

SVEUČILIŠTA U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

ZAVRŠNI RAD

**PRIMJENA TERMIČKIH METODA U ANALIZI PROCESA HIDRATACIJE
CEMENTA**

IVANA KNEZOVIĆ

Mat.br. 355

Split, rujan 2010.

SVEUČILIŠTA U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAVRŠNI RAD

**PRIMJENA TERMIČKIH METODA U ANALIZI PROCESA HIDRATACIJE
CEMENTA**

IVANA KNEZOVIĆ

Mat.br. 355
Split, rujan 2010.

Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta, pod mentorstvom dr. sc. Dražan Jović, doc. tijekom srpnja i rujna 2010 god.

*Velika zahvalnost na podršci i nesebičnoj pomoći pri izradi ovog
rada izražavam svom mentoru dr. sc. Dražanu Joviću, doc.
Veliko hvala mojoj obitelji na svekolikoj podršci.*

Ivana Knežović

Mami i tati

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je ustanoviti utjecaj zamjenskog dodatka letećeg pepela klase F (prema ASTM standardu) na kinetiku hidratacije u vodenim suspenzijama cementa (tip CEM IIA-S 42,5 N) bez i sa zamjenskim dodatkom leteće pepela u iznosu od 5 i 10 mas.% u periodu rane hidratacije do 24 sata. Vodene suspenzije su pripravljene sa masenim omjerom V/K=4 (voda/kruto (kruto = cement+leteći pepeo)). Hidratacija u vodenim suspenzijama provedena je pri izotermnim uvjetima ($20\pm1^{\circ}\text{C}$) i ista je zaustavljana u točno određenim vremenima nakon 30 min., 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 24, 48 i 72 sata. Kinetike hidratacije cementa u vodenim suspenzijama određivana je preko sadržaja jednog od glavnih produkata hidratacije, strukturno uređenog produkta hidratacije cementa, portlandita (Ca(OH)_2). Određivanjem sadržaja portlandita u točno određenim vremenima hidratacije, te uz pretpostavku da je hidratacija u vodenim suspenzijama nakon 72 sata potpuna, omogućeno je kreiranje α -t krivulja koje su uporabljene kao ishodne vrijednosti u matematičkom modeliranju procesa hidratacije u ispitivanim sustavima.

SAŽETAK:

U radu je izvršena obrada podataka prikupljenih primjenom termičke metode TG/DTG-DTA na sustavima pasta dobivenih hidratacijom u sustavima cementnih suspenzija. Cementne suspenzije su pripravljene sa čistim portland cementom tipa CEM IIA-S 42,5 N. (Cemex Hrvatska, K. Sućurac) i suspenzijama pripravljenim sa zamjenskim dodatkom letećeg pepela u iznosu od 5 i 10 mas. % na masu cementa.

Hidratacija u cementnim pastama je provedena pri temperaturi od $20\pm0.1^{\circ}\text{C}$ uz maseni omjer V/K=4 (voda/(cement+leteći pepeo)). Podatci dobiveni obradom termogravimetrijskih krivulja omogućava praćenje količine nastalog portlandita u pojedinačnim vremenima kada je reakcija hidratacije i prekinuta (CH_t). Maksimalno nastala količina portlandita ona količina koja je nastala nakon 72 sata hidratacije (CH_{\max}). Primjenom izraza $\alpha=\text{CH}_t/\text{CH}_{\max}$ određen je stupnja hidratacije (α) za svaku mjerenu vrijednost. Ovako generirane funkcionalne ovisnosti, tzv. α -t krivulje, poslužile su kao osnova za matematičko modeliranje koje provedeno uz osnovnu pretpostavku da se najsporiji procesi koji određuju sveukupnu brzinu hidratacije cementa odvijaju u smjeru izmjene procesa nukleacije i rasta – interakcije na granici faza - difuzija ($\text{NR}\rightarrow\text{I}\rightarrow\text{D}$).

Rezultati dobiveni nakon provedbe kinetičke analize ukazuju da dodatak letećeg pepela u Portland cementu CEM IIA-S 42,5 N bitno ne utječe na promjenu brzine hidratacije u fazi nukleacije i rasta na što upućuju gotovo jednake vrijednosti konstanti k_{NR} za ispitivane sustave ($k_{\text{NR}}=0,048-0,047 \text{ h}^{-1}$). Međutim unatoč jednakim konstantama brzine hidratacije, zamjenski dodatak letećeg pepela utječe na nešto duže vrijeme trajanja procesa nukleacije i rasta u odnosu na sustav bez zamjenskog dodatka letećeg pepela sa vrijednosti od 9,935 na 10,085 h. Ovaj pomak utječe na kasnije pojavljivanje procesa interakcije na granici faza kao drugog procesa koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije. U ovom periodu, interakcije na granici faza, uočeno je da zamjenski dodatak letećeg pepela utječe na povećanje brzine odvijanja procesa na što ukazuju dobivene vrijednosti konstanti brzine odvijanja procesa koja raste s povećanjem udjela letećeg pepela sa vrijednosti 0,041 na vrijednosti 0,043 i 0,044 za sustave sa 5 odnosno 10 mas.% zamjenskog dodatka letećeg pepela a sve se to reflektira i na skraćivanje vremena trajanja ovog procesa sa 19,939 h na vrijednosti 18,567 h. U konačnici proces, koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije, proces difuzije, u sustavima sa zamjenskim dodatkom letećeg pepela započinje ranije u odnosu na ispitivani sustav bez zamjenskog dodatka letećeg pepela.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Proizvodnja portland cementa.....	2
2.1.1. Sastav portland cementa.....	5
2.2. Hidratacija pojedinačnih klinker minerala portland cementa.....	5
2.2.1. Hidratacija pojedinih klinker minerala portland cementa.....	6
2.2.1.1. Hidratacija alita, C_3S	6
2.2.1.2. Hidratacija belita, C_2S	6
2.2.1.3. Hidratacija aluminatne faze, C_3A	7
2.2.1.4. Hidratacija feritne faze, C_4AF	7
2.2.2. Hidratacija portland cementa.....	8
2.2.3. Faktori koji utječu na hidrataciju.....	10
2.2.4. Dodaci cementu aditivi.....	11
2.3. Analiza kinetike procesa hidratacije cementa.....	12
2.3.1. Kinetički modeli razvijeni iz predodžbe mehanizma odvijanja reakcije u krutom stanju.....	13
2.4. Termičke metode analize cementnih kompozita.....	14
2.4.1. TG/DTG-DTA metoda analize produkata hidratacije.....	15
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. CILJ RADA.....	19
3.2. KARAKTERIZACIJA UZORKA	19
3.2.1. Portland cement.....	19
3.2.2. Leteći pepeo.....	19
3.3. PRIPREMA UZORKA CEMENTNE SUSPENZIJE.....	20
3.4. Aparature i metoda rada.....	21
3.4.1. Određivanje sadržaja hidratacijom nastalog $Ca(OH)_2$ i kemijski vezane vode.....	21
3.5. Određivanje stupnja hidratacije u hidratiziranim uzorcima cementne paste.....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
5. ZAKLJUČAK.....	33
6. LITERATURA.....	34
7. PRILOG.....	35

1. Uvod

Silikatni ili portland cement predstavlja jedan od najvažnijih i najčešće korištenih tipova cemenata u graditeljstvu. Čisti portland cementa, cementa bez dodataka, europska norma deklarira kao cement oznake CEM I. Postoji i cijeli niz drugih tipova cemenata koji također pripadaju skupini portland cemenata ali u sebi sadrže različite mineralne dodatke kao što su troska visoke peći, leteći pepeo, karbonati itd. te sukladno tomu podjela istih cementa prema europskoj normi je proširena od CEM I - CEM V. navedeni različiti tipovi cemenata međusobno se uvelike razlikuju kako po kemijskom sastavu tako i prema svojim fizikalno-kemijskim svojstvima.

Vrlo važno je za različite cementne kompozitne materijale, prije njihove uporabe u graditeljstvu u laboratorijskim uvjetima utvrditi fizikalno-kemijska svojstva. Fizikalno-kemijska svojstva cementnih kompozita određuju uporabnu vrijednost materijala i prema danas važećim normama ista ispitivanja se provode prema važećim normama u certificiranim laboratorijima. Najčešće mjerene vrijednosti na cementnim kompozitima (mortovima / betonima) su tlačna čvrstoća, savojna čvrstoća, dinamički modul elastičnosti, statički modul elastičnosti dok se nad čistim cementima provodi mjerjenje specifične površine, gustoće, sadržaj vlage, sadržaj reaktivnog vapna, sadržaj alkalija te mineraloški sastava. Uglavnom je riječ o početnim i konačnim svojstvima cementa i njegovih mješavina (morta/betona). Međutim vrlo važno je poznavati mehanizme procesa hidratacije kao i kinetiku hidratacije cementa. Ne postoji neki jedinstveni model koji bi se mogao primijeniti na sustave cement-voda koji bi kao takvu mogućnost da u potpunosti objasniti sve pojave koje se dešavaju u sustavu cement-voda za vrijeme dok se odvija proces hidratacije. Mnoga provedena istraživanja procesa hidratacije rezultirala su mnogobrojnim modelima i pokušajima da se što detaljnije i točnije pokuša objasniti mehanizam i kinetiku hidratacije cementa. Većina tih modela temelji se već postojećim modelima iz kemije čvrstog stanja. Težnja znanstvene zajednice da istražuje mehanizme i kinetiku hidratacije leži u činjenica da poznavanje kinetike i mehanizama otvara mogućnost ne samo utvrđivanja činjeničnog stanja u ispitivanom sustavu nego i mogućnost kontrole konačnih fizikalno-kemijskih svojstava cementnih kompozita a time i mogućnost priprave kompozita željenih svojstava.

U ovom radu kao zadatak je postavljeno odrediti utjecaj letećeg pepela korištenog kao zamjenskog dodatka cementu CEM II A-S 42.5 N radi utvrđivanja njegovog utjecaja na kinetiku hidratacije cementa u ranoj fazi hidratacije do 24 sata u sustavima cementnih suspenzija pri izotermnim uvjetima hidratacije ($t=20\pm0,1^{\circ}\text{C}$).

2. OPĆI DIO

2.OPĆI DIO

2.1. PROIZVODNJA PORTLAND CEMENTA

Cement je građevni materijal koji pomiješan s vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi iz plastične u očvrslu cementnu pastu ili cementni kamen.

Cement je jedan od najvažnijih građevnih materijala. Godišnja svjetska proizvodnja u posljednjih desetak godina porasla je približno 50 % i dosegnula je 2,77 milijardi tona u 2007. godini. Najveći dio (oko 1 milijarda) proizvodi se u Kini dok je Hrvatska na 55 mjestu s proizvodnjom od 3520000 tona [1]. Najveće tvornice cementa u Hrvatskoj su Holcim, Cemex-Hrvatska, Našice cement i Istra cement.

Cement se najviše upotrebljava u izgradnji poslovnih i stambenih zgrada, cesta i mostova gdje je njegov sastav strogo kontroliran i određen pravilnikom. Prema kemijskom sastavu cement se dijeli na dvije skupine i to silikatni i aluminatni. Silikatni cement se dobiva usitnjavanjem i pečenjem vapnenca i gline u omjeru 3:1. Vapnenac je po kemijskom sastavu CaCO_3 i u prirodi je vrlo raširen. Kemski čisti oblici vapnenca su kalcit i aragonit. Lapor je prirodna sirovina koja se koristi u proizvodnji cementa, a predstavlja smjesu vapnenaca i glinenih komponenti [1].

Tehnologiju proizvodnje cementa prati neprekidno usavršavanje opreme i procesa proizvodnje što rezultira povećanjem kvalitete i smanjivanjem štetnosti za okoliš. Najveća količina europske proizvodnje provodi se suhim postupkom (tehnologija s mokrim postupkom je znatno skuplja i gotovo u potpunosti napuštena).

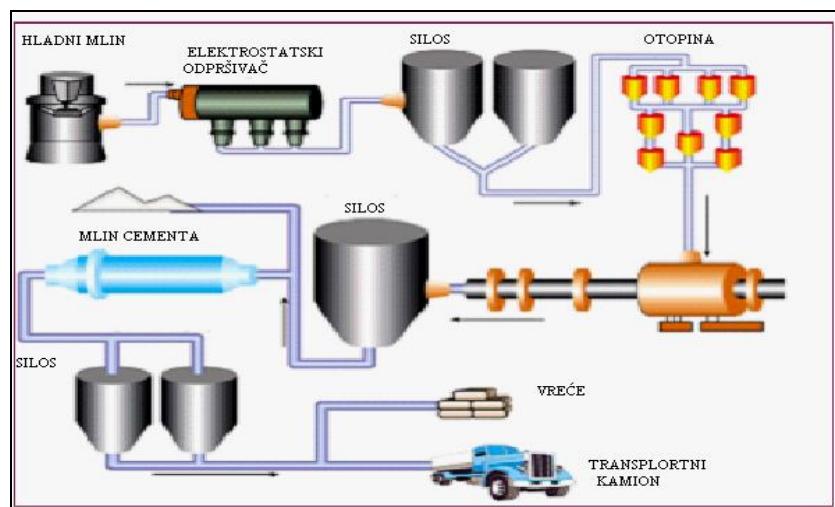
Proizvodnja cementa dijeli se u 4 osnovne faze:

- 1.priprema sirovine
- 2.proizvodnja minerala klinkera pri temperaturama sinteriranja
- 3.proizvodnja cementa
- 4.pakiranje i otprema

Proces proizvodnje započinje iskapanjem sirovine (vapnenac, lapor i/ili gline) koju je prije daljnje upotrebe potrebno usitniti do potrebne granulacije od 1 do 8 cm i osušiti do potrebne vlažnosti. Sirovina se dalje melje do te mjere da samljevenu frakciju odnosi struja

zraka u silos homogenizacije. Upuhivanjem zraka sirovina se miješa, rahli i fino homogenizira. Iz silosa homogenizacije sirovina odlazi u izmjenjivač topline koji predgrijava sirovinu i povećava energetsku učinkovitost peći dok ohlađeni plinovi odlaze u vrećasti filter radi uklanjanja krutih čestica iz sagorijevnih plinova. Iz izmjenjivača sirovina odlazi dalje u peć. U peći temperatura doseže vrijednost i do 1450°C pri kojoj u djelomično rastaljenom stanju sirovine nastaju minerali klinkera koji se nakon izlaza iz peći hlađe na zračnom hladilu. Iz hladnjaka cementni klinker odlazi u mlin gdje se melje uz dodatak 5% prirodnog ili umjetnog gipsa, ova smjesa predstavlja cement. Čisti portland cement, portland cement bez dodatka služi kao osnova za dobivanje različitih tipova cemenata tzv. miješanih cemenata u ovisnosti o korištenim dodacima. Najčešće korišteni tipovi dodataka koji se dodaju u fazi mljevenja su troska visoke peći, mikrosilika (silica fume), leteći pepeo, karbonatna punila koji se dodaju sami ili pak u njihovoj međusobnoj kombinaciji.

Tako pripremljen prah se skladišti u silosu ili pakuje u vreće [1]. Proces proizvodnje cementa shematski je prikazan na slici 1.



Slika 1: Proces proizvodnje cementa[2]

Kod pripreme i komponiranja sirovine te procijene njene kakvoće za dobivanje cementnog klinkera potrebno je zadovoljiti zahtjeve koji su definirani cementnim modulima. Cementni moduli određuju odnos CaO prema drugim oksidima (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) ili odnos drugih oksida prema ostalim. Ako se ti odnosi nalaze u određenim iznosima, sirovina zadovoljava uvjete za dobivanje cementnog klinkera određene kakvoće[3]. Kod pripreme i komponiranja sirovine te procijene njene kakvoće za dobivanje cementnog klinkera koriste se hidraulični, silikatni i aluminatni modul, te stupanj zasićenosti vapnom.

