧结坯体以获得多孔结构。

球磨工艺是制备发泡陶瓷的关键步骤:一是减小颗粒尺寸,增强反应活性;二是充分混合,提高混合物的均匀性。Volland等^[84]研究发现通过研磨砂泥对发泡陶瓷原材料进行机械活化,可增加原材料的化学活性。König等^[43]证实原料粒度影响反应活性,因此不同粒度的废玻璃粉制备的低密度发泡陶瓷的发泡过程和孔形态存在差异。当原料粒度 $\geq 196\ \mu\text{m}$ (一定限值)时,坯体不会发泡;原料粒度

$\leq 13\ \mu\text{m}$ 时,孔结构变得不均匀;而原料粒度在此范围内时,坯体发泡且孔结构较均匀,并且随着原料粒度减小,发泡更充分,孔径变大,如图5所示。因此可以通过调控原料粒度来制备不同孔径大小的产品从而适用应用情景。

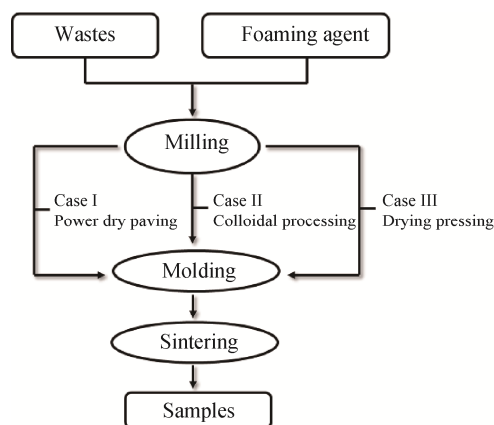
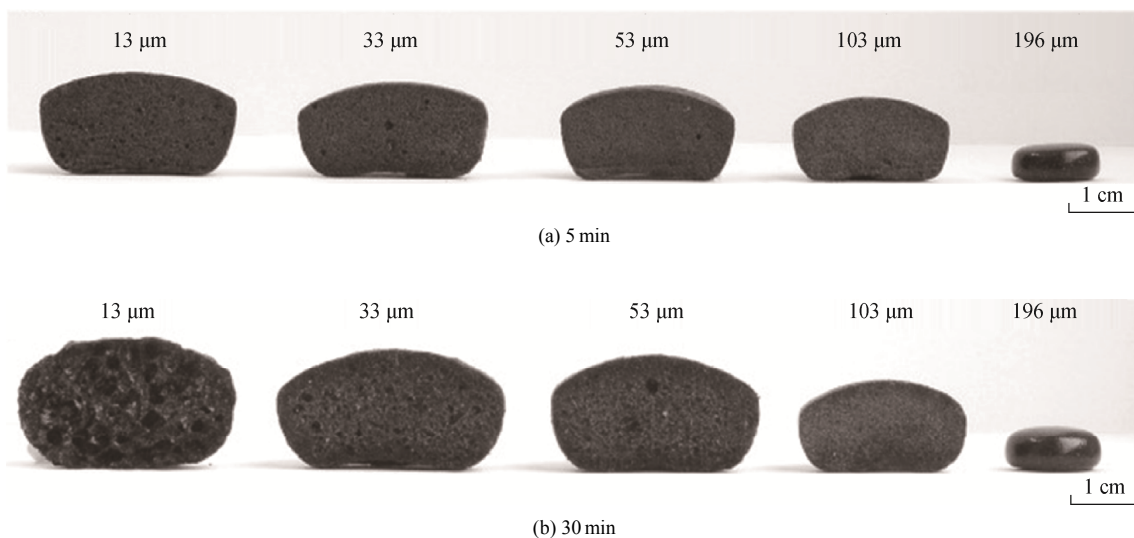


图4 利用原位发泡法制备发泡陶瓷的工艺流程

Fig. 4 Illustration of preparation process of the foamed ceramic by *in-situ* foaming method图5 由不同粒度的坯料在 835 °C 烧结不同时间制备的发泡陶瓷的横截面^[43]Fig. 5 Cross-section images of the foamed ceramics prepared from powders with different particle sizes at 835 °C for different time^[43]

烧结工艺是影响发泡陶瓷微观结构和性能的另一个重要因素。学者们多从烧结温度、烧结时间和升温速率几个方面展开研究。理论上, 当烧结温度达到坯体熔融温度产生液相时, 熔融坯体才能包裹住发泡剂产生的气体从而发泡; 随着温度的升高, 液相量随之增加, 液相黏度降低, 泡孔更容易长大; 当温度超过一定限值, 泡孔内气体压力高于液相表面张力时, 气体会冲破液相包裹形成连通孔, 影响孔结构进而影响性能。Luo

等^[66]利用粉煤灰制备发泡陶瓷, 当达到合适的温度时, 发泡才能顺利进行, 随着烧结温度的升高, 液相黏度降低, 发泡过程加剧, 并且孔结构在冷却过程中得到了较好的保留, 制得样品的孔隙率提高, 孔径增大, 如图6所示。类似地, König等^[46]用CRT面板玻璃制备发泡陶瓷时, 温度越低, 反应越慢, 释放的气体量越少, 孔径越小; 而在较高温度下, 孔隙增长更快, 但孔之间容易聚并且连通, 导致气泡破裂。

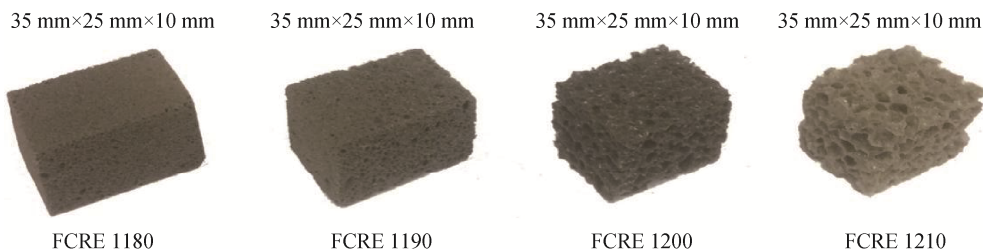


图 6 在不同温度烧结的发泡陶瓷^[66]

Fig. 6 Photograph of foamed ceramics sintered at different temperatures^[66]

保温时间决定了熔体在烧结温度下的停留时间, 停留时间长, 液相中密封的气体多, 发泡越充分, 但过长的保温时间会增加能耗, 也可能会造成连通孔隙的出现。Andre等^[40]用废弃玻璃粉在 800 °C 制备发泡陶瓷, 当保温时间为 15~60 min 时, 样品表现出相似的发泡行为; 当保温时间提高到 90 min 和 120 min 时, 样品在烧成温度停留时间长, 发泡剂反应更充分, 更多的气体聚集, 液-气界面的表面张力增加, 从而孔径增大。

Wang等^[100]研究了升温速率对矿棉渣和废玻璃制成的发泡陶瓷孔结构和性能的影响。结果表明(如图 7 所示), 20 °C/min 是最佳升温速率, 若升温速

度过慢, 长时间的加热过程会消耗过多的发泡剂, 在发泡阶段由于缺少发泡剂而导致发泡不良现象; 随着升温速率不断加快, 样品表面升温快, 内部升温慢, 两者之间存在较大的温差, 内部的烧结条件较差, 产生的气体容易从烧结体中逸出, 使得样品的烧结率总体较低, 体积密度越来越大。

不同的配方体系对应于不同的烧结制度, 深入研究烧结制度对发泡陶瓷发泡过程的影响机理, 从而实现发泡过程的可控性, 具有重要意义。

2 原位成孔烧结机理

揭示发泡陶瓷材料的发泡过程对指导其制备至关重要, 但到目前为止, 发泡机理仍有待探究, 为此, 讨论了原位成孔法烧结机理, 揭示出发泡过程中存在的反应过程。

为更好地描述发泡过程, 以花岗岩石粉和赤泥为原料, 以 SiC 为发泡剂制备发泡陶瓷, 通过高温烧结光学实时观测系统(TOM-AC)对样品焙烧过程中进行实时测量, 通过实时采集样件尺寸, 包括宽度、高度、体积等, 在测量的同时记录当时炉内的温度, 同时获得试样高温状态下的状态图片, 测量结果如图 8 所示。结合 SiC 的 TG-DSC 曲线(图 9), SiC 在大约 570 °C 开始反应, 超过 870 °C 产生气体速率加快; 而样品从室温到 1 050 °C 没有显著的膨胀或收缩行为, 样品依然呈圆柱体形状(影像图 8b 中 A), 说明此时坯体内还没有液相产生, 无法封存

