

KINETIKA HYDRATÁCIE TUHNÚCEJ SUSPENZIE α -SADRY

JÚLIUS KAZIMÍR

Výskumný ústav inžinierskych stavieb, 894 13 Bratislava, Lamačská 8

Došlo 11.11. 1976

Pre hydratáciu tuhnúcej suspenzie α -sadry boli navrhnuté kinetické rovnice vychádzajúce z Avramiho teórie kryštalizácie, Schillerovú a Ridgeho rovnica. Experimentálne bolo potvrdené, že hydratáciu autoklávovej α -sadry možno v rozsahu 7 až 41 °C najlepšie vystihnúť Ridgeho rovnicou. Aktivačná energia $E = 26,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ je väčšia ako u β -sadry a naznačuje, že hlavným riadiacim dejom bude pravdepodobne rýchlosť difúzie. Vplyv teploty na hydratačnú dobu a indukčnú periódu je najmä u nízkých teplôt podstatne väčší ako u β -sadry.

ÚVOD

Pri hydratácii tuhnúcich suspenzií α -sadry možno taktiež pozorovať indukčnú a hlavnú periódu [1]. V publikácii [2] sa navrhuje pre hydratáciu kinetická rovnica Avramiho:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^{3/2}). \quad (1)$$

Ridge [3] doporučuje empirickú rovnicu, ktorá má tvar:

$$F(\alpha) = kt + P. \quad (2)$$

Táto rovnica bola diskutovaná v predošlej práci [1].

Rovnica odvodená Schillerom [4] dáva podľa publikácie [2] u suspenzií α -sadry zlé výsledky. Uspokojivé výsledky boli však dosiahnuté v zriedenej netuhnúcej suspenzii [5]. Pre hydratáciu suspenzie β -sadry dáva Schillerova rovnica podľa údajov viacerých autorov horšie výsledky ako Ridgeho [6] až [9]. Vplyv teploty na kinetiku hydratácie tuhnúcej suspenzie α -sadry je doteraz málo prebádaný a je témou tejto práce.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Hmoty

Pre skúšky boli použité 4 komerčné autoklávové α -sadry vyrábané z čistého kusového prírodného sadrovca. (tab. I).

Prístroje a metodika

Stupeň premeny α a ostatné vlastnosti pri hydratácii tuhnúcich suspenzií α -sadry sa zisťovali kvaziadiabatickým kalorimetrom popísaným v [1]. Postupovalo sa tým istým spôsobom ako v predošlej práci [1]. Používané symboly majú ten istý význam ako v [1]. Pomer voda/sadra = 0,7.

Pochybnosti o vhodnosti adiabatickej metódy pri zisťovaní kinetiky hydratácie tuhnúcej suspenzie sadry v prácach [10], [11] a uprednostovanie izotermnej metódy nie sú opodstatnené. Podľa výsledkov prác [12], [13] stupeň

Tabuľka I

Niektoré vlastnosti použitých α -sadiet

Č.	Druh	Kryšt. H ₂ O [%]	Blaineho merný povrch [cm ² /g]	Indukčná perióda ¹⁾ Δt_i [min.]
1.	Hydroceal (US Gypsum)	6,17	4162	23
2.	Hartformgips N°1 (Börgardts)	5,63	3107	29
3.	Alfa Matrix (Monte Corona)	5,57	5033	29
4.	α -Halbhydrat (Roddewig)	5,96	2610	15

¹⁾ Adiabaticky pri $\Delta T \cdot \Delta t^{-1} = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ [3].

