

УДК 666.189.3

ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ВСПЕНИВАНИЯ СТЕКЛА И СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

© 2022 г. Б. М. Гольцман^а, *, Е. А. Яценко^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

*e-mail: boriuspost@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2022 г.

После доработки 25.06.2022 г.

Принята к публикации 26.06.2022 г.

Рассмотрены основные тенденции получения пеностекольных материалов. Описаны основы физико-химического взаимодействия компонентов стекла и порообразователя. Выявлены общие закономерности процессов газовыделения при термической обработке пеностекольных шихт с применением соединений, наиболее часто используемых в качестве порообразователей: карбонаты, углерод, карбид кремния. Дана критическая оценка известных исследований, показавшая отсутствие обоснование конкретного порообразователя, а также различия и неточности при описании реакций газовыделения.

Ключевые слова: пеностекло, вспенивание, порообразователь, карбонат, углерод

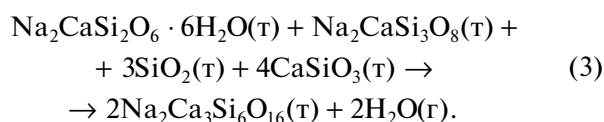
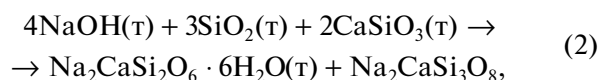
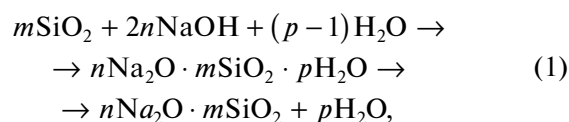
DOI: 10.31857/S0040357122050050

ВВЕДЕНИЕ

Практически единственным материалом, удовлетворяющим современным требованиям к пожаробезопасности и долговечности, является пеностекло, представляющее собой материал, состоящий из газовых пор, разделенных перегородками из стекловидного вещества. Производство пеностекла основано на постепенном размягчении спеченного стекла при непрерывном нагревании и одновременном разложении частиц порообразователя с выделением газообразных продуктов, задерживающихся в вязкой массе стекла. Давление газов постепенно увеличивается, заставляя массу расплавленного стекла расширяться. При последующем охлаждении стекломасса затвердевает с образованием ячеистой структуры [1]. Полученный материал обладает рядом преимуществ, в числе которых, кроме высоких теплоизоляционных свойств, полная негорючесть, стойкость ко всем химическим и биологическим воздействиям, долговечность и другие.

Способы формирования пористой структуры в силикатном каркасе весьма разнообразны. В данной статье будут рассмотрены процессы, происходящие при вспенивании стекол по “традиционной” технологии с применением добавок порообразователей. Известные технологии “самовспенивания”, а также т.н. “гидратного” вспенивания рассмотрены не будут по следующим причинам. “Самовспенивание” протекает за счет горючих примесей в

исходном сырье и связано, в основном, с окислением углеродсодержащих примесей, разложением карбонатных примесей, а также восстановлением Fe_2O_3 , т.е. с теми же соединениями, которые вводятся в качестве порообразователей [2, 3]. “Гидратное” вспенивание по механизму более близко к технологии геополимеров, чем к технологии пеностекла. Процесс газовыделения схематически можно представить реакциями (1)–(3) [4–6]:

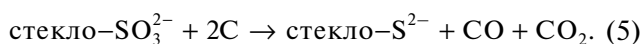


Для ее протекания необходимо введение 15–20 мас. % NaOH (в зависимости от состава силикатного сырья). Таким образом, эта технология существенно отличается от технологии пеностекла как по механизму газовыделения, так и по количеству необходимого порообразователя. Сюда же можно отнести и вспенивание за счет дегидратации жидкого стекла, протекающее по схожему

механизму [7, 8]. В работе [8] описана 4-стадийная диссоциация жидкого стекла, включающая поверхностное испарение при комнатной температуре; двухэтапный гидролиз кремниевой кислоты; разложение гидрата силиката натрия.

В связи с этим, исследования в области пено-стекляных материалов весьма активны в последние годы. Так, по данным базы Scopus статьи с ключевым словом “foam glass” (“пеностекло”) до 2010 г. выходили в количестве 3–12 в год, а после 2010 года начался стремительный рост публикаций: в 2011 году их было 23, в 2016 – 45, а в 2020 – 81. Следует отметить, что, несмотря на включение в результаты не только “классического” пеностекла, но и пеностеклокерамики, “гидратного” пеностекла и некоторых других материалов, тренд на разработку вспененных стекломатериалов остается очевидным.

Фундаментальные монографии, посвященные процессам вспенивания стекла и основным технологическим этапам его производства, были написаны Ф. Шиллом (Чехословакия) [9] и Б.К. Демидовичем (СССР) [1]. Ф. Шилл разработал классификацию порообразующих веществ, включающую нейтрализационные (чаще всего карбонаты) и окислительно-восстановительные (чаще всего, углеродные) порообразователи, предложил схемы их взаимодействия с силикатной массой и газовой выделению, а также рассмотрел основные особенности производства пеностекла. Им были предложены следующие схемы реакций для нейтрализационных (4) и окислительно-восстановительных порообразователей (5), а также описаны основные особенности структуры и свойств пеностекол, получаемых на их основе.



На основе этих данных Б.К. Демидовичем был проведен термодинамический расчет более 50 реакций, которые могут протекать при взаимодействии порообразователя, компонентов стекла, водяного пара и других составляющих пеностекляной шихты. На основании данных расчетов и экспериментальных данных описаны основные процессы, протекающие при вспенивании стекла с применением углеродных порообразователей, а также изучены свойства получаемых пеностекол. Эти труды заложили мощный теоретический фундамент технологии вспенивания стекла, однако из-за языкового барьера они мало известны в мировой науке.

Наиболее полно сведения о синтезе различных вспененных материалов представлены в книге международного коллектива авторов “Пеностеклокерамика: структура, производство, свойства и применение” [10]. В данной книге пеностеклу посвящена отдельная глава, которая практически не

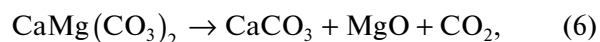
рассматривает физико-химические процессы, протекающие при газовой выделении и вспенивании стекломассы. Сведения, представленные в данной главе, будут приведены ниже.

Анализируя публикации по тематике пено-стекла в изданиях различного уровня, можно заметить, что основное внимание в них уделяется, чаще всего, чисто практическим вопросам использования нетрадиционного сырья либо изучения отдельных аспектов технологии. Обоснование выбора конкретного порообразователя не производится практически никогда. Более того, даже для выбранного порообразователя гипотезы, описывающие механизм газовой выделения при его использовании, приводятся крайне редко. А в тех случаях, когда такие гипотезы все же выдвигаются, их описание зачастую дискуссионно, что будет изложено ниже. Исходя из анализа публикаций в высокорейтинговых международных журналах, можно выделить следующие виды веществ, наиболее часто используемых в качестве порообразователей: углерод, карбид кремния, карбонаты щелочноземельных металлов.

ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБОНАТОВ

Выбор карбонатов в качестве порообразователей осуществляется примерно в 20% исследований. Чаще всего применяется CaCO_3 (в форме кальцита или яичной скорлупы), реже доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, и наименее распространено использование Na_2CO_3 . Как указывалось выше, причины выбора карбонатов в качестве порообразователя приводятся в исследованиях исключительно редко. Из основных причин для выбора карбонатов можно выделить две. Во-первых, вспенивание с применением карбонатов не сопровождается изменением цвета стекла, что позволяет получать цветные пеностекла [11]. Во-вторых, в стекольной промышленности соли щелочных и щелочноземельных металлов выполняют роль плавней, что позволяет снизить температуру спекания и вспенивания шихт. По этой причине в некоторых работах функция карбонатов указывается именно как плавней, а в качестве порообразователей используются другие соединения [12].

Исследованию процессов, протекающих при термической обработке стекольных шихт с карбонатными порообразователями, также уделяется очень мало внимания. Так, в работах [13] предлагаются следующие гипотезы газовой выделения при использовании доломита по реакции (6) (эндотермический пик при 800°C) и кальцита по реакции (7) (эндотермический пик при 890°C).

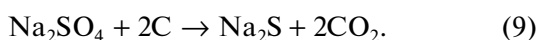
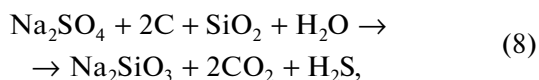


Безусловно, данные реакции вносят определенный вклад в газовыделение внутри шихты. Однако взаимодействие карбонатов с кремнекислородной основой, описанное схематичной реакцией (4), в данной работе не рассматривается. В то же время, в [10] рассматриваются различия при вспенивании стекол с добавлением 5 мас. % CaCO_3 (увеличение объема 450%) и Na_2CO_3 (увеличение объема 90%). Такую разницу во вспенивании авторы объясняют различным влиянием остаточных CaO и Na_2O на вязкость и поверхностное натяжение стеклорасплава, однако данная гипотеза не подтверждается теоретическими или экспериментальными результатами. В качестве альтернативы карбонатам также предлагается сульфат кальция (в форме гипса), причем порообразующим газом является SO_2 , обладающий более низкой теплопроводностью, чем CO_2 , но требующий более тщательного контроля производства из-за своей вредности.

ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДА

Вспенивание с использованием различных форм углерода (сажа, графит, коксовый орешек, антрацит, активированный уголь и пр.) используется более, чем в 30% исследований. Кроме того, подавляющее большинство промышленных производств пеностекла, включая мирового лидера – компанию Pittsburgh Corning – используют углерод и его производные, что подтверждает целесообразность и важность исследований в области синтеза пеностекла с использованием окислительно-восстановительных порообразователей.

Наиболее полно процессы, происходящие при вспенивании стекла с применением углерода, рассмотрены Б.К. Демидовичем. Им описаны процессы окисления углерода серой(VI), содержащейся в стекле, что развивает идеи Ф. Шилла, предложившего принципиальную схему окислительно-восстановительного газовыделения по реакции (5). Термодинамические расчеты, проведенные в [1], установили, что реакция восстановления сульфатной серы твердым углеродом в силикатном стекле в атмосфере водяных паров протекает согласно реакции (8). В случае отсутствия или малого количества водяных паров наиболее вероятным путем восстановления сульфатов является реакция (9).

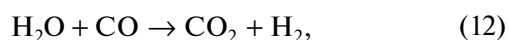
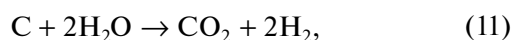
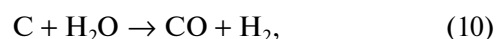


Вспенивающий газ, присутствующий в закрытых порах, в основном представляет собой смесь CO_2 и CO . Также следует понимать, что реакции (8)–(9) имеют определенную схематичность, по-

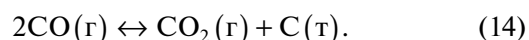
скольку в реальном стеклорасплаве сульфаты и кремнезем не существуют отдельно, а включены в трехмерный кремнекислородный каркас. Также авторами [14] высказываются справедливые опасения по поводу присутствия в готовом пеностекле восстановленной серы S^{2-} . Однако данный факт нельзя назвать серьезным недостатком, поскольку содержание сульфид-ионов в пеностекле настолько незначительно, что практически не улавливается при хроматографическом анализе, несмотря на его четкое органолептическое присутствие. Это объясняется авторами [15] высокой чувствительностью органов обоняния человека к H_2S с пределом распознавания 0.0047 мг/м^3 . Кроме того, сероводород присутствует только внутри ячеек пеностекла и не может попасть в окружающую среду без нарушения целостности материала.