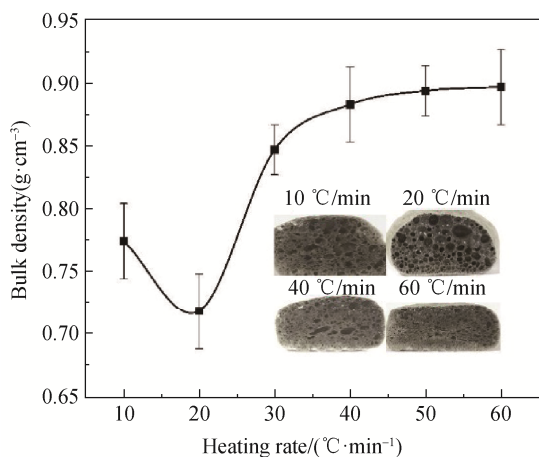


图 7 升温速率对发泡陶瓷体积密度的影响^[100]

Fig. 7 Effect of heating rate on bulk density of foamed ceramics^[100]

气体,产生的气体从坯体中逸出;在 1 060 °C 左右有轻微的收缩,1 075 °C 时样品发生膨胀(影像图 8b 中 B),说明此时已经产生液相,部分气体被液相包裹开始发泡。在之后的升温过程中 SiC 持续产生气体;随着温度继续升高,膨胀越来越显著,样品趋于球形(影像图 8b 中 C),说明更多的液相产生,且液相的黏度降低,使得气泡在熔体中所受膨胀阻力下降,从而膨胀体积不断增大。在 1 230 °C 样品膨胀体积达到最大;继续升高温度,膨胀体积减小,样品趋于半球形(影像图 8b 中 D),这是由于液相黏度降低,气孔产生连通,样品塌陷。

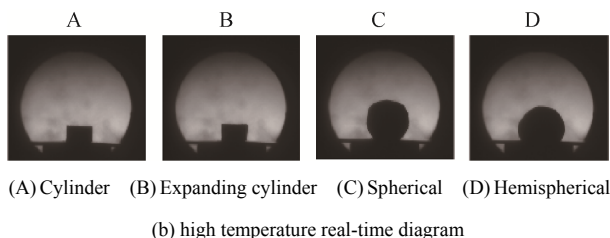
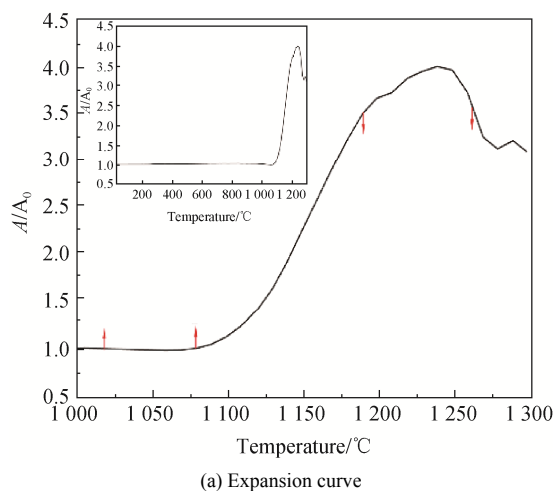


图 8 TOM-AC 中样品膨胀曲线和高温实时影像图

Fig. 8 Sample expansion curve and high temperature real-time diagram in TOM-AC

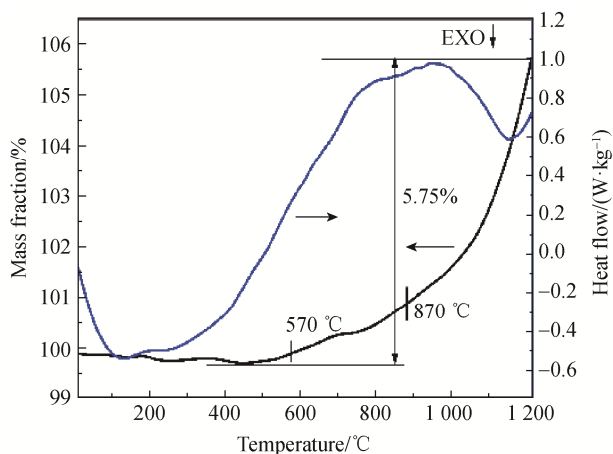


图 9 SiC 的 TG-DSC 曲线
Fig. 9 TG-DSC curves of SiC

基于上述分析,做出如图 10 所示的原位成孔过程示意图。在室温下,将适量的发泡剂与固废原料混合均匀后,在合理的烧成制度下进行热处理。原料中含有熔剂性组分(如 Na_2O 、 K_2O 等),当加热温度达到坯体的软化点时,坯体开始熔融,出现一定量的具有一定黏度的液相^[129]。与此同时,发泡剂或者固废原料中的物质发生反应或高温分解产生气体,气体溶于液相中。随着温度升高,气体浓度不断提高,在液相中的溶解度降低,由于液相具有高黏度,有一定的表面张力,无法溶于液相中的气体被液相包裹住形成气泡,根据 Volmer 相形成理论,熔体中的气孔形成必须达到 Gibbs 自由能的临界值 (ΔG_{crit})^[92, 130], 公式如下:

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\gamma}{3\Delta G_V^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (3)$$

式中: γ 为熔体的表面张力; ΔG_V 为 Gibbs 体积焓; θ 为润湿角。熔体表面张力的变化是孔隙结构变化的决定性因素。

气泡生成后,随着烧结温度的升高,更多的液相生成,且液相的黏度和表面张力降低,气体受到的阻力减小,气体压力大于表面张力时,气泡膨胀生长形成泡沫结构。此时,样品具有不均匀分布的孔隙,伴随着轻微体积膨胀。孔隙生长的条件见式(4)^[100]:

$$P_g > P_0 + 2\gamma / r \quad (4)$$

式中: P_g 为封闭气孔内气体压力; P_0 为气孔生长的外部阻力; γ 为表面张力; r 为气孔半径。

随着温度的升高,液相黏度降低,气体释放量增多,气体压力增加,使得气泡孔径增大,坯体体积快速膨胀^[49, 105],气泡会发生上浮,相互融合成大孔,根据 Stokes 定律^[131],气泡上浮过程符合式(5):

$$V = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\eta} \quad (5)$$

式中: V 为气泡漂浮率(cm/s); ρ_1 为高温熔融液相密度(g/cm^3); ρ_2 为气泡中的气体密度(g/cm^3); η 为高温熔融液相黏度($\text{g/(cm}\cdot\text{s)}$); r 为气泡半径(cm); g 为重力加速度。

当气体压力达到一定程度时,若液相黏度过低,气体会冲出孔壁逸出,并在坯体内形成连通的孔隙。

当液相的表面张力和气孔中的气体压力达到平衡,表面张力稍高于气体压力时,孔结构达到理想状态,此时气泡不会过分长大、合并甚至逸出,孔隙饱满,孔壁表面光滑(见图 11)^[141]。随着温度逐渐降低,均匀的气孔在坯体内稳定固化,从而形成典型的多孔结构。