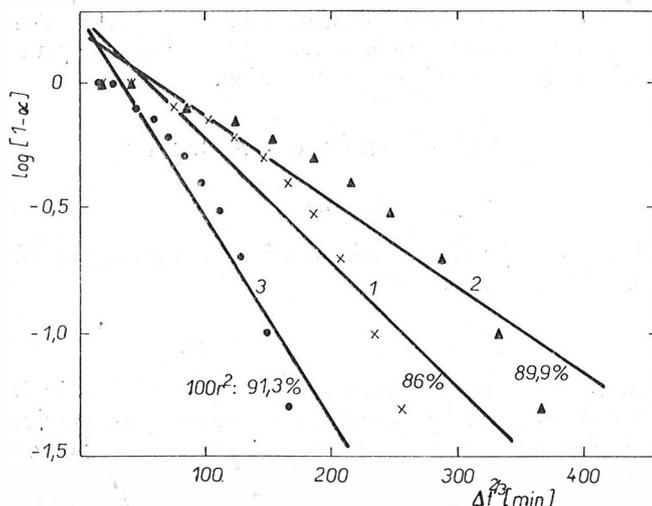
premeny získaný z výsledkov merania v adiabatickom kalorimetri uspokojivo koreluje s hodnotami zistenými analyticky i izotermne. Korekcia teplôt len málo ovplyvňuje výsledky adiabatického merania [9].

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

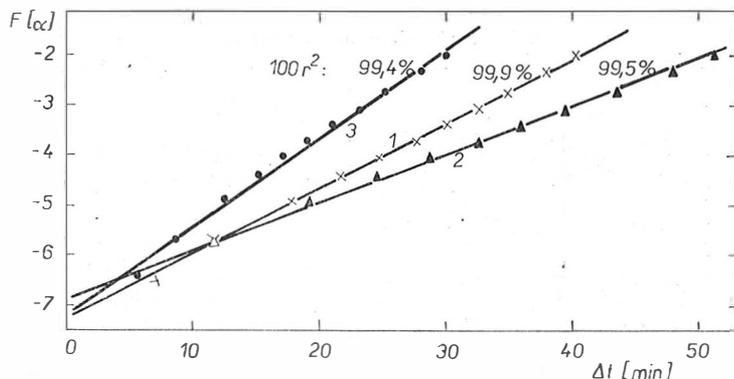
Kinetika hydratácie α -sadry podľa Combe a Ridge

Na obr. 1 a 2 sú vyznačené závislosti $\log(1 - \alpha)$ a $F(\alpha)$ na hydratačnej dobe v hlavnej perióde $\Delta t^{2/3}$ a Δt podľa (1) a (2) u sadiet č. 1 až 3. Vypočítané hodnoty korelačných koeficientov dokazujú, že Ridgeho rovnica (2) platí pre tieto sadry lepšie ako rovnica Combe (1). Tento výsledok je v súhlase s prácou [11].

V ďalšej časti práci sme vyhodnocovali vplyv teploty na tuhnúcu suspenziu α -sadry č. 4 len Ridgeho rovnicou (2).



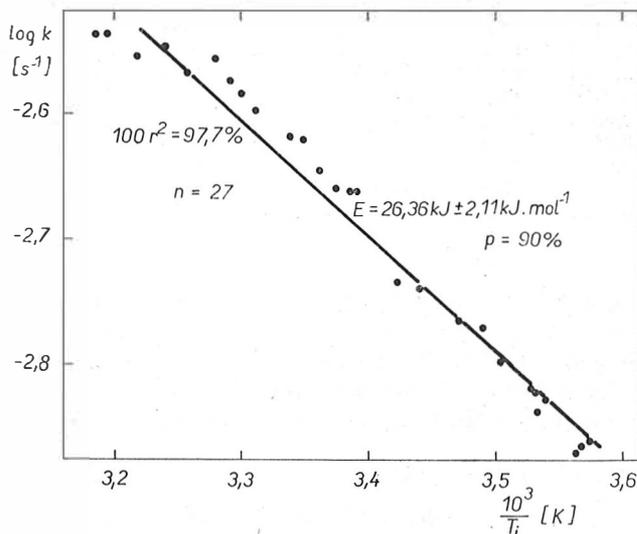
Obr. 1. Závislosť $\log(1 - \alpha)$ na $\Delta t^{2/3}$ pre $\alpha = 0,05$ až $0,95$ podľa Combe [2]. \times = sadra č. 1 ($T_i = 23,1 \text{ } ^\circ\text{C}$), \blacktriangle = sadra č. 2 ($T_i = 20,5 \text{ } ^\circ\text{C}$), \bullet = sadra č. 3 ($T_i = 20,9 \text{ } ^\circ\text{C}$).



