Т.Ф. Ткаченко, А.В. Крылова, В.Т.Перцев

ХИМИЯ ЦЕМЕНТА И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторный практикум

Воронеж 2011

УДК 658.516(07)
ББК 65.23 – 80 я 7

Ткаченко, Т.Ф.

Химия цемента и вяжущих веществ: лаб. практикум /Т.Ф. Ткаченко, А.В. Крылова, В.Т. Перцев; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2011. - 62 с.

ISBN 978-5-89040-166-3

Лабораторный практикум предназначен для изучения и закрепления на практике студентами специальности 270106 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» теоретических представлений о химическом составе вяжущих веществ строительного назначения, физико-химических явлениях, имеющих место при гидратации и твердении вяжущих систем, при введении в цементные системы поверхностно-активных добавок различных механизмов действия.

Ил. 19. Табл. 14. Библиогр.: 19 назв.

УДК 658.516(07)
ББК 65.23 – 80 я 7

Рецензенты: кафедра «Строительное материаловедение, изделия и конструкции» Белгородского технологического университета им. В.Г. Шухова

ISBN 978-5-89040-166-3

© Ткаченко Т.Ф.
Крылова А.В.
Перцев В.Т., 2011
© ВГАСУ, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по курсу «Химия цемента и вяжущих веществ» имеет цель дальнейшего повышения уровня подготовки специалистов по производству строительных материалов, изделий и конструкций и способствует созданию прочного фундамента для изучения и успешного освоения базовой дисциплины «Вяжущие вещества» и других специальных дисциплин.

Лабораторный практикум рассчитан на 18 часов аудиторных занятий; по составу он включает в себя лабораторные работы, в которых решаются задачи:

- изучение методики выполнения химического анализа минеральных вяжущих веществ воздушного твердения на примере строительного гипса и воздушной извести (автор разработки к.т.н., асс. Ткаченко Т.Ф.);
- изучение методики выполнения химического анализа портландцемента и определение содержания оксидов (автор разработки к.т.н., асс. Ткаченко Т.Ф.);
- освоение химического экспресс-метода определения активности цемента (автор разработки к.т.н., проф. Крылова А.В.);
- изучение физико-химических характеристик добавок-модификаторов поверхностно-активного типа (авторы разработки д.т.н., проф. Перцев В.Т., к.т.н., асс. Ткаченко Т.Ф.).

Для более глубокого освоения курса «Химия цемента и вяжущих веществ» в лабораторном практикуме приведены краткие теоретические сведения и справочный материал, касающиеся тематики лабораторных работ.

По выполненным лабораторным работам составляются отчеты, в которых необходимо указать название работы, ее цель, дать характеристику используемых материалов и методику выполнения работы, привести результаты работы с анализом полученных данных и сделать выводы по работе.

В прил. 1 представлен образец оформления лабораторной работы.

Лабораторная работа № 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ ВОЗДУШНОГО ТВЕРДЕНИЯ

1. Цель работы

1.1. Выполнить микроскопические исследования кристаллической структуры гипсовых вяжущих веществ.

1.2. Изучить методику химического анализа гипсовых вяжущих веществ на примере строительного гипса.

1.3. Определить содержание в строительном гипсе:

- гигроскопической влаги;
- кристаллизационной (гидратной) воды.

1.4. Определить изменение содержания полугидрата сульфата кальция в процессе гидратации строительного гипса.

1.5. Изучить методику химического анализа строительной извести.

1.6. Определить содержание в строительной извести:

- активных оксидов кальция и магния;
- углекислого газа.

2. Краткие теоретические сведения

Минеральные вяжущие вещества - это порошкообразные материалы, которые после смешения с водой (в отдельных случаях – с водными растворами солей, кислот) образуют пластичную удобообрабатываемую массу, постепенно затвердевающую и переходящую в камневидное состояние. Приведенное определение употребляется наиболее часто, но оно лишь фиксирует факт отверждения вещества и не раскрывает важнейшие составляющие этого сложного процесса. Развернутое и более современное определение вяжущих веществ можно сформулировать так.

Минеральные вяжущие вещества – это композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа «твердое тело – жидкость», компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие, образуя пластическую массу (тесто), превращающуюся в прочное тело – камень.

В зависимости от способности твердеть и сохранять свою прочность на воздухе или в воде минеральные вяжущие вещества подразделяются на две группы: воздушные и гидравлические. Воздушные вяжущие вещества способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе (гипсовые вяжущие вещества, воздушная известь и др.) Гидравлические (водостойкие) вяжущие вещества отличаются тем, что после смешения с водой и предварительного твердения на воздухе они способны твердеть как на воздухе, так и в воде (портландцемент, шлаковые цементы, пуццолановые цементы и др.).

Для того чтобы правильно и рационально использовать вяжущие вещества, необходимо оценить их качество, химический и минералогический составы, определить их свойства и соответствие требованиям стандартов. Для этого проводят лабораторные испытания и анализы по соответствующим методикам.

2.1. Гипсовые вяжущие вещества

Гипсовыми вяжущими веществами называют тонкоизмельченные продукты термической обработки естественных или искусственных разновидностей сульфата кальция, способные после затворения водой схватываться, твердеть и превращаться в камневидное тело только на воздухе.

Основное сырье для производства гипсовых вяжущих веществ — природный ***гипсовый камень*** - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$**.**

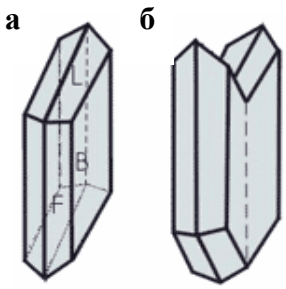


Рис. 1.1. Типичные формы монокристалла (а) и двойника (б) гипсового камня

На рис. 1.1 изображены типичные формы кристаллов гипсового камня.

На рис. 1.2 представлена структурная схема двуводного гипса.

Гипсовый камень представляет собой водную соль сульфата кальция; его теоретический химический состав (%, масс.):

CaO – 32,56;

SO_3 - 46,51;

H_2O – 20,93.

Пространственная решетка гипсового камня относится к моноклинной сингонии и состоит из элементарных ячеек с четырьмя и восемью молекулами. Каждый атом кальция окружен шестью комплексными группами, состоящими из четырех тетраэдров SO_4 и двух молекул H_2O. Структура кристаллической решетки слоистая, слои атомов кальция и группы SO_4 разделены прослойками из молекул воды.

При термической обработке двуводный гипс выделяет воду. В зависимости от условий дегидратации по мере увеличения температуры образуются различные модификации – в начале полугидрат сульфата кальция, затем ангидрит. В результате превращения $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ перестраивается кристаллическая решетка. Удаление молекул воды вызывает разрыв связей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} с молекулами H_2O и смещение цепочек (- Ca - SO_4-Ca - SO_4 _- Ca -) на 0,317 нм.

Механизм и кинетика процесса дегидратации гипсового камня различны в зависимости от условий удаления воды из частиц $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В случае создания атмосферы, ненасыщенной водяными парами, кристаллическая решетка двуводного гипса разрыхляется и образуется полугидрат сульфата кальция в виде β - модификации. Эти кристаллы (рис. 1.3) имеют вид тонких плохо окристаллизованных волокон. Между

отдельными волокнами и внутри волокнистых кристаллов β - полугидрата в результате удаления воды образуются поры. β - полугидрат сульфата кальция отличается высокой дисперсностью, что обусловливает его относительно высокую водопотребность.

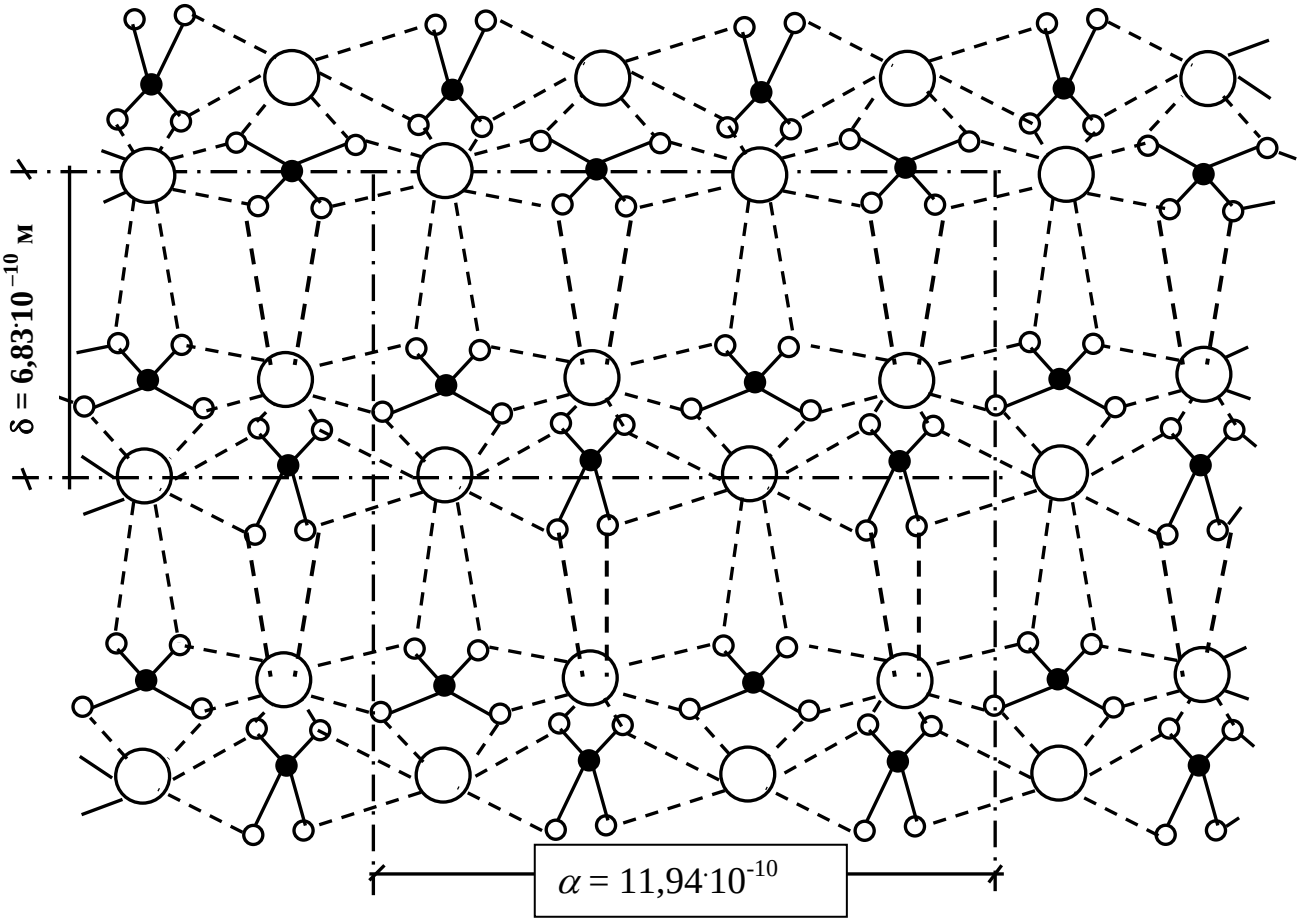


Рис. 1.2. Схема кристаллической структуры полуводного гипса

- H_2O; ● - S^{4+}; ○ - O^2; ◯ - Ca^{2+}

Из β - полугидрата состоят такие гипсовые вяжущие как строительный и формовочный гипс.

Если вода из кристаллов двуводного гипса удаляется в капельно-жидком состоянии, то образуется α - полугидрат сульфата кальция (рис. 1.4), кристаллы которого четко призматические, плотные и имеют значительный размер. Это предопределяет их более низкую водопотребность и более высокую прочность (высокопрочный гипс).

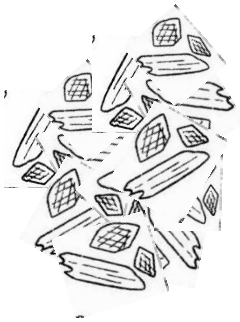


Рис. 1.3. Кристаллы β - модификации полуводного гипса

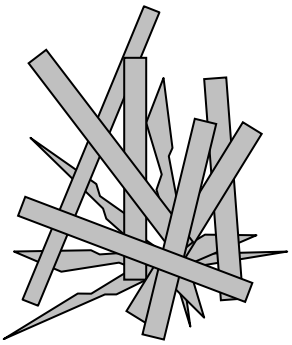


Рис. 1.4. Кристаллы α - модификации полуводного гипса

Обе модификации содержат одинаковое количество кристаллохимически связанной воды – 6,21 %. В зависимости от внешних условий количество воды, которая находится в кристаллических решетках полугидратов сульфата кальция может возрасти до 12 % у β - модификации и до 8 % у α-модификации.

Количество поглощенной пористым сыпучим материалов влаги также изменяется с увеличением влагосодержания воздуха, достигая определенного максимума при относительной влажности его 100 % (эта влага получила название гигроскопической). Поэтому гигроскопические материалы, в том числе гипсовые, должны храниться в закрытых емкостях.

2.2. Строительная известь

Строительной известью называют группу минеральных вяжущих веществ, получаемых в результате обжига ниже температуры спекания кальциево-магниевых карбонатных горных пород, то есть при температуре ниже.

Карбонатные породы, которые используют в технологии строительной извести представлены различными минералами, в частности карбонат кальция $CaCO_3$, - это в основном кальцит и арагонит. Кальцит кристаллизуется в гексагональной системе; его элементарная ячейка включает две молекулы $CaCO_3$. Кислородные атомы группы CO_3 в элементарной ячейке расположены в вершинах треугольника, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Расстояние O - O равно $0{,}124 \cdot 10^{-4}$ нм. Каждая группа CO_3 окружена шестью атомами кальция.

На рис. 1.5. представлена структурная схема кальцита.

Арагонит в отличие от кальцита характеризуется ромбической сингонией.

Для реакций диссоциации карбонатов общим является процесс разложения $CaCO_3$ на более простое вещество CaO (известь) и газ – CO_2. Для кальцита теоретическая температура декарбонизации составляет около 88 ^{o}C.

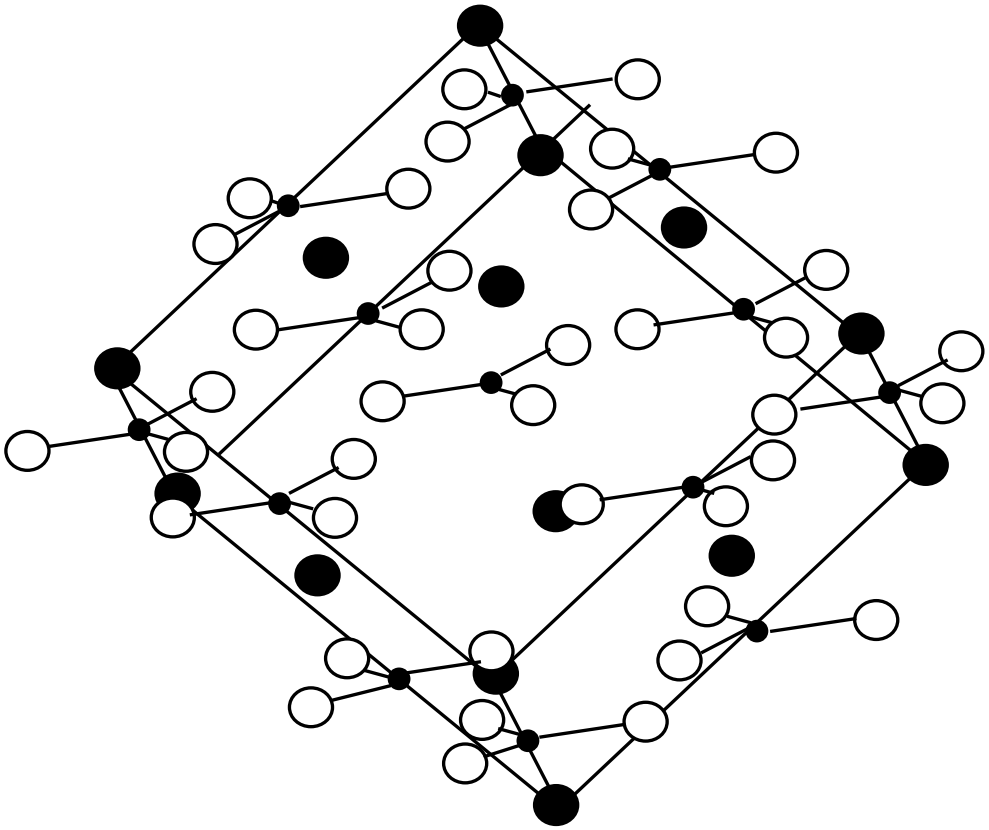
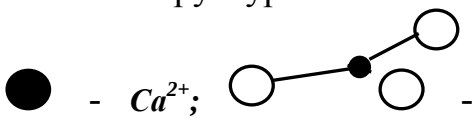


Рис. 1.5. Структурная схема кальцита



На рис. 1.6 представлена схема диссоциации зерна $CaCO_3$.

Диссоциация карбонатов начинается с распада ионов $[CO_3]^{2-}$ по схеме

$$[CO_3]^{2-} \longrightarrow CO_2 + O^{2-}$$

Образуются нейтральные молекулы газообразного CO_2 и аниона кислорода, которые, соединяясь затем с катионами кальция, образуют новую фазу - оксид кальция CaO, располагающуюся в пределах исходного кристалла $CaCO_3$, то есть процесс диссоциации углекислого кальция протекает по топохимическому механизму.

Таким образом, распад карбонат-ионов является первым начальным этапом процесса диссоциации $CaCO_3$. Вторым основным этапом является превращение гексагональной решетки кальцита в кубическую решетку оксида кальция с уменьшением ее объема почти в 2,25 раза.

На рис. 1.7 представлена кристаллическая структура оксида кальция.

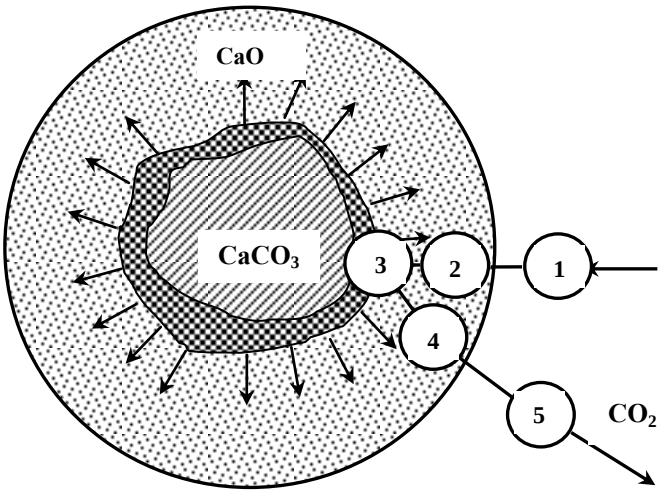


Рис.1.6. Схема диссоциации зерна $CaCO_3$:
1 – подвод теплоты; 2 – передача теплоты через слой; 3 – химическая реакция на поверхности (теплота расходуется на разложение $CaCO_3$, $[CO_3]^{2-}$, $CaO \cdot CO_2$ и рекристаллизацию CaO);
4 –диффузия CO_2 через слой CaO; 5 – переход CO_2 в меж-

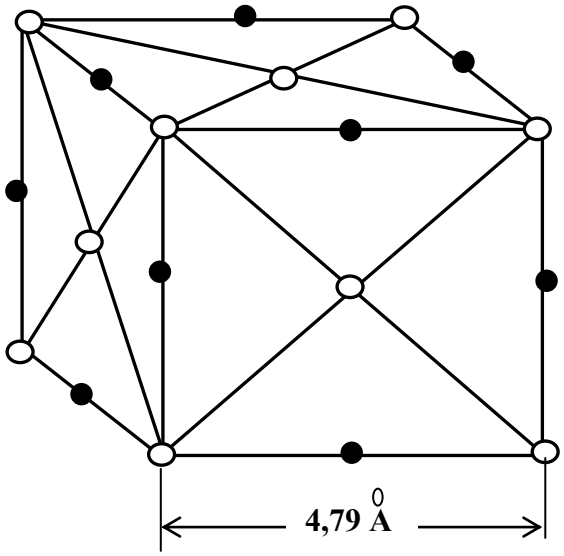


Рис. 1.7. Схема кристаллической структуры (элементарной ячейки) оксида кальция

○ - Ca^{2+};
● - O^{2-}

Установлено, что изменение свойств воздушной извести связано с преобладающим видом химических связей *Ca – O*, при увеличении которых доля ионности возрастает, а доля ковалентности соответственно уменьшается. Такое явление сопровождается повышением потенциальной энергии, то есть энергия кристаллической решетки и ее химический потенциал будет увеличиваться. Такая известь отличается высокой реакционной способностью при взаимодействии с водой.

Так как продукт обжига может содержать кроме *CaO* еще некоторое количество *MgO* (так как в сырье возможно наличие $MgCO_3$), то качество воздушной извести (ее активность) оценивается по содержанию в ней свободных оксидов кальция и магния: чем больше их количество, тем выше качество извести.

3. Методика выполнения работы

3.1. Микроскопическое исследование кристаллической структуры гипсовых вяжущих веществ

В центр чистого предметного стекла поместить 10 - 20 мг порошка гипсового вяжущего вещества (на кончике шпателя) и прикрыть его покровным стеклом. Чтобы на покровном стекле не остались отпечатки пальцев, его необходимо держать за уголки. Поместить препарат на предметный столик микроскопа, осторожным вращением винта настройки добиться нужной резкости изображения. Оценить форму и размер кристаллов и определить, к какой модификации гипса они относятся. Изобразить в табл. 1.1 кристаллы исследуемого вещества.

3.2. Определение количества гигроскопической влаги и кристаллизационной воды в строительном гипсе

Взять две навески гипса по 1 г. Одну из них поместить в предварительно взвешенный бюкс (рис. 1.8), вторую – в предварительно взвешенный фарфоровый тигель (рис. 1.9). Бюкс с навеской поместить в сушильный шкаф и высушивать навеску при температуре 50 - 55 ^{o}C в течение 2 - 3 часов до постоянной массы, охладить в эксикаторе (рис. 1.10) и взвесить.

Рис. 1.8. Бюкс

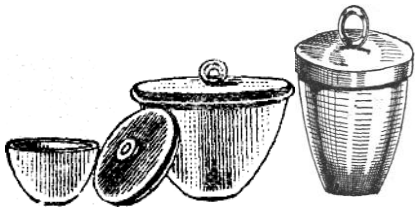


Рис. 1.9. Фарфоровые тигли

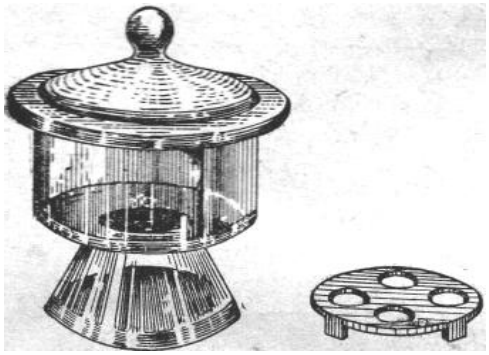


Рис. 1.10. Эксикатор и вкладка к нему

Тигель с навеской поместить в муфельную печь и прокалить при температуре 400 ^{o}C в течение двух часов до постоянной массы, охладить в эксикаторе с натронной известью и взвесить.

Внимание! Когда в эксикатор ставятся горячие тигли, то вследствие нагревания воздуха крышка иногда приподнимается под давлением и «хлопает». При этом она может даже соскочить и разбиться. Поэтому, поместив в эксикатор горячий тигель и накрыв его крышкой, ее нужно некоторое время «притирать», то есть двигать вправо и влево, пока не выйдет горячий воздух. После этого при остывании тиглей и эксикатора внутри создается небольшой вакуум, и крышка держится очень плотно.

Чтобы снять ее, нужно вновь сдвинуть ее вправо или влево, чтобы уравнять давление в эксикаторе с наружным давлением.

При работе с эксикатором нужно следить за тем, чтобы притертые части эксикатора всегда были слегка смазаны вазелином

Количество гироскопической влаги вычисляют по формуле

$$m_{гигр} = \frac{\Delta m_{гигр}}{m} \cdot 100\ \%, \qquad (1.4)$$

где $\Delta m_{гигр}$ – разность массы навески до и после высушивания, г;

m – масса навески гипса до высушивания, г.

Количество кристаллизационной воды находят по формуле

$$m_{прок} = \frac{(\Delta m_{прок} - \Delta m_{гигр})}{m} \cdot 100\%, \qquad (1.5)$$

где $\Delta m_{прок}$ – разность массы навески до и после прокаливания, г.

Результаты расчетов заносятся в табл. 1.1

3.2. Определение изменения содержания в строительном гипсе полугидрата сульфата кальция в процессе его гидратации

Навеску (1 г) строительного гипса, предварительно высушенную до постоянной массы при температуре 50 - 55 ^{o}C, затворить 5 мл воды в фарфоровой чашке. Время процесса гидратации принять равным 10 мин. Затвердевший материал, состоящий из смеси частиц исходного вяжущего β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и продукта гидратации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, высушить при 50 - 55 ^{o}C до постоянной массы, охладить в эксикаторе с натронной известью и взвесить.

