



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

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИШНПТ
К.К. Манабаев

_____ « ____ » _____ 2020 г.

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТОВ

Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсам **«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»** для студентов направления подготовки бакалавров **18.03.01 Химическая технология**

Томск 2020

1. Общие теоретические сведения

Калориметрия – совокупность методов и средств измерения количества теплоты и тепловых эффектов, сопровождающих реакции и процессы химического, в том числе физико- и коллоидно-химического, гидратационного взаимодействия.

Изотермическая калориметрия широко применяется для оценки влияния рецептурного и температурного факторов на раннюю гидратацию вяжущих материалов, в том числе при анализе влияния химических, минеральных и комплексных добавок. Ценность методов заключается в возможности оценить термокинетическим зависимостям dQ/dt и $Q=f(\tau)$ параметры гидратации – скорость и степень превращения $d\alpha/d\tau=f(\tau)$ и $\alpha=a(\tau)$ непосредственно с момента затворения вяжущего водой.

Дифференциальный микрокалориметр (ДМК), содержит две калориметрические ячейки (КЯ), между которыми исключается возможность теплообмена за счет размещения их в индивидуальных теплоизолирующих сосудах, и обе КЯ снабжены единичными датчиками температуры в виде спая термопары или термометра сопротивления и соединенными между собой по дифференциальной (термопара) или уравновешенной мостовой (термометр сопротивления) схемам, и подключенными через аналоговый цифровой преобразователь (АЦП) к компьютеру. На **рис.1** приведена схема ДМК с термопарным датчиком /1,2/.

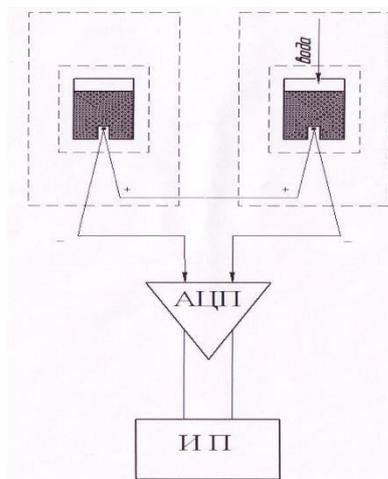


Рисунок 1. Схема ДМК с термопарным датчиком

В обе КЯ засыпается равные количества сухого исследуемого материала, который уплотняется до одинакового объема. В КЯ-1 материал остается сухим во время проведения измерений. К материалу, находящемуся в КЯ-2 с помощью микробюретки вводится расчетное количество воды. При равенстве температур спаев дифференциальной термопары (ДТ), возникающие в них ЭДС направлены навстречу друг другу, а измерительный комплекс фиксирует нулевое значение. При введении в КЯ-2 воды выделяется теплота смачивания и гидратации, температура КЯ-2 повышается и тепло передается на спай ДТ, расположенной в КЯ-2. В результате теплового воздействия на один из спаев ДТ в ее цепи возникает разбаланс ЭДС, который через АЦП поступает на компьютер и фиксируется в виде тепловых эффектов и их измерения во времени /1,2/.

2. Микрокалориметрические исследования процессов гидратации цемента

Реакции гидратации цементных минералов являются экзотермическими, и взаимодействие цемента с водой сопровождается выделением теплоты.

Тепловыделение различных портландцементов колеблется в больших пределах в зависимости от их минерального состава и тонкости измельчения. Наличие в их составе повышенного количества C_3S , стекла и особенно C_3A предопределяет интенсивное тепловыделение при твердении таких цементов, преимущественно в первые сроки, вследствие быстрого взаимодействия указанных минералов с водой. Цементы, характеризующиеся повышенным содержанием C_4AF и больше всего $\beta-C_2S$, отличаются пониженным тепловыделением. Уменьшать тепловыделение можно также, вводя в портландцемент активные минеральные добавки, в частности, тонкомолотые доменные гранулированные шлаки.

Для исследования тепловыделения в цементных системах используется дифференциальный микрокалориметр (ДМК) /2/.

Кривая тепловыделения системы «цемент-вода» приведена на **рис.2** (масса навески цемента 1 г, масса воды - 0,3 г, т.е. $V/C = 0,3$).