Obr. 2. Závislosť $F(\alpha)$ na Δt pre $z = 0,05$ až $0,95$ podľa Ridge [3]. Označenie sadier ako v obr. č. 1.

Vplyv teploty na kinetiku hydratácie α -sadry

Vplyv teploty na kinetiku hydratácie a rýchlostnú konštantu bol zisťovaný v rozsahu $6,7$ až $40,7$ °C podľa rovnice (2) podobne ako v predošlej práci [1]. Získané hodnoty sú v tab. II a Arrheniova priamka je na obr. 3.



Obr. 3. Závislosť $\log k$ na T_i^{-1} podľa Arrhenia pre sadru č. 4.

Hodnoty korelačných koeficientov ukazujú, že Ridgeho rovnica je dobre použiteľná aj pre hydratáciu tuhúcej suspenzií α -sadry. Rýchlostná konštantu k pri danej teplote T_i je v porovnaní s β -sadrou menšia a doba hydratácie Δt dlhšia [1]. To znovu jednoznačne potvrdzuje známu skutočnosť z mnohých publikácií [10], [15] až [24]. Nameraná hodnota $E = 26,4$ kJ · mol⁻¹ je pod-

Tabuľka II

Prehľad výsledkov pre sadru č. 4

Č.	T_i [°C]	$10^3 \cdot T_i^{-1}$ [K]	ΔT_{\max} [°C]	$\max \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ [°C · min ⁻¹]	Δt_i [min]	Δt [min]	$\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ [°C · min ⁻¹]	$-\log k$ [s ⁻¹]	P	$100\eta^2$ [%]
1	6,7	3,5727	22,3	0,55	35	65	0,58	2,8593	6,55	98,7
2	7,0	3,5688	22,5	0,56	30	66	0,61	2,8639	6,63	98,9
3	7,4	3,5637	22,9	0,58	24	69	0,61	2,8713	6,82	99,2
4	9,2	3,5410	22,6	0,59	25	61	0,59	2,8270	6,75	99,1
5	9,7	3,5335	23,0	0,64	23	62	0,59	2,8374	6,75	99,2
6	9,9	3,5323	22,6	0,61	24	61	0,61	2,8217	6,73	99,0
7	10,2	3,5285	22,9	0,63	20	62	0,62	2,8186	6,81	99,2
8	12,1	3,5050	22,7	0,69	19	59	0,61	2,7976	6,92	99,2
9	13,3	3,4904	22,7	0,72	18	56	0,57	2,7708	6,87	99,1
10	14,8	3,4722	22,6	0,70	16	55	0,59	2,7650	6,94	99,2
11	17,4	3,4411	22,3	0,83	11	55	0,59	2,7386	7,18	99,1
12	18,9	3,4234	21,4	0,72	14	53	0,61	2,7353	7,06	99,0
13	21,6	3,3921	20,6	0,77	15	47	0,58	2,6626	6,95	92,2
14	22,0	3,3875	20,9	0,83	13	46	0,57	2,6626	6,93	92,2
15	23,1	3,3749	20,1	0,78	14	44	0,59	2,6601	6,92	98,7
16	24,2	3,3624	19,9	0,78	14	43	0,57	2,6463	6,89	98,7
17	25,5	3,3478	19,5	0,80	14	41	0,52	2,6219	6,89	98,5
18	26,5	3,3366	19,4	0,81	15	41	0,54	2,6200	6,88	98,3
19	28,7	3,3123	18,8	0,81	15	39	0,57	2,5989	6,78	98,2
20	29,9	3,2992	18,5	0,83	14	38	0,56	2,5862	6,90	98,2
21	30,6	3,2916	18,5	0,85	14	38	0,52	2,5946	6,84	98,1
22	31,9	3,2776	18,5	0,84	13	38	0,54	2,5821	6,98	98,3
23	33,7	3,2583	17,9	0,83	13	37	0,53	2,5687	6,98	97,9
24	35,3	3,2414	17,5	0,84	12	35	0,58	2,5474	6,98	97,9
25	37,6	3,2175	17,7	0,84	12	36	0,55	2,5560	7,03	97,6
26	39,8	3,1948	16,9	0,78	13	37	0,57	2,5379	7,12	98,9
27	40,7	3,1857	16,6	0,82	13	34	0,52	2,5383	6,92	97,5

