

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

66 085

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.X.1969 (P 136 432)

Pierwszeństwo: 23.IV.1969 Wystawa
Osiągnięć Polskiej Nauki i Techniki w Dziedzi-
nie Aparatury Naukowo-
-Badawczej

Opublikowano: 10.X.1972

Kl. 42i, 16/01

MKP G01k 17/00



Współtwórcy wynalazku: Wojciech Zielenkiewicz, Stanisław Kraszewski

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)

Sposób ciągłego pomiaru ciepła hydratacji cementu i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego pomiaru ciepła hydratacji cementu za pomocą kalorymetru różnicowego, przez okres 7 dni od chwili zarobienia cementu wodą. Pomiar ciepła hydratacji jest tu wynikiem bezpośredniego pomiaru zmian temperatury ciasta cementowego w warunkach, gdy część wytworzonego w nim ciepła jest przekazywana w momencie wytworzenia do ośrodka o stałej temperaturze. Przedmiotem wynalazku jest również urządzenie do stosowania tego sposobu.

Pomiar ciepła hydratacji cementu w tych warunkach prowadzony jest dotychczas w zasadzie dwoma metodami: metodą termosową lub metodą butli izolujących.

Do pomiaru metodą termosową używa się naczynia Dewara w którym umieszcza się badaną mieszaninę cementu, piasku i wody. W środku naczynia jest wstawiona probówka szklana z wprowadzonym do niej termometrem szklanym o działce $0,1^{\circ}\text{C}$. Całość jest zanurzona w termostacie wodnym. Na podstawie zmierzonych w czasie pomiaru zmian temperatury naczynia z próbką oraz przyjętej wartości współczynnika strat ciepłych i pojemności cieplnej naczynia Dewara z badaną próbką, wyznacza się całkowity efekt cieplny hydratacji cementu. Za pomocą metody termosowej wykonuje się pomiary jedynie przez 72 godziny od chwili zmieszania cementu z wodą.

Metoda termosowa jest najprostszą metodą pomiaru efektów cieplnych hydratacji cementów, za-

2

równy ze względu na zastosowaną aparaturę jak i sposób pomiaru. Przyjęcie w niej całego szeregu założeń upraszczających powoduje jednak, że jest to jednocześnie metoda mało dokładna. Przyjmuje się, iż oznaczenia są poprawnie wykonane wtedy, jeżeli średnia arytmetyczna z dwóch wyników nie różni się od każdego z nich więcej niż 3 cal/g dla okresu hydratacji 72 godz. Oznacza to, że wyniki pomiarów metodą termosową dla przeważającej liczby rodzajów cementów są obciążone błędem 5—10%.

Mała dokładność metody termosowej wynika z uproszczonego sposobu wyznaczania współczynników kalorymetru (pojemności cieplnej K i współczynnika strat ciepłych α) oraz pomiaru zmian temperatury kalorymetru. Pomiar temperatury wykonywany jest z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Pojemność cieplna kalorymetru nie jest wyznaczana doświadczalnie, a jedynie określana jako suma iloczynów masy i ciepła właściwego termosu i badanej próbki mieszaniny cementu, wody i piasku. Taki sposób określania wartości K wprowadza do obliczeń wartości efektów cieplnych znaczny błąd systematyczny. Błąd oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru wpływa również na dokładność wyznaczania współczynnika strat ciepłych, określanego jako stała rozproszenia. Współczynnik ten określa się jako iloczyn pojemności cieplnej termosu napełnionego wodą i wyznaczonej dla niego stałej oziębiania. Jak wiadomo, wartość współczynnika

oziębiania w tym przypadku znacznie różni się od jego wartości dla termosu napełnionego mieszaniną cementu, wody i piasku.

Inną przyczyną uzyskiwania rozbieżnych wyników dla tego samego cementu oraz nieporównywalnych wartości dla różnych cementów jest sposób doboru naczyń Dewara. Jedynym kryterium jest tu bowiem pojemność naczynia określona w mililitrach. Jak wiadomo, naczynia nawet tej samej serii produkcyjnej mają współczynniki przejmowania ciepła znacznie różniące się pomiędzy sobą. Jeśli więc pomiary dla jednego cementu nie są wykonywane w tym samym kalorymetrze (termosie), hydratacja tego cementu będzie zachodzić przy znacznie różniących się temperaturach, ze względu na znacznie różniące się wartości współczynnika α . Z tej samej przyczyny nieporównywalne będą wyniki dla różnych cementów dla których pomiary wykonywano w różnych naczyniach Dewara.

