

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

PRIMJENA DIFERENCIJALNE MIKROKALORIMETRIJE U ISTRAŽIVANJU
HIDRATACIJE CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

MARIJA MARTINOVIĆ
Mat. br. 375
Split, rujan 2010.

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

Veliko hvala dr. sc. Dražanu Joziću na savjetima i sugestijama koje su mi pružene tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na razumijevanju i podršci, koju su mi pružili tijekom studiranja.

Zadatak završnog rada

Obradom podataka prikupljenih primjenom diferencijalne mikrokolorimetrije (DMK) nad istraživanim sustavima cementnih pasta (CEM I 42,5R) sa i bez zamjenskog dodatka letećeg pepela (0 i 15 mas. %) te na temelju dobivenih podataka utvrditi utjecaj zamjenskog dodatka letećeg pepela na hidrataciju cementa (do 48 sati hidratacije pri $20 \pm 0,01$ °C).

SAŽETAK:

U radu je izvršena obrada podataka prikupljenih primjenom diferencijalnog mikrokalorimetra (DMK) na sustavima cementnih pasta. Cementne paste su pripravljene sa čistim portland cementom, tip CEM I 42,5R (Cemex Hrvatska, K. Sućurac), i pastama pripremljenim sa zamjenskim dodatkom letećeg pepela u iznosu od 15 mas. % na masu cementa.

Hidratacija u cementnim pastama je provedena pri temperaturi od $20 \pm 0,01$ °C uz omjer $V/C = 0,5$ (voda/cement). Podatci dobiveni na diferencijalnom mikrokalorimetru uvršteni su u program "Toplina hidratacije" te su dobivene vrijednosti oslobođene topline (Q_t) u cijelom reakcijskom periodu (do 48 sati hidratacije). Maksimalno oslobođena topline hidratacije (Q_{max}) određena je metodom otapanja. Primjenom izraza $\alpha = Q_t / Q_{max}$ određen je stupanj hidratacije (α) za svaku mjerenu vrijednost. Ovako generirane funkcionalne ovisnosti, tzv. α -t krivulje, poslužile su kao osnova za matematičko modeliranje, koje je provedeno uz osnovnu pretpostavku da se najsporiji procesi koji određuju sveukupnu brzinu hidratacije cementa odvijaju u smjeru $NR \rightarrow I \rightarrow D$.

Rezultati dobiveni nakon provedbe kinetičke analize ukazuju da dodatak letećeg pepela u portland cementu CEM I 42,5R utječe kao ubrzivač hidratacije cementa u ranoj fazi hidratacije cementa, u fazi u kojoj je proces nukleacije i rasta (NR) onaj koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije cementa. Skraćuje vrijeme trajanja procesa u kojem je NR proces koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije cementa, ali ujedno produžava vrijeme trajanja procesa interakcije na granici faza (I), što ima utjecaj na povećanje stupnja proreagiranosti cementa. Povećanje stupnja proreagiranosti cementa, uz prisutnost letećeg pepela, u ispitivanim sustavima je potvrda uloge i utjecaj letećeg pepela na procese hidratacije u kojima leteći pepeo služi kao nukleacijsko mjesto, fizikalna uloga zamjenskog dodatka.

SADRŽAJ

UVOD	
1. OPĆI DIO	- 2 -
1.1. SILIKATNI ILI PORTLAND CEMENT	- 2 -
1.2. HIDRATACIJA POJEDINAČNIH KLINKER MINERALA	- 4 -
1.2.1. Hidratacija alita (C_3S)	- 4 -
1.2.2. Hidratacija belita (C_2S)	- 5 -
1.2.3. Hidratacija aluminatne faze (C_3A)	- 5 -
1.2.4. Hidratacija aluminat-feritne faze (C_4AF)	- 6 -
1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA	- 7 -
1.4. DODATCI CEMENTU	- 8 -
1.4.1. Leteći pepeo	- 9 -
1.5. METODE I TEHNIKE ZA PRAĆENJE HIDRATACIJE CEMENTA	- 9 -
1.5.1. Mikrokolorimetrija	- 10 -
1.6. KINETIKA HIDRATACIJE CEMENTA	- 12 -
2. EKSPERIMENTALNI DIO	- 15 -
2.1. MATERIJALI KORIŠTENI U PRIPRAVI CEMENTNIH PASTA	- 15 -
2.1.1. Leteći pepeo	- 15 -
2.1.2. Cement	- 15 -
2.2. PRIPRAVA CEMENTNE PASTE	- 16 -
2.2.1. Mjerenje razvijene topline hidratacije diferencijalnim mikrokolorimetrom	- 16 -
2.2.2. Određivanje topline hidratacije metodom otapanja	- 17 -
2.3. MATEMATIČKA OBRADA PODATAKA	- 18 -
2.3.1. Razvoj kinetičkog modela hidratacijskog procesa	- 18 -
REZULTATI I RASPRAVA	- 15 -
3. REZULTATI I RASPRAVA	- 20 -
3.1. REZULTATI ANALIZE LETEĆEG PEPELA	- 20 -
3.2. UTJECAJ LETEĆEG PEPELA NA TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA	- 21 -
3.3. MATEMATIČKO MODELIRANJE	- 26 -
4. ZAKLJUČCI	- 30 -
5. LITERATURA	- 32 -
6. PRILOG	- 33 -

Silikatni ili portland cement predstavlja jedan od najvažnijih i najčešće korištenih tipova cemenata u graditeljstvu. Čisti portland cement, cement 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 fizikalnim 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 mjerenje specifične površine, gustoće, sadržaj vlage, sadržaj reaktivnog vapna, sadržaj alkalija te mineraloški sastav. Uglavnom je riječ o početnim i konačnim svojstvima cementa (nakon 28 dana) 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 takav pružio mogućnost da u potpunosti objasni 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 kinetika hidratacije cementa. Većina tih modela temelji se na 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 pripreme kompozita željenih svojstava.

U ovom radu kao zadatak je postavljeno određivanje utjecaja letećeg pepela korištenog kao zamjenskog dodatka cementu radi utvrđivanja njegovog utjecaja na kinetiku hidratacije cementa u ranoj fazi hidratacije do 48 sati u sustavima cementnih pasta pri izotermnim uvjetima hidratacije ($t=20 \pm 0,01$ °C).

1. OPĆI DIO

1.1. SILIKATNI ILI PORTLAND CEMENT

Silikatni ili portland cement predstavlja najčešće korišteno anorgansko mineralno vezivo u graditeljstvu. Prema europskoj normi HRN EN 197-1 portland cement se definira kao hidraulično vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena također ispod vode. Sirovina za proizvodnju portland cementa, odnosno cementnog klinkera je smjesa karbonatne i glinene komponente u omjeru 3:1. Prirodna sirovina koja približno zadovoljava ovaj omjer naziva se tupina. Pri komponiranju sirovine iz gline i vapnenaca kao sirovine se koristi vapnena komponenta vapnenac, kreda ili lapor. Vapnenac je po kemijskom sastavu CaCO_3 i raširen je u prirodi. Kemijski čisti oblici vapnenca su kalcit i aragonit. Kreda je sedimentna stijena koja je mekša od kalcita, dok je lapor po svom kemijskom sastavu prelazak od vapnenca prema glinama. Glina je druga važna komponenta za proizvodnju cementa koja služi kao glavni izvor SiO_2 i sporednih komponenti u sintezi minerala klinkera. Glavni sastojak u njoj su aluminosilikati s ugrađenim OH^- skupinama i molekulama vode [1, 2].

Proizvodnja portland cementa odvija se u rotacijskim pećima, koje su sa unutrašnje strane termički izolirane vatrostalnom opekom, $1,5^\circ$ nagnute u odnosu na podlogu te prilikom rada rotiraju brzinom od 3,46 okr./min. Nagib peći i konstantna rotacija omogućavaju protok sirovinskog „brašna“ sa vrha peći prema izlazu, koji je smješten na dnu u blizini samog plamenika. Za vrijeme prolaska kroz peć, sirovina prolazi kroz niz fizikalno kemijskih promjena koje su posljedica utjecaja različitih temperaturnih utjecaja unutar peći. Temperatura u peći se kreće do maksimalnih temperatura sinteriranja koje su u rasponu od $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$, što ovisi o fizikalno - kemijskim svojstvima i sastavu sirovinskog brašna. Temperature sinteriranja pri kojima se odvijaju reakcije kojima dolazi do nastajanja minerala klinkera karakterizirane su po tomu što se sirovina nalazi u djelomično rastaljenom stanju. Glavni minerali klinkera koji nastaju reakcijama sinteriranja su trikalcijev aluminat (alit), dikalcijev aluminat (belit), trikalcijev aluminat te tetrakalcijev aluminat ferit.

Portland cement je hidrauličko vezivo koje se dobiva procesima mljevenjem minerala klinkera uz dodatak gipsa u iznosu do 5 mas. %. Danas je u upotrebi više vrsta portland cementa dobivenih iz čistog portland cementa uz korištenje različitih zamjenskih dodataka klinkeru u fazi proizvodnje cementa te se tako dobivaju portland cementi s dodatcima karbonata, troske, letećeg pepela, silica fume ili pak njihove mješavine.

Kemijski sastav portland cementa izražava se preko sadržaja metalnih oksida Ca, Si, Al, Fe kao glavnih konstituanata te sadržaja alkalija Na i K, odnosno minornih konstituenata kao što je sadržaj Mn, Ti, P i dr. Često se prikazuje i sadržajem klinker minerala.

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav portland-cementnog klinkera izražen preko sadržaja metalnih oksida

Kemijski sastav minerala klinkera, mas. %			
SiO₂	16-26	CaO	58-67
Al₂O₃	4-8	MgO	1-5
Fe₂O₃	2-5	Na₂O+K₂O	0-1
Mn₂O₃	0-3	SO₃	0,1-2,5
TiO₂	0-0,5	P₂O₅	0-0,5
Gubitak žarenjem	0-0,5		

U kemiji cementa radi jednostavnosti prikaza dogovorom je prihvaćena uporaba kratica pa se tako za glavne i sporedne okside koriste sljedeće kratice: C=CaO, M=MgO, H=H₂O, S=SiO₂, K=K₂O, $\bar{C}$ =CaCO₃, A=Al₂O₃, N=Na₂O, F=Fe₂O₃ i $\bar{S}$ =SO₃. S obzirom na ovakav prikaz, osnovne minerale koji nastaju u cementnom klinkeru možemo prikazati na jedan od sljedećih načina uobičajenih u kemiji cementa:

Trikalcijev-silikat, 3CaO·SiO₂, odnosno C₃S ili alit

Dikalcijev-silikat, 2CaO·SiO₂, odnosno C₂S ili belit

Trikalcijev-aluminat, 3CaO·Al₂O₃, odnosno C₃A ili aluminatna faza

Tetrakalcijev-aluminat-ferit, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, odnosno C₄AF ili feritna faza

Alit odnosno C₃S s "onečišćenjima" je glavni mineral običnog portland cementnog klinkera o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa u ranoj fazi hidratacije, do 28 dana hidratacije. C₃S se formira reakcijom C₂S i CaO i to na temperaturama višim od 1250 °C, jer pri nižim temperaturama od 1250 °C dolazi do raspada na C₂S i CaO [1, 2].

Belit postoji u pet različitih strukturnih modifikacija od kojih je najznačajnija za cimente β-modifikacija, koja nastaje hlađenjem klinkera u temperaturnom intervalu od 780-800 °C.

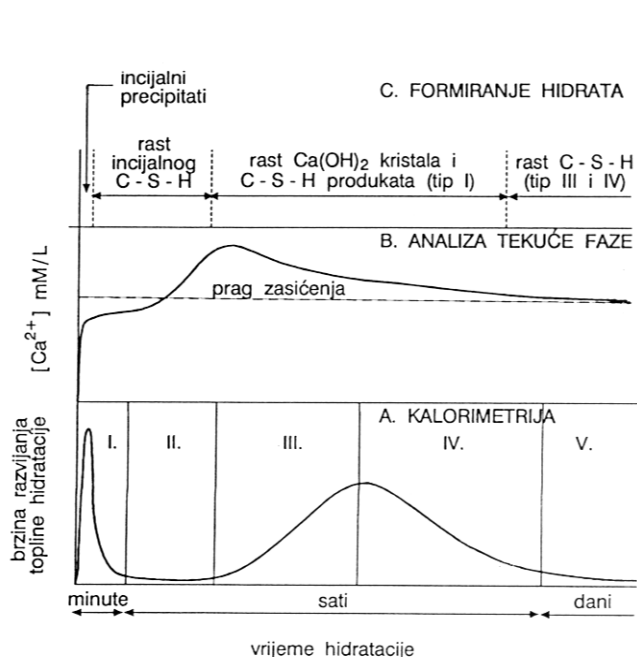
1.2. HIDRATACIJA POJEDINAČNIH KLINKER MINERALA

1.2.1. Hidratacija alita (C_3S)

Proces hidratacije alita je egzoterman proces ($\Delta H = -517 \pm 13 \text{ kJ/kg}$) pri čemu se oslobađa toplina u iznosu od $517 \pm 13 \text{ kJ/kg}$ uz izdvajanje kalcijevog hidroksida (CH, portlandita). Reakcija hidratacije C_3S prikazana je u jednadžbi (1):



U istraživanjima mehanizama hidratacije cementa C_3S je vrlo često korišten kao model hidratacije. Praćenje mehanizama i kinetike hidratacije moguće je preko nekoliko veličina od kojih se može izdvojiti toplina hidratacije C_3S i promjena sadržaja Ca^{2+} iona u tekućoj fazi u ovisnosti o vremenu hidratacije, kao što je prikazano na slici 1. Iz prikazane slike vidljivo je da se u procesima hidratacije alita razlikuje pet različitih perioda koji su prema nekim autorima podijeljeni na predindukcijski period (I), indukcijski period (II), period ubrzavanja (III), period usporavanja (IV) i period difuzije (V) [2].



Slika 1. Shematski prikaz promjena u sustavu C_3S – voda (omjer voda-čvrsto <1) u tijeku napredovanja hidratacije [2].

U predindukcijskom periodu dolazi do prvog kontakta između C_3S i vode i tu dolazi do ekstremno brzih reakcija prijelaza iona u otopinu, a taj period traje svega par minuta. Te reakcije u izrazito kratkom vremenu postižu maksimalnu brzinu koju predstavlja krivulja

topline razvijene procesom hidratacije, a naziva se krivulja hidratacijske topline. Nakon toga ona naglo pada na minimalnu vrijednost što upućuje da ubrzo nastupa period spore reakcije. Razlog naglog usporavanja je posljedica nastajanja metastabilnog inicijalnog C-S-H produkta na površini anhidridnih minerala klinkera te isti ima ulogu "zaštitnog sloja" na površini hidratizirajućeg zrnca C_3S [2].

U indukcijskom periodu reakcije hidratacije se i dalje odvijaju uz izdvajanje male količine topline uz konstantni prirast koncentracije Ca^{2+} i OH^- iona u tekućoj fazi koji je vidljiv sve do trenutka taloženja portlandita (CH), odnosno do završetka perioda indukcije. Završetkom perioda indukcije počinje ponovni period ubrzane hidratacije, koji se očituje kao ponovni prirast topline oslobođene procesom hidratacije uz istovremeni pad koncentracije Ca^{2+} iona u vodenoj otopini. Ovaj ponovni prirast topline, ujedno označava i početak procesa vezanja koji traje sve do početka perioda usporene hidratacije, gdje se ponovno uočava snižavanje topline hidratacije, a pripisuje se povećanju produkta hidratacije na anhidridnim česticama minerala klinkera i povećanju njegove gustoće. Nakon čega slijedi još veće usporavanje reakcije koje je posljedica povećanja gustoće nastalih produkata hidratacije u fazi usporene hidratacije i označava period u kojem je brzina hidratacije tj. toplina koja se oslobodi u reakcijama determinirana brzinom kontakata vode s preostalom anhidridnom masom klinker minerala. Brzina je u ovoj fazi određena brzinom difuzije reaktanata.

1.2.2. Hidratacija belita (C_2S)

Reakcija hidratacije C_2S je egzotermna ($\Delta H = -262$ kJ/kg) ali u manjoj mjeri nego hidratacija C_3S .

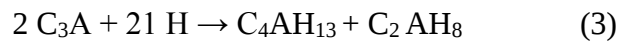


Produkti su identični produktima hidratacije C_3S , ali reakcije C_2S i vode odvijaju se 10 do 30 puta sporije prije nego što postanu difuzijom kontrolirane reakcije hidratacije [2]. Hidratacije C_3S i C_2S su jedne od najvažnijih reakcije hidratacije, jer određuju količinu nastale C-S-H faze kao i količinu slobodnog reaktivnog CH.

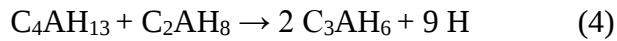
1.2.3. Hidratacija aluminatne faze (C_3A)

Trikalcij aluminat je najaktivniji u dodiru s vodom, ima veliki utjecaj na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježeg cementnog kompozita i njegovo rano očvršćivanje. Reakcija C_3A s vodom ovisi o više faktora kao što su: temperatura, omjer voda-čvrsto, veličina specifične površine C_3A , postupak miješanja, veličina uzorka koji hidratizira, postupak pripreme C_3A i prisutnost dodataka.

Reakcija trikalcij aluminata i vode može se prikazati jednadžbom:

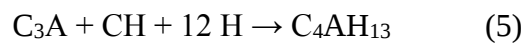


Reakcija C_3A sa vodom je dosta egzoterman proces, pri čemu se reakcijska smjesa zagrijava i dovodi do transformacije nastalih hidrata C_4AH_{13} heksagonske strukture u kubičnu strukturu uz razvijanje velike količine topline [2];

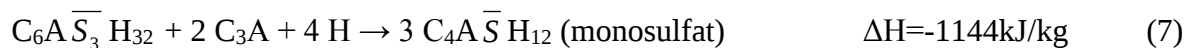
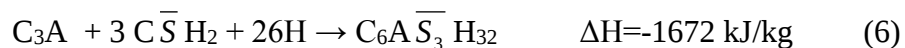


Prijelazom C_4AH_{13} u C_3AH_6 tj. heksagonskih hidrata u kubične, povećava se poroznost, narušava mikrostruktura hidratiziranog uzorka, a sve to utječe na smanjenje mehaničkih svojstava.

U prisutnosti vapna, C_3A reagira s vodom prema jednadžbi 5:



dok uz prisutnost i gipsa, aluminatna faza hidratizira stvarajući etringit, $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ [3];

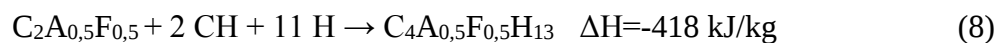


Reakcija gipsa sa C_3A u cementima je jako brza reakcija, pri čemu kao produkt nastaje etringit koji je netopljiv u vodi i taloži se na površini zrna i tako stvara prepreku brznoj hidrataciji [4]. Iz tog razloga gips u cementima ima ulogu regulatora brzine vezanja.

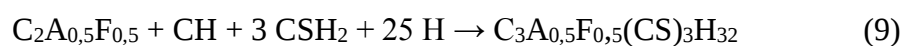
Brzina hidratacije postaje kontrolirana brzinom difuzije vode kroz etringitni sloj. Nakon što se sav raspoloživi sulfat utroši u reakciji s C_3A , etringit se transformira u monosulfatnu ($C_4A\bar{S}H_{12}$) formu u reakciji sa preostalim neproreagiranim C_3A [5].

1.2.4. Hidratacija aluminat-feritne faze (C_4AF)

Aluminat-feritna faza hidratizira slično aluminatnoj fazi, ali je u znatno manjoj mjeri egzotermna. Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati [2];

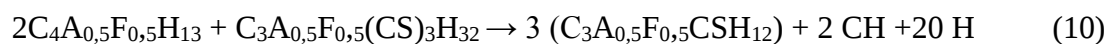


Uz prisutnost vapna i gipsa, hidratacijom C_4AF nastaje produkt koji je sličan produktu hidratacije C_3A , a prikazuje se



AF_t - faza

Kad se sav gips utroši, tad $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s AF_t - fazom stvarajući monosulfatnu fazu;

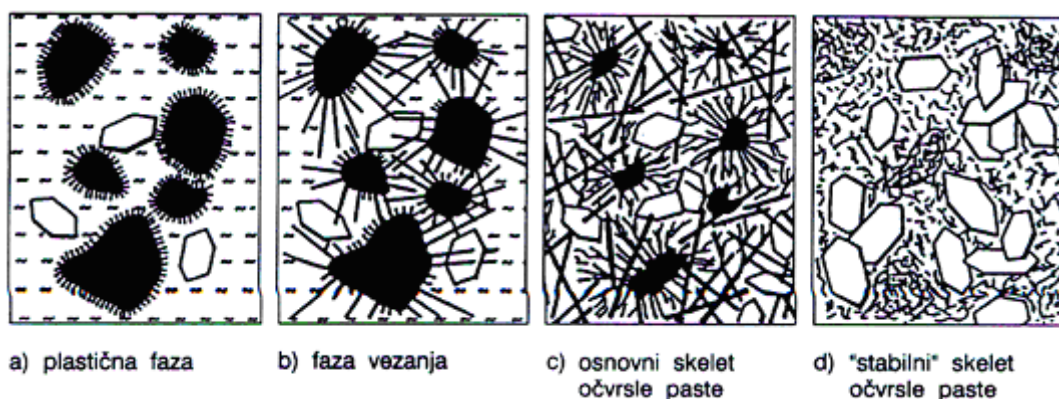


AF_t - faza

AF_m -faza

1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Kad se cement kao vezivo pomiješa s vodom dolazi do reakcije između konstituenata cementa i vode, tj. do hidratacije cementa. Proces hidratacije je vrlo složen fizikalno – kemijski proces koji za posljedicu ima vezivanje, ugušćivanje i skrućivanje (solidifikaciju) cementne smjese u krutu, čvrstu, kompaktnu masu sličnu kamenu – cementni kamen. Reakcije hidratacije teku u smjeru uspostave ravnoteže i odvijaju se dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata. Reakcijski sustav cement – voda je jako složen i teško je definirati faze procesa i uvjete ravnoteže. Iz tih razloga do danas proces hidratacije cementa nije u potpunosti objašnjen, a različite teorije pokušavaju objasniti hidrataciju cementa, njegovo vezivanje i očvršćivanje.



Slika 2. Proces hidratacije portland cementa [2]

Tako, Le Chatelierova kristalizacijska teorija (1887. g.), proces hidratacije pripisuje kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz njegove prezasićene otopine, a tvrdoću i čvrstoću cementne paste pripisuje postojanju adhezijskih sila među kristalićima tih hidratiziranih faza.

Michaelisova koloidna teorija (1892 – 1900. g.), pretpostavlja da u cementnoj pasti postoje takvi koloidni hidratacijski produkti kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa.

Bajkowa koloidno – kristalizacijska teorija (1930. g.), objedinjuje ove dvije teorije. Prema ovoj teoriji sve se tvari iz zasićene otopine mogu pojaviti u koloidnom obliku, da bi se kasnije te koloidne tvorevine transformirale u kristalne faze [5].

1.4. DODATCI CEMENTU

Utjecaji na hidrataciju portland cementa mogu se podijeliti na vanjske (omjer između vode i veziva, temperatura, način pripreme svježe paste i slično) i na utjecaje koji su vezani za prirodu svih komponenata u cementnom kompozitu. Portland cementu se dodaju različiti dodatci (aditivi) i to uglavnom radi utjecaja na jedno od njegovih svojstava kao što su reološka svojstva, mehanička svojstva, ali i zbog povećanja ekonomičnosti proizvodnje cementa te smanjenja štetnog utjecaja na okoliš. Naime, ukoliko je riječ o korištenju različitih mineralnih dodataka u procesima proizvodnje cementa, kao što su otpadi iz različitih industrija (leteći pepeo, mikrosilika – silica fume i troska iz proizvodnje željeza) ovaj pozitivni učinak se odražava na veliki utjecaj na smanjenje količine otpada deponiranog u okoliš, očuvanju prirodnih resursa, smanjenju ispuštanja stakleničkih plinova u okoliš (1t cementa = 1 tona CO₂), smanjenje utroška energije u procesima proizvodnje cementa. Dok drugi tip aditiva, uglavnom organskog podrijetla dodaje se u znatno manjoj količini u odnosu na spomenute, te se koriste u pripravi cementnih kompozita [6].

Mineralni dodatci s obzirom na njihovo podrijetlo mogu se podijeliti na prirodne (vulkanski pepeo) i industrijske dodatke (leteći pepeo, troska visokih peći, filtarska SiO₂ prašina, pepeo rižinih ljuski itd.) [2]. Zajednička karakteristika svih navedenih mineralnih dodataka je sklonost istih da reagiraju sa hidratacijski nastalim portlanditom, gdje kao produkt reakcije nastaje CSH faza, koja naknadno doprinosi mehaničkim svojstvima cementnih kompozita te utječe na trajnost i otpornost cementnih kompozita za vrijeme njihove uporabe.

Prema definiciji pucolani pripadaju materijalima koji sadrže SiO₂ ili SiO₂ i Al₂O₃ a sami nemaju vezivna svojstva, ali fino disperzirani uz dodatak vode i vapna kemijski reagiraju s kalcijevim hidroksidom i stvaraju spojeve s hidrauličnim svojstvima [5].

Reaktivnost portland cementa je značajno veća u usporedbi s pucolanskim materijalima, jer cement počinje vezati za manje od 1 sata, dok pucolanska reakcija započinje tek nakon nekoliko dana, tjedana ili mjeseci [7].

