

泡沫碳酸盐研究

斯大林獎金获得者化学科学碩士

A. M. 罗津費里特 著

建筑工程出版社

泡沫碳酸盐研究

龔家驊 譯
張乃平 校

江苏工业学院图书馆
藏书章

建筑工程出版社出版

• 1959 •

內容提要 本小冊子根據蘇聯冶金和化學工業企業建築部技術司第23期科學情報譯出。原書由化學科學碩士 Л. М. 羅津費里特編寫。本書主要內容是介紹蘇聯中央工業建築科學院對泡沫碳酸鹽的研究。書中探討了細磨生石灰製品碳酸化的物理化學過程、泡沫形成過程和建築泡沫的性質以及各種外加劑對生石灰水化作用的影響；並引述了製造高級泡沫碳酸鹽（容重為1000公斤/立方公尺、抗壓極限強度達35公斤/平方公分）的工藝流程。

本小冊子可供建築材料工業的工藝工程師以及科學工作者參考之用。

原本說明

書 名 ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕНОКАРБОНАТА
著 者 Л. М. Розенфельд
出 版 者 Госстройиздат
出版地點 與 年 份 Москва—1955

泡 沫 碳 酸 鹽 研 究

龔家驊 譯 張乃平 校

1959年3月第1版 1959年3月第1次印刷 2,550冊

787×1092 • 1/32 • 39千字 • 印張1¹/₂ • 定價(10) 0.23元

建築工程出版社印刷廠印刷 新華書店發行 書號: 1006

建築工程出版社出版(北京市西郊百萬莊)

(北京市書刊出版業營業許可証出字第052號)

目 录

序言.....	2
1. 生产多孔混凝土用的建筑泡沫.....	5
2. ГК 泡沫剂的配制和特性.....	9
3. 关于制备泡沫物质的一些物理—化学原理.....	16
4. 碳酸化过程的研究.....	24
5. 泡沫碳酸盐工艺学的特征.....	35
6. 泡沫碳酸盐的物理—机械性能.....	43

序 言

在近代的工业建筑中，对輕质建筑材料感到特別需要。

碳酸化的泡沫矽酸盐就是这些材料中的一种，或簡称泡沫碳酸盐^①。它的試制工作已为莫斯科的米洛索維利托夫厂所掌握。

泡沫碳酸盐是用石灰与砂制成的人造多孔石材。ГК^② 泡沫剂适用于制取这种多孔物质。泡沫矽酸盐是以块状或板状成型，經 8~10 小时的养护后，用二氧化碳处理以促进多孔物质的硬化速度。

人造的碳酸化石灰砂浆为 А. А. 巴依庫夫 (А. А. Байков) [1] 所創造。他曾提出了用水硬石灰来制造碳酸化石灰砂砖的方法。

教授 Н. Н. 柏金 (Н. Н. Петин) 和 М. И. 黑格諾維奇 (М. И. Хигерович) [2] 在研究石灰碳酸化的动力学时曾得到这样的結論：1) 二氧化碳只有在制品具有一定的水份时才与石灰起比較劇烈的相互作用，因为一般說来，制品中的水份会妨碍二氧化碳的扩散作用而延緩碳酸化过程；2) 二氧化碳的吸收在开始时較快，而以后則等速減慢；3) 为了加速碳酸化过程，制品需要干燥到一定的程度。

这些結論符合于 В. Р. 苏里雅欽柯 (В. Р. Шуляченко) 的研究結果。他曾指出：在这些氧化物的水化物之間有可能发生反应，而无水氧化鈣甚至在温度为 360° 时也不能和干燥的二氧化碳起反应。

① 作者于 1951~1952 年在中央工业建筑科学研究所提出并进行了研究。

② ГК 指水解性血——譯者注。

Н.Н.米哈依洛夫 (Н.Н.Михайлов), И.Н. 札維雅洛夫 (И.Н.Завьялов) 和 З.Л. 博里索沃依 (З.Л.Борисовой) 的研究曾証实: 水份过多会使反应受到障碍, 甚至迫使反应停止。Н.Н. 米哈依洛夫指出: 在碳酸化过程中硬化的产物仅能在一定的含水量下形成, 而且这些产物是属于具有呈半微量 (субмикроскопическая величина) 碳酸盐形結晶的胶体类。