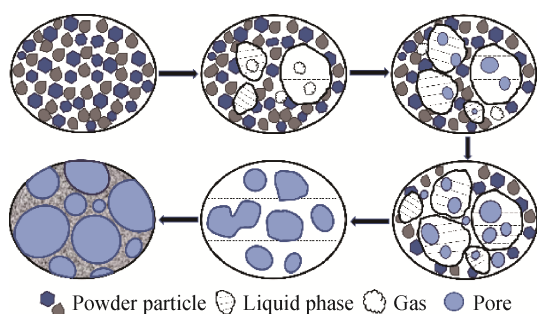
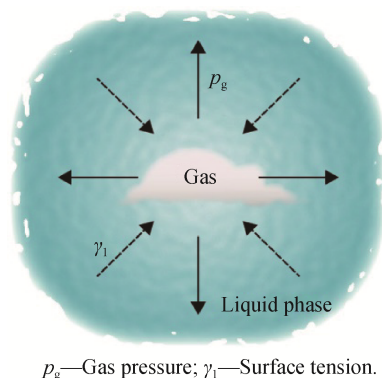


图 10 原位成孔发泡机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of *in-situ* pore forming mechanism图 11 样品中液相与气体释放匹配示意图^[141]Fig. 11 An illustration of the match between the liquid phase and the gas emission of the sample^[141]

综上所述, 烧结过程中发泡的 2 个必要条件:

- 1) 气体产生的温度与液相产生的温度相匹配, 以保证产生气体时有适量黏度适中的液相生成。
- 2) 气体压力与熔体的黏度及表面张力相平衡, 保证气体既不逸出, 又可以在液相包裹下聚集生长形成饱满、孔壁光滑的孔结构。

基于发泡陶瓷材料的烧结机理, 通过合理的烧成制度和原料配比, 使高温熔体的黏度适宜且发泡剂生成的气体量适当, 对优化发泡陶瓷材料的孔结构及宏观性能具有重要的理论指导意义。

3 性能与应用

发泡陶瓷因其独特的孔结构所具有的较低的导热系数和吸水率、较高的机械强度和化学稳定性、隔音降噪、防火阻燃以及便于切割加工等优良性能^[23, 62, 102], 使其可广泛应用于多个领域, 如隔热与隔音材料、轻质陶粒、人工浮岛载体、吸波材料、催化剂载体及过滤等。

固废中可能含有重金属, 应确保固废基发泡陶瓷的应用过程中重金属不会对人类和环境造成危害。研究表明^[132], 在发泡陶瓷的制备过程中, 温度达到坯体的熔融温度形成液相, 同时在烧结过程中

还会形成新晶相, 从而危险固废被转变为稳定无害的发泡陶瓷, 重金属被包裹在液相中稳定、固化, 转换为难以释放的形式, 从而无法进入环境, 因此不会对人类和环境造成危害。

3.1 隔热与隔音材料

发泡陶瓷具有防火阻燃、导热系数低、耐酸碱腐蚀性好等特点, 可用作隔热材料, 克服了传统有机隔热材料易燃、使用寿命短、和黏合剂不相容甚至有毒性的缺点^[25]。同时, 其独特的多孔结构使其具有良好的隔音降噪效果, 可用作隔音材料^[133]。

Zhu 等^[12]利用粉煤灰和废玻璃制备了发泡陶瓷, 用作外墙保温板, 基于一栋建筑总面积为 7 383.9 m² 的 9 层民用建筑仿真模型, 选取哈尔滨(严寒地区)、北京(寒冷地区)、广州(夏热冬暖地区)3 个不同气候区的代表性城市, 对发泡陶瓷保温板的节能效果进行评估。

图 12 为 3 个不同气候区域传统外墙和发泡陶瓷外墙的年热负荷和冷负荷的模拟结果, 应用发泡陶瓷保温板后 3 个地区分别预计减少 18.5%、10.5% 和 3.4% 的年负荷。据统计, 中国每年新建住宅建筑面积约为 20×10⁸ m², 如果 10% 的建筑应用发泡陶瓷做隔热材料, 每年将会节能 9.3×10⁴ MJ, 相当于节约 8×10⁸ kg 标准煤, 节能效果显著。

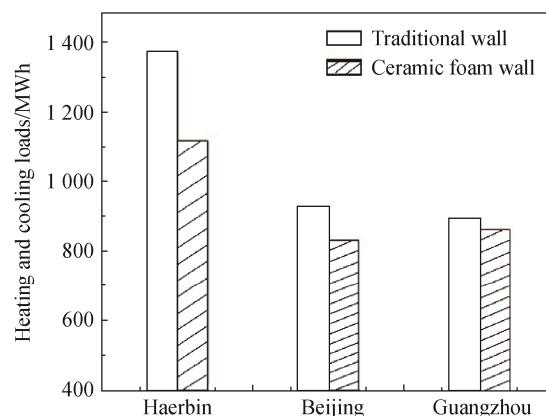
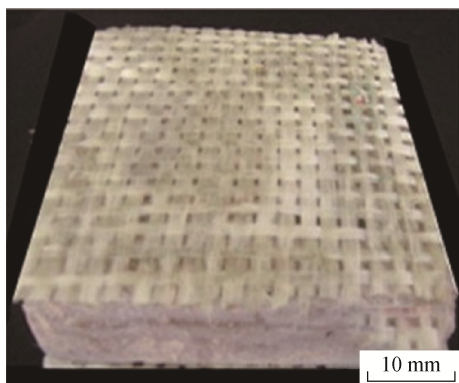


图 12 不同气候区域不同外墙的年热负荷和冷负荷^[12]
Fig. 12 Annual heating and cooling loads in different climatic regions for different external wall^[12]

Ayadi 等^[39]用废玻璃制备了一种导热系数为 0.031 W/(m·K) 的发泡陶瓷, 隔音量为 15 dB, 将其制作成一种特殊的夹层结构(发泡陶瓷+2 层玻璃纤维), 如图 13 所示, 用作隔热隔音墙体材料, 经过软件模拟计算, 得出表 4 的结果。与无隔热措施的情况相比, 独立式房屋中热损失降低了约 60%。

图 13 夹层材料(发泡陶瓷±2 层玻璃纤维)^[39]Fig. 13 Sandwich material (foamed ceramic±two layers of glass fibres)^[39]表 4 房屋隔热前后的热损失和能量增益^[39]Table 4 Thermal losses in a house before and after insulation and gain of energy^[39]

Building location	Thermal losses/%		Gain of energy/%
	Before insulation	After insulation	
Walls	20	3.07	16.93
Roof	25	2.79	22.21
Grounds	15	1.23	13.77
Windows	10	2.80	7.20

虽然发泡陶瓷在中高频(2 000~3 000 Hz)范围内表现出良好的隔音效果,但在低频范围内的隔音效果仍处于初级阶段,未来的研究中,可将发泡陶瓷与其他材料结合成多层复合材料,以提高其隔音性能。

发泡陶瓷作为建筑隔热隔音材料,除满足导热系数和隔音量要求外,还需满足耐火极限的要求。现有发泡陶瓷的耐火极限约高于 0.75 h,仅可以作为房屋隔墙板使用;若提升耐火极限至 1.5 h,则可

以应用于楼板、疏散楼梯等;若可提升耐火极限至 3 h,则可以应用于防火墙和承重墙。未来的研究中可着眼于降低膨胀系数、添加易相变材料、添加高弹性模量原料几种方式来提高发泡陶瓷的耐火极限,从而扩展其应用范围^[134]。

3.2 轻质陶粒

近年来,将固废转化为轻质陶粒的问题越来越受到关注^[24, 69–74, 76, 83, 135]。Abdel等^[89]利用花岗岩废料与20%的黏土,在1 200 °C烧制的发泡陶瓷体积密度小于1.2 g/cm³,符合轻质骨料的要求,并且其导热系数低,孔隙率高,可用于轻质混凝土中作为隔热和隔音材料。Jose等^[86]用花岗岩和大理石锯泥与海泡石废料制备了可用于农业系统的轻质陶粒,强度高,在连续的水作用下具有足够的抵抗力,避免了长时间浸泡而破碎,并且具有一定的吸水率,适用于水培和水过滤系统。Lau等^[76]以处理石灰的污泥和棕榈油燃料灰为原料制备了轻质陶粒,用其制备的轻骨料混凝土的力学性能与普通骨料混凝土的力学性能相当,证实了轻质陶粒代替普通骨料制备轻骨料混凝土的可行性。Tuan等^[24]以淤泥和废玻璃为原料制备了轻质陶粒,作为粗骨料生产具有高和易性的轻质混凝土(LWC)(性能见表5),LWC体积密度为1 947 kg/m³,28 d抗压强度为49.46 MPa,满足ASTM C330和ACI 318对结构LWC的强度要求(28 d抗压强度最小为17.2 MPa),56 d表面电阻率为62.88 kΩ·cm,达到了高性能混凝土的建议值20 kΩ·cm以上,因此具有良好的耐腐蚀性,56 d超声波脉冲速度达到4 509 m/s(优质混凝土的脉冲速度值在3 660~4 575 m/s范围内),可被视为优质混凝土。

表 5 轻质混凝土的性能^[24]Table 5 Properties of lightweight concretes^[24]

Mixture	w/b	Slump/mm	Slump flow/mm	Flow time/second	Unite mass/(g·cm ⁻³)	SP/%	Compressive strength at 28 d/MPa	Surface resistivity at 56 d/(kΩ·cm)	Ultrasonic pulse velocity at 56 d/(m·s ⁻¹)
LWC	0.30	260	480	54	1 947	1.14	49.46	62.88	4 509
Control		230	410	56	2 399	0.64	67.56	46.25	4 827

w/b is water–binder ratio.

