

基于对数正态分布的水泥恒温水化动力学模型

董继红¹, 李占印²

(1. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051; 2. 盐城工学院 土木工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:首先通过化学反应动力学原理推导出水泥恒温水化反应速率方程, 得出利用水泥水化度 α 表达的水化反应速率方程; 然后联合运用两种试验方法测定水泥恒温(20 ± 1 °C)养护水化的累计水化反应热, 进而推导计算出水化反应速率随水化程度的变化曲线。最后根据曲线的发展变化规律选择合适的函数拟合计算, 从而提出吻合度较高的对数正态分布密度 Log - normal 模型, 并计算出 Log - normal 模型与测试结果的相关系数 r 高达 0.937 3, 得出 Log - normal 模型比较适合评价水泥恒温水化动力学模型(反应速率的变化规律)。

关键词:反应动力学; 反应速率; 水化热; 拟合函数; 对数正态

中图分类号: TQ172.11

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2011)03-0033-04

化学反应动力学是以动态的观点研究化学运动全过程的学科。一般来说, 化学反应动力学的任务就是研究化学反应的速率与反应机理。大致可以划分为 3 个方面: (1) 研究化学反应过程的内因和外因对于化学反应的速率和反应方向的影响; (2) 揭示化学反应过程的宏观与微观机理; (3) 定量的研究总包反应, 各个基元反应和基元化学物理反应。所以, 研究水泥水化反应的速率既是水泥水化动力学的重要内容, 也是揭示水泥水化机理重要手段。水化反应动力学方程往往也是水化反应速率方程。

正态分布是具有 2 个参数 μ 和 σ^2 的连续型随机变量的分布, 第 1 参数 μ 为随机变量的均值, 第 2 个参数 σ^2 是此随机变量的方差。正态分布最早由 A. 棣莫弗在求二项分布的渐近公式中得到, C. F. 高斯在研究测量误差时从另一个角度导出了它, P. S. 拉普拉斯和高斯研究了它的性质。对数正态分布是由正态分布推导而得, 它是介于 Γ -分布和正态分布之间的重要分布律, 在科学研究中有着广泛的应用^[1-2]。Log - normal 分布的概率密度函数为:

$$f(x) = \beta + \frac{A}{x \sqrt{2\pi\sigma}} e^{\left(\frac{-\ln x - \ln c}{2\sigma^2}\right)}, x \geq 0 \quad (1)$$

式中 $\ln c$ 和 σ 分别为变量的均值 $\ln x$ 和标准差。

$\ln c$ 表示 Log - normal 分布的尺度参数, $\rho = e^{\sigma^2/2}$ 表示 Log - normal 分布的形状参数。形状参数 ρ 值越大表示数据越分散、概率密度函数的“托尾”现象越严重。

1 水泥水化反应动力学原理

根据化学反应动力学理论^[3], 对于包括不止单个基元反应的水泥水化反应来说, 其水化反应速率可用 Arrhenius 定理表述为的化学反应速率可以表达为:

$$dc/d\tau = k(T) \cdot \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_i}(X_i) \quad (2)$$

式中: $c(X_i)$ 系某种反应物 X_i 的浓度; τ 为反应时间; $k(T)$ 系与温度有关的速度常数; T 为热力学温度; n 系第种反应物 X_i 的反应级数。

关于速度常数 $k(T)$, 首先是由 Hood 提出了 Arrhenius 定理的雏形, 经过 Van't Hoff 改进, 后来 Arrhenius 通过大量实验与理论的论证揭示了反应速率常数对温度的依赖关系, 进而建立了著名的 Arrhenius 定理。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中: k 为化学反应速率常数; A 为指前因子; E_a 为活化能(J/mol); R 为理想气体常数[8.314 4 J/(K · mol)]; $e^{-E_a/RT}$ 为指数因子。

收稿日期: 2011-04-08

作者简介: 董继红(1977-), 女, 湖北红安人, 讲师, 主要研究方向为水泥化学、化工安全。

对于非均相体系中浓度的概念不太合适,可以使用反应物向反应产物的转化度 α 代替,从而得到非均相体系中的等温动力学方程为:

$$v = d\alpha/d\tau = k(T) \cdot \alpha \quad (4)$$

式中: v 表示反应速率; α 为转化度。

研究水泥水化速率的手段有许多种,其中的一种是根据“水泥水化反应的过程也是水泥水化放热的过程”的原理,根据水化放热量占总水化热的比例推测水泥的水化程度。本文就是通过测试水泥水化放热规律研究水泥水化速率模型。由于水泥水化反应同时伴随着水化热的溢出,并且

反应热量数值等于总包正向反应与逆向反应的活化能的差值。所以,

$$v = d\left(\frac{Q_\tau}{Q_u}\right)/d\tau, \alpha = \frac{Q_\tau}{Q_u} \quad (5)$$

式中: Q_τ 为 τ 时刻累计的反应热; Q_u 为最终反应热。

2 水泥水化热测试

2.1 试验原材料

水泥:北京兴发水泥有限公司生产的混凝土外加剂性能检测用基准水泥,其化学成分和矿物组成见表 1。

表 1 水泥的化学成分和矿物组成

Table 1 Chemical and mineral composition (by mass) of Portland cement %

化学成分	百分含量	化学成分	百分含量	矿物成分	百分含量
SiO ₂	21.23	SO ₃	2.85	C ₃ S	51.8
Al ₂ O ₃	4.25	K ₂ O	0.74	C ₂ S	21.9
Fe ₂ O ₃	2.65	Na ₂ O	0.18	C ₃ A	6.8
CaO	62.32	loss	2.92	C ₄ AF	8.1
MgO	2.07				

2.2 试验方法

对于水泥水化热测定方法,国标《水泥水化热测定方法》(GB/T 12959-2008)中提出两种试验方法,直接法(代用法,由 GB/T 2022-1980 修编而成)与溶解热法(基准法,由 GB/T 12959-1991 修编而成)。直接法的原理是:依据热量计在恒定的温度环境中,直接测定热量计内水泥胶砂(因水泥水化产生)的温度变化,通过计算热量计内积蓄的和散失的热量总和,求得水泥水化 7 d 内的水化热。溶解热法的原理是:依据热化学盖斯定律,化学反应的热效应只与体系的初态和终态有关而与反应的途径无关提出的。它是在热量计周围温度一定的条件下,用未水化的水泥与水化一定龄期的水泥分别在一定浓度的标准酸溶液中溶解,测得溶解热之差,即为该水泥在该龄期内

所放出的水化热。直接法或者其它通过测量水化温升计算水化反应热的方法都无法消除温升对反应速率的影响。而溶解热法规定了水泥的养护温度波动范围 ± 1 °C,便于测定水泥的恒温水化速度、水化热量尤其是长龄期水泥水化热量。本文则是联合应用两种试验方法:利用直接法测试早期(水泥水化衰退期之前)的水化热;利用溶解热法测试中后期的水化热,并且测试不同(恒)温度的放热速率,计算反应活化能。然后再利用反应活化能去除直接法测试时温升对反应速率的影响。

2.3 试验结果

笔者按照《水泥水化热测定方法》GB/T 12959-2008 中两种试验方法测试并计算水泥在等效温度 20 °C 水化反应热,如表 2、图 1 所示。

表 2 水泥水化热的测试计算结果

Table 2 Test or computed result of hydration heat of cement

等效龄期/h	测试值/J · g ⁻¹	等效龄期/h	测试值/J · g ⁻¹	等效龄期/h	测试值/J · g ⁻¹	等效龄期/h	测试值/J · g ⁻¹
1.1	9.7	7.6	41.6	19.0	134.5	72*	234.0
2.2	11.7	9.4	63.5	21.3	145.8	120*	262.0
3.4	14.2	11.5	80.1	32.9	182.7	168*	285.1
4.6	19.5	13.8	100.7	42.4	203.0	240*	308.6
6.0	29.1	16.4	120.6	48*	215.1	360*	323.7

注:带*号者表示采用溶解热所测试的结果。

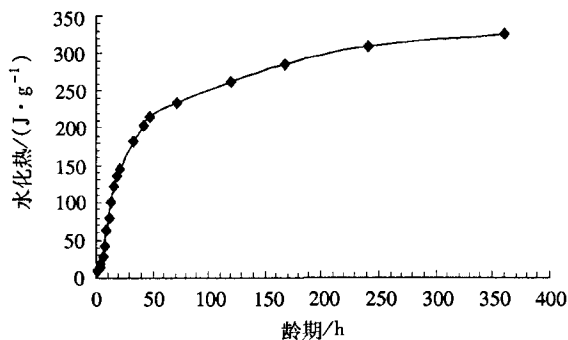


图1 (基于等效龄期的)水泥水化放热曲线

Fig.1 (Based on equivalent age) Curve of hydration heat of cement

2.4 试验结果分析

2.4.1 数据异常分析

(1)理论上在初始时刻水化反应热为“0”。实际由于试验操作需必要的时间,当采集第1个反应热数据时往往水化反应已经进行了一段时间。水化热测试曲线往往在初始时段不准确,甚

至出现违反数学逻辑的情况(最初时刻测试的水化热值并不是趋向于“0”)。本文对前期水化反应热进行“淡”处理,不作为分析水化反应速率的依据,在图表上只作“疑似”处理。

(2)测试时,采集的反应热数据全部按水化反应热计算。而实际上,水泥的水化反应过程首先要经过一个溶解过程,产生溶解热,尤其是水泥中含有部分石膏、氧化钙、氧化钾、氧化钠会首先溶解,产生溶解热。测试的水泥水化诱导期前的反应热有一部分是溶解热而非水化热,其中溶解热所占比重可能还不低。为便于处理水化热数据,本文最初时刻测试的水化热数据全部按溶解热处理。

2.4.2 计算水化度

朱伯芳院士在《水工混凝土结构的温度应力与温度控制》中提到水泥熟料单矿物的水化热^[4],Anton K. Schindler 和 Kevin J. Folliard 等人也进行了相似的研究^[5-7],如表3所示。

表3 熟料矿物成分的水化热

Table 3 Hydration heat of mineral composition of cement

J/g

矿物成分	水化龄期					全水化			
	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d				
C ₃ S	406.0	460.5	485.6	519.1	565.1	669.8	500 ^[5]	520.33 ^[6]	510 ^[7]
C ₂ S	62.8	104.7	167.4	184.2	209.3	330.7	260 ^[5]	246.67 ^[6]	247 ^[7]
C ₃ A	590.2	661.4	874.9	929.3	1 025.6	1 063.2	866 ^[5]	1 022.33 ^[6]	1 356 ^[7]
C ₄ AF	92.1	251.2	376.7	414.4	/	569.3	420 ^[5]	336 ^[6]	427 ^[7]

根据表1所示的水泥化学成分与矿物组成比例可以计算出该水泥的最终水化反应热(按阎培渝^[7]等人得出的国产水泥熟料单矿物的最终水化热计算)。结合本文所测试的水泥水化放热规律,分析得出水泥的最终水化热值 Q'_u 为 445 (J/g)。那么表2所示的水化反应热测试与分析结果可以折算成水化程度 $\alpha = Q_i/Q'_u$,水化度随时间的变化率 $d\alpha/d\tau$ 可以近似表达为:

$$\Delta\alpha/\Delta\tau = \frac{1}{Q'_u} \frac{Q_{i+1} - Q_{i-1}}{(t_{i+1} - t_{i-1})} = \frac{q_i}{Q'_u} \quad (6)$$

从而得水化反应速率与水化程度的关系,如图2所示。

从图2可以看出:在水化初期($\alpha < 0.1$ 时),水泥水化反应速率快速增加;到达顶点之后水化反应速率又快速降低,这两个阶段合并形成一条“丰满”的圆滑曲线。水化程度 α 达到 0.4 左右时,放热速率曲线上出现拐点,之后放热速率缓慢

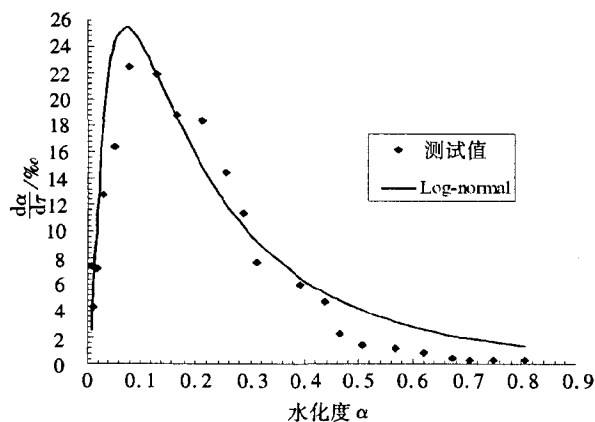


图2 水化速率与水化度的关系

Fig.2 Relation between hydration speed and logarithm of hydration degree

降低。本文得出的水泥水化反应速率变化曲线与许多专家学者^[7-10]得出的水泥水化反应放热速

率曲线相吻合,只是本文采用 Log - normal 模型分析拟合这条曲线。

根据水泥水化放热的特点,水泥的水化过程一般可以划分为 5 个阶段:快速反应期(溶解期),对应着放热速率曲线上的第 1 个放热峰,快速反应期时间很短,反应热很少,该阶段反应热量所占最终反应热量的比例小于 2%,并且包含溶解热量,本文在分析水泥水化反应动力学模型时扣除水泥溶解热的影响;诱导期(静止期),水化反应相对不活泼,水泥水化反应速率很慢;加速期和减速期,这两个阶段构成放热速率曲线上的第 2 个放热峰,该阶段放热量大致为最终水化热的 32% ~ 34%;衰退期,放热速率逐渐放缓,持续时间最长,规律性最强,通常只分析衰退期的放热规律,衰退期开始时水化累计放热量已经达到最终水化热的 40% 左右。

3 Log - normal 模型分析

按对数正态分布 Log - normal 模型拟合图 2 所示的水泥水化反应速率曲线。Log - normal 模型的概率密度函数:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \beta + \frac{A}{\alpha \sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\ln \alpha - \ln c)^2}{2\sigma^2}} \quad (7)$$

$d\alpha/d\tau$ 与 α 的关系按公式(7)拟合拟合吻合度如图 2 所示,Log - normal 模型参数表 4 所示。

表 4 基于对数正态模型水化动力学参数
Table 4 Dynamic parameter of hydration
based on log - normal model

项目	数值
β	-0.451 3
A	7.694 2
σ	0.953 6
相关系数 r	0.937 3

参考文献:

- [1] 徐文莉,梁磊,王艳明.长江口水域氯离子浓度分布模型及预测模型[J].水资源保护,2008(3):49-52.
- [2] 邵志刚,张国民,李志雄,等.中国大陆活动地块边界带地震活动过程及其趋势研究[J].地震,2008(3):34-42.
- [3] 赵学庄.化学反应动力学原理[M].北京:高等教育出版社,1984:69-73.
- [4] 朱伯芳,王同生,丁宝瑛,等.水工混凝土结构的温度应力与温度控制[M].北京:水利电力出版社,1976:35.
- [5] Anton K. schindler. Effect of temperature on hydration of cementitious materials[J]. ACI Materials Journal,2004(1-2):72-81.
- [6] 危鼎,戴耀军,王桂玲.胶凝材料水化热计算问题探讨[J].水泥,2000(3):15-17.
- [7] Wang J C, Yan P Y. Influence of initial casting temperature and dosage of fly ash on hydration heat evolution of concrete under adiabatic condition[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2006(3):755-760.