必須提到, Д.И.門德列耶夫 (Д.И.Менделеев) [3] 早已指出在碳酸化的开始阶段产生胶凝状的碳酸鈣。

这种产物的化学成份沒有完全清楚。根据文献資料看来, 对它的本质还有着各种不同的看法。例如福克斯 (фукс) [4], 柯斯門 (Косман) [5] 認為碳酸化的产物是碱式碳酸盐 (гидрооксикарбонат) $3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, 而其他的却認為所得到的产物是五水碳酸鈣 (пентогидрат) $\text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

И.Н. 札維雅洛夫 [6] 等在研究石灰砂浆的碳酸化过程时曾創造了一个理論, 根据这个理論, 石灰砂浆的碳酸化作用具有周期的 (“有节奏的”) 特性。

К.С. 薩捷宾 (К.С.Зацепин) 和 З.Л. 博里索沃依曾在生产中运用碳酸化方法以制取石灰制品。他們曾証明: 石灰的碳酸化过程产生在液相, 犹如吸附現象的結果一样; 而过程的特性及其反应速度則由气体的分压、氢氧化鈣水溶液的浓度和温度所决定。他們曾認為正常的碳酸化过程可能是在二氧化碳的浓度不低于 25~30% 的情况下进行的。浓度較低时会形成表面薄膜而降低其速度。在我們的研究中沒有能証实这一点。我們的研究指出了: 多孔物质的碳酸化过程并不依靠于二氧化碳和空气混合物的浓度, 而是碳酸化过程的时间的函数。此外, 薩捷宾和博里索沃依的解释不能說明在石灰砂浆內沒有碳酸化的理由。

Г.Н. 西維尔捷夫 (Г.Н.Сиверцев) 所提出的理論回答了这

些問題。他曾指出：水在生石灰顆粒表面的吸着过程中，发生水化反应而放出氢离子。这种离子使得溶解了的二氧化碳电离而引起碳酸化作用。在离子中心所生成的碳酸盐析出水分，因而又发生水化和碳酸化作用。

在干燥的石灰和气体表面，就不会产生这种离子，因此不发生吸着作用，也就沒有碳酸化作用。当水份过多时，水的偶极分子的吸着作用猛烈地增加，这样就产生了扩散的离子膜而阻碍了气体的吸着。

在研究泡沫矽酸盐的碳酸化过程时，已經确定了这一见解：泡沫矽酸盐是多孔物质，它是具有封闭和开口气孔的复杂体系，其中可能有粗孔的，也可能有微細孔的。微細孔是二氧化碳的主要吸附孔，且决定泡沫矽酸盐的吸附体积。

为了解释碳酸化过程，提出了一项假設，即所研究的碳酸化过程不仅是二氧化碳和氢氧化鈣相化合的化学反应，而且也是氧化鈣顆粒加速和更进一步水化的接触过程。氢氧化鈣胶体可以当作两相体系，其中分散相是由短的纖維或絲（“毡”状）所构成。纖維状的絲是結晶的，它相当于固-液体系的胶体結構。纖維状的結晶剧烈地水化，它們包含扩散介质和扩散的形成胶体的物质。当碳酸化时，二氧化碳深入胶体内部，使它变成坚密的碳酸鈣結晶膜。在二氧化碳和氢氧化鈣相互作用的过程中放出大量的热和水份。热量加速氧化鈣的水化过程。水化和碳酸化过程一直繼續到全部氧化鈣轉变为氢氧化鈣，然后又轉变为碳酸鈣时为止。

1. 生产多孔混凝土用的建筑泡沫

泡沫剂的选择在一定程度上关系到决定泡沫碳酸盐的生产工艺，因为各种不同泡沫的特性对泡沫碳酸盐的组成结构和硬化具有各种不同的影响。

建筑泡沫的基本特性用两个参数来确定：1) 泡沫产量 (кратность)^① 和 2) 泡沫的稳定性^②。

除这些特性之外，泡沫的其他重要特性为：结构粘度，承载能力，增塑性和憎水性。

泡沫是多孔—薄膜体系，它是一些被泡沫剂薄膜隔开而连系在总骨架上的独立的空气泡。在泡沫的形成过程中可以观察到三个时期。在第一个时期内，空气泡彼此间被厚的液体膜分开且能自由地滚动。这时或多或少的带有粘滞性，但仍属流体。在这个时期中泡沫和普通的浓乳浊液相似。随着时间的增加气泡失去自由滚动的能力，变成多面体的且被略微弯曲的液体薄膜所隔开的气泡；同时可观察到分散相在数量上比分散介质占优势，并形成结构体系。在第二个时期中，泡沫和胶凝的乳浊液相类似。这时，泡沫的稳定性不是聚结的，而可用骨架的机械强度来确定。骨架是由液体（分散介质）薄膜所形成的。第三个时期——聚结时期——相当于泡沫变为具有最小界面的两个容积相^③。

① 泡沫最初的生成体积与所消耗的泡沫剂溶液的体积的比值称为泡沫产量。表示在同一温度下的不同浓度溶液的泡沫产量的曲线，称为泡沫产量等温线。

② 泡沫稳定性用单位时间内泡沫破坏的高度来表示（公分/分钟）。

③ 容积相即空间相，一个是气体的，一个是液体的——译者注。

根据普拉托(Плато) [7], Д.Л.塔尔木特(Д.Л.Талмуд) [8], П.А.列宾捷尔(П.А.Ребиндер) [9]和О.巴尔奇(О.Барч) [10]等的研究得到結論: 泡沫形成的基本条件为形成成份不均的边界层。实际上化学純的液体不能形成泡沫。若在其中溶以分子状态或胶体状态的其他物质, 則仅当被溶解物质在界面层内的浓度大于溶液容积中的浓度时, 也就是当形成吸附层时, 溶液才可以起泡。

Ж.В.吉勃斯(Ж.В.Гиббс) [11]曾研究了吸附作用的热力学理論。吸附可能是正的, 也可能是負的, 它取决于物质表面层浓度的增加或减少。从热力学的观点来研究吸附作用——在界面层内浓度的变化和吸附物表面活性之間的关系, 亦即和被溶解物质减少自由表面能的能力之間的关系——可用下一方程式表示:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

式中 Γ ——吸附值①;

R ——气体常数(8.315×10^7);

T ——绝对温度;

C ——浓度②。

这个方程式确定体系在測定時間內的平衡状态。

若在溶液表面发生被溶解物质的自发濃縮现象, 則表明該体系的自由能减少, 这是由于表面层具有儲存的剩余能——即我們所称的表面能 σ 。

И.連格繆尔(И.Ленгмюр) [12], В.Д.嘉尔金斯(В.Д.Гаркинс) [13], Н.К.阿达姆(Н.К.Адам) [14]和 В.哈迪(В.Гар-

① 吸附值表示吸附劑吸附被吸附物質 的能力, 通常用克分子/平方公分來表示——譯者注。

② 浓度系指在吸附作用達到平衡時溶質或氣體在介質中的濃度——譯者注。

ди) [15] 等得出了一個結論：所有表面活性物質的分子都含有极性根，并且除此以外还有一个相当长的非极性部分，例如碳氢鏈。也就是說，为了要在液——液或液——气界面形成吸附层，必須使分子的极性根吸向一个相，而非极性根吸向另一个相。例如OH或COOH根将被吸向水介质，而碳氢鏈轉向非极性介质。

在液——气体系里，碳氢团从水中排开。排开的能也就确定吸附的功 A ，而且在功 A 与吸附值 Γ 和表面活性物质浓度 C 的比 Γ/C 之間存在着由波尔茨曼 (Больцман) 方程式导出的关系，它可用下式表示

$$\frac{\Gamma}{C} = e^{\frac{A}{RT}}$$

这就是說，当吸附能随着碳氢鏈长度的增加而按等差級数增加时，則在同系中的吸附值按等比級数增加。这种关系就是特劳貝 (Траубе) [16] 定律的理論基础。他曾指出：在脂肪酸的同系物中，表面活性随着碳鏈的增长而迅速增加，即每增加一个原子团 CH_2 ，平均可增大 2.2 倍。

Б. В. 希史柯夫斯基 (Б. В. Шишковский) [17] 在測量各种不同浓度的脂肪酸水溶液的表面张力时，曾得到結論說：每一平方公分物質表面的吸附量依浓度而定，而每一平方公分表面上吸附的最大分子数在整个脂肪酸中是一样的；因而，分子占据的面积是相同的 (31×10^{-16} 平方公分)，但是分子的长度和碳氢鏈的长度成正比。

П. А. 列宾捷尔 [18, 19] 曾对溶液表面层的性質和結構进行了不少的研究。物質的减少表面自由能的能力可用量 $d\sigma/dC$ 来表示。根据 П. А. 列宾捷尔的建議，这个量用 C 表示且称为表面活性。

А. 爱因斯坦 (А. Эйнштейн) [20], Н. К. 阿达姆 [21] 和

В.Д. 嘉尔金斯 [22] 曾指出：在温度变化时，纯净液体的全部表面能不会改变得远离临界点。

根据 П.А. 列宾捷尔 [23] 的研究，当非活性物质溶液的溫度变化时，温度系数 ($-d\sigma/dT$) 实际上保持不变的。表面活性物质具有一个特性，即 σ 随温度而呈曲线变化。联系到这一点，П.А. 列宾捷尔注意到在研究表面活性物质和其在溶液中的吸附作用时，必须测量全部曲线 $\sigma = f(C)$ ：自浓度等于零开始直至吸附层达到完全饱和时的浓度为止。根据曲线 $\sigma = f(C)$ ，利用吉勃斯的关于稀溶液的方程式和 П.А. 列宾捷尔建议的图解法，可以容易地确定饱和吸附层的浓度。

用毛细活性物质以减小水的表面张力有利于泡沫的形成，因为液体的表面张力愈低，则耗費在增加液—气界面的功愈少。

除液体的表面张力外，泡沫剂溶液的粘度也对泡沫的形成有着重大的影响。泡沫剂的最适宜的粘度是当其相当于这样的一种液态：它的粘度足以阻止聚结作用的产生，但又不足以妨碍泡沫的形成。

在空气泡膜愈来愈变薄的过程中会受到一种吸附反作用。这种反作用是以稳定性的动力因素（吉勃斯—馬朗洪 Гиббс—Марангон 效应 [23]）的形式或以提高薄膜机械性能的形式显示出来的。动力因素主要取决于液体表面张力在薄膜不同部分发生的局部变化。

在具有吸附层的液体內，吉勃斯—馬朗洪效应是薄膜稳定性的因素。

由于液体自薄膜中部流向边缘所产生的表面张力差，形成了两向压力。压力的方向正好是破坏薄膜的稳定性。

具有真溶解性及胶体溶解性物质的薄膜（皂膜）不断地和很慢地变薄。在这些薄膜中除动力的稳定性（吉勃斯—馬朗洪效应）

外，还有一种决定于提高薄膜机械性能的更有力的稳定性。稳定性的最有力的因素是在薄膜溶液的体积中形成一种能阻止液体流动的结构的能力，它能增加泡沫的“寿命”。

1936年 П. А. 列宾捷尔在研究阻止泡沫中气泡膜破坏的原因时，曾经指出：主要原因之一在于薄膜本身的机械性能。

Л. М. 罗津费里特和 Е. М. 萨维茨卡娅 (Е. М. Савицкая) [24] 在研究松香胶质和皂角甙泡沫的结构—机械性能时，确定了泡沫有真弹性(虎克弹性)变形范围。泡沫按其特性可以分为三种类型：

1) 犹如弹性—塑性—粘性物体，自弹性变形逐步过渡到粘性流动状态的泡沫；

2) 象具有特殊明显而带有破坏结构特征的屈服极限的弹性—塑性—粘性物体的泡沫；

3) 在到达弹性极限后，以脆性破坏为特征的泡沫。

当薄膜的结构—机械性能(结构粘度和强度)不够高时，泡沫就不稳定。

对制造建筑材料有用的那些泡沫来说，可用增加上述结构—机械性能的方法来提高泡沫的稳定性以及泡沫薄膜的承载能力。

2. ГК泡沫剂的配制和特性

为了配制ГК泡沫剂须将牲血进行水解，首先将新鲜牲血注入锅中，掺入2% (按注入的血液重量计) 的氢氧化钠；将此血溶液在85~90°C 下加热两小时。在水解作用終了后，可用氯化铵、盐酸、硫酸或碳酸铵使溶液中和。中和所需的药剂量可用下式求得：

$$A = \frac{BX}{C}$$

式中 A ——用于中和所需的药剂量(公斤);

B ——药剂的分子量;

C ——氢氧化钠的分子量;

X ——水解血溶液时所用的氢氧化钠量。

将配制出来的水解性血溶液和15%的硫酸铁溶液混合,按每100分体积血溶液加入30分体积铁盐溶液计算,便成泡沫剂。

ГК泡沫剂的特性

当形成泡沫时,气泡在通过液体的过程中,其表面上形成一种表面活性物质集中的吸附膜。在流体静力学作用下气泡升到液—气界面时,其表面膜呈圆楔形。后来的气泡,到达表面后,向先放出的气泡接近并与之接触。这样,气泡一层一层地堆积起来,形成泡沫,向上升高,其线速度为:

$$U_0 = \frac{nv}{qt}$$

式中 n ——在时间 t 内所放出的气泡数目;

v ——气泡体积;

q ——圆柱筒的横截面。

经过一些时间后,气泡开始破坏,其线速度为: $U_1 = \frac{n_1 v_1}{qt}$ ①。

在以等速度通入空气时,气泡的形成和破坏之间就应建立起平衡状态。

在以稳定的泡沫工作时,可以忽略由于上层泡沫破坏而产生的液流,因而在这种情况下,于一定时间内所得到的泡沫柱高度 h_0 将为:

① 原书误印为 $\frac{n v_1}{qt}$ ——译者注。

$$h_0 = U_t \frac{nv - n_1 v_1}{qt} t_0$$

用压缩空气法制取泡沫的仪器(图1a)有一个有刻度的盛放試

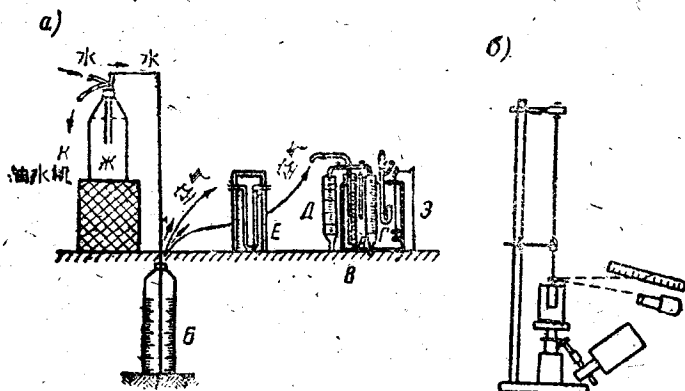


图 1 仪器

a—制取泡沫用的儀器；b—研究泡沫結構—机械性能用的儀器

驗溶液的圓柱筒 *A*。圓柱筒用橡皮塞子蓋緊，其上通有兩根玻璃管。其中一根管子的一端和圓柱筒 *B* 連接，圓柱筒 *B* 在固定的壓力下放出空氣；管子的另一端與多孔板 *B* 連接。第二根管子供放出泡沫之用，它具有兩個帶活栓和泡沫接收器的支管 *I'* 和 *I*；泡沫接收器為有刻度的玻璃容器，具有活栓和狹細的開口以放出泡沫破壞後所產生的廢物(液體)。接收器的狹細部分與粗大部分由具有細孔的瓷質薄板隔開，使所產生的廢液能滲過。這塊板的位置距接收器的上口42公分，它供音響測定泡沫的“顯”粘度(кажущаяся вязкость)之用。水銀壓力計 *E* 和一個有刻度的體積為30升的圓柱筒 *B* 連接，在高台上置有帶調節活栓的儲水器 *K*，隨著水自儲水器 *K* 流入圓柱筒 *B*，筒內的空氣就逐漸被擠出。盛放試驗溶液

的圓柱筒和接收器都放在溫槽3內。由於儲水器和水柱式抽水機相連接，因而在試驗過程中，儲水器中的水平面能經常保持不變。

用這種儀器做重複試驗時，誤差在 $\pm 1.5\%$ 以內。

圖2所示的曲線表明ГK泡沫劑溶液濃度對泡沫的產量(圖2a)及穩定性(圖2б)的影響。泡沫產量的最大值相當於沖淡了的溶液，這可以說明要產生П·А·列賓捷爾所指出的象泡沫、乳油液