statne väčšia ako u β -sadry [1]. Táto hodnota leží asi uprostred medzi hodnotami $E = 17,2$ a $34,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zistenými v zriedených netuhnúcich suspenziách v publikáciách [5], [14]. Nameraná hodnota E nás núti k prijatiu predpokladu, že pri hydratácii tuhnučích suspenzií α -sadry bude pravdepodobne hlavným riadiacim dejom difúzia ako predpokladá publikácia [2].

Vplyv teploty na indukčnú periódu

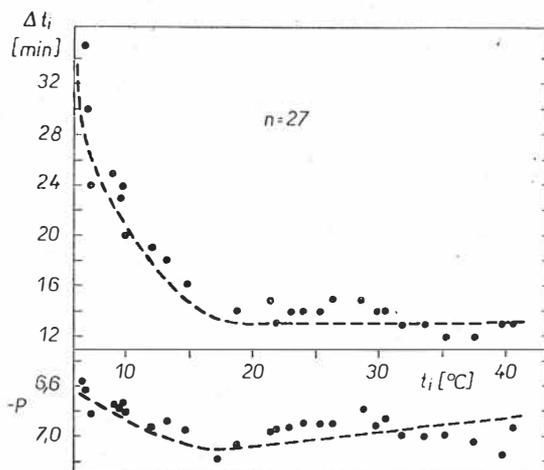
Na obr. 4 sú vynesené závislosti trvania indukčnej periódy Δt_i a hodnoty konštanty P od teploty T_i . Teplota $T_i > 20^\circ\text{C}$ podobne ako u β -sadry nemá na Δt_i vplyv [1]. Pri teplote $T_i < 20^\circ\text{C}$ nastáva značnejšie predĺženie indukčnej periódy v porovnaní s β -sadou, ktoré poukazuje na pomalšie rozpúšťanie polhydrátu a zníženú difúznú rýchlosť v súhlase s prácami [1], [14].

Konštanta P , ktorá vyjadruje prítomnosť zárodokov na začiatku hydratácie je u α -sadry väčšia ako u β -sadry [1]. Zrná α -polhydrátu majú väčšie množstvo porúch, ktoré sú „aktívnymi zárodkami“ ako zrná β -sadry zložené zo submikroskopických kryštálov polhydrátu. Teplota $T_i > 20^\circ\text{C}$ nemá, podobne

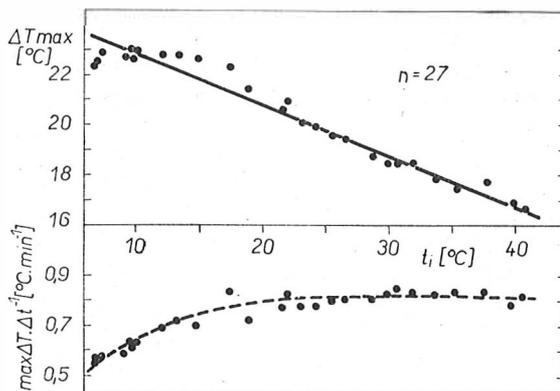
ako u β -sadry, na hodnotu P vplyv [1]. Pod touto teplotou hodnota P vzrastá v dôsledku väčšieho stupňa presýtenia.