3.3 人工浮岛载体

低密度、高强度和良好的化学稳定性是人工浮岛载体的理想特征。传统的人工浮岛载体是利用植物的根茎以及有机聚合物制成的,但存在植物繁殖过度、抗老化能力差、白色污染等问题,严重制约了人工浮岛载体的发展和应用。作为无机材料,发泡陶瓷具有高稳定性、无污染和高比表面积的优点,有利于水生微生物的黏附和生物膜生长,这使

得此类材料可作为人工浮岛载体的有效替代品。Fang等^[13]利用废玻璃制备的发泡陶瓷呈现出均匀的多孔结构,其体积密度为0.32 g/cm³,孔隙率高达87%,抗压强度为2.64 MPa,满足人工浮岛载体对强度和比表面积的要求。同时用作人工浮岛载体的发泡陶瓷材料还需要具备良好的耐酸性和耐水性。研究中模拟了人工浮岛载体的实际应用条件,将制得的发泡陶瓷在不同pH值的溶液中浸泡15~90 d,

结果表明, 样品浸泡一段时间后溶液之间的总体变化不显著, 最大质量损失小于 0.6%, 60 d 后腐蚀停止, 材料化学稳定性良好, 可用作人工浮岛载体材料。发泡陶瓷为人工浮岛载体提供了一种更经济、更环保的新策略。

3.4 吸波材料

随着军用隐身技术的发展和电磁污染的日益加重, 吸波材料的发展越来越全面。近年来, 许多学者开发了固废基发泡陶瓷在吸波材料技术领域的新应用。如 Laur 等^[136]指出: CRT 发泡陶瓷作为吸波材料具有巨大的潜力, 在 12 GHz 下的屏蔽效能 20 dB/cm。

研究发现, 添加碳纤维或石墨等可以有效提高发泡陶瓷的吸波性能。Benhaoua 等^[137]研究表明: 碳纤维可有效改善碎玻璃基发泡陶瓷吸波材料的介电性能。图 14 为介电损耗随碳纤维含量的变化曲线, 当碳纤维含量为 5% 时, 样品展现出良好的电磁波(微波频率类型)衰减、介电常数($\epsilon' = 2.7619$)和高介电损耗($\tan\delta = 0.02969$), 使其可在射频(如手机和 Wi-Fi)领域用于电磁波微波吸收。

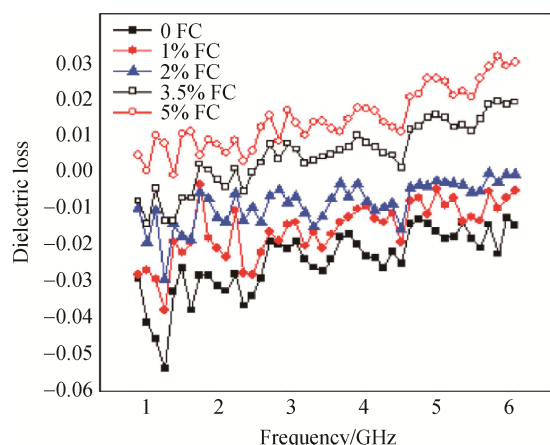


图 14 碳纤维含量为 0、1.0%、2.0%、3.5% 和 5.0% 的发泡陶瓷的介电损耗^[137]

Fig. 14 Dielectric losses of foamed ceramic loaded with 0, 1.0%, 2.0%, 3.5% and 5.0% carbon fibers^[137]

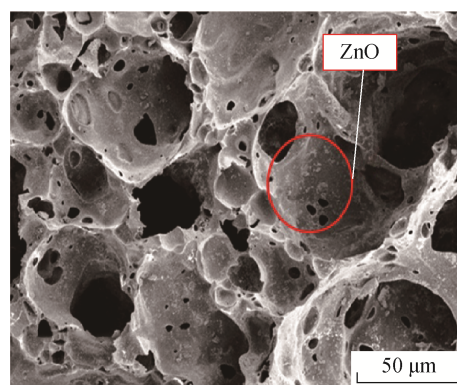
3.5 催化剂载体

发泡陶瓷的高比表面积以及热稳定性使其可以用作催化剂载体, 从而提高催化剂接触面积, 提高催化剂的催化效率。基于原位发泡法的固废基发泡陶瓷作为催化剂载体主要集中在汽车尾气催化和光催化领域^[138]。在汽车排气管中安装发泡陶瓷汽车尾气催化净化器, 可以使汽车排出的 CO、NO 有害气体转化成 CO₂、H₂O、N₂, 转化率可达 90% 以上, 当发泡陶瓷滤芯积满碳粒时, 可以采用催化氧化法

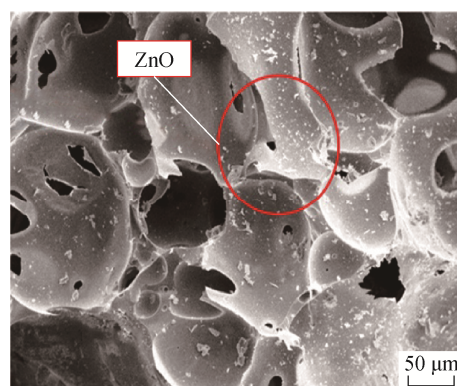
或电控燃烧法再生, 消除沉积的碳粒使其可循环使用。另外, 挤压成型法制备的发泡陶瓷也可用作汽车尾气催化剂载体, 但通常气孔率 < 70%, 孔径较大 (> 1 mm), 且模具加工困难, 但用纯试剂为原料制备的发泡陶瓷作为催化剂载体的应用范围更广泛。

光催化是一种能有效降解污染物的环保技术。Lebullenger 等^[130]以工业玻璃废料和氮化铝为原料制备出孔隙率超过 70% 的发泡陶瓷, 可用作光催化剂载体, 在掺杂或涂覆 TiO₂ 存在的条件下, 样品具有良好的光催化性能。Rangel 等^[139]利用荧光灯玻璃废渣制备了发泡陶瓷, 通过微波辅助水热合成在其表面沉积纳米氧化锌。

图 15 为发泡陶瓷表面及内部沉积 ZnO 的 SEM 照片。由图 15 可见, 发泡陶瓷表面和内部都涂覆了 ZnO 粉末, 作为光催化剂降解罗丹明 B 染料, 与另外 2 种降解方式对比, ZnO 沉积于发泡陶瓷时对罗丹明 B 染料的光催化效率远高于不含有光催化剂的灯, 虽略小于 ZnO 分散于悬浮液的光催化效率(图 16), 但省去了 ZnO 分散于悬浮液进行光催化过程中的过滤步骤, 节约了成本。



(A) Surface



(B) Interior

图 15 发泡陶瓷表面及内部沉积 ZnO 的 SEM 照片^[139]
Fig. 15 SEM images of ZnO deposited on surface and interior of foamed ceramic^[139]

