

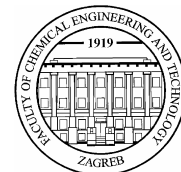
MODELIRANJE TOPLINSKOG KAPACITETA SMJESE TIJEKOM HIDRATACIJE CEMENTA

MODELING OF CEMENT PASTE HEAT CAPACITY EVOLUTION DURING HYDRATION REACTIONS



Neven Ukrainczyk, Tomislav Karažija

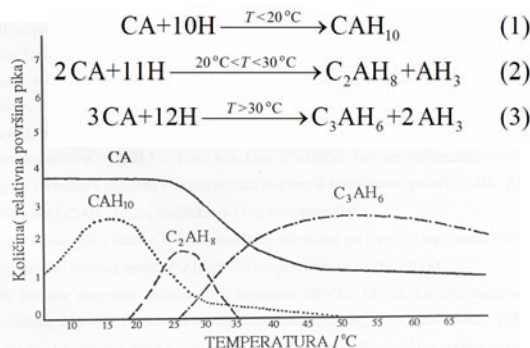
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19
(e-mail: nukrainc@fkit.hr)



UVOD

Toplinska svojstva aluminatnog cementa manje su istraživana [1], no posebice su interesantna radi velike brzine generacije topline uslijed brze hidratacije aluminatnog cementa (AC) i mogućeg nastanka velikih gradijenata temperature u materijalu. Tijekom hidratacije mijenja se: poroznost materijala, količina pojedinih komponenata, količina slobodne vode, te posebice mikrostruktura materijala. Temperatura materijala tijekom hidratacije AC ključan je parametar koji određuje strukturu i morfologiju produkata hidratacije, (Slika 1) a time i svojstva ugrađenog materijala. U početnom razdoblju hidratacije pri temperaturi nižoj od 30 °C nastaju metastabilni slojeviti hidrati koji pri povišenoj temperaturi i vlažnosti prelaze u stabilne kubične produkte (3).

Temperaturno ovisne **reakcije hidratacije CA**:
(C=CaO, A=Al₂O₃, H=H₂O, F=Fe₂O₃, S=SiO₂)



Slika 1. Produkti hidratacije aluminatnog cementa u ovisnosti o temperaturi hidratacije.

T=25°C	c_p / J/(kgK) ¹	c_p / J/(kgK) ¹	Relativno odstupanje
Spoj	računato prema Mostafa [4]	eksperimentalne vrijednosti [2] ([3]), T = 25 °C	%
CA	749,8	794,0	-5,6
C ₁₂ A ₇	746,1	782,3	-4,6
C ₄ AF	717,0	-	-
C ₂ S	732,8	747,0	-1,9
C ₃ AS	743,0	753,8 ³²	-1,4
C ₂ S	684,4	702,3	-2,6
CT	729,3	719,0	1,4
C ₂ FT	706,5	-	-
Q-faza	753,6	-	-
C ₁ A	742,2	775,0	-4,2
F	597,6	668,2	-10,6
CAH ₁₀	1475,8	1493,1 (1975,9)	-1,2 (-25)
C ₂ AH ₈	1308,2	1577,9 (1559,0)	-17,1 (-17)
C ₃ AH ₆	1158,4	1193,2 (1143,3)	-2,9 (1,3)
AH ₃	1208,5	1193,2	1,3

LITERATURA

- [1] J. Bensted, Structure and Performance of Cements, Applied Science, London, 2002, str. 114-138.
- [2] V.I. Babushkin, G.N. Matvejev, O.P. Medved-Petrovskij, Termodinamika Silikatov, Strojizdat, Moskva, 1972, str. 323-350.
- [3] T. Matschei, B. Lothenbach, F. Glasser, Cem. Concr. Res. 37 (2007), 1379-1410.
- [4] A.T.M.G. Mostafa, J.M. Eakman, M.M. Montoya, S.L. Yarbrough, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 343-348.

Model toplinskog kapaciteta smjese tijekom hidratacije cementne paste pripravljenog vodo-cementnog masenog omjera (H/CA) u ovisnosti o dosegu hidratacije (α) $c_p = f(H/CA, \alpha)$ na temelju stehiometrije reakcija (1, 2 i 3):

$$c_p = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_{p,i} (1 - \alpha_{CA}) c_{p,CA} + \left(\frac{H}{CA} - \alpha_{CA} \frac{M_H v_H}{M_{CA} v_{CA}} \right) c_{p,H} + \alpha_{CA} \sum_h \left(\frac{M_h v_h}{M_{CA} v_{CA}} c_{p,h} \right)_{hidrati} + KS \rho_x c_{p,UP}}{1 + H/CA + KS \rho_{UP}} \quad (4)$$