Vplyv teploty na hydratačné teplo

Možno predpokladať, že hydratačné teplo $\Delta H = f(\Delta T_{\max})$. Z obr. 5 možno zistiť, že maximálny vzrast teploty ΔT_{\max} je pri tej istej teplote o niečo menší



Obr. 4. Závislosť Δt_i a P na teplote T_i u sadry č. 4.



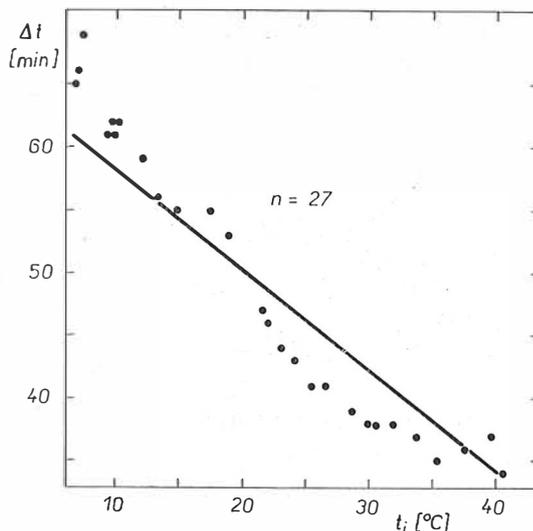
Obr. 5. Závislosť ΔT_{\max} a $\max \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ na teplote T_i u sadry č. 4.

ako u β -sadry [1]. To je v súhlase s prácami [16], [23]. Z rozpúšťacích tepiel bolo nájdené pre β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298} = -19,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, kým pre α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298} = -17,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. So vzrastom teploty T_i sa hodnota ΔT_{\max} znižuje. V dôsledku tepelných strát je však tento vplyv značne skreslený. Hodnoty ΔH získané priamou hydratáciou metódou DSC sú taktiež v malom rozmedzí teplôt zaťažené veľkou chybou [24].

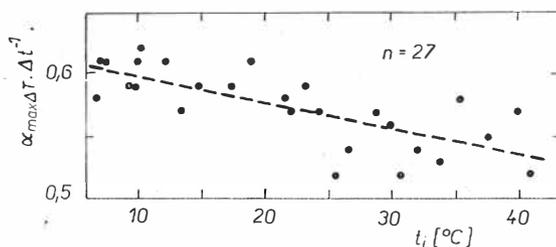
Hodnoty $\max \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ sú u α -sadry v dôsledku pomalšej hydratácie v porovnaní s β -sadrou menšie a vykazujú väčšie zníženie pri $T_i < 20^\circ\text{C}$. Vplyv teploty je väčší ako u β -sadry [1], [8].

Vplyv teploty na dobu hydratácie a stupeň premeny α
pri $\max \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$

Tieto závislosti sú vyznačené na obr. 6 a 7. Vplyv teploty na dobu hydratácie α -sadry je podstatne väčší ako u β -sadry a približne lineárny v súhlase s [11].



Obr. 6. Závislosť Δt na teplote T_i u sadry č. 4.



Obr. 7. Závislosť $\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ na teplote T_i u sadry č. 4.

Stupeň premeny $\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ vychádza z adiabatického merania u α -sadry podobne ako u β -sadry $\sim 0,6$ a so stúpaním T_i mierne klesá. Poukazuje to na opodstatnenosť aplikácie Ridgeho rovnice (2) na kinetiku hydratácie tuhnutí suspenzií autoklátrovej α -sadry i β -sadry ako bolo rozvedené v predošlej publikácii [1].

ZÁVER

Metódou kvaziadiabatického kalorimetra bolo experimentálne potvrdené, že kinetiku hydratácie tuhnucej suspenzie autoklávovej α -sadry je možné podobne ako u β -sadry lepšie vystihnúť Ridgeho rovnicou ako rovnicou Combeho. Zistená aktivačná energia $E = 26,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ v rozsahu teplôt 7—40 °C je vyššia ako u β -sadry, čo naznačuje, že riadiacim dejom je rýchlosť difúzie.