Остаточный углерод (согласно [10], в форме графита) распределяется на границе раздела газовой и жидкой фаз, что снижает поверхностную энергию границы раздела и стабилизирует поры. Также остаточный углерод окрашивает итоговое пеностекло в серо-черный цвет [9]. Однако в других исследованиях утверждается, что возможные отложения углерода на поверхности пор не являются причиной темной окраски, захват углерода стеклом маловероятен, а темный цвет может быть вызван восстановлением ионов переходных металлов [16, 17].

Учитывая окислительно-восстановительный характер газообразования при использовании углерода, во многих работах вводятся добавки, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях совместно с углеродом. Наиболее простым вариантом, описанным еще Демидовичем, является использование воды, взаимодействующей с углеродом по реакциям (10)–(11). Такой механизм подтверждают другие исследования [10, 18, 19]. Также предлагаются варианты более глубокого окисления по реакции (12) и окисления непосредственно кислородом по реакции (13).



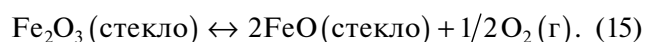
При этом считается [20], что газовая смесь CO_2/CO , находящаяся в равновесии с углеродом, превратится в CO_2 в соответствии с равновесием Будуара (реакция (14)):



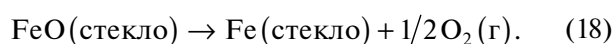
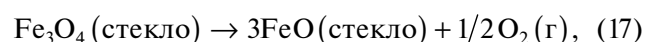
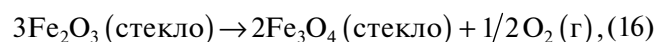
В то же время, в работе [21] на основе экспериментальных данных показано, что реакции (10)–(11) вносят значительно меньший вклад в газооб-

разование в сравнении с реакцией (13). Однако в любом случае вода оказывает положительное влияние на вспенивание стекломассы как за счет выделения дополнительного объема газов, так и за счет улучшения взаимодействия между частицами стекла. Так, в работе [22] показано, что введение даже 1 мас. % воды в порообразующую смесь позволяет снизить ее плотность на 12%, а также многократно повысить равномерность пористой структуры.

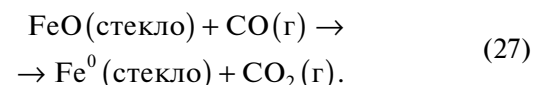
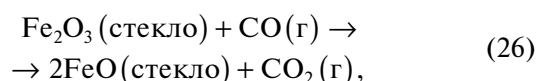
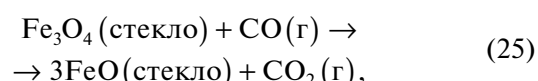
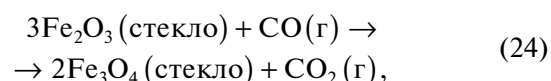
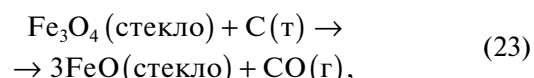
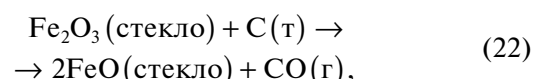
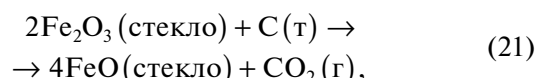
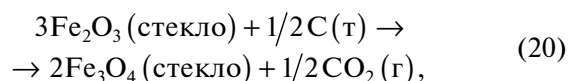
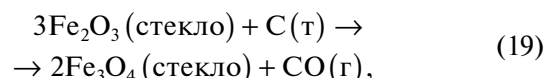
В связи с неоднозначностью взаимодействия углерода с водяным паром, многие исследователи используют различные добавки, обладающие окислительно-восстановительным потенциалом. Наиболее доступным соединением, выполняющим эту функцию, является оксид железа, присутствующий в стекле. Известно, что в расплаве щелочно-силикатного стекла всегда существует характерное равновесие между трех- и двухвалентным железом с выделением кислорода [10]. Восстановление Fe(III) до Fe(II) по реакции (15) ведет к выделению кислорода, необходимого для окисления углерода в пиропластическом стекле.



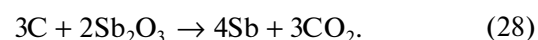
Железо в чистых твердых фазах Fe–O может присутствовать в виде Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO и Fe. Распределение ионов железа в натрий–кальций–силикатном стекле между различными состояниями зависит от степени окисления и связанного с ним окислительно-восстановительного равновесия, которое зависит от состава стекла и условий плавления (например, температуры и обмена с кислородом) из атмосферы). В общем, в стекле могут протекать реакции (16)–(18) [17].



Согласно [17, 23, 24], восстановление оксида железа при нагревании происходит в два этапа. Первая стадия восстановления соответствует реакции (16), а вторая – реакции (17). Это показывает, что существует вероятность того, что при более низких температурах стекла и больших концентрациях железа железо может быть включено в силикатные стекла в виде Fe₃O₄. Равновесие оксида железа в окисленном расплаве натрий–кальций–силикатного стекла при более высоких температурах обычно описывается реакцией (15). Взаимодействие различных состояний оксида железа в стекле с твердым углеродом или газообразным СО на границе “стекло–углерод” может быть описано реакциями (19)–(27) [10, 25]:

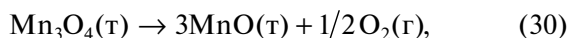
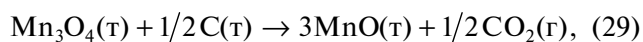


Реакции (19)–(23) показывают, что при использовании углерода можно ожидать четыре различных газообразующих реакции (20)–(23) и (24)–(26). Следует отметить, что реакции (24)–(26) не приводят к дополнительному газообразованию, а изменяют состав газовой фазы внутри поры. Образовавшийся СО₂ можно восстановить до СО по равновесию Будуара (реакция (14)), предполагая избыток углерода. Помимо оксидов железа, известны работы с применением других поливалентных ионов, в частности, оксида сурьмы по реакции (28) [26].