Do wymienionych niedogodności metody termosowej dodać należy jeszcze jedną istotną wadę polegającą na tym, że po każdym pomiarze ciepła hydratacji naczynie Dewara jest niezdadne do dalszego użytku ponieważ badany cement ulega stwardnieniu i nie można usunąć go nie niszcząc naczynia. Do każdego następnego pomiaru trzeba więc używać nowych naczyń Dewara, co wiąże się z koniecznością uprzedniego przeprowadzenia 44 godzinnego pomiaru dla określenia stałych oziębiania każdego ze stosowanych naczyń. Ponadto wystająca z kalorymetru część termometru powoduje nieustalone zakłócenia ciepłe wewnętrznej części kalorymetru. Zakłócenia te wywoływane są zmianami temperatury pomieszczenia, w którym przeprowadzany jest pomiar.

W metodzie butli izolujących układ kalorymetryczny składa się z dwóch możliwie identycznych naczyń Dewara. W jednym z nich umieszcza się substancję wydzielającą ciepło (mieszanina cementu, wody i piasku), w drugim — substancję termicznie bierną (zhydratyzowana mieszanina cementu, wody i piasku). W czasie pomiaru kalorymetrycznego mierzona jest różnica temperatur pomiędzy luźno wystawionym naczyniem z hydratyzującą zaprawą cementową i naczyniem ze zhydratyzowaną zaprawą cementową. Najmniejsza mierzona różnica temperatur wynosi $0,1^{\circ}\text{C}$. Zakłada się przy tym, a priori, że zmiany temperatury otoczenia mają jednakowy wpływ na oba kalorymetry.

Naczynia Dewara stanowiące układ kalorymetryczny zaopatrzone są w pokrywy metalowe z korkami gumowymi. W każdej z pokryw znajduje się otwór dla przeprowadzenia przez nie przyrządów pomiarowych. Na dnie każdego naczynia Dewara jest umieszczony korek gumowy. Ma on zabezpieczać naczynia Dewara przed stłuczeniem podczas umieszczania w nim naczyń żelaznego zawierającego około 1575 g mieszaniny cementu, wody i piasku. W szczelnie dopasowanej pokrywie naczynia żelaznego znajduje się otwór dla umieszczenia w nim próbówki w której wnętrzu znajduje się czujnik termometru lub termopara. Pomiar różnicy temperatury wykonywany jest z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Efekt cieplnej hydratacji cementu określa się na podstawie wyznaczonej w czasie pomiaru krzywej ogrzewania zaprawy cementowej oraz wyznaczanych w wyniku cechowania układu kalorymetrycznego: współczynnika strat ciepłych α naczynia Dewara z badaną próbką i pojemności cieplnej K naczynia Dewara z badaną próbką.

Metoda butli izolujących jest dokładniejszą metodą pomiaru efektów cieplnych hydratacji cementów w porównaniu z omówioną metodą termosową. Umożliwia ona uzyskanie powtarzalnych wyników, przy czym średni błąd względny oznaczania ciepła hydratacji dla okresu 6 dni wynosi 5%.

Większa dokładność tej metody uwarunkowana jest dokładnym oznaczaniem współczynników (α i K) układu kalorymetrycznego.

Współczynnik α wyznacza się na drodze doświadczalnej. Dobór naczyń Dewara (butli) jest uwarunkowany wyznaczoną doświadczalnie, w wyniku cechowania, wartością współczynnika strat ciepłych α . Wartości jego dla poszczególnych naczyń różnią się pomiędzy sobą nie więcej niż 1%.

Mimo pewnych zalet i wyższej dokładności w porównaniu z metodą termosową, metoda butli izolujących nie jest dokładną metodą oznaczania efektów cieplnych. Do czynników decydujących o jej dokładności należy zaliczyć sposób i dokładność pomiaru temperatury kalorymetru oraz przyjęty sposób eliminacji wpływu zakłóceń zewnętrznych na temperaturę kalorymetru. Pomiar zmian temperatury w metodzie butli izolujących wykonywany jest za pomocą termopary lub termometrów szklanych. W obu przypadkach z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, a więc stosunkowo niską. Sposób rozmieszczenia spoiny pomiarowej (w kalorymetrze z próbką badaną) i spoiny odniesienia (w kalorymetrze z próbką termicznie bierną) umożliwia jedynie pomiar różnicy temperatur pomiędzy dwoma punktami wewnętrznych części obu butli. Spoiny termopary znajdują się na połowie wysokości osi pionowej przechodzącej przez środek naczynia z próbką. Mierzona w ten sposób różnicę temperatur przyjmuje się jako średnią temperaturę na powierzchni naczynia z próbką badaną, co w związku z istnieniem rozkładu temperatury w próbce jest założeniem całkowicie dowolnym i nieuzasadnionym.