Vplyv teploty na hydratačnú dobu a indukčnú periódu je u α -sadry väčší ako u β -sadry. Doba hydratácie je dlhšia a hydratačná rýchlosť menšia, čo súhlasí s doterajšími publikáciami. Indukčná perióda sa pri teplotách nad 20 °C prakticky nemení, kým pod 20 °C nastáva značné predĺženie, ktoré je väčšie ako u β -sadry. Vplyv teploty 7—40 °C na hydratačné teplo bude malý.

Literatúra

- [1] Kazimír J.: *Silikáty* 21, 137 (1977).
- [2] Combe E. C., Smith D. C., Braden M.: *J. appl. Chem.* 20, 287 (1970).
- [3] Redge M. J., King A., Molony B.: *J. appl. Chem. Biotechnol.*, 22, 1065 (1972).
- [4] Schiller K.: *J. appl. Chem.* 12, 135 (1962); 24, 379 (1974).
- [5] Šatava V.: *Sborník Vys. školy chem. technolog. Praha*, B-13, 5 (1969).
- [6] Goto M., Ridge M. J.: *Austral. J. Chem.* 18, 769 (1965).
- [7] Ridge M. J., Beretka J.: *Rev. Pure appl. Chem.* 19, 17 (1969).
- [8] Clifton J. R.: *NBS Technical Note No 755*, január 1973. NBS Washington.
- [9] Neuhauser G.: *Zement-Kalk-Gips* 29, 277 (1976).
- [10] Karmazsin E., Murat M.: *Bull. Soc. Chim. France* 17 (1974).
- [11] Murat M., Karmazsin E.: *Proc 4 ICTA Budapest 1974*, V. 4., 87 (1975). Ed.: Buzas I. Akad. Kiadó Budapest 1975.
- [12] Ridge M. J., Surkevicius H.: *Austral. J. appl. Sci* 13, 246 (1962).
- [13] Vološenko I. A., Kolesnikov, V. A.: *Platonova M. P.: Ukr. Chim. Ž.* 40, 617 (1974).
- [14] Šatava V., Marek J., Matoušek J.: *Silikáty* 5, 309 (1961).
- [15] Berg L. G., Svešnikova V. N.: *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Chim. Nauk* N°1, 19 (1946).
- [16] Budnikov P. P., Kosyrev Z. S.: *Voprosy Petrogr. i Mineral. Akad. Nauk SSSR* 2, 342 (1953).
- [17] Budnikov P. P., Kotov V. I.: *Trudy Mosk. Chim. Technolog. Inst. Mendelejeva* 27, 136 (1956).
- [18] Fischer K. W.: *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwesen Weimar* 10, 351 (1963); *Zement-Kalk-Gips* 17, 467 (1964).
- [19] Reingen W.: *Silikat J.* 3, 470 (1964).
- [20] Lautenschlager E. P., Harcourt J. K., Ploszaj L. C.: *J. Dental Research* 48, 43 (1969).
- [21] Bertoldi G., Kolmer H.: *Zement-Kalk-Gips* 25, 379 (1972).
- [22] Krönert W., Haubert P.: *Zement-Kalk-Gips* 25, 553 (1972).
- [23] Daimon H., Rhee H. K., Kondo R.: *J. Ceram. Assoc. Japan* 78, 277 (1970).
- [24] Hashizume G.: *Gypsum et Lime č.* 122, 20 (1973).
- [25] Southard C. J.: *Ind. Engng. Chem. Ind. Ed.* 32, 442 (1940).

К КИНЕТИКЕ ГИДРАТАЦИИ ТВЕРДЕЮЩЕЙ СУСПЕНЗИИ
 α -ГИПСА

Юлиус Казамир

Научно-исследовательский институт инженерных сооружений, Братислава

Для гидратации твердеющей суспензии α -гипса предлагались кинетические уравнения Комбом, Риджом и Шиллером. С помощью адиабатического калориметра в пре-

делах температур 7—41 °C было установлено, что кинетику гидратации автоклавированного α -гипса можно с успехом выражать с помощью уравнения Риджа.