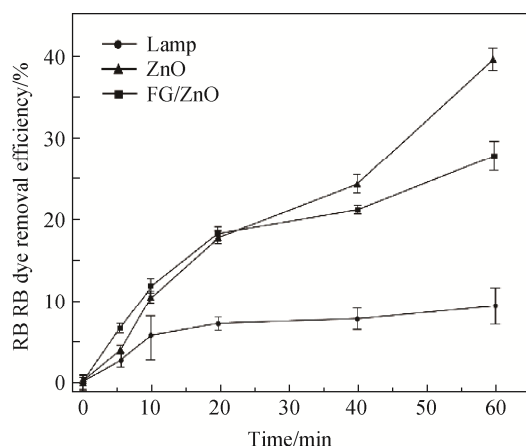


图 16 罗丹明 B 的光降解效率^[139]
Fig. 16 Photodegradation of RB tests^[139]

然而, 由于催化剂的活性受组分的影响, 固废的成分复杂, 含有的杂质很容易降低催化剂(TiO_2 、 ZnO 、 Ag 等)的活性, 为了克服这个问题, 需要进一步研究。此外, 催化剂的负载量也较低, 制备微球状发泡陶瓷可以扩大比表面积、提高催化剂的负载量^[132]。

3.6 过滤

发泡陶瓷可用于污水净化, 处理污水的过程主要是吸附结合表面过滤和深层过滤, 深层过滤是主要过程。与传统的水处理过滤材料相比, 发泡陶瓷独特的孔结构和较大的比表面积可以大大提高水处理效率、降低加工成本。Ran 等^[140]以赤泥和粉煤灰为原料制备了可用作废水除油滤料的发泡陶瓷, 显气孔率达到 60% 以上。由于含油废水中常常含有带电荷的表面活性剂, 为了提高发泡陶瓷对带电荷有机物的去除效果, 需对制备的发泡陶瓷表面进行氨基改性, 改性后过滤速率在 60 min 内接近 80%。但这些吸附实验大多是在合成废水中进行的, 而工业废水中杂质的类型更复杂, 拓宽药物和原油等污染物净化的应用领域, 增加工业废水中的吸附实验是未来的研究方向。

除原位烧结法制备用于过滤的发泡陶瓷外, 还可利用添加造孔剂法制备发泡陶瓷用于一般过滤器, 但此种方法制备的发泡陶瓷显气孔率一般低于 50%, 过滤效率低; 也可用有机泡沫浸渍法制备金属液过滤器, 但此种方法中有机物会对环境造成污染。

3.7 其他应用

发泡陶瓷还可以做成化工塔填料、布气材料、煤气灶节能燃烧板^[111]、作为微晶载体、气体储存等功能性载体, 以及用于绿化的路基/底基层改良材料和保水材料^[15–16]; 热绝缘型发泡陶瓷可以用于航空

航天的热绝缘体。

4 总结与展望

本工作综述了利用原位发泡法制备固废基发泡陶瓷的研究进展。目前在固废原料的分类与选择、坯体组成、制备工艺及发泡陶瓷孔结构、物理性能的优化等方面, 均取得了一定成果, 但仍然存在一些问题, 学者们正在进一步研究:

1) 固废的数量逐年增加, 成分复杂多变, 甚至出现了一个完整的固废体系, 使得利用固废制备发泡陶瓷的成分调配更值得注意。可通过大数据和化学成分配方设计计算筛选合适的原料, 将可简化发泡陶瓷原料的筛选, 为广泛固废的利用提供设计参考。

2) 发泡剂和添加剂的种类多变, 作用效果受到制备工艺、烧结制度以及与固废原料适配度的影响, 特别是难以保证制备过程中混合的均匀性以及发泡温度与液相生成温度的匹配, 其效果和机理有待进一步揭示。

3) 发泡陶瓷孔结构的均匀性极大地影响了产品的性能, 如何确保多孔结构的均匀性有待进一步研究。

4) 相应的国家和行业产品标准滞后, 产品施工应用尚在摸索、积累实践的阶段。

总之, 可用于制备发泡陶瓷的固废原材料种类广泛, 以其制备发泡陶瓷, 不仅可实现固废的大宗利用, 缓解固废带来的一系列环境及经济问题, 并且有利于降低发泡陶瓷产业的生产成本, 提高其附加值。多种固废协同应用制备发泡陶瓷提高了固废的利用率, 研究逐步深入。同时, 发泡陶瓷作为一种新型多孔材料, 通过调控固废原料配比与制备工艺, 可实现发泡陶瓷的不同应用场景, 应用前景广阔。但目前我国发泡陶瓷产业尚处于发展初期, 多年来受国家相关政策、市场需求、生产技术及装备发展水平等影响, 行业发展相对缓慢。随着国家政策的持续发力, 装配式建筑、循环经济、“双碳”目标为发泡陶瓷的发展提供了前所未有的机遇。

参考文献:

- [1] MOHAJERANI A, VAJNA J, CHEUNG T H H, et al. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review[J]. Constr Building Mater, 2017, 156: 443–467.
- [2] RAWLINGS R D, WU J P, BOCCACCINI A R. Glass-ceramics: Their production from wastes: A review[J]. J Mater Sci, 2006, 41(3): 733–761.

