

Recikliranje otpadnog gipsa

Šipić, Kata

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:556150>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kata Šipić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kata Šipić

Recikliranje otpadnog gipsa

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, FKIT

prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na prenesenom znanju, podršci i prijateljskom nastupu te ugodnom druženju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na savjetima, pomoći i podršci tijekom izrade rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje te bili potpora, pomoć i snaga u dobrim i teškim situacijama.

Zahvaljujem se svom bratu na realnim, uvijek toplim i korisnim savjetima, te potpori i podršci tijekom cijelog školovanja.

Veliku zahvalu posvećujem svom zaručniku koji mi je bio potpora, snaga i pomoć tijekom cijelog perioda studiranja.

SAŽETAK

U ovom radu su potvrđeni rezultati prethodnih ispitivanja uporabe otpadnog gipsa. Uzorci su obrađeni u hidrotermalnom reaktoru zatvorenom prema atmosferi pri temperaturama 120-160 °C. Postignuta je dehidracija (kalcinacija) gipsa tijekom 24 h. Karakterizacija uzoraka provedena je rendgenskom difrakcijskom analizom (XDR), a morfologija uzorka određena je elektronskom mikroskopijom (SEM). Utvrđena je promjena morfologije kristala pripremljenih uzoraka. Ispitana je hidratacija pripremljenog gipsa, pri čemu su utvrđene određene pravilnosti s promjenom temperature hidrotermalne obrade.

Ključne riječi: otpadni gips, dehidracija, rendgenska difrakcijska analiza, elektronski mikroskop, kalorimetrija

ABSTRACT

This paper shows confirmed results from previous testing of using waste gypsum. Samples are processed in hydrothermal reactor closed to atmosphere in temperatures (from) 120 - 160 °C. Dehydration (calcination) of the gypsum is reached during 24 hours. Characterization of the sample is conducted with an X-ray diffraction analysis (XDR). Through an electronic microscope (SEM) is conducted sample's morphology confirms changes in the crystals' morphology of the registered samples. Hydration of the registered gypsum is tested at which point shows certain regular changes with temperature of the hydrothermal process.

Keywords: waste gypsum, dehydration, X-ray diffraction analysis, electronic microscope, calorimetry

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1 Gips	2
2.1.1 Vrste gipsa.....	2
2.1.1.1 <i>Prirodni gips</i>	2
2.1.1.2 <i>Sintetički gips</i>	3
2.1.2 Proizvodnja i primjena gipsa.....	4
2.1.3 Hidratacija gipsa.....	5
2.1.3.1 <i>Reakcija dehidratacije</i>	5
2.1.3.2 <i>Reakcija hidratacije</i>	5
2.1.4 Kinetika hidratacije gipsa.....	6
2.1.4.1 <i>Osnovni (kinetički) mehanizmi hidratacije</i>	6
2.1.5 Sirovine za proizvodnju gipsa	9
2.1.6 Eksploatacija gipsa u Republici Hrvatskoj.....	9
2.2 Metode ispitivanja	10
2.2.1 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	10
2.2.1.1 <i>Kvalitativna rendgenska analiza</i>	11
2.2.1.2 <i>Kvantitativna rendgenska analiza</i>	11
2.2.2 Pretražni elektronski mikroskop (SEM).....	12
2.2.3 Toplina hidratacije gipsa	13
2.2.4 Kalorimetrija	13
2.2.4.1 <i>Adijabatska kalorimetrija</i>	14
2.2.4.2 <i>Kondukcijska kalorimetrija</i>	15
2.2.4.3 <i>Kompenzacijska kalorimetrija</i>	15
2.2.4.4 <i>Izotermna titracijska kalorimetrija</i>	15
2.2.4.5 <i>Diferencijalna pretražna kalorimetrija</i>	16
2.2.4.6 <i>MC CAL</i>	16
2.2.5 Mikrokolorimetrija	17
2.2.5.1 <i>Diferencijalni mikrokolorimetar</i>	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1 Materijali	22
3.2 Postupak rada.....	23
3.3 Mjerenje temperature.....	25

4. REZULTATI I RASPRAVA.....	27
4.1 Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa	31
4.2 Rezultati kalorimetrijskog mjerenja	33
5. ZAKLJUČAK.....	38
6. LITERATURA	39
7. POPIS SIMBOLA	41
ŽIVOTOPIS.....	42

1. UVOD

Nesavjesno postupanje s građevnim otpadom uzrokuje povećanje volumena otpada na odlagalištima te se nepotrebno razbacuju resursi, nagrđuje i onečišćuje okoliš. U gospodarenju otpadom bi prvenstveno trebalo spriječiti nastanak otpada, pripremiti ga za ponovnu upotrebu, reciklirati i zbrinuti.

Građevinski otpad je otpad nastao prilikom gradnje građevina, rekonstrukcije, uklanjanja i održavanja postojećih građevina, te otpad nastao od iskopanog materijala, koji se ne može bez prethodne uporabe koristiti za građenje građevine. Kao primjer građevinskog otpada značajan je gips. Ispitivanja su pokazala da je odloženi gips vrlo opasan, jer u kontaktu sa organskim spojevima razvija sumporovodične plinove koji su vrlo otrovni i zapaljivi. Zato je potrebno pronaći način da se otpadni gips ponovno upotrijebi, odnosno da ne zaostaje u okolišu kao otpadni materijal. Rješenje do kojeg se želi doći jest potpuno recikliranje. Recikliranje gipsa sastoji se od procesa hidratacije i dehidratacije koje je moguće ponavljati i na taj način potpuno reciklirati. Reakcija hidratacije je egzotermna reakcija, prilikom koje se razvija toplina hidratacije. Proces možemo pratiti kalorimetrijskom metodom pomoću koje se određuje nastala toplina hidratacije. Na temelju kalorimetrijskog praćenja razvoj topline moguće je pratiti od samog trenutka dodavanja vode pa sve do nekoliko dana hidratacije. Obzirom na negativan utjecaj otpadnog gipsa na okoliš potrebno je društvo što više usmjeriti tj. provoditi edukacije k održivom korištenju resursa i smanjenju utjecaja na okoliš.

2. OPĆI DIO

2.1 Gips

Gips je mineral iz skupine sulfata, tj. soli sumporne kiseline koje su zastupljene u Zemljinoj kori te se obično pronalazi u dva kristalna oblika:

- kameni sadrovac ili sadra, odnosno gips u obliku dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)
- anhidrit (CaSO_4)

Gips ima široku primjenu prvenstveno u građevini jer pokazuje otpornost na različite vanjske utjecaje, ima dobra mehanička svojstva, izuzetnu kvalitetu te je ekonomski isplativ.¹

2.1.1 Vrste gipsa

Na tržištu pronalazimo građevinski, modelarski, štukaturni, zubarski, alabaster, električarski gips. Vrste gipsa razlikuju se prema vremenu vezivanja, čvrstoći na tlak, savijanju, finoći mljevenja, ekspanziji pri vezivanju te dodatku vode.

Najčešće primjenjivan je kalcinirani gips ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) koji pomiješan s vodom služi kao vezivo u građevinarstvu, za proizvodnju gipsanih ploča i elemenata, te za izradu klupa.

Gips se koristi kao punilo u industriji papira, tekstila, gume, boja, zatim u poljoprivredi i zaštiti okoliša za tretiranje tla. Čisti i prozirni kristali gipsa imaju primjenu u proizvodnji optičke opreme. U proizvodnji cementa gips je aditiv koji služi kao regulator brzine vezanja cementa.

Gips možemo svrstati u dvije skupine: prirodni i sintetički gips.

2.1.1.1 Prirodni gips

Nova ležišta mineralnih sirovina nastoje se dodatno istraživati i otkrivati, usporedno s trošenjem postojećih. Ležišta gipsa pojavljuju se uz ležišta anhidrita (CaSO_4) obzirom da nastaju u sličnim uvjetima. Prema postanku razlikuju se tri tipa ležišta: sedimentna, infiltracijska i metasomatska. Ležišta gipsa su najčešće masivna i prostrana. Porastom koncentracije kalcijevog sulfata (CaSO_4) otopljenog u morima i jezerima evaporacijom vode nastaju sedimentna ležišta. Infiltracijska ležišta gipsa nastaju hidratacijom nastalih naslaga anhidrita (CaSO_4) djelovanjem pornih voda, na dubinama do približno 1000 m. Procesom dehidratacije moguć je prijelaz gipsa u anhidrit (CaSO_4), odvija se na dubinama većim od 1000 m zbog povišenih temperatura. Metasomatska ležišta koja su izrazito rijetka nastaju utjecajem voda obogaćenih sumpornom kiselinom na vapnence.²

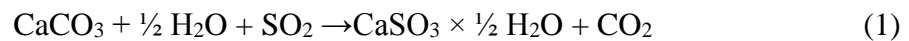
2.1.1.2 Sintetički gips

Sintetički gips se pojavljuje kao nusprodukt tehnoloških procesa. Sintetički gips se u najvećim količinama pojavljuje u termoelektranama na ugljen, u postupku odsumporavanja dimnih plinova.

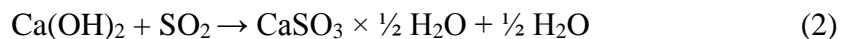
Razlikujemo više postupaka za odsumporavanje dimnih plinova: mokri i suhi.

Mokri postupak zahtjeva upotrebu apsorbensa (vapno, hidratizirano vapno ili vapnenac) za sumporne plinove (SO_x). Nusprodukt mokrog postupka pročišćavanja dimnih plinova je gips visoke čistoće sa sadržajem gipsa većim od 95%.

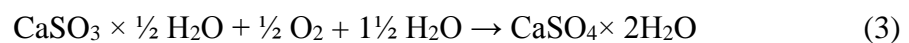
Sustav za mokro odsumporavanje sastoji se od filtra koji izdvaja krute čestice te nakon toga dimni plinovi prolaze kroz apsorber u protustruji raspršene suspenzije, gdje sitne kapljice suspenzije kalcijevog karbonata apsorbiraju SO_2 prema jednadžbi:



ili pri korištenja vapna:



Prema navedenim reakcijama nastaje kalcij-sulfit hemihidrat ($\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) koji se ispušta i prikuplja u rezervoaru suspenzije. U rezervoaru se suspenzija aerira kako bi se sulfit oksidirao u sulfat, te kao produkt nastaje gips:



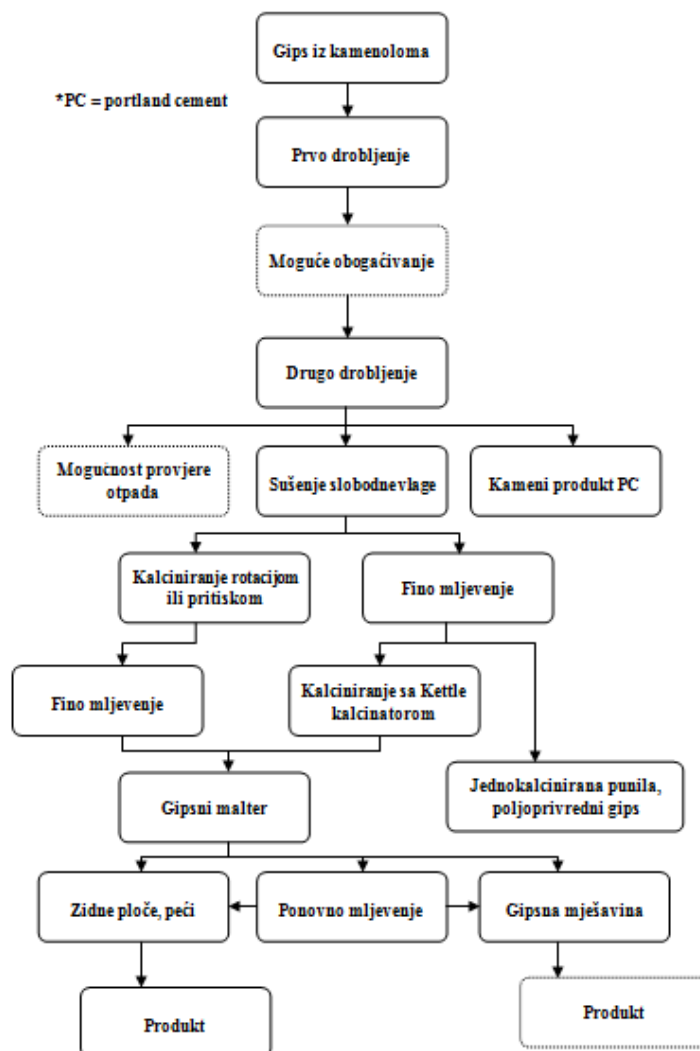
Gips se izdvaja iz suspenzije, a istovremeno se u rezervoar dodaje svježja suspenzija kako bi se nadoknadio gubitak apsorbensa. Gips dobiven ovim putem ima ista svojstva kao gips dobiven rudarenjem iz prirodnih ležišta, uz razliku što nije potrebno drobljenje i mljevenje. Postupci za daljnju primjenu ili preradu jednaki su i za prirodni i za sintetski gips. Korištenjem vapna kao apsorbensa nema emisije CO_2 pri odsumporavanju dimnih plinova (kao kod korištenja kalcijevog karbonata) zato jer je do emisije CO_2 došlo pri proizvodnji vapna.²

U suhom postupku koristi se suho vapno ili hidratizirano vapno kao apsorbens. Kao produkt se dobiva otpadna mješavina letećeg pepela nastalog izgaranjem ugljena i produkata odsumporavanja, tj. kalcijevog sulfata (CaSO_4), kalcijevog sulfita (CaSO_3), kalcijevog hidroksida (Ca(OH)_2) i gipsa. Iako se u ovom postupku javlja gips kao nusprodukt, najčešće nije dovoljne čistoće za daljnju komercijalnu uporabu.

2.1.2 Proizvodnja i primjena gipsa

Gips u obliku kalcij-sulfat poluhidrata ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ima najveću primjenu. Gips u obliku poluhidrata ima svojstvo da lako prima molekule vode u kristalnu rešetku te vrlo brzo očvrstne, tj. prijeđe u dihidrat ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Takav oblik omogućuje njegovu široku primjenu kao veziva u građevinarstvu. Proizvodnja poluhidrata uključuje:

- Eksploataciju mineralne sirovine (dihidrat)
- Oplemenjivanje (drobljenje i mljevenje, sušenje)
- Kalcinaciju (prijelaz dihidrata u poluhidrat)
- Dodatak aditiva



Slika 1. Ciklus proizvodnje i recikliranja gipsa

Nakon procesa eksploatacije, mineralna sirovina se usitnjava postupkom granuliranja (drobljenje i mljevenje) za kalcinaciju. Zatim slijedi pranje ili sijanje čime se postiže dodatna čistoća. Drobljenjem se dobiva prvi u nizu produkata, tj. gips za portland cement. Nakon drobljenja sirovina se suši na temperaturama ispod 50 °C te se tako uklanja slobodna vlaga, a da pri tome ne dolazi do kalcinacije. Nakon sušenja se gips kalcinira ili se melje. Različiti su tipovi peći za kalcinaciju od kojih svaka zahtjeva određeni granulometrijski sastav sirovine.

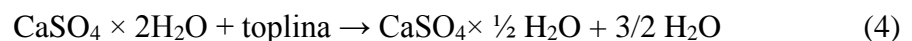
- Rotacijski kalcinator gipsa i vertikalne peći mogu kalcinirati zrna veličine do 10-ak i više mm i tom slučaju se gips melje naknadno.
- Kalcinator gipsa (Kettle) zahtjeva puno manju veličinu zrna, ispod 2 mm pa i ispod 200 μm.
- Uređaji za preradu gipsa s integriranim mlinom, kalcinatorom i separatorom, koji objedinjuju više koraka u procesu te je izlazni produkt gips poluhidrat potrebne finoće mliva (63-500 μm).

2.1.3 Hidratacija gipsa

Proces vezanja molekula vode na ione sa ion-dipolnom vezom nazivamo hidratacijom. Vezanjem molekula vode u slučaju anorganskih spojeva, nastaju hidrati. Ioni u vodenoj otopini nalaze se obavijeni slojem molekula vode, a hidratacijom se oslobađa toplina hidratacije koja je veća što je ion jače hidratiziran. Procesi dehidratacije i hidratacije temelj su tehnologije gipsa.³

2.1.3.1 Reakcija dehidratacije

Prema navedenoj reakciji vidimo kako grijanjem gipsa ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) na temperaturama između 90 i 170 °C dolazi do nastanka hemihidrata gipsa ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) i gubitka vode do 20,9%. Hemihidrat je mekan i može se jednostavno samljeti u prah.⁴



2.1.3.2 Reakcija hidratacije

Praškasti gips ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) pomiješan s vodom u obliku paste ili guste suspenzije reakcijom hidratacije daje dihidrat ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) istog sastava kao sirovina za proizvodnju, jer se kemijski vezana voda istjerana grijanjem, ponovno veže u kristalnu rešetku materijala.⁵

Reakcija hidratacije je egzotermna reakcija i odvija se prema formuli:



2.1.4 Kinetika hidratacije gipsa

Brzinu hidratacije opisuje kinetika hidratacije gipsa. Na proces hidratacije utječu fizikalno-mehaničke značajke sustava kao što su disperznost i polifaznost. Sam proces hidratacije opisuje se kao skupno odvijanje više paralelnih ili slijednih reakcija. To je niz uzastopnih reakcija i procesa u koje su uključeni procesi otapanja gipsa, nukleacija, rast hidratiziranih faza te reakcije između krute i tekuće faze te difuzije kroz sloj hidratacijskog produkta. Navedeni procesi hidratacije opisuju određeni kinetički zakon, pri čemu brzina cjelokupne reakcije ovisi o kinetici najsporijeg procesa.

Međudjelovanje i sinergija svih pojedinačnih procesa predstavlja konačni efekt procesa hidratacije. Oslobođena toplina hidratacije može nam dati uvid o doseg hidratacije prema:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q(\max)} \quad (6)$$

$Q(t)$ - količina topline oslobođene u vremenu t , J/g

$Q(\max)$ - količina topline oslobođena pri potpunoj hidrataciji ($\alpha=1$), J/g

2.1.4.1 Osnovni (kinetički) mehanizmi hidratacije

Prema mehanizmu odvijanja reakcija u krutom stanju izvedeni su klasični matematički kinetički modeli hidratacije cementa. Model jezgre se često primjenjuje za opis hidratacije cementa, opisuje ju promjenom polumjera monodisperznih sfera s početnim površinskim filmom produkta hidratacije. Modeli podrazumijevaju istodobno odvijanje više procesa, ali u različitim brzinama u pojedinim vremenima hidratacije, pri tome možemo reći kako najsporiji proces u datom trenutku kontrolira kinetiku odvijanja hidratacije.

Prema literaturnim podacima^{6,7,8,9} najvjerojatniji redoslijed hidratacije je:

- nukleacija i rast produkta hidratacije
- reakcije na granici faza
- difuzijski proces kroz krutu fazu

Na Avramijevom obliku jednadžbe za nukleaciju i rastu produkta hidratacije temelje se matematička razmatranja za proces nukleacije i rasta.

Opća Avramijeva jednadžba izvedena je za idealizirani oblik zrna:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} = k_{NR}t \quad (7)$$

$$r_{NR} = k_{NR} \cdot n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{(n-1)}{n}} \quad (8)$$

$$r_1 = 3k_1 \cdot (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

$$r_D = \frac{3}{2} k_D \cdot (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} / \left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (10)$$

α - doseg hidratacije,

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

n - parametar ovisan o dimenziji rasta kristala.

EkspONENT n u granicama je od 1 do 3, i predstavlja srednju dimenziju najvjerojatnijeg rasta kristala.

Pretpostavka da je brzina reakcije proporcionalna površini neizreagiranog zrna, te idealizacija trenutne nukleacije može se opisati kemijskom reakcijom na granici faza te se opisuje jednadžbom:

$$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_1 t \quad (11)$$

k_1 - konstanta procesa na granici faza a uključuje i $\frac{1}{R}$ gdje je R radius reagirajućeg zrna.

Kada je proces difuzije reaktanata sporiji od kemijske reakcije na granici faza ta reakcija prelazi u limitirajući proces. Takav difuzijski proces modela jezgre se opisuje:

$$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = k_D t \quad (12)$$

k_D - konstanta difuzije a uključuje i $\frac{1}{R^2}$.

Brzina procesa određena je brzinom prijenosa reaktanta vode kroz sloj produkta do cementa. Prema Knudsenu¹⁰ veličina čestica je važan faktor koji utječe na kinetiku hidratacije. Uzimajući u obzir polidisperznost sustava Bezjak i Jelenc⁷ predlažu model hidratacije paralelnih procesa, čije se brzine mijenjaju tijekom hidratacije. Stupanj hidratacije α vrši kontrolu brzine procesa. Diferencijalni oblici prethodnih integralnih izraza opisuju brzinu procesa hidratacije, te se prema njima izračunavaju teorijske konstante pojedinih procesa, k_{NR} , k_1 i k_D .

$$r_{NR} = k_{NR} \cdot n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{(n-1)}{n}} \quad (13)$$

$$r_1 = 3k_1 \cdot (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (14)$$

Prema Tomosawainom modelu hidratacije cementa izraženog kroz sumu četiriju procesa: nastanak i puknuće početnog nepropusnog sloja, kemijska reakcija te naknadna difuzija. Park i suradnici¹¹ su takav model proširili mikrostrukturnim modelom. Opisali su postupak smanjenja brzine na temelju tri mehanizma:

- trošenje slobodne vode
- smanjenje permeabilnosti vode kroz sloj produkata
- smanjenje aktivne površine između cementa i slobodne vode.

Povišenjem temperature pri kojoj se odvija hidratacija za posljedicu ima ubrzanje hidratacijskog procesa za portland cement. Arrheniusova relacija vrijedi samo za jednostavne reakcije, kada konstanta aktivacije ima fizikalno-kemijsko značenje.

Kod procesa hidratacije cementa, prividna energija aktivacije predstavlja makroskopsku veličinu bez kemijskog zakona na mikroskopskoj razini.

2.1.5 Sirovine za proizvodnju gipsa

Kakvoća sirovine za proizvodnju gipsa se odnosi na udio gipsa dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) sirovini, tj. na udio i vrstu primjesa. Koliko će neka primjesa biti štetna ili neutralna u sirovini za gips, ovisi o njegovoj namjeni. Većina ležišta sadrži 80-90% gipsa, što čini prosječnu čistoću, dok se vrlo čista ležišta s preko 95% gipsa rijetko nalaze. Također se eksploatiraju ležišta i sa manje od 80% gipsa. Nečistoće u ležištima gipsa mogu se podijeliti u tri skupine:

- netopljivi minerali (vapnenac, dolomit, anhidrit, silikati)
- topljive soli (halit, mirabilit...)
- gline

Netopljive komponente poput vapnenca i dolomita umanjuju čvrstoću gipsanog veziva i povećavaju gustoću gipsanih proizvoda. Većina ležišta sadrži 10-15% netopljivih primjesa.

Topljive soli mogu izazvati niz problema u proizvodnom procesu jer utječu na temperaturu kalcinacije. Udio topljivih soli u ležištima je ograničen na 0,02-0,03%.

Gline koje vežu puno vode mogu izazvati probleme bubrenjem (pojava pukotina) jer mogu upijati vodu prilikom miješanja gipsa s vodom ili u očvrslom vezivu. Udio ovih glina je najčešće ograničen na 1-2%.

2.1.6 Eksploatacija gipsa u Republici Hrvatskoj

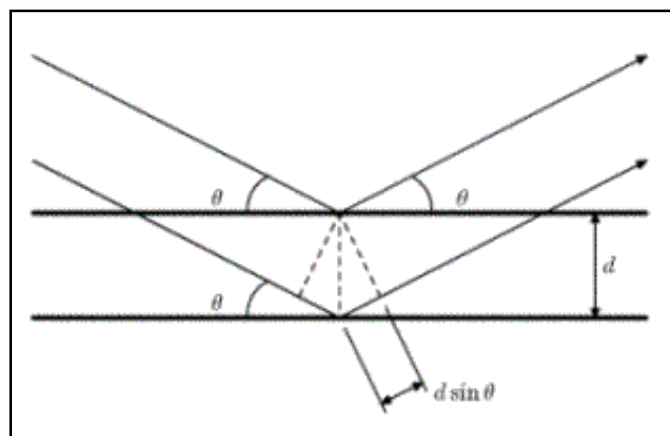
Iza kamena, gline i kvarcnoga pijeska, gips je jedan od najranije eksploatiranih nekovina u našim krajevima. Najzastupljeniji je u Sinjskom, Vrličkom, Petrovom i Kosovom te Kninskom polju.¹² Eksploatacijska polja gipsa u Lici su „Vojvodići“ i „Begluci“, kod Knina i Drniša „Kupres“, „Kosovo“ i „Ružići“, kod Sinja „Vranjkovići“, „Karakasića“ i „Koića greda“ i kod Trogira „Stipanovića grebem-zapad“.² Eksploata se samo na 9 lokacija, ali je pronađen na ukupno 27 lokacija u Republici Hrvatskoj.

2.2 Metode ispitivanja

2.2.1 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenske zrake definirane su kao elektromagnetski valovi visoke energije i kratke valne duljine (0,01 nm do 1 nm) koji nastaju u rendgenskoj cijevi. Wilhelm Konrad Röntgen 1895. godine otkrio je rendgenske zrake.

Rendgenska difrakcijska analiza se temelji na međudjelovanju rendgenskih zraka i tvari, tj. elektrona. Rendgenska difrakcija (XRD) je nedestruktivna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. Rendgenska strukturalna analiza je tehnika koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj XRD je određivanje kristalne i molekulske strukture ispitivanog uzorka. Kada rendgenske zrake padnu na kristal atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava i ta pojava poznata je kao difrakcija. Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije, Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe. Braggov kut (θ) jest kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet kao rezultat konstruktivne interferencije. Engleski fizičari William Bragg i njegov sin Lawrence Bragg dali su interpretaciju teorije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima.



Slika 2. Refleksija i interferencija rendgenskih zraka sa zamišljenih ekvidistantnih ploha.

Razlika putova dvije zrake iznosi $2d\sin\theta$.

Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

gdje je :

n – cijeli broj (1,2,3..)

θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

λ - valna duljina primijenjenog zračenja (CuK $_{\alpha}$ zračenje ima valnu duljinu od 1,5045 Å)

d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

Razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke d poznavajući vrijednosti λ i θ . Rezultat takve analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

2.2.1.1 Kvalitativna rendgenska analiza

Kvalitativna identifikacija spojeva temelji se na rendgenskoj slici koju daju kristalne tvari. Upravo zbog svog različitog rasporeda ili vrste atoma dvije različite kristalne tvari nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Zbog velikog broja već poznatih kristalnih spojeva današnja identifikacija na temelju rendgenograma je olakšana.

Iz rendgenograma se najprije odrede kutovi θ , a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe izračunaju međuplošne udaljenosti d . Zatim se preko Hanawalt sustava gdje su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta, vrijednosti međuplošnih udaljenosti uspoređuju s 3 pika najjačeg intenziteta te tako dolazimo do naziva i kemijske formule spoja. Broj kartice kojeg također dobijemo iz Hanawalt sustava sadrži sve d vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse h , k i l , te parametre jedinične ćelije.

2.2.1.2 Kvantitativna rendgenska analