МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИШНПТ
_____ Р.В. Оствальд
«___» _____ 2025 г.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С КАРБОНАТНЫМИ ДОБАВКАМИ

Методические указания к выполнению лабораторной и работы по курсу **«Теоретические основы технологии вяжущих материалов»** для студентов направления подготовки **бакалавров 18.03.01 Химическая технология**

Томск 2025

УДК 936.5:546.284

Кинетика термической диссоциации цементного камня с карбонатными добавками

Методические указания к лабораторной работе студентов по курсу «Теоретические основы технологии вяжущих материалов»
Томск: Изд. ТПУ, 2025 - 7 с.

Составители: **д.т.н., профессор Лотов В.А.**
к.т.н., доцент Сударев Е.А.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром НОЦ Н.М Кижнера
«__» _____2025 г.

Руководитель НОЦ Н.М. Кижнера
д.х.н, профессор _____ Е.А. Краснокутская

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТПУ
В.И. Верещагин

© Составление ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2025
© Лотов В.А., Сударев Е.А., составление 2025

1. Общие теоретические сведения

Химическая кинетика – это наука, изучающая количественные закономерности химических реакций и процессов, протекающих во времени. Основной особенностью силикатных технологий является то, что в ряде случаев реакции синтеза новых химических соединений протекают в твердой фазе, т.е., когда смесь исходных реагирующих компонентов или оксидов, находящихся в твердом, высокодисперсном состоянии, образует также твердые продукты реакции ($A_т + B_т \rightarrow C_т$), либо твердый и газообразный ($A_т \rightarrow B_т + C_г$). Такие реакции протекают при синтезе клинкерных минералов в производстве цемента, при производстве гипса, извести, огнеупорных материалов, технической керамики, стекла и многих других материалов.

Твердофазные реакции протекают на границе раздела фаз, т.е. имеют гетерогенный характер. Гетерогенные реакции, в которых продукты реакции локализуются на поверхности раздела между твердыми фазами, называют также топохимическими. Топохимические реакции значительно отличаются от реакций, протекающих в растворах или газовой фазе, так как в них наряду с химическими происходят физические и физико-химические процессы.

Примером топохимической реакции являются термическая диссоциация известняка или магнезита:

$$CaCO_{3(т)} \rightarrow CaO_{(т)} + CO_{2(г)};$$

$$MgCO_{3(т)} \rightarrow MgO_{(т)} + CO_{2(г)}.$$

Различие между этими реакциями заключается в том, что диссоциация известняка происходит при более высоких температурах. Сложность протекающих топохимических реакций не позволяет объяснить их каким-либо одним механизмом, тем не менее иногда выделяют две основные области протекания этих реакций – *кинетическую*, когда определяющей стадией является сама химическая реакция на поверхности раздела фаз и подчиняется законам химической кинетики. Если наиболее медленной стадией являются подвод реагирующих веществ в зону реакции или отвод из этой зоны продуктов реакции, осуществляемые за счет диффузии, то такая реакция протекает в *диффузионной области*.

Кинетика твердофазных реакций исследует зависимости степени превращения вещества во времени (α) и скорость протекания реакций ($d\alpha/d\tau$) в зависимости от условий ее осуществления. Различают два основных вида кинетических кривых $\boldsymbol{\alpha = f(\tau)}$. В первом случае реакция имеет три последовательных периода, когда в начале реакции ее скорость мала (индукционный период), затем резко возрастает, проходит через максимум и далее снижается до нуля. Зависимость $\alpha = f(\tau)$ имеет так называемый S-

образный вид. Во втором случае отсутствует индукционный период и реакция сначала идет с большой скоростью, а затем затухает по мере убыли концентрации реагирующих веществ.

Наиболее распространенным уравнением для математического описания кинетических зависимостей термического разложения веществ и взаимодействия твердых тел с газами является уравнение, предложенное Б.В. Ерофеевым:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^m)$$

m – кинетический параметр, по величине которого различают процессы, протекающие в кинетической области (**m ≥ 1**) или в диффузионной (**m < 1**).

Показатель степени **m** в уравнении находят графическим методом, для чего уравнение дважды логарифмируют и преобразуют в равенство, которое имеет вид:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + m \ln \tau,$$

т.е., в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln\tau$ эта зависимость имеет вид прямой, с угловым коэффициентом **m.**

2. Лабораторная работа

Цель работы: исследовать кинетическую зависимость процесса термической диссоциации цементного камня с карбонатной добавкой.

Методика выполнения работы:

1. Берут пробу материала массой **3-5 г**, измельчают в фарфоровой ступке до размера частиц менее 100 мкм и высушивают в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре **105-110 °С** до постоянной массы.
2. От высушенной и охлажденной пробы материала берут навеску до **10 мг** на аналитических весах. Навеску берут с помощью небольшого, предварительно взвешенного листка кальки.
3. Термическое разложение пробы цемента с добавкой карбонатных пород проводят на установке фирмы NETZSCH (ФРГ).
4. Нагрев производят со скоростью **10 °С /мин**.
5. Через определенные промежутки времени фиксируют по шкале весов потерю массы исследуемой пробы **Δm**:

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

где m_1 – начальная масса навески, m_1 = **8,4 мг** (И-20); m_1 = **9,3 мг** (Д-20);

m_2 – масса навески через определенный промежуток времени от начала опыта.

6. Необходимо помнить, что чем выше температура опыта, тем с большей частотой фиксируют изменение массы пробы. Опыт завершают, когда изменение массы пробы практически не наблюдается при данной температуре опыта.

7. При обработке результатов эксперимента сначала проводят пересчет потери массы **%** на потерю массы в **мг**. Затем определяют степень превращения вещества **(α)** по формуле:

$$\alpha = \Delta m_i / \Delta m_{max}, \text{ отн. ед,}$$

где **Δm_i** – текущее значение потери массы пробой при данной температуре, **мг**;

Δm_{max} – потери при прокаливании, **мг**; за **Δm_{max}** принимают потери при температуре выше 900 °С;

8. По полученным расчетным данным значений степени превращения вещества строят графические зависимости **$\alpha = f(\tau)$** при различных температурах. Кроме того, расчетные данные вносят в **таблицу 1**.

Таблица 1

Температура опыта, °С	**τ, мин**	**ln τ**	**α**	**1 - α**	**- ln(1 – α)**	**ln[-ln(1- α)]**	**ln k**

9. Строится графическая зависимость **ln[-ln(1–α)]** – **lnτ**, из которой определяются значения показателя степени **m** в уравнении Ерофеева и константа скорости реакции при данной температуре.

Определяют значения констант скорости реакции при всех температурах.

10. В координатах **$\ln k = f(1/T)$** строится зависимость константы скорости реакции от температуры и по формуле Аррениуса определяется значение энергии активации реакции термического разложения исследованного вещества:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = E/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \text{ , кДж/ моль,}$$

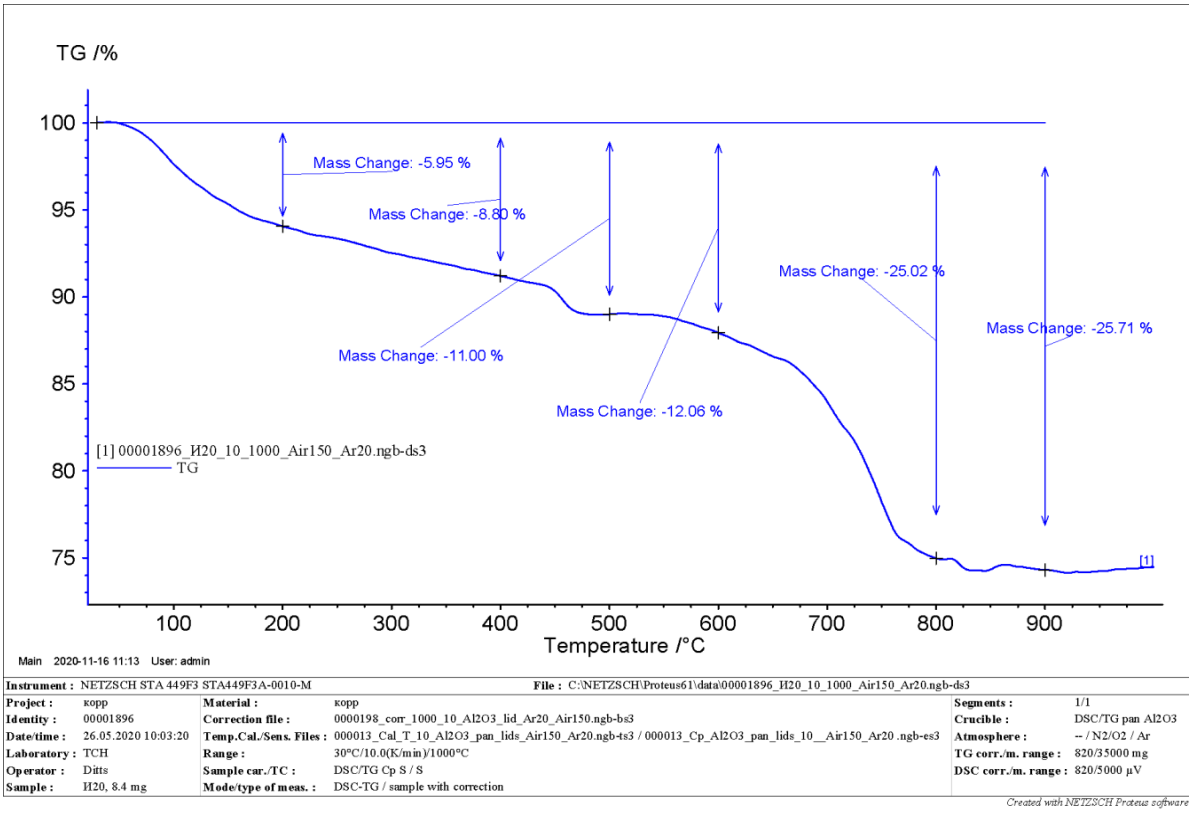
где **E** – энергия активации реакции, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/моль·°К;

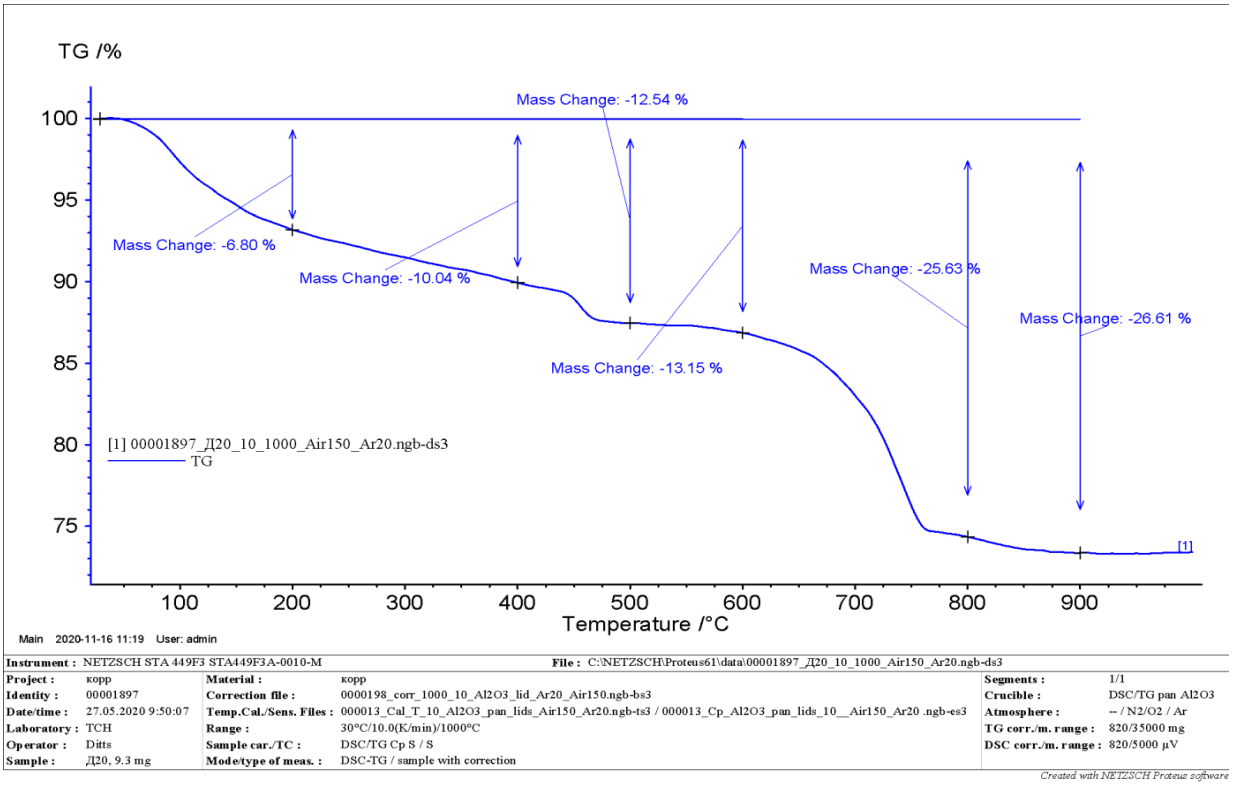
k_1, **k_2** – значения констант скорости реакций при соответствующих значениях абсолютных температур, °К.

Выводы по работе: дается развернутая характеристика процесса термического разложения цементного камня с карбонатной добавкой.

ТГ кривые цементного камня с карбонатной добавкой



цементный камень с добавкой 20 % известняка (И-20)



цементный камень с добавкой 20 % доломита (Д-20)

Литература:

1. КузнецоваТ.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
2. Физическая химия силикатов: учеб. для студентов вузов /А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др.; Под ред. А.А. Пащенко – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
3. Буданов, В.В. Химическая кинетика: [учеб. пособие] / В.В. Буданов, О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011. – 177 с.
4. Черепанов В. А. Химическая кинетика : [учеб. пособие] / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова – Екатеринбург, 2016. – 132 с.
5. Лотов В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 202 с.

.