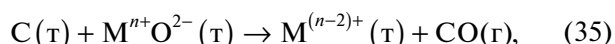
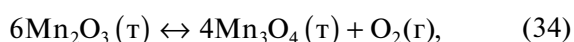
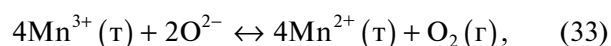


Однако наиболее часто в качестве окислительной добавки используются различные оксиды марганца. Наиболее подробно процессы, происходящие при термообработке шихт с использованием смеси углерода и оксида марганца, а также связки жидкого стекла, рассмотрены в цикле работ [20, 21]. В качестве основной реакции, протекающей при термообработке шихт при дефиците кислорода, указана реакция (29). Также на основе шихт с различным соотношением углерода, Mn₃O₄ и жидкого стекла изучен вклад каждого из компонентов в газообразование. Показано, что наименьший вклад (2–6%) в формирование порообразующих газов оказывает восстановление Mn₃O₄ по реакции (30). Несколько больше газов (до 7%) образуется за счет окисления углерода по реакциям (11) и (13). Газы за счет испарения воды из жидкого стекла формируют 20–30% от всего

объема вспенивающих газов. И наибольшее количество газов (до 70%) формируется при взаимодействии оксида марганца и углерода по реакциям (31)–(32), причем реакция (31) указана как менее значимая.

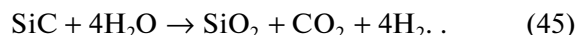
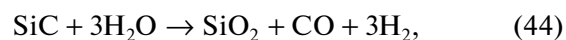
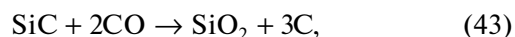
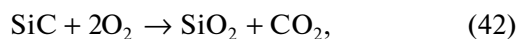
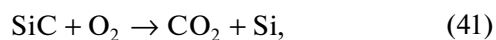
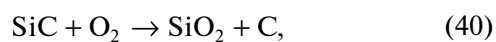
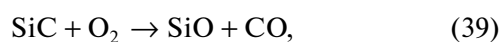
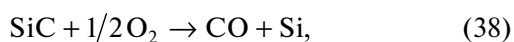
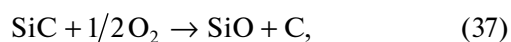


В работе [20] процесс окисления–восстановления оксидов марганца в стеклорасплаве рассмотрен более подробно. Показано, что при нагревании происходит последовательное восстановление марганца по цепи реакций (33) → (35) → (30). Выделяющийся при этом молекулярный кислород может выступать как в качестве вспенивающего газа, так и в качестве окислителя для углеродного порообразователя. В результате проведенных исследований была разработана общая схема окислительно-восстановительного взаимодействия иона поливалентного металла М с углеродным порообразователем с выделением СО (реакция (35)) и СО₂ (реакция (36)).

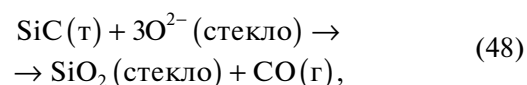
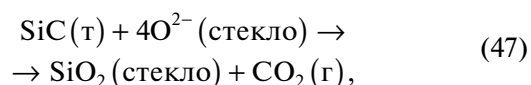


ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ

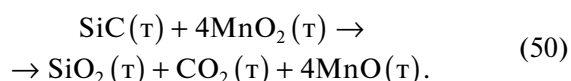
Еще одним эффективным порообразователем, способным формировать однородную пористую структуру пеностекла с точными и контролируруемыми размерами пор, является карбид кремния (SiC) [27]. Порообразующая активность SiC наблюдается при более высоких температурах, чем для углерода (950–1150°C), а реакции SiC с атмосферой и составляющими стекла гораздо сложнее, чем реакции углерода. В работах [10, 27–29] показано, что между SiC и различными газами термодинамически возможен ряд реакций (37)–(45).



После компактирования шихты, состоящей из стекла и карбида кремния, необходимый для процесса вспенивания кислород может поступать из двух разных источников: (а) кислорода, растворенного в стекле, и (б) атмосферы, в которой происходит обжиг образца. Окисление SiC в окислительной атмосфере по-разному протекает при температурах ниже (реакция (46)) и выше (реакция (39)) 1400°C [30]. Эти реакции будут связаны с увеличением веса и потерей массы образцов соответственно. При окислении за счет растворенного кислорода предлагаются реакции (47)–(48) [31–34]. Кроме того, в работе [35] в качестве реакции газообразования предлагается даже взаимодействие карбида кремния с кремнеземом, представленное реакцией (49).



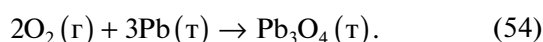
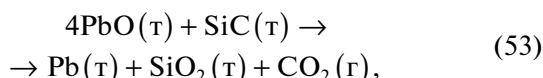
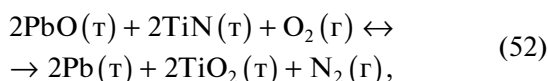
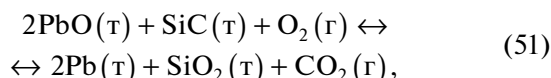
Поскольку SiC также является углеродным порообразователем, то перспективным является дополнительное введение окислителей по аналогии с описанным выше для углерода. Так, в работе [36] предлагается совместное введение SiC и MnO₂, что позволит интенсифицировать газовыделение СО₂ по реакции (50).



В работе [37] показана эффективность SiC или Si₃N₄ вместе с легко восстанавливаемыми соединениями. В частности, Si₃N₄ реагирует с оксидами переходных металлов (MnO₂, Fe₂O₃, Co₂O₃, NiO, CuO) с выделением N₂ и N₂O, что приводит к очень большому расширению (увеличение объема примерно в 10 раз) и низкой объемной плотности (100 кг/м³).

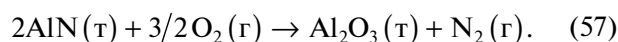
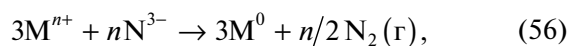
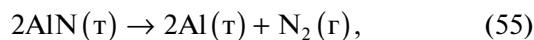
Перспективным следствием описанных окислительно-восстановительных процессов вспенивания является возможность связывания потенциально опасных элементов. Наиболее хорошо изучен вопрос связывания свинца, содержащегося в стеклах электронно-лучевых трубок. Их утилизация, строго ограниченная в Евросоюзе, может быть решена несколькими путями, наиболее перспективными из которых является инкапсу-

лирование и экстракция свинца. Восстановление свинца (II) до металлического свинца происходит в результате реакции между порообразователем и оксидом свинца, содержащимся в стекле, с образованием порообразующего газа. В цикле исследований [38, 39] в качестве порообразователя предлагается SiC (реакция (51)) и TiN (реакция (52)), причем образующиеся в результате реакций SiO₂ и TiO₂ находятся в стеклофазе. В то же время в работе [31] процесс взаимодействия оксида свинца и карбида кремния характеризуется реакциями (53)–(54).



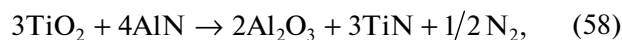
ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

Помимо описанных выше наиболее распространенных порообразователей известны работы с применением других газообразующих соединений. Известен ряд исследований по использованию в качестве порообразователя нитридов, как самостоятельно, так и в смеси с окислительными добавками. В работах [40, 41] процесс разложения AlN предлагается описывать реакцией (55). Также предлагается более общее описание газообразования по реакции (56). Далее “восстановленный алюминий окисляется кислородом, присутствующим в стекле, и образовавшийся оксид алюминия растворяется в вязком расплаве стекла” [41]. Сопоставляя предлагаемые стадии гипотезы, неясно, почему тогда в реакциях (55)–(56) отсутствует кислород, который будет влиять на окисление продуктов реакции, а, например, реакция (55) не представлена реакцией (57). Также представляет интерес, влияет ли кислород на формирование газовой фазы, происходит ли образование оксидов азота или окисляется только алюминий.

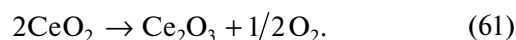
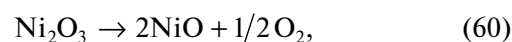


Интенсификация газообразования нитридных порообразователей может быть достигнута за счет введения окислительных добавок. В [41] в качестве такой добавки используется TiO₂ (реакция (58)), а также указывается возможность приме-

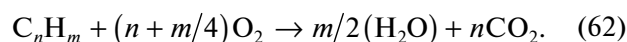
ния Fe₂O₃, окислительно-восстановительный потенциал которого описан выше. Также описано совместное использование Si₃N₄ и 6MnO₂, взаимодействие которых при полном восстановлении MnO₂ до MnO описывается реакцией (59) [42].



Авторами [43] предлагается в качестве порообразователей использовать оксиды переходных элементов. В частности, предлагаются следующее описание восстановления оксидов никеля (реакция (60)) и церия (реакция (61)). Очевидно, что механизм реакции аналогичен восстановлению оксидов марганца, железа и пр., описанными выше. В связи с этим целесообразность использования вместо них весьма дорогого оксида церия вызывает некоторые вопросы.



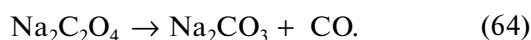
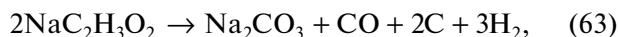
Отдельным активно развивающимся направлением является применение в качестве порообразователей различных органических соединений. Газообразование здесь происходит за счет двух взаимосвязанных процессов: 1) испарение и/или горение органического порообразователя с образованием газовой фазы; 2) окисление остаточного углерода, сформированного из-за неполного сгорания органического порообразователя. Горение (окисление) органических веществ в идеальном случае приводит к образованию водяного пара и углекислого газа по реакции (62).



Такое описание, в частности, предлагается в статье [44], где вспенивание осуществляется за счет охлаждающей жидкости на масляной основе. Однако необходимо учитывать несколько факторов. Во-первых, реальное окисление практически всегда отклоняется от приведенного идеального случая. Это вполне актуально для вспенивания стекла, поскольку во внутренних слоях образца наблюдается дефицит кислорода, что ведет к неполному окислению. Во-вторых, данная реакция применима только для соединений, состоящих из углерода, водорода и кислорода. При наличии других элементов данная реакция становится неприменима. Поэтому, учитывая отсутствие в данной работе химического состава порообразователя, судить о применимости реакции (62) в конкретном случае затруднительно.

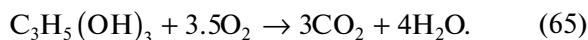
В патенте [45] показана возможность применения в качестве порообразователя спектра органических соединений: лаурилсульфат натрия, олеат натрия, стеарат натрия, салицилат натрия, ацетаты натрия, кальция и железа и т.д. В данном

патенте утверждается, что активность вспенивания сильно зависит от формирования остаточного углерода. В качестве примеров приведены реакции разложения ацетата натрия и оксалата натрия и указано, что образование свободного углерода при разложении ацетата по реакции (63) ведет к гораздо более интенсивному газообразованию, чем при разложении оксалата (реакция (64)), где углерод не образуется. Однако в данных реакциях не учитывается взаимодействие с кислородом, хотя термическая обработка ведется в окислительной атмосфере.

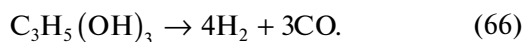


Особое место среди органических порообразователей занимает глицерин, который уже используется в качестве порообразователя на ряде российских и зарубежных предприятий по производству пеностекла [46, 47]. В качестве основной реакции газообразования указывается взаимодействие углерода, сформированного за счет термодеструкции глицерина, и серы в стекломассе, т.е. согласно реакции (5). Сравнительный анализ газообразующей эффективности различных органических соединений [48] показал наибольшую эффективность глицерина среди изученных соединений.

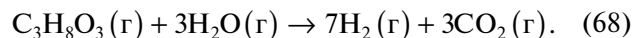
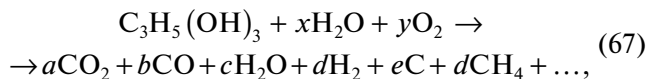
Исследование процессов, протекающих при использовании глицерина, позволили выявить некоторые особенности процессов, происходящих при его термической обработке, а также показали их сложность и комплексность, т.к. при использовании глицеринового порообразователя процесс вспенивания дополнительно осложняется процессами термического разложения глицерина. Процесс горения глицерина можно описать стехиометрическим уравнением (65) [49].



Однако данная реакция возможна только в идеальных стехиометрических условиях, что практически недостижимо при реальном синтезе. В этом случае термическое разложение глицерина протекает по двум механизмам: пиролиз и риформинг (паровая конверсия). При пиролизе глицерина возможно получение широкого ряда продуктов, в том числе: при температуре ниже 350°C – акролеин, при температуре около 450°C – ацетальдегид и аллиловый спирт и т.д. С дальнейшим повышением температуры процент разложения глицерина значительно увеличивается, и при температурах около 800°C образуется, в основном, смесь CO, H₂, CO₂, CH₄ и C₂H₄ [50, 51]. Полный пиролиз глицерина можно представить реакцией (66).



Конверсия глицерина в монооксид углерода, водород и углеводороды происходит в присутствии воды или водяных паров в атмосфере воздуха по реакции (67) [52]. При паровом реформинге глицерина реакция протекает по схеме (68).



Процессы, протекающие при введении глицерина в пеностекляную шихту, были рассмотрены в работах [5, 53]. Было показано, что при термообработке смеси стеклопорошка и глицерина вспенивания не происходит, поскольку глицерин испаряется при 187°C. Для удержания газов внутри образца необходимо дополнительное введение жидкого стекла. При этом молекулы жидкого стекла окружают глицерин, препятствуя его испарению и сохраняя его до более высоких температур. При нагревании до 393°C происходит самовоспламенение (окисление) глицерина с образованием порообразующих газов и остаточного углерода. Далее остаточный углерод частично окисляется компонентами стекла и водяным паром, что описано выше, а частично остается на стенках пор, окрашивая их в темный цвет. Необходимость присутствия в шихте сульфат-ионов была убедительно показана в работе [54], где в качестве основного стекла было использовано фосфатное стекло, не содержащее серы, которая вводилась дополнительно в виде H₂SO₄.

Анализируя всю представленную выше информацию, можно сделать ряд выводов. В первую очередь, процессы газовой выделенности при термической обработке пеностеклянных шихт весьма сложны. Формирование порообразующих газов может осуществляться за счет разложения газообразователя, окислительно-восстановительных процессов в стекле, а также взаимодействия порообразователя, шихты и газовой фазы. Во-вторых, выбору и обоснованию конкретного порообразователя внимание уделяется очень редко. При этом подбор порообразующего соединения с учетом химического состава основного сырья позволил бы интенсифицировать вспенивание и получить более качественный материал. Так, к примеру, использование в работе [43] оксидов переходных металлов (CeO) вызывает серьезные сомнения в экономической целесообразности такого выбора.

И, наконец, в работах, рассматривающих процессы газовой выделенности при термической обработке пеностеклянных шихт, описание данных процессов может сильно отличаться или быть крайне схематичным. Так, левая и правая часть реакции (51) соединены знаком обратимой реакции “ \leftrightarrow ”,

однако данная реакция является необратимой, что соответствует символу “→”. Кроме того, некоторые реакции (например, (53)) приведены без соблюдения стехиометрического равновесия. Также в ряде исследований в качестве связующего компонента используются органические соединения (в частности, поливиниловый спирт [43, 55]). В описании указано, что данное соединение разлагается при 400°C, однако влияние данной реакции на итоговое вспенивание не рассматривается. В то же время в реакциях разложения органических порообразователей (63)–(64) в качестве исходного реагента отсутствует кислород, хотя обжиг ведется в воздушной атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования в области пеностекельных материалов весьма активны в последние годы, и количество работ по теме выросло от 3–12 публикаций в период до 2010 года до 81 в 2020. Вспенивание стекла — это сложный многофакторный процесс, обусловленный разложением порообразователя и взаимодействием его со стекельной шихтой. Основные этапы механизма вспенивания при использовании различных порообразователей были описаны Ф. Шиллом (Чехословакия) и Б.К. Демидовичем (СССР). В данных монографиях была разработана классификация порообразующих веществ, предложены схемы их взаимодействия с силикатной массой и газовыделения, а также рассмотрены основные особенности производства пеностекла.

Основное внимание в публикациях по тематике пеностекла обычно уделяется чисто практическим вопросам использования нетрадиционного сырья либо изучения отдельных аспектов технологии. Обоснование выбора конкретного порообразователя не производится практически никогда, а для выбранного порообразователя гипотезы, описывающие механизм газовыделения при его использовании, приводятся крайне редко.