- [3] BERNARDO E, CEDRO R, FLOREAN M, et al. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams[J]. *Ceram Inter*, 2007, 33(6): 963–968.
- [4] LIU T, TANG Y, HAN L, et al. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics[J]. *Ceram Inter*, 2017, 43(6): 4910–4918.
- [5] BERNARDO E, SCARINCI G, MADDALENA A, et al. Development and mechanical properties of metal-particulate glass matrix composites from recycled glasses[J]. *Composites Part A: Appl Sci Manuf*, 2004, 35(1): 17–22.
- [6] TANG B, LIN J, QIAN S, et al. Preparation of glass–ceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process[J]. *Mater Lett*, 2014, 128: 68–70.
- [7] YANG Y, WEI Z, CHEN Y L, et al. Utilizing phosphate mine tailings to produce ceramite[J]. *Constr Building Mater*, 2017, 155: 1081–1090.
- [8] APKAR'YAN A S, GUBAIDULINA T A, KAMINSKAYA O V. Foam-glass ceramic based filtering material for removing iron and manganese from drinking water[J]. *Glass Ceram*, 2015, 71(11/12): 413–417.
- [9] PENG H X, FAN Z, EVANS J R G, et al. Microstructure of ceramic foams[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 807–813.
- [10] LAKSHMI V, RESMI V G, RAJU A, et al. Concentration dependent pore morphological tuning of kaolin clay foams using sodium dodecyl sulfate as foaming agent[J]. *Ceram Inter*, 2015, 41(10): 14263–14269.
- [11] SILVA R V, DE BRITO J, LYE C Q, et al. The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review[J]. *J Cleaner Prod*, 2017, 167: 346–364.
- [12] ZHU M, JI R, LI Z, et al. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 112: 398–405.
- [13] FANG X, LI Q, YANG T, et al. Preparation and characterization of glass foams for artificial floating island from waste glass and Li_2CO_3 [J]. *Constr Building Mater*, 2017, 134: 358–363.
- [14] LIMBACHIYA M, MEDDAH M S, FOTIADOU S. Performance of granulated foam glass concrete[J]. *Constr Building Mater*, 2012, 28(1): 759–768.
- [15] ONITSUKA K. Construction utilization of foamed waste glass[J]. *J Environ Sci*, 2004, 16(2): 302–307.
- [16] YAO Z, LING T C, SARKER P K, et al. Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2018, 81: 595–604.
- [17] INIAGHE P O, ADIE G U. Management practices for end-of-life cathode ray tube glass: Review of advances in recycling and best available technologies[J]. *Waste Manag Res*, 2015, 33(11): 947–961.
- [18] CIFTCI M, CICEK B. E-waste: A review of CRT (cathode ray tube) recycling[J]. *Res Rev: J Mater Sci*, 2017, 5(2): 170.
- [19] LLAUDIS A S, TARI M J O, TEN F J G, et al. Foaming of flat glass cullet using Si_3N_4 and MnO_2 powders[J]. *Ceram Inter*, 2009, 35(5): 1953–1959.
- [20] FERNANDES H R, TULYAGANOV D U, FERREIRA J M F. Production and characterisation of glass ceramic foams from recycled raw materials[J]. *Adv Appl Ceram*, 2009, 108(1): 9–13.
- [21] WU J P, BOCCACCINI A R, LEE P D, et al. Glass ceramic foams from coal ash and waste glass: production and characterisation[J]. *Adv Appl Ceram*, 2006, 105(1): 32–39.
- [22] FERNANDES H R, TULYAGANOV D U, FERREIRA J M F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents[J]. *Ceram Inter*, 2009, 35(1): 229–235.
- [23] WEI Y L, CHENG S, HOU K T, et al. Effect of calcium compounds on lightweight aggregates prepared by firing a mixture of coal fly ash and waste glass[J]. *Ceram Inter*, 2017, 43(17): 15573–15579.
- [24] TUAN B L A, HWANG C L, LIN K L, et al. Development of lightweight aggregate from sewage sludge and waste glass powder for concrete[J]. *Constr Building Mater*, 2013, 47: 334–339.
- [25] WANG H, SUN Y, LIU L, et al. Integrated utilization of fly ash and waste glass for synthesis of foam/dense bi-layered insulation ceramic tile[J]. *Energy Buildings*, 2018, 168: 67–75.
- [26] TAURINO R L I, BARBIERI L, ET AL. Glass–ceramic foams from borosilicate glass waste[J]. *Inter J Appl Glass Sci*, 2014, 5(2): 136–145.
- [27] EWAIS E M M, ATTIA M A A, ELAMIR A A M, et al. Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN [J]. *J Alloys Comp*, 2018, 747: 408–415.
- [28] ARULRAJAH A, DISFANI M M, MAGHOOLPILEHROOD F, et al. Engineering and environmental properties of foamed recycled glass as a lightweight engineering material[J]. *J Cleaner Prod*, 2015, 94: 369–375.
- [29] PONSOT I, BERNARDO E. Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass[J]. *J Cleaner Prod*, 2013, 59: 245–250.
- [30] LEBULLENGER R, CHENU S, ROCHERULLÉ J, et al. Glass foams for environmental applications[J]. *Ceram Inter*, 2010, 356(44–49): 2562–2568.
- [31] MARANGONI M, SECCO M, PARISATTO M, et al. Cellular glass ceramics from a self foaming mixture of glass and basalt scoria[J]. *Ceram Inter*, 2014, 403: 38–46.
- [32] PETERSEN R R, KÖNIG J, YUE Y. The viscosity window of the silicate glass foam production[J]. *Ceram Inter*, 2017, 456: 49–54.
- [33] BAI J, YANG X, XU S, et al. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash[J]. *Mater Lett*, 2014, 136: 52–54.
- [34] DING L, NING W, WANG Q, et al. Preparation and characterization of glass ceramic foams from blast furnace slag and waste glass[J]. *Mater Lett*, 2015, 141: 327–329.
- [35] WANG H, FENG K, ZHOU Y, et al. Effects of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on the properties of foam glass from waste glass and titania-bearing blast furnace slag[J]. *Mater Lett*, 2014, 132: 176–178.
- [36] WANG X, FENG D, ZHANG B, et al. Effect of KNO_3 on the microstructure and physical properties of glass foam from solid waste glass and SiC powder[J]. *Mater Lett*, 2016, 169: 21–23.
- [37] YIN H, MA M, BAI J, et al. Fabrication of foam glass from iron tailings[J]. *Mater Lett*, 2016, 185: 511–513.
- [38] PETRELLA A, PETRUZZELLI V, BASILE T, et al. Recycled porous glass from municipal/industrial solid wastes sorting operations as a lead ion sorbent from waste waters[J]. *React Funct Polym*, 2010, 70(4): 203–209.
- [39] AYADI A, STITI N, BOUMCHEDDA K, et al. Elaboration and characterization of porous granules based on waste glass[J]. *Powder Technol*, 2011, 208(2): 423–426.
- [40] BENTO A C, KUBASKI E T, SEQUINEL T, et al. Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming

- agent[J]. *Ceram Inter*, 2013, 39(3): 2423–2430.
- [41] CAO J, LU J, JIANG L, et al. Sinterability, microstructure and compressive strength of porous glass ceramics from metallurgical silicon slag and waste glass[J]. *Ceram Inter*, 2016, 42(8): 10079–10084.
- [42] CHAKARTNARODOM P, INEURE P. Foam glass development using glass cullet and fly ash or rice husk ash as the raw materials[J]. *Key Eng Mater*, 2014, 608: 73–78.
- [43] KÖNIG J, PETERSEN R R, YUE Y. Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses[J]. *J Non-Crys Solids*, 2016, 447: 190–197.
- [44] BERNARDO E, ALBERTINI F. Glass foams from dismantled cathode ray tubes[J]. *Ceram Inter*, 2006, 32(6): 603–608.
- [45] FERNANDES H R, FERREIRA D D, ANDREOLA F, et al. Environmental friendly management of CRT glass by foaming with waste egg shells, calcite or dolomite[J]. *Ceram Inter*, 2014, 40(8): 13371–13379.
- [46] KÖNIG J, PETERSEN R R, YUE Y. Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass[J]. *Ceram Inter*, 2015, 41(8): 9793–9800.
- [47] KÖNIG J, PETERSEN R R, YUE Y, et al. Gas-releasing reactions in foam glass formation using carbon and Mn_xO_y as the foaming agents[J]. *Ceram Inter*, 2017, 43(5): 4638–4646.
- [48] MÉAR F, YOT P, VIENNOIS R, et al. Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass[J]. *Ceram Inter*, 2007, 33(4): 543–550.
- [49] ZHANG Q, HE F, SHU H, et al. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 111: 105–110.
- [50] PETERSEN R R K J, SMEDSKJAER M M. Foaming of CRT panel glass powder using Na_2CO_3 [J]. *Glass Technol*, 2014, 55(1): 1–6.
- [51] MUCSI G, CSÓKE B, KERTÉSZ M, et al. Physical characteristics and technology of glass foam from waste cathode ray tube glass[J]. *J Mater*, 2013, 2013: 1–11.
- [52] PETERSEN R R, KÖNIG J, SMEDSKJAER M M, et al. Effect of Na_2CO_3 as foaming agent on dynamics and structure of foam glass melts[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 400: 1–5.
- [53] KÖNIG J, PETERSEN R R, YUE Y. Influence of the glass calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(6): 1591–1598.
- [54] GUO H W, GONG Y X, GAO S Y. Preparation of high strength foam glass ceramics from waste cathode ray tube[J]. *Mater Lett*, 2010, 64(8): 997–999.
- [55] MÉAR F, YOT P, RIBES M. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses[J]. *Mater Lett*, 2006, 60(7): 929–934.
- [56] MEAR F, YOT P, CAMBON M, et al. Characterisation of porous glasses prepared from cathode ray tube (CRT)[J]. *Powder Technol*, 2006, 162(1): 59–63.
- [57] CHEN B, LUO Z, LU A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content[J]. *Mater Lett*, 2011, 65(23/24): 3555–3558.
- [58] CHEN B, WANG K, CHEN X, et al. Study of foam glass with high content of fly ash using calcium carbonate as foaming agent[J]. *Mater Lett*, 2012, 79: 263–265.
- [59] LI J, ZHUANG X, MONFORT E, et al. Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features[J]. *Constr Building Mater*, 2018, 175: 64–76.
- [60] GUO Y, ZHANG Y, HUANG H, et al. Novel glass ceramic foams materials based on red mud[J]. *Ceram Inter*, 2014, 40(5): 6677–6683.
- [61] KORAT L, DUCMAN V, LEGAT A, et al. Characterisation of the pore-forming process in lightweight aggregate based on silica sludge by means of X-ray micro-tomography (micro-CT) and mercury intrusion porosimetry (MIP)[J]. *Ceram Inter*, 2013, 39(6): 6997–7005.
- [62] ZHOU M, GE X, WANG H, et al. Effect of the CaO content and decomposition of calcium-containing minerals on properties and microstructure of ceramic foams from fly ash[J]. *Ceram Inter*, 2017, 43(12): 9451–9457.
- [63] CHEN H J, WANG S Y, TANG C W. Reuse of incineration fly ashes and reaction ashes for manufacturing lightweight aggregate[J]. *Constr Building Mater*, 2010, 24(1): 46–55.
- [64] GONZÁLEZ-CORROCHANO B, ALONSO-AZCÁRATE J, RODAS M. Characterization of lightweight aggregates manufactured from washing aggregate sludge and fly ash[J]. *Resour, Conserv Recycl*, 2009, 53(10): 571–581.
- [65] HOU L J, LIU T Y, LU A X. Red mud and fly ash-based ceramic foams using starch and manganese dioxide as foaming agent[J]. *Transact Nonferrous Met Soc China*, 2017, 27(3): 591–598.
- [66] LUO Y, ZHENG S, MA S, et al. Preparation of sintered foamed ceramics derived entirely from coal fly ash[J]. *Constr Building Mater*, 2018, 163: 529–538.
- [67] CHEN X, LU A, QU G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent[J]. *Ceram Inter*, 2013, 39(2): 1923–1929.
- [68] LIU T, TANG Y, LI Z, et al. Red mud and fly ash incorporation for lightweight foamed ceramics using lead-zinc mine tailings as foaming agent[J]. *Mater Lett*, 2016, 183: 362–364.
- [69] LIAO Y C, HUANG C Y. Glass foam from the mixture of reservoir sediment and Na_2CO_3 [J]. *Ceram Inter*, 2012, 38(5): 4415–4520.
- [70] LIU M, LIU X, WANG W, et al. Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment[J]. *Ceram Inter*, 2018, 44(4): 4313–4319.
- [71] GONZÁLEZ-CORROCHANO B, ALONSO-AZCÁRATE J, RODRÍGUEZ L, et al. Valorization of washing aggregate sludge and sewage sludge for lightweight aggregates production[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 116: 252–262.
- [72] FRANUS M, BARNAT-HUNEK D, WDOVIN M. Utilization of sewage sludge in the manufacture of lightweight aggregate[J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188: 10.
- [73] GONZALEZ-CORROCHANO B, ALONSO-AZCARATE J, RODAS M. Production of lightweight aggregates from mining and industrial wastes[J]. *J Environ Manage*, 2009, 90(8): 2801–2812.
- [74] LIU M, WANG C, BAI Y, et al. Effects of sintering temperature on the characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment[J]. *J Alloys Comp*, 2018, 748: 522–527.
- [75] LIU M, XU G, LI G. Effect of the ratio of components on the characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2017, 105: 109–116.
- [76] LAU P C, TEO D C L, MANNAN M A. Mechanical, durability and microstructure properties of lightweight concrete using aggregate made from lime-treated sewage sludge and palm oil fuel ash[J]. *Constr Building Mater*, 2018, 176: 24–34.
- [77] LIU T, LI X, GUAN L, et al. Low-cost and environment-friendly