Hidraulički modul (HM) određen je izrazom:

$$HM = \frac{\% CaO}{\% SiO_2 + \% Al_2O_3 + \% Fe_2O_3} \quad (1)$$

Optimalne vrijednosti nalaze se u granicama 1.7 do 2.3 . Cementi s niskim HM, gdje je $HM < 1.7$ pokazuju najčešće niske čvrstoće, a oni s $HM > 2.4$ najčešće nepostojan volumen.

Silikatni modul (SM) određen je izrazom:

$$SM = \frac{\% SiO_2}{\% Al_2O_3 + \% Fe_2O_3} \quad (2)$$

Vrijednosti silikatnog modula, SM, za prosječnu kakvoću cementnog klinkera kreću se u okviru vrijednosti 1.9 - 2.7 . Optimalne vrijednosti su između 2.2 i 2.6 . Vrijednost SM ne bi smjela biti ispod vrijednosti od 1,9, tj. $SM > 1.9$.

Aluminatni modul definira se izrazom:

$$AM = \frac{\% Al_2O_3}{\% Fe_2O_3} \quad (3)$$

Ovaj modul je odlučujući za stvaranje faze taline u klinkeru. Optimalna vrijednost AM općenito se kreće između vrijednosti 1.5 do 2.5 . Ako se oksidi Al_2O_3 i Fe_2O_3 nalaze u takvom masenom omjeru koji odgovara molekularnim odnosima ovih komponenti, tj.

$$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = \frac{102}{160} = 0.637 \quad (4)$$

u klinkeru se može formirati feritna faza, C_4AF , što je slučaj u tzv. Ferrari-cementu, koji ima nisku toplinu hidratacije, sporo vezivanje i neznatno skupljanje.

Viša vrijednost AM uz istovremeno niski SM karakterizira cement s brzim vezivanjem, koji zahtjeva i veći iznos dodatka gipsa za reguliranje vezivanja.

Stupanj zasićenosti ili standard vapna definira se izrazom

$$SZ = \frac{\% CaO}{2.8\% SiO_2 + 1.18\% Al_2O_3 + 0.65\% Fe_2O_3} \cdot 100 \quad (5)$$

Vrijednost SZ se kreće između 66 - 100%. Ovaj izraz ukazuje na zasićenost vapnom mogućih spojeva cementnog klinkera, i izreagiranost vapna u reakcijskom sustavu, odnosno pokazuje, je li cijelo vapno izreagiralo.

U kemiji cementa dogovorno je prihvaćena upotreba kratica za konstituente cementa kao i produkte hidratacije: C = CaO , S = SiO_2 , A = Al_2O_3 , M = MgO , K = K_2O , N = Na_2O , F = Fe_2O_3 , T = TiO_2 , \bar{S} = SO_3 , P = P_2O_5 , H = H_2O , \bar{C} = CO_2

2.1.1. Sastav portland cementa

Glavni sastojci portland cementnog klinkera su:

- 3CaO · SiO₂ trikalcijev-silikat (C_3S)-**alit**,
- 2CaO · SiO₂ dikalcij-silikat (C_2S)-**belit**,
- 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ tetrakalcij-aluminat-ferit (C_4AF) i
- 3CaO · Al₂O₃ trikalcij-aluminat (C_3A)

Trikalcij-silikat (C_3S), alit – nastaje na visokim temperaturama (>1250 °C) reakcijom C_2S i CaO uz male količine primjesa (Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O). Alit je glavni i najzastupljeniji mineral portland cementnog klinkera. Njegova karakteristika je da brzo otvrđnjava pa o njemu ovisi rana čvrstoća cementnih kompozita. Mineral je stabilan na temperaturama između 1250 i 1900°C, dok se pri nižim temperaturama raspada se na C_2S i CaO. Naglim hlađenjem proizvedenog klinkera osiguravaju se uvjeti kojima se navedena hidraulički aktivna forma zadržava i pri niskim temperaturama.

Dikalcij-silikat (C_2S), belit – je slabije hidraulički aktivna forma u odnosu na C_3S koja značajnije doprinosi mehaničkim svojstvima u kasnijoj fazi hidratacije. Hidratacijom se razvija manja količina topline u odnosu na toplinu oslobođenu hidratacijom minerala C_3S . Od pet poznatih polimorfa za kemiju cementa je najznačajnija α modifikacija [4].

Trikalcij-aluminat (C_3A) – prilikom hidratacije razvija puno topline i brzo veže te je stoga važan za postizanje ranih čvrstoća cementa. Nema polimorfnih modifikacija.

Tetrakalcij-aluminat-ferit (C_4AF) – kristalizira u rompskom sustavu. Prilikom hidratacije razvija toplinu, te reagira brzo, ali ipak ne toliko brzo kao trikalcij-aluminat. Ima ulogu topitelja i korigira loša svojstva alita.

2.2. HIDRATACIJA POJEDINAČNIH KLINKER MINERALA PORTLAND CEMENTA

Hidratacija cementa je opći pojam koji se koristi za reakciju između cementa i vode. Pri kontaktu navedena dva reagensa (voda i cement) reakcije hidratacije počinju da se odvijaju gotovo trenutno. Proces hidratacije je vrlo složen fizikalno-kemijski proces koji ima za

posljedicu vezivanje i skrućivanje cementne paste u krutu očvrslu kompaktnu masu [4]. Proizvodi hidratacije su u vodi ne topivi što ovo vezivo i svrstava u hidraulična veziva.

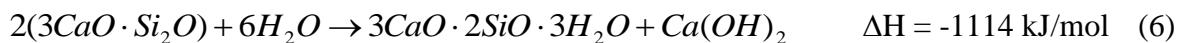
Reakcija hidratacije cementa mogu se prikazati preko hidratacije pojedinačnih klinker minerala ili pak preko hidratacije cementa (smjesa različitih konstituenata uglavnom minerala klinkera koji čine cca. 95 mas. %)

2.2.1. Hidratacija pojedinih klinker minerala portland cementa

Miješanjem cementa s vodom gotovo trenutno se počinju odvijati procesi hidratacije cementa. Proces hidratacije portland cementa je vrlo komplikiran te se hidratacija može pojednostavljeni sagledati kroz hidrataciju osnovnih sastojaka [5].

2.2.1.1. Hidratacija alita (C_3S)

U dodiru s vodom počinje proces hidratacije alita, koja se pojednostavljeni može opisati jednadžbom (6):



ili

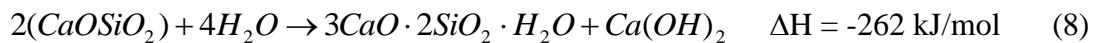


To je egzotermni proces, u kojem se formira kristalna forma portlandita ($Ca(OH)_2$ ili skraćeno CH) i slabo gotovo amorfna C-S-H faza. Međusobni odnos C/S i H/S unutar C-S-H faze nije stalan već ovisi o uvjetima njihovog nastajanja i mijenja se tijekom hidratacijskog procesa [6]. Hidratacija C_3S vrlo često se koristi kao model za praćenje hidratacije.

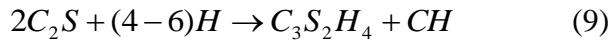
Procesi se mogu pratiti preko razvijanje topline, brzine oslobođanja Ca-iona, ili praćenjem nastajanja hidratacijskih produkata.

2.2.1.2. Hidratacija belita (C_2S)

Reakcija hidratacije C_2S se može prikazati sljedećim jednadžbama:



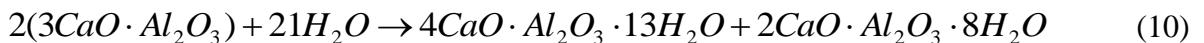
ili



Proizvodi hidratacije se ne razlikuju u odnosu na proizvode hidratacije C_3S , što je vidljivo iz same kemijske reakcije. Međutim, kao što je već naglašeno prethodno u tekstu ova faza je znatno manje kemijski reaktivna u odnosu na C_3S .

2.2.1.3. Hidratacija aluminatne faze (C_3A)

Trikalcij aluminat vrlo burno reagira s vodom uz oslobađanje velike količine energije, a reakcija hidratacije uz prisutnost samo vode se može prikazati kemijskom reakcijom (10):



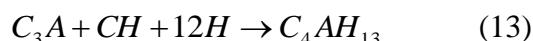
ili



Nastali hidrati kristaliziraju u obliku tankih pločica. Zbog visoke topline hidratacije dolazi do povišenja temperature koja uzrokuje prijelaz heksagonskih u kubične kristale.



Ukoliko je prisutno vapno (CH), reakcija se može prikazati prema slijedećoj jednadžbi;

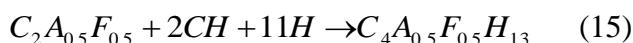


U prisutnosti gipsa (\bar{CSH}_2) nastaje trisulfatna forma tzv. etringit ($C_3A(\bar{CS})_3H_{32}$) koji stvara zaštitnu ovojnicu na anhidridnim česticama C_3A koji ima ulogu prevencije brze hidratacije C_3A odnosno služi kao regulator brzine vezanja a posljedica je dodatka gipsa u fazi proizvodnje cementa [6].

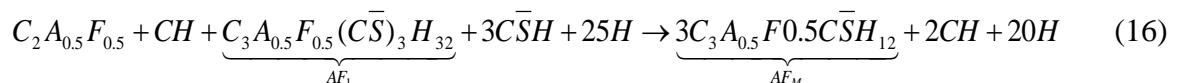


2.2.1.4. Hidratacija feritne faze, C_4AF

Hidratacija feritne faze je slična hidrataciji C_3A ali je C_4AF znatno manje reaktivna od C_3A . U odsutnosti gipsa hidratacija C_4AF nastaje Fe(III) supstituirana C_3AH_{13} faza prema jednadžbi:



U prisutnosti gipsa feritna faza stvara trisulfatnu fazu sličnu etringitu ali manje ekspanzivnu:



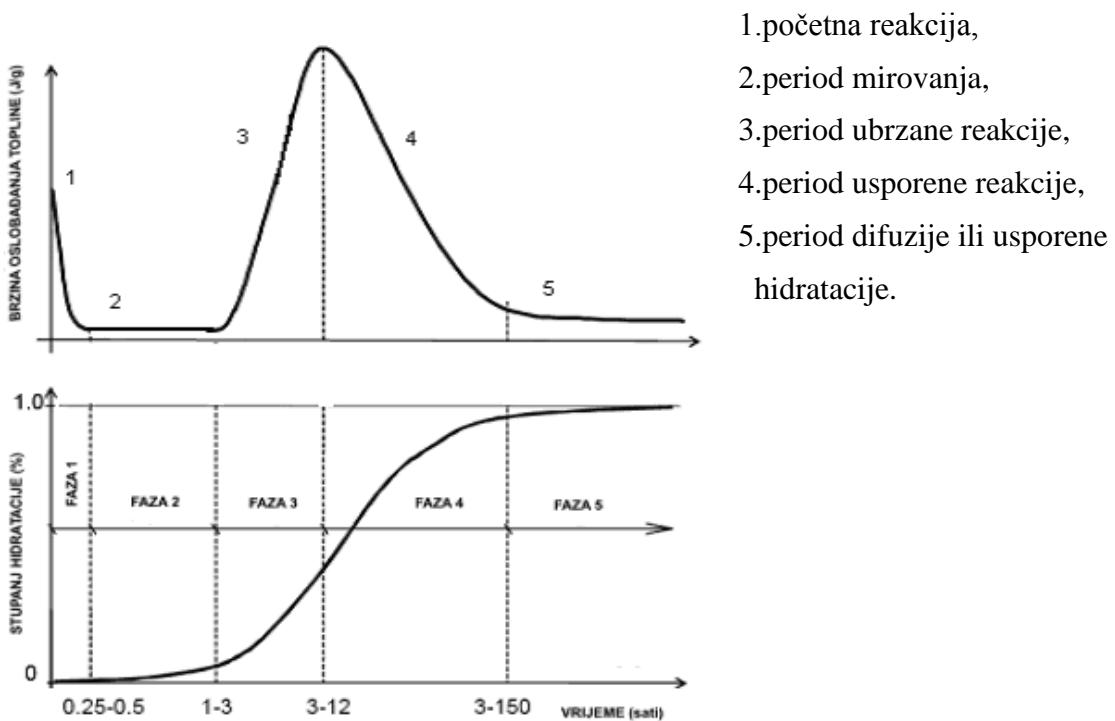
Mehanizam ove reakcije je sličan mehanizmu C_3A , premda nije jasno do koje mjeri AF_t faza može usporiti reakciju i stvoriti prepreku hidrataciji [6].

2.2.2. Hidratacija portland cementa

Realni reakcijski sustav cement-voda još je složeniji zbog velikog broja anhidrida, krutih hidratačkih spojeva i vode bogate različitim ionima. U tako složenom reakcijskom sustavu teško je uopće definirati pojedinačne faze procesa, kao i uvjete uspostavljanja pojedinih ravnoteža. Ovaj reakcijski sustav pokazuje karakteristike fino disperznih heterogenih sustava u kojima su brzina i mehanizmi usko vezani za granične površine faza.

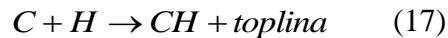
Hidratacija cementa je egzoterman proces gdje u samom kontaktu s vodom dolazi do odvijanja različitih reakcija svih konstituanata prisutnih u cementu. Kako je već prikazano reakcijama minerala klinkera, uglavnom je riječ o egzotermnim reakcijama. Zahvaljujući egzoternosti reakcija glavnih klinker minerala, u eksperimentima se vrlo često koristi kalorimetrija kao instrumentalna metoda kojom se prate reakcije hidratacije cemenata, te se pomoću iste tehnike određuju i utjecaji različitih dodataka cementima. Karakterističan oblik krivulje brzine oslobođene topline kao i pripadajućeg stupnja hidratacije za pojedinačnu mjerenu vrijednost je prikazano na slici 3.