Na osnovu prethodno iznesenog uporaba pucolanski aktivnih mineralnih dodataka u cementima osim što utječu na ekonomičniju i ekološki prihvatljiviju proizvodnju cementa u reakcijama hidratacije svojom ulogom u procesima hidratacije u konačnici utječu na povećanje otpornosti na sulfatnu koroziju, penetraciju klorida, povećava gustoću cementnog matriksa, smanjuje sadržaj OH⁻ iona te time utječe na trajnost cementnog kompozita.

1.4.1. Leteći pepeo

Prema definiciji po ASTM C 618 standardu, leteći pepeo je ostatak nakon spaljivanja ugljena u modernim termoelektranama (u energijske svrhe) te predstavlja isključivo materijal koji je zaostao i separiran iz elektrostatskih filterskih postrojenja, što znači da se svaki pepeo ne može izjednačiti s letećim pepelom.

Kemijski sastav letećih pepela varira ovisno o vrsti i kvaliteti uporabljenog ugljena te se na temelju kvalitete, koja se određuje prema sadržaju reaktivnih alumosilikata, sadržaja slobodnog CaO, specifičnoj površini dijeli prema ASM C618 na dvije klase i to F i C klasu (klasa F sadržaj CaO manji od 10 mas.%, dok je klasa C sadržaj CaO iznad 10 mas.%). Na sličan način prema standardu za cemente HRN EN 196-1 isti dodatci se dijele na dvije klase prema istom kriteriju i to na klasu w-silikatni i v-kalcitni leteći pepeo) [6].

Veliki dio podataka o letećem pepelu je do sada istražen i uglavnom svi se slažu da uporabom letećeg pepela u cementnim kompozitima utječe na smanjenje mehaničkih svojstava cementnih kompozita, ali i na sniženje topline hidratacije u takvim sustavima. Zbog postojanja pucolanske reakcije u takvim sustavima, u kasnijoj fazi hidratacije ovaj pad koji se uočava u ranoj fazi hidratacije u mehaničkim svojstvima se kompenzira te se mehanička svojstva gotovo izjednačavaju sa čistim cementima. Povećanja mehaničkih svojstava ponekad premašuju vrijednosti čistih cementnih sustava. Utjecaj na smanjenje topline hidratacije ima vrlo veliki značaj u pripravi betona namijenjenih masivnim objektima, jer njihovom uporabom u takvim objektima dobivaju se kompoziti znatno boljih mehaničkih svojstava, što je posljedica odvijanja procesa hidratacije na nižim temperaturama [6].

1.5. METODE I TEHNIKE ZA PRAĆENJE HIDRATACIJE CEMENTA

Koja će se metoda koristiti pri određivanju pojedinih parametara hidratacije ovisi prvenstveno o tome što se želi ispitati.

Metode određivanja topline hidratacije cementa mogu se podijeliti u dvije grupe:

- a) računske metode i
- b) eksperimentalne metode.

Eksperimentalne metode određivanja topline hidratacije cementa izvode se pomoću kalorimetrijskih uređaja. S obzirom na vrstu i namjenu kalorimetra, u praksi se najčešće koriste dva tipa i to [8]:

- kalorimetri s konstantnom temperaturom, ili
- kalorimetri s promjenjivom temperaturom.

S obzirom na način izvođenja mjerenja, eksperimentalno određivanje topline hidratacije provodi se na dva načina:

- direktnom metodom, ili
- indirektnom metodom.

U metode direktnog mjerenja spadaju adijabatska metoda i metoda termos boca, a u metode indirektnog mjerenja topline hidratacije spada metoda otapanja [8].

Za analizu hidratacije od prvih minuta naročito su pogodne kalorimetrijske metode, pomoću kojih se određuje nastala toplina pri samom procesu hidratacije. S obzirom koji je kalorimetar korišten, razvoj topline se prati od trenutka dodavanja vode pa do nekoliko dana hidratacije.

1.5.1. Mikrokolorimetrija

Mikrokolorimetrija je suvremena istraživačka tehnika i kao takva ima dvostruku primjenu; i to kao analitička i kao termodinamička tehnika. Entalpija je veličina koja je skupa s molekulskom masom konstantna i karakteristična za neku tvar, a u slučaju da joj je određena i Gibbsova slobodna energija tj. pokretačka sila reakcije onda je ona termodinamički u potpunosti određena [8].

Mikrokolorimetar je osnovni dio kalorimetrijskih uređaja i on kao takav definira se kao instrument kojim se mogu mjeriti količine topline od $4 \cdot 10^{-4}$ J pa na više, te registrira promjene temperature od 10^{-7} do 10^{-8} °C uz upotrebu male količine reakcijskih komponenti reda mikromola [9].

Oni prate fizikalno - kemijske promjene koje su posljedica promjene topline u toku odvijanja kemijske reakcije.

Mogu se podijeliti u pet vrsta ovisno o principu djelovanja [8]:

- izoperibolni
- izotermni
- a) s faznim prijelazom
- b) s termoelektričnom pumpom
- adijabatski
- kondukcijski

Mikrokolorimetrijska metoda kao direktna metoda istraživanja omogućuje istraživanje heterogenih reakcijskih sustava kao što je i sustav cement – voda. Kalorimetrijski uređaji mogu biti napravljeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. U mikrokolorimetrijskim uređajima, gdje se zahtjeva visoka osjetljivost, primjenjuje se sustav

dvije kalorimetrijske jedinice, pa se takvi mikrokolorimetri nazivaju "diferencijalni mikrokolorimetri".

Kod diferencijalnog mikrokolorimetra registrira se diferencijalni signal između dva termopara, koji pripadaju dvjema kalorimetrijskim jedinicama [8].

Proces koji se proučava odvija se u jednoj kalorimetrijskoj jedinici, a druga služi kao "termička tara" i u njoj se nalazi referentni ili inertni sustav čime se uklanjaju smetnje izazvane okolinom.

Toplinski efekt koji se oslobodi u mikrokolorimetrijskoj ćeliji u vremenu dt u najjednostavnijem slučaju može se prikazati kao suma toplina [9]:

dQ_1 – toplina koja daje porast temperature unutar mikrokolorimetra

dQ_2 – toplina koju mikrokolorimetar propušta ovisno o postignutoj promjeni temperature $d\theta$ do postizanja izotermnog stanja.

$$dQ_1(t) = C_p \cdot d\theta(t) \quad (11)$$

$$dQ_2(t) = \alpha \cdot \theta(t) \cdot dt \quad (12)$$

gdje je:

C_p – toplinski kapacitet mikrokolorimetrijskog sustava, $J/^\circ C$

α – konstanta propustljivosti mikrokolorimetra, $J/^\circ C \text{ min}$.

Razvijena toplina dQ koja se oslobodi u vremenu dt u mikrokolorimetru jednaka je:

$$dQ(t) = dQ_1(t) + dQ_2(t) = C_p \cdot d\theta(t) + \alpha \cdot \theta(t) \cdot dt \quad (13)$$

$$\alpha = C_p \cdot \beta \quad (14)$$

gdje je:

β – konstanta hlađenja, min^{-1} .

U svrhu praćenja brzine hidratacije u cementnim pastama diferencijalna mikrokolorimetrija se upotrebljava kao metoda pomoću koje se "insitu" prate promjene oslobađanja topline hidratacije, a dobiveni podatci tj. promjene koje su nastale za vrijeme hidratacije uočavaju se na samim krivuljama, a upotrebljavaju se u matematičkom modeliranju. Odnosno, različiti dodatci u cimente mogu utjecati na oblike krivulja topline hidratacije, na konačno ukupnu oslobođenu toplinu u vremenu u kojima se prati toplina hidratacije ispitivanih sustava. Osim samog utjecaja na toplinu koja je oslobođena u određenom vremenu kao i brzini oslobađanja topline ovi podatci se mogu upotrijebiti i za detaljnije istraživanje kinetike hidratacije cementa kao i utjecaja pojedinih dodataka na kinetiku hidratacije [7].

1.6. 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 [5].

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 temperature, (ΔT) 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 [4].

Kinetička analiza hidratacije cementa temelji se na istraživanjima vremenske promjene promatranog efekta (oslobođena toplina hidratacije, sadržaj portlandita- Ca(OH)_2 , sadržaj kemijski vezane vode) istraživanih 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 [11] 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 (15), odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku jednadžbom (16):

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} = k_{NR} \cdot t \quad (15)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \cdot k_{NR}^n \cdot t^{n-1} \cdot e^{-(k_{NR} \cdot t)^n} \quad (16)$$

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 [10]. 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 (17), odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku jednadžbom (18):

$$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_I \cdot t \quad (17)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3 \cdot k_I \cdot (1 - k_I \cdot t)^2 \quad (18)$$

gdje je:

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

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 (19), odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku jednadžbom (20):

$$(1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = k_D \cdot t \quad (19)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \cdot k_D \cdot \frac{(1 - (k_D \cdot t)^{\frac{1}{2}})^2}{(k_D \cdot t)^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

gdje je:

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

Osnova za razvoj matematičkog modela hidratacije cementa su α - t funkcije. Deriviranjem integralnih α - t funkcija (jednadžbe (15), (17) i (19)) dobivaju se kinetički modeli tj. diferencijalni kinetički oblici jednadžbi (jednadžbe (16), (18) i (20)), za koje integralne

funkcije α - t predstavljaju parcijalna rješenja. Diferencijalne jednačbe 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 $NR \rightarrow I \rightarrow D$ sustav diferencijalnih jednačbi predstavlja osnovu za razvoj matematičkog modela kinetike hidratacije. Prema pretpostavljenom modelu ($NR \rightarrow I \rightarrow D$), 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. 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} . Vremena prijelaza definirana su uvjetom da su brzine dva slijedna procesa jednake, kako je prikazano jednačbama (21) i (22):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{NR} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_I \quad (21)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_I = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_D \quad (22)$$

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 nehidratiziranog 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].

EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI KORIŠTENI U PRIPRAVI CEMENTNIH PASTA

2.1.1. Leteći pepeo

Leteći pepeo korišten u ovom eksperimentalnom radu je podrijetlom iz termoelektrane Plomin – 2 (Rabac). Dodan je cementnim pastama kao zamjenski dodatak. Fizikalno – kemijska svojstva korištenog leteće pepela prikazan su u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav letećeg pepela (izražen preko oksida odgovarajućih metala) i zahtjevi normne specifikacije ASTM C 618 za leteći pepeo klase F,

Sadržaj oksida	mas. %	ASTM C618
SiO ₂	59,46	(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)= min.70%
Al ₂ O ₃	19,91	
Fe ₂ O ₃	9,93	
CaO	2,81	
MgO	0,84	5,0 max.
SO ₃	0,18	5,0 max.
Na ₂ O	0,40	
K ₂ O	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), m ² kg ⁻¹	312,9	

2.1.2. Cement

Industrijski portland cement, tipa CEM I 42,5R, proizveden je u tvornici "CEMEX", u Kaštel Sućurcu u Hrvatskoj i to mljevenjem minerala klinkera portland cementa i određene količine gipsa. Kemijska analiza cementa provedena je prema hrvatskoj normi HRN B.C8. 020-75, a fizičke osobine cementa određene su prema HRN B.C8. 024-63 i HRN B.C8. 023-63. Kemijske i fizikalne osobine cementa su prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Kemijsko - fizikalne osobine cementa, CEM I 42,5R

Kemijski sastav /mas. %	
SiO ₂	21,02
Al ₂ O ₃	5,25
Fe ₂ O ₃	2,73
CaO	63,73
MgO	1,70
SO ₃	2,72
Na ₂ O	0,21
K ₂ O	0,82
C ₃ S	56,38
C ₂ S	18,04
C ₃ A	9,30
C ₄ AF	8,29
Gubitak žarenjem, %	2,80
Sadržaj vlage, %	0,2
Fizikalne karakteristike cementa	
Specifična masa, kg/m ³	2,564
Specifična površina, Blain, m ² /kg	332,9
Normalna konzistencija, %	29
Početak vezivanja	2h 20min
Kraj vezivanja	4h 0min

2.2. PRIPRAVA CEMENTNE PASTE

Uzorci navedenog cementa i letećeg pepela (LP) sušeni su 1 sat u sušioniku pri temperaturi od 105 °C. Za pripravu pasta s dodatkom letećeg pepela dio cementa je pripravljen bez dodatka letećeg pepela a dio s dodatkom od 15 mas. % LP. Oznaka uzoraka je prema navedenim udjelima letećeg pepela: PB0C i PB15C. Kontrolni uzorak, tj. uzorak bez zamjenskog dodatka letećeg pepela, je oznake PB0C.

Paste su pripravljene miješanjem cementa bez i s dodatkom LP s redestiliranom vodom. Vodovezivni (voda/(cement+LP)) omjer je 0,5 za sve paste.