W metodzie butli izolujących nie została zrealizowana w pełni możliwość eliminacji wpływu zakłóceń temperatury otoczenia na układ kalorymetryczny. Jak wiadomo, wpływ zakłócenia na przebieg zmian temperatury wewnętrznej części różnicowego układu kalorymetrycznego jest wyeliminowany jedynie wówczas, gdy na oba kalorymetry działa to samo zakłócenie, a stałe czasowe obu kalorymetrów są sobie równe.

Jak podano poprzednio, w celu eliminacji wpływu zakłóceń na układ butli izolujących stosuje się dotychczas dobór naczyń Dewara. Wartości ich współczynników strat ciepłych α nie mogły różnić się więcej niż 1%. Niemniej jednak można stwierdzić, że w warunkach pomiaru kalorymetrycznego różnice te są znacznie większe. Wynika to z charakteru wymiany ciepłej zachodzącej w naczyniach Dewara stanowiących układ butli izolujących. Współczynnik strat ciepłych α jest w

tym układzie funkcją różnicy temperatur Θ , a funkcja ta jest nieliniowa, przy czym znaczne zmiany współczynnika α występują dla małych różnic temperatur Θ (konwekcja swobodna).

Ze względu na istnienie omówionych wyżej zależności, w warunkach pomiaru kalorymetrycznego występuje znaczna (niekiedy o 50%) różnica wartości stałych czasowych dwóch naczyń Dewara. W naczyniu w którym zachodzi przemiana cieplna następuje podwyższenie temperatury o kilka lub kilkanaście stopni, natomiast w naczyniu z substancją termicznie bierną występują na ogół tylko nieznaczne zmiany temperatury. Duże różnice wartości stałych czasowych dwu naczyń Dewara są główną przyczyną częściowej tylko eliminacji wpływu zakłóceń temperatury otoczenia na układ butli izolujących. Wzorcowanie kalorymetru jest wykonywane jednorazowo i przyjmuje się do obliczeń ciepła hydratacji cementu wyznaczoną w wyniku tego wzorcowania wartość współczynnika α . Niemniej jednak luźne umieszczenie naczynia z badaną próbką w naczyniu Dewara powoduje brak zachowania jednakowych warunków wymiany ciepłej przy wzorcowaniu i pomiarze, a tym samym wartości charakteryzującej wymianę ciepłą współczynnika α .

Celem wynalazku jest taki sposób pomiaru, który umożliwiłby dokonywanie ciągłych pomiarów ciepła hydratacji cementu z większą niż dotychczas dokładnością oraz w którym wyeliminowany byłby wpływ zakłóceń termicznych na wyniki pomiarów.

Cel ten osiągnięty został w będącym przedmiotem wynalazku sposobie pomiaru ciepła hydratacji cementu w kalorymetrze różnicowym. Istotą wynalazku polega na tym, że przed pomiarem ciepła hydratacji cementu mierzy się termiczne właściwości dynamiczne poszczególnych zespołów tworzących kalorymetr różnicowy, następnie stosownie do wyników pomiaru właściwości dynamicznych kalorymetrów zmienia się pojemność cieplną jednej z próbek tak, aby wartość jej pojemności cieplnej była zbliżona do wartości pojemności cieplnej drugiej próbki, po czym przeprowadza się pomiar ciepła hydratacji stabilizując jednocześnie temperaturę otoczenia kalorymetru z dokładnością o rząd wielkości mniejszą od dokładności pomiaru kalorymetrycznego.