(下转第 65 页)

由表 4 可以看出:水化反应速率 $d\alpha/d\tau$ 与水化度 α 的关系跟 Log - normal 模型非常吻合,相关系数 $r=0.937 3$ 。

4 结论

(1)以采用溶解热法测试水泥恒温水化反应热;当采用直接法或者其它通过测量水化温升间接计算水化反应热的方法时,必须消除水化温升对水化反应速率的影响,采用 Arrhenius 提出的反应速率定理即可。

(2)由于实际试验操作需必要的时间,当采集第 1 个反应热数据时往往水化反应已经进行了一段时间。所以水化热测试曲线往往在初始时段是不准确的,甚至出现违反数学逻辑的情况。应该对该时段的水化反应热进行“淡”处理,不作为分析水化反应速率的依据,在图表上只作“疑似”处理。

(3)由于水泥的水化反应过程首先要经过一个溶解过程,就会产生溶解热,尤其是水泥中含有可溶石膏、氧化钙、氧化钾、氧化钠会首先溶解,产生溶解热。所以测试的水泥水化反应热(诱导期之前)有一部分是溶解热,并非完全是水化热,其中溶解热所占比重可能还不低。为便于分析水化热数据,最初测试的反应热数据全部按溶解热处理。

(4)采用 Log - normal 模型拟合水泥水化反应速率与水化度之间的变化曲线,得出的测试值与 Log - normal 模型之间的相关系数高达 0.937 3。Log - normal 模型,参数少,与测试值的吻合度高,比较符合水泥水化反应速率的发展变化规律。采用 Log - normal 模型拟合水泥水化反应速率方程还可以减少试验工作量,提高效率。

Design of Granary Temperature and Humidity Measuring and Control System

ZHU Xue-lai

(Yancheng College of Technology Institute of Technology, School of Electrical Engineering, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: This paper presents a kind of practical temperature and humidity measuring and ventilation control system, based on SCM collecting data and computer display and control. Through the selection of components and careful considerations of software design, a high precision, low power, simple topology and extensible grain detecting and controlling system is achieved with comparatively low costs. This paper mainly gives the hardware circuit and software design of the system.

Keywords: granary; temperature and humidity; AT89S52; DS1820; HS1101; VB

(责任编辑:沈建新)

(上接第36页)

- [8] Anton K, Schindler, Kevin J Folliard. Heat of Hydration Models for Cementitious Materials[J]. ACI Materials Journal, (January - February) 2005;24 - 33.
- [9] De Schutter G, Taerwe L. Fictitious degree of hydration method for the basic creep of early age concrete[J]. Materials and Structures, 2000(33):370 - 380
- [10] 阎培渝, 郑峰. 水泥基材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 2006(5):555 - 559.

Dynamics Model for Hydration of Cement Curing Under Isothermal Condition Based on Log - normal Distribution

DONG Ji-hong¹, LI Zhan-yin²

(1. School of Bioengineering and Chemistry, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China;
2. School of Civil Engineering. Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: A hydration rate equation for cement curing under isothermal condition was inferred firstly through the principle of chemical reaction dynamics in this article. Hydration kinetic equations for cement were represented by the degree of hydration. Then accumulated heat of hydration of cement curing under 20 ± 1 °C condition was tested by union two test methods. Curve of hydration rate based on hydration degree was deduced. According to the development of the curve, the appropriate fitting function was selected. As a result, the model of Log - normal was advanced. Correlation coefficient between test results and the model of Log - normal is up to 0.954 7. So the model of Log - normal is more suitable for the dynamics equation of hydration of cement curing under isothermal condition (changing law for the rate of hydration).

Keywords: Reaction dynamics; Reaction rate; Heat of hydration; Fitting function; Log - normal

(责任编辑:范大和)