U periodu hidratacije cementa postoji pet karakterističnih stanja različitih brzina hidratacije:



Slika 2.Ovisnost topline hidratacije i stupnja hidratacije o vremenu hidratacije [7]

Početna reakcija hidratacije, period naglog oslobođanja topline koji traje do cca.10 min., može se pripisati efektima brzine kvašenja cementa i hidratacije vapna [5]:



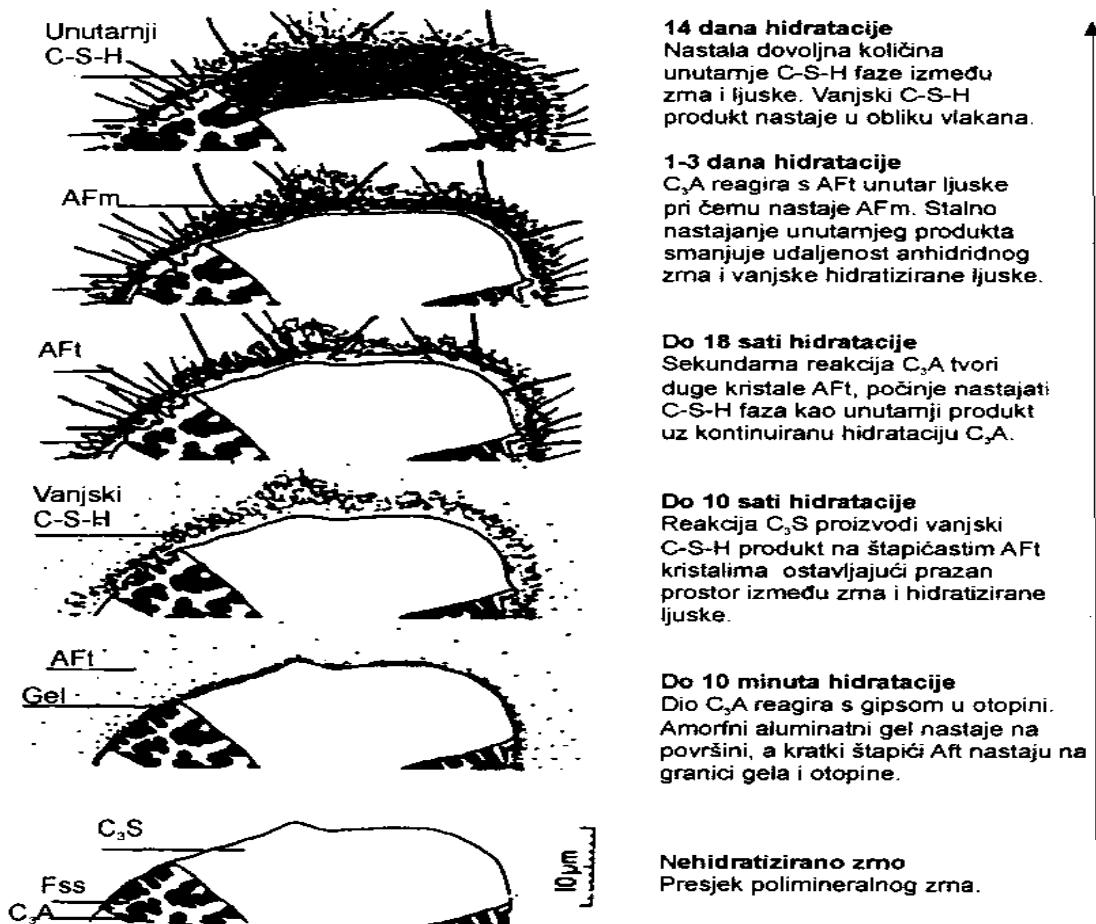
Glavni doprinos razvoju topline potječe zbog prijelaza kalcijevog sulfata poluhidrata u dihidrat gipsa.



Nakon toga slijedi period mirovanja u kojem na anhidridnom zrnu nastaje zaštitna ovojnica od produkata hidratacije. Ona usporava daljnju hidrataciju te koncentracija silikatnih iona opada, dok koncentracija Ca^{2+} iona ostaje nepromijenjena što ukazuje na taloženje C-S-H faze niskog C/S omjera. Trajanje perioda mirovanja ovisit će i o temperaturi tj. povećanjem temperature skraćuje se trajanje ovog perioda. Osim temperature na trajanje ovog perioda ovisi i v/c omjer, veličini čestica cementa, dodacima i defektima struktura mineralnih komponenti. Pucanjem zaštitne ovojnice C-S-H ili povećanja njezine propusnosti završava ovaj period [5].

U periodu ubrzavanja procesa hidratacije započinje precipitacija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz izdvajanje i C-S-H faze koja utječe na zgušnjavanje mase i označava vrijeme početka vezanja. Maksimalna brzina hidratacije odgovara maksimalno oslobođenoj toplini. U ovom periodu stvara se velika količina C-S-H faze a razvijena toplina doseže maksimum.

Proces hidratacije se naknadno usporava zbog nastajanja hidratačijskih produkata koji ugušćuju produkt te se usporavanje procesa odvija sve do trenutka kada sveukupna brzina hidratacije ne bude kontrolirana brzinom difuzije vode kroz nastale hidratačijske produkte do same površine preostale anhidridne čestice minerala klinkera. Slikoviti prikaz procesa hidratacije prikazan je na slici 3, gdje je prikazano da se reakcije hidratacije od samog početka odvijaju na površine anhidridne čestice cementa (smjesa različitih minerala klinkera) te da se produkti hidratacije na tim mjestima i talože.



Slika 3: Vremenske faze hidratacije portland cementa[8]

2.2.3. Faktori koji utječu na hidrataciju

Faktori koji utječu na brzinu hidratacije odnosno određuju oblik krivulje hidratacije su: temperatura odvijanja reakcije, tlak, vrsta cementa, vodocementni omjer, tip atmosfere, prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka i dr.[3].

Povećanjem temperature povećava se brzina kod većine reakcija međutim utjecaj topline na brzinu hidratacije je vrlo kompliciran. Razlog je u poli-mineralnom sastavu cementa, činjenici da se istovremeno odvijaju različiti mehanizmi te utjecaju temperature na morfologiju i strukturu produkata reakcije.

Vrsta cementa utječe na proces hidratacije svojim kemijskim sastavom i veličinom čestica. Utjecaj kemijskog sastava slijedi iz različitih brzina hidratacije te njihovih osobnih doprinosa ukupnoj toplini hidratacije cementa.

Cement koji se sastoji od sitnijih čestica zbog veće površine izloženosti reakcije s vodom će imati veću brzinu oslobađanja topline i veću brzinu hidratacije što će rezultirati bržem oslobađanju početne topline, ali ukupna toplina hidratacije ne ovisi o veličini čestica. Jedan od bitnih faktora koji utječe na brzinu hidratacije cementa je i vodocementni omjer koji predstavlja odnos mase vode i mase cementa u mješavini.

Byfors je 1980 g. mjeranjem količine kemijski vezane vode objavio da vodocementni omjer ne utječe na brzinu hidratacije mladog betona ali u kasnijem periodu smanjenjem vodocementnog omjera smanjuje se brzina hidratacije [3].

Na hidrataciju cementa utječu i mineralni i kemijski dodaci, ako u cement dodamo mineralne dodatke oni će reagirati s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i formirati dodatne vapneno silikatne hidrate u hidrat cementne matrice. Istraživanja su pokazala da će se sadržaj $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kod običnog cementa s vremenom povećavati dok će se kod cemenata s dodacima sadržaj $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s vremenom smanjivati [3].

2.2.4. Dodaci cementu – aditivi

Danas se koriste i istražuju različiti zamjenski dodaci cementu kao inertni ili kemijski aktivna mineralna punila. Mineralni dodaci modificiraju fizikalna i kemijska svojstva pripravljenih betona.

Pucolani su materijali koji sadrže SiO_2 ili SiO_2 i Al_2O_3 . Oni sami po sebi nemaju vezivna svojstva. Pucolanski materijali imaju znatno nižu reaktivnost od portland cementa jer će pucolanska reakcija vezanja započeti tek nakon nekoliko dana, tjedana ili mjeseci a kod portland cementa vezanje započinje za manje od jedan sat [3].

Upotreba pucolanski aktivnih dodataka u cementima povećava njihovu otpornost na sulfatnu koroziju što je posljedica pucolanske reakcije kojom se uguščava mikrostruktura cementne paste, a pri tome se smanjuje udio slobodnog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ raspoloživog za nastajanje gipsa. Dodatak pucolana cementu smanjuje se udio reaktivnog, slobodnog C_3A time se smanjuje mogućnost nastajanja etringita [5].

Leteći pepeo se prema nekim autorima definira kao otpadni materijal koji nastaje nakon spaljivanja mljevenog ugljena u termoelektranama loživim ugljenom a izdvajaju se separacijom iz otpadnih plinova upotrebom elektrostatskih filtera.

Leteći pepeo sadrži sferične čestice: cenofene (najveće čestice prisutne u letećem pepelu) i plerosfere (najmanje čestice prisutne u letećem pepelu). Leteći pepeli dodani

cementu utječu na smanjenje rane čvrstoće mortova a o fizikalno-kemijskim svojstvima letećeg pepela ovisi vrijeme početka pucolanske reakcije. Svi ovi faktori utjecat će na produkte hidratacije [5].

2.3. TERMIČKE METODE ANALIZE CEMENTNIH KOMPOZITA

Termičke metode analize obuhvaćaju cijelu grupu različitih instrumentalnih tehniku kojima se mjere različite fizikalne veličine reakcijskog sustava i njihova ovisnost o temperaturi i vremenu.

Tablica 1.Prikaz termičkih metoda

NAZIV TERMIČKE METODE	ZNAČAJKA METODE
Termogravimetrija(TG)*	masa
Diferencijalna termička analiza(DTA)	temperatura
Diferencijalna pretežna kalorimetrija(DSC)	entalpija
Diferencijalna mikrokalorimetrija(DMC)	entalpija
Termodilatometrija	dimenzija
termomehanočka analiza(TMA)	mehanička svojstva
Termoakustometrija	akustička svojstva
Termoluminiscencija	optička svojstva
Termoelektrometrija	električna svojstva
Termomagnetometrija	magnetska svojstva

* metoda korištena u izradi ovog završnog rada

Navedenim metodama može se odrediti :

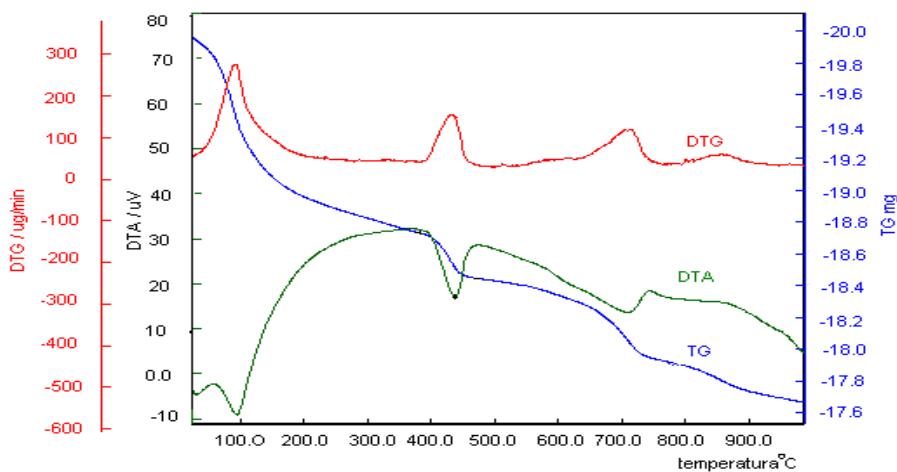
- apsolutna vrijednost mjereneog sustava .
- razlika mjereneog svojstva između uzorka i standarda
- brzina promjene mjereneog svojstva (derivacijska mjerena)

Termičke metode našle su primjenu i u razvoju i u ispitivanju raznih proizvoda. Mnogi problemi kemije cementa, bilo da se radi o sirovinama, procesu pečenja, sastavu klinkera ili dodacima ili o vezivanju cementa, mogu se metodama termičke analize uspješno riješiti ili barem s drugog aspekta razjasniti. Termičke metode su metode koje se najčešće koriste u kemiji cementa pri ispitivanju produkata hidratacije cementa, a u svrhu njihovog kvantificiranja [9].

2.3.1. TG/DTG-DTA metoda analize produkata hidratacije

Termogravimetrijska metoda je jedna od najčešće primijenjenih termičkih metoda. Temelji se na mjerenu mase uzorka ili promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi zagrijavanja. Promjene u masi nastaju zbog nastajanja fizikalnih i kemijskih promjena u reakcijskom sustavu. Termogravimetrijska analiza (TG) se bazira na principu registriranja promjene mase uzorka u toku zagrijavanja ili hlađenja uzorka.

Iz TG, na osnovu izmjerenih promjena mase u funkciji vremena, mogu se odrediti važni podaci kao što su: stabilnost na temperaturne promjene, temperatura razlaganja, oksidacijska stabilnost, sadržaj vlage, itd.



Slika 4. Termogravimetrijski snimak uzorka cementa uz prikazani signal toplinskih efekata u uzorku (DTA) kao i pripadajući DTG signal za TG krivulju[5]

Termogravimetrijska krivulja (TG), (plava krivulja) predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi . Ravne linije na krivulji ukazuju da nije došlo do promjene u masi dok nagibi na krivulji pokazuju da su se dogodile promjene u masi tj. došlo je do gubitka mase u materijalu.

Deriviranjem TG krivulje dobije se diferencijalna termogravimetrijska krivulja DTG, (plava krivulja) koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom ili vremenom.

Kod diferencijalne termalne analize (DTA) (zelena krivulja) prati se razlika u temperaturi između uzorka i inertnog referentnog materijala. Fazne promjene i kemijske reakcije koje se odvijaju u uzorku s povećanjem temperature povećavaju temperaturnu razliku između uzorka i referentnog uzorka.

2.4. ANALIZA KINETIKE PROCESA HIDRATACIJE CEMENTA

Proces hidratacije cementa je dugotrajan proces koji započinje u reakcijskim sustavima suspenzija a završava u krutoj fazi. Reakcije su relativno spore i dugotrajne te je poznavanje osobina cementnog kamena u svakoj fazi od početka do kraja reakcije hidratacije neobično važno. To znači da će i poznavanje kinetike hidratacijskog procesa imati korisno i praktično značenje.

Rana faza hidratacije s periodom indukcije, te periodima ubrzanja i usporene reakcije od posebnog je značenja. U periodima indukcije i ubrzane hidratacije dešava se i niz značajnih procesa, kao što su: otapanje, zasićenje, nukleacija i rast novih faza, te stvaranje strukture veziva i vezivanje. U periodu usporene reakcije dolazi do stvrdnjivanja i očvršćivanja cementnog kamena, a kasnije hidratacijski procesi postaju kontrolirani procesom difuzije. U početku hidratacije, nukleacija i rast (NR) je prvi proces koji regulira brzinu. Proces koji kasnije počinje regulirati napredovanje hidratacije uz naglo smanjenje udjela djelovanja prethodnog procesa je interakcija na granici faza (I). Difuzija (D) se tek kasnije javlja kao regulirajući proces pri čemu naglo postaje presudna za brzinu hidratacije sve većeg broja čestica [10].

2.4.1. Kinetika hidratacije cementa

Pod kinetikom hidratacije (brzina hidratacije) cementa podrazumijevaju se reakcijske promjene koje se odvijaju između cementa i vode tijekom hidratacijskog procesa. Reakcije su relativno spore i dugotrajne, pa je nužno poznavati svojstva cementnog kamena u svakoj fazi od početka pa do kraja reakcije hidratacije [12].

Jednostavna kinetička analiza provodi se na način da se u vremenskom intervalu prikaže promjena brzine. Za vrijeme procesa hidratacije mogu se pratiti kemijske, strukturne i energetske promjene. Pri tome se koriste direktne i indirektne metode određivanja pojedinih efekata pri hidrataciji.

Kalorimetrija, gdje se prate promjene topline, (ΔQ) i metoda gdje se prati promjena volumena, (ΔV), spadaju u direktne metode, dok termičke analize (promjena mase ili energije), rendgenska difrakcija (promjena neizreagiranog udjela), elektronska mikroskopija (promjena C-S-H udjela), porozimetrija (promjena poroziteta), BET metoda (promjena specifične površine), i dinamičko određivanje modula elastičnosti (promjena modula E dinamičkog) spadaju u indirektne metode [13].

Kinetička analiza hidratacije cementa temelji se na istraživanjima vremenske promjene promatranog efekta (oslobođena toplina hidratacije, sadržaj portlandita-Ca(OH)₂, sadržaj kemijski vezane vode) istraživanog sustava cement-voda tijekom hidratacije [10].

Osnovna svrha kinetičke analize je pronaći najvjerojatniji smjer reakcija odnosno, odrediti mehanizam reakcije. Matematički modeli kinetike hidratacije cementa su razvijeni na temeljnoj predodžbi o mehanizmima odvijanja reakcija u krutom stanju [10]:

- **mehanizam nukleacije i rasta produkata hidratacije (NR),**
- **mehanizam interakcije na granici faza (I), i**
- **mehanizam difuzije kroz krutu fazu (D).**

Proces hidratacije cementa, prema većini istraživača, odvija se preko tri navedena temeljna mehanizma kontrole brzine reakcija hidratacije anhidridnih čestica cementa s vodom, tako da se svaki odvija po određenim kinetičkom zakonu, dok ukupnu brzinu reakcija hidratacije definira najsporiji proces.