Wynalazek obejmuje także urządzenie do stosowania sposobu. Zgodnie z wynalazkiem naczynia pomiarowe mają kształt stożka ściętego i są umieszczone ściśle w osłonach na których zewnętrznych ściankach, na całym obwodzie są zamocowane spoiny pomiarowe, zaś dna naczyń Dewara są wypełnione materiałem termoizolacyjnym, a ponadto oba układy kalorymetryczne są zamocowane osłonami zewnętrznymi do jednej wspólnej płyty z materiału o dobrym przewodnictwie ciepła i są osadzone w termostacie do obiegu którego są włączone również pierścieniowe puszki w pokrywach. Istotną również cechą jest, że przewody elektryczne łączące spoiny pomiarowe obu układów kalorymetrycznych są ułożone na płycie i ściśle do niej przylegają.

Korzyścią techniczną jaką zapewnia wynalazek to przede wszystkim możliwość pomiaru ciepła hydratacji cementu przez okres 7 dni wynikająca z możliwości mierzenia najmniejszych możliwych przyrostów temperatury rzędu $0,001^{\circ}\text{C}$. Następną korzyścią jest możliwość prowadzenia pomiaru z eliminacją zewnętrznych zakłóceń termicznych i przy różnych termicznych właściwościach dynamicznych obu układów kalorymetrycznych wchodzących w skład kalorymetru różnicowego. Korzyścią jest również zapewnienie możliwości jednorazowego wzorcowania kalorymetru i uzyskania niezmienności jego charakterystyki przez sztywne i centryczne zamontowanie naczyń pomiarowych z próbkami. Ponadto, przez wypełnienie dna naczyń Dewara oraz wstrzymanie stałej, określonej odległości pomiędzy ścianką osłony i wewnętrzną ścianką naczynia Dewara zapewniona jest stałość charakterystyki wymiany ciepłej (między innymi przez wyeliminowanie konwekcji) w układzie kalorymetrycznym.

Przedmiot wynalazku zostanie bliżej omówiony w oparciu o rysunek, na którym przedstawiono przykładowe wykonanie urządzenia w postaci kalorymetru różnicowego do stosowania sposobu według wynalazku. Fig. 1 rysunku przedstawia więc kalorymetr różnicowy w przekroju podłużnym, fig. 2 przedstawia ten sam kalorymetr lecz bez pokryw, w widoku aksonometrycznym, natomiast fig. 3 przedstawia jedną z dwu pokryw kalorymetru w widoku z boku, z częściowym przekrojem.

Kalorymetr różnicowy składa się z dwóch układów kalorymetrycznych usytuowanych obok siebie w pewnej stałej odległości i zamocowanych do jednej wspólnej płyty.

Każdy z układów kalorymetrycznych zawiera naczynie pomiarowe 1 w kształcie stożka ściętego umieszczone w osłonie 2 o tym samym kącie zbieżności co naczynie pomiarowe 1. Na bocznej zewnętrznej powierzchni osłony 2 zamocowane są spoiny pomiarowe 3 termostatu służącego do pomiaru różnicy temperatur. Naczynie pomiarowe 1 wraz z osłoną 2 osadzone jest centrycznie wewnątrz naczynia Dewara 4, którego dno wypełnione jest materiałem termoizolacyjnym w postaci wkładki 5. Całość otoczona jest metalową osłoną zewnętrzną 6 przytwierdzoną do jednej, wspólnej dla obu układów kalorymetrycznych płyty 7 z metalu o dobrym przewodnictwie ciepła, przykładowo z miedzi. Płyta 7 zamknięta jest w płycie 8 z materiału termoizolacyjnego.

Oba układy kalorymetryczne zaopatrzone są w odrębne, jednakowe pokrywy 9 z materiału termoizolacyjnego. Wewnątrz każdej pokrywy 9 jest umieszczona pierścieniowa puszka 10 w której przepływa ciecz o stabilizowanej temperaturze. Obie pokrywy 9 połączone są łącznikiem 11 poprzez który następuje włączenie puszek 10 w obwód obiegu cieczy stabilizowanej. Pomiędzy pokrywami 9 i naczyniami pomiarowymi 1 są umieszczone pierścienie izolacyjne 12 centrujące i unieruchamiające naczynia pomiarowe 1 wraz z osłonami 2 względem wewnętrznych ścianek naczyń Dewara 4. Wewnątrz pierścieni 12 wciśnięte są izola-

cyjne korki 13.