Содержание непрогидратированного полугидрата сульфата кальция рассчитывают по формуле

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O = 5{,}37 \frac{\Delta m_{гидр}}{m} \cdot 100\%, \qquad (1.6)$$

где 5,37 – коэффициент.

$\Delta m_{гидр}$ – разность массы сухой навески до и после гидратации, г;

m – масса исходной навески, г.

Результаты расчета заносятся в табл. 1.1.

3.3. Определение суммарного содержания активных оксидов кальция и магния в строительной извести

Растертую в ступке (рис. 1.11) известь в количестве 1 г поместить в коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую несколько стеклянных бус, добавить 150 мл дистиллированной воды, накрыть часовым стеклом и нагревать на электроплитке в течение 5 минут, не доводя до кипения. После остывания раствора стенки колбы и часовое стекло (рис. 1.12) ополоснуть дистиллированной водой из промывалки (рис. 1.13), добавить 2 - 3 капли индикатора – фенолфталеина, в результате чего он приобретает малиновый цвет. Оттитровать раствор по каплям при постоянном взбалтывании 1Н раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания содержимого.

Рис. 1.11. Ступка

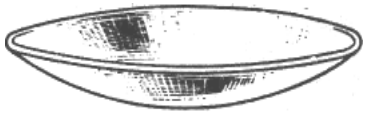


Рис. 1.12. Часовое стекло

Титрование считается оконченным, если по истечении 5 мин содержимое колбы не окрасится в розовый цвет.

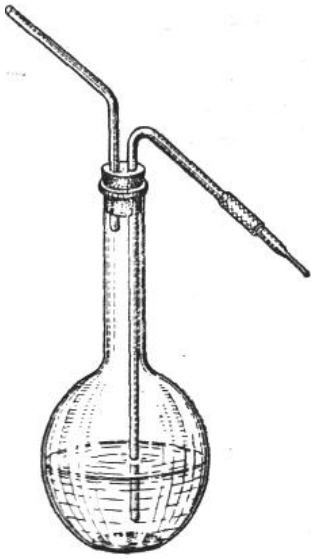


Рис. 1.13. Промывалка

Суммарное содержание активных оксидов определяется по формуле

$$(CaO + MgO) = \frac{V \cdot 2{,}804}{m}, \% \qquad (1.7)$$

где V – количество 1Н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

2,804 – количество CaO, соответствующее 1 мл 1Н раствора соляной кислоты, умноженное на 100 %;

m – масса исходной навески извести, г.

Результаты расчета заносятся в табл. 1.1.

3.4. Определение содержания активного оксида кальция в строительной извести

Навеску 0,2 г растертой в ступке извести поместить в коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую несколько стеклянных бус, добавить 50

мл 10 % - ного раствора сахара ($\mathbf{C_{12}H_{22}O_{11}}$) и энергично взбалтывать в течение 15 минут. Затем прибавить 2 - 3 капли индикатора-фенолфталеина и оттитровать 1Н раствором соляной кислоты. Титрование производить по каплям до первого исчезновения розового окрашивания.

Количество активного оксида кальция определяют по формуле

$$CaO = \frac{V \cdot 2{,}804}{m}, \%, \qquad (1.8).$$

где V – количество 1Н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

2,804 – количество CaO, соответствующее 1 мл 1Н раствора соляной кислоты, умноженное на 100 %;

m – масса исходной навески извести, г.

Результаты анализов заносятся в табл. 1.2.

3.6. Определение содержания углекислого газа в строительной извести

Навеску 1 г растертой в ступке извести поместить в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель и прокалить в течение двух часов при температуре 950 - 1000 ^{o}C. Тигель охладить в эксикаторе с натронной известью и взвесить.

Содержание CO_2 вычисляют по формуле

$$CO_2 = \frac{\Delta m_{прок}}{m} \cdot 100\%, \qquad (1.8)$$

где $\Delta m_{прок}$ – разность массы навески до и после прокаливания, г;

m – масса исходной навески извести, г.

Результаты анализов заносятся в табл. 1.3.

4. Рабочее задание

Подгруппа студентов делится на 2 звена. Первоначально первое звено работает со строительным гипсом, второе – со строительной известью. Затем первое звено работает со строительной известью, а второе - со строительным гипсом.

5. Оборудование, инструменты и материалы

1. Поляризационный микроскоп (увеличение 10 х 17).
2. Предметное и покровное стекла.
3. Весы аналитические.
4. Шпатель, пипетка, калька.
5. Сушильный шкаф.

6. Муфельная печь.
7.Электроплитка с асбестовой сеткой.
8. Секундомер – 2 шт.
9. Бюкс – 6 шт.
10. Фарфоровый тигель – 8 шт.
11. Эксикатор с натронной известью (см. прил. 2).
12. Фарфоровая ступка с пестиком.
13. Коническая колба на 250 мл
14. Стеклянные бусы.
15. Штатив с бюреткой.
16. Мерный цилиндр на 200 мл.
17. Часовое стекло.
18. Фильтры.
19. Промывалка.
20. Капельница с раствором фенолфталеина.
21. 10 % - ный раствор сахара.
22. 1Н соляная кислота.
23. Дистиллированная вода.
24. Строительный гипс.
25. Строительная известь.

6. Результаты выполнения работы

Результаты выполненных анализов оформляются в табличном виде.

Таблица 1.1

Результаты химического анализа
строительного гипса

Изображение вида кристаллов гипса и его модификаций по результатам оптических исследований	Содержание гигроскопической влаги, %	Содержание гидратной воды, %	Содержание полугидрата сульфата кальция в затвердевшем материале, %

Таблица 1.2

Результаты химического анализа
строительной извести

Номер пробы извести	Содержание активных **(CaO+MgO),**	Содержание **$CaO_{акт}$,** %	Содержание **$MgO_{акт}$,** %	Содержание **CO_2,** %

	%			

7. Выводы

7.1. Сделать вывод о наличии модификаций в гипсовом вяжущем. Оценить ход процесса гидратации строительного гипса и определить по изменению формы кристаллов исходные и конечные продукты. Сделать вывод о содержании гигроскопической влаги и гидратной воды в строительном гипсе, а также оценить содержание полугидрата сульфата кальция в затвердевшем материале.

7.2. Сделать вывод об активности извести по содержанию в ней активных (CaO + MgO), оценить содержание $CaO_{своб}$ и количество CO_2 в строительной извести.

8. Контрольные вопросы

1. Что такое гипсовые вяжущие вещества?
2. Что является сырьем для получения гипсовых вяжущих веществ?
3. Как зависит получение гипсовых вяжущих веществ от температуры обжига сырья?
4. Каковы различия α- и β-модификаций полугидрата $CaSO_4$?
5. Что такое строительный гипс?
6. Что такое высокопрочный гипс?
7. Классификация строительного гипса по срокам схватывания.
8. Что такое гидратная вода и гигроскопическая влага?
9. Что является сырьем для получения извести?
10. Какие виды строительной извести вы знаете?
11. В чем заключается гашение извести?
12. Что такое карбонизация извести?
13. От чего зависит сорт строительной извести и пластичность известкового теста?
14. Что такое активность извести?

Лабораторная работа № 2

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЛИНКЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

1. Цель работы

1.1. Изучить и освоить методику химического анализа цемента.

1.2. Определить содержание в цементе:

- свободного оксида кальция;
- серного ангидрида;

- кремнеземистых добавок.

2. Краткие теоретические сведения

Более обширную группу, чем воздушные вяжущие вещества, составляют ***гидравлические вяжущие вещества***, которые твердеют и длительное время сохраняют прочность не только на воздухе, но и в воде. К этой группе относятся различные цементы, в том числе и портландцемент, который является основным видом вяжущего в современном строительстве.

Портландцемент - это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера, который получают обжигом до спекания тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей в основном из известняка и глины, с гипсом (иногда со специальными добавками). Анализ минералогического состава клинкера под микроскопом показывает, что он состоит преимущественно из кристаллов минералов-силикатов – алита и белита, между которыми размещается так называемое промежуточное вещество, которое включает в себя алюминаты и алюмоферриты кальция в виде кристаллов, а также стекловидную фазу.

Алит **$3CaO{\cdot}SiO_2$ (C_3S)** – важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий основные свойства цемента, прежде всего, высокую прочность цементного камня. Кристаллы алита размером 3 - 20 мкм имеют гексагональную или призматическую форму.

Белит β **- $2CaO{\cdot}SiO_2$ (β-C_2S)** – минерал-силикат представляет собой округлые плотные кристаллы средним размером 20 - 50 мкм с зазубренными краями.

Алюминаты кальция, в частности – трехкальциевый алюминат **$3CaO{\cdot}Al_2O_3$ (C_3A)** кристаллизуются в кубической системе в виде очень мелких шестиугольников и прямоугольников.

Алюмоферриты кальция различного состава, в частности - четырехкальциевый алюмоферрит **– $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ (C_4AF).**

Клинкерное стекло состоит из оксидов **CaO, Al_2O_3** и **Fe_2O_3,** а также **MgO** и оксидов щелочных металлов (**$Na_2O + K_2O$**).

Обычно минералогический состав клинкеров находится в пределах: **C_3S** – 45 - 60 %; **β-C_2S** – 20 - 30 %; **C_3A** – 3 - 15 %; **C_4AF** – 10 - 20 %.

Белит твердеет медленно и такую же прочность, как алит, набирает примерно через 12 месяцев. Более активен, чем белит, четырехкальциевый алюмоферрит. Алюминат кальция способствует быстрому росту прочности в первые сутки твердения, в чистом виде характеризуется низкими показателями прочности, но играет значительную роль в сочетании с другими компонентами, например, с гипсом.

Помимо основных составляющих в клинкер входят некоторые другие кристаллические образования, количество которых ограничивается ГОСТ 31108 - 2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» и находится в пределах: свободный оксид кальция (**$CaO_{своб}$**) - 0,5 - 1 % и свободный оксид магния (**$MgO_{своб}$**) – не более 5 %.

При содержании $CaO_{своб}$ более 1 % или $MgO_{своб}$ более 5 % может наблюдаться неравномерное изменение его объема при твердении вследствие перехода **CaO** в $Ca(OH)_2$, а **MgO** в $Mg(OH)_2$, сопровождающееся образованием в цементном камне напряжений, вызывающих трещины и подобные им дефекты, в результате чего снижается качество цемента.

Ангидрид серной кислоты (SO_3) в составе гипса необходим для регулирования сроков схватывания цемента. Его содержание ограничивается пределами 1,5 - 3,5 % и зависит от содержания C_3A в цементном клинкере. Более высокое содержание SO_3 может вызвать увеличение объема вследствие образования высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (эттрингита).

Основные оксиды ($Na_2O + K_2O$) обычно присутствуют в клинкере в количестве до 0,5 – 1 %, причем содержание оксида калия, как правило, в несколько раз больше, чем оксида натрия. Если их больше 1 %, то они вызывают непостоянство сроков схватывания цемента и другие нежелательные явления. Эти оксиды, содержащиеся преимущественно в алюминатах, алюмоферритах и клинкерном стекле, при взаимодействии с водой образуют щелочи **NaOH** и **KOH**, которые реагируют с гипсом, образуя сернокислый натрий Na_2SO_4 и гидроксид кальция $Ca(OH)_2$.

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$
$$2NaOH + CaSO_4 = Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 \qquad (2.1)$$

Этот процесс провоцирует более раннее начало процесса схватывания цемента, что является нежелательным.

В ряде случаев в состав портландцемента с целью регулирования свойств и снижения экономических затрат вводят специальные добавки (прил. 3), присутствие и количество которых при контроле качества цементов приходится определять чаще всего химическим методом.

3. Методика выполнения работы

Полный химический анализ цементов проводится согласно ГОСТ 5382 - 91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа». В данной лабораторной работе акцент делается на определение таких компонентов цемента, которые регламентируются ГОСТ 31108 - 2003 «Цементы общестроительные. Технические условия», и превышение содержания которых в составе цемента является недопустимым.

3.1. Определение содержания свободного оксида кальция в цементе

Навеску 1 г портландцемента поместить в сухую коническую колбу (рис. 2.2) емкостью 250 мл, насыпать в нее 15 - 20 стеклянных бус и залить 150 мл 10 % - ного раствора сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Содержимое колбы

взбалтывать вручную в течение 15 минут, затем отфильтровать. При этом на фильтре останется осадок, содержащий кремнекислоту $\mathbf{H_2SiO_3}$, полуторные оксиды $\mathbf{Al_2O_3}$ и $\mathbf{Fe_2O_3}$ и оксид магния **MgO**, а в раствор перейдет сахарат кальция.

Рис. 2.1. Фильтрование

Фильтрование (рис. 2.1) осуществляется следующим образом. В воронку, укрепленную в кольце, присоединенном к штативу, положить фильтр, который пропускает раствор и задерживает взвешенные в нем частицы твердого вещества. Фильтр уложить в воронку таким образом, чтобы край его не доходил до края воронки на 3 - 5 мм, и слегка смочить его дистиллированной водой для прилегания к поверхности воронки. Под воронку установить сухую чистую коническую колбу и осторожно по стеклянной палочке порциями влить фильтрат в воронку. Осадок на фильтре промыть три раза с помощью промывалки 10 % - ным раствором сахара, после чего фильтрат оттитровать (рис. 2.2) 1Н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания содержимого колбы.

Содержание $CaO_{своб}$ определяют по формуле

$$CaO_{своб} = \frac{V \cdot 2{,}804}{G}, \% \qquad (2.2)$$

где V – количество 1Н раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование, мл;

G – масса навески цемента, г.

2,804 – количество CaO, соответствующее 1мл 1Н раствора соляной кислоты, умноженное на 100.

Результаты анализов заносятся в табл. 2.1.

3.2. Определение серного ангидрида в цементе

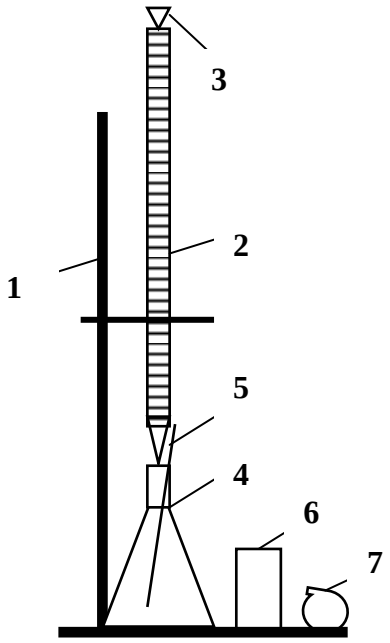


Рис. 2.2. Схема установки для титрования:
1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – воронка; 4 – колба; 5 – стеклянная палочка; 6 – стакан; 7 – капельница с фенолфталеином

В колбу емкостью (рис. 2.2) 250 мл поместить 0,5г портландцемента, долить 75 мл разбавленной соляной кислоты при соотношении **HCl : H_2O =** 1:4, нагреть и кипятить на электроплитке с асбестовой сеткой до полного растворения цемента. Раствор отфильтровать горячим, осадок промыть 8 раз горячей водой.

В фильтрат добавлять 10 % - ный раствор аммиака (**NH_4OH**) до тех пор, пока не появится легкая муть, затем добавить 2 мл раствора соляной кислоты. Фильтрат нагреть на электроплитке с асбестовой сеткой до кипения, влить в него
10 мл 10 % - ного раствора хлористого бария (**$BaCl_2$**) и 15 мл дистиллированной воды. Кипятить смесь на электроплитке с асбестовой сеткой в течение 5 мин, постоянно помешивая. В результате химической реакции серный ангидрид выпадает в осадок в виде сернокислого бария:

$$\mathbf{CaSO_4 + BaCl_2 = CaCl_2 + BaSO_4\downarrow} \qquad (2.3)$$

Содержимое колбы оставить в покое на 5 – 10 мин до просветления жидкости над осадком, после чего отфильтровать его в горячем состоянии, промывая горячей водой. Перенести фильтр с осадком в чистый предварительно взвешенный фарфоровый тигель, подсушить его на электроплитке и прокалить в муфельной печи при температуре 800 ^oC в течение 15 - 20 мин. Охлажденный в эксикаторе тигель взвесить и определить массу сернокислого бария – **$BaSO_4$.**

Содержание серного ангидрида вычисляют по формуле

$$SO_3 = \frac{G_1 \cdot 0{,}343}{G} \cdot 100\%, \qquad (2.4)$$

где G_1 – масса сернокислого бария, г;

G - масса навески портландцемента, г;

0,343 – коэффициент пересчета количества сернокислого бария на серный ангидрид.

Результаты анализов заносятся в табл. 2.1.

3.3. Определение содержания кремнеземистых добавок в цементе

В колбу емкостью 250 мл поместить 0,5 г портландцемента и прилить 75 мл дистиллированной воды. Содержимое перемешать, нагреть и кипятить на электроплитке с асбестовой сеткой в течение 15 мин. После этого в колбу добавить 2 г хлористого натрия (**NaCl**) и 150 мл 0,5Н раствора соляной кислоты и снова кипятить в течение 1 часа до полного растворения портландцемента. Содержимое колбы отфильтровать, несколько раз промывая горячей водой, затем обработать 0,1Н раствором едкого натра (**NaOH**) для растворения кремнеземистого геля (m$\mathbf{SiO_2 \cdot nH_2O}$) и еще несколько раз промыть горячей водой.

Затем тигель с фильтром следует поместить в сушильный шкаф и сушить до постоянного веса при температуре 105 ^{o}C, но при этом необходимо учесть массу фильтра.

Содержание кремнеземистой добавки вычисляют по формуле

$$Д_К = \frac{(a-b)}{G} \cdot 100\%, \qquad (2.5)$$

где a – масса содержимого тигля после высушивания, г;

b – масса сухого фильтра, г;

G - масса навески цемента, г.

Результаты анализов заносятся в табл. 2.1.

4. Рабочее задание

Студенческая подгруппа делится на 3 звена, каждое из которых параллельно определяет содержание в цементе: 1 – свободного оксида кальция;
2 - серного ангидрида; 3 - кремнеземистых добавок.

5. Оборудование, инструменты и материалы

1. Весы аналитические, шпатель и калька.
2. Колба коническая стеклянная на 250 мл – 3 шт.
3. Воронка диаметром 8 см – 3 шт.
4. Стеклянная палочка – 3 шт.
5. Штатив с бюреткой на 100 мл, кольцом и воронкой – 3 шт.
6. Стакан – 3 шт.
7. Фильтры.
8. Капельница с раствором фенолфталеина.
9. 0,1Н раствор соляной кислоты.
10. 10 % - ный раствор сахара.
11. Разбавленный раствор соляной кислоты (1:4).

12. 10 % - ный раствор аммиака.
13. 10 % - ный раствор хлористого бария.
14. Хлористый натрий.
15. 0,1Н раствор едкого натра.
16. Дистиллированная вода.
17. Кипяченая горячая вода.
18. Цемент.

6. Результаты выполнения работы

Результаты химических анализов представляются в табличном виде.

Таблица 2.1

Результаты химического анализа различных видов клинкерных цементов

Содержание химических соединений, %		
$CaO_{своб.}$	**SO_3**	кремнеземистые добавки

7. Выводы

На основании полученных данных оценить процентное содержание свободного оксида кальция, серного ангидрида и кремнеземистых добавок в цементе, сделать вывод о качестве цемента, сравнить его характеристики с требуемыми ГОСТ 31108 – 2003 «Цементы общестроительные. Технические условия».

8. Контрольные вопросы

1. Что такое минеральные вяжущие вещества гидравлического твердения?
2. Что такое портландцемент и каков его химический состав?
3. Из каких основных клинкерных минералов состоит портландцемент?
4. Каков примерный количественный минералогический состав обычного портландцемента.
5. Количество каких кристаллических образований в составе портландцемента ограничивается ГОСТ 31108 – 2003 «Цементы общестроительные. Технические условия»? Почему?
6. Какие дефекты появляются в цементном камне при превышении допустимого ГОСТ содержания свободных оксидов кальция и магния? Почему?

7. Какие дефекты появляются в цементном камне при превышении допустимого ГОСТ содержания основных оксидов натрия и калия? Почему?

8. Какие дефекты появляются в цементном камне при превышении допустимого ГОСТ содержания ангидрита серной кислоты? Почему?

9. Какие минеральные добавки могут вводиться в состав портландцемента с целью регулирования его свойств и снижения экономических затрат?

Лабораторная работа № 3

ЭКСПРЕССНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ КЛИНКЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

1. Цель работы

1.1. Изучить и освоить экспрессный химический метод определения активности цемента.

1.3. Определить марку цемента.

2. Краткие теоретические сведения

При определении активности клинкерных цементов используют понятия гидратации цемента, цементное тесто, нормальная густота цементного теста.

Гидратация цемента – взаимодействие клинкерных минералов с водой, в результате которого образуются гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроалюмоферриты кальция различного химического состава.

При взаимодействии алита и белита с водой в системе образуются гидросиликаты кальция и гидроксид кальция по реакциям

$$2(3CaO\cdot SiO_2) + 6H_2O = 3CaO\cdot SiO_2\cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2 \qquad (3.1)$$

$$2CaO\cdot SiO_2 + 3H_2O = CaO\cdot SiO_2\cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 \qquad (3.2)$$

Реакцию гидратации алюмината кальция можно представить так:

$$3CaO\cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O \qquad (3.3)$$

Образовавшийся гидроалюминат кальция в начальный период схватывания в силу своей нестабильности приводит к некоторому снижению прочности цементного камня. Но так как в водной цементной системе за счет добавки двуводного гипса, вводимого при помоле клинкера, всегда присутствуют ионы $(SO_4)^{2-}$ гидроалюминат кальция связывается в начале процесса гидратации в высокосульфатную форму гидросульфоалюмината кальция – эттрингит – по реакции

$$3CaO\cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 + (31\text{-}32)H_2O =$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot (31\text{-}32)H_2O. \qquad (3.4)$$

Если ионов $(SO_4)^{2-}$ недостаточно для полного связывания гидроалюминатов кальция в эттрингит, то образуются низкосульфатные формы гидросульфоалюмината кальция по схеме:

$$2(3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O) + 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot (31\text{-}32)H_2O + 10H_2O =$$

$$= 3(3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 18H_2O) \qquad (3.5)$$

В результате реакций гидратации алюмоферритных минералов образуются кристаллогидраты различного химического состава, например по следующей реакции

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 13H_2O = 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 13H_2O. \qquad (3.6)$$

Гидратацию цемента можно представить протекающей по следующей схеме: в силу высокой плотности зерна цемента химическая реакция

гидратации клинкерных минералов начинается с их поверхности, причем вначале достаточно быстро. Дальнейшее формирование первичной гидратной пленки затрудняет доступ молекул воды к поверхности зерна цемента, и скорость реакции гидратации становится полностью зависимой от скорости диффузии воды в зону реакции, а растворенных продуктов реакции – во внешнюю среду. На рис. 3.1 изображена схема процесса гидратации зерна белита.

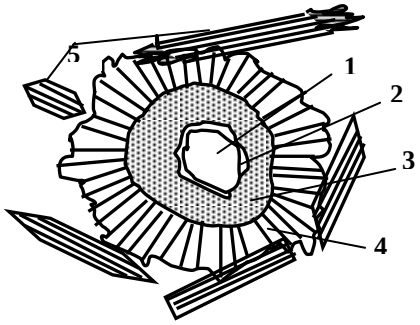


Рис. 3.1. Схематическое изображение реагирующего с водой зерна $\mathbf{C_2S}$: 1 - негидратированное ядро; 2 - первичный гидрат C_2SH_x; 3 - вторичные мелкокристаллические гидросиликаты кальция (внутренний продукт); 4 - третичные отчетливо кристаллические гидросиликаты кальция (внешний продукт); 5 - отдельные крупные кристаллы, дендриты

Решающее значение для набора прочности и скорости твердения цемента имеет минерал-силикат-алит, который обеспечивает 70 % марочной прочности через 7 суток нормального твердения (при 100 % - ной влажности и температуре $20 \pm 2\ ^{o}C$).

Цементное тесто - это пластично-вязкая композиция «цемент-вода», в которой количество воды соответствует нормальной густоте или превышает такое содержание.

Нормальной густотой условно называется такая консистенция, при которой пестик прибора Вика погружается в него на определенную нормированную глубину 6 ± 1 мм (ГОСТ 30744 - 2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка»).

Цемент по прочности подразделяется на марки.

Марка цемента – показатель прочности цемента при сжатии половинок образцов-балочек размером 40 х 40 х 160 мм из стандартного раствора состава цемент:песок в соотношении 1 : 3 по массе, твердевших 28 суток в воде при температуре $20 \pm 2\ ^{o}C$, причем первые сутки до распалубки образцы твердеют на влажном воздухе (ГОСТ 30744 - 2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка»).