Tako pripravljenim uzorcima cementnih pasta određivana je:

- oslobođena toplota hidratacije, tijekom 48 sati hidratacije pri temperaturi od $20 \pm 0,01$ °C, uporabom diferencijalnog mikrokolorimetra (DMK), i
- toplina hidratacije, poslije 90 dana hidratacije pri temperaturi od 20 ± 1 °C, metodom otapanja prema normi HRN B.C8.028-75 (pri $20 \pm 0,1$ °C).

2.2.1. Mjerenje razvijene topline hidratacije diferencijalnim mikrokolorimetrom

Aparatura za diferencijalnu mikrokolorimetriju sastoji se od osnovnih dijelova i to od: diferencijalni mikrokolorimetar, termostatski uređaj i uređaj za registriranje (Data Loggera),

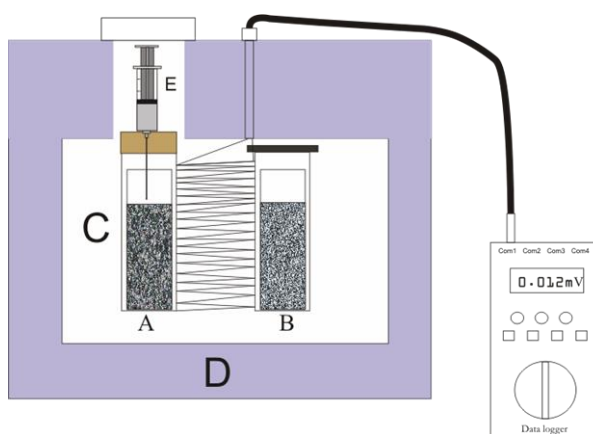
slika 3. Da bi se uspješno odredila toplina hidratacije potrebno je na određeni način pripremiti uzorak i aparaturu. Priprema uzorka sastoji se u točnom vaganju mase cementa i mase vode (može i vodena otopina aditiva ako se oni koriste u hidrataciji) potrebne za hidrataciju prema faktoru V/K (kruto; cement + LP) koji je zadan. Pomoću analitičke vage odredi se određena masa cementa, koja se stavi u držač uzorka te u mjernu ćeliju mikrokolorimetra.

Držač uzorka se sastoji od dva dijela;

- a) unutarnji dio-napravljen je iz polietilenske vrećice (PE) i
- b) vanjski dio-napravljen iz Al-folije.

Polietilenska vrećica je otporna na agresivnost reakcijske smjese cementa i vode (visoki pH), dok Al-folija omogućuje brz i dobar prijenos topline na stijenku reakcijske tj. mjerne ćelije mikrokolorimetra. Dimenzije držača odgovaraju dimenzijama reakcijske ćelije.

U mjernu ćeliju DMK stavlja se homogenizirana smjesa cementa i zamjenskog dodatka LP (0 i 15 mas. %) ukupne mase 4 g koja je termostatorirana pri temperaturi $20 \pm 0,01$ °C. Za početak mjerenja injekcijskom špricom doda se 2 cm³ deionizirane vode (V/C = 0,5). Podatci s mikrokolorimetra (μV) pomoću Data Loggera bilježe se svakih 5 minuta u trajanju do 48 sati hidratacije pri stalnoj temperaturi od $20 \pm 0,01$ °C.



Slika 3. Shematski prikaz diferencijalnog mikrokolorimetra (DMK); A - mjerna ćelija, B - referentna ćelija, C - odvojeni termički izolirani prostor u kojeg su smještene ćelije A i B, E - injektiranje potrebne vode, D - termostatorirana vodena kupelj.

2.2.2. Određivanje topline hidratacije metodom otapanja

Za određivanje razvijene topline hidratacije poslije 90 dana hidratacije u sustavima cement - leteći pepeo - voda koristila se metoda otapanja nehidratiziranih i hidratiziranih uzoraka. Homogeniziranoj smjesi cementa i zamjenskog dodatka LP (0 i 15 mas. %) ukupne mase 15 g, doda se 7 cm³ deionizirane vode (V/C = 0,5). Posuda se hermetički zatvori i

smješta u termostatiranu prostoriju temperature 20 ± 1 °C. Toplina hidratacije uzorcima cementne paste bez i sa zamjenskim dodatkom LP određena je poslije 90 dana hidratacije metodom otapanja prema hrvatskoj normi HRN B.C8. 027-75.

2.3. MATEMATIČKA OBRADA PODATAKA

2.3.1. Razvoj kinetičkog modela hidratacijskog procesa

Na temelju mjerenih podataka dobivenih metodom diferencijalne mikrokolorimetrije u sustavima pasta bez i s dodatkom letećeg pepela tijekom 48 sati hidratacije, određena je toplina hidratacije u određenim vremenskim intervalima. Toplina koja se oslobodi pri hidrataciji cementa je posljedica hidratacije klinker minerala cementa, gipsa, slobodnog vapna (CaO), MgO i drugih prisutnih konstituenata u cementu te predstavlja ukupnu toplinu hidratacije za određeno vrijeme hidratacije, t . Na temelju oslobođene topline hidratacije u vremenu t i ukupno oslobođene topline hidratacije nakon 90 dana hidratacije, $Q_{\max}$ (određena metodom otapanja) moguće je u točno definiranim vremenima odrediti stupanj hidratacije [10] prema jednadžbi (23):

$$\alpha_{(t)} = \frac{Q_t}{Q_{\max}} \quad (23)$$

gdje je:

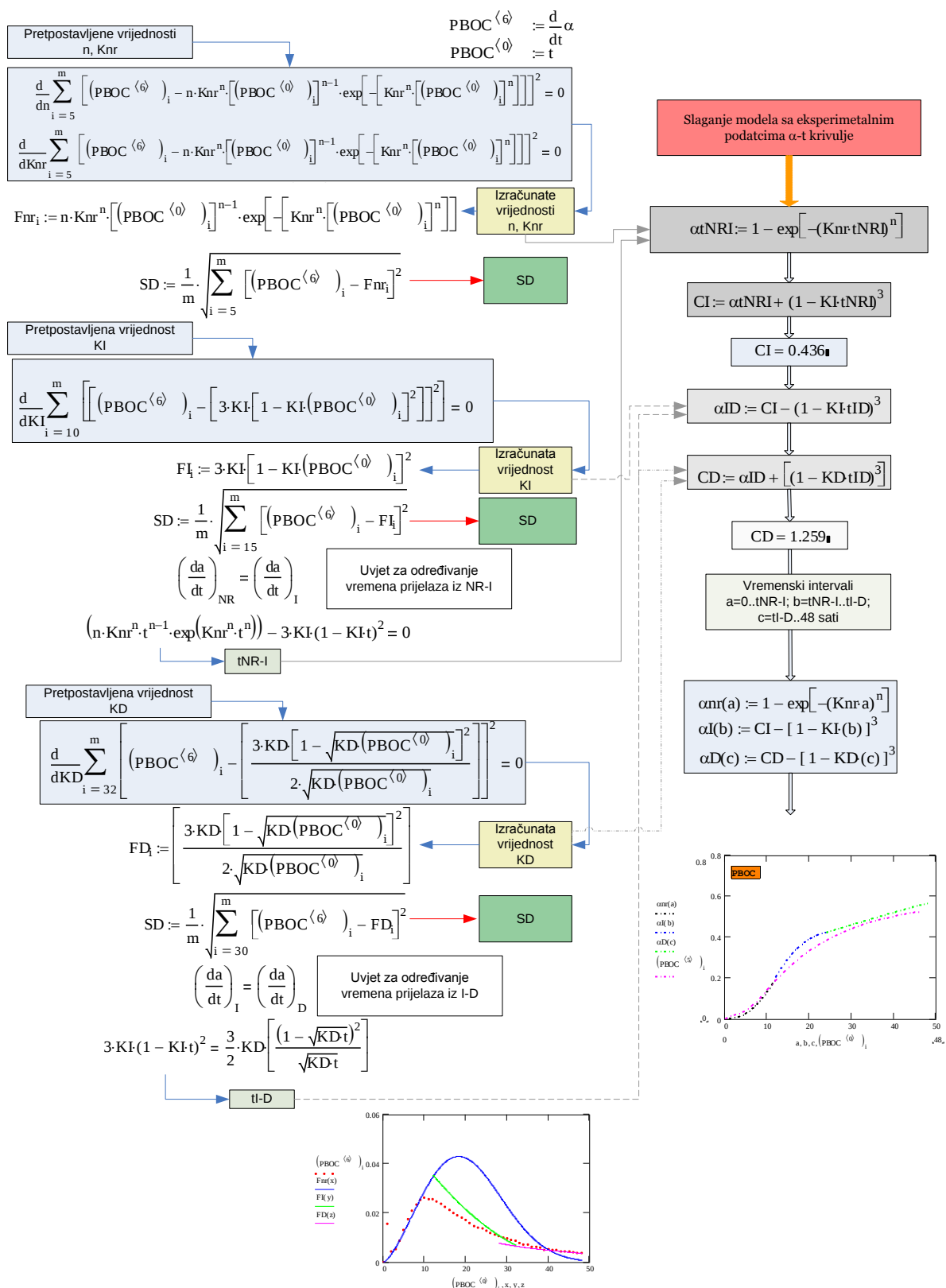
$Q_{(t)}$ - toplina oslobođena u vremenu t , J,

$Q_{\max}$ - ukupna toplina oslobođena u vremenu $t_{\max}$, J.

Pri hidrataciji čistog minerala, $\alpha_{(t)}$ predstavlja stupanj hidratacije (stupanj proreagiranosti) minerala. Međutim, pri hidrataciji cementa, $\alpha_{(t)}$ je posljedica kombiniranih efekata svih prisutnih konstituenata cementa i predstavlja stupanj hidratacije cementa.

U mikrokolorimetriji, stupanj hidratacije α , ovisi o oslobođenoj toplini koja je posljedica ukupnog efekta hidratacije.

Iz eksperimentalnih $d\alpha/dt - t$ podataka određeni su kinetički parametri procesa hidratacije u sustavu cement - voda bez i sa dodatkom letećeg pepela prema pretpostavljenom kinetičkom modelu (NR→I→D) uz pomoć matematičkog programskog paketa *Mathcad 2000 Professional*. Shematski prikaz modela prikazan je blok dijagramom na slici 4. Odstupanje krivulja kinetičkog modela s eksperimentalnim α - t krivuljama procijenjena je uvrštavanjem izračunatih kinetičkih parametara (n , k_{NR} , k_I , k_D) i vremena prijelaza jednog procesa u drugi (t_{NR-I} i t_{I-D}) u matematički model.



Slika 4. Shematski prikaz matematičkog modeliranja procesa hidratacije u sustavima cement - leteći pepeo.

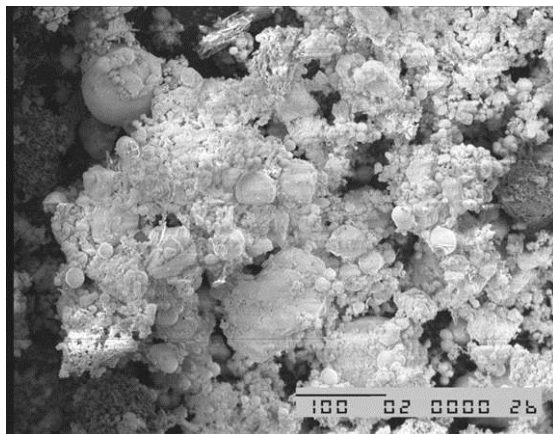
REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. REZULTATI ANALIZE LETEĆEG PEPELA

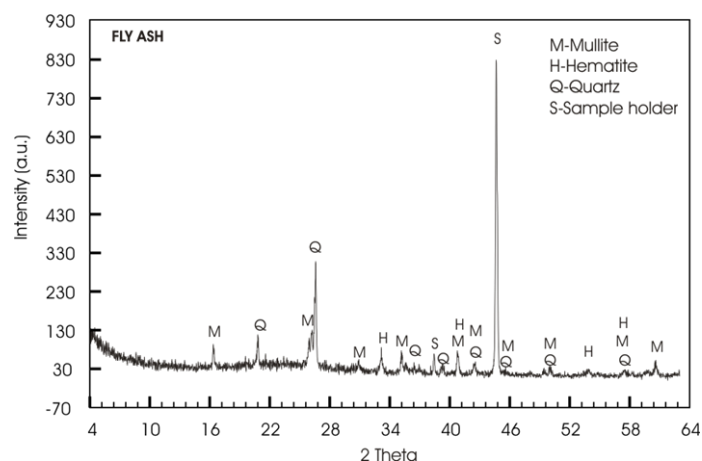
Rezultati kemijske analize letećeg pepela (LP) iz TE Plomin 2 prikazani su u tablici 2. Iz tablice je vidljivo da elektrofiltarski pepeo sadrži 78,43 mas. % ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) i 2,81 mas. % CaO, te se sukladno američkoj normnoj specifikaciji ASTM C 618 (tablica 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“ ($2,6 - 2,7 \text{ kgm}^{-3}$) [1, 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 5. Morfologija letećeg pepela snimljena uporabom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) [7].