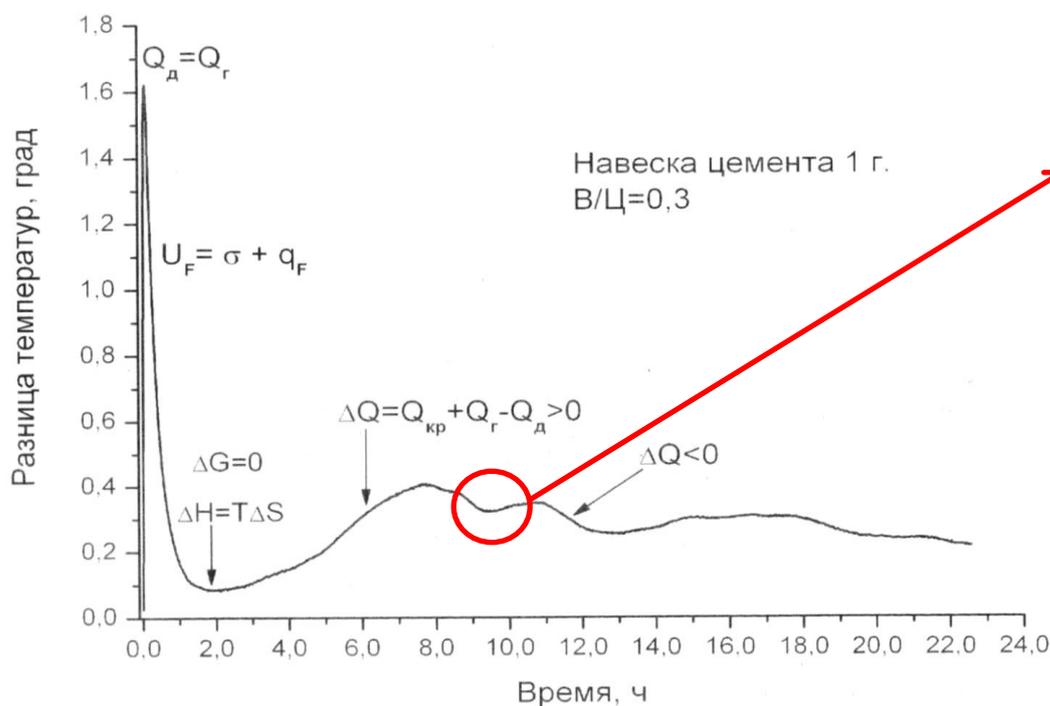


Рисунок 2. Кривая тепловыделения системы «цемент-вода»

Из анализа кривой тепловыделения **рис.2** следует:

1. Интенсивное выделение тепла при контакте цемента с водой объясняется уменьшением свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) твердой фазы, избыток этой энергии повышает температуру системы.

2. Тепловыделение при смачивании цемента водой стимулирует развитие процессов гидролиза трехкальцевого силиката, сопровождающихся образованием гидроксида кальция. Реакция гидролиза и теплота смачивания (левая часть максимума тепловыделения при смачивании) являются своеобразным энергетическим импульсом для развития процессов гидратации цемента.

3. Экстремальный вид кривой тепловыделения при смачивании объясняется единством и противоположностью двух основных процессов, развивающихся в начальный период взаимодействия цемента с водой: процессов гидратации ($Q_g > 0$) и процессов диспергирования исходных

частиц цемента ($Q_d < 0$).

4. Движущей силой процесса взаимодействия цемента с водой является разность (ΔQ) теплот гидратации и диспергирования цемента:

$$\Delta Q = Q_G + (-Q_d). \quad (1)$$

5. В экстремальной точке кривой тепловыделения значения этих теплот становятся равными ($Q_G = Q_d$; $\Delta Q = 0$), после чего начинают преобладать процессы диспергирования (правая часть кривой тепловыделения), и все тепло, запасенное системой, а также тепло, выделяемое цементом при продолжающейся гидратации, расходуется на процесс диспергирования исходных частиц до размеров порядка 3-10 нм.

6. Образование высокодисперсных продуктов гидратации в этот период и, особенно в индукционном периоде, сопровождается увеличением полной свободной поверхностной энергии U_F :

$$\Delta U_F = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S = \Delta\sigma + q_F, \quad (2)$$

где $\Delta\sigma$ - прирост свободной поверхностной энергии при образовании единицы новой поверхности;

q_F - тепло, поглощенное при образовании новой поверхности или скрытая теплота образования поверхности.