Цементы могут отличаться наличием в своем составе активных минеральных добавок (прил. 3), количество которых обозначается буквенно-цифровым индексом: Д0, Д5, Д20, где цифра после литеры Д обозначает процент входящих в состав цемента добавок. Например, цемент М500 Д0 – бездобавочный и т.д.

Наряду с обозначением цемента в марках, в настоящее время введено также его обозначение в классах согласно ГОСТ 31108 - 2003 «Цементы общестроительные. Технические условия».

Класс цемента - это числовая характеристика какого-либо его свойства, принимаемая с гарантированной обеспеченностью 0,95. Это значит, что установленное классом свойство обеспечивается не менее чем в 95 случаях из 100 и лишь в 5 - ти случаях можно ожидать его не выполненным.

Цементы разделены на пять типов:

ЦЕМ I - портландцемент;

ЦЕМ II - портландцемент с минеральными добавками;

ЦЕМ III - шлакопортландцемент;

ЦЕМ IV - пуццолановый цемент;

ЦЕМ V - композиционный цемент.

По прочности на сжатие в возрасте 28 суток цементы подразделяют наклассы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5. Класс цемента, так же как и марка, выглядит как буквенно-цифровой индекс, например: **ЦЕМ I 42,5** – это то же самое, что и цемент **М500 Д0**. Римская цифра **I** обозначает, что цемент без добавок, а римская цифра **II** - с активными минеральными добавками; число **42,5** обозначает класс прочности на сжатие. Помимо цифр, после класса в названии цемента могут присутствовать буквы **А** или **Б**, где **А** обозначает процент содержания минеральных добавок от 6 до 20 %, а буква **Б** – их содержание от 21 до 35 %; литеры: **Н** - нормальнотвердеющий, **Б** - быстротвердеющий, **Ш** - добавлен гранулированный шлак, **П** - введена добавка пуццоланы.

Активность цемента – фактическая прочность на сжатие образцов из стандартного цементного раствора, изготовленных и испытанных в стандартных условиях в соответствии с ГОСТ 30744 - 2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка».

Соотношения активности и марки цемента представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Определение марки цемента по пределу прочности

Обозначение цемента	Гарантированная марка	Предел прочности, МПа			
		при изгибе в возрасте, сут		при сжатии в возрасте, сут	
		3	**28**	**3**	**28**
ПЦ Д0, ПЦ Д5, ПЦ Д20, ШПЦ	300	-	4,4	-	29,4
	400	-	5,4	-	39,2
	500	-	5,9	-	49,0
	550	-	6,1	-	53,9
	600	-	6,4	-	58,8

3. Методика выполнения работы

Величина навески цемента (m) для определения его активности рассчитывается по формуле:

$$m = \frac{100}{НГ}, \qquad (3.8)$$

где $НГ$ – нормальная густота цементного теста, %.

Предварительно определяется нормальная густота цементного теста.

Таблица соотношений массы навески цемента и его нормальной густоты представлена в прил. 4.

3.1. Определение нормальной густоты цементного теста

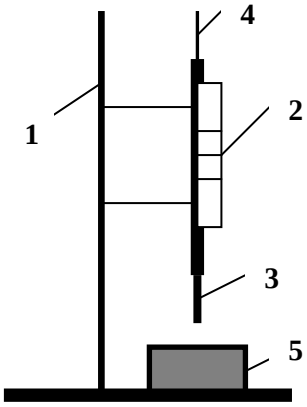


Рис. 3.1.Схема прибора Вика:
1 – стойка; 2 – шкала;
3 – пестик; 4 – игла;
5 - кольцо

Нормальную густоту цементного теста определяют с помощью прибора Вика (рис. 3.1) в соответствии с ГОСТ 30744 - 2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». Для этого надо отвесить 400 г цемента, высыпать его в чашу, протертую влажной тканью. В цементе сделать углубление, в которое в один прием влить воду в количестве, необходимом (ориентировочно) для получения цементного теста нормальной густоты. Углубление засыпать цементом и через 30 с смесь сначала осторожно перемешать, а затем энергично растирать лопаткой в течение 5 мин с момента добавления воды. После окончания перемешивания кольцо прибора Вика в один прием наполнить цементным тестом и 5 – 6 раз встряхнуть, постукивая пластину, на которой оно установлено. Поверхность теста выровнять, срезав избыток ножом, протертым влажной тканью. Пестик прибора Вика привести в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца, затем быстро освободить его. Через 30 с отсчитать глубину погружения пестика в тесто по шкале прибора. При консистенции цементного теста, не соответствующей нормальной густоте, изменить количество воды затворения, и вновь повторить испытание, добиваясь погружения пестика на глубину 6 ± 1 мм.

Количество добавляемой воды для получения цементного теста нормальной густоты определяется с точностью до 0,25 %.

Результаты анализов заносятся в табл. 3.2.

3.2. Определение активности цемента

В коническую стеклянную колбу емкостью 1500 - 2000 мл (см. рис. 2.2)

отмерить 1000 - 1500 мл дистиллированной воды температурой 20 ± 2 ^{0}C.

Навеску цемента, рассчитанную по формуле (3.8), высыпать в колбу с водой и тщательно перемешать стеклянной палочкой в течение 2 - 3 мин. Затем в колбу добавить 5 - 6 капель 1 % - ного спиртового раствора индикатора - фенолфталеина. При этом содержимое колбы окрашивается в малиновый цвет. Бюретку через воронку заполнить 1Н раствором соляной кислоты, воронку вынуть и довести уровень кислоты по нижнему мениску до метки «0» путем сливания излишков в стакан.

Химический метод определения активности цемента основан на постепенной нейтрализации гидроксида кальция **$Ca(OH)_2$,** образующегося при гидролизе клинкерных минералов-силикатов (3.1, 3.2). Так как с течением времени интенсивность выделения гидроксида кальция снижается, то примерно с середины титрования дозы раствора соляной кислоты должны постепенно уменьшаться. В начале титрования ее добавляют отдельными порциями по 1,5 - 2 мл, и после каждого добавления содержимое колбы тщательно перемешивают в течение 1 мин. На всем протяжении титрования суспензия должна быть окрашена сначала в малиновый цвет, затем, ближе к концу - в розовый. Особенность титрования заключается в том, что оно считается законченным, если после добавления очередной капли раствора соляной кислоты суспензия, полностью обесцветившись, не восстановит розовую окраску в течение последующих 2 - х минут.

По окончании титрования отсчитать по шкале бюретки количество израсходованного 1Н раствора соляной кислоты, а затем по одной из формул (3.9) – (3.12), учитывая вид цемента, определить его активность. Опыт повторить дважды для вычисления среднего значения активности цемента.

Эмпирические формулы для определения активности различных клинкерных цементов имеют вид:

- для портландцементов

$$\mathbf{A_Ц = 1{,}05 \cdot } \boldsymbol{X} \mathbf{+ 0{,}3,} \qquad (3.9)$$

- для шлакопортландцементов с содержанием шлака до 40%

$$\mathbf{A_Ц = 1{,}1 \cdot } \boldsymbol{X} \mathbf{- 0{,}2,} \qquad (3.10)$$

- для шлакопортландцементов с содержанием шлака более 40%

$$\mathbf{A_Ц = 1{,}42 \cdot } \boldsymbol{X} \mathbf{- 0{,}1,} \qquad (3.11)$$

- для пуццолановых портландцементов (с кремнеземистыми добавками)

$$\mathbf{A_Ц = 1{,}4 \cdot } \boldsymbol{X} \mathbf{- 0{,}3,} \qquad (3.12)$$

где X – количество 1Н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл.

Расчетная величина $\mathbf{A_Ц}$ соответствует среднему значению прочности при сжатии (МПа), полученному по стандартной методике согласно ГОСТ

30744 - 2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». Отклонение результатов определения активности цемента по этим двум методам составляет ± 5 %. Таким образом, химический экспресс-метод позволяет без изготовления и испытания специальных образцов определить активность цемента за короткий период времени.

4. Рабочее задание

Студенческая подгруппа делится на 2 звена, каждое из которых работает с определенным видом клинкерного цемента, назначенным преподавателем.

5. Оборудование, инструменты и материалы

5.1. Определение нормальной густоты цементного теста:

- весы торговые;
- чашка и совок для взвешивания цемента;
- цилиндр стеклянный на 200 - 250 мл;
- чаша сферическая, лопатка круглая;
- прибор Вика с иглой, пестиком и кольцом.

5.2. Определение активности цемента:

- весы аналитические, шпатель и калька для взвешивания цемента;
- колба коническая стеклянная на 1500-2000 мл;
- стеклянная палочка с резиновым наконечником;
- штатив с бюреткой на 100 мл и воронка диаметром 3 - 5 мм;
- стакан стеклянный на 100-200 мл для слива соляной кислоты;
- капельница с раствором фенолфталеина;
- 0,1Н раствор соляной кислоты;
- дистиллированная вода;
- цементы различных видов.

6. Результаты выполнения работы

Результаты выполненной работы представляют в табличном виде.

Таблица 3.2

Результаты определения активности цемента
химическим экспресс-методом

	Нормальная		Количество			

Вид цемента	густота цементного теста, %	Масса навески цемента, г	1Н раствора **HCl**, пошедшего на титрование, мл	Активность цемента, МПа	Марка цемента	Класс цемента

Оценка прочностных показателей клинкерных цементов может осуществляться в соответствии с требованиями ГОСТ как по марке, так и по классу.

7. Выводы

На основании полученных данных устанавливают марку и класс испытанных видов цемента, которые сравнивают с паспортными данными, делают вывод об эффективности химического экспресс-метода определения активности цемента.

8. Контрольные вопросы

1. Что такое гидратация клинкерного цемента?
2. Какие продукты получаются в результате химических реакций, протекающих при гидратации основных клинкерных минералов портландцемента?
3. С какой целью в состав клинкерного цемента вводится добавка двуводного гипса? С какими клинкерными минералами он взаимодействует? Какие продукты образуются в результате этого взаимодействия?
4. Какова схема процесса гидратации зерна клинкерного цемента?
5. Какие клинкерные минералы и как влияют на сроки схватывания цементного теста, набор прочности и скорость твердения клинкерного цемента?
6. Что такое цементное тесто?
7. Как определяется нормальная густота цементного теста?
8. Что такое марка цемента?
9. Что такое класс цемента?
10. Какова сущность базового в соответствии с ГОСТ 30744 - 2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка» метода определения марки и класса цемента?
11. Что такое активность цемента?
12. На чем основан химический экспресс-метод определения активности цемента? Каковы его недостатки и преимущества по сравнению с базовым методом определения активности и марки цемента?

Лабораторная работа № 4

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК ВОЗДУХОВОВЛЕКАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ И МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПЕНОБЕТОННОЙ СМЕСИ

1. Цель работы

1.1. Изучить и освоить методику определения поверхностного натяжения, величины адсорбции, пенообразующей способности добавок воздухововлекающего действия, стабильности и кратности пены.

1.2. Изучить зависимость поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации раствора воздухововлекающей добавки.

1.3. Изучить влияние частиц кварцевого песка, портландцемента и их смеси на поверхностное натяжение и величину адсорбции в модельных системах. Определить поверхностное натяжение и величину адсорбции

1.4. Оценить пенообразующую способность, стабильность и кратность пены водных растворов добавок воздухововлекающего действия и модельных систем.

4. Краткие теоретические сведения

Добавки воздухововлекающего действия относятся к классу ***поверхностно-активных веществ (ПАВ)***, которые обладают способностью снижать величину ***поверхностного натяжения*** на границе раздела фаз и оказывать стабилизирующее влияние на пузырьки воздуха при получении поризованной бетонной смеси. Добавки этой группы представляют собой коллоидные соединения с ассиметричной дифильной молекулярной структурой (рис. 4.1): их молекулы содержат одну или несколько гидрофильных полярных групп **(-COOH, -COONa, $-SO_3Na$, -OH, $-NH_2$** и др.) и один или несколько гидрофобных радикалов, содержащих 10 - 18 углеродных атомов, что обусловливает высокую поверхностную (адсорбционную) активность добавки, то есть способность концентрироваться на межфазных поверхностях раздела.

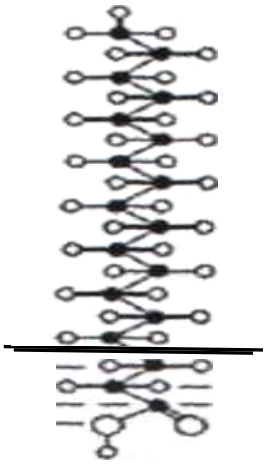


Рис. 4.1. Схема строение молекулы ПАВ:

По характеру диссоциации они являются анионными, то есть содержат функциональные группы, которые в результате ионизации в растворе образуют отрицательно заряженные органические ионы, обусловливающие поверхностную активность добавки. Механизм их действия сводится к ориентированной адсорбции молекул на границе раздела фаз (рис. 4.2), что приводит к изменению характера поверхности дисперсной фазы.

Действие воздухововлекающих добавок приводит в процессе интенсивного перемешивания поризованных систем к увеличению объема воздушных пор и повышению устойчивости воздушных пузырьков.

Под ***поверхностным натяжением*** (σ) понимают свободную поверхностную энергию единицы площади на границе раздела фаз**.** Поверхностное натяжение можно также рассматривать как работу переноса молекул из сплошной фазы на межфазную поверхность, которое обусловлено разрывом межмолекулярных связей.

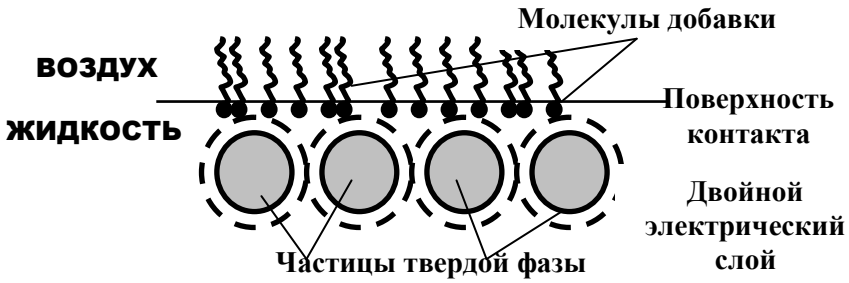


Рис. 4.2. Модель адсорбции молекул поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз «жидкость-воздух»

Чем сильнее проявляются межмолекулярные связи в данной жидкости, тем выше поверхностное натяжение на границе с воздухом. Таблица зависимости величины поверхностного натяжения от интенсивности поля молекулярных сил жидкости представлена в прил. 5.

Адсорбция (***Г***) – это показатель, характеризующий изменение концентрации молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенный к единице площади поверхности. Мерой адсорбции является поверхностная активность добавок, то есть способность молекул этих веществ понижать поверхностное натяжение и переходить в поверхностный слой. Адсорбция продолжается до того момента, пока молекулы ПАВ, не приняв вертикальную ориентацию и не заняв минимальную площадь в поверхностном слое, не образуют плотный ***мономолекулярный слой***, то есть пока не наступит предел адсорбции. Адсорбционный потенциал поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением поверхностной активности, которая согласно правилу Дюкло - Траубе для гомологических рядов ПАВ увеличивается приблизительно в 3,2 раза при присоединении к углеводородной цепи молекулы этих соединений одной группы $\mathbf{CH_2}$.

Наряду с высокой поверхностной активностью добавки воздухововлекающего действия обладают специфическим свойством образовывать в водных растворах коллоидные агрегаты – мицеллы, что фиксируется по резкому изменению объемных свойств растворов этих соединений при так называемой ***критической концентрации мицеллообразования*** (***ККМ***). Мицеллы состоят из длинноцепочечных молекул ПАВ и образуются самопроизвольно в том случае, когда растворы поверхностно-активных веществ достигают определенной концентрации. В точке ККМ происходит изменение структуры растворов ПАВ, заканчивается формирование разделительного адсорбционного монослоя с максимальной механической прочностью, что приводит к характерному изменению поверхностного натяжения раствора, электропроводности, плотности, величины пенообразования и т.п.

ККМ является важной характеристикой воздухововлекающих добавок, так как ее значение определяет оптимальную дозировку добавки в бетон.

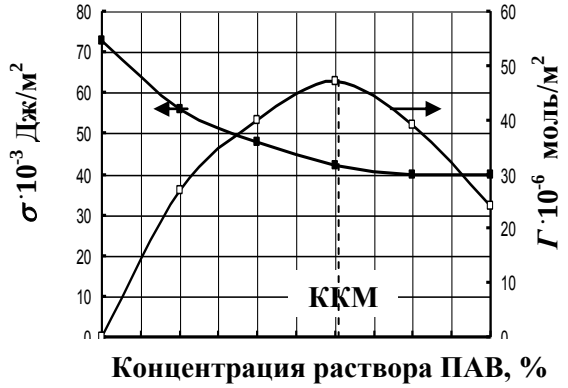


Рис. 4.3. Зависимость поверхностного натяжения (σ) и величины адсорбции (Γ) от концентрации раствора ПАВ

На рис. 4.3 изображены типичные кривые зависимости поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации раствора ПАВ. Совместное рассмотрение зависимостей поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации раствора ПАВ является более эффективным для достоверности оценки

оптимальной дозировки добавки путем определения ККМ, чем метод определения ККМ только по изотерме поверхностного натяжения. Значение ККМ зависит от многих факторов и в первую очередь - от длины цепи углеводородного радикала молекулы ПАВ: с увеличением длины ее цепи ККМ уменьшается.

Важными практическими критериями действия добавок воздухововлекающего действия являются их пенообразующая способность, стабильность и кратность пены.

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из ячеек – пузырьков воздуха, разделенных пленками жидкости, которые образуют пленочный каркас, являющийся основой пены. Молекулы воздухововлекающей добавки в процессе адсорбции на поверхности пузырьков ориентируются полярными функциональными группами в сторону воды, а неполярными – в сторону пузырьков воздуха. Последние, заряжаясь одноименно, отталкиваются один от другого, что препятствует их слиянию (коалесценции). При этом крупные пузырьки диспергируются в более мелкие по размерам при меньших усилиях, а уменьшение диаметра пузырька обеспечивает его большую устойчивость во времени.

Пенообразующая способность водного раствора поверхностно-активного вещества – это количество пены (объем или высота столба), образующееся из постоянного объема раствора при соблюдении определенных условий в течение данного периода времени.

Стабильность (стойкость) пены – это время существования («жизни») элемента пены (отдельного пузырька или пленки) или определенного ее объема.

Кратность пены – это отношение объема пены к объему раствора, пошедшего на ее образование. Технологические характеристики пены различной кратности приведены в прил.6

3. Методика выполнения работы

3.1. Приготовление модельных систем

Водные вытяжки модельных систем «кварцевый песок+вода», «портландцемент + вода» и «кварцевый песок + портландцемент + вода» готовятся следующим образом. К 100 мл рабочего раствора ПАВ известной концентрации добавить 10 г твердой фазы (портландцемента или кварцевого песка, отмытого от глинистых примесей) и тщательно перемешать в течение 5 мин. Затем систему выдержать не менее 1 часа, если твердой фазой является цемент, и не менее 1 суток, если твердая фаза - кварцевый песок или его смесь с портландцементом в соотношении 1:1. По истечении указанного времени, не взбалтывая систему, слить жидкую фазу, которая и является водной вытяжкой исследуемой модельной системы.

Затем в водные вытяжки дозируется воздухововлекающая добавка в определенной концентрации, назначенной преподавателем. Характеристики

(название, плотность, концентрация исходного водного раствора) воздухововлекающей добавки сообщаются преподавателем. Подготовка водных растворов воздухововлекающих добавок и модельных систем на их основе производится лаборантом заранее.

3.2. Определение поверхностного натяжения и величины адсорбции сталагмометрическим методом

В основу определения поверхностного натяжения положен экспериментально установленный факт того, что масса капли, медленно отрывающейся под действием силы тяжести от кончика капилляра прибора - сталагмометра, будет тем больше, чем больше поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом. Другими словами, чем больше по массе отдельная капля, то есть чем меньше число капель, составляющих данный объем, тем больше поверхностное натяжение раствора добавки или модельной системы.

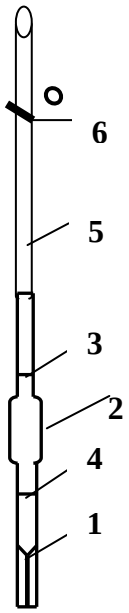


Рис. 4.4. Схема сталагмометра: 1 – капилляр; 2 – расширение; 3 – верхняя метка; 4 – нижняя метка; 5 – шланг; 6 - зажим

Сталагмометр представляет собой (рис. 4.4) стеклянную трубку с расширением в средней части и капилляром в нижней, на которой нанесены две круговые метки (выше и ниже расширения). На верхний конец сталагмометра надета резиновая трубка с зажимом. Объем между метками является постоянной величиной.

Раствор необходимо вначале поднять по капилляру вверх выше верхней метки путем втягивания его через шланг, до верхней метки прибора уровень раствора довести с помощью зажима. В сухой, предварительно взвешенный бюкс отсчитать целое число капель, содержащееся между верхней и нижней метками сталагмометра, после чего бюкс снова взвесить. Опыт повторить не менее шести раз с целью определения среднего значения результатов счета капель и их взвешивания.

Внимание! Перед началом работы с очередным водным раствором ПАВ или модельной системой сталагмометр необходимо промыть хромовой смесью (смесь серной кислоты и хромовокислого калия!), а затем водопроводной и дистиллированной водой.

Запрещается прочищать капилляр прибора иглой, проволокой и т.п. **Недопустимо** прикосновение пальцем или каким-либо предметом к нижней части капилляра после промывки сталагмометра.

Для измерения поверхностного натяжения исследуемого раствора пользуются сравнением его со стандартной жидкостью с известным поверхностным натяжением - σ_o, в качестве которой применяют дистиллированную воду.

Для определения массы капли воды и исследуемого раствора добавки отсчитать число капель n_o и n_p, соответственно, вытекающих из объема сталагмометра. Определить среднее значение массы капли ($m_{ср}$) по формуле

$$m_{\text{ср}} = \frac{V \cdot \rho}{\text{n}_{\text{ср}}}, \qquad (4.1)$$

где V - объем сталагмометра ($V = 6 \cdot 10^{-6}$ м^3);

ρ - плотность исследуемой жидкости, кг/м^3;

$n_{ср}$- среднее значение числа капель, вытекающих из объема сталагмометра, шт.

Величину поверхностного натяжения исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$\sigma_p = \sigma_o \frac{\rho_p \cdot m_p}{\rho_o \cdot m_o}, \text{ Дж/м}^2 \qquad (4.2)$$

где ρ_o *и* ρ_p - плотность воды и исследуемого раствора, соответственно, кг/м^3;

m_o *и* m_p - средняя масса капли воды и исследуемого раствора, соответственно, кг;

σ_o - поверхностное натяжение воды ($\sigma_o = 72{,}75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2) .

В данном случае в силу малых концентраций водных растворов добавок плотность модельных систем принимается равной плотности воды (ρ_o = 1000 кг/м^3).

Величину адсорбции рассчитывают по формуле для состояния поверхностного слоя разбавленных водных растворов ПАВ

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln C}, \text{ моль/м}^2 \qquad (4.3)$$

где σ_o - поверхностное натяжение воды, Дж/м^2;

σ_p - поверхностное натяжение исследуемого водного раствора ПАВ, Дж/м^2;

R - универсальная газовая постоянная (R = 8,31 Дж/(моль·К);

T - температура (273 К).

Результаты выполненных анализов заносятся в табл. 4.1 и 4.2 соответственно.

3.3. Определение пенообразующей способности стабильности и кратности пены

В мерный цилиндр емкостью 100 мл поместить 20 мл (h) раствора ПАВ или модельной системы и встряхивать их вручную в течение 30 с. По делениям цилиндра зафиксировать уровень образовавшейся пены (h_o) и уровень жидкости, не пошедшей на образование пены ($h_{ж}$). Цилиндр оставить в покое на 20 мин, после чего отметить уровень оставшейся пены (h_{20}). Для получения достоверных данных встряхивание цилиндра должно проводиться в вертикальной плоскости с одинаковой силой, частотой и амплитудой.

Пенообразующую способность (H) определяют в мм как

$$H = h_o - h_{ж}. \qquad (4.4)$$

Стойкость пены (χ) вычисляют по формуле

$$\chi = \frac{h_{20}}{h_o}. \qquad (4.5)$$

Кратность пены (β) равна:

$$\beta = \frac{H}{h - h_{ж}} = \frac{H}{20 - h_{ж}}. \qquad (4.6)$$

С целью статистической оценки полученных результатов опыт повторяется не менее шести раз, затем находятся средние значения изучаемых показателей.

Результаты выполненных анализов заносятся в табл. 4.3.

4. Рабочее задание

Подгруппа студентов делится на 3 звена. Каждое звено работает с заданной модельной системой по назначению преподавателя.

5. Оборудование, инструменты и материалы

1. Сталагмометр, закрепленный в лабораторном штативе - 3 шт.
2. Бюксы - 18 шт.
3. Цилиндры мерные на 100 мл – 9 шт.

4. Весы аналитические – 3 шт.

5. Секундомер – 3 шт.

6. Водные растворы добавки ПАВ воздухововлекающего действия и модельные системы.

7. Дистиллированная вода.

8. Раствор хромовой смеси.

6. Результаты выполнения работы

Результаты выполненных анализов оформляются в табличном виде.

Таблица 4.1

Результаты определения величины адсорбции
и поверхностного натяжения
водного раствора ПАВ и модельных систем

Номер опыта	Количество капель n_o, шт.	Среднее значение, $n_{ср}$, шт.	Масса бюкса $m_б$, г	Масса бюкса с водой $m_{бр}$, г	Масса воды $m_р$, г	Среднее значение $m_{ср}$, г	$\sigma_р$, 10^{-3} Дж/м^2	$\Gamma_р$, 10^{-6} моль/м^2
1								-
2								
…								

На основании полученных данных строятся зависимости поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации водного раствора добавки ПАВ и ее дозировки в той или иной модельной системе. Определяется критическая концентрация мицеллообразования применительно к этим системам.

Таблица 4.2

Результаты определения критической концентрации
мицеллообразования

№ п/п	Система	ККМ, %
1	Вода + ПАВ	
2	Вода + ПАВ + кварцевый песок	
3	Вода + ПАВ + портландцемент	
4	Вода + ПАВ + кварцевый песок + портландцемент	

Таблица 4.3

Результаты определения пенообразующей способности, устойчивости и кратности пены водного раствора добавки ПАВ и модельных систем

Система	Номер опыта	$\overline{h_{ж}}$, мл	$\overline{h_{o}}$, мл	$\overline{h_{20}}$, мл	$\overline{H}$, мм	$\overline{\chi}$,	$\overline{\beta}$
Вода+ПАВ	1						
	2						
	…						
Вода+ ПАВ+ кварцевый песок	1						
	2						
	…						
Вода+ ПАВ+ портландцемент	1						
	2						
	…						
Вода+ ПАВ+ кварцевый песок+ портландцемент	1						
	2						
	3						

7. Выводы

На основании полученных результатов сделать выводы об эффективности действия воздухововлекающей добавки, оценивая ее по изменению поверхностного натяжения, величины адсорбции и ККМ в зависимости от концентрации добавки; дать оценку влияния на поверхностное натяжение и величину адсорбции присутствия в системе частиц кварцевого песка и портландцемента, а также их совместного

действия. Оценить пенообразующую способность воздухововлекающей добавки, стабильность и кратность пены.

8. Контрольные вопросы

1. Что такое поверхностно-активные вещества (ПАВ)?
2. Каково строение молекулы поверхностно-активного вещества?
3. Каков механизм действия воздухововлекающих добавок ПАВ?
3. Что такое поверхностное натяжение и какова методика его определения?
4. Что понимают под адсорбцией поверхностно-активных веществ?
5. Что такое критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)? Что происходит в растворе ПАВ и на границе раздела фаз при достижении ККМ?
6. Что такое мицелла? При каких условиях начинается образование мицелл в растворе поверхностно-активных веществ?
7. В чем состоит важность точного определения критической концентрации мицеллообразования? Какое значение это имеет для назначения дозировки добавки ПАВ?
8. Почему для определения ККМ совместное рассмотрение зависимостей поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации ПАВ является более эффективным, чем определение ККМ только по изотерме поверхностного натяжения?
9. Что такое пена, каков принцип ее образования, и каковы ее основные характеристики?
10. Как зависят поверхностное натяжение, величина адсорбции и пенообразующая способность от концентрации добавки ПАВ воздухововлекающего действия?
11. Как изменяются поверхностное натяжение, величина адсорбции и пенообразующая способность в модельных системах в зависимости от их состава?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев. – М: Химия, 1973. – 590 с.

2. Алексеев, В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М: Химия, 1972. – 504 с.

3. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В.Тимашев. – М: Высшая школа, 1973. – 504 с.

4. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Высшая школа, 1986. – 461 с.

5. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – Спб.: Проспект науки, 2006. – 208 с.

6. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих веществ / Т. В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 189. – 382 с.

7. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг.- СПб.: Химия, 1995. - 400 с.

8. Воюцкий, С.С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / С.С. Воюцкий, Р.М. Панич. - М.: Химия, 1974. - 224 с.

9. Добавки в бетон: справочное пособие / В.С. Рамачандран.- М.: Стройиздат, 1988. - 571 с.

10. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.

11. Стольников, В.В. Воздухововлекающие добавки в гидротехническом бетоне / В.В. Стольников, 1953. - 168 с.

12. Микульский, В.Г. Строительные материалы / В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов и др. – М.:Изд-во АСВ, 2002. – 530 с.

13. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения / В.К. Тихомиров. - М.: Химия, 1983. - 265 с.

14. Коровяков, В.Ф. Теоретические и практические основы получения пенобетона пониженной плотности /В.Ф. Коровяков, Т.Е. Кобидзе // Технологии бетонов. - № 2, 2006. – С.12-14.

15. Перцев, В.Т. Количественные оценки параметров управления процессами получения неавтоклавных пенобетонов / В.Т. Перцев, Т.Ф. Ткаченко // Научный вестник: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. - Воронеж: ВГАСУ. - № 2, 2008.- С.60 - 67.

16. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия.

17. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка.

18. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.

19. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – М.: Госхимиздат, 1941. – 268 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

К оформлению результатов выполненной лабораторной работы предъявляются следующие требования.

1. В тексте не допускается сокращение слов.

2. В работе оформляются данные экспериментов, выполненных всеми звеньями учебной подгруппы.

3. В работе делаются ссылки на ГОСТы, которые расшифровывается номером и названием.

4. Рисунки нумеруются (если их несколько), подписываются и расшифровываются обозначениями.

5. Таблицы нумеруются (если их несколько) и озаглавливаются.

6. Формулы нумеруются (если их несколько). Для формул даются обозначения с размерностью величин.

Пример оформления лабораторной работы

Лабораторная работа № ___

_____

(название работы)

1. Цель работы: _____
   1.1._____
   1.2._____
   ... _____
2. Методика выполнения работы:_____
   2.1._____
   2.2. _____
   … _____
3. Результаты выполнения работы:_____
   3.1._____
   3.2._____
   … _____
4. Выводы: _____
   4.1._____
   4.2. _____
   … _____

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Различают растворы водные и неводные. К последним принадлежат растворы веществ в органических растворителях, таких как спирт, эфир, ацетон, бензол и др. Как правило, все водные растворы готовятся на дистиллированной воде.

Нормальным называется такой раствор, в литре которого содержится один граммэквивалент соответствующего вещества.

Фиксанал представляет собой запаянные в стеклянную ампулу точно отвешенные количества различных твердых веществ или точно отмеренные объемы титрованных растворов, необходимые для изготовления 1 л раствора точно известной нормальности.

Приготовление титрованного раствора из фиксанала сводится к тому, чтобы количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу емкостью 1 л.

Процентная концентрация – это содержание определенного количества вещества (в %) в 100 мл растворителя.

Чтобы рассчитать количество вещества, необходимое для приготовления определенного количества раствора с определенной концентрацией, следует исходить из следующего расчета.

Пример расчета.

Необходимо приготовить 1 л 10 % – ного раствора соли.

Составляется пропорция

$$100 - 10 = 1000 - x$$

откуда $$x = \frac{10 \cdot 1000}{100} = 100\,г,$$

то есть, если в 100 г раствора содержится 10 г соли (10 %), то для приготовления 1000 г потребуется отвесить 100 г соли, а воды прилить соответственно 1000 – 100 = 900 г.

П.2.1. Приготовление 0,1Н раствора соляной кислоты из фиксанала

Для перенесения 0,1 граммэквивалента соляной кислоты из ампулы в горло мерной колбы вставить воронку, снабженную острым бойком, о который пробить тонкое дно предварительно тщательно вымытой ампулы. Чтобы полностью удалить из ампулы вещество, пробить вторым острым бойком стенку ампулы в углублении, находящемся в верхней ее части. Через образовавшееся отверстие тщательно ополоснуть внутренность ампулы струей дистиллированной воды из промывалки, промыть воронку и, удалив ее, довести объем жидкости в колбе до метки.

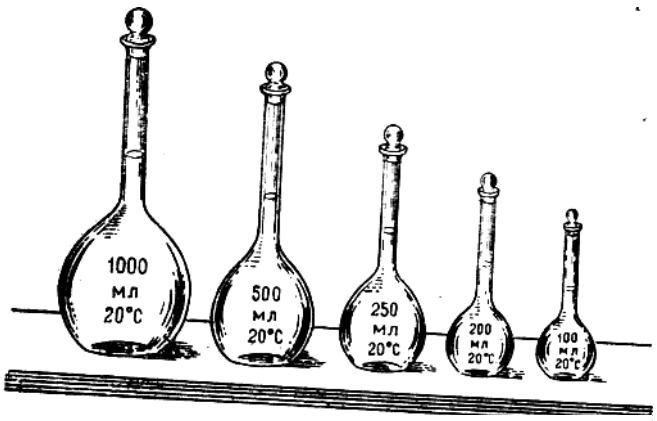


Рис. П.2.1. Мерные колбы

Колбу закрыть притертой пробкой и тщательно перемешать путем ее переворачивания

Готовый раствор перелить в склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную. Склянку обязательно заэтикетировать.

П.2.2. Приготовление 1Н раствора едкого натра из фиксанала

Для перенесения 1 граммэквивалента едкого натра из ампулы в горло мерной колбы вставить воронку, снабженную острым бойком, о который пробить тонкое дно предварительно тщательно вымытой ампулы. Чтобы полностью удалить из ампулы вещество, пробить вторым острым бойком стенку ампулы в углублении, находящемся в верхней ее части. Через образовавшееся отверстие тщательно ополоснуть внутренность ампулы струей дистиллированной воды из промывалки, промыть воронку и, удалив ее. Довести объем жидкости в колбе до метки. Колбу закрыть притертой пробкой и тщательно перемешать путем ее переворачивания.

Готовый раствор перелить в склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную. Склянку обязательно заэтикетировать.

П.2.3. Приготовление 10 % - ного раствора сахара

Отвесить 100 г безводной сахарозы $\mathbf{C_{12}H_{22}O_{11}}$ на технических весах и мерным цилиндром или стаканом отмерить 900 мл дистиллированной воды.

В склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную, через воронку влить 1/3 дистиллированной воды, аккуратно без потерь высыпать туда же навеску сахарозы, перемешать, взбалтывая раствор. Затем вылить оставшуюся воду в склянку, смывая остатки сахарозы с воронки. Склянку закрыть притертой пробкой и перемешать раствор до полного растворения сахарозы. Склянку обязательно заэтикетировать.

П.2.4. Приготовление 10 % – ного раствора хлористого бария

Отвесить 100 г безводного хлористого бария **$BaCl_2$** на технических весах и мерным цилиндром отмерить 900 мл дистиллированной воды.

В склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную, через воронку влить 1/3 дистиллированной воды, аккуратно без потерь высыпать туда же навеску **$BaCl_2$**, перемешать, взбалтывая раствор. Затем вылить оставшуюся воду в склянку, смывая остатки хлористого бария с воронки. Склянку закрыть притертой пробкой и перемешать раствор до полного растворения **$BaCl_2$**. Склянку обязательно заэтикетировать.

П.2.5. Приготовление 10 % – ного раствора аммиака

Отмерить мерным цилиндром 100 мл концентрированного аммиака **NH_4OH,** быстро через воронку вылить его в склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную, и закрыть склянку притертой пробкой. Затем туда же, ополаскивая воронку, вылить отмеренные 900 мл дистиллированной воды. Склянку закрыть притертой пробкой и перемешать раствор. Склянку обязательно заэтикетировать.

Следует помнить, что раствор аммиака – это летучее вещество, работать с ним следует **осторожно!**

П.2.6. Приготовление разбавленного раствора соляной кислоты (1:4)

Для приготовления разбавленного раствора **HCl** следует взять 1 часть концентрированной соляной кислоты и 4 части дистиллированной воды, то есть на 1 л раствора: 200 мл **HCl** и 800 мл **H_2O**.

Следует помнить, что лить воду в кислоту **нельзя!**

В склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную, через воронку влить дистиллированную воду, затем долить в нее кислоту, закрыть притертой пробкой и перемешать раствор. Склянку обязательно заэтикетировать

П.2.7. Приготовление натронной извести для эксикатора

Натронная известь (натровая известь) - смесь гашеной извести **$Ca(OH)_2$** с едким натром **NaOH** в пропорции 1:1, белая пористая масса, сильно поглощающая пары **H_2O** и **CO_2**.

П.2.8. Приготовление 1 % - ного спиртового раствора фенолфталеина

Отвесить 1 г индикатора – фенолфталеина и отмерить 99 мл спирта – ректификата. В склянку, вымытую, ополоснутую дистиллированной водой и высушенную, через воронку влить спирт, затем через другую сухую воронку высыпать фенолфталеин. Склянку закрыть притертой пробкой и встряхивать до полного растворения фенолфталеина.

Спирт является летучим веществом, поэтому хранить раствор следует постоянно закрытым и наливать его в капельницу в небольшом количестве непосредственно перед проведением химического анализа.

П.2.9. Приготовление хромовой смеси

Для мытья посуды, загрязненной органическими веществами, применяется хромовая смесь. Это основано на том, что хромовокислые соли в кислом растворе являются сильными окислителями.

Хромовая смесь очень сильно действует на животную и растительную ткань, поэтому обращаться с ней следует **осторожно!**

Для приготовления хромой смеси к 10 г кристаллического размельченного в фарфоровой ступке в порошка двухромовокислого калия $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$ прилить 50 мл теплой дистиллированной воды и медленно при перемешивании добавить 250 мл концентрированной серной кислоты $\mathbf{H_2SO_4}$, нагревая ее на водяной бане до полного растворения $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ИНФОРМАЦИЯ О НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВКАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЦЕМЕНТА

П.3.1. Гранулированный доменный шлак

Гранулированный доменный шлак получают путем быстрого охлаждения шлакового расплава соответствующего состава, который образуется в доменной печи при плавке чугуна. Он содержит по меньшей мере две трети по массе остеклованного шлака и при определенных условиях проявляет гидравлические свойства.

Применяемый гранулированный доменный шлак примерно на две трети по массе состоит из оксида кальция **CaO**, оксида магния **MgO** и диоксида кремния $\mathbf{SiO_2}$. Остаток содержит оксид алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$ и небольшое количество других соединений. Массовое соотношение (**CaO** + **MgO**) / $\mathbf{SiO_2}$ составляет более 1,0.

П.3.2. Пуццолана

Пуццолана – материал силикатного или алюмосиликатного состава или их комбинация.

Природные пуццоланы в общем случае являются материалами вулканического или осадочного происхождения соответствующего химико-минералогического состава.

Пуццоланы не твердеют самостоятельно при затворении водой, однако в тонкоизмельченном виде и в присутствии воды при нормальной температуре реагируют с раствором гидроксида кальция $\mathbf{Ca(OH)_2}$, образуя гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, формирующие прочность. Эти соединения похожи на те, которые образуются при твердении гидравлических вяжущих веществ.

Пуццоланы состоят преимущественно из реакционноспособных диоксида кремния $\mathbf{SiO_2}$ и оксида алюминия $\mathbf{Al_2O_3}$. Остаток содержит оксид железа $\mathbf{Fe_2O_3}$ и другие оксиды. Массовая доля реакционноспособного оксида кальция **CaO** для твердения несущественна, а массовая доля реакционноспособного диоксида кремния $\mathbf{SiO_2}$ обычно не менее 25 %.

Пуццоланы соответствующим образом подготавливают, то есть в зависимости от природного и производственного состояния их гомогенизируют, высушивают или подвергают термообработке и измельчению.

П.3.3. Зола-уноса

Золу-уноса получают электростатическим или механическим выделением пылевидных частиц из отходящих газов агрегатов, в которых сжигают тонкомолотый уголь. Она по своей природе может быть кислой (богатой **SiO_2)** либо основной **(богатой CaO).** Первая проявляет пуццоланические свойства, вторая может дополнительно проявлять гидравлические свойства.

Удельная поверхность золы-уноса составляет 150...500 $м^2/кг$.

П.3.3.1. Кремнистая (кислая) зола-уноса

Кремнистая зола-уноса – тонкодисперсная пыль, состоящая в основном из сферических частиц с пуццоланическими свойствами. Состоит она в основном из реакционноспособных диоксида кремния **SiO_2** и оксида алюминия **Al_2O_3.** Остаток содержит оксид железа **Fe_2O_3** и другие соединения.

Массовая доля реакционноспособного оксида кальция **CaO** в применяемых золах-уноса – менее 10 %, а массовая доля свободного оксида кальция **$CaO_{своб}$** – не более 1 %. Массовая доля реакционноспособного **SiO_2** обычно не менее 25 %.

П.3.3.2. Основная зола-уноса

Основная зола-уноса - тонкодисперсная пыль с гидравлическими или пуццоланическими свойствами. Она состоит в основном из реакционноспособных оксида кальция **CaO**, диоксида кремния **SiO_2** и оксида алюминия **Al_2O_3**. Остаток содержит оксид железа **Fe_2O_3** и другие соединения. Массовая доля реакционноспособного оксида кальция **CaO** в применяемых золах-уноса – менее 10 %. Богатые известью золы-уноса с содержанием реакционноспособного **CaO** от 10 % до 15 % по массе содержат не менее 25 % реакционноспособного **SiO_2**.

Если содержание оксида серы SO_3 в основной золе-уноса превышает предельное значение для цемента, то это учитывается при изготовлении цемента путем соответствующего уменьшения содержания сульфата кальция в цементе.

П.3.4. Микрокремнезем

Микрокремнезем образуется при восстановлении высокочистого кварца углем в дуговых печах при изготовлении кремния и ферросилиция и состоит из очень мелких сферических частиц, содержащих аморфный диоксид кремния **SiO_2** в количестве не менее 90 %.

Микрокремнезем конденсированный уплотненный (МКУ) насыпной плотностью 470 $кг/м^3$ имеет удельную поверхность 12000 $м^2/кг$.

Для совместного измельчения с клинкером и сульфатом кальция микрокремнезем может применяться в исходном, уплотненном состоянии либо в виде брикетов, полученных прессованием с увлажнением.

П.3.5. Сульфат кальция

Сульфат кальция $CaSO_4$ добавляют при изготовлении цемента для регулирования процесса схватывания.

В качестве сульфата кальция может применяться двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ или ангидрит (сульфат кальция без кристаллизационной воды), или их смесь. Гипс и ангидрит являются природными веществами. Могут использоваться материалы, содержащие сульфат кальция, являющиеся отходами промышленных производств.

П.3.6. Вспомогательные компоненты

Вспомогательные компоненты – специально выбранные неорганические природные минеральные вещества, неорганические минеральные вещества, являющиеся отходами производства клинкера или других материалов.

Вспомогательные компоненты после соответствующей подготовки благодаря своему зерновому составу улучшают физические свойства цемента и (или) бетонных смесей (например, удобоукладываемость бетонной смеси или водоудерживающую способность цемента). Они могут быть инертными или проявлять слабо выраженные гидравлические, скрыто гидравлические либо пуццоланические свойства. Однако в этом отношении никакие требования к ним не предъявляют.

Вспомогательные компоненты используют в исходном или переработанном виде, то есть их гомогенизируют, высушивают и измельчают. Они не должны существенно повышать водопотребность цемента, а также не должны снижать долговечность бетонов или растворов или защиту арматуры от коррозии.

Вспомогательные компоненты, как правило, представляют собой активные или инертные минеральные добавки.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Масса навески цемента для определения его активности экспрессным химическим методом

Нормальная густота цементного теста, %	Масса навески цемента, г
24,0	4,167
24,1	4,149
24,2	4,132
24,3	4,115
24,4	4,098
24,5	4,082
24,6	4,065
24,7	4,048
24,8	4,032
24,9	4,016
25,0	4,000
25,1	3,984
25,2	3,968
25,3	3,952
25,4	3,937
25,5	3,922
25,6	3,906
25,7	3,891
25,8	3,876
25,9	3,861
26,0	3,846
26,1	3,831
26,2	3,817
26,3	3,802
26,4	3,788
26,5	3,774
26,6	3,760
25,7	3,745
26,8	3,731
26,9	3,717
27,0	3,704
27,1	3,690
27,2	3,676
27,3	3,663
27,4	3,650
27,5	3,636

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Таблица П.5.1

Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом при 20°С [11]

Жидкость	σ, Дж/м^2	Жидкость	σ, Дж/м^2
Вода	72,75	Этиловый спирт	21,6
Ртуть	485	Бензол	28,9
Глицерин	66	Гексан	18,5
Этиленгликоль	46,7	Гелий (при -270°С)	0,24

Таблица П.5.2

Поверхностное натяжение воды при разных температурах

t, °С	*σ*, мДж/м^2	*t*, °С	*σ*, мДж/м^2
15	73,49	23	72.28
16	73,34	24	72,13
17	73,19	25	71,97
18	72,05	26	71,82
19	72,90	27	71,66
20	72,75	28	71,50
21	72,59	29	71,35
22	72,44	30	71.18

Таблица П.5.3

Поверхностное натяжение раствора воздухововлекающей добавки СНВ в зависимости от концентрации раствора [11]

Концентрация, %	σ, Дж/м^2	Концентрация, %	σ, Дж/м^2
0	72,75	0,12	47,26
0,02	69,27	0,14	46,33
0,04	62,75	0,16	45,51
0,06	57,20	0,18	45,10
0,08	52,82	0,20	44,72
0,10	49,25		

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица П.6.1

Технологические характеристики пены различной кратности и средняя плотность пенобетона (В/Т = 0,5) [14]

Показатели	Технологические характеристики пены при кратности								
	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**8**	**10**	**12**	**14**
Плотность, г/см^3	0,5	0,433	0,25	0,20	0,166	0,125	0,1	0,083	0,071
Консистенция	текучая	текучая	текучая	литьевая	литьевая	полужесткая	жесткая	жесткая	жесткая
Объем воздушной фазы, %	50	67	75	80	83,33	87,5	90	91,5	92,8
Средняя плотность пенобетона при В/Т = 0,5, кг/м^3	871,2	626,6	495,7	407,8	345,3	266,2	215,2	181,3	157,1

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Таблица П.7.1

**Перечень государственных стандартов,
используемых в лабораторных работах**
(по состоянию на 1.01.2003 г.)

Номер	Название
ГОСТ 125-79	Вяжущие гипсовые. Технические условия
ГОСТ 23789-79	Вяжущие гипсовые. Методы испытаний
ГОСТ 4013-82	Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия.
ГОСТ 9179-77	Известь строительная. Технические условия
ГОСТ 22688-77	Известь строительная. Методы испытаний
ГОСТ 31108-2003	Цементы общестроительные. Технические условия
ГОСТ 5382-91	Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа
ГОСТ 30744-2001	Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка
ГОСТ 24640-91	Добавки для цементов. Классификация
ГОСТ 24211-2003	Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия
ГОСТ 25094-94	Добавки активные минеральные. Методы испытаний
ГОСТ 4233-77*	Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 2263-79	Натр едкий технический. Технические условия
ГОСТ 3118-77	Кислота соляная
ГОСТ 3760-79	Аммиак
ГОСТ 742-76	Барий хлористый

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ. 3

Лабораторная работа № 1.ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗДУШНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ. 4

Лабораторная работа № 2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЛИНКЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ. 17

Лабораторная работа № 3. ЭКСПРЕССНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ КЛИКЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ 24

Лабораторная работа № 4. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДОБАВОК ВОЗДУХОВОВЛЕКАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ И МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПЕНОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ 32

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 42

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Правила оформления лабораторной работы. 43

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Методики приготовления растворов для проведения химических анализов 44

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Информация о некоторых минеральных добавках, применяемых для изготовления цемента 48

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Масса навески цемента для определения его активности экспрессным химическим методом. 51

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Поверхностное натяжение различных веществ. . 52

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.Технологические характеристики пены различной кратности и средняя плотность пенобетона. 53

ПРИЛОЖЕНИЕ 7. Перечень государственных стандартов на основные вяжущие вещества и методы их испытаний. 54

ХИМИЯ ЦЕМЕНТА И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторный практикум
для студентов очной и заочной форм обучения
специальности 270106
«Производство строительных материалов,
изделий и конструкций»

Составители: к.т.н. Ткаченко Татьяна Федоровна,
к.т.н., проф. Крылова Алла Васильевна,
д.т.н., проф. Перцев Виктор Тихонович,

Подписано в печать . Формат 60 х 84 1/16. Уч.-изд. 1,8.
Усл.-печ. 1,9. Бумага писчая. Тираж 50 экз. Заказ № .

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского государственного
архитектурно-строительного университета
394006 Воронеж, ул. ХХ-летия Октября, 84