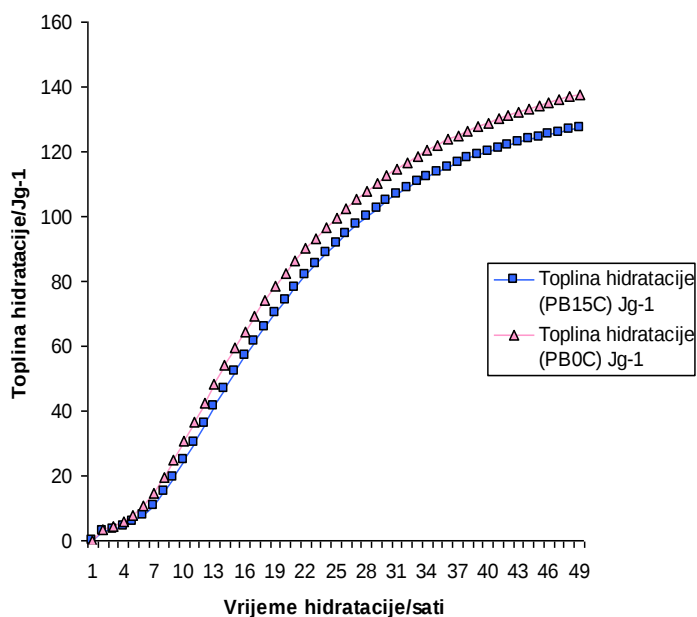
Difrakcijske slike polikristalnih uzorka praha letećeg pepela, snimljene u širokom kutnom području od $4 - 60^\circ 2\theta$ (slika 6), ukazuju da leteći pepeo pored kristalne sadrži i određeni udio amorfne faze. Glavne kristalne faze, utvrđene analizom difrakcijskih slika uzorka letećeg pepela, su: mulit, hematit i kvarc. Prošireni (difuzni) difrakcijski maksimum u kutnom području $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ukazuje na prisutnost amorfne (strukturno neuređene) aluminosilikatne faze [7].



Slika 6. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka letećeg pepela iz TE Plomin 2 [7].

3.2. UTJECAJ LETEĆEG PEPELA NA TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA

Vrijednosti oslobođene topline hidratacije cementa bez i sa dodatkom letećeg pepela (15 mas.%) u periodu do 48 sati hidratacije pri izotermnim uvjetima ($t=20 \pm 0,01$ °C) prikazani su na slici 7 i u tablici 4.



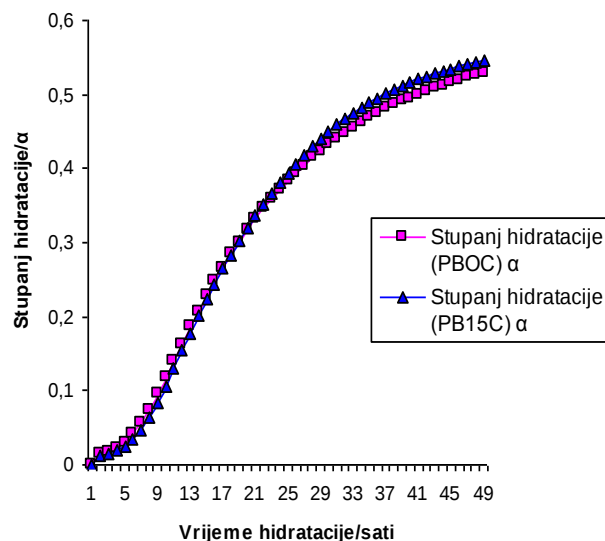
Slika 7. Podatci dobiveni korištenjem diferencijalne mikrokolorimetrije; ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije.

Tablica 4. Ukupno oslobođena toplina nehidratiziranih uzoraka cementa sa i bez dodataka letećeg pepela nakon 90 dana ($V/C=0,5$, $t=20 \pm 1$ °C) kao i ukupno oslobođena toplina hidratacije u periodu do 48 h hidratacije u sustavima cementnih pasta ($V/C=0,5$, $t=20 \pm 0,01$ °C)

Uzorci	Ukupna toplina, J	Toplina po jedinici mase, Jg ⁻¹
PBO0	550,8508	137,7127
PB15C	509,3148	127,3287

Općenito, utjecaj letećeg pepela na hidrataciju portland cementa ovisi o njegovom udjelu kao i vrsti korištenog letećeg pepela, odnosno o njegovoj reaktivnosti. Iz tablice 4. može se uočiti da uzorak bez dodatka letećeg pepela (PB0C) razvija ukupnu toplinu hidratacije do 48 sati hidratacije u sustavima pasta u iznosu od 137.7127 Jg⁻¹, dok ukupno razvijena toplina hidratacije u sustavu s dodatkom letećeg pepela od 15 mas. % (PB15C) iznosi 127.3287 Jg⁻¹. Odnosno oslobođena toplina nakon 90 dana hidratacije, u uzorku bez dodatka letećeg pepela (PB0C), iznosi 550,8508 Jg⁻¹, dok ukupno razvijena toplina hidratacije u sustavu s dodatkom letećeg pepela od 15 mas. % (PB15C) iznosi 509,3148 Jg⁻¹. Ovo smanjenje ukupno oslobođene količine topline u periodu od 48 sati i nakon 90 dana hidratacije ukazuje da dodatak letećeg pepela, dodan cementu kao zamjenskog dodatka, ima vrlo bitnu ulogu u snižavanju topline hidratacije cementa. Ova uloga je vrlo bitna pri izgradnji masivnih objekata. Naime, u masivnim objektima temperatura reakcijske smjese se može povisiti i do 80 °C što bitno narušava razvoj normalne mikrostrukture cementnih kompozita, ubrzava procese hidratacije, snižava vrijeme obrade i ugradnje, dovodi do naglog gubitka vode potrebne za reakcije hidratacije te utječe na naglo skupljanje cementnih kompozita što sve ukupno utječe na pad mehaničkih svojstava te snižava vrijeme uporabe građevine.

Izračunate vrijednosti topline hidratacije (prema relaciji 19), stupnja proreagiranoosti cementa (prema relaciji 23, slika 8) i vrijednosti brzine hidratacije ($d\alpha/dt$) za svaku mjerenu vrijednost prikazane su u tablicama 5 i 6.



Slika 8. Ovisnost stupnja hidratacije o vremenu hidratacije za uzorak cementne paste sa i bez zamjenskim dodatkom letećeg pepela hidratizirane do 48 sati

Iz usporedbe stupnja proreagiranosti za sustave pasta bez i sa zamjenskim dodatkom letećeg pepela ($\alpha - t$ krivulje), prikazane na slici 8, vidljivo je povećanje stupnja hidratacije tijekom vremena za uzorak koji sadrži leteći pepeo u odnosu na uzorak bez dodatka. Rezultat ukazuje da dodatak letećeg pepela utječe na povećanje stupnja izreagiranosti cementa. Ovaj podatak potvrđuje da leteći pepeo u ranoj fazi hidratacije ima fizikalnu ulogu, ulogu nukleacijskog mjesta. Naime, u toj ranoj fazi hidratacije produkti se talože na površini čestica letećeg pepela čime se površina minerala klinkera rasterećuje i time se povećava stupanj izreagiranosti cementa.

Tablica 5. Vrijednosti termonapona (mjerni signal) na DMK, izračunate vrijednosti za: toplinu, brzine i stupanj hidratacije, te diferencijal stupnja hidratacije tijekom 48 sati hidratacije u sustavu cementne paste bez dodatka letećeg pepela ($V/C = 0,5$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina hidratacije	Stupanj hidratacije	Diferencijal stupnja hidratacije
h	μV	Jg^{-1}	$\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	α	da/dt
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,0000	60,0000	3,5814	3,5814	0,0138	0,0138
2,0000	28,0000	4,5192	0,9378	0,0174	0,0036
3,0000	26,0000	5,7288	1,2096	0,0220	0,0046
4,0000	38,0000	7,6792	1,9504	0,0295	0,0075
5,0000	58,0000	10,6766	2,9975	0,0410	0,0115
6,0000	78,0000	14,6234	3,9468	0,0562	0,0152
7,0000	96,0000	19,4001	4,7767	0,0745	0,0184
8,0000	110,0000	24,7923	5,3923	0,0953	0,0207
9,0000	120,0000	30,6103	5,8180	0,1176	0,0224
10,0000	125,0000	36,6045	5,9942	0,1407	0,0230
11,0000	124,0000	42,4779	5,8734	0,1632	0,0226
12,0000	124,0000	48,3635	5,8856	0,1858	0,0226
13,0000	120,0000	54,0104	5,6468	0,2075	0,0217
14,0000	115,0000	59,4077	5,3973	0,2283	0,0207
15,0000	110,0000	64,5676	5,1600	0,2481	0,0198
16,0000	104,0000	69,4306	4,8630	0,2668	0,0187
17,0000	98,0000	74,0088	4,5782	0,2844	0,0176
18,0000	93,0000	78,3618	4,3531	0,3011	0,0167
19,0000	88,0000	82,4776	4,1158	0,3169	0,0158
20,0000	84,0000	86,4157	3,9381	0,3320	0,0151
21,0000	78,0000	90,0446	3,6289	0,3460	0,0139
22,0000	72,0000	93,3887	3,3441	0,3588	0,0128
23,0000	68,0000	96,5674	3,1787	0,3711	0,0122
24,0000	66,0000	99,6756	3,1082	0,3830	0,0119
25,0000	62,0000	102,5695	2,8939	0,3941	0,0111
26,0000	58,0000	105,2735	2,7040	0,4045	0,0104
27,0000	55,0000	107,8474	2,5739	0,4144	0,0099
28,0000	52,0000	110,2789	2,4315	0,4237	0,0093
29,0000	48,0000	112,5083	2,2294	0,4323	0,0086
30,0000	46,0000	114,6672	2,1589	0,4406	0,0083
31,0000	44,0000	116,7312	2,0640	0,4485	0,0079
32,0000	42,0000	118,7002	1,9691	0,4561	0,0076
33,0000	38,0000	120,4550	1,7548	0,4628	0,0067
34,0000	35,0000	122,0796	1,6246	0,4691	0,0062
35,0000	34,0000	123,6811	1,6016	0,4752	0,0062
36,0000	31,0000	125,1159	1,4347	0,4808	0,0055
37,0000	30,0000	126,5276	1,4117	0,4862	0,0054
38,0000	28,0000	127,8321	1,3046	0,4912	0,0050
39,0000	24,0000	128,9224	1,0902	0,4954	0,0042
40,0000	25,0000	130,1212	1,1988	0,5000	0,0046
41,0000	24,0000	131,2481	1,1269	0,5043	0,0043
42,0000	23,0000	132,3276	1,0795	0,5085	0,0041
43,0000	21,0000	133,2999	0,9723	0,5122	0,0037
44,0000	20,0000	134,2370	0,9371	0,5158	0,0036
45,0000	20,0000	135,1863	0,9493	0,5194	0,0036
46,0000	19,0000	136,0759	0,8896	0,5229	0,0034
47,0000	18,0000	136,9180	0,8421	0,5261	0,0032
48,0000	17,0000	137,7127	0,7947	0,5292	0,0031

Tablica 6. Vrijednosti termonapona (mjerni signal) na DMK, izračunate vrijednosti za: toplinu, brzine i stupanj hidratacije, te diferencijal stupnja hidratacije tijekom 48 sati hidratacije u sustavu cementne paste s 15 mas. % zamjenskog dodatka letećeg pepela (V/C = 0,5; T = 20 °C).