Скорость гидратации α -гипса в сопоставлении с β -гипсом меньше, в то время как время гидратации больше — в согласии с до сих пор имеющимися взглядами.

Установленная энергия активации $E = 26,4$ кдж. мол⁻¹ существенно выше, чем у β -гипса и показывается, что управляющим процессом является диффузия.

Температуры < 20 °C увеличивают период индукции у α -гипса больше, чем у β -гипса. Наоборот, температуры > 20 °C не оказывают, подобно как и у β -гипса, существенного влияния. Влияние температуры на теплоту гидратации, подобно как и у β -гипса, в данном пределе температур невелико.

Рис. 1. Зависимость $\log(1 - \alpha)$ от $t^{2/3}$ для $\alpha = 0,05-0,95$ согласно Комбу [2]. \times = гипс № 1 ($T_i = 23,1$ °C), \blacktriangle = гипс № 2 ($T_i = 20,5$ °C), \bullet = гипс № 3 ($T_i = 20,9$ °C).

Рис. 2. Зависимость $F(\alpha)$ от Δt для $\alpha = 0,05-0,95$ согласно Риджу [3]. Обозначение гипсов согласно рис. 1.

Рис. 3. Зависимость $\log k$ от T_i^{-1} согласно Аррению для гипса № 4.

Рис. 4. Зависимость Δt_i и P от температуры T_i у гипса № 4.

Рис. 5. Зависимость ΔT_{\max} и $\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ от температуры T_i у гипса № 4.

Рис. 6. Зависимость Δt от температуры T_i у гипса № 4.

Рис. 7. Зависимость $\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ от температуры T_i у гипса № 4.

HYDRATION KINETICS OF SETTING α -GYPSUM SUSPENSION

Július Kazimír

Research Institute of Civil Engineering, Bratislava

Hydration of setting suspensions of β -hemihydrate has been kinetically described by equations suggested separately by Combe, Ridge and Schiller. Measurements in an adiabatic calorimeter in the temperature range from 7 to 41 °C showed that the hydration kinetics of autoclave α -hemihydrate can be well described by the Ridge equation. The hydration rate of α -gypsum is lower when compared with that of β -hemihydrate, and the time of hydration of the former is longer, which is in agreement with general experience. The activation energy $E = 26.4$ kJ . mol⁻¹ found by the author is substantially higher than that of β -hemihydrate and indicates that diffusion is the controlling process. Temperatures below 20 °C prolong the induction period of α -gypsum more than that of β -gypsum. On the other hand, temperatures above 20 °C have no substantial effect, similarly to the case of β -gypsum. The effect of temperature on the heat of hydration will be small, similarly to β -gypsum.

Fig. 1. $\log(1 - \alpha)$ vs. $\Delta t^{2/3}$ for $\alpha = 0.05$ to 0.95 according to Combe [2]. \times = gypsum No. 1 ($T_i = 23.1$ °C.) \blacktriangle = gypsum No. 2 ($T_i = 20.5$ °C), \bullet = gypsum No. 3 ($T_i = 20.9$ °C).

Fig. 2. $F(\alpha)$ vs. Δt for $\alpha = 0.05$ to 0.95 according to Ridge [3]. Designation of gypsum types as in Fig. 1.

Fig. 3. $\log k$ vs. T_i^{-1} according to Arrhenius, for gypsum No. 4.

Fig. 4. Δt_i and P vs. T_i for gypsum No. 4.

Fig. 5. ΔT_{\max} and $\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ vs. temperature T_i for gypsum No. 4.

Fig. 6. Δt vs. temperature T_i for gypsum No. 4.

Fig. 7. $\alpha_{\max} \Delta T \cdot \Delta t^{-1}$ vs. temperature T_i for gypsum No. 4.