Исходя из анализа публикаций в высокорейтинговых международных журналах, можно выделить следующие виды веществ, наиболее часто используемых в качестве порообразователей: углерод, карбид кремния, карбонаты щелочноземельных металлов. Выбор карбонатов в качестве порообразователей осуществляется примерно в 20% исследований. Чаще всего применяется CaCO_3 (в форме кальцита или яичной скорлупы), реже доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, и наименее распространено использование Na_2CO_3 . Причиной их выбора может быть как отсутствие изменения цвета стекла, так и снижение температуры спекания и вспенивания шихт. В качестве основной реакции газовыделения указывается разложение карбона-

тов, однако не учитывается их взаимодействие с шихтой.

Вспенивание с использованием различных форм углерода используется более, чем в 30% исследований, а также на подавляющем большинстве промышленных производств пеностекла. Наиболее полно процессы, происходящие при вспенивании стекла с применением углерода, рассмотрены Б.К. Демидовичем. Показано, что газовыделение обеспечивается восстановлением сульфатной серы твердым углеродом в силикатном стекле в атмосфере водяных паров. Вспенивающий газ, присутствующий в закрытых порах, в основном представляет собой смесь CO_2 и CO . Присутствие в готовом пеностекле восстановленной серы нельзя назвать серьезным недостатком, поскольку содержание сульфид-ионов в пеностекле незначительно, а, кроме того, сероводород присутствует только внутри ячеек пеностекла и не может попасть в окружающую среду без нарушения целостности материала. Остаточный углерод распределяется на границе раздела газовой и жидкой фаз, что снижает поверхностную энергию границы раздела, стабилизирует поры и окрашивает итоговое пеностекло в серо-черный цвет. Часто работа совместно с углеродом вводится добавки, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях: вода, оксид железа, различные оксиды марганца.

Эффективным порообразователем, способным формировать однородную пористую структуру является карбид кремния SiC . Порообразующая активность SiC наблюдается при более высоких температурах, чем для углерода, а реакции SiC с атмосферой и составляющими стекла сложнее, чем реакции углерода. Необходимый для процесса вспенивания кислород может поступать из кислорода, растворенного в стекле, и атмосферы, в которой происходит обжиг. Газообразование также интенсифицируется при дополнительном введении окислителей (MnO_2 , Fe_2O_3 , TiN , PbO).

Помимо описанных наиболее распространенных порообразователей применяются и другие соединения: нитриды (как самостоятельно, так и в смеси с окислительными добавками), оксиды переходных элементов, органические соединения, среди которых можно особо выделить глицерин, причем процесс вспенивания при его использовании дополнительно осложняется процессами его термического разложения.

Таким образом, выбору и обоснованию конкретного порообразователя в современных исследованиях уделяется очень мало внимания. Предлагаемые схемы реакций газовыделения зачастую неполны и противоречат результатам других исследований. Кроме того, описание реакций крайне схематично, в них не соблюдается стехиомет-

рической равновесие, а также не учитывается влияние прочих компонентов шихты. В то же время, подбор порообразующего соединения с учетом химического состава основного сырья позволил бы интенсифицировать вспенивание и получить более качественный материал.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-00004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975.
2. Tsai C.-C., Wang K.-S., Chiou I.-J. Effect of SiO_2 – Al_2O_3 –flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge // *J. Hazard. Mater. B.* 2006. V. 134. P. 87.
3. Huang C.-H., Wang S.-Y. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate // *Constr. Build. Mater.* 2013. V. 43. P. 174.
4. Ivanov K.S. Preparation and Properties of Foam Glass-ceramic from Diatomite // *J. Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* 2018. V. 33. № 2. P. 273.
5. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Klimova L.V., Yatsenko L.A. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142(1). P. 119.
6. da Silva R.C., Kubaski E.T., Tenório-Neto E.T. et al. Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 511. P. 177.
7. Chen B., Luo Z., Lu A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 3555.
8. Amirhosseinia B.A., Mirkazemia S.M., Ghanbaria H. Effect of Temperature and Water Glass Addition on the Microstructure and Physical Properties of Soda-lime Foam Glass // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 2. P. 83.
9. Шилл Ф. Пеностекло. М.: Стройиздат, 1965.
10. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications / Eds. Scheffler M., Colombo P. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
11. Lakov L., Toncheva K., Staneva A. et al. Composition, synthesis and properties of color architecture building foam glass obtained from waste packing glass // *J. Chem. Technol. Metall.* 2013. V. 48. № 2. P. 130.
12. Volland S., Kazmina O., Vereshchagin V., Dushkina M. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates // *Constr. Build. Mater.* 2014. V. 52. P. 361.
13. 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 // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. P. 229.
14. Vaisman Ya.I., Ketov A.A., Ketov P.A. The Scientific and Technological Aspects of Foam Glass Production // *Glass Phys. Chem.* 2015. V. 41. № 2. P. 157. [Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Научные и технологические аспекты производства пеностекла // *Физика и химия стекла.* 2015. Т. 41. № 2. С. 214.]
15. Petersen R.R., König J., Iversen N. et al. The foaming mechanism of glass foams prepared from the mixture of Mn_3O_4 , carbon and CRT panel glass // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 2839.
16. König J., Petersen R.R., Yue Y. Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 9793.
17. Steiner A.C. Foam glass production from vitrified municipal waste fly ashes. PhD thesis. Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2006.
18. Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 15261.
19. Liu Y., Xie J., Hao P. et al. Study on Factors Affecting Properties of Foam Glass Made from Waste Glass // *J. Renewable Mater.* 2021. V. 9. № 2. P. 237.
20. König J., Petersen R.R., Yue Y., Suvorov D. Gas-releasing reactions in foam-glass formation using carbon and Mn_xO_y as the foaming agents // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 4638.
21. Hribar U., Spreitzer M., König J. Applicability of water glass for the transfer of the glass-foaming process from controlled to air atmosphere // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 282. P. 125428.
22. Karandashova N.S., Goltsman B.M., Yatsenko E.A. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2017. V. 262(1). P. 012020.
23. Russel C., Kohl R., Schaeffer H.A. Interaction between oxygen activity of Fe_2O_3 doped soda-lime-silicate glass melts and physically dissolved oxygen // *Glastechn. Ber.* 1988. V. 61(8). P. 209.
24. Freude E. Voltammetrische Untersuchungen des Redoxverhaltens polyvalenter Ionen in Glasschmelzen, insbesondere von Technetium. PhD thesis. Erlangen, Erlangen University, 1989.
25. König J., Petersen R.R., Iversen N., Yue Y. Suppressing the effect of cullet composition on the formation and properties of foamed glass // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 11143.
26. Tian Y., Lu P., Zhang S., et al. Mechanism of Surface Depression on Foam Glass // *J. Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.* 2016. V. 31. № 3. P. 538.
27. Brusatin G., Scarinci G., Zampieri L., Colombo P. // *Proc. XIXth Int. Congress on Glass, Edinburgh, Scotland.* 2001. V. 2. P. 17.
28. Bayer G., Koese S. Reaction of foaming additives with waste glass powders in the preparation of lightweight materials // *Riv. Stn. Sper. Vetro.* 1979. V. 9. P. 310.
29. 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 // *Constr. Build. Mater.* 2016. V. 125. P. 1093.
30. Village M., Sierra T., Lucas F. et al. Oxidation treatments for SiC particles and its compatibility with glass // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 861.
31. Hasheminia S., Nemati A., Eftekhari Yekta B., Alizadeh P. Preparation and characterisation of diopside-based glass-ceramic foams // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 2005.