Vrijeme h	Termonapon μV	Toplina hidratacije Jg^{-1}	Brzina hidratacije $\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	Stupanj hidratacije α	Diferencijal stupnja hidratacije da/dt
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,0000	45,0000	2,6861	2,6861	0,0115	0,0115
2,0000	22,0000	3,4491	0,7630	0,0148	0,0033
3,0000	20,0000	4,3739	0,9248	0,0188	0,0040
4,0000	26,0000	5,6814	1,3074	0,0244	0,0056
5,0000	40,0000	7,7511	2,0697	0,0333	0,0089
6,0000	60,0000	10,8435	3,0924	0,0466	0,0133
7,0000	80,0000	14,8852	4,0417	0,0639	0,0174
8,0000	95,0000	19,5777	4,6925	0,0841	0,0202
9,0000	108,0000	24,8628	5,2851	0,1068	0,0227
10,0000	115,0000	30,4068	5,5440	0,1306	0,0238
11,0000	117,0000	35,9846	5,5778	0,1545	0,0240
12,0000	116,0000	41,4783	5,4937	0,1781	0,0236
13,0000	114,0000	46,8648	5,3865	0,2013	0,0231
14,0000	110,0000	52,0370	5,1722	0,2235	0,0222
15,0000	105,0000	56,9596	4,9227	0,2446	0,0211
16,0000	100,0000	61,6450	4,6853	0,2647	0,0201
17,0000	95,0000	66,0930	4,4480	0,2838	0,0191
18,0000	91,0000	70,3633	4,2704	0,3022	0,0183
19,0000	85,0000	74,3245	3,9611	0,3192	0,0170
20,0000	83,0000	78,2396	3,9151	0,3360	0,0168
21,0000	78,0000	81,8807	3,6411	0,3516	0,0156
22,0000	75,0000	85,4038	3,5232	0,3668	0,0151
23,0000	68,0000	88,5459	3,1420	0,3803	0,0135
24,0000	66,0000	91,6541	3,1082	0,3936	0,0133
25,0000	63,0000	94,6077	2,9536	0,4063	0,0127
26,0000	60,0000	97,4189	2,8112	0,4184	0,0121
27,0000	56,0000	100,0280	2,6091	0,4296	0,0112
28,0000	52,0000	102,4472	2,4193	0,4400	0,0104
29,0000	48,0000	104,6766	2,2294	0,4495	0,0096
30,0000	47,0000	106,8952	2,2186	0,4591	0,0095
31,0000	41,0000	108,7679	1,8727	0,4671	0,0080
32,0000	39,0000	110,5946	1,8267	0,4749	0,0078
33,0000	36,0000	112,2666	1,6720	0,4821	0,0072
34,0000	33,0000	113,7963	1,5297	0,4887	0,0066
35,0000	32,0000	115,3029	1,5066	0,4952	0,0065
36,0000	29,0000	116,6427	1,3398	0,5009	0,0058
37,0000	27,0000	117,8998	1,2571	0,5063	0,0054
38,0000	25,0000	119,0620	1,1622	0,5113	0,0050
39,0000	24,0000	120,1889	1,1269	0,5161	0,0048
40,0000	22,0000	121,2087	1,0198	0,5205	0,0044
41,0000	20,0000	122,1335	0,9248	0,5245	0,0040
42,0000	18,0000	122,9634	0,8299	0,5281	0,0036
43,0000	17,0000	123,7581	0,7947	0,5315	0,0034
44,0000	16,0000	124,5053	0,7472	0,5347	0,0032
45,0000	16,0000	125,2647	0,7594	0,5379	0,0033
46,0000	15,0000	125,9645	0,6997	0,5409	0,0030
47,0000	15,0000	126,6764	0,7120	0,5440	0,0031
48,0000	14,0000	127,3287	0,6523	0,5468	0,0028

Za razvoj matematičkog modela i određivanje kinetičkih parametara procesa hidratacije cementa korišteni su rezultati kalorimetrijske analize. Dobiveni podaci mogu se izravno prenijeti u računalo, gdje se toplina hidratacije i stupanj hidratacije mogu izračunati pomoću programa "Toplina hidratacije". Tako se dobiju $\alpha - t$ podatci. Iz $\alpha - t$ podataka grafički se računaju $da/dt - t$ podatci, što ujedno predstavlja i prvi korak matematičkog modeliranja. Eksperimentalne $da/dt - t$ krivulje (tablica 5 i 6) poslužile su kao baza za određivanje kinetičkih parametara po modelu opisanom u poglavlju 1.6. i shematski prikazano na slici 4.

Oslobodena toplina u istraživanjima provedenim na DMK u procesima hidratacije u sustavu cement – voda bez i sa dodatkom letećeg pepela registrira se kao promjena mjernog potencijala odnosno termonapona (μV) u vremenu (h). Stupanj hidratacije, α , ne mjeri se direktno nego se izračunava na temelju izmjerene topline tijekom hidratacijskog procesa (opisano u poglavlju 2.3.1., jednadžba 23.).

3.3. MATEMATIČKO MODELIRANJE

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 15) i u diferencijalnom obliku (jednadžba 16). U drugom stadiju hidratacije ukupna brzina je određena reakcijom na granici faza, a opisuje se jednadžbom (17) u integralnom obliku i s jednadžbom (18) u diferencijalnom obliku. Dok u trećoj fazi kao osnovni proces pretpostavlja se proces difuzije koji se opisuje u integralnom obliku jednadžbom (19) i u diferencijalnom obliku jednadžbom (20). Kada jedan kontrolirajući proces zamjenjuje drugi, njihove brzine (da/dt) moraju biti jednake kao što je prikazano jednadžbama (21) i (22).

Pretpostavljenim modelom primjenom jednadžbi (16), (18), (20), (21) i (22) moguće je procijeniti vrijednosti kinetičkih parametara procesa hidratacije u sustavu cement – leteći pepeo – voda, kao što su: n , k_{NR} , k_I , k_D , t_{NR-I} te t_{I-D} . U prilogu su prikazani cjeloviti matematički modeli za oba ispitivana sustava. Procijenjene vrijednosti kinetičkih parametara n , k_{NR} , k_I i k_D prikazana su u tablici 7. Vidljivo je da vrijednost konstante nukleacije i rasta, k_{NR} , iznosi $k_{NR}=0.037 \text{ h}^{-1}$ za sustav bez dodatka letećeg pepela a za sustav sa 15 mas. % letećeg pepela iznosi $k_{NR}=0.040 \text{ h}^{-1}$. Ovo ukazuje da je proces nukleacije i rasta (NR) hidratacijskih produkata u sustavu sa dodatkom letećeg pepela brži u odnosu na sustav bez

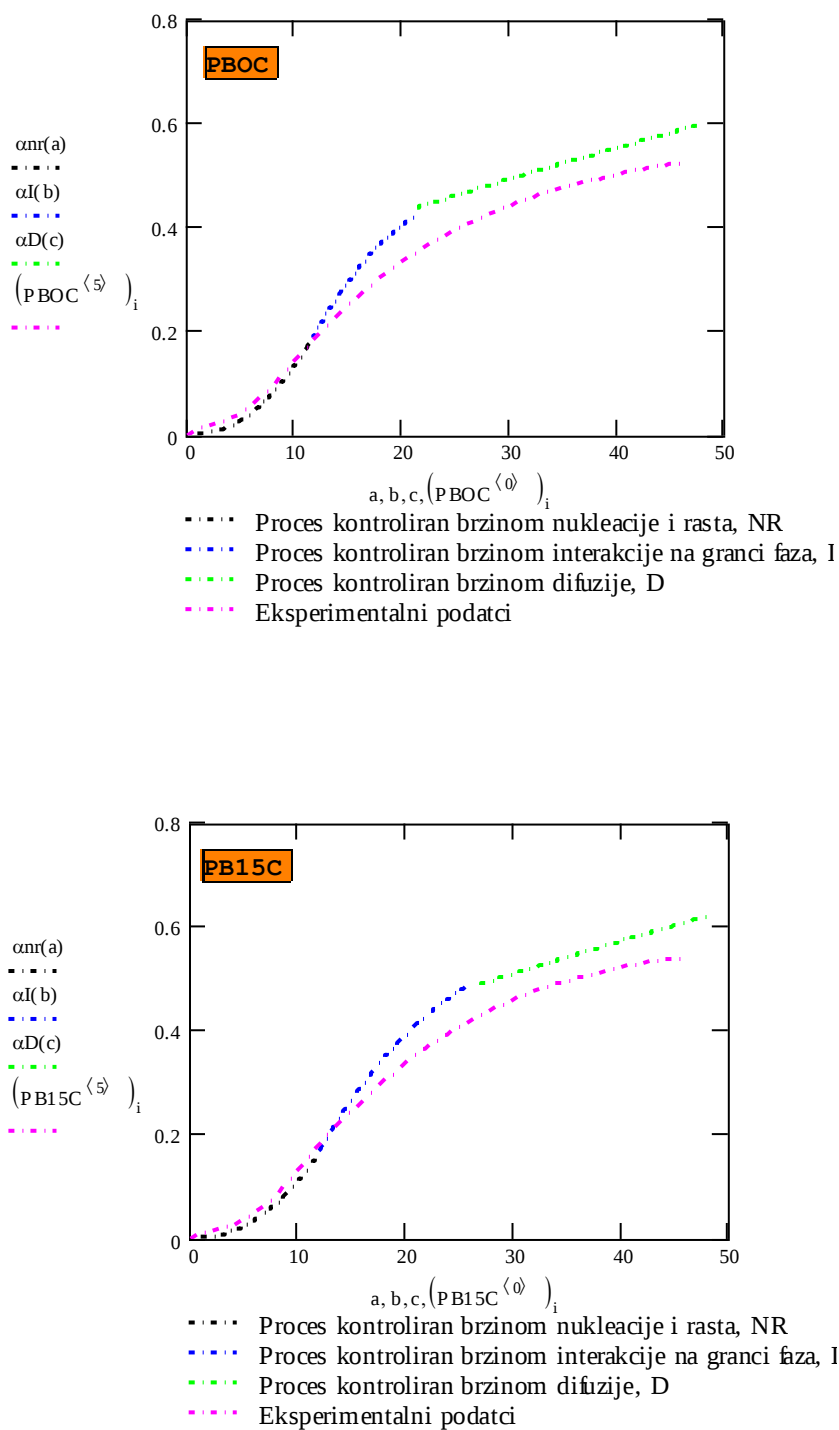
dodatka letećeg pepela. Vrijednost eksponenta n , koji je funkcija geometrije rasta kristala iznosi $n=2.127$ za sustave bez dodatka letećeg pepela te $n=2.368$ za sustave sa dodatkom letećeg pepela od 15 mas. %.

Brzinu procesa interakcije na granici faza opisuje konstanta k_I . Vrijednost konstante k_I u sustavu bez dodatka letećeg pepela iznosi $k_I=0.028 \text{ h}^{-1}$ a s dodatkom letećeg pepela od 15 mas. % iznosi $k_I=0.022 \text{ h}^{-1}$. Ovi podatci ukazuju na smanjenje brzine hidratacijskih 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 $t_{NR-I}=11.921 \text{ h}$, dok u sustavima sa dodatkom letećeg pepela od 15 mas. % vrijeme prijelaza iznosi $t_{NR-I}=11.304 \text{ h}$. Drugim riječima, u sustavima sa dodatkom letećeg pepela skraćen je period trajanja kontrolirajućeg procesa NR i 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 $t_{I-D}=24.304 \text{ h}$ dok za sustave sa dodatkom letećeg pepela od 15 mas. % iznosi $t_{I-D}=25.086 \text{ h}$. Vrijednosti konstante difuzije, k_D , iznosi 0.002399 h^{-1} za sustav PB0C te 0.002538 h^{-1} za sustav PB15C.

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.



Slika 9. Slaganje eksperimentalnih $\alpha - t$ krivulja s matematičkim modelom, jednadžbe (16, 18 i 20) za sustav PB0C i PB15C.

Neslaganje podataka $\alpha - t$ krivulja dobivenih matematičkim modelom i eksperimentalnim podacima može se pripisati postojanju i drugih procesa koji nisu uključeni u model $NR \rightarrow I \rightarrow D$ a odvijaju se simultano sa procesom interakcije na granici faza (I) i

procesom difuzije (D) u područjima u kojima je procijenjeno da su upravo oni koji kontroliraju sveukupnu brzinu hidratacije cementa.

Tablica 7. Vrijednosti kinetičkih parametara (k_{NR} , k_I i k_D) i standardne devijacije pojedinih procesa

Uzorak	Udio LP mas. %	Konstanta brzine procesa nukleacija i rast, K_{NR}	Standardna devijacija, sd	Konstanta brzine procesa interakcija na granici faza, K_I	Standardna devijacija, sd	Konstanta brzine procesa difuzije, K_D	Standardna devijacija, sd
PBOC	0	0,037	$7,533 \cdot 10^{-4}$	0.028	$1.068 \cdot 10^{-3}$	$2.399 \cdot 10^{-3}$	$9.495 \cdot 10^{-5}$
PB15C	15	0,040	$3,56 \cdot 10^{-4}$	0.022	$9.678 \cdot 10^{-4}$	$2.538 \cdot 10^{-3}$	$1.896 \cdot 10^{-4}$

4. ZAKLJUČCI

Na temelju prikazanih rezultata dobivenih primjenom DMK, kao mjerne tehnike nad sustavima pasta cement-leteći pepeo – voda mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Iz podataka o količini oslobođene topline vidljivo je da zamjenski dodatak letećeg pepela utječe na smanjenje ukupno oslobođene topline u ispitivanom sustavu te na povećanje stupnja proreagiranosti cementa.
- Povećanje stupnja proreagiranosti cementa sa zamjenskim dodatkom letećeg pepela u iznosu od 15 mas. % ukazuje na ulogu letećeg pepela kao nukleacijskog mjesta u ranoj fazi hidratacije cementa, čime se oslobađa površina anhidridnih čestica cementa (produkti hidratacije se talože na česticama letećeg pepela) i na taj način favorizira reakciju hidratacije cementa.
- Prema procijenjenim kinetičkim parametrima, k_{NR} , te njenoj vrijednosti za PBOC i PB15C vidljiv je porast njene vrijednosti s povećanjem udjela letećeg pepela sa vrijednosti $0,037 \text{ h}^{-1}$ na vrijednost $0,040 \text{ h}^{-1}$ što ukazuje da leteći pepeo utječe kao ubrzivač procesa NR u početnoj fazi hidratacije.
- Vrijeme trajanja procesa nukleacije i rasta s povećanjem udjela letećeg pepela u ispitivanim sustavima se skraćuje sa 11,921 h na 11,304 h što dodatno potvrđuje konstataciju da leteći pepeo utječe na povećanje brzine hidratacije.
- Snižavanje brzine hidratacije u fazi kada je najsporiji proces interakcija na granici faza s povećanjem udjela letećeg pepela sa vrijednosti $0,028 \text{ h}^{-1}$ na vrijednost $0,022 \text{ h}^{-1}$ ukazuju na sporije procese hidratacije koji su direktno povezani s nastalim produktima u fazi nukleacije i rasta. Iz čega bi se moglo zaključiti da su isti produkti u sustavima sa dodatkom letećeg pepela nešto gušći, pravilniji i kompaktniji u odnosu na sustav bez dodataka letećeg pepela, a što za posljedicu ima manju brzinu hidratacije u fazi interakcije na granici faza.
- Kompaktnost produkta hidratacije utječe također i na vrijeme u kojem je interakcija na granici faza dominantna tako da je vrijeme trajanja procesa interakcije na granici faza traje do 25,086 h, dok je u sustavima bez dodataka letećeg pepela interakcija na

granici faza dominantna do 24,304 h., nakon čega je difuzija proces koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije.

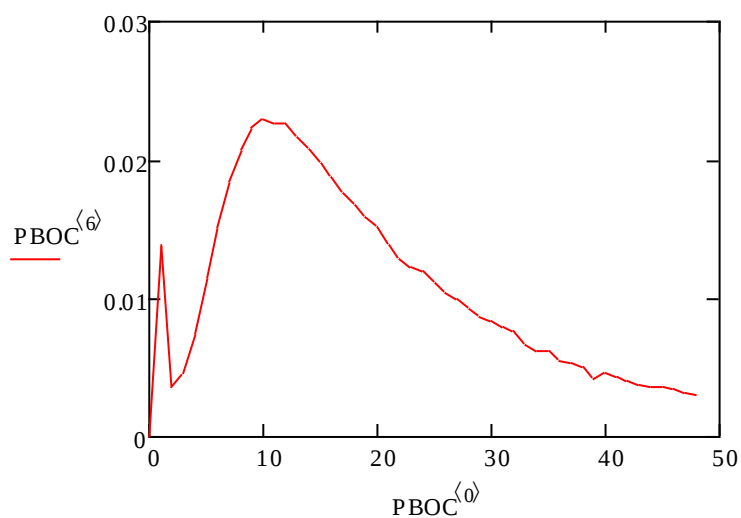
5. LITERATURA

1. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic press inc., New York, 1992.
2. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
3. P. Krolo, Vježbe iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2000. (interna skripta).
4. P. Dabić, Studij komparativne kinetičke analize hidratacije cementa, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2004.
5. M. Erceg, Kinetička analiza rane hidratacije industrijskog portland cementa uz dodatak amorfnog SiO₂, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2000.
6. D. Jozić, J. Jelić, I. Janjatalović, Influence of the coarse fly ash on the mechanical properties of the cement, ceramics silikaty 2 (2010) 144 – 151.
7. D. Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
8. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, 1999. (interna skripta).
9. M. Labor, Ispitivanje karakteristika i uvođenje u rad diferencijalnog mikrokolorimetrijskog sustava, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1991.
10. P. Dabić, R. Krstulović, D. Rušić, A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1017-1021.
11. I. Jelenić, A. Bezjak, M. Bujan, Utjecaj strukturnih karakteristika dikalcijevog silikata na njegovu aktivnost u procesu hidratacije, Cement, Zagreb, Br. 3 (1976) .

6. PRILOG

PBOC:=

	0	1	2	3	4	5	6
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	1	60	0	3.58	3.58	0.01	0.01
4	2	28	0	4.52	0.94	0.02	0
5	3	26	0	5.73	1.21	0.02	0
6	4	38	0	7.68	1.95	0.03	0.01
7	5	58	0	10.68	3	0.04	0.01
8	6	78	0	14.62	3.95	0.06	0.02
9	7	96	0	19.4	4.78	0.07	0.02
10	8	110	0	24.79	5.39	0.1	0.02
11	9	120	0	30.61	5.82	0.12	0.02
12	10	125	0	36.6	5.99	0.14	0.02
13	11	124	0	42.48	5.87	0.16	0.02
14	12	124	0	48.36	5.89	0.19	0.02
15	13	120	0	54.01	5.65	0.21	0.02
16	14	115	0	59.41	5.4	0.23	0.02
17	15	110	0	64.57	5.16	0.25	0.02
18	16	104	0	69.43	4.86	0.27	0.02
19	17	98	0	74.01	4.58	0.28	0.02
20	18	93	0	78.36	4.35	0.3	0.02
21	19	88	0	82.48	4.12	0.32	0.02
22	20	84	0	86.42	3.94	0.33	0.02
23	21	78	0	90.04	3.63	0.35	0.01
24	22	72	0	93.39	3.34	0.36	0.01
25	23	68	0	96.57	3.18	0.37	0.01
26	24	66	0	99.68	3.11	0.38	0.01
27	25	62	0	102.57	2.89	0.39	0.01
28	26	58	0	105.27	2.7	0.4	0.01
29	27	55	0	107.85	2.57	0.41	0.01
30	28	52	0	110.28	2.43	0.42	0.01
31	29	48	0	112.51	2.23	0.43	0.01
32	30	46	0	114.67	2.16	0.44	0.01
33	31	44	0	116.73	2.06	0.45	0.01
34	32	42	0	118.7	1.97	0.46	0.01
35	33	38	0	120.45	1.75	0.46	0.01
36	34	35	0	122.08	1.62	0.47	0.01
37	35	34	0	123.68	1.6	0.48	0.01
38	36	31	0	125.12	1.43	0.48	0.01
39	37	30	0	126.53	1.41	0.49	0.01
40	38	28	0	127.83	1.3	0.49	0.01
41	39	24	0	128.92	1.09	0.5	0
42	40	25	0	130.12	1.2	0.5	0
43	41	24	0	131.25	1.13	0.5	0
44	42	23	0	132.33	1.08	0.51	0
45	43	21	0	133.3	0.97	0.51	0
46	44	20	0	134.24	0.94	0.52	0
47	45	20	0	135.19	0.95	0.52	0
48	46	19	0	136.08	0.89	0.52	0
49	47	18	0	136.92	0.84	0.53	0
50	48	17	0	137.71	0.79	0.53	0



PROCJENA KINETIČKIH PARAMETARA

$m := 13$
 $i := 7..m$

$(PBOC^{(0)})_i$

5
6
7
8
9
10
11

$(PBOC^{(6)})_i$

0.012
0.015
0.018
0.021
0.022
0.023
0.023

Given

$$\frac{d}{dn} \sum_{i=5}^m \left[(PBOC^{(6)})_i - n \cdot K_{nr} \cdot \left[(PBOC^{(0)})_i \right]^{n-1} \cdot \exp \left[- \left[K_{nr} \cdot \left[(PBOC^{(0)})_i \right]^n \right] \right] \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{dK_{nr}} \sum_{i=5}^m \left[(PBOC^{(6)})_i - n \cdot K_{nr} \cdot \left[(PBOC^{(0)})_i \right]^{n-1} \cdot \exp \left[- \left[K_{nr} \cdot \left[(PBOC^{(0)})_i \right]^n \right] \right] \right]^2 = 0$$

$$\text{Minerr}(n, K_{nr}) = \begin{pmatrix} 2.127 \\ 0.037 \end{pmatrix}$$

$K_{nr} := 0.03$ $n := 2.12$

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

$$SD := \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\sum_{i=5}^m \left[(PBOC^{(6)})_i - Fnr_i \right]^2}$$

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

NUKLEACIJA I RAST, NR

$(PBOC^{(0)})$ = vrijeme hidratacije, t,

$(PBOC^{(6)})$ = brzina hidratacije, d/dt

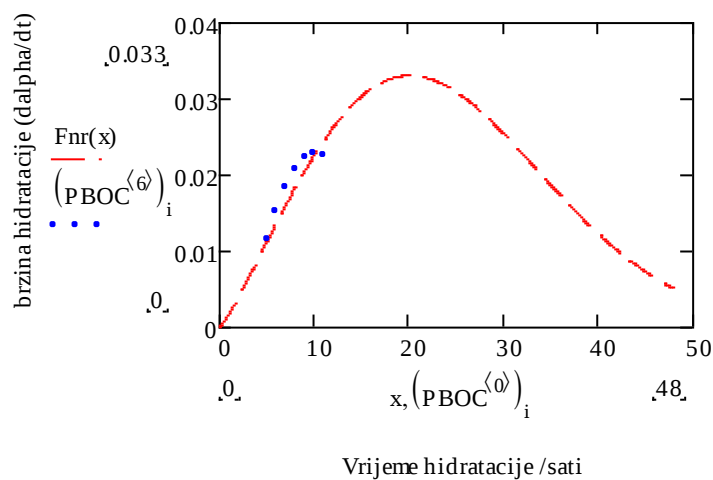
Početne vrijednosti za n i K_{nr}:

$n := 2$ $K_{nr} := 0.03$

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

$x := 0, 0.1..48$

$$SD = 7.533 \times 10^{-4}$$



INTERAKCIJA NA GRANICI FAZA, I

 $m := 17$
 $i := 13..n$
 $(PBOC^{(6)})_i$

11
12
13
14
15

 $(PBOC^{(6)})_i$

0.023
0.023
0.022
0.021
0.02

Početna vrijednost za KI

 $KI := 0.02$

Given

$$\frac{d}{dKI} \sum_{i=12}^m \left[\left[(PBOC^{(6)})_i - \left[3 \cdot KI \cdot \left[1 - KI \cdot (PBOC^{(6)})_i \right]^2 \right] \right]^2 \right] = 0$$

Find(KI) = 0.028

 $KI := 0.02$

Izračunata vrijednost konstante procesa interakcije na granici faza, k_I (u modelu KI)

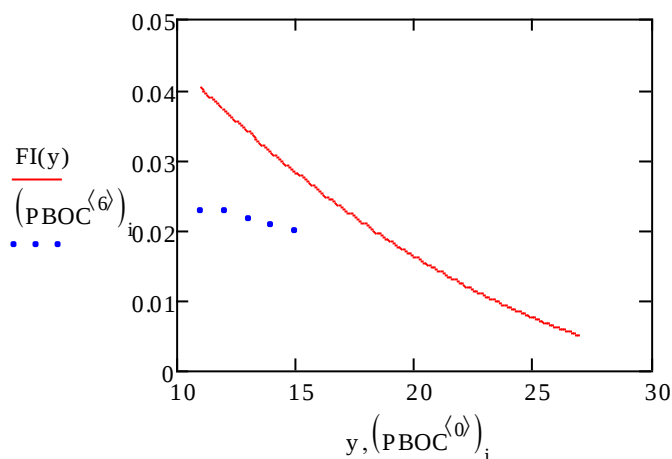
$$FI_i := 3 \cdot KI \cdot \left[1 - KI \cdot (PBOC^{(6)})_i \right]^2$$

$$SD := \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\sum_{i=15}^m \left[(PBOC^{(6)})_i - FI_i \right]^2}$$

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

 $y := 11.0, 11.1..27$

$$SD = 1.068 \times 10^{-3}$$



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 $t := 10$

$n = 2.127$ $K_{nr} = 0.037$ $KI = 0.028$

Given

$$\left(n \cdot K_{nr} \cdot t^{n-1} \cdot \exp(K_{nr} \cdot t^n)\right) - 3 \cdot KI \cdot (1 - KI \cdot t)^2 = 0$$

Find(t) = 11.921

tNRI := 11.92

Izračunate vrijednosti vremena prijelaza NR-I, tj. t_{NR-I} (u modelu tNRI)

m := 50

DIFUZIJA, D

i := 30..m

Početna vrijednost za KD

KD := 0.002

$(PBOC^{(0)})_j$

$(PBOC^{(0)})_i =$

28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
...

$9.3 \cdot 10^{-3}$
$8.6 \cdot 10^{-3}$
$8.3 \cdot 10^{-3}$
$7.9 \cdot 10^{-3}$
$7.6 \cdot 10^{-3}$
$6.7 \cdot 10^{-3}$
$6.2 \cdot 10^{-3}$
$6.2 \cdot 10^{-3}$
$5.5 \cdot 10^{-3}$
$5.4 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-3}$
$4.2 \cdot 10^{-3}$
$4.6 \cdot 10^{-3}$
$4.3 \cdot 10^{-3}$
$4.1 \cdot 10^{-3}$
...

