



*35. Mezinárodní český a slovenský
kalorimetrický seminář*

Aplikácia termickej metódy v silikátovom priemysle

Martin T. Palou, Ľubomír Bágel', Tomáš Ifka a Ľubomír Ježo

„**Termická analýza**“ zahrnuje všeobecné experimentálne metódy, pri ktorých sú analyzované zmeny zložení a vlastností študovaného systému pri **tepelnom zaťažení**.

Počas tepelného zaťaženia vzorky dochádza k vyvolaniu alebo zmene intenzity procesu napr.

- chemickej reakcie,
- rozkladu,
- dehydratácia,
- fázové premene, ktoré môžu byť sprevádzané
 - zmenou hmotnosti, objemu,
 - uvoľňovaním alebo spotrebovaním energie,
 - zmenou vodivosti atď.

Hlavné typy termickej metódy v silikátovom priemysle

Metódy	Sledovaná vlastnosť	označenie
Termogravimetrická analýza	hmotnosť - meria sa hmotnosť vzorky v závislosti na teplote	TG
Diferenčná termická analýza	rozdiel teplôt - meria sa rozdiel teplôt medzi vzorkou a štandardom pri ohreve alebo pri chladnutí	DTA
Diferenčná skenovacia Kalorimetria	entálpia a tepelný tok - meria sa tepelný tok dodávaný do referenčnú látky, tak aby teplotný rozdiel medzi vzorkou a štandardom bol nulový	DSC
Termomechanická analýza	rozmer a mechanické vlastnosti - sledujú sa rozmerové zmeny za najrôznejších experimentálnych podmienok. Tepelná rozťažnosť a teplota mäknutia určuje aplikačnej možnosti keramických materiálov (žiaruvzdorné materiály).	TMA
Dilatometria	zmena – sleduje sa dĺžková vzorky pri ohreve alebo pri chladnutí	DL
Kalorimetria	Výhrevnosť, hydratačné teplo spojív	

- Za zakladateľa vedeckej termickej analýzy je považovaný Le Chatelier, ktorý ju v roku 1886 prvýkrát použil k štúdiu kalcitu.
- 1887 publikoval výsledky výskumu termického správania ílovitých hornín vo forme termoanalytických kriviek piatich ílových minerálov:
 - halloyzitu ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),
 - alofánu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
 - kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$),
 - pyrofilitu ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) a
 - montmorillonit ($(\text{Al},\text{Mg})[(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Na},\text{Ca})_x \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

- Stanislav Škramovský, významný anorganický chemik navrhl zařízení pro automatické měření váhových změn během ohřívání váženého vzorku, který nazval stathmograf
- Josef Burian – Sklo a keramika
- Rudolf Bárta : chémie a technológia skla, keramiky, žiaruvzdorných materiálov a cementu
- Vladimír Šatava
- A. Blažek.
- Ivo Proks
- Matej Vaníš
- Viktor Jesenák

V súčasnosti

Šesták, Peter Šimon, Marek Liška a pod.

Silikátový priemysel



- ✓ Sklársky priemysel
- ✓ Cementársky priemysel
- ✓ Keramický priemysel



Viac než 90% *zemskej kôry* tvoria zlučeniny Si a Al

Výroba väčšiny silikátových (keramika, sklo, cement) materiálov je založená na vysokoteplotných chemických a fyzikálnych procesoch, za ktorých sa premenia suroviny na výrobok požadovaných konečných vlastností.

Silikátový priemysel zahŕňa technológiu silikátov a anorganických materiálov, ktorá využíva a spracováva najrozšírenejšie prírodné suroviny.

Takmer 90 % zemskej kôry tvoria silikátové suroviny na báze kyslíku (O_2), kremíku (Si) a hliníku.

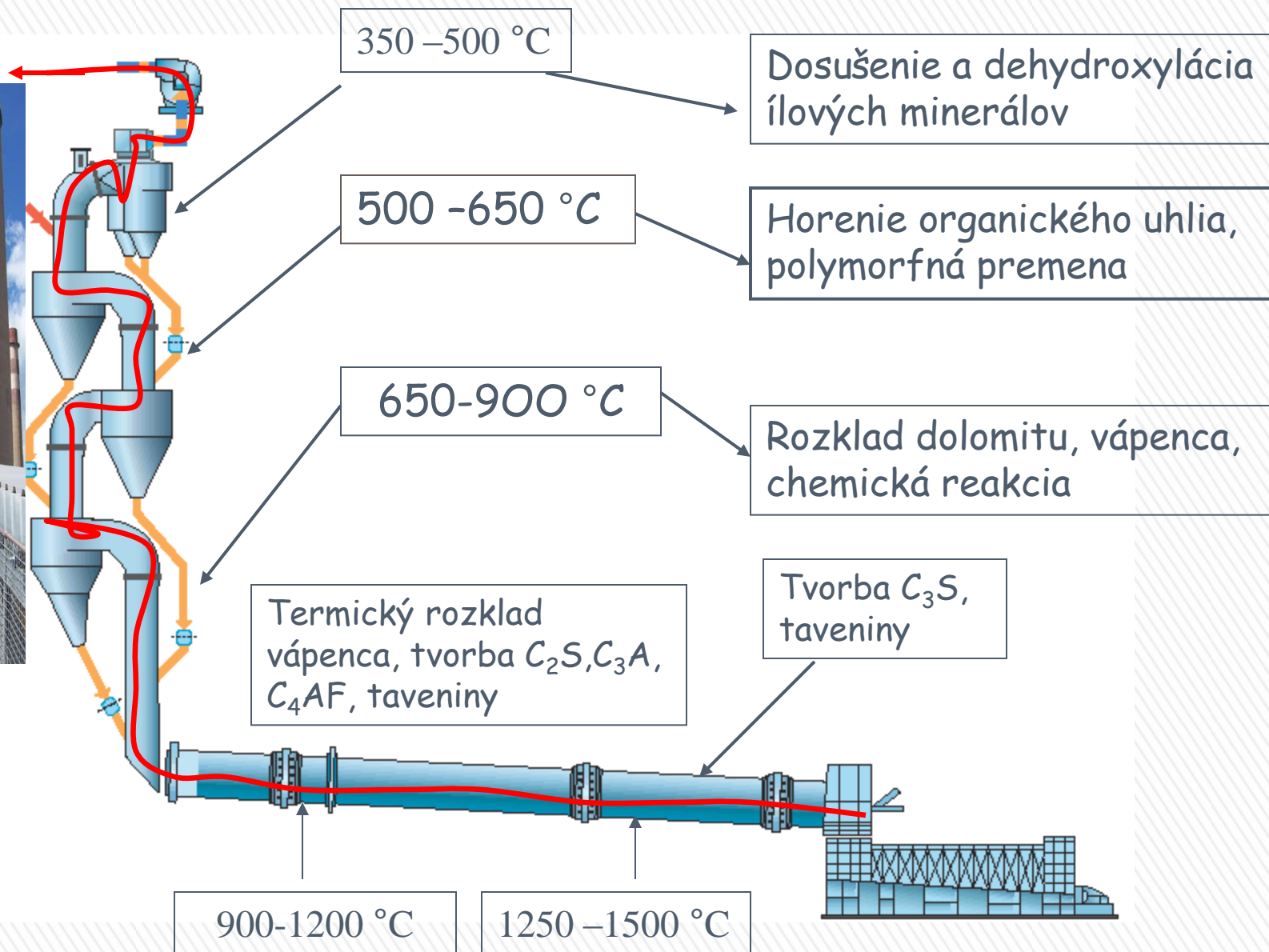
Medzi surovinami dominuje

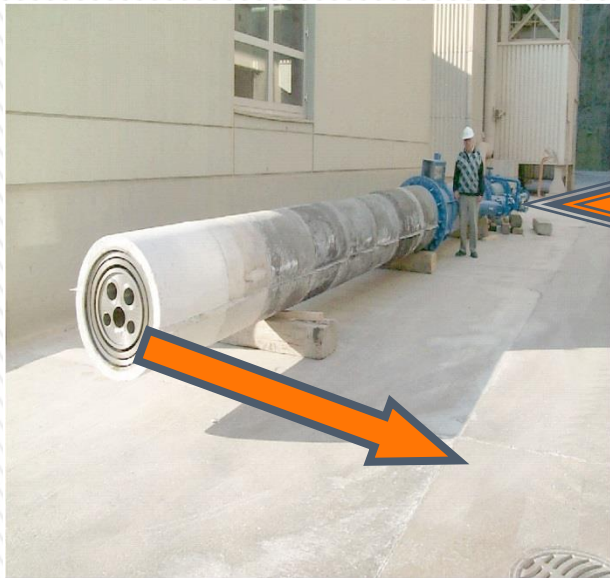
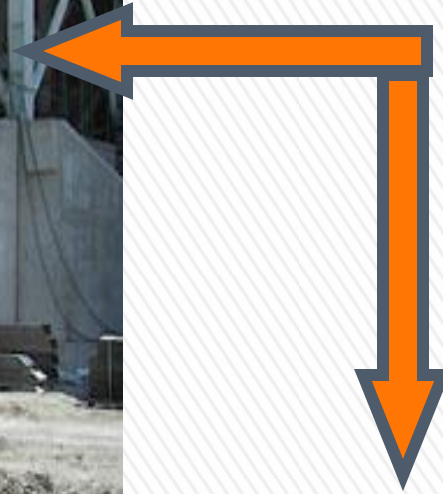
- ✓ kremeň,
- ✓ kremičitany,
- ✓ hlinitokremičitany.

Výroba väčšiny silikátových (keramika, sklo, cement) materiálov je založená na vysokoteplotných chemických a fyzikálnych procesov, za ktorých sa premenujú suroviny na výrobok požadovaných konečných vlastností

Znalosti a poznatky z „**termickej metódy**“ boli základom vedeckého rozvoja silikátového priemyslu

- ✓ Fyzikálna chémia silikátov a teória vysokoteplotných procesov
- ✓ Heterogénne reakcie v pevnej fáze (solid state reaction)
- ✓ Teória nukleácie a kryštalizácie, difúzia a transport látok apod.
- ✓ Fázové rovnováhy v viacoxidových systémoch
- ✓ Teória slinovania (sintering)
- ✓ Termodynamika a kinetika heterogénnych vysokoteplotných procesov





jets

Burner

Hlavné procesy prebiehajúce pri výrobe portlandského slinku

- Dehydroxylácia ílových minerálov
- Vyhorenie organických zlúčenín
- **Rozklad vápenca**
- **Polymorfné transformácie**
- **Tvorba slinkových minerálov**
- **Tvorba taveniny**

Mletí mokré keramickej surovinovej zmesi
v bubnových mlýnech

Přidá se suspenze živce a křemene,
míchání v míchacích kádích

Filtrace přes síto

Magnetický separátor

Rozprašovací sušáren

Kalolis

Odvodňování

lití do
sádrových forem

sušení

Vákuový lis

30-35% vody

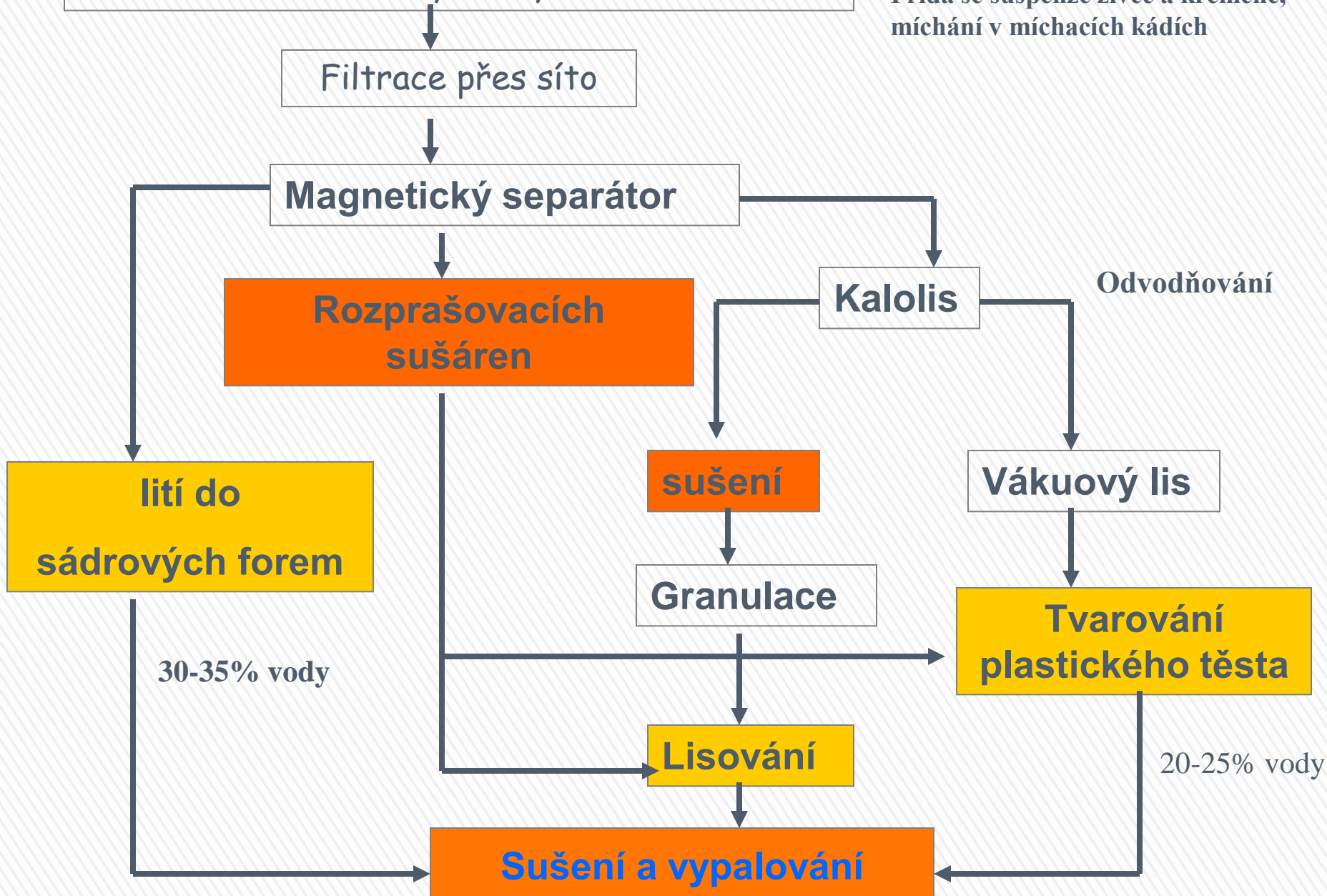
Granulace

Tvarování
plastického těsta

Lisování

20-25% vody

Sušení a vypalování



Zařízení

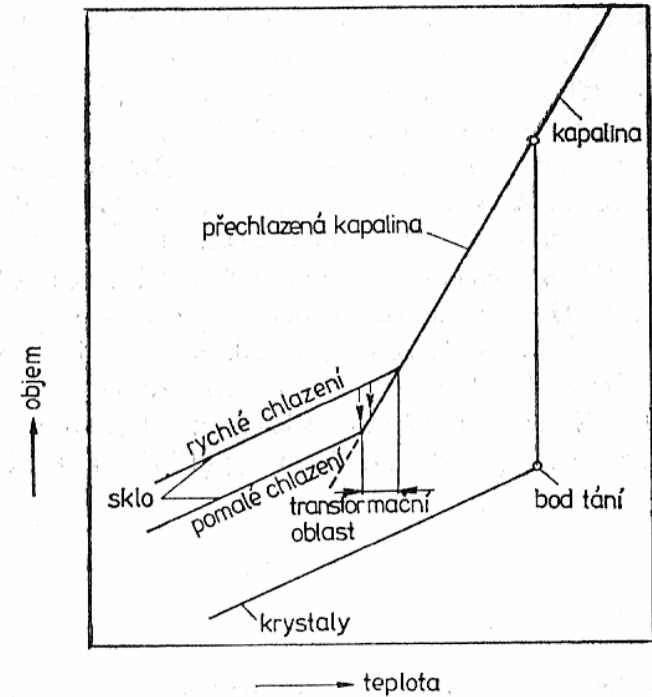
Tunelové pece



Vlastnosti roztavených skel - skloviny

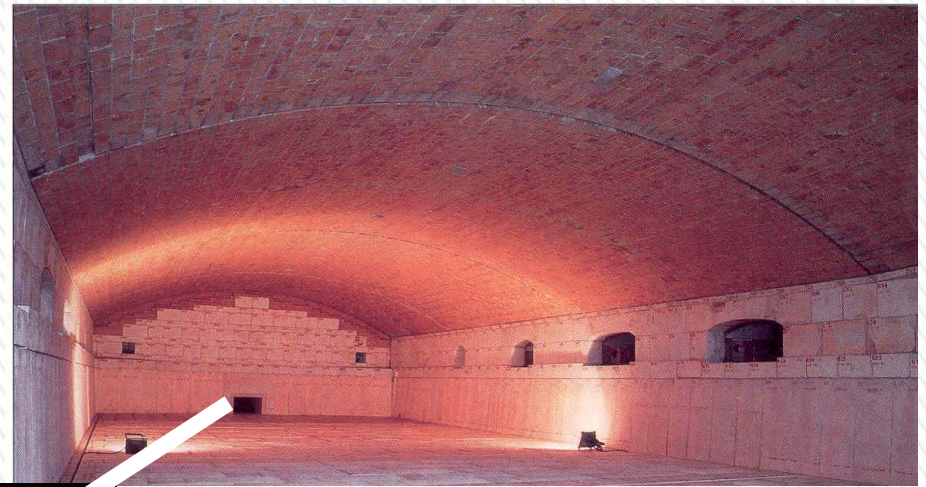


- Sklotvorná tavenina - sklovina
- Dostatečně rychlé zchlazení
- Zabránění krystalizaci
- Skelná transformace

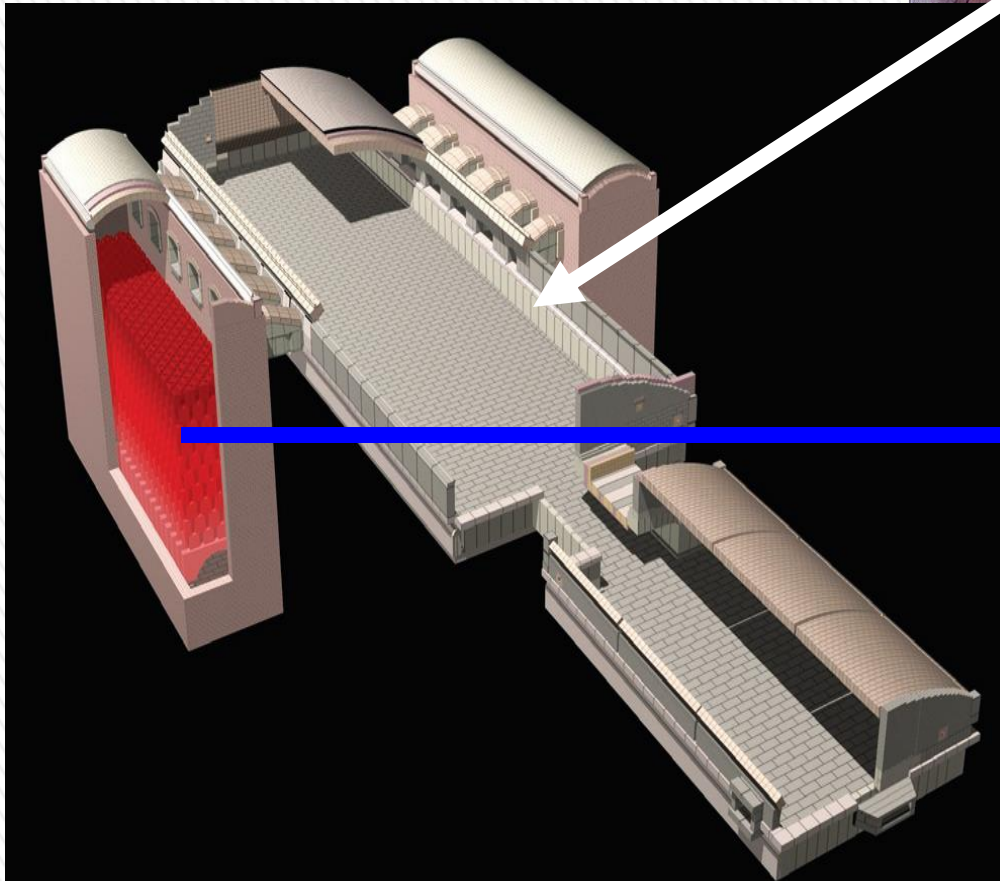


Vznik skla z taveniny

Sklářské pece

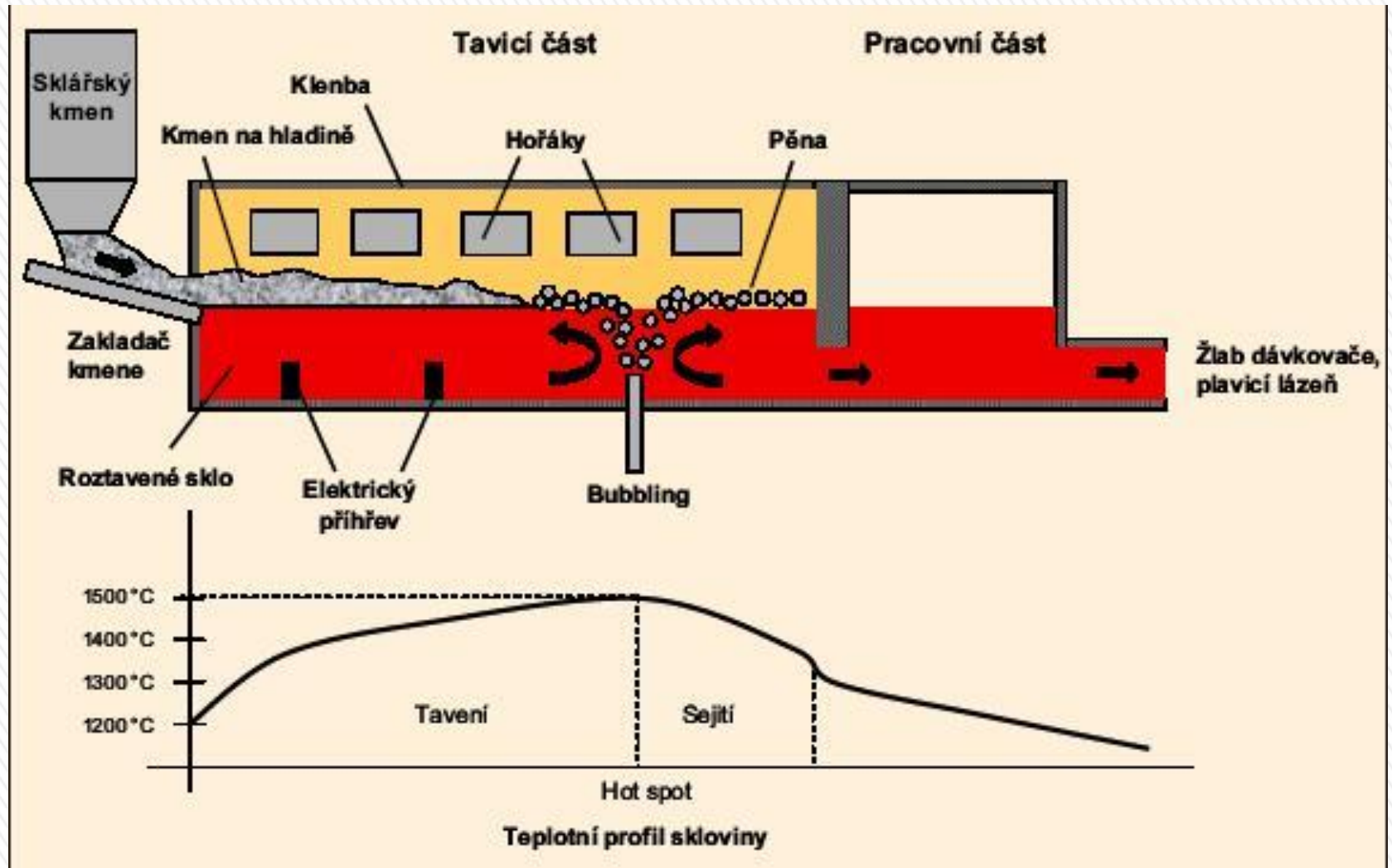


Vanová pec



Regenerator

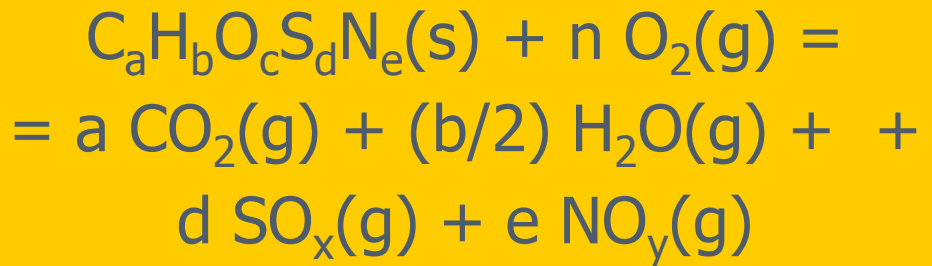
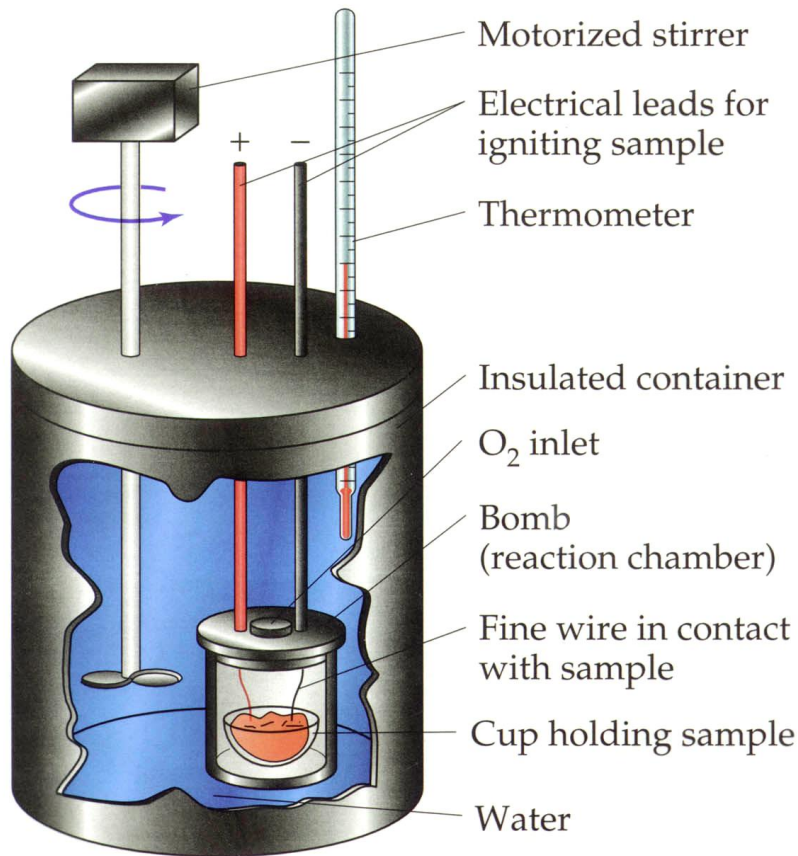
Technologie výroby průmyslových skel

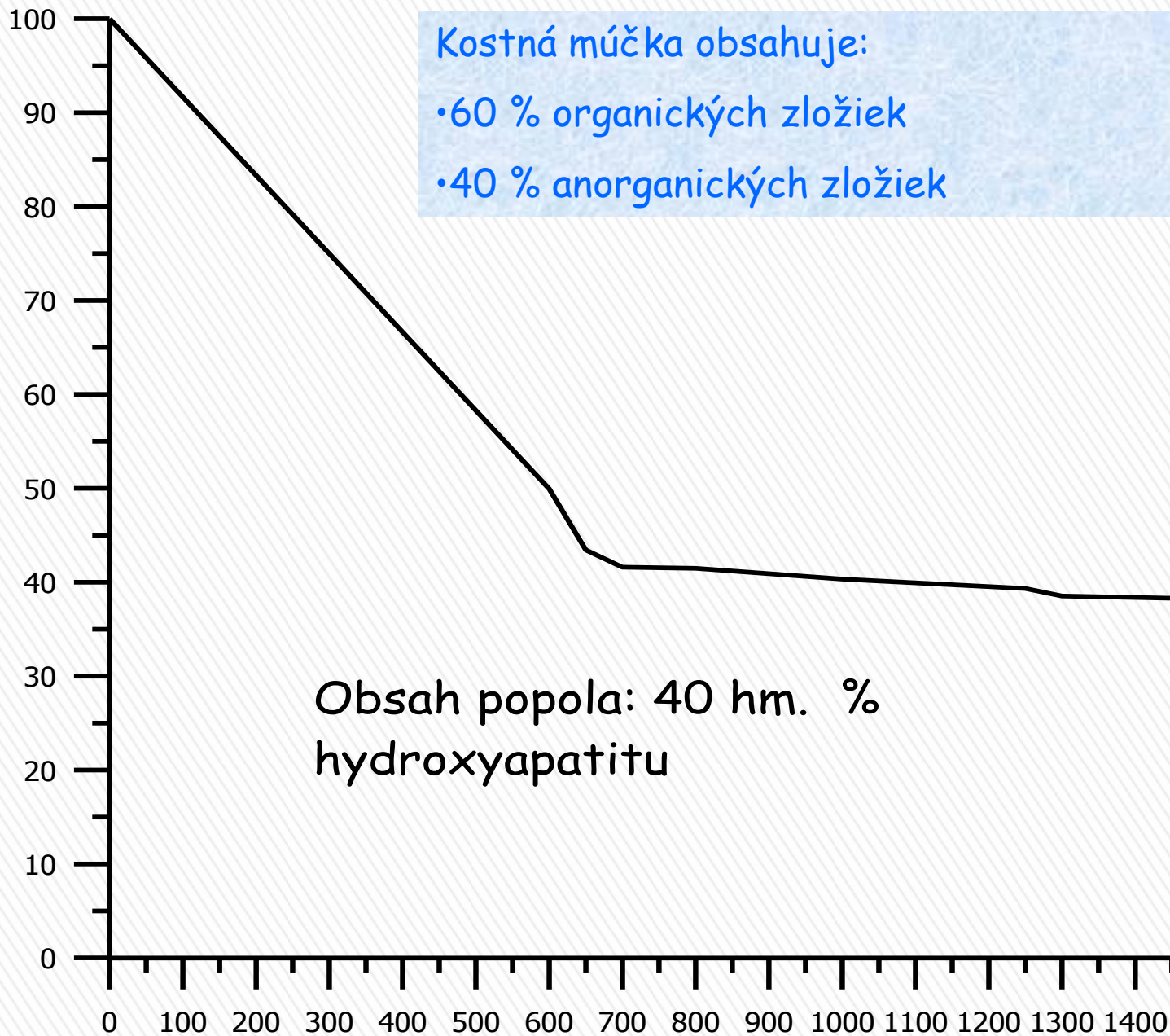


Oblasti aplikácie termickej metódy

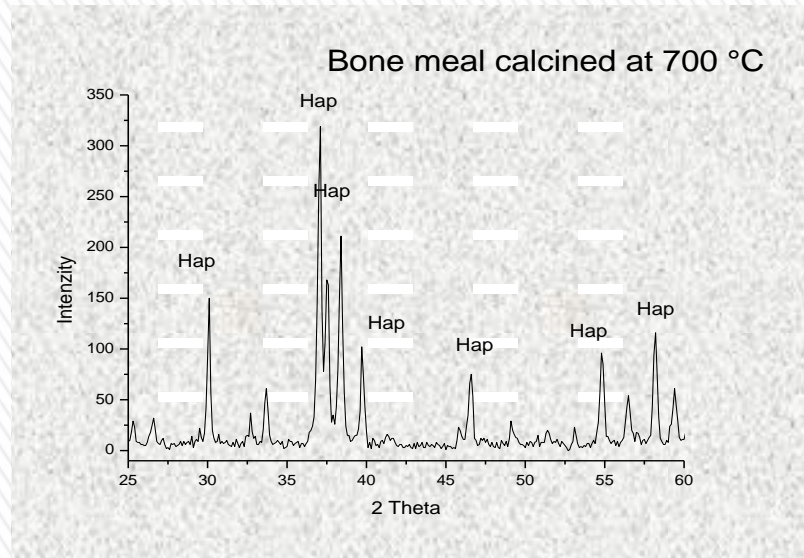
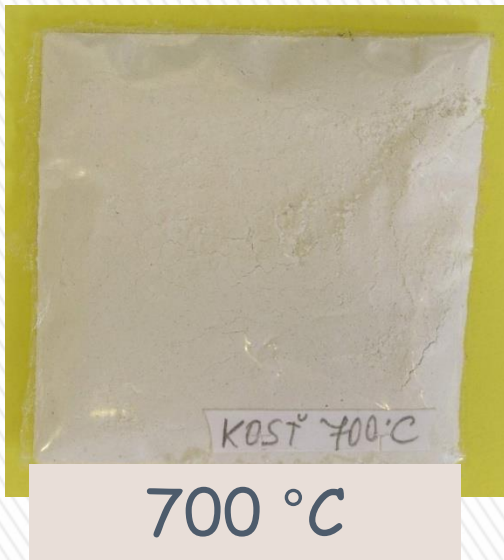
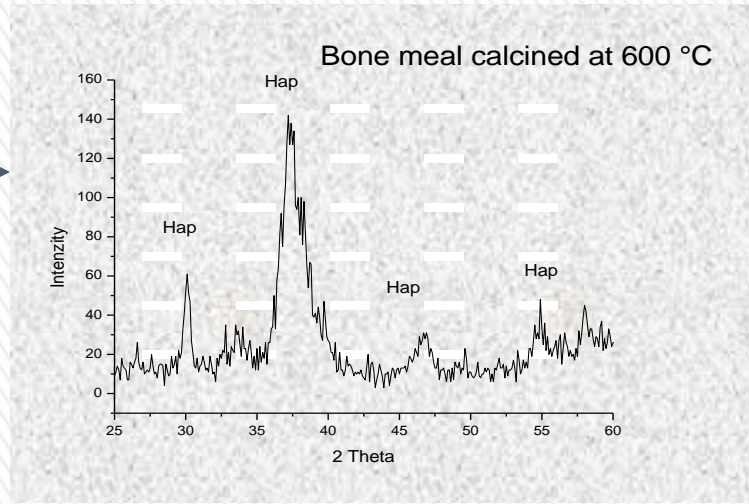
- **Palivá**
- **Suroviny**
- **Teplotne chemické a fyzikálne reakcie**
- **Fázové rovnováhy**
- **Tavenina**
- **Kinetika a mechanizmy procesov**
- **Hydratácia**

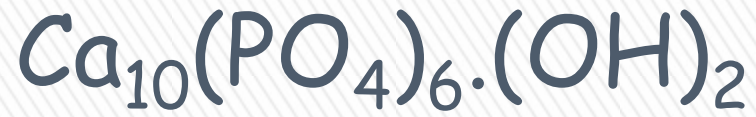
Meranie spalných tepiel palív - Alternatívne palivá - MKM





Termický rozklad mäsovokostnej múčky

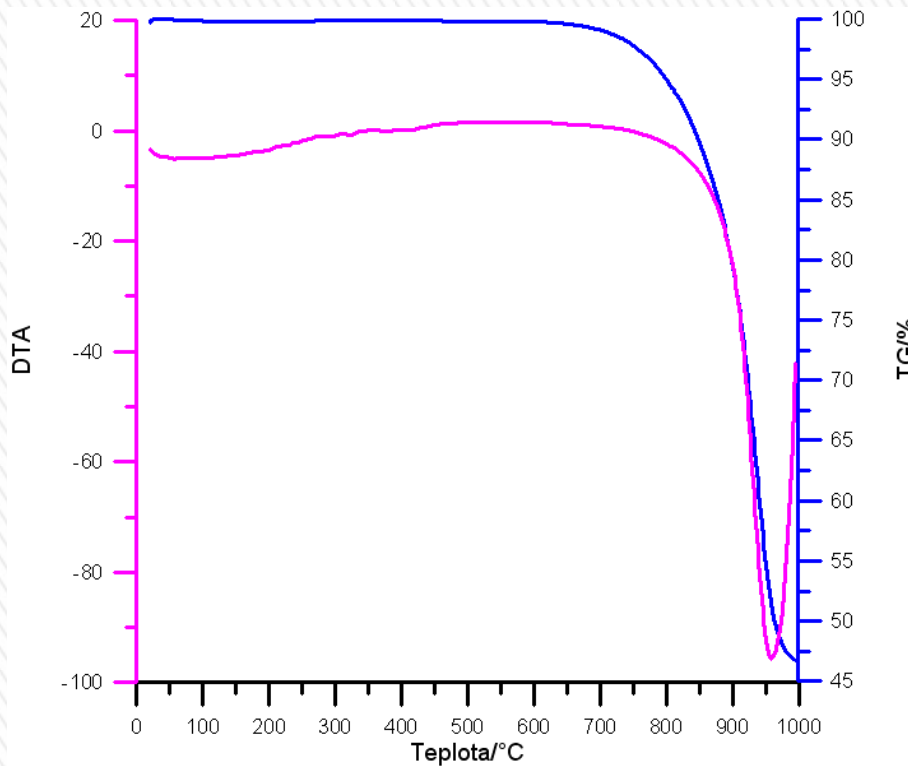




Aplikácia termickej metódy pri analýze silikátových surovín

Suroviny	Zdroj	Zloženie
Vápencové	Vápenec, dolomit, magnezit	CaO, MgO
hlinitokremičité	Íly, slieň	Al ₂ O ₃ , SiO ₂
kremičité	Kremenný piesok	SiO ₂
Pomocné	CaF ₂ , Na ₂ SiF ₆ , sóda,	

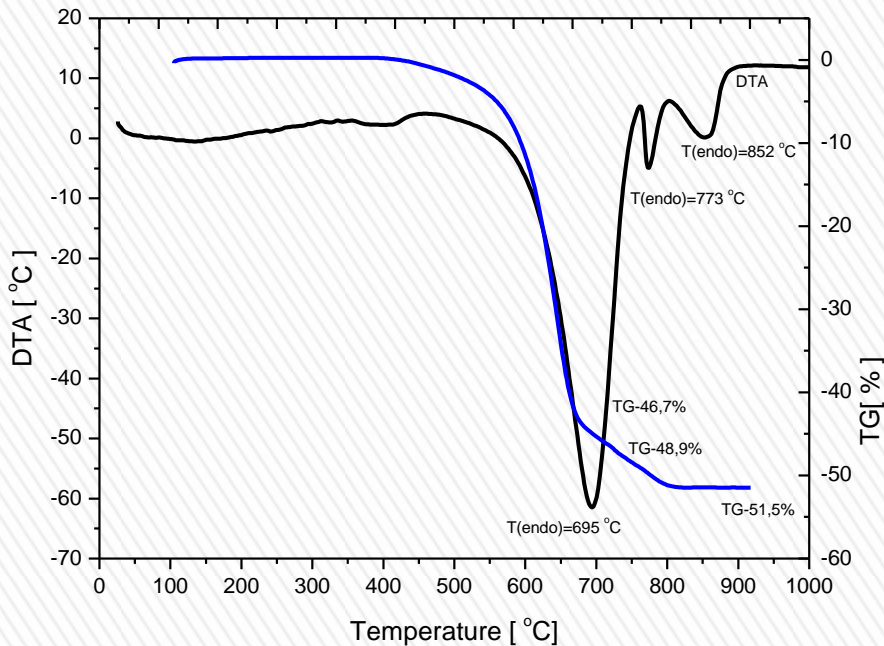
Aplikácia termickej metódy pri analýze silikátových surovín- vápenec



Vápenec je základnou surovinou výroby portlandského a hlinitanového cementu, hydraulického a vzdušného vápna. Termický rozklad prebieha medzi 900 a 1000 °C a závisí od parciálneho tlaku CO₂, veľkosti častice, čistoty a pod.



Aplikácia termickej metódy pri analýze silikátových surovín- dolomit

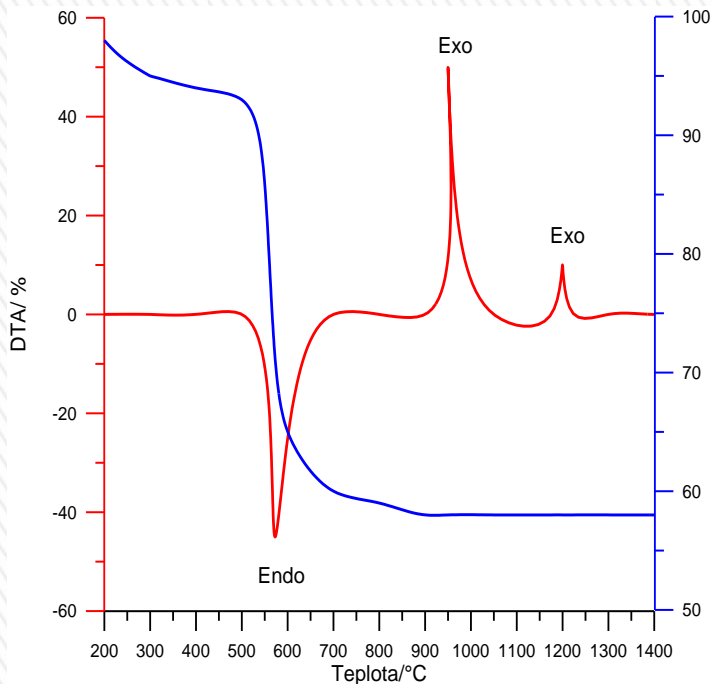


Termický rozklad dolomitu
 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)$ prebieha v dvoch
fázach:

1. $\text{CaCO}_3 \quad \text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ a
2. Rozklad vápenca pri nižšej teplote



Aplikácia termickej metódy pri analýze silikátových surovín- kaolinit

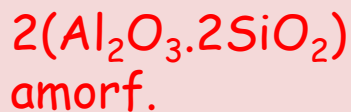


Mezi 500 °C až 600 °C



První endotermní efekt je způsoben ztrátou strukturální vody. Kaolinit přitom přechází v tzv. metakaolinit, který má málo výraznou krystalickou strukturu, příbuznou kaolinitu

Mezi 925 °C a 1050 °C

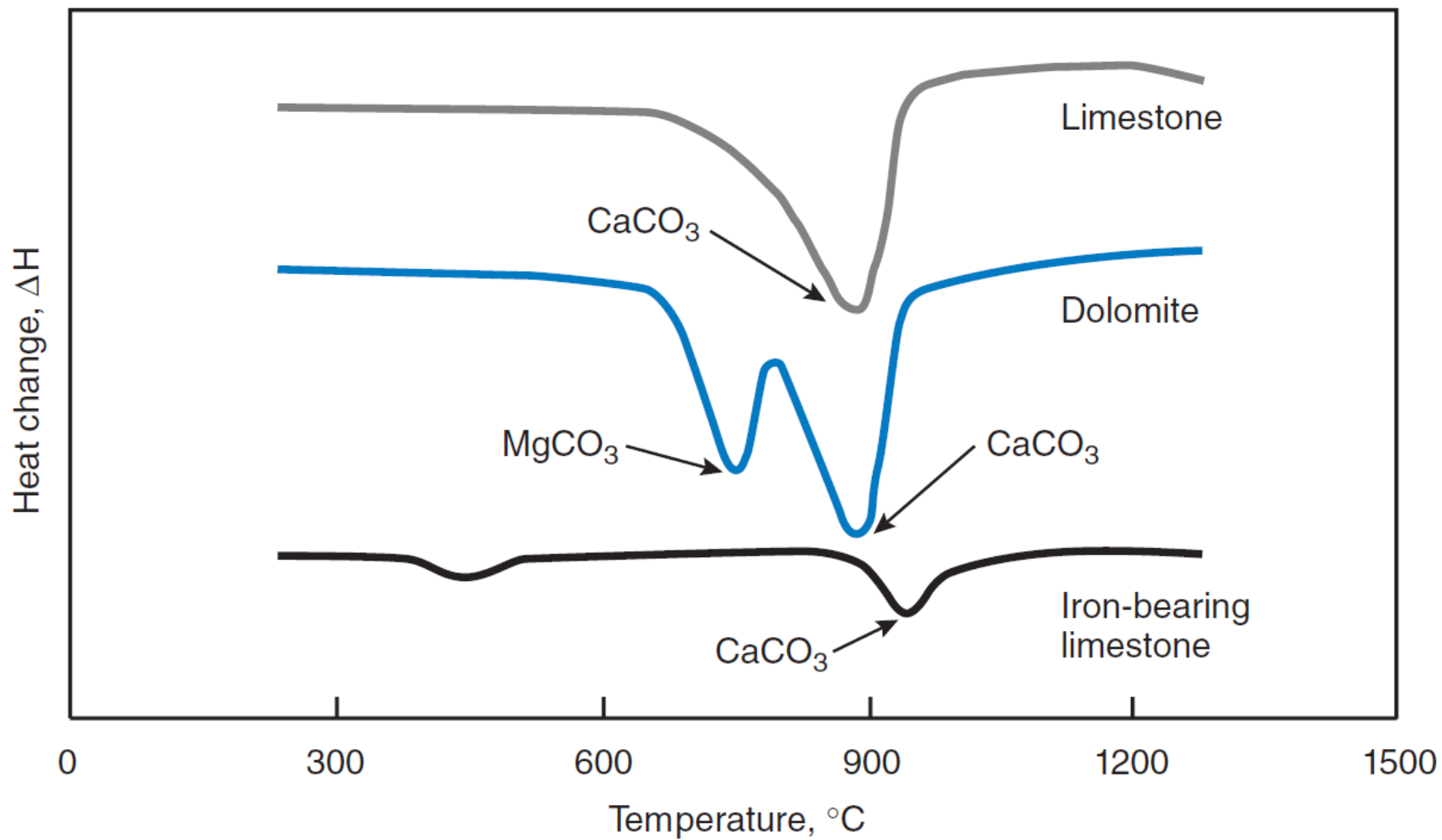


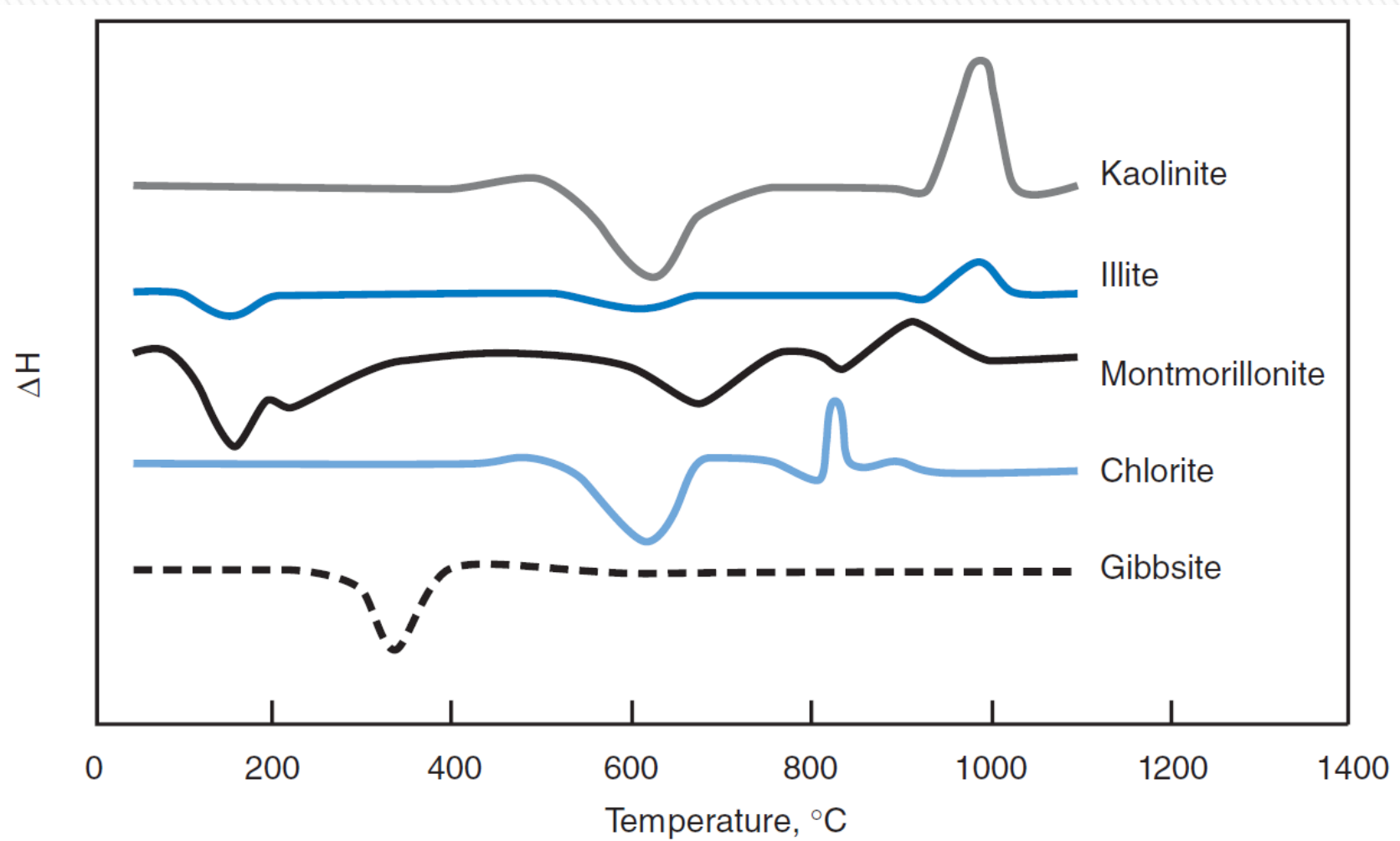
Mulit vzniká následkem odštěpení SiO_2 , který zatím zůstává amorfní.

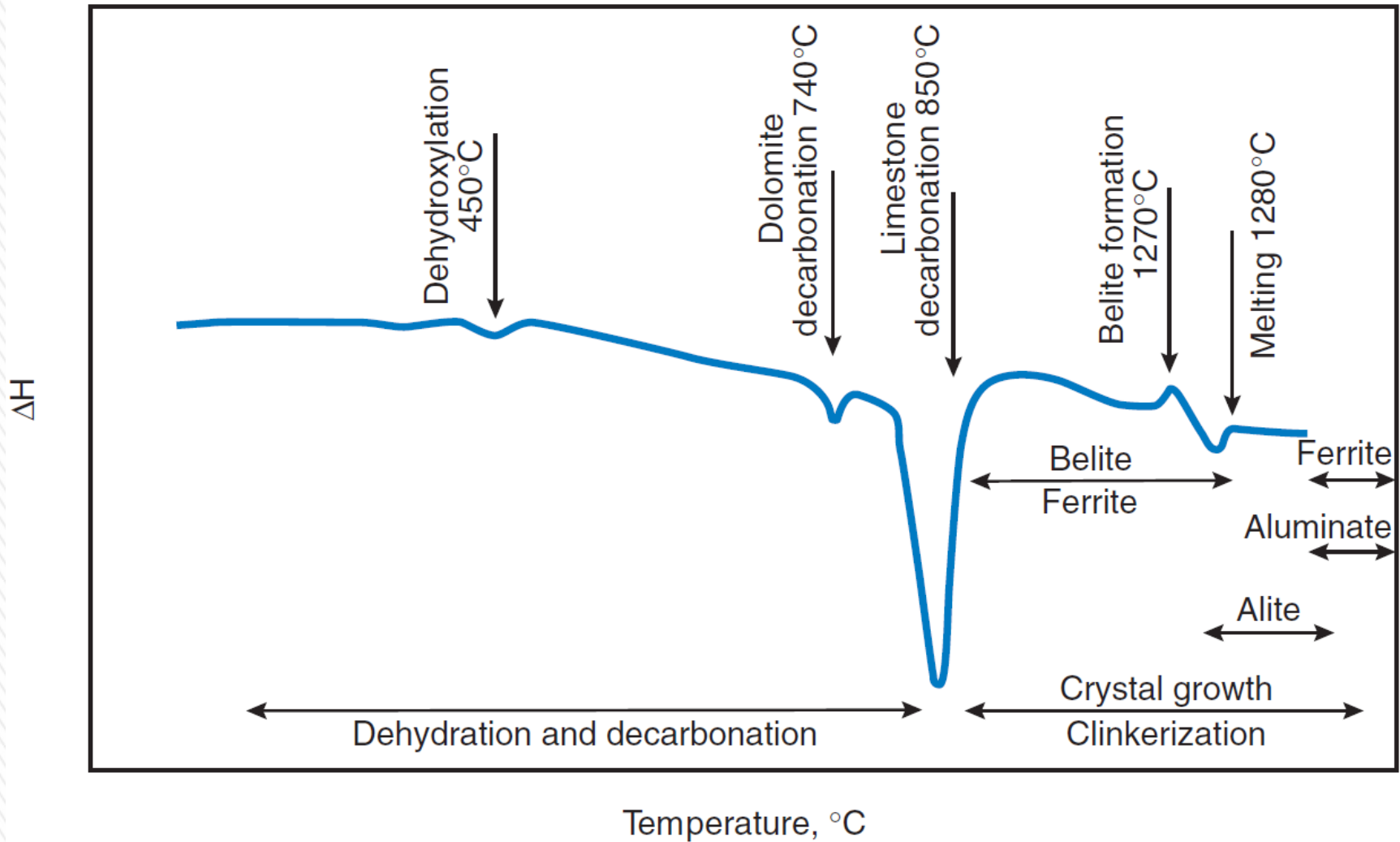
Nad 1200 °C

SiO_2 (amorfní)

SiO_2 Cristobalit







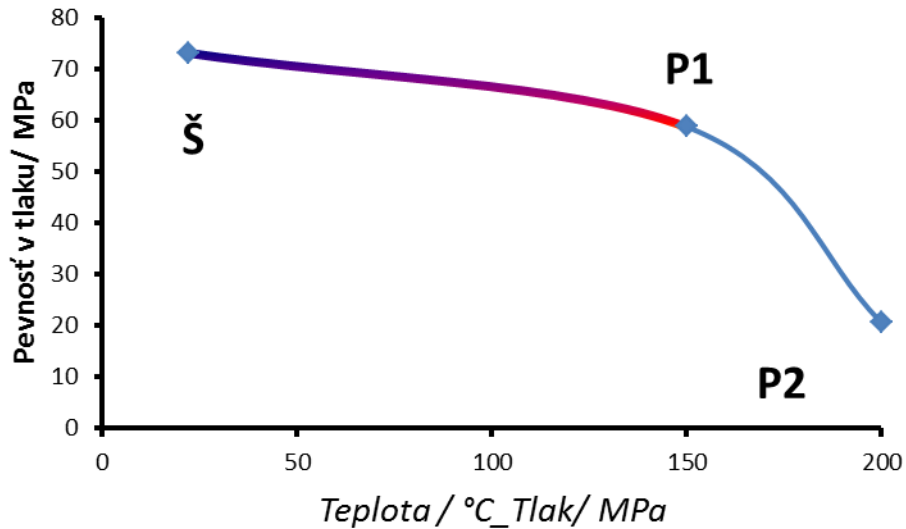
Equipment for simultaneous thermal analysis

METTLER TOLEDO Star TGA/DSC-1

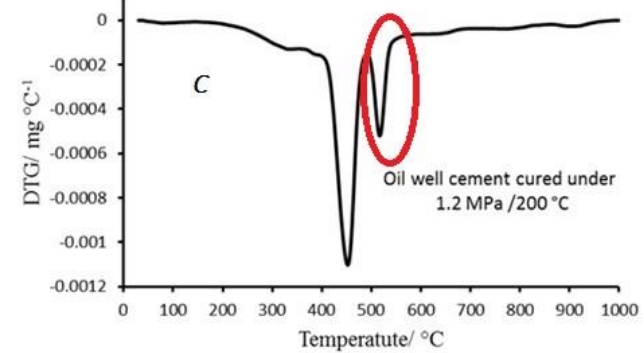
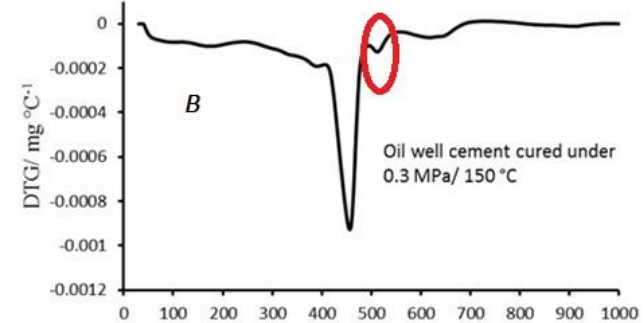
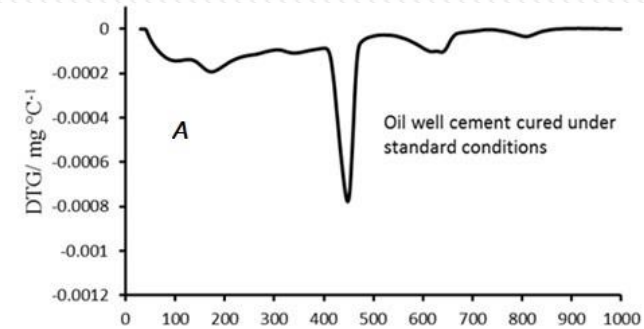
TGA/DSC sa používa pre kvalitatívne (identifikácia dejov) i kvantitatívne hodnotenie (odpočítaní veľkosti príslušných zmien) pri štúdiu hydratačných produktov cementov.

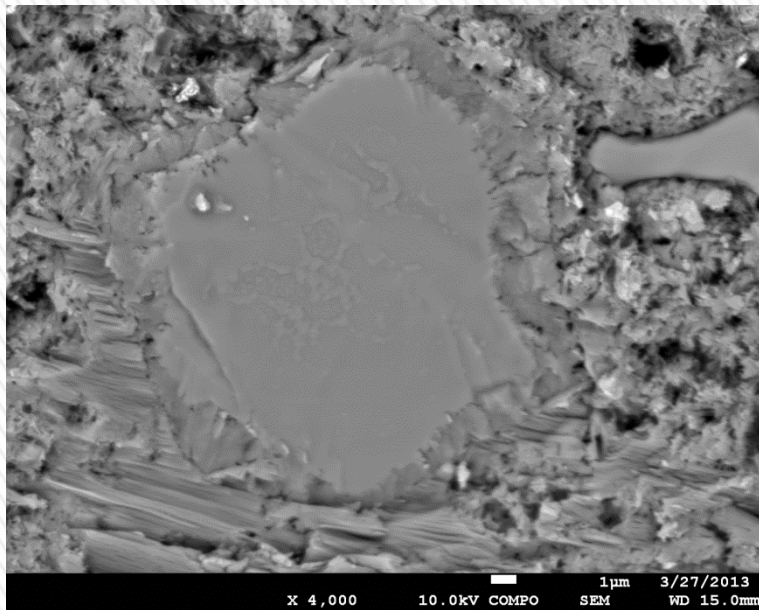


Vplyv hydrotermálneho ošetrenia na pevnosť v tlaku

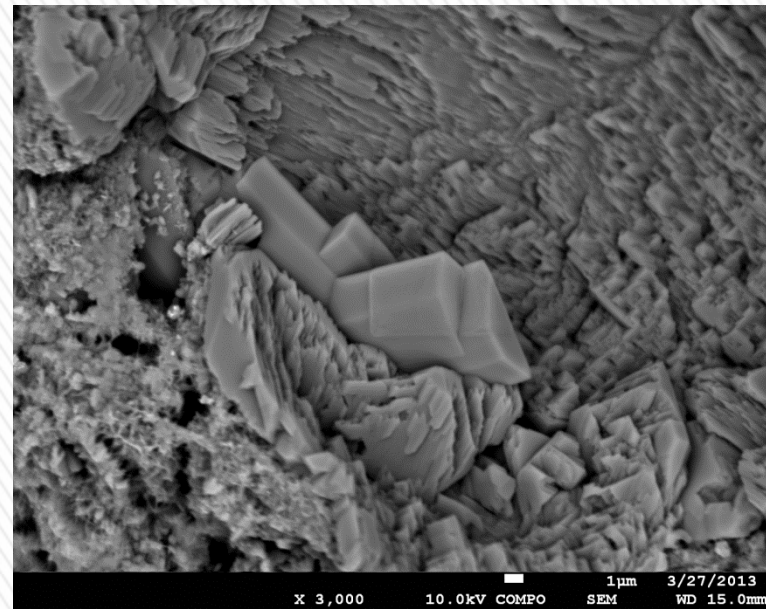


22	73.2±5
150	58.8±6
200	20.6±3



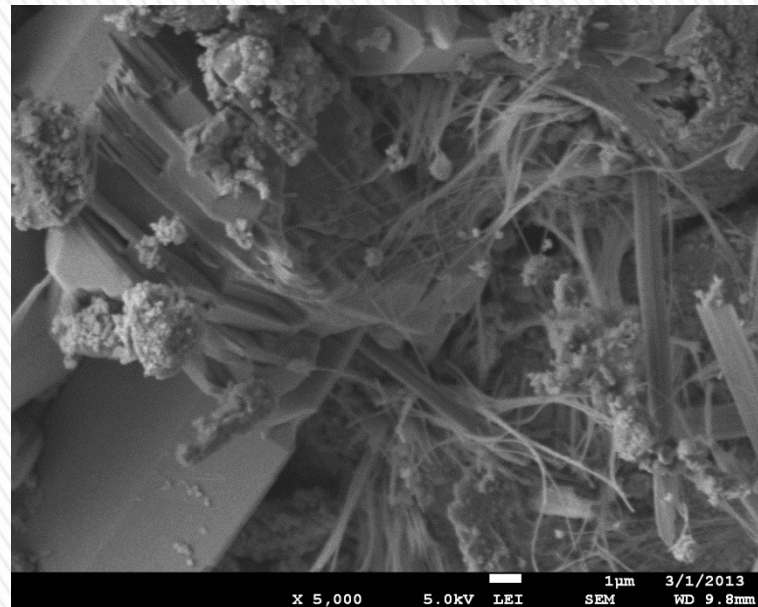


Mikroštruktúra cementovej pasty ošetrenej za normálnych podmienok



Mikroštruktúra cementovej pasty ošetrenej za hydrotermálnych podmienok 0,3 MPa, 150 °C

Mikroštruktúra cementovej pasty ošetrenej za hydrotermálnych podmienok : 1,2 MPa, 200 °C



Dehydratácie $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$



Podľa návažky a rýchlosti ohrevu

$m = 10, 25, 45 \text{ mg}$

$\alpha = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}, 10 \text{ }^\circ\text{C/min}, 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$

DIFERENČNÁ SKENOVACIA KALORIMETRIA

Differential scanning calorimeter

DSC METTLER TOLEDO Star DSC-1

Princíp metódy je v udržaní rovnakej teploty študovaného a referenčnej vzorky, ktoré sú zahrievané súčasne vedľa seba.

**DSC s kompenzáciou príkonu -
DSC s kompenzáciou príkonu sa
nazýva tiež "obrátaná" DTA**

DSC s tepelným tokom



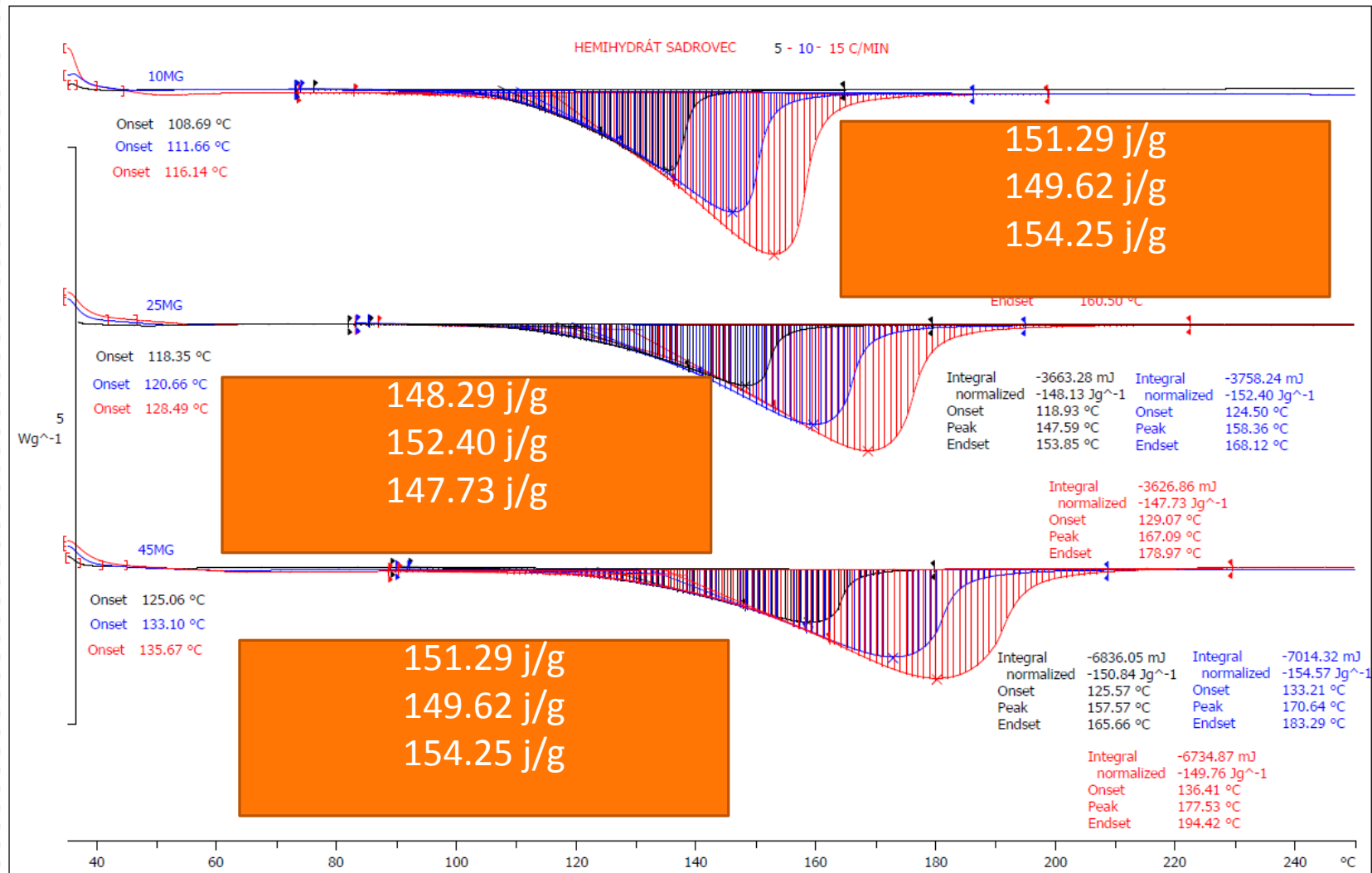
Aplikácia DSC na štúdium termického rozkladu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Vplyv rýchlosti ohrevu 1 – 10 mg, 2 – 25 mg 3 -45mg

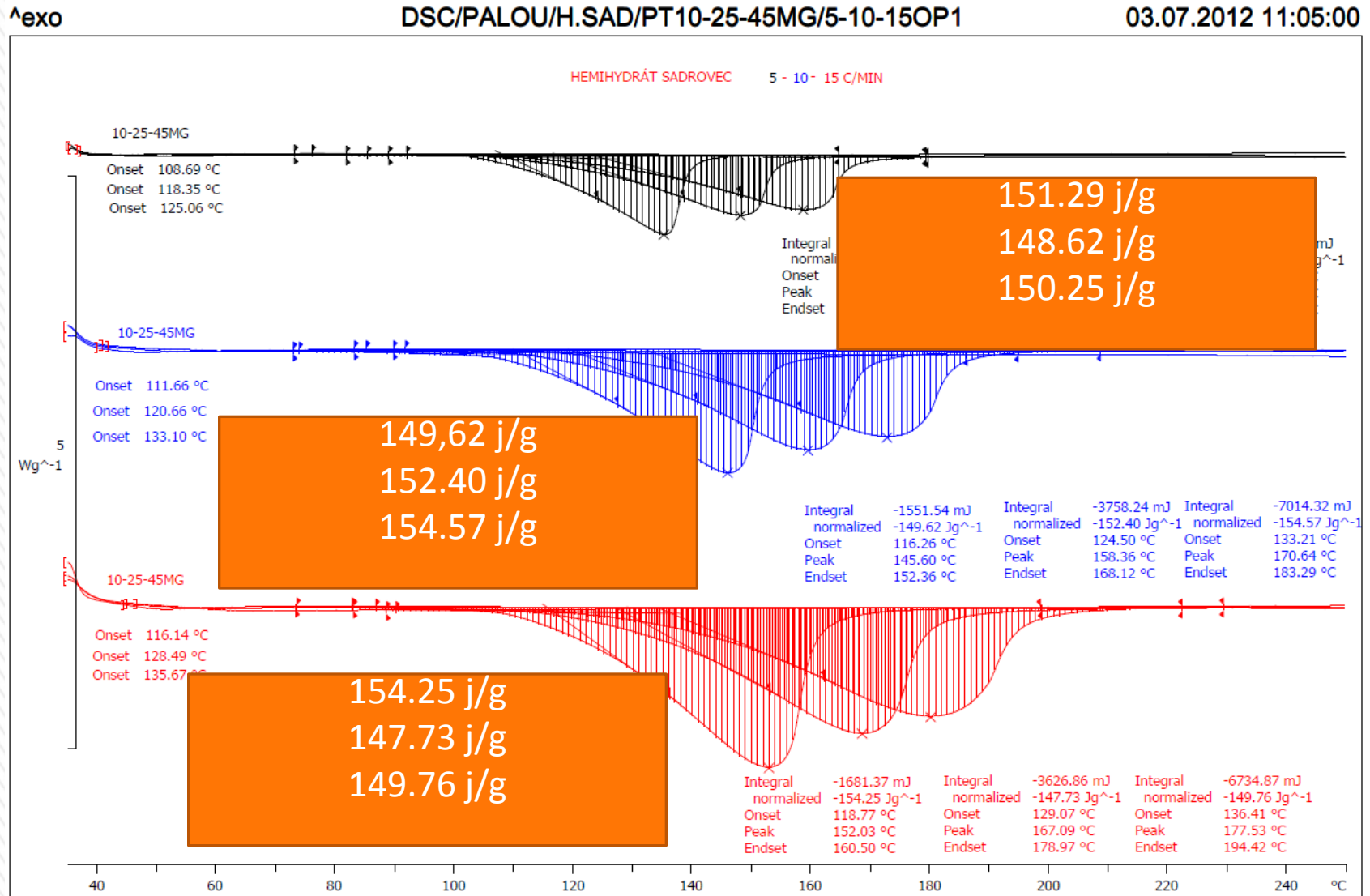
^exo

DSC/PALOU/H.SAD/PT10-25-45MG/5-10-15OP

02.07.2012 09:49:06



Vplyv hmotnosti



Kalorimetria

Kalorimetriu možno charakterizovať ako súbor metód, ktoré sa zaoberajú stanovením tepelných efektov rôznych fyzikálnych a chemických procesov. Kalorimetria poskytuje podklady nielen pre termodynamické úvahy, kinetiky a výpočty, ale znalosti o tepelných bilanciách rôznych procesov tvoria základy moderného inžinierskeho prístupu k riadeniu mnohých technologických operácií.

Každé kalorimetrické zariadenie má tri základné časti:

1. Vlastná kalorimetrická nádoba (cela), v ktorej prebieha študovaný proces,
2. Snímač (senzor), ktorý je tepelnom kontakte s celou a ktorým sa meria určitá fyzikálna veličina A , známym spôsobom úmerná tepelným zmenám v kalorimetrickej nádobe,
3. Plášť, ktorý predstavuje definované okolie kalorimetrie.

Súčasné aplikácie kalorimetrie

1. Stanovenie energetického obsahu v palivách a biomase
 2. Stanovenie základných termofyzikálnych vlastností čistých látok (tepelné kapacity, teploty a tepla fázových premien),
 3. Stanovenie reakčných tepiel (hydratácie, dehydratácie, tepelný rozklad, spalné teplo, zlučovacie teplo),
 4. Stanovenie rozpustiacich a zmiešavacích tepiel,
 5. Stanovenie adsorpčných tepiel,
 6. Štúdium kinetiky heterogénnych chemických reakcií
- materiálové inžinierstvo - geochémia - chémia -
biochémia - potravinárska chémia - farmácia**

KALORIMETRICKÉ MERANIE

Pre termodynamický opis sledovaného deja a kvantitatívne hodnotenie veľkostí tepelného efektu sa spravidla vychádza z Tianovej rovnice.

$$\frac{dQ}{dt} = C \left(\frac{dT_c}{dt} \right) + K(T_c - T_s)$$

C je tepelná kapacita

K je koeficient úmernosti,

T_c je teplota kalorimetra,

T_s je teplota plášťa

$$\frac{dQ}{dt} = C \left(\frac{dT_c}{dt} \right) + K(T_c - T_s)$$

Klasifikácia kalorimetrie:

- Izotermická: $\Delta T = 0$, $T_s = T_c = \text{konšt.}$
- Adiabatická: $\Delta T = 0$, $T_c = T_s \neq \text{konšt.}$
-
- Izoperibolická: $\Delta T \neq 0$, $T_s = \text{konšt.}$
- „Heat-flow“: $\Delta T = \text{konšt.}$, $T_s \neq \text{konšt.}$

$$\frac{dQ}{dt} = 0$$

$$\frac{dQ}{dt} = C \left(\frac{dT_c}{dt} \right)$$

$$\frac{dQ}{dt} = K(T_c - T_s)$$

Isothermal calorimetry – conduction calorimetry

The heat production in the sample is monitored while the sample temperature is constant. This type of calorimeter is usually a heat conduction (flow) calorimeter in which the heat produced in the sample is measured as it is conducted out from the sample through heat-flow sensor .

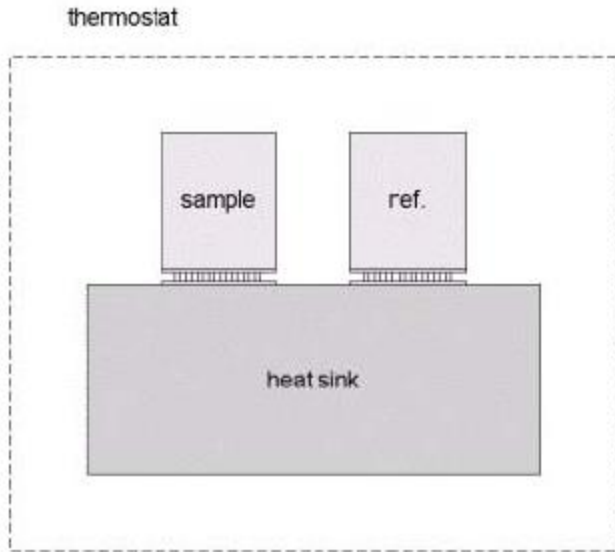
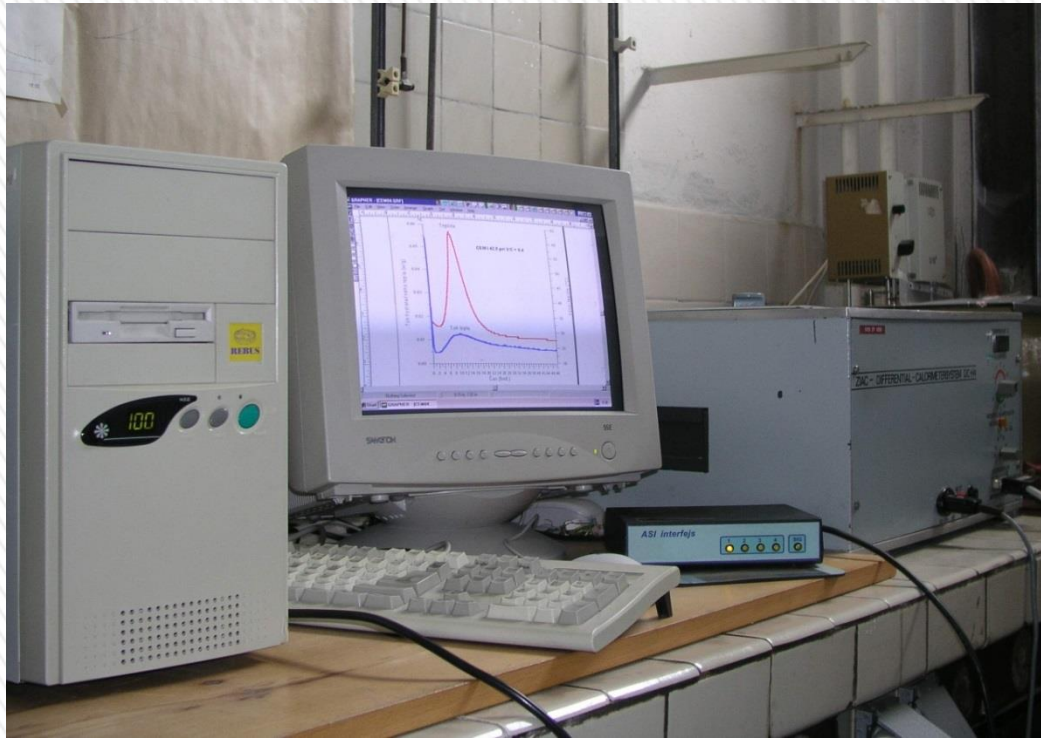
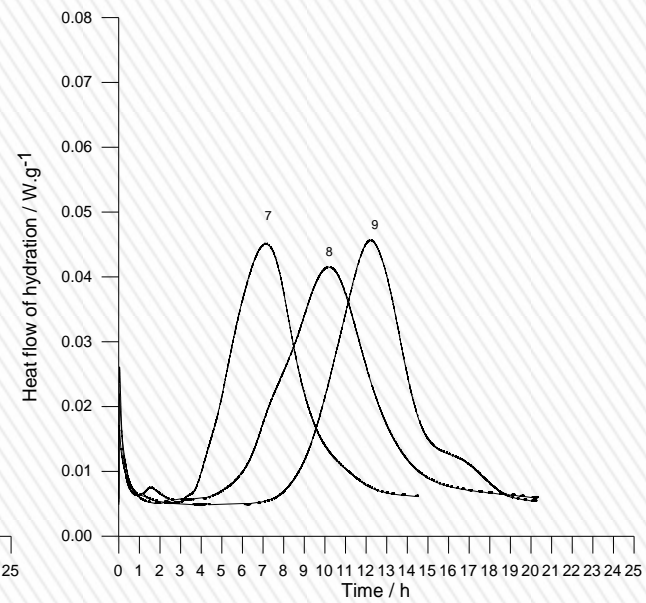
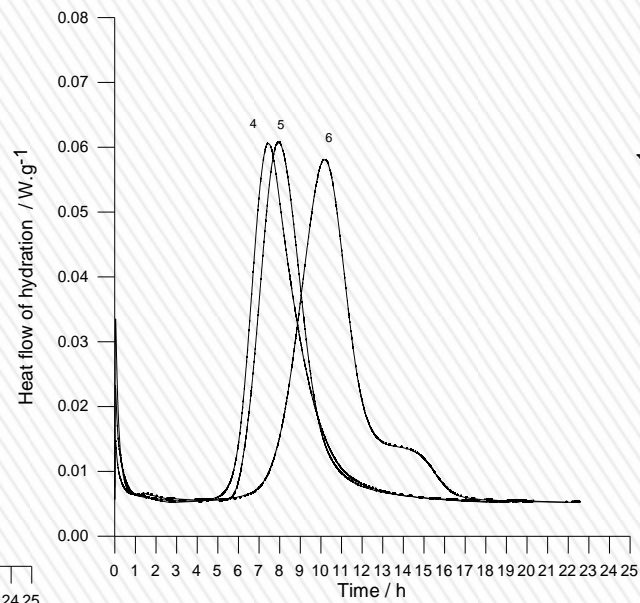
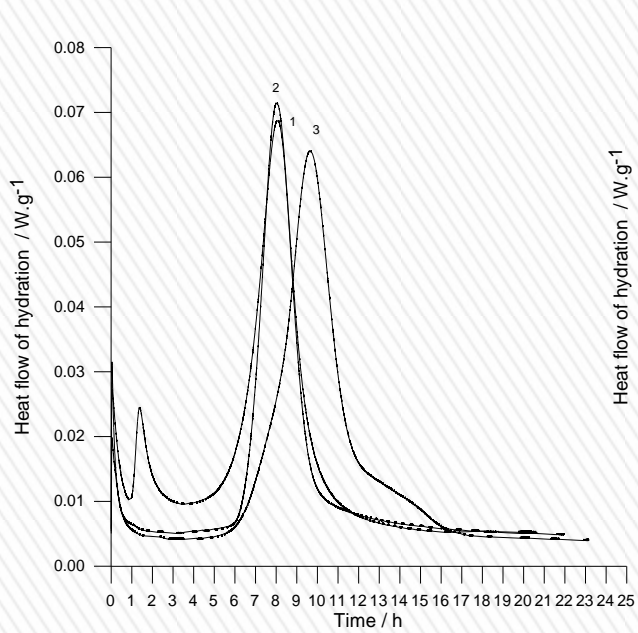


Figure 1. A schematic drawing of a heat conduction calorimeter

The heat produced in the sample is conducted away from the sample into a heat sink. In this way the sample temperature does not increase and the calorimeter type is therefore also called an isothermal calorimeter



1. An electronic interface to allow the calorimeter outputs to be collected and then analysed by computer.
2. Software
3. Personal Computer
4. A high temperature system is also available, which operates at temperatures up to 90 °C.

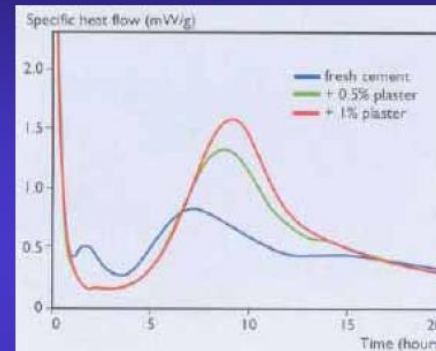


Vplyv granulometrického zloženia na hydratáciu SAB cementu

Metóda stanovenia hydratačného tepla - vodivostný kalorimeter

(TAM Air Calorimeter)

- Isothermal calorimeter
- Able to capture initial heat
- Eight channels
- Small sample
- Less labor intensive
- Good accuracy
- More reproducible
- About \$8,000



$$P = \varepsilon \left(U + \tau \frac{dU}{dt} \right)$$

P	Thermal power / W
ε	Calibration coefficient / W.V ⁻¹
τ	Time constant s

The isothermal calorimeter records the rate of the heat release or the thermal power

$$P = \varepsilon \left(U + \tau \frac{dU}{dt} \right)$$

Thermal power

Calibration coefficient

Time constant

heat

By integrating the thermal power with time, we can obtain the evolution of heat of hydration

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} P dt = \varepsilon \int_{t_1}^{t_2} U dt + \varepsilon \tau \int_{t_1}^{t_2} \frac{dU}{dt} dt$$

$$Q = \varepsilon \int_{t_1}^{t_2} U dt + \varepsilon \tau (U(t_2) - U(t_1))$$

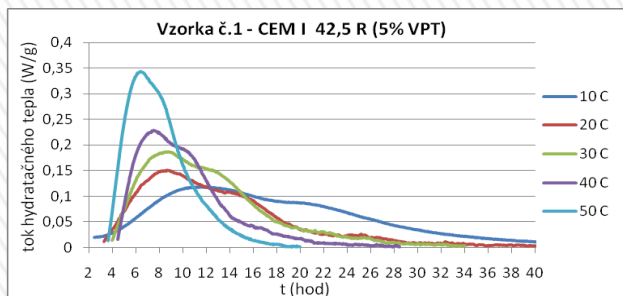
$$Q = \varepsilon \int_{t_1}^{t_2} U dt - \varepsilon \tau (U(t_1))$$

Charakteristiky hydratačných aktivít v súvislosti s vývojom hydratačného tepla

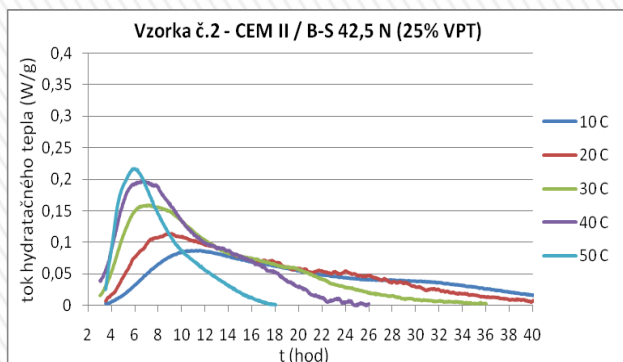
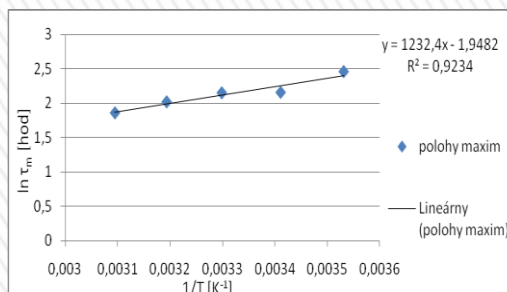
Druh cementu	Vývoj hydratačného tepla v jednotlivých etapách hydratácie [J/g]		
	1 d.	2 d.	7 d.
CEM I 42,5 R	130,3	195,3	297,0
CEM II/ B-S 42,5 N	116,8	176,2	283,7
CEM III/ A 32,5 N	78,1	103,4	224,9

Merania hydratačného tepla (HT) pri 20 °C

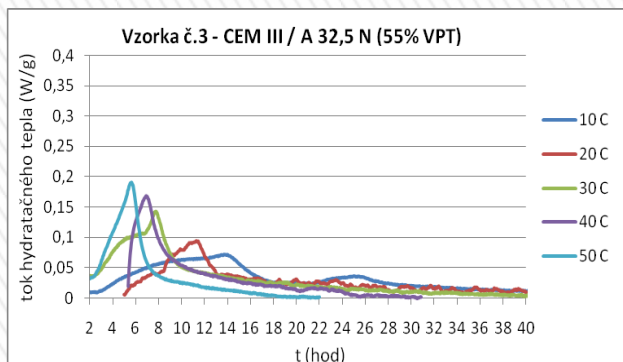
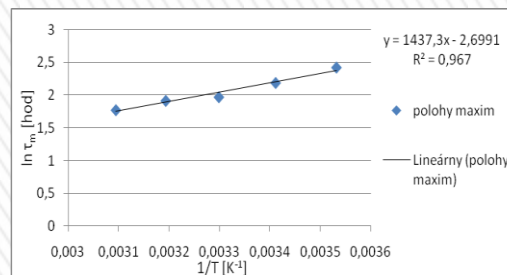
Výpočet efektívnej aktivačnej energie hydratácie cementov



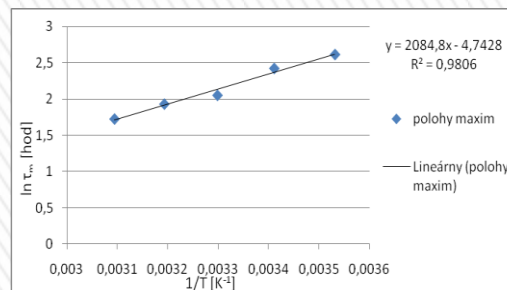
Vzorka č.1 - CEM I 42,5 R (5% VPT)



Vzorka č.2 - CEM II / B-S 42,5 N (25% VPT)



Vzorka č.3 - CEM III / A 32,5 N (55% VPT)



Výpočet efektívnej aktivačnej energie hydratácie cementov

$$\tau_m = A \cdot e^{-E/(RT)}$$

kde τ_m predstavuje čas v ktorom hydratačná krivka dosahuje maximum,

A je predexponenciálny faktor,

E - efektívna aktivačná energia,

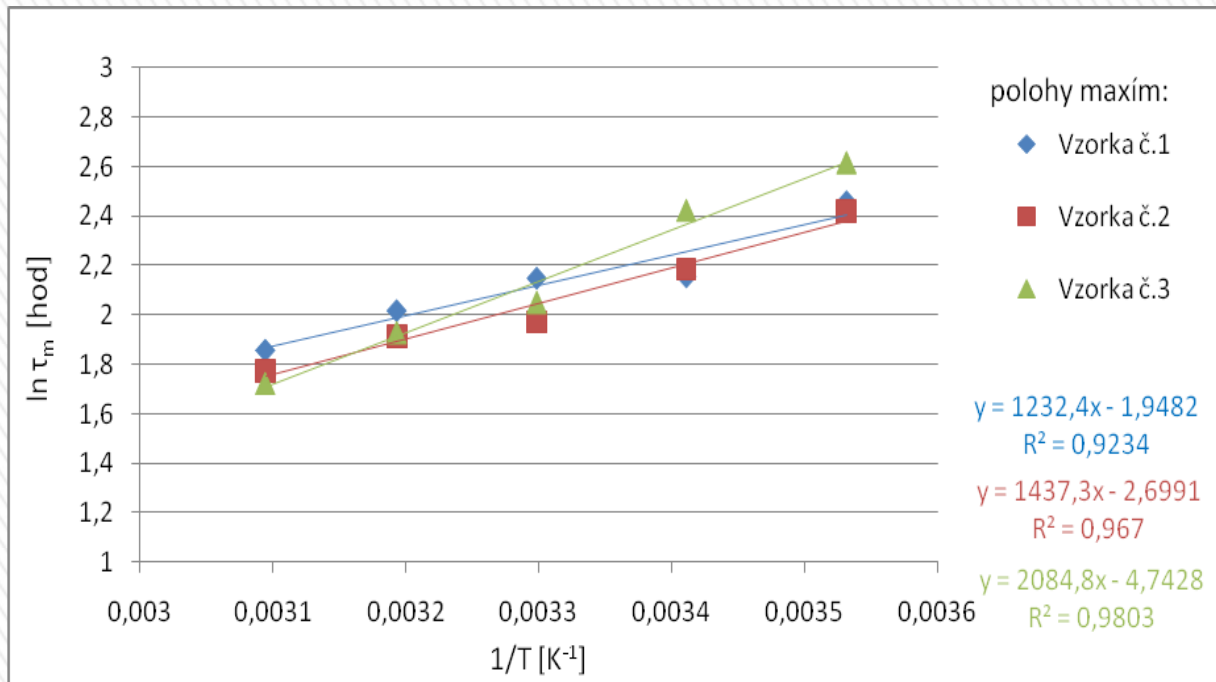
R – všeobecná plynová konštanta

T je teplota hydratácie

$$\ln \tau_m = \ln A - (E/R) \cdot (1/T)$$

Vzorka č.1 - CEM I 42,5 R (5% VPT)

t/°C	10	20	30	40	50
$\ln \tau_m$ (hod)	11,67	8,61	8,56	7,50	6,39
T/K	283,15	293,15	303,15	313,15	323,15
$X=1/T$	0.003535	0.003411	0.003299	0.003193	0.003095
$Y= \ln\tau_m$	2.45746	2,15384	2,147394	2,015721	1,855389



Po vynesení závislosti $\ln \tau_m = f(1/T)$ a vyhodnotení lineárnej regresie získavame hodnotu efektívnej aktivačnej energie E (rovnako aj hodnotu predexponenciálneho faktora A)

» $E_1 = 10246,8 \text{ J.mol}^{-1}$

» $E_2 = 11950,45 \text{ J.mol}^{-1}$

» $E_3 = 17334,09 \text{ J.mol}^{-1}$

Thereafter, the degree of hydration at time t can be defined as the heat released at time t divided by the potential heat that can be released at complete hydration,

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_{total}}$$

Data from a calorimetric measurement can therefore be used to test kinetic models.

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}$$

Adiabatic calorimetry

In this type of calorimetry the sample is perfectly insulated so that all heat produced is used to heat the sample. The temperature increase of the sample is measured and the rate of temperature increase is a measure of the heat production rate in the sample.

The concrete temperature is then monitored over time and the amount of heat per unit mass of cement (Qt) is determined from:

$$Q_t = C_p (T_1 - T_0) \frac{m_s}{m_c}$$

where C_p is the specific heat capacity of the concrete, determined as the mass weighted average of the specific heat capacities of the concrete components and is assumed to be constant throughout

the test;

T_t is the temperature of the concrete sample at time t during the adiabatic test and

T_0 is the sample temperature at the beginning of the test;

m_s is the mass of the concrete test sample and

m_c is the mass of cementitious binder in the sample.

Semi adiabatic calorimetry

This is an insulated calorimeter in which the insulation is not perfect so a certain fraction of the heat produced is allowed to escape from the sample (how much may also be measured by measuring the temperature gradient through the insulation). In practice the sample is placed in an insulation made of polystyrene.

Solution calorimetry

In this method, which is actually a type of semi-adiabatic calorimeter, the total heat of hydration at a certain time is determined as the difference between the heat liberated when an un-hydrated sample and the sample under investigation are dissolved in mixtures of hydrofluoric and nitric acid. The use of this old standardised technique is decreasing because of the hazardous materials used.

**Ďakujem za trpezlivosť
a
pozornosť**