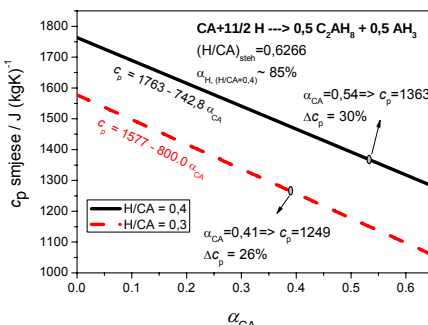
gdje je: H/CA – vodo-cementni maseni omjer
 $c_{p,i}$ – toplinski kapacitet faze i [J/(kg K)],
 α_{CA} – udio izreagirano CA (dosieg reakcije)
 M_i – molarna masa komponente i [g/mol],
 v_i – stehiometrijski koeficijent komponente i ,
 UP – unutarnja poroznost ispunjena vodenom parom u izoliranim (ili vodom u zasćenim) uvjetima hidratacije [cm³],
 KS – kemijsko skupljanje [g] koje se racuna prema jed. (5):

$$KS = V_{CA} + V_H - V_{hidrati} \quad (5)$$

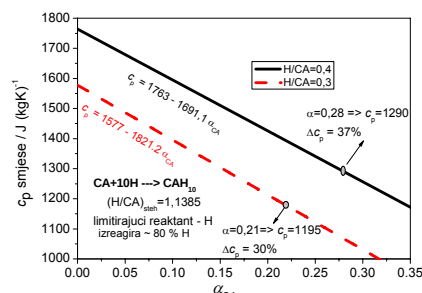
$$V_{CA} = \frac{1}{\rho_{CA}}; \quad V_H = \frac{M_H v_H}{M_{CA} v_{CA} \rho_H}; \quad V_{hidrati} = \sum_h \left(\frac{M_h v_h}{M_{CA} v_{CA} \rho_h} \right)_{hidrati}$$

Tablica 2. Podaci komponenata.

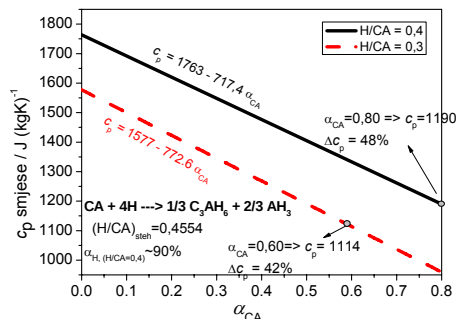
Spoj	ρ / kg m ⁻³	M_i g mol ⁻¹	$c_p = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^{-0.5} + b_4 T^2$ / J/K mol ⁻¹						Izvori (c_p)
CA	2980	158,1	150,7	0,0418	-3,33	0	0	0	Babushkin [2]
C ₁₂ A ₇	2850	1387	1264,0	0,2742	-23,15	0	0	0	Babushkin
C ₄ AF	3770	485,9	374	0,0073	0	0	0	0	Matschei [3]
C ₂ S	3280	172,2	151,7	0,0369	-3,03	0	0	0	Babushkin
C ₃ AS	3040	274,2	224,9	0,0074	-3,73	0	0	0	Babushkin
CT	135,9	127,5	0,0057	-2,80	0	0	0	0	Babushkin
C ₂ FT	407,6	329,9	0,0768	-5,59	0	-446	0	0	Mostafa [4]
Q-faza	2747,0	2628,7	0,8232	-67,9	0	-446	0	0	Mostafa
F	71,85	51,8	-0,0068	-0,159	0	0	0	0	Babushkin
CAH ₁₀	1720	338,1	151	1,113	0	3200	0	0	Matschei
C ₂ AH ₈	1960	358,2	392	0,714	0	-800	0	0	Matschei
C ₃ AH ₆	2520	378,3	1080,4	2,45	0	0	0	0	Babushkin
AH ₃	2440	156,0	256,2	1,755	0	0	0	0	Babushkin



Slika 3. Model toplinskog kapaciteta smjese prema reakciji hidratacije CA (2) uz H/CA = 0,4 i 0,3.



Slika 2. Model toplinskog kapaciteta smjese prema reakciji hidratacije CA (1) uz H/CA = 0,4 i 0,3.



Slika 4. Model toplinskog kapaciteta smjese prema reakciji hidratacije CA (3) uz H/CA = 0,4 i 0,3.

REZULTATI

U radu je dan pregled literaturnih podataka [2-4] o toplinskim kapacitetima komponenata koje se javljaju pri reakcijama hidratacije aluminatnog cementa. Vrijednosti toplinskog kapaciteta mineralnih faza koje nisu nađene u literaturi izračunate su prema Mostafi i sur. [4] na osnovi korelacije doprinosa grupa (pojedinih kationa i aniona), **Tablica 1**. I na kraju kao najbitnije, predložen je model promjena toplinskog kapaciteta cementne paste tijekom hidratacije glavne mineralne faze komercijalnog aluminatnog cementa, CaAl₂O₄. Predloženi model (4) izveden je na osnovu poznatih stehiometrija reakcija hidratacije CaAl₂O₄ (vidi **reakcije hidratacije CA**, Slika 1.) a predviđa toplinski kapacitet cementne paste pripravljenog vodo-cementnog masenog omjera (H/CA) u ovisnosti o dosegu hidratacije (α), tj.: $c_p = f(H/CA, \alpha)$.