Bezjak i Jelenić [5,14] predlažu modele kinetike hidratacije cementa kao heterogenog polidisperznog sustava, primjenom postupka razdvajanja istodobno djelujućih procesa presudnih za brzinu reakcije. Osnovna pretpostavka modela reakcije hidratacije na površini krute čestice je istodobno odvijanje triju procesa (NR, I i D) dok je ukupna brzina reakcije hidratacije određena najsporijim procesom od tri navedena. Zaključuju da brzina reakcije koju određuje proces nukleacije i rasta produkta (NR) slijedi *Avrami-Erofee*-ovu jednadžbu, prikazanu u integralnom obliku jednadžbom (19), odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku jednadžbom (20):

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} = k_{\text{NR}} \cdot t \quad (19)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \cdot k_{\text{NR}}^n \cdot t^{n-1} \cdot e^{-(k_{\text{NR}} \cdot t)^n} \quad (20)$$

gdje je:

α - stupanj hidratacije,

k_{NR} - konstanta nukleacije i rasta, h^{-1} ,

t - vrijeme hidratacije, h,

Vrijednost eksponenta n opisuje geometriju rasta kristala i ona je uobičajeno u rasponu od 1 do 3. U drugom stadiju hidratacije kada dolazi do usporavanja reakcije hidratacije, ukupna brzina je određena procesom reakcije na granici faza (I), i prikazana je u integralnom obliku jednadžbom (21), odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku jednadžbom (22):

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_I \cdot t \quad (21)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3 \cdot k_I \cdot (1 - k_I \cdot t)^2 \quad (22)$$

gdje je:

k_I - konstanta interakcije na granici faza, $\mu\text{m}\text{h}^{-1}$.

U trećem stadiju hidratacije, kada se proces još dodatno usporava zbog difuzije kroz sloj produkata nastalih oko anhidrida cementne čestice, ukupnu brzinu hidratacije cementa određuje proces difuzije opisan s *Jander*-ovom relacijom koja je u integralnom obliku prikazana jednadžbom (23), odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku jednadžbom (24):

$$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = k_D \cdot t \quad (23)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \cdot k_D \cdot \frac{(1 - (k_D \cdot t)^{\frac{1}{2}})^2}{(k_D \cdot t)^{\frac{1}{2}}} \quad (24)$$

gdje je:

k_D - konstanta interakcije na granici faza, $\mu\text{m}^2\text{h}^{-1}$.

Osnova za razvoj matematičkog modela hidratacije cementa su α - t funkcije. Deriviranjem integralnih α - t funkcija (jednadžbe (19), (21) i (23)) dobivaju se kinetički modeli tj. diferencijalni kinetički oblici jednadžbi (jednadžbe (20), (22) i (24)), za koje integralne funkcije α - t predstavljaju parcijalna rješenja. Diferencijalne jednadžbe predstavljaju matematički model koji opisuje promjenu brzine hidratacije za svaki pojedini proces definiran u vremenskom intervalu $[0-\infty]$. Proces hidratacije je proces koji uključuje sva tri navedena moguća kontrolirajuća procesa hidratacije cementa koji se odvijaju istovremeno, s tim da je samo jedan od njih kontrolirajući proces (najsporiji proces koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije). Uz pretpostavku da se kontrolirajući procesi izmjenjuju slijedom NR→I→D sustav diferencijalnih jednadžbi predstavlja osnovu za razvoj matematičkog modela kinetike hidratacije. Prema prepostavljenom modelu (NR→I→D), početni kontrolirajući proces koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije je proces nukleacije i rasta (NR); počinje u vremenu $t_{NR} = 0$ i traje sve dok drugi procesi (interakcija na granici faza ili proces difuzije) ne postanu procesi koji kontroliraju sveukupnu brzinu hidratacije[3]. Ukoliko je interakcija na granici faza (I) proces koji slijedi poslije procesa nukleacije i rasta (NR) onda je vrijeme prijelaza iz procesa nukleacije i rasta u proces interakcije na granici faza, t_{NR-I} . Ukoliko je difuzija proces koji slijedi poslije procesa interakcije na granici faza onda je vrijeme prijelaza iz procesa interakcije na granici faza u proces kada difuzija određuje sveukupnu brzinu hidratacije, t_{I-D} [3]. Vremena prijelaza definirana su uvjetom da su brzine dva slijedna procesa jednake, kako je prikazano jednadžbama (25) i (26):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{NR} = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_I \quad (25)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_I = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_D \quad (26)$$

Navedeni uvjeti ujedno predstavljaju i osnovu razvoja matematičkog modela.

Ovaj pojednostavljeni sukcesivni model ($NR \rightarrow I \rightarrow D$) ne uzima u obzir sve parametre koji djeluju na hidrataciju cementa (progresivni rast produkta, diferencijalno smanjenje radijusa nehidratiziranom zrna, povećanje obujma krute faze, promjena difuziteta) pa su moguće i druge kombinacije procesa.

Najnoviji radovi u razvoju matematičkih modela procesa hidratacije cementa su usmjereni ka preciznijem određivanju kinetičkih parametara u funkcijama koje opisuju pojedine procese hidratacije [10].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. CILJ RADA

Cilj rada je ispitati ulogu i utjecaj letećeg pepela, na kinetiku rane hidratacije portland cementa praćenjem promjena hidratacijom nastalog portlandita te primjenom matematičkog modeliranja uz primjenu prikazanih kinetičkih jednadžbi utvrditi kinetičke parametre na temelju pretpostavljenog modela odvijanja procesa hidratacije. U tu svrhu provedena su mjerena u vodenim suspenzijama (w/s=4, t=20°C) uz različiti zamjenski dodatak (0,5,10mas.%) letećeg pepela.

3.2.KARAKTERIZACIJA UZORKA

U radu su korištene sljedeće komponente uzorka:

- industrijski portland cement, CEM II A-S 42.5 N,
- leteći pepeo iz TE "Plomin 2",
- destilirana voda

3.2.1. Portland cement

U ovom radu korišten je portland cement, oznake CEM II A-S 42.5 N proizведен u tvornici Cemex-Hrvatska, Kaštel Sućurac, Hrvatska. Dobiven je meljavom cementnog klinkera s 5% gipsa te 20-30% troske visoke peći. Okvirni sastav klinkera u masenim postocima dan je u tablici 2.

Tablica 2. Udjeli klinker minerala u cementu PC 30Z 45S

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO(slobodni)
70.0	15.0	6.0	8.0	1.0

3.2.2. Leteći pepeo

Leteći pepeo dobiven je iz filterskog postrojenja termoelektrane Plomin 2, Plomin, Hrvatska. Obzirom na kemijsko fizičke osobine može se koristiti u ASTM klasu F. Njegov kemijski sastav dan je u tablici 5.

Tablica 3. Kemijski sastav letećeg pepela (izražen preko oksida odgovarajućih metala) i zahtjevi normne specifikacije ASTM C618 za leteći pepeo klase F

Sadržaj oksida	mas. %	ASTM C618
SiO₂	59,46	
Al₂O₃	19,91	(SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃)= min.70%
Fe₂O₃	9,93	
CaO	2,81	
MgO	0,84	5,0 max.
SO₃	0,18	5,0 max.
Na₂O	0,40	
K₂O	1,27	
C	0,6	6,0 max.
Gubitak žarenjem	1,6	3,0 max.
Sadržaj vlage	0,1	
Specifična gustoća, kgm⁻³	1,839	
Specifična površina (Blain), m²kg⁻¹	312,9	

3.3. PRIPREMA UZORKA CEMENTNE SUSPENZIJE

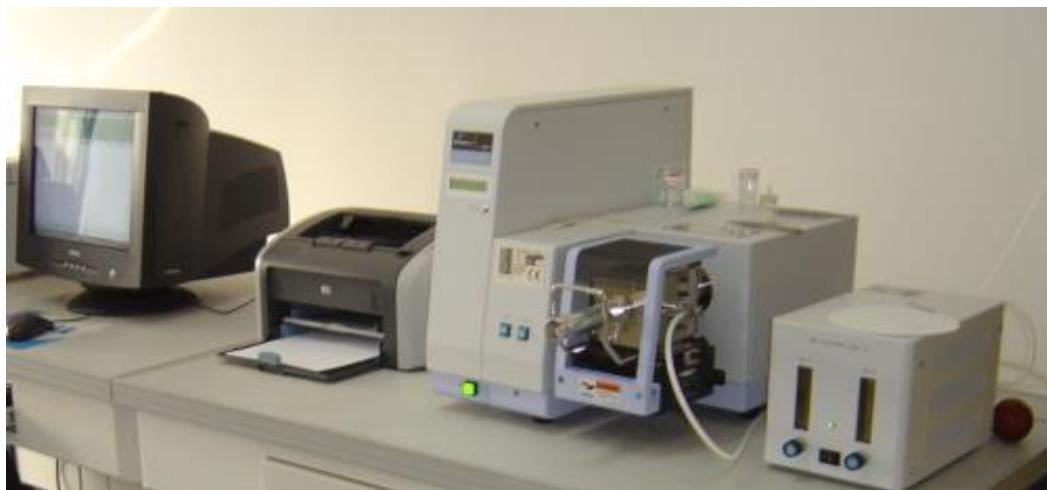
Za praćenje procesa hidratacije u reakcijskom sustavu cement – voda - leteći pepeo pripremljeno je tri serije uzoraka kod kojih je hidratacija praćena unutar 72 sata, a proces hidratacije zaustavljan je nakon 30 min., 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 24, 48 i 72 sata. U prvoj seriji koja ujedno služi kao referentna uzorku je dodana samo voda. Ostale dvije serije pripremljene su sa istom masom krutine (masa cementa i letećeg pepela) kao i prva serija ali je dodatak letećeg pepela u drugoj seriji bio 5 mas. %, a u trećoj 10 mas.%, leteći pepeo je dodan kao zamjenski dodatak na masu cementa

Uzorci su pripremljeni tako da se u posudicu za vaganje izvaja određena količina cementa i letećeg pepela. Omjer V/K uvijek je 4. U reakcijsku posudu se doda 80 ml. destilirane vode te upali magnetska miješalica i termostat, koji se ostavi 10-ak minuta da se sustav stabilizira na 20°C. Poslije uspostave temperature, u posudu se dodaje cement te se zabilježi točno vrijeme dodavanja i posuda se zatvori s gumenim čepom. Nakon točno utvrđenih intervala blokiranja procesa hidratacije proces hidratacije se zaustavlja na način da se suspenzija filtrira, preko filter papira postavljenog na Büchnerov ljevak uz primjenu vakuum vodene sisaljke. Zaostali filterski kolač nakon filtracije se ispire dva puta sa cca

30ml. 2-propanola, radi uklanjanja reaktivne vode te se isti uzorak stavlja na satno stakalce i suši 4 sata na temperaturi 65-75 °C. Osušeni kolač se stavlja u PE posude s poklopcem te se potom spremi u eksikator (u eksikatoru postavljeno apsorpcijsko sredstvo, silikagel) do daljnje uporabe.

3.4. APARATURE I METODA RADA

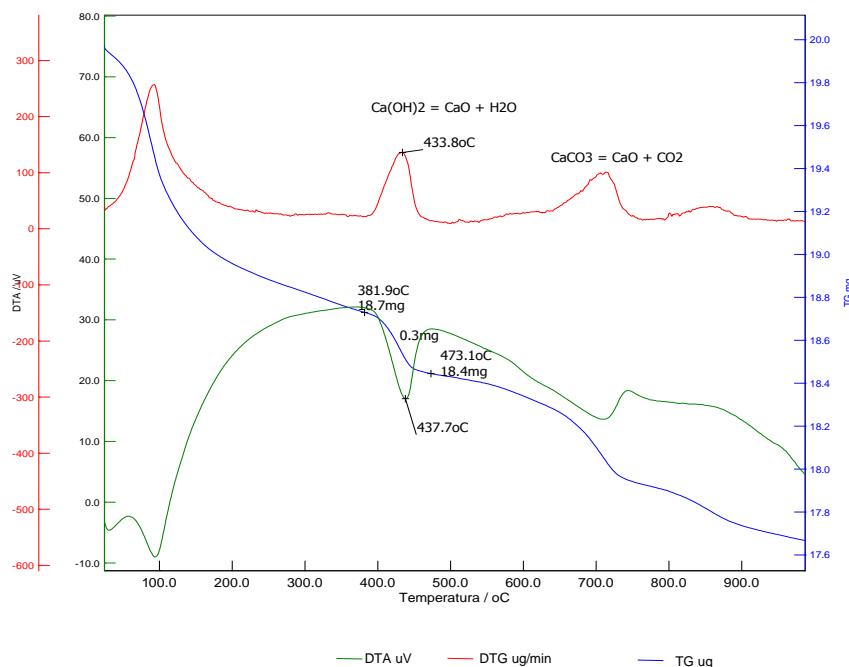
Za kvantitativno određivanje sadržaja kemijski vezane vode i portlandita-Ca(OH)₂ nastalog tijekom hidratacije cementa bez i s dodatkom letećeg pepela u sustavima suspenzija, pasta i mortova, rabljen je TG/DTG-DTA sustav *Pyris Diamond*, Perkin Elmer. Analiza je provedena u temperaturnom području od 30 – 1000 °C u struji dušika ($200 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$) i uz brzinu zagrijavanja od $20 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Analiza dobivenih krivulja izvršena je u programskom paketu *Muse (T-Slice Analysis i Standard Analysis)*.



Slika 5. PYRIS DIAMOND TG/DTG-DTA instrument:

3.4.1. Određivanje sadržaja hidratacijom nastalog Ca(OH)₂ i kemijski vezane vode

TG/DTG-DTA je metoda toplinske analize koja istovremeno prati promjenu mase i energije tvari kao posljedicu toplinske razgradnje tvari uslijed zagrijavanja uzorka ovisno o atmosferi i temperaturnom programu zagrijavanja. Analiza je provedena u temperaturnom području od 30 - 1000°C u struji dušika ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) i uz brzinu zagrijavanja od $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Analiza dobivenih krivulja izvršena je u programskom paketu Muse (T-Slice i Standard Analays)



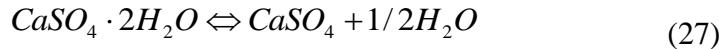
Slika 6. TG/DTG-DTA krivulje uzorka hidratiziranog uzorka cementa.

Na temelju promjene mase (TG signal) moguće je odrediti sadržaj ukupno kemijski vezane vode u hidratacijskim produktima (gubitak mase u temperaturnom području od 30 – 1000 °C), sadržaj slobodne vode (gubitak mase do 105 °C), sadržaj hidratacijski nastalog portlandita-Ca(OH)₂ (gubitak mase u temperaturnom području od 380 - 550 °C), te sadržaj CaCO₃ (CC) (gubitak mase u temperaturnom području od 650 - 800 °C), kako je prikazano na slici 6.

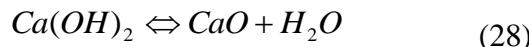
Navedena temperaturna područja vrijede isključivo za uvjete stalne brzine zagrijavanja od 20 °Cmin⁻¹, dok se za manje brzine zagrijavanja temperaturna područja pomiču ka nižim vrijednostima odnosno za veće brzine zagrijavanja se pomiču prema višim vrijednostima [5,**114-117**]

Zagrijavanjem uzoraka cementnih pasta do 180 °C dolazi do značajnog gubitka mase koja se očituje kao pad TG krivulje ili značajan vrh na DTG krivulji.