Given

$$\frac{d}{dKD} \sum_{i=32}^m \left[(PBOC^{(0)})_i - \frac{3 \cdot KD \cdot \left[1 - \sqrt{KD \cdot (PBOC^{(0)})_i} \right]^2}{2 \cdot \sqrt{KD \cdot (PBOC^{(0)})_i}} \right]^2 = 0$$

Find(KD) = 2.399×10^{-3}

KD := 0.00239

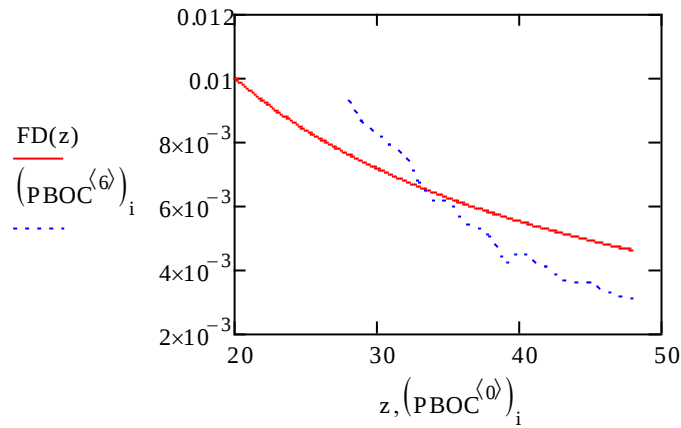
Izračunata vrijednost konstante procesa difuzije, k_D (u modelu KD)

$$FD_i := \frac{3 \cdot KD \cdot \left[1 - \sqrt{KD \cdot (PBOC^{(0)})_i} \right]^2}{2 \cdot \sqrt{KD \cdot (PBOC^{(0)})_i}}$$

$$SD := \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=32}^m \left[(PBOC^{(0)})_i - FD_i \right]^2$$

$$SD = 9.495 \times 10^{-5}$$

$$FD(z) := \left[\frac{3 \cdot KD \cdot (1 - \sqrt{KD \cdot z})^2}{2 \cdot \sqrt{KD \cdot z}} \right] \quad z := 20, 20.1..4\epsilon$$



Odred ivanje vremena prijelaza: I-D $\left(\frac{da}{dt} \right)_I = \left(\frac{da}{dt} \right)_D$

Početna vrijednost vremena prijelaza: $t_{\lambda} := 2\epsilon$ $KI = 0.028$ $KD = 2.399 \times 10^{-3}$

Given

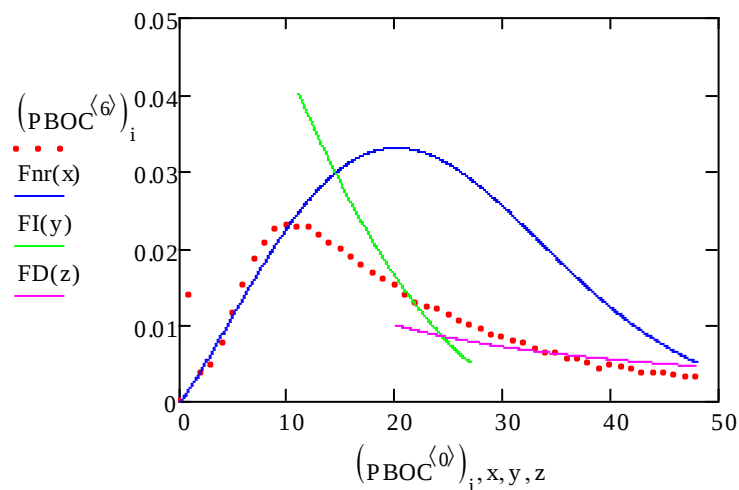
$$3 \cdot KI \cdot (1 - KI \cdot t)^2 = \frac{3}{2} \cdot KD \cdot \left[\frac{(1 - \sqrt{KD \cdot t})^2}{\sqrt{KD \cdot t}} \right]$$

$$\text{Find}(t) = 24.304$$

$$tID := 24.30$$

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

$$i := 1..50$$



$$Knr = 0.037$$

$$n = 2.127$$

$$KI = 0.028$$

$$KD = 2.399 \times 10^{-3}$$

$$tNRI = 11.921$$

$$tID = 24.304$$

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

$$i := 2..15$$

$$n := 2.39$$

$$K_{nr} := 0.04$$

$$\alpha_{nr,i} := 1 - \exp\left[-\left[K_{nr} \left(\text{PBOC}^{(0)}_i\right)^n\right]\right]$$

$$\left(\text{PBOC}^{(0)}_i\right)$$

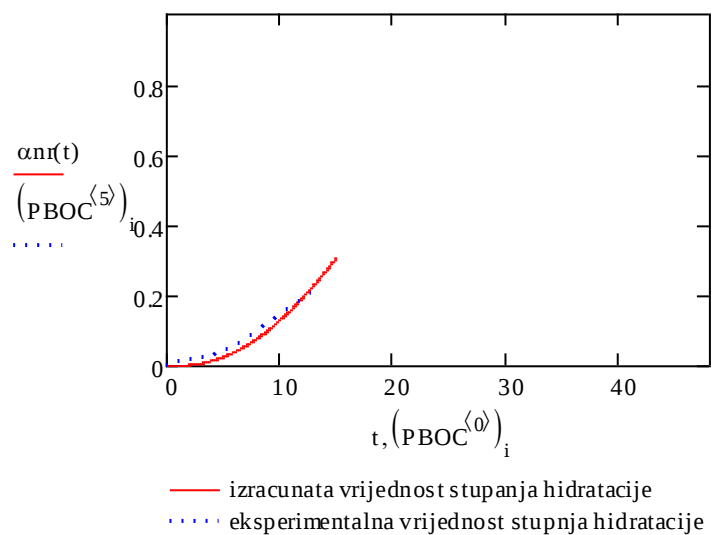
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13

$$\alpha_{nr,i} =$$

0
$5.689 \cdot 10^{-4}$
$2.982 \cdot 10^{-3}$
$7.847 \cdot 10^{-3}$
0.016
0.026
0.041
0.058
0.079
0.103
0.131
0.162
0.195
0.231

$$\alpha_{nr}(t) := 1 - \exp\left[-(K_{nr} \cdot t)^n\right]$$

$$t := 0, 0.1..15$$



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

$$K_{nr} := 0.04$$

$$t_{NRI} = 11.921$$

$$\alpha t_{NRI} := 1 - \exp[-(K_{nr} \cdot t_{NRI})^n]$$

$$\alpha t_{NRI} = 0.192$$

$$KI = 0.028$$

$$CI := \alpha t_{NRI} + (1 - KI \cdot t_{NRI})^3$$

$$CI = 0.488$$

$$i := 10..21$$

$$\alpha I_i := CI - [1 - KI \cdot (PBOC^{(0)})_i]^3$$

$$(PBOC^{(0)})_i$$

$$\alpha I_i =$$

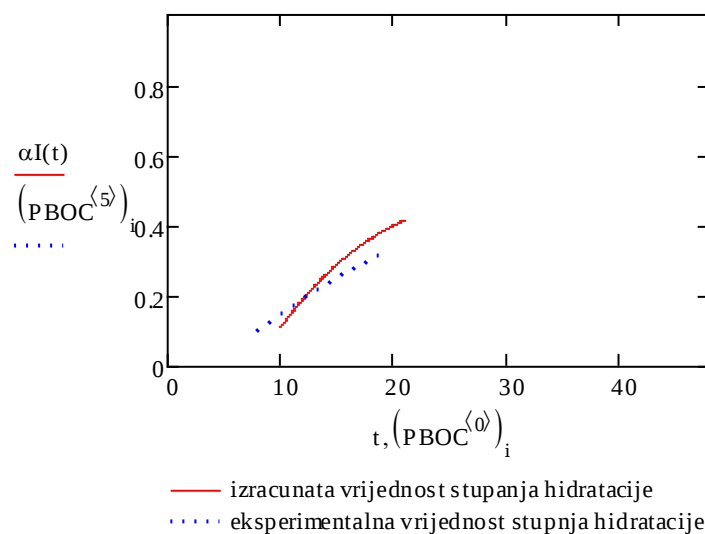
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19

0.021
0.07
0.115
0.157
0.195
0.231
0.263
0.293
0.32
0.344
0.366
0.386

$$KI = 0.028$$

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

$$t := 10, 10.1..21$$



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

$$KI = 0.028$$

$$tID = 24.304$$

$$CI = 0.488$$

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

$$\alpha ID = 0.455$$

$$KD = 2.399 \times 10^{-3}$$

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

$$CD = 1.291$$

$$KD = 2.399 \times 10^{-3}$$

$$\alpha ID_i := CD - \left[1 - \sqrt[3]{KD \cdot (PBOC^{(0)})_i} \right]^3$$

$$\alpha ID_i =$$

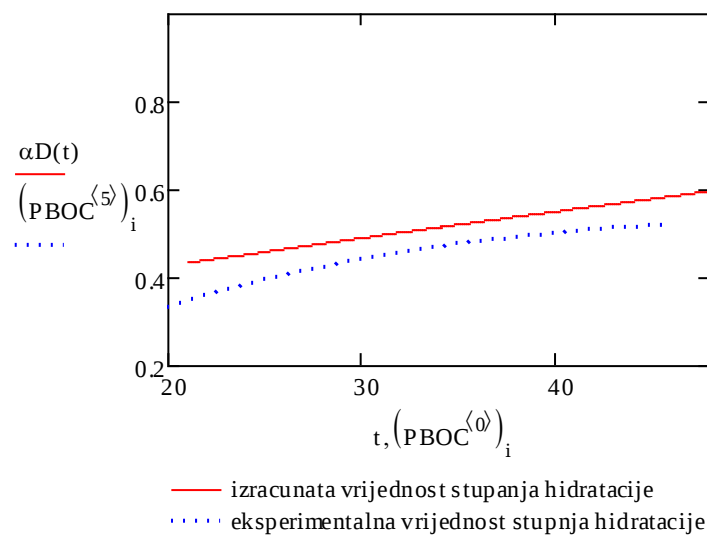
0.651
0.67
0.687
0.703
0.718
0.732
0.746
0.758
0.771
0.782
0.793
0.804

$$i := 22..48$$

$$KD = 2.399 \times 10^{-3}$$

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

$$t := 21, 21.1..48$$

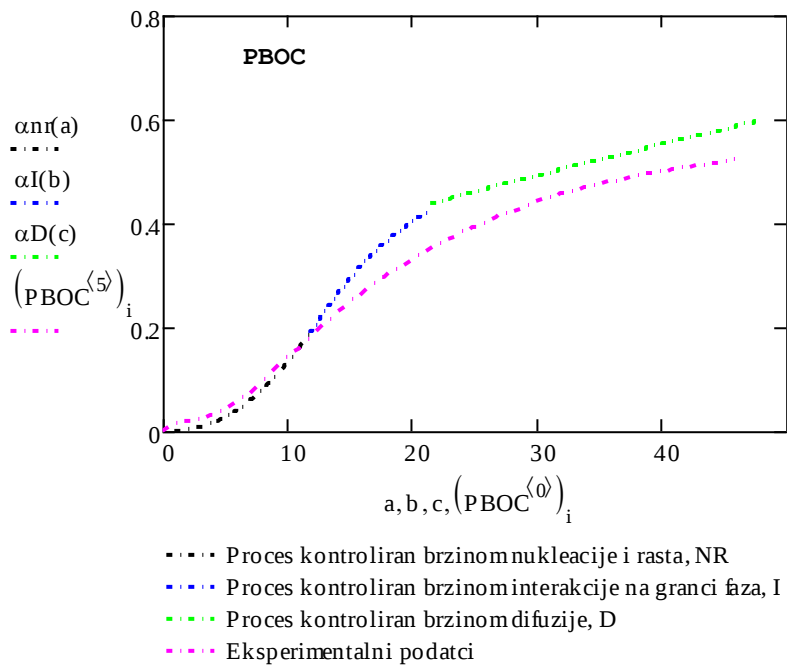


$a := 1, 1.1, 11.8$
 $b := 11.8, 11.81, 21.4$
 $c := 21.42, 21.43, 4$ $i := 1..4$

$$\alpha_{NR}(a) := 1 - \exp[-(K_{NR} \cdot a)^n]$$

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

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



Vrijednosti konstanti nakon cjelokupne matematičke obrade:

$$K_{NR} = 0.044 \quad n = 2.392$$

$$KI = 0.028$$

$$KD = 2.399 \times 10^{-3}$$

$$t_{NRI} = 11.921$$

$$t_{ID} = 24.304$$