32. *Abdollahi S., Eftekhari Yekta B.* Prediction of foaming temperature of glass in the presence of various oxidizers via thermodynamics route // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 25626.
33. *Bai J., Yang X., Xu S. et al.* Preparation of foam glass from waste glass and fly ash // *Mater. Lett.* 2014. V. 136. P. 52.
34. *Jiang C., Huang S., Zhang X., Cheng X.* Tailoring pore structure and properties of waste derived ceramic foams for lightweight construction // *RSC Advances.* 2019. V. 9. P. 36308.
35. *Vakifahmetoglu C., Semerci T., Soraru G.D.* Closed porosity ceramics and glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103(5). P. 2941.
36. *Bernardo E., Scarinci G., Bertuzzi P. et al.* Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams // *J. Porous Mater.* 2010. V. 17(3). P. 359.
37. *Bayer G.* Foaming of borosilicate glasses by chemical reactions in the temperature range 950–1150°C // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980. V. 38–39. Part 2. P. 855.
38. *Méar F., Yot P., Cambon M., Ribes M.* Properties and structural characterization of foam glass elaborated from cathode-ray tube // *Adv. Appl. Ceram.* 2005. V. 104. P. 123.
39. *Yot P.G., Méar F.O.* Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 172. P. 117.
40. *Ewais E.M.M., Attia M.A.A., El-Amir A.A.M. et al.* Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 747. P. 408.
41. *Lebullenger R., Chenu S., Rocherullé J. et al.* Glass foams for environmental applications // *J. Non-Cryst. Solids.* 2010. V. 356. P. 2562.
42. *Llaudis A.S., Orts Tari M.J., Garcia Tena F.J. et al.* Foaming of flat glass cullet using Si₃N₄ and MnO₂ powders // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. P. 1953.
43. *Sasmal N., Garai M., Karmakar B.* Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics // *Mater. Charact.* 2015. V. 103. P. 90.
44. *Attila Y., Guden M., Tasdemirci A.* Foam glass processing using a polishing glass powder residue // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 5869.
45. *Cowan J.H., Rostoker D. (Corning, USA).* Batch for producing cellulated glassy bodies from rock. Pat. 3666506 USA. 1972.
46. *Лазарев Е.В.* (ООО “Компания “СТЭС-Владимир”). Способ получения пеностекла. Пат. 2701951 РФ. 2019.
47. *Фефелов А.Б., Никулин М.Л.* (ООО “АйСиЭм Гласс Калуга”). Фракционный утеплитель из вспененного стекла для железнодорожного строительства. Пат. 2681157 РФ. 2019.
48. *Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Smolii V.A. et al.* Study on the Possibility of Applying Organic Compounds as Pore-Forming Agents for the Synthesis of Foam Glass // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45(2). P. 138. [Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Смолий В.А. и др. Исследование возможности применения органических веществ как порообразователя при синтезе пеностекла // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. № 2. С. 189.]
49. *Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Smolii V.A., Kosarev A.S.* Investigation of a porous structure formation mechanism of a foamed slag glass based on the glycerol foaming mixture // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* 2016. V. 7(5). P. 1073.
50. *Valliyappan T., Bakshi N.N., Dalai A.K.* Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99(10). P. 4476.
51. *Fabbri D., Bevoni V., Notari M., Rivetti F.* Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate // *Fuel.* 2007. V. 86(5–6). P. 690.
52. *Douette A.M., Turn S.Q., Wang W., Keffer V.I.* Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming // *Energy Fuels.* 2007. V. 21(6). P. 3499.
53. *Goltsman B.M., Yatsenko L.A., Yatsenko E.A.* Processes of the foaming mixture' components interaction during the foam glass synthesis // *Mater. Sci. Forum.* 2020. V. 992. P. 271.
54. *Gol'tsman B.M., Yatsenko E.A.* Synthesis and Foaming of Phosphate Glass Matrices for Complex Microfertilizers // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55(1). P. 107. [Гольцман Б.М., Яценко Е.А. Синтез и вспенивание фосфатных стекломатриц для комплексных микроудобрений // *Теорет. Основы хим. технологии.* 2021. Т. 55. № 1. С. 116.]
55. *Qu Y.-N., Xu J., Su Z.-G. et al.* Lightweight and high-strength glass foams prepared by a novel green spheres hollowing technique // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 2370.