- ceramic foams made from leadzinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties[J]. *Ceram Inter*, 2016, 42(1): 1733–1739.
- [78] XI X, XIONG H, SHUI A, et al. Foaming inhibition of SiC-containing porcelain ceramics by using Si powders during sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 5044–5050.
- [79] GUO Y, ZHANG Y, HUANG H, et al. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 125: 1093–1100.
- [80] XI X, SHUI A, LI Y, et al. Effects of magnesium oxychloride and silicon carbide additives on the foaming property during firing for porcelain ceramics and their microstructure[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(12): 3035–3041.
- [81] WANG H, CHEN Z, LIU L, et al. Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent[J]. *Ceram Inter*, 2018, 44(9): 10078–10086.
- [82] VOLLAND S, BRÖTZ J. Lightweight aggregates produced from sand sludge and zeolitic rocks[J]. *Constr Building Mater*, 2015, 85: 22–29.
- [83] VOLLAND S, KAZMINA O, VERESHCHAGIN V, et al. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates[J]. *Constr Building Mater*, 2014, 52: 361–365.
- [84] VOLLAND S. Influence of the mechanical activation of raw mixes on the properties of foam glass from sand sludge[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 125: 119–126.
- [85] MARTÍNEZ J D, BETANCOURT-PARRA S, CARVAJAL-MARIN I, et al. Ceramic light-weight aggregates production from petrochemical wastes and carbonates (NaHCO_3 and CaCO_3) as expansion agents[J]. *Constr Building Mater*, 2018, 180: 124–133.
- [86] MORENO-MAROTO J M, GONZÁLEZ-CORROCHANO B, ALONSO-AZCARATE J, et al. Development of lightweight aggregates from stone cutting sludge, plastic wastes and sepiolite rejections for agricultural and environmental purposes[J]. *J Environ Manage*, 2017, 200: 229–242.
- [87] MORENO-MAROTO J M, GONZÁLEZ-CORROCHANO B, ALONSO-AZCÁRATE J, et al. Manufacturing of lightweight aggregates with carbon fiber and mineral wastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 83: 335–348.
- [88] JIANG C, HUANG S, LI G, et al. Formation of closed-pore foam ceramic from granite scraps[J]. *Ceram Inter*, 2018, 44(3): 3469–3471.
- [89] SOLTAN A M M, KAHL W A, ABD ELRAOOF F, et al. Lightweight aggregates from mixtures of granite wastes with clay[J]. *J Cleaner Product*, 2016, 117: 139–149.
- [90] GONZÁLEZ-CORROCHANO B, ALONSO-AZCÁRATE J, RODAS M. Effect of prefiring and firing dwell times on the properties of artificial lightweight aggregates[J]. *Constr Building Mater*, 2014, 53: 91–101.
- [91] MUELLER A, SCHNELL A, RUEBNER K. The manufacture of lightweight aggregates from recycled masonry rubble[J]. *Constr Building Mater*, 2015, 98: 376–387.
- [92] GE X, ZHOU M, WANG H, et al. Preparation and characterization of ceramic foams from chromium slag and coal bottom ash[J]. *Ceram Inter*, 2018, 44(10): 11888–11891.
- [93] WEI Y L, KO G W. Recycling steel wastewater sludges as raw materials for preparing lightweight aggregates[J]. *J Cleaner Product*, 2017, 165: 905–916.
- [94] CHRISTOGEROU A, KAVAS T, ANGELOPOULOS G N. Synergy of boron containing solid wastes and fructose for the production of lightweight aggregates: microstructure and properties[J]. *Waste Biomass Valorizat*, 2013, 5(4): 733–741.
- [95] KAVAS T, CHRISTOGEROU A, PONTIKES Y, et al. Valorisation of different types of boron containing wastes for the production of lightweight aggregates[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185(2/3): 1381–1389.
- [96] HAN M C, HAN D, SHIN J K. Use of bottom ash and stone dust to make lightweight aggregate[J]. *Constr Building Mater*, 2015, 99: 192–199.
- [97] BAINO F, FERRARIS M. Production and characterization of ceramic foams derivevitrified bottom ashes[J]. *Mater Lett*, 2019, 236: 281–284.
- [98] ASSEFI M, MAROUFI S, MANSURI I, et al. High strength glass foams recycled from LCD waste screens for insulation application[J]. *J Cleaner Product*, 2021, 280: 124311.
- [99] ZHU X, SUN N, HUANG Y, et al. Preparation of full tailings-based foam ceramics and auxiliary foaming effect of vanadium-titanium magnetite tailings[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 571: 121063.
- [100] CHEN Z, WANG H, JI R, et al. Reuse of mineral wool waste and recycled glass in ceramic foams[J]. *Ceram Inter*, 2019, 45(12): 15057–15064.
- [101] BAI J, YANG X, SHI Y, et al. Fabrication of directional SiC porous ceramics using Fe_2O_3 as pore-forming agent[J]. *Mater Lett*, 2012, 78: 192–194.
- [102] XI X, XU L, SHUI A, et al. Effect of silicon carbide particle size and CaO content on foaming properties during firing and microstructure of porcelain ceramics[J]. *Ceram Inter*, 2014, 40(8): 12931–12938.
- [103] JI R, ZHANG Z, HE Y, et al. Synthesis, characterization and modeling of new building insulation material using ceramic polishing waste residue[J]. *Constr Building Mater*, 2015, 85: 119–126.
- [104] GARCÍA-TEN J, SABURIT A, BERNARDO E, et al. Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(4): 745–752.
- [105] ZHAI C, LI Z, ZHU Y, et al. Effects of Sb_2O_3 on the mechanical properties of the borosilicate foam glasses sintered at low temperature[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2014, 2014: 1–6.
- [106] HWANG J Y, YU J H, KANG K. A study of the gasification of carbon black with molten salt of Li_2CO_3 and K_2CO_3 for application in the external anode media of a direct carbon fuel cell[J]. *Curr Appl Phys*, 2015, 15(12): 1580–1586.
- [107] ØSTERGAARD M B, PETERSEN R R, KÖNIG J, et al. Effect of alkali phosphate content on foaming of CRT panel glass using Mn_3O_4 and carbon as foaming agents[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 482: 217–222.
- [108] SHI H, FENG K Q, WANG H B, et al. Influence of aluminium nitride as a foaming agent on the preparation of foam glass ceramics from high-titanium blast furnace slag[J]. *Inter J Miner, Metall Mater*, 2016, 23(5): 595–600.
- [109] KÖNIG J P R R, YUE Y. Influence of the glass calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(6): 1591–1598.
- [110] DONDI M, CAPPELLETTI P, D'AMORE M, et al. Lightweight aggregates from waste materials: Reappraisal of expansion behavior and prediction schemes for bloating[J]. *Constr Building Mater*, 2016, 127: 394–409.
- [111] CHINNAM R K, FRANCIS A A, WILL J, et al. Functional glasses