Jak wspomniano, oba układy kalorymetryczne są zamocowane do jednej, wspólnej płyty 7. Na płycie tej spoczywają elektryczne przewody 14 łączące spiny pomiarowe 3 obu układów kalorymetrycznych. Tak wykonany kalorymetr różnicowy jest umieszczony we wspólnym termostacie 15. Termostat 15 wraz z pierścieniowymi puszkami 10 w pokrywach 9 tworzą jeden obwód cieczy, której temperatura jest stabilizowana z dokładnością $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

Sposób pomiaru ciepła hydratacji cementu według wynalazku zostanie przedstawiony w przykładzie wykonania, przy użyciu kalorymetru różnicowego omówionego wyżej. Przed pomiarem ciepła hydratacji cementu mierzy się termiczne własności dynamiczne poszczególnych zespołów tworzących kalorymetr różnicowy. Polega to na wytworzeniu w otoczeniu kalorymetru efektu cieplnego znanego co do wielkości i charakteru przebiegu, a następnie na zmierzeniu powstałych w wyniku tego efektu zmian temperatury poszczególnych zespołów tworzących kalorymetr różnicowy, w określonym czasie. W wyniku tych pomiarów, znanym sposobem wyznacza się stałe czasowe poszczególnych zespołów, a więc osłony, termostatu i obu układów kalorymetrycznych. Ponadto mierzy się wartości zakłóceń temperatury charakterystyczne dla pracy stosowanego termostatu. Rezygnując z całkowitej zgodności własności inercyjnych obu układów kalorymetrycznych określa się następnie zakres różnic stałych czasowych każdego układu kalorymetrycznego, przy którym to zakresie podczas zakłócenia przez różnicowy pomiar temperatury w ciągu 7 dni od momentu zakłócenia kalorymetr nie wykaże spowodowanej zakłóceniami zmiany dokładności pomiaru. W celu uzyskania określonego zakresu stałych czasowych układów kalorymetrycznych zmienia się pojemność cieplną zhydrytowanej zaprawy cementowej przed wykonaniem właściwych pomiarów tak, ażeby w zakresie 10% była ona zbliżona do wartości pojemności cieplnej drugiej próbki. Po dokonaniu tych czynności prowadzi się 7-dniowy pomiar ciepła hydratacji cementu stabilizując jednocześnie temperaturę cieczy termostatu z dokładnością

o rząd wielkości mniejszą od dokładności pomiaru kalorymetrycznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego pomiaru ciepła hydratacji cementu w kalorymetrze różnicowym polegający na ciągłym, bezpośrednim pomiarze różnic temperatury badanej próbki ciasta cementowego i zhydrytowanej próbki zaprawy cementowej, **znamienny tym**, że przed pomiarem ciepła hydratacji cementu mierzy się termiczne własności dynamiczne poszczególnych zespołów tworzących kalorymetr różnicowy, następnie stosownie do wyników pomiaru termicznych własności dynamicznych kalorymetru zmienia się pojemność cieplną jednej z próbek tak, aby wartość jej pojemności cieplnej była zbliżona do wartości pojemności cieplnej drugiej próbki, po czym przeprowadza się pomiar ciepła hydratacji stabilizując jednocześnie temperaturę otoczenia kalorymetru różnicowego z dokładnością o rząd wielkości mniejszą od dokładności pomiaru kalorymetrycznego.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, zawierające dwa układy kalorymetryczne z których każdy zaopatrzony jest w naczynie Dewara wewnątrz którego znajduje się naczynie pomiarowe w jednym układzie z próbką mierzona, a w drugim z próbką odniesienia, **znamiennie tym**, że naczynia pomiarowe (1) mają kształt stożka ściętego i są umieszczone ściśle w osłonach (2) na których zewnętrznych ściankach, na całym obwodzie są zamocowane spiny pomiarowe (3), zaś dna naczyń Dewara (4) są wypełnione materiałem termoizolacyjnym, a ponadto oba układy kalorymetryczne są zamocowane osłonami zewnętrznymi (6) do jednej wspólnej płyty (7) z materiału o dobrym przewodnictwie ciepła i są osadzone w termostacie (15), do obiegu którego są włączone również pierścieniowe puszki (10) znajdujące się w pokrywach (9).

3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że przewody elektryczne (14) łączące spiny pomiarowe (3) obu układów kalorymetrycznych są ułożone na płycie (7) i ściśle do niej przylegają.