7. Постоянство температуры системы в индукционном периоде объясняется достижением подвижного состояния равновесия между процессами гидратации и диспергирования цемента ($\Delta G = 0$) и равенством между энтальпийным (теплота гидратации) и энтропийным (теплота диспергирования) факторами системы «цемент-вода» ($\Delta H = T\Delta S$).

Периодичность процессов тепловыделения, обусловленное периодичностью процессов накопления коллоидных продуктов гидратации и их перекристаллизации в более компактное состояние, сопровождающиеся появлением свободной воды в системе, дает нам основание утверждать, что при гидратации и твердении цемента происходит своеобразная «перекачка»

жидкой фазы через твердую, а не наоборот, как это следует из сквозьрастворного механизма.

Цикличность процессов гидратации и твердения цемента является основным признаком, отличающим его от полуводного гипса и негашеной извести, при гидратации которых происходит сначала полное, лавинообразное диспергирование исходного вяжущего с образованием частиц коллоидной дисперсности и адсорбционным связыванием практически всей воды затворения, а затем, при условии возникновения стесненного состояния, в этих системах развиваются только процессы перекристаллизации и объединения первичных продуктов гидратации.

Анализ механизмов гидратации и твердения цемента по данным кинетики тепловыделения дает нам основание полагать, что из всех известных теорий, наиболее достоверной теорией гидратации и твердения цемента является теория академика Байкова А.А., в основе которой лежит взаимодействие воды с цементом, сопровождающееся топомхимической коллоидизацией исходных продуктов гидратации. Единственное уточнение, которое необходимо внести в эту теорию, - это периодическая цикличность развития процессов коллоидизации и кристаллизации, сохраняющаяся в системе цемент-вода (цемент-добавка) в течение длительного времени (см. вставку рис.2). Целенаправленное воздействие на эти два различных физико-химических процесса энергетических составляющих объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, является основным ориентиром повышения эффективности использования цемента.

С помощью данных кривых тепловыделения можно рассчитать теплоту смачивания ($Q_{см}$):

$$Q_{см} = Q_M + Q_{ц} + Q_B, \quad (3)$$

где Q_M , $Q_{ц}$, Q_B – количество тепла, расходуемое на нагрев меди, цемента, воды затворения соответственно.

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t, \quad (4)$$

где m – масса материала ($m_M=10$ г; $m_{ц}=1$ г; $m_B=0,3$ г);

c_p – удельная теплоемкость материала

($c_{p_m} = 0,385$ кДж/кг·град; $c_{p_ц} = 0,800$ кДж/кг·град; $c_{p_в} = 4,190$ кДж/кг·град);

Δt – разность температур.

3. Лабораторная работа

Цель работы: освоить методику определения теплоты смачивания полуводного гипса с помощью дифференциального микрокалориметра.

Методика выполнения работы: 1 г навески полуводного гипса помещают в КЯ-2 дифференциального микрокалориметра, куда с помощью микробюретки приливают 0,5...0,7 мл воды (согласно НГ полуводного гипса). В КЯ-1 засыпают сухой полуводный гипс массой равной массе гипса в КЯ-2 и воды (уравновешенная система). Выравнивают температуры КЯ-1 и КЯ-2, и включают кнопку «ПУСК» на компьютере (запуск ДМК).

После снятия кривой тепловыделения, проводят расчет теплоты смачивания полуводного гипса по формуле (4,3).

По полученным результатам делают необходимые **выводы** по работе.

Литература:

1. Патент № 2475714 Российская Федерация, G01K17/08. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения / Иванов Ю.А., Лотов В.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Техноаналит». – № 2010139028/28; заяв. 20.03.2012; опубл. 20.02.2013, Бюл. № 5. – 9 с.
2. Лотов В.А., Сударев Е.А., Иванов Ю. А. Тепловыделение в системе цемент-вода при гидратации и твердении // Строительные материалы. – 2011.– №11. – С. 35-37.
3. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С. 5-7.

Дополнительная литература:

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Байков А.А. Собрание трудов. М. – Л.: АН СССР, 1948. Т.5: Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов. – 592 с.
3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
4. Ушеров-Маршак А. В. Калориметрия цемента и бетона. – Харьков: Колорит, 2002. – 184с.