- and glass ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 365: 63–74.
- [112] DUCMAN V, KORAT L, LEGAT A, et al. X-ray micro-tomography investigation of the foaming process in the system of waste glass silica mud-MnO₂[J]. *Mater Charact*, 2013, 86: 316–321.
- [113] PETERSEN R R, KÖNIG J, YUE Y. The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO₂[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 425: 74–82.
- [114] 王向科. 以废玻璃为原料的泡沫玻璃的制备及性能探究[D]. 天津大学, 2016.
WANG Xiangke. Preparation and properties of foam glass with waste glass as raw material (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [115] WANG H, FENG K, SUN Q. Effect of calcium carbonate on the preparation of glass ceramic foams from water-quenched titanium-bearing blast furnace slag and waste glass[J]. *Advances in Appl Ceram*, 2018, 117(5): 312–318.
- [116] KIM H, LEE S, HAN Y, et al. Control of pore size in ceramic foams: Influence of surfactant concentration[J]. *Mater Chem and Phys*, 2009, 113(1): 441–444.
- [117] PTÁČEK P, LANG K, ŠOUKAL F, et al. Preparation and properties of nanostructured ceramic foam from kaolinite[J]. *Powder Technol*, 2014, 253: 29–34.
- [118] ZHANG J Y, FU Y M, ZENG X M. Compressive properties of open-cell ceramic foams[J]. *Transact Nonferr Met Soc China*, 2006, 16: s453–s456.
- [119] LIANG B, ZHANG M, LI H, et al. Preparation of ceramic foams from ceramic tile polishing waste and fly ash without added foaming agent[J]. *Ceram Inter*, 2021, 47(16): 23338–23349.
- [120] KUANG F H, WANG S M, GAO C, et al. Unique microstructure and thermal insulation property of a novel waste-utilized foam ceramic[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 48: 175–179.
- [121] FANG W, HOU L, LI Y. Foaming mechanism of SiC in steel slag foamed ceramics[J]. *ISIJ Internat*, 2021, 61(3): 1043–1052.
- [122] BENZERGA R, LAUR V, LEBULLENGER R, et al. Waste glass recycling: A step toward microwave applications[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 67: 261–265.
- [123] ABBASI S, MIRKAZEMI S M, ZIAEE A, et al. The effects of Fe₂O₃ and Co₃O₄ on microstructure and properties of foam glass from soda lime waste glasses[J]. *Glass Phys Chem*, 2014, 40(2): 173–179.
- [124] GALLO L S A, DE MARCHI MOSCA T, TEIDER B H, et al. Effects of lithium oxide on the crystallization kinetics of Na₂O·2CaO·3SiO₂ glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 408: 102–114.
- [125] LI J, CAO J, XU B, et al. Effect of gas–solid interface on pore wall microstructure evolution during thermal melting of foamed ceramics[J]. *J Therm Anal Calorimetry*, 2021, 147(3): 2035–2046.
- [126] 李伟光. 碱铝硅质尾矿发泡陶瓷材料的研究与应用[D]. 北京建筑大学, 2018.
LI Weiguang. Research and application of foamed ceramic material from alkali aluminum siliceous tailings (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2018.
- [127] YAN Z, WANG Z, LIU H, et al. Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2015, 113: 491–498.
- [128] ATTILA Y, GÜDEN M, TAŞDEMİRİ A. Foam glass processing using a polishing glass powder residue[J]. *Ceram Inter*, 2013, 39(5): 5869–5877.
- [129] HASHEMINIA S, NEMATI A, EFTEKHARI YEKTA B, et al. Preparation and characterisation of diopside-based glass ceramic foams[J]. *Ceram Inter*, 2012, 38(3): 2005–2010.
- [130] VERNEROVÁ M, CINCIBUSOVÁ P, KLOUŽEK J, et al. Method of examination of bubble nucleation in glass melts[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 411: 59–67.
- [131] AVINASH G, HARIKA V, SANDEEPIKA C, et al. Pore size control in aluminium foam by standardizing bubble rise velocity and melt viscosity[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 338: 012010.
- [132] ZHANG J, LIU B, ZHANG S. A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications[J]. *Sci Tot Environ*, 2021, 781: 146727.
- [133] PABST W, UHLÍŘOVÁ T, GREGOROVÁ E, et al. Young's modulus and thermal conductivity of closed-cell, open-cell and inverse ceramic foams-model-based predictions, cross-property predictions and numerical calculations[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(6): 2570–2578.
- [134] 赵翀, 胡飞, 张国涛, 等. 闭孔泡沫陶瓷的研究现状及耐火极限问题[J]. *中国陶瓷*, 57(5): 50–52.
ZHAO Chong, HU Fei, ZHANG Guotao, et al. China Ceram(in Chinese), 57(5): 50–52.
- [135] CHUANG K H, LU C H, CHEN J C, et al. Reuse of bottom ash and fly ash from mechanical-bed and fluidized-bed municipal incinerators in manufacturing lightweight aggregates[J]. *Ceram Inter*, 2018, 44(11): 12691–12696.
- [136] LAUR V, BENZERGA R, LEBULLENGER R, et al. Green foams for microwave absorbing applications: synthesis and characterization[J]. *Mater Res Bull*, 2017, 96: 100–106.
- [137] BENHAOUA F, AYADI A, STITI N, et al. Elaboration and characterization of a cellular glass based cullet loaded with carbon fibers[J]. *Mater Lett*, 2015, 160: 278–281.
- [138] 张文毓. 泡沫陶瓷的研究现状与应用进展[J]. *陶瓷*, 2019(11): 10–13.
ZHANG Wenyu. Ceramic (in Chinese), 2019, (11): 10–13.
- [139] RANGEL E M, MELO C C N D, MACHADO F M. Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye[J]. *BOL SOC ESP CERAM V*, 2019, 58(3): 134–140.
- [140] RAN H T, TU S C, LI C, et al. Preparation and oil removal efficiency of foamed ceramics from red mud and fly ash[J]. *Transact Mater Heat Treat*, 2016, 37: 31–35.
- [141] JIANG C C, ZHANG X Z, WANG D, et al. Recycling fly ash and red mud to manufacture self-foaming ceramic foams[J]. *Ceram Silikaty*, 2020, 64(4): 371–378.