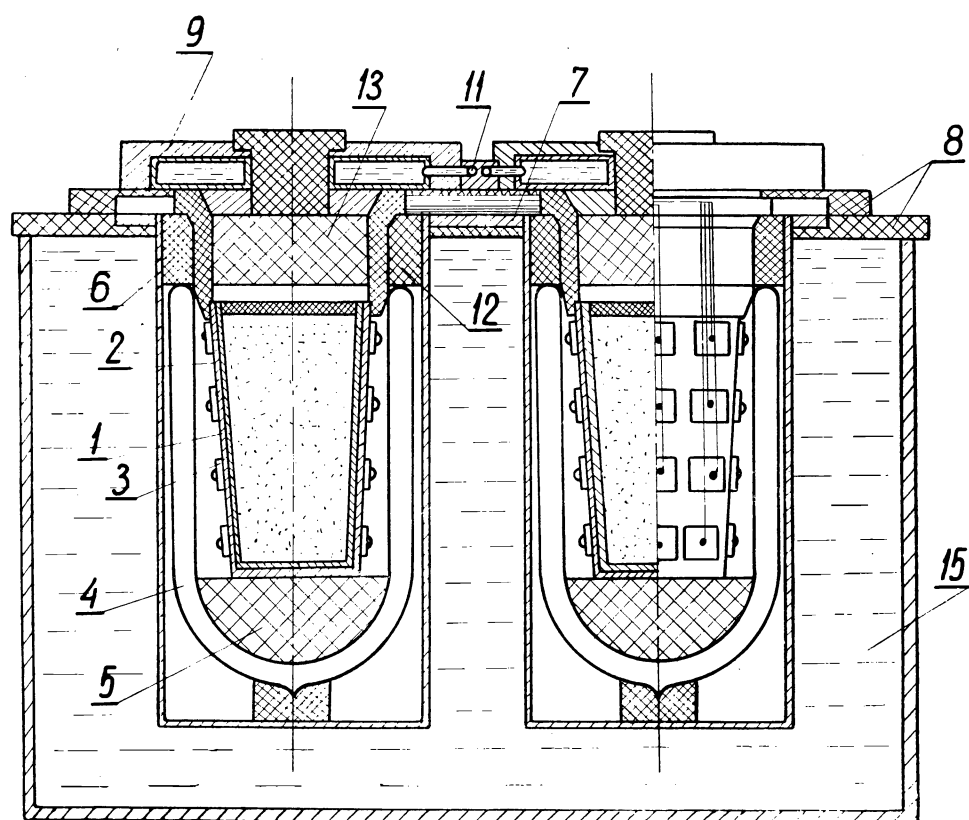


Fig. 1

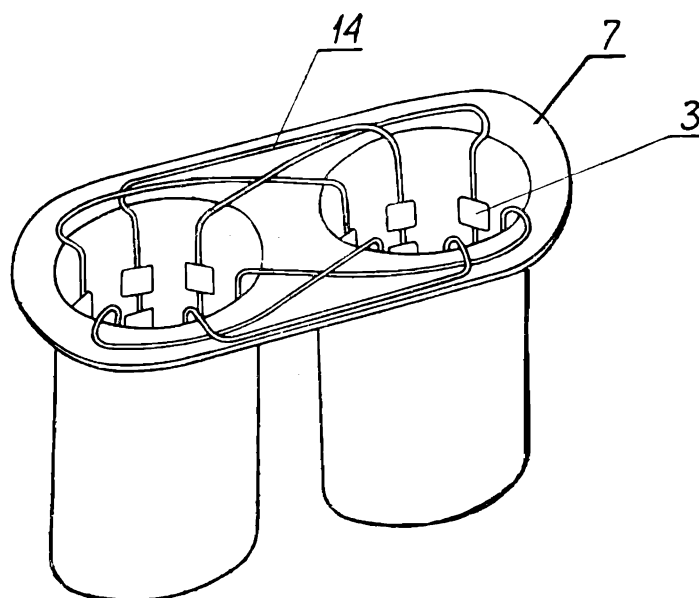


Fig. 2

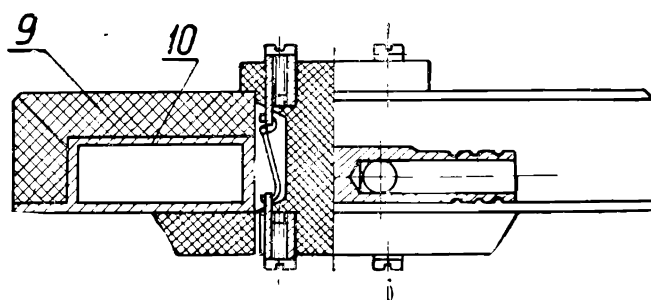


Fig 3