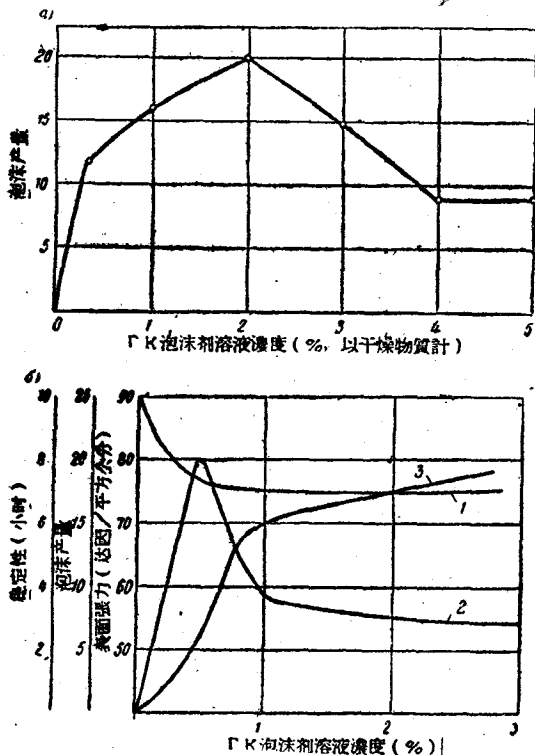


圖 2aб ГK泡沫劑的試驗結果

a—泡沫劑溶液濃度對泡沫產量的影響；б—泡沫劑溶液濃度對泡沫的表面張力、泡沫產量和穩定性的影響：1—溶液的表面張力；2—泡沫產量；3—泡沫穩定性

以及悬浮液(泡沫剂胶态离子水解时)的稳定情况一样的那种胶质度是有着良好的条件的。

泡沫的稳定性随浓度增加而增加。这是由于ГK 泡沫剂的泡沫薄膜迅速凝結所致。

用ГK 泡沫剂所制成的泡沫的稳定性和其他泡沫(环癸磺酸鋁, 松香胶质)不同: 它是随浓度的增加而增加, 而其他的是在浓度为0.25~0.3%时具有最大的稳定性。因此, 人們注意研究了这种泡沫的结构—机械性能, 这一性能須視泡沫变成相連的结构体系后的溶液浓度的不同而定。

泡沫的结构—机械性能曾用具有同軸圓柱筒的仪器来研究(图16)。外面的圓柱筒能以等角速度旋轉; 里面的圓柱筒悬挂在一根有弹性的綫上, 其上端固定在仪器架的头上。两个圓柱筒間环状空隙的距离等于1.5公分。全部仪器放在有玻璃壁的空气恒温器中。

在試驗过程中保持了20°C的恒温。

外面的一个圓柱筒放在具有微动升降螺旋的活动座上, 其中盛以用压缩空气法制取的泡沫。然后将座与圓柱筒升高至一定的高度使內圓柱筒沉入泡沫中; 此时用特制的夹子把內圓柱筒保持在对准中心的位置。外圓柱筒在一同步馬达带动下按规定的角速度旋轉。

为了測定某一时間內內圓柱筒旋轉的角度, 設有刻度尺一支; 在內圓柱筒的樞軸上裝有小鏡一片, 內圓柱筒轉动时鏡片中的反射光綫就沿着尺的刻度移动而确定旋轉的度数。

圓柱筒的表面上涂了一层薄的石蜡, 以使其表面不致影响泡沫变形。

从泡沫完成并充滿外圓柱筒起, 至內圓柱筒沉入泡沫中为止, 这一段时间为10秒鐘。

在泡沫变成多面体的气泡体系后，約經5分鐘，开始进行試驗。將帶动台座的馬达开动后，每隔一定的時間，根据鏡片的反射光綫在尺上移动的刻度測量出內圓柱筒的轉动角度。已知外圓柱筒旋轉的角速度，就可以确定外圓柱筒轉动的角度。这样，就可以量得內外圓柱筒的轉动角度和繪出內圓柱筒側面上的剪应力曲綫。

在內圓柱筒表面上的剪应力可用下面的方程式表示：

$$P = \frac{M}{2\pi r^2 h}$$

式中 P ——对应于应变 ϵ 的应力数值；

M ——作用在內圓柱筒上的扭矩；

r ——內圓柱筒的半径；

h ——內圓柱筒的有效高度，等于 $h_0 + 1/2r[25]$ ，式中 h_0 为內圓柱筒的真实高度。

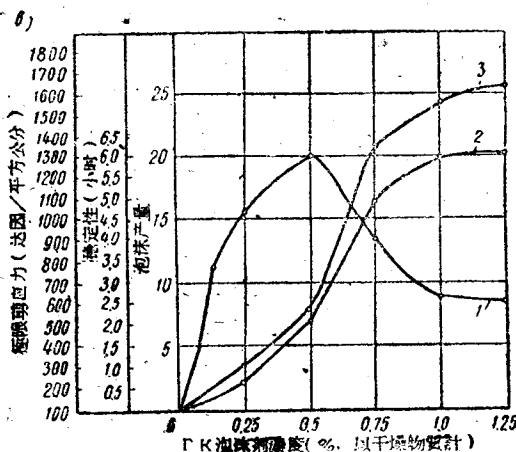


圖 2B ΓK泡沫剂的試驗結果

●—泡沫劑溶液濃度對泡沫的極限剪應力、泡沫產量及穩定性的影响：1—泡沫產量；2—泡沫的穩定性；3—泡沫的極限剪應力