Promjena u ovom intervalu se pripisuje promjenama koje nastaju uslijed dehidratacije kalcijevog sulfata i gubitka slobodne vode u vidu apsorbirane vlage a mogu se opisati reakcijama:

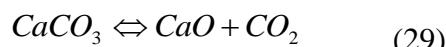


Gubitak mase u temperaturnom području od 380-550 °C se javlja zbog raspada kalcijevog hidroksida koji se može opisati jednadžbom:



Na temelju promjene mase u ovom intervalu moguće je odrediti sadržaj hidratacijski nastalog portalandita –Ca(OH)₂

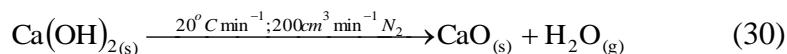
Sljedeći gubitak mase koji se može (uzoraka koji su bili izloženi utjecaju atmosferilija ili pak u sebi sadrže vapnenac kao dodatak) pojaviti u intervalu od 650-800 °C javlja se zbog oslobođanja CO₂ tijekom razgradnje kalcijevog karbonata, reakcija koja se pri tomu odvija može se opisati reakcijom:



Na temelju promjene mase u ovom temperaturnom intervalu moguće je odrediti sadržaj CaCO₃. Od nastalih produkata hidratacije samo Ca(OH)₂-portlandit ima točno definiran sastav pa je njegova kvantifikacija jedan od načina praćenja hidratacije cementa.

Određivanje Ca(OH)₂ – portlandita. Od nastalih produkata hidratacije, jedino je Ca(OH)₂ - portlandit, spoj točno definiranog kemijskog sastava, što omogućava njegovo kvantificiranje i predstavlja jedan od načina praćenja hidratačkih procesa. Sadržaj portlandita u uzorcima pasta/mortova određen je iz gubitka mase u temperaturnom području od 350 - 450 °C.

Toplinska razgradnja Ca(OH)₂ - portlandita se može prikazati sljedećom kemijskom reakcijom:



Iz gubitka mase, što odgovara gubitku kemijski vezane vode, izračunava se sadržaj Ca(OH)₂ prema jednadžbi (50):

$$w(Ca(OH)_2) = \frac{(\Delta m_{350-450^\circ C} / 18,01) \cdot 74,0497}{m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{w(\text{cement})}{100} \quad (31)$$

gdje je:

$\Delta m_{350-450^\circ C}$ - gubitak mase u temperaturnom području od 350 – 450 °C, mg,

m_{uzorka} - masa suhog uzorka pri 105°C, mg,

$w(\text{cement})$ - maseni udio cementa, %.

Sadržaj kemijski vezane vode u hidratiziranim uzorcima određen je iz ukupnog gubitka mase (gubitka mase u temperaturnom području od 105 -1000°C) od kojeg treba oduzeti gubitak mase zbog toplinske razgradnje karbonata u temperaturnom području od 650-

800 °C i gubitak mase zbog razgradnje Ca(OH)₂-portlandita u temperaturnom području od 350-450°C.

Butt-Taylor je definirao sadržaj kemijski vezane vode prema jednadžbi:

$$w(H_2O)_{kemijski.vezana} = \left(\frac{\Delta m_{30-1000^\circ C} - \Delta m_{30-105^\circ C} - \Delta m_{350-450^\circ C} - \Delta m_{650-800^\circ C}}{m_{uzorka}} \right) \cdot \frac{100}{(1-w(LP)/100)} \quad (32)$$

gdje je: $\Delta m_{30-1000^\circ C}$ -ukupni gubitak mase u temperaturnom području od 30-1000°C

$\Delta m_{30-105^\circ C}$ -gubitak mase u temperaturnom području od 30-105°C

$\Delta m_{350-450^\circ C}$ -gubitak mase zbog toplinske razgradnje Ca(OH)₂ u temperaturnom intervalu od 350-450°C

$\Delta m_{650-800^\circ C}$ -gubitak mase zbog razgradnje karbonata u temperaturnom području od 650- 800°C

m_{uzorka} -masa uzorka (105),mg

w(LP)- maseni udio letećeg pepela ,%

3.6. ODREĐIVANJE STUPNJA HIDRATACIJE U HIDRATIZIRANIM UZORCIMA CEMENTNE PASTE

Za proučavanje kinetike hidratacije u primijenjenim istraživanjima, stupanj hidratacije se ne mjeri direktno nego je izračunat na temelju promjena udjela hidratacijom nastalog CH tijekom hidratacijskog procesa.

Stupanj hidratacije cementa računa se prema izrazu:

$$\alpha = mCH_{(t)} / mCH_{(\infty)} \quad (33)$$

gdje je: $mCH_{(t)}$ - sadržaj portlandita hidratiziranog uzorka za vrijeme t

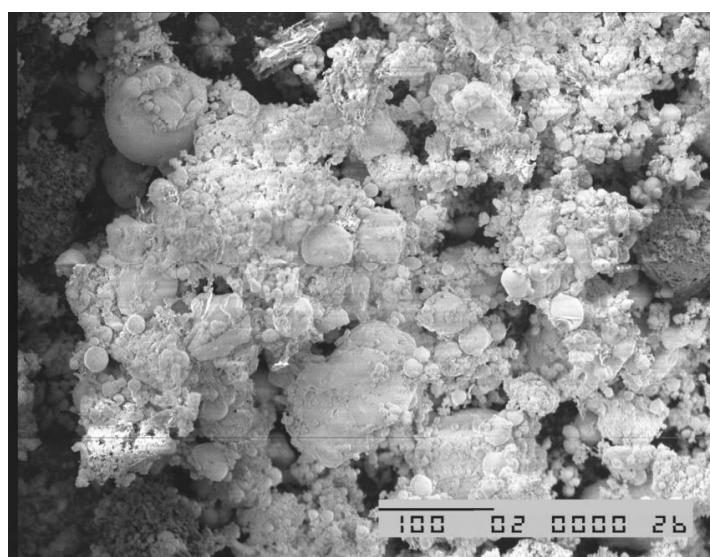
$mCH_{(\infty)}$ -maksimalni sadržaj portlandita u potpuno hidratiziranom uzorku cementnih pasta

4. REZULTATI I RASPRAVA

4. REZULTATI I RASPRAVA

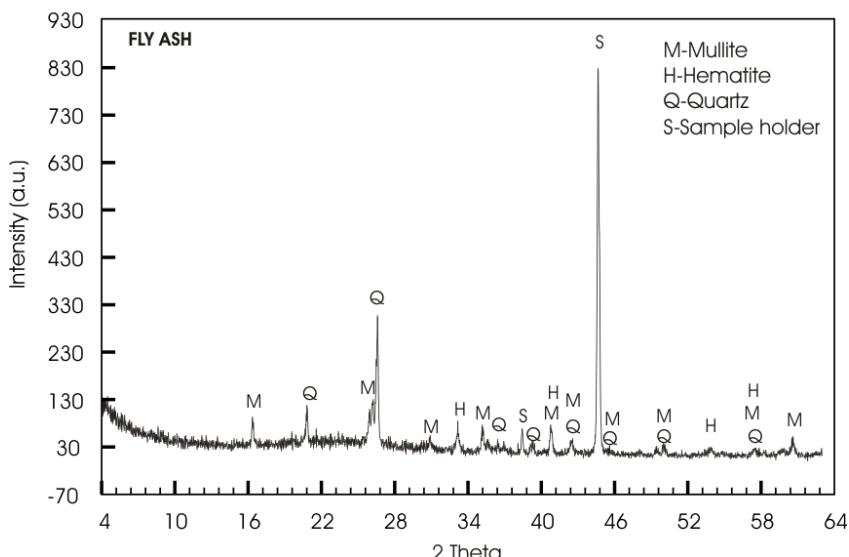
Rezultati kemijske analize letećeg pepela (LP) iz TE Plomin 2 prikazani su u tablici 3. Iz tablice je vidljivo da elektrofiltrarski pepeo sadrži 78,43 mas. % ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) i 2,81 mas. % CaO, te se sukladno američkoj normnoj specifikaciji ASTM C 618 (tablica 2) može okarakterizirati kao pepeo klase „F“ (niski sadržaj CaO), tj. leteći pepeo podrijetlom od antracitnog ili bituminoznog ugljena. Specifična površina letećeg pepela je $312,9 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$, a gustoća od $1,839 \text{ kgm}^{-3}$ potvrđuje njegovu klasu „F“, budući je niža nego gustoća letećeg pepela klase „C“ ($2,6 - 2,7 \text{ kgm}^{-3}$) [5,7].

Iz rezultata dobivenih pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), prikazanih na slici 5, je vidljivo da je leteći pepeo vrlo heterogen materijal koji sadrži čestice različitih veličina uglavnom sferičnog oblika.



Slika 7. Morfologija letećeg pepela snimljena uporabom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) [5].

Difrakcijske slike polikristalnih uzorka praha letećeg pepela, snimljene u širokom kutnom području od $4 - 60^\circ$ 2Theta (slika 7), ukazuju da leteći pepeo pored kristalne sadrži i određeni udio amorfne faze. Glavne kristalne faze, utvrđene analizom difrakcijskih slika uzorka letećeg pepela, su: mulit, hematit i kvarc. Prošireni (difuzni) difrakcijski maksimum u kutnom području $15^\circ < 2\text{Theta} < 30^\circ$ ukazuje na prisutnost amorfne (strukturno neuređene) alumosilikatne faze [7].

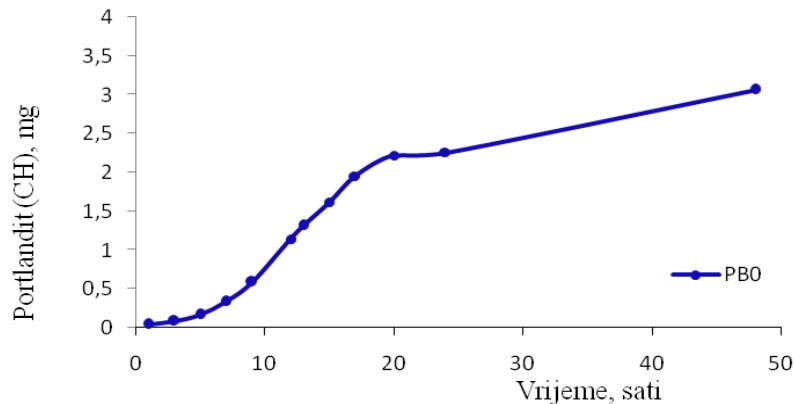


Slika 8. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka letećeg pepela iz TE Plomin 2 [13].

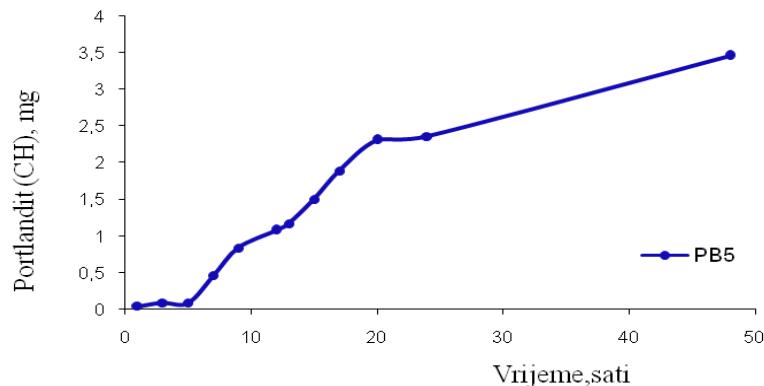
Za reakcije hidratacije u sustavima suspenzija koje se odvijaju uz konstantno miješanje pri temperaturi od 20°C nakon pretpostavlja se da su reakcije hidratacije potpune nakon 72 sata hidratacije. Primjenom ove pretpostavke omogućeno je praćenje reakcije hidratacije preko neke konačne vrijednosti izdvojenog portlandita koji se koristi u svrhu određivanja stupnja hidratacije cementa (α). Kreiranje ovisnosti stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije kao i primjeni odgovarajućih matematičkih formulacija (jednadžba 19, 21 i 23) koje prate prepostavljeni slijed odvijanja procesa hidratacije (NR-I-D) omogućena je analiza kinetike hidratacije cementa u vodenim suspenzija odnosno određivanje utjecaja zamjenskog dodatka letećeg pepela na procese hidratacije. Njihova prva derivacija služi kao osnova za primjenu kinetičkih jednadžbi preuzetih iz modela primjenjivog na reakcije u krutom stanju, jednadžba 20,22 i 24.

Primjenom termogravimetrijske (TG) metode grijanjem uzorka moguće je pratiti promjene koje se dešavaju u sustavu uslijed gubitka/porasta mase uzorka koji je izložen određenom režimu grijanja i u određenom temperaturnom području. Ukoliko se istovremeno mogu pratiti i toplinski efekti koji potiču od reakcija koje se odvijaju u uzorku prilikom razgradnje ili pak fazne transformacije popraćene sa/bez gubitka mase onda je moguće dobiti kao izlazni podatak i energiju razgradnje odnosno fazne transformacije u ispitivanom sustavu. Prema postavljenom zadatku završnog rada, iako je korištena metoda TG/DTG-DTA sustava u svrhu praćenja kinetike hidratacije korišten je samo signal dobiven promjenom mase uzorka tj. TG signal. Zahvaljujući svojstvu portlandita odnosno njegovoj dobroj kristaliničnosti i ne preklapanju drugih hidratačijskih produkata sa temperaturnim intervalom termičke dekompozicije portlandita omogućeno je i njegovo kvantitativno određivanje u različitim periodima

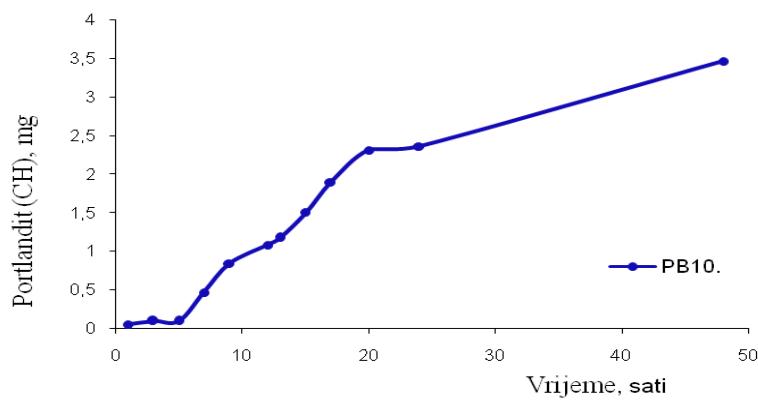
hidratacije. Rezultati analize sadržaja portlandita u cementnim pastama dobivenih iz cementnih suspenzija prikazani su u tablici 5(vidi prilog), a grafički prikaz promjene sadržaja portlandita u ovisnosti o vremenu hidratacije je prikazan na slikama 9,10 i 11:



Slika 9. Grafovi ovisnosti mase portlandita o vremenu za seriju uzorka PB0



Slika10. Grafovi ovisnost mase portlandita o vremenu za seriju uzorka PB5

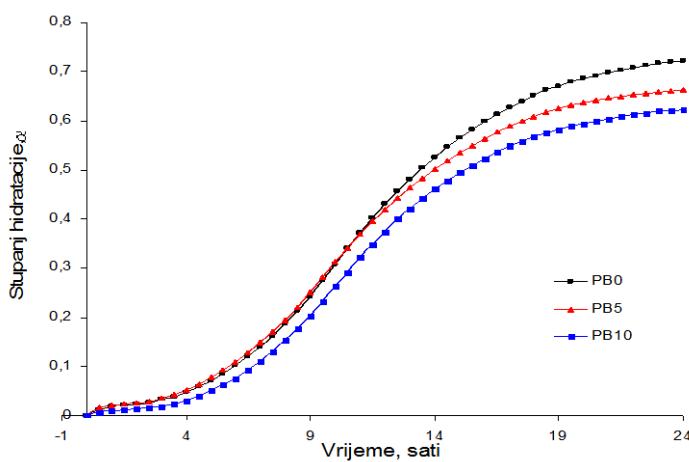


Slika 11 Grafovi ovisnost mase portlandita o vremenu za seriju PB10

Prikazane promjene sadržaja portlandita u istraživanim sustavima cementnih pasta dobivenih iz sustava vodenih suspenzija ukazuju na konstantni prirast sadržaja portlandita,

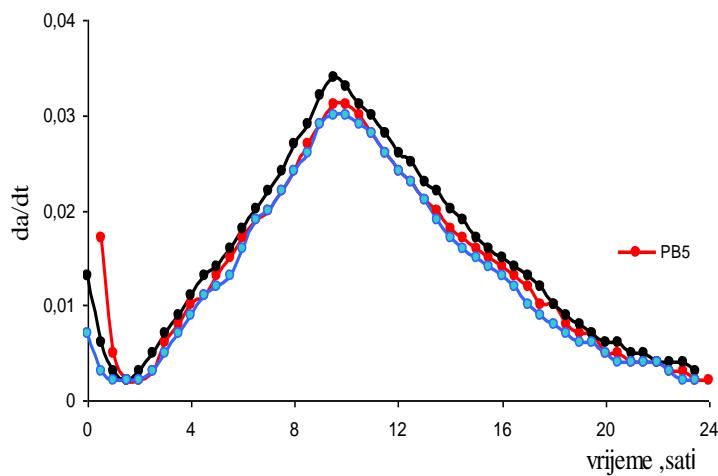
CH, do 48 sati hidratacije. Naglo povećanje sadržaja portlandita u svim ispitivanim sustavima vidljivo je u periodu od 3 do 10 sati hidratacije. U vremenskom intervalu od 20 i 24 sata, uočava se blagi prirast sadržaja portlandita nakon čega slijedi ponovni nešto veći prirast do 48 sati hidratacije..

Budući da se kinetička analiza hidratacije cementa može temeljiti na istraživanjima vremenske promjene jednog od promatranih efekta kao što su: oslobođena toplina hidratacije, sadržaj portlandita-Ca(OH)₂, sadržaj kemijski vezane vode istraživanog sustava cement-voda tijekom hidratacije. Sve navedene promjene u reakcijskim sustavima daju mogućnost uz primjenu odgovarajući matematičkih modela utvrđivanje kinetike hidratacije cementa. Kalcijev hidroksid (portlandit) predstavlja jedan od glavnih produkata nastalih hidratacijom portland cementa, koji ima točno definirani sastav i strukturno uređenje. Mogućnost mjerjenja sadržaja portlandita omogućava ujedno i praćenje napredovanja procesa hidratacije tijekom vremena. Prema već opisanom modelu hidratacije kao i prepostavci o slijedu kojim se određeni procesi koji određuju sveukupnu brzinu hidratacije smjenjuju (NR-I-D) te uz primjenu kinetičkih oblika integralnih jednadžbi koje opisuju navedene procese moguće je odrediti kinetičke parametre za svaki navedeni kontrolirajući proces kao i vrijeme u kojem je svaki od procesa dominantan. Osnova za provedbu kinetičke analize predstavljaju promjene stupnja hidratacije u vremenu u ovisnosti o vremenu hidratacije ($d\alpha/dt-t$). Stupanj hidratacije se računa prema relaciji $\alpha=mCH_{(t)}/mCH_{(\infty)}$. Na slici 12. Prikazane su krivulje ovisnosti stupnja hidratacije cementa u ovisnosti o vremenu hidratacije. Iz rezultata je vidljivo povećanje dodatka letećeg pepela utječe na smanjenje stupnja proreagiranosti cementa. Ovaj podatak je u suprotnosti sa već uočenim efektima u hidrataciji koja se odvija u sustavima pasta. Naime, u sustavima pasta uloga letećeg pepela kao nukleacijskog mjesta utječe na povećanje stupnja proreagiranosti cementa[5].



Slika 12. Ovisnosti stupnja hidratacije vremenu hidratacije u sustavima suspenzija za uzorke označke PB0, PB5 i PB10

Na osnovu eksperimentalnih krivulja α -t generirane su i njihovi kinetički oblici $d\alpha/dt = f(t)$ na koje su primijenjene jednadžbe za svaki kontrolirajući proces u odgovarajućem dijelu dobivene $d\alpha/dt = f(t)$ krivulje prema matematičkom modelu (vidi prilog).



Slika 13. Grafički prikaz $d\alpha/dt$ krivulje u ovisnosti o vremenu za uzorke cementnih pasta označke PB0, PB5, PB10 u periodu do 24 sata hidratacije.

Matematički model se temelji na pretpostavci da se na površini čestice cementa istodobno odvijaju tri procesa: nukleacija i rast (NR), interakcija na granici faza (I) i difuzija (D), gdje najsporiji proces kontrolira ukupnu brzinu hidratacije.

Proces nukleacije i rasta je osnovni proces koji se odvija u početku hidratacije a opisuje se jednadžbama u integralnom obliku (jednadžba 19) i u diferencijalnom obliku (jednadžba 20). U drugom stadiju hidratacije ukupna brzina je određena reakcijom na granici faza, a opisuje se jednadžbom (21) u integralnom obliku i s jednadžbom (22) u diferencijalnom obliku. Dok u trećoj fazi kao osnovni proces prepostavlja se proces difuzije koji se opisuje u integralnom obliku jednadžbom (23) i u diferencijalnom obliku jednadžbom (24). Kada jedan kontrolirajući proces zamjenjuje drugi, njihove brzine (da/dt) moraju biti jednakе као што је приказано jednadžbama (25) i (26).

Prepostavljenim modelom primjenom jednadžbi (20), (22), (24), (25) i (26) moguće je procijeniti vrijednosti kinetičkih parametara procesa hidratacije u sustavu cement – leteći pepeo – voda, као што су: n , k_{NR} , k_I , k_D , t_{NR-I} te t_{I-D} . У прилогу су приказани cjeloviti matematički model za sustav PB0. Procijenjene vrijednosti kinetičkih parametara n , k_{NR} , k_I i k_D prikazana su u tablici 4.

Tablica 4. Modelom određenom kinetičkih parametara hidratacije u sustavu cement–leteći pepeo –voda bez i s dodatkom 5 i 10 mas.% letećeg pepela

Kinetički	PBO	PB5	PB10
n	2,635	2,534	2,695
k_{NR} , h^{-1}	0,048	0,047	0,047
k_I , h^{-1}	0,041	0,043	0,044
k_D , h^{-1}	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$2,022 \cdot 10^{-4}$	$2,088 \cdot 10^{-4}$
t_{NR-I} , h	9,935	9,901	10,085
t_{I-D} , h	19,939	19,007	18,567

Iz rezultata je vidljivo da vrijednost konstante nukleacije i rasta, k_{NR} , iznosi $k_{NR}=0.048 h^{-1}$ за sustav bez dodatka letećeg pepela а за sustav са 5 и 10 mas. % letećeg pepela iznosi $k_{NR}=0.047 h^{-1}$. Ovo ukazuje да је процес nukleacije i rasta (NR) hidratacijskih produkata у sustavima без и са dodatkom letećeg pepela одвјајају се са истом брзином. Вrijedност eksponenta n , који је функција геометрије раста кристала изнosi $n=2.635$ за sustаве без dodatka letećeg pepela te $n=2.534$ и 2.695 односно за sustаве са dodatkom letećeg pepela од 5 и 10 mas. %.

Kad se i ove dobivene vrijednosti usporede sa vrijednostима које се добивaju у cementnim pastama видљиво је да је брзина hidratacije у раној фази кад је процес nukleacije i

rasta dominantan odvijaju znatno brže u uvjetima vodenih suspenzija nego u pastama i produkti hidratacije su znatno pravilnijeg oblika [5,15].

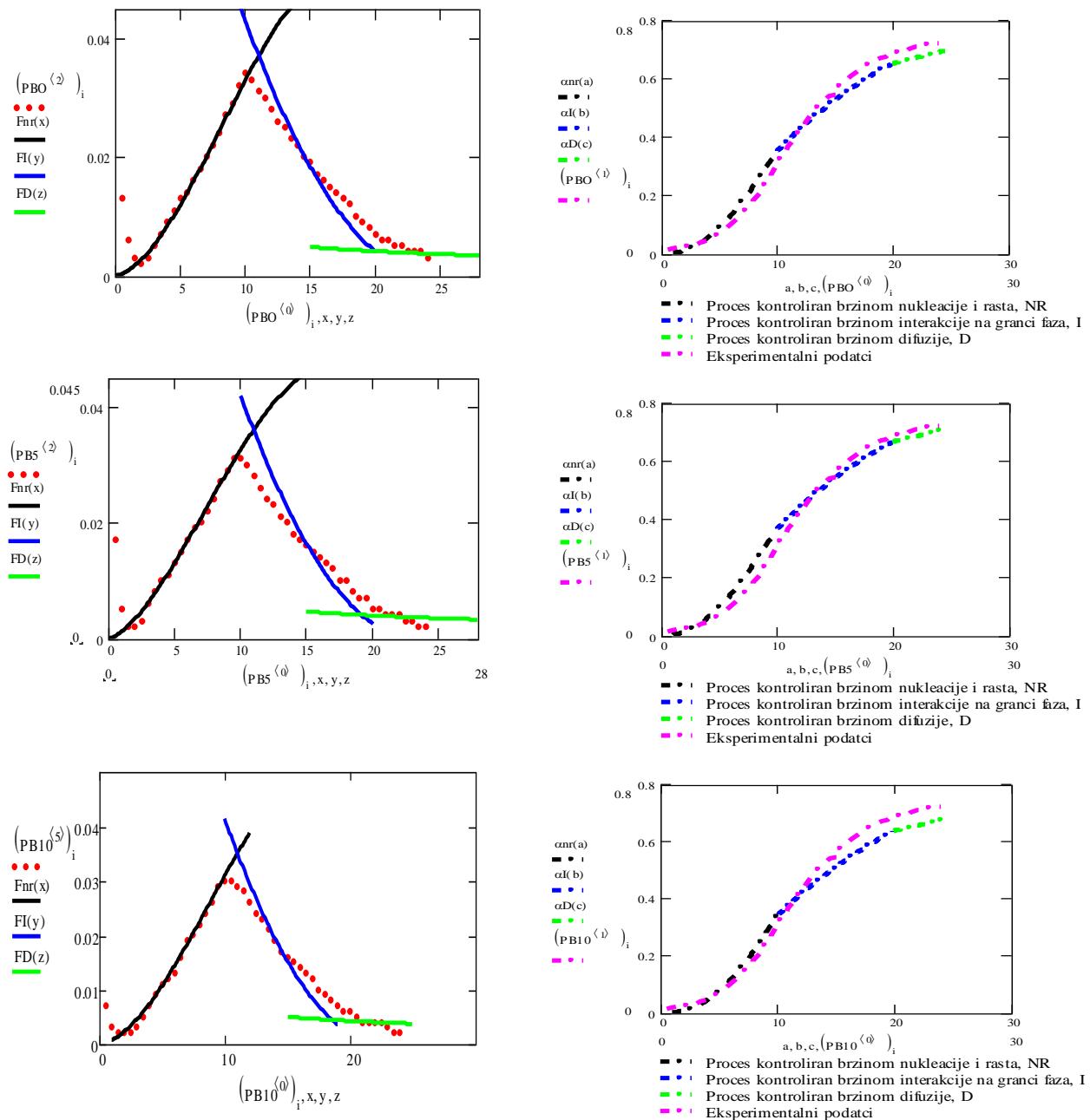
Brzinu procesa interakcije na granici faza opisuje konstanta k_I . Vrijednost konstante k_I u sustavu bez dodatka letećeg pepela iznosi $k_I=0,041 \text{ h}^{-1}$ a s dodatkom letećeg pepela od 5 i 10 mas. % iznosi $k_I=0,043$ i $0,044 \text{ h}^{-1}$. Ovi podatci ukazuju na povećanje brzine hidratačijskih procesa u sustavima sa dodatkom letećeg pepela za vrijeme kada je proces interakcije na granici faza kontrolirajući proces. Iz rezultata određivanja vremena prijelaza t_{NR-I} jednog kontrolirajućeg procesa u drugi ($NR \rightarrow I$) vidljivo je da u sustavima bez dodatka letećeg pepela vrijeme prijelaza iznosi $t_{NR-I}=9,935 \text{ h}$, dok u sustavima sa dodatkom letećeg pepela od 5 i 10 mas. % vrijeme prijelaza iznosi $t_{NR-I}=9,901$ i $10,085 \text{ h}$. Drugim riječima, u sustavima sa dodatkom letećeg pepela u iznosu od 5 mas.% skraćen je period trajanja kontrolirajućeg procesa NR dok je u sustavu sa povećanim dodatkom uočen efekt produženja vremena trajanja procesa NR nakon čega započinje proces I kao osnovni proces koji određuje ukupnu brzinu hidratacije.

Po modelu, proces koji slijedi nakon procesa interakcije na granici faza je proces difuzije, koji je opisan konstantom k_D . Početak procesa difuzije proizlazi iz uvjeta da su brzine procesa interakcije na granici faza i difuzije međusobno jednake. Vrijeme prijelaza, t_{I-D} , za cemente bez dodatka letećeg pepela iznosi $t_{I-D}=19,939 \text{ h}$ dok za sustave sa dodatkom letećeg pepela od 5 i 10 mas. % iznosi $t_{I-D}=19,007$ i $18,567 \text{ h}$. Vrijednosti konstante difuzije, k_D , iznosi $0,00192 \text{ h}^{-1}$ za sustav PB0 te $0,002022$ i $0,002088 \text{ h}^{-1}$ za sustav PB5 i PB10.

Vrijednosti dobivenih kinetičkih parametara k_{NR} , k_I i k_D te vremena prijelaza procesa $NR \rightarrow I$ i $I \rightarrow D$ potvrđuje da sustav sa dodatkom letećeg pepela ubrzava proces nukleacije i rasta, usporava proces interakcije na granici faza i proces difuzije te produžava ukupno vrijeme trajanja hidratacije.

Slaganje eksperimentalnih $\alpha - t$ krivulja s matematičkim modelom prikazano je na slici 9. Iz slike je vidljivo dobro slaganje u području nukleacije i rasta produkata hidratacije za oba sustava tj. za sustave bez i sa dodatkom letećeg pepela. Međutim, u području gdje je ukupna brzina hidratacije kontrolirana procesom interakcije na granici faza i procesom difuzije uočljivo je odstupanje $\alpha - t$ krivulja dobivenih eksperimentom i procijenjenom metodom.

Promjene stupnja hidratacije α u vremenu t za sve uzorke prikazani su na grafovima 12,13,14 i u tablici 6.



Slika 14. Slaganje eksperimentalnih $d\alpha/dt - t$ krivulja s matematičkim modelom, jednadžbe (20, 22, 24) kao i slaganje $\alpha-t$ krivulja dobivenih prema matematičkom modelu, jednadžbe (19, 21, 23) za sustav PB0, PB5 i PB10.

5. ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

Na temelju prikazanih rezultata dobivenih primjenom termogravimetrije, kao mjerne tehnike nad sustavima pasta dobivenih iz cementnih suspenzija cement-lećeći pepeo – voda mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Termogravimetrija predstavlja vrlo jednostavnu i pouzdanu metodu u utvrđivanju sadržaja portlandita kao reakcijskog produkta u procesima hidratacije cementa. I ne samo portlandita koji je bio bitan za provedbu ovog završnog rad, nego i drugih konstituanata u reakcijskom sustavu cement-voda.
- Dodatak lećećeg pepela cementima kao zamjenskog dodatka utječe na smanjenje stupnja proreagiranosti cementa, što je vidljivo iz kreiranih α -t krivulja.
- Prema procijenjenim kinetičkim parametrima, k_{NR} , te njenoj vrijednosti za PB0, PB5 i PB10C $0,047 \text{ h}^{-1}$ - $0,048 \text{ h}^{-1}$ što ukazuje da lećeći pepeo bitno ne utječe na brzinu odvijanja procesa nukleacije i rasta dok konstanta n ukazuje da se u ispitivanim sustavima razvijaju produkti pravilnijeg rasta u sva tri smjera.
- Vrijeme trajanja procesa nukleacije i rasta s povećanjem udjela lećećeg pepela u ispitivanim sustavima se produžuje sa $9,935$ - $10,085$ h što ukazuje da dodatak lećećeg pepela vrlo malo produžava vrijeme trajanja procesa nukleacije u sustavima cementnih suspenzija.
- Brzine hidratacije u fazi kada je najsporiji proces koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije cementa proces interakcije na granici faza u sustavima bez i sa zamjenskim dodatkom lećećeg pepela konstante interakcije na granici faza su vrlo bliske $0,041$ - $0,044 \text{ h}^{-1}$ te se uočava da dodatak lećećeg pepela utječe na blagi porast brzine procesa interakcije na granici faza u odnosu na sustave bez dodatka lećećeg pepela.
- Vrijeme prijelaza, t_{I-D} , za cemente bez dodatka lećećeg pepela iznosi $t_{I-D}=19,939$ h dok za sustave sa dodatkom lećećeg pepela od 5 i 10 mas. % iznosi $t_{I-D}=19,007$ i $18,567$ h što ukazuje na ranije pojavljivanje sporijeg procesa, procesa difuzije u sustavima sa zamjenskim dodatkom lećećeg pepela, dok su vrijednosti konstante difuzije, k_D , za

sustav PB0 ($0,00192 \text{ h}^{-1}$) niže u odnosu na sustave oznake PB5 i PB10 ($0,002022 \text{ i } 0,002088 \text{ h}^{-1}$).



6. LITERATURA

6. LITERATURA

1. Cembureau, Activity Report 2007,<http://www.cembureau.be>(29.07.2008)
2. http://www.lootahgroup.com/html/site_map.php;Lootah Cementation, cement process
3. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, 1999. (interna skripta).
4. D. Veža, „Uloga i utjecaj silica fume na kinetiku rane hidratacije industrijskog portland cementa“, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
5. D. Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
6. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb,2009.
7. N. Bijelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-visokog u kruto stanje elastičnim valovima, Zagreb,2009
8. E.M.Saravacos, Engineering Properties of High Performance Concrete Containing Large Volume of Class C Fly Ash ,Ph. D.Thesis , University of Saskatchewan, Canada,1995
9. M. Bulj, Diplomski rad, Primjena termičkih metoda u karakterizaciji cementa i produkata hidratacije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split,XXXXXX
10. P. Dabić, R. Krstulović, D. Rušić, A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1017-1021
12. M. Erceg, Kinetička analiza rane hidratacije industrijskog portland cementa uz dodatak amornog SiO₂, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2000.
13. P. Dabić, Studij komparativne kinetičke analize hidratacije cementa, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2004.
14. I. Jelenić, A. Bezjak, M. Bujan, Utjecaj strukturalnih karakteristika dikalcijevog silikata na njegovu aktivnost u procesu hidratacije, Cement, Zagreb, Br. 3 (1976) .
- 15.M.Martinović, Primjena diferencijalne mikrokalorimetrije u istraživanju hidratacije cementa, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.

7. PRILOG

7.PRILOG

Tablica 5. Rezultati toplinske analize uzorka suspenzija serije PB (CEM I 42,5R) bez i sa zamjenskim udjelom letećeg pepela
(od 5 i 10 mas. %)

Oznaka uzorka	Vrijeme, h	TG/DTG-DTA podaci (na 100% masu cementa)					
		Vršne temperature		Računate vrijednosti			
		ΔT_{CH} , °C	T_{DTG} , °C	Δm_{CH} , mg	Δm_{30-105} , mg	$w(CH)$, %	α
PB0-1h	1,00	356-430	410	0,01	0,18	0,21	0,019
PB0-3h	3,00	379-452	420	0,02	0,25	0,42	0,032
PB0-5h	5,00	397-457	429	0,04	0,31	0,84	0,072
PB0-7h	7,00	395-475	436	0,08	0,34	1,68	0,14
PB0-9h	9,00	399-486	445	0,14	0,38	2,94	0,242
PB0-12h	12,00	400-484	448	0,27	0,55	5,71	0,43
PB0-13h	13,00	401-487	448	0,31	0,59	6,57	0,481
PB0-15h	15,00	403-492	451	0,38	0,63	8,08	0,565
PB0-17h	17,00	395-499	452	0,46	0,58	9,75	0,627
PB0-20h	20,00	403-497	460	0,52	0,68	11,08	0,683
PB0-24h	24,00	407-493	458	0,53	0,66	11,28	0,721
PB0-48h	48,00	399-512	452	0,70	1,20	15,33	0,998
PB5-1h	1,00	370-453	414	0,02	0,19	0,44	0,022
PB5-3h	3,00	375-450	415	0,02	0,25	0,44	0,035
PB5-5h	5,00	390-456	430	0,03	0,27	0,66	0,077
PB5-7h	7,00	398-467	436	0,06	0,32	1,32	0,128
PB5-9h	9,00	400-480	443	0,13	0,40	2,87	0,221
PB5-12h	12,00	407-485	452	0,26	0,58	5,80	0,396
PB5-13h	13,00	409-488	449	0,29	0,58	6,47	0,443
PB5-15h	15,00	407-484	449	0,36	0,61	8,04	0,519
PB5-17h	17,00	402-496	451	0,44	0,68	9,87	0,574
PB5-20h	20,00	405-492	455	0,48	0,69	10,77	0,62
P5-24h	24,00	409-489	455	0,52	0,76	11,71	0,653
PB5-48h	48,00	405-505	454	0,69	1,46	16,13	0,725
PB10-1h	1,00	364-456	404	0,01	0,17	0,23	0,01
PB10-3h	3,00	367-454	417	0,02	0,24	0,46	0,019
PB10-5h	5,00	384-458	425	0,02	0,18	0,46	0,051
PB10-7h	7,00	399-470	440	0,10	0,28	2,32	0,111
PB10-9h	9,00	402-492	441	0,18	0,45	4,21	0,203
PB10-12h	12,00	405-482	445	0,23	0,51	5,40	0,375
PB10-13h	13,00	405-486	451	0,25	0,49	5,86	0,422
PB10-15h	15,00	402-485	450	0,32	0,54	7,52	0,495
PB10-17h	17,00	398-492	448	0,40	0,64	9,45	0,549
PB10-20h	20,00	404-506	458	0,49	0,62	11,56	0,595
PB10-24h	24,00	406-501	456	0,50	0,66	11,82	0,623
PB10-48h	48,00	407-505	455	0,72	0,96	17,30	0,683

ΔT_{CH} - temperaturni interval dehidrosilacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mg,
 T_{DTG} - vršna temperatura DTG krivulje dehidrosilacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$, °C,
 T_{DTA} - vršna temperatura DTA kruvulje dehidrosilacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$, °C,
 Δm_{CH} - promjena mase u području dehidrosilacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mg

Tablica 6. Rezultati toplinske analize ovisnosti stupnja hidratacije s vremenom uzoraka suspenzija bez i sa zamjenskim udjelom letećeg pepela (od 5 i 10 mas. %)

VRIJEME	STUPANJ HIDRATACIJE (α)			BRZINA HIDRATACIJE ($d\alpha/dt$)		
	PBO	PB5	PB10	PBO	PB5	PB10
0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,013	0,017	0,007	0,013	0,017	0,007
1	0,019	0,022	0,010	0,006	0,005	0,003
1,5	0,022	0,024	0,012	0,003	0,002	0,002
2	0,024	0,026	0,014	0,002	0,002	0,002
2,5	0,027	0,029	0,016	0,003	0,003	0,002
3	0,032	0,035	0,019	0,005	0,006	0,003
3,5	0,039	0,043	0,024	0,007	0,008	0,005
4	0,048	0,053	0,031	0,009	0,010	0,007
4,5	0,059	0,064	0,040	0,011	0,011	0,009
5	0,072	0,077	0,051	0,013	0,013	0,011
5,5	0,086	0,092	0,063	0,014	0,015	0,012
6	0,102	0,109	0,076	0,016	0,017	0,013
6,5	0,120	0,128	0,092	0,018	0,019	0,016
7	0,140	0,148	0,111	0,020	0,020	0,019
7,5	0,162	0,170	0,131	0,022	0,022	0,020
8	0,186	0,194	0,153	0,024	0,024	0,022
8,5	0,213	0,221	0,177	0,027	0,027	0,024
9	0,242	0,250	0,203	0,029	0,029	0,026
9,5	0,274	0,281	0,232	0,032	0,031	0,029
10	0,308	0,312	0,262	0,034	0,031	0,030
10,5	0,341	0,342	0,292	0,033	0,030	0,030
11	0,372	0,370	0,321	0,031	0,028	0,029
11,5	0,402	0,396	0,349	0,030	0,026	0,028
12	0,43	0,420	0,375	0,028	0,024	0,026
12,5	0,456	0,443	0,399	0,026	0,023	0,024
13	0,481	0,464	0,422	0,025	0,021	0,023
13,5	0,504	0,484	0,443	0,023	0,020	0,021
14	0,526	0,502	0,462	0,022	0,018	0,019
14,5	0,546	0,519	0,479	0,020	0,017	0,017
15	0,565	0,535	0,495	0,019	0,016	0,016
15,5	0,582	0,550	0,510	0,017	0,015	0,015
16	0,598	0,564	0,524	0,016	0,014	0,014
16,5	0,613	0,577	0,537	0,015	0,013	0,013
17	0,627	0,589	0,549	0,014	0,012	0,012
17,5	0,640	0,599	0,559	0,013	0,010	0,010
18	0,652	0,609	0,568	0,012	0,010	0,009
18,5	0,662	0,617	0,576	0,010	0,008	0,008
19	0,671	0,624	0,583	0,009	0,007	0,007
19,5	0,679	0,631	0,589	0,008	0,007	0,006
20	0,686	0,636	0,595	0,007	0,005	0,006
20,5	0,692	0,641	0,600	0,006	0,005	0,005
21	0,698	0,645	0,604	0,006	0,004	0,004
21,5	0,703	0,649	0,608	0,005	0,004	0,004
22	0,708	0,653	0,612	0,005	0,004	0,004
22,5	0,712	0,656	0,616	0,004	0,003	0,004
23	0,716	0,659	0,619	0,004	0,003	0,003
23,5	0,720	0,661	0,621	0,004	0,002	0,002
24	0,723	0,663	0,623	0,003	0,002	0,002

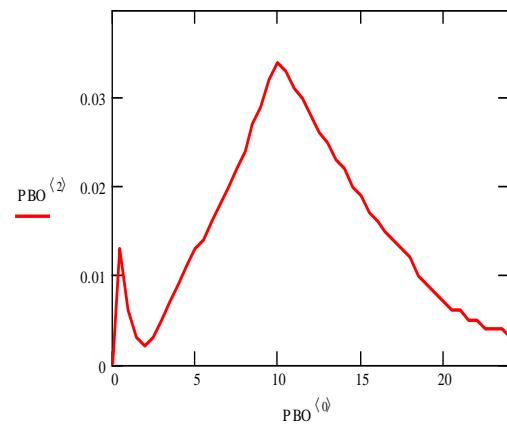
PBO:=

	0	1	2
0	0	0	0
1	0.5	0.013	0.013
2	1	0.019	0.006
3	1.5	0.022	0.003
4	2	0.024	0.002
5	2.5	0.027	0.003
6	3	0.032	0.005
7	3.5	0.039	0.007
8	4	0.048	0.009
9	4.5	0.059	0.011
10	5	0.072	0.013
11	5.5	0.086	0.014
12	6	0.102	0.016
13	6.5	0.12	0.018
14	7	0.14	0.02
15	7.5	0.162	0.022
16	8	0.186	0.024
17	8.5	0.213	0.027
18	9	0.242	0.029
19	9.5	0.274	0.032
20	10	0.308	0.034
21	10.5	0.341	0.033
22	11	0.372	0.031
23	11.5	0.402	0.03
24	12	0.43	0.028
25	12.5	0.456	0.026
26	13	0.481	0.025
27	13.5	0.504	0.023
28	14	0.526	0.022
29	14.5	0.546	0.02
30	15	0.545	0.019
31	15.5	0.582	0.017
32	16	0.598	0.016
33	16.5	0.613	0.015
34	17	0.627	0.014
35	17.5	0.64	0.013
36	18	0.652	0.012
37	18.5	0.662	0.01
38	19	0.672	0.009
39	19.5	0.679	0.008
40	20	0.686	0.007
41	20.5	0.692	0.006
42	21	0.698	0.006
43	21.5	0.703	0.005
44	22	0.708	0.005
45	22.5	0.712	0.004
46	23	0.716	0.004
47	23.5	0.72	0.004
48	24	0.723	0.003

[PBO⁽⁰⁾]-vrijeme

[PBO⁽¹⁾]-stupanj hidratacije

[PBO⁽²⁾]- brzina hidratacije



PROCJENA KINETIČKIH PARAMETARA

Nukleacija i rast, NR

$$m := 19$$

$$i := 7..m \quad (PBO^{(0)}) = \text{vrijeme hidratacije, } t,$$

$$(PBO^{(2)}) = \text{brzina hidratacije, } da/dt$$

$$(PBO^{(0)})_i \quad (PBO^{(2)})_i :$$

Početne vrijednosti za n i Knr: n := 2 Knr := 0.05

3.5	7·10 ⁻³
4	9·10 ⁻³
4.5	0.011
5	0.013
5.5	0.014
6	0.016
6.5	0.018
7	0.02
7.5	0.022
8	0.024
8.5	0.027
9	0.029
9.5	0.032

Given

$$\frac{d}{dn} \sum_{i=5}^m \left[(PBO^{(2)})_i - n \cdot Knr^n \cdot \left[(PBO^{(0)})_i \right]^{n-1} \cdot \exp \left[- \left[Knr^n \cdot \left[(PBO^{(0)})_i \right]^n \right] \right] \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{dKnr} \sum_{i=5}^m \left[(PBO^{(2)})_i - n \cdot Knr^n \cdot \left[(PBO^{(0)})_i \right]^{n-1} \cdot \exp \left[- \left[Knr^n \cdot \left[(PBO^{(0)})_i \right]^n \right] \right] \right]^2 = 0$$

$$\text{Minerr}(n, Knr) = \begin{pmatrix} 2.638 \\ 0.048 \end{pmatrix}$$

Izračunata vrijednost konstante n i konstante brzine nukleacije i rasta k_{NR} (u modelu Knr)

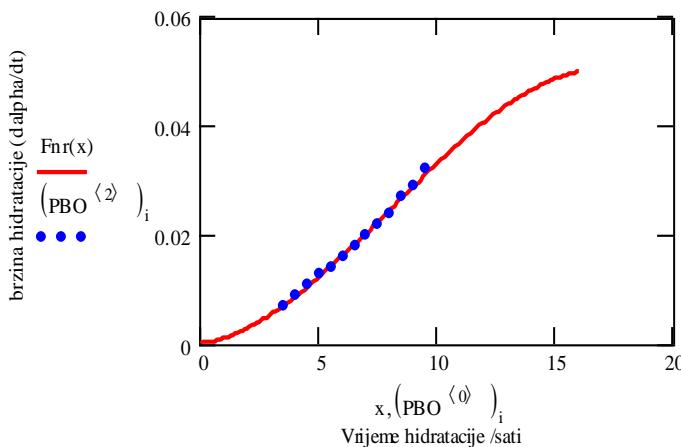
$$Knr := 0.048 \quad n := 2.638$$

$$Fnr_i := n \cdot Knr^n \cdot \left[(PBO^{(0)})_i \right]^{n-1} \cdot \exp \left[- \left[Knr^n \cdot \left[(PBO^{(0)})_i \right]^n \right] \right]$$

$$SD := \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\sum_{i=5}^m \left[(PBO^{(2)})_i - Fnr_i \right]^2} \quad SD = 3.253 \times 10^{-4}$$

$$Fnr(x) := n \cdot Knr^n \cdot (x)^{n-1} \cdot \exp \left[- \left[Knr^n \cdot (x)^n \right] \right]$$

$$x := 0, 0.1..16$$



Interakcija na granici faza, I

$$m := 40$$

Početna vrijednost za KI

$$i := 21..m$$

$$KI := 0.04$$

$(PBO^{(0)})_i$	$(PBO^{(2)})_i$
10.5	0.033
11	0.031
11.5	0.03
12	0.028
12.5	0.026
13	0.025
13.5	0.023
14	0.022
14.5	0.02
15	0.019
15.5	0.017
16	0.016
16.5	0.015
17	0.014
17.5	0.013
18	0.012

Given

$$\frac{d}{dKI} \sum_{i=15}^m \left[\left[(PBO^{(2)})_i - \left[3 \cdot KI \cdot \left[1 - KI \cdot (PBO^{(0)})_i \right]^2 \right] \right]^2 \right] = 0$$

$$\text{Find}(KI) = 0.041$$

Izračunata vrijednost konstante procesa

interakcije na granici faza, k_I (u modelu KI)

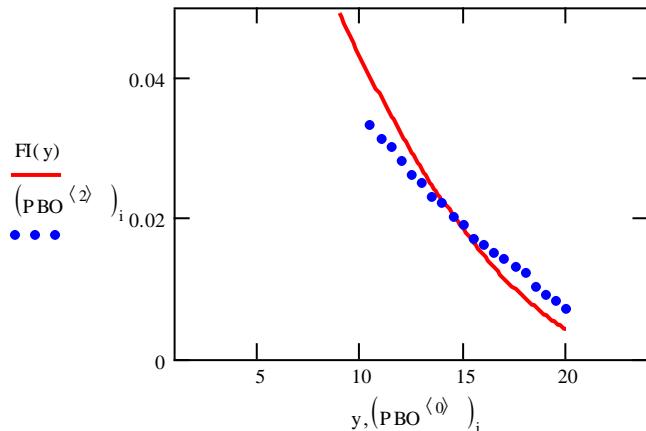
$$KI := 0.041$$

$$FI := 3 \cdot KI \cdot \left[1 - KI \cdot (PBO^{(0)})_i \right]^2$$

$$SD := \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\sum_{i=15}^m \left[\left(PBO^{(2)} \right)_i - FI_i \right]^2} \quad SD = 1.771 \times 10^{-3}$$

$$FI(y) := 3 \cdot KI \cdot (1 - KI \cdot y)^2$$

$$y := 9.0, 9.1..20$$



Vrijeme prijelaza procesa nukleacije i rasta u proces interakcije na granici faza NR-I

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_{NR} = \left(\frac{da}{dt} \right)_I$$

Početna vrijednost za vrijeme prijelaza: $t := 10 \quad n = 2.638 \quad Knr = 0.048 \quad KI = 0.041$

Given

$$(n \cdot Knr^n \cdot t^{n-1} \cdot \exp(Knr^n \cdot t^n)) - 3 \cdot KI \cdot (1 - KI \cdot t)^2 = 0$$

$$Find(t) = 9.923$$

Izračunate vrijednosti vremena prijelaza NR-I,

$$t_{NR-I} := 9.948$$

tj. t_{NR-I} (u modelu t_{NRI})

Difuzija, D

$$m := 48$$

Početna vrijednost za KD

$$i := 40..m$$

$$KD := 0.0002 \xi$$

$$(PBO^{(0)})_i \quad (PBO^{(2)})_i :$$

20	$7 \cdot 10^{-3}$
20.5	$6 \cdot 10^{-3}$
21	$6 \cdot 10^{-3}$
21.5	$5 \cdot 10^{-3}$
22	$5 \cdot 10^{-3}$
22.5	$4 \cdot 10^{-3}$
23	$4 \cdot 10^{-3}$
23.5	$4 \cdot 10^{-3}$
24	$3 \cdot 10^{-3}$

Given

$$\frac{d}{dKD} \sum_{i=45}^m \left[\left(PBO^{(2)} \right)_i - \left[\frac{3 \cdot KD \cdot \left[1 - \sqrt{KD \cdot (PBO^{(0)})_i} \right]^2}{2 \cdot \sqrt{KD \cdot (PBO^{(0)})_i}} \right] \right]^2 = 0$$

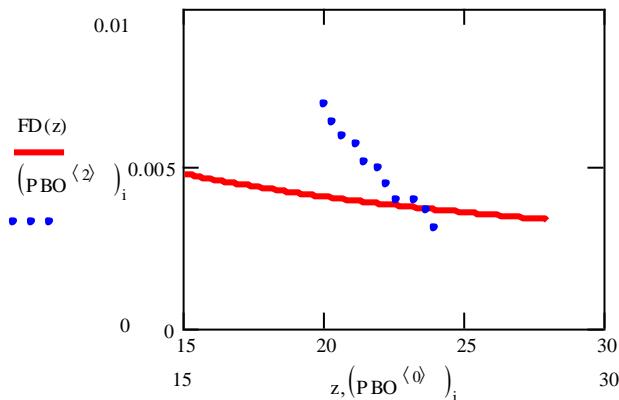
$$Find(KD) = 1.92 \times 10^{-4}$$

Izračunata vrijednost konstante procesa difuzije, k_D (u modelu KD)

$$KD := 0.000192$$

$$FD_i := \left[\frac{3 \cdot KD \cdot \left[1 - \sqrt{KD \cdot (PBO^{(0)})_i} \right]^2}{2 \cdot \sqrt{KD \cdot (PBO^{(0)})_i}} \right] \quad SD := \frac{1}{m} \sqrt{\sum_{i=45}^m \left[\left(PBO^{(2)} \right)_i - FD_i \right]^2} \quad SD = 1.771 \times 10^{-3}$$

$$FD(z) := \left[\frac{3 \cdot KD \cdot (1 - \sqrt{KD \cdot z})^2}{2 \cdot \sqrt{KD \cdot z}} \right] \quad z := 15, 15.1..28$$



Određivanje vremena prijelaza: I-D

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_I = \left(\frac{da}{dt} \right)_D$$

$$\text{Početna vrijednost vremena prijelaza: } t := 20 \quad KI = 0.041 \quad KD = 1.92 \times 10^{-4}$$

Given

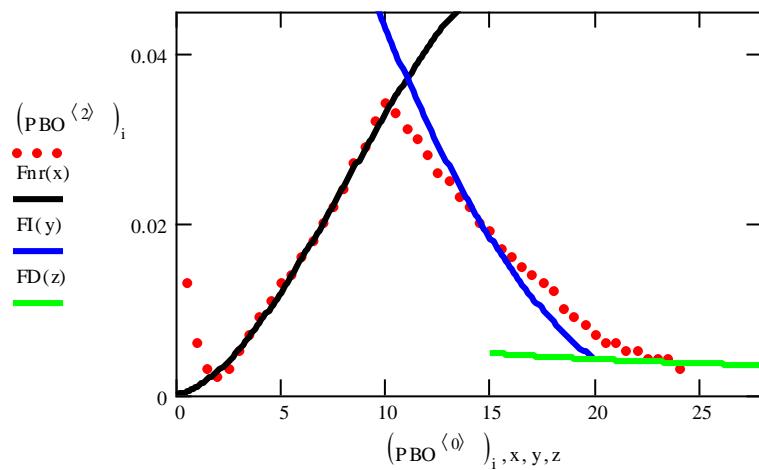
$$3 \cdot KI \cdot (1 - KI \cdot t)^2 = \frac{3}{2} \cdot KD \cdot \left[\frac{(1 - \sqrt{KD \cdot t})^2}{\sqrt{KD \cdot t}} \right]$$

$$Find(t) = 19.939$$

*Izračunate vrijednosti vremena prijelaza I-D,
tj. t_{I-D} (u modelu tID)*

$$tID := 19.939$$

$$i := 1..50$$



$$Knr = 0.048$$

$$n = 2.638$$

$$KI = 0.041$$

$$tNRI = 9.948$$

$$KD = 1.92 \times 10^{-4}$$

$$tID = 19.939$$

TESTIRANJE MODELA HIDRATACIJE CEMENTA, $\alpha=f(t)$

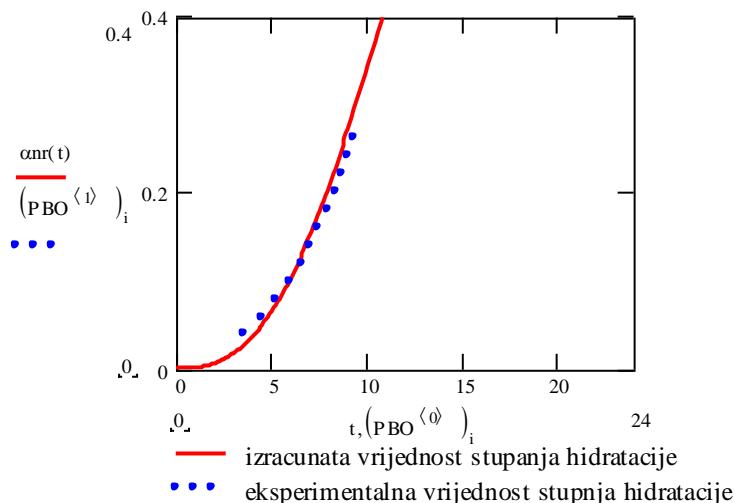
$$i := 7..19 \quad n := 2.638 \quad Knr = 0.048$$

$$\alpha_{nr_i} := 1 - \exp \left[- \left[Knr \cdot (PBO^{(0)})_i \right]^n \right]$$

$$(PBO^{(0)})_i \alpha_{nr_i} =$$

3.5	0.026
4	0.037
4.5	0.05
5	0.065
5.5	0.083
6	0.103
6.5	0.126
7	0.151
7.5	0.179
8	0.208
8.5	0.24
9	0.273
9.5	0.307

$$\alpha_{nr}(t) := 1 - \exp \left[-(Knr \cdot t)^n \right] \quad t := 0, 0.1..15$$



Za izračun α -t podataka u području pod kontrolom procesa interakcije potrebno je definirati

početne uvjete u točki prijelaza NR-I, a to su vrijeme prijelaza i stupanj hidratacije u točki prijelaza, a za izračun nužno je odrediti vrijednost integracijske konstante CI

$$Kn_r = 0.048 \quad t_{NRI} = 9.948 \quad K_I = 0.041$$

$$\alpha_{tNRI} := 1 - \exp\left[-(Kn_r \cdot t_{NRI})^n\right] \quad \alpha_{tNRI} = 0.339$$

$$CI := \alpha_{tNRI} + (1 - K_I \cdot t_{NRI})^3 \quad CI = 0.547$$

$$i := 19..41$$

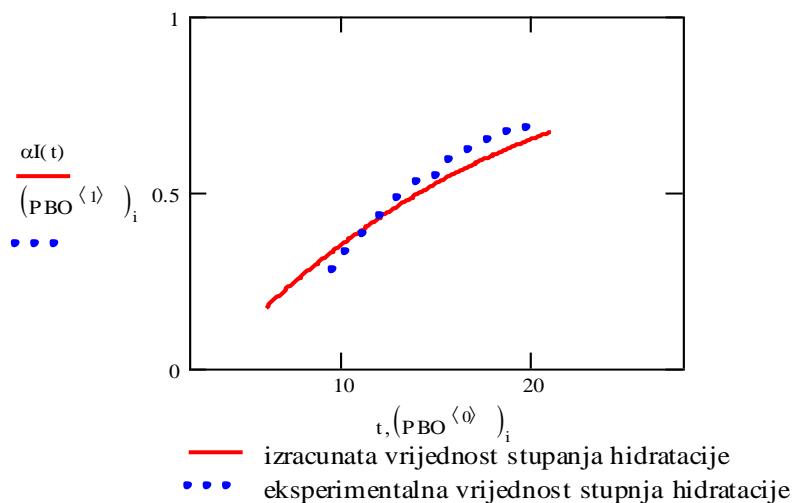
$$\alpha I_i := CI - \left[1 - K_I \cdot (PBO^{(0)})_i \right]^3$$

$$(PBO^{(0)})_i \alpha I_i =$$

9.5	0.319
10	0.342
10.5	0.362
11	0.382
11.5	0.399
12	0.416
12.5	0.431
13	0.445
13.5	0.458
14	0.47
14.5	0.48
15	0.49
15.5	0.499
16	0.506
16.5	0.513
17	0.519

$$t := 6, 6.1..21$$

$$\alpha I(t) := CI - [1 - K_I \cdot (t)]^3$$



Za izračun α -t podataka u području pod kontrolom procesa difuzije potrebno je definirati početne uvjete u točki prijelaza I-D, a to su vrijeme prijelaza i stupanj hidratacije u točki prijelaza, a za izračun nužno je odrediti vrijednost integracijske konstante CD

$$KI = 0.041$$

$$tID = 19.939$$

$$CI = 0.547$$

$$\alpha ID := CI - (1 - KI \cdot tID)^3 \quad \alpha ID = 0.541$$

$$KD = 1.92 \times 10^{-4}$$

$$CD := \alpha ID + [(1 - KD \cdot tID)^3] \quad CD = 1.53$$

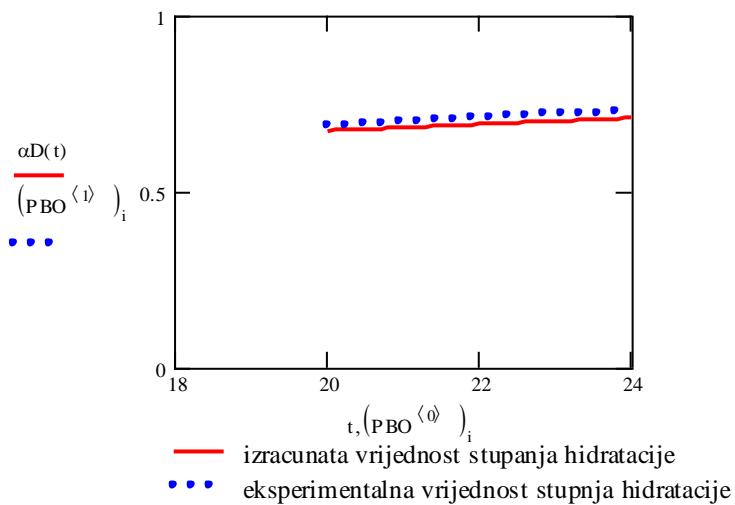
$$\alpha ID_i := CD - \left[1 - \sqrt{KD \cdot (PBO^{(0)})_i} \right]^3 \quad \alpha ID_i = \quad i := 40..48$$

0.652
0.655
0.658
0.661
0.664
0.667
0.669
0.672
0.675
0.677
0.68
0.682
0.684
0.687
0.689
0.691

$$KD = 1.92 \times 10^{-4}$$

$$\alpha D(t) := CD - [1 - KD \cdot (t)]^3$$

$$t := 20, 20.1..24$$



$$a := 1, 1.1..9.948$$

$$b := 9.948, 9.949, 19.938$$

$$c := 19.938, 19.939, 24$$

$$i := 1..48$$

$$\alpha nr(a) := 1 - \exp[-(Kn \cdot a)^n]$$

$$\alpha I(b) := CI - [1 - KI \cdot (b)]^3$$

$$\alpha D(c) := CD - [1 - KD \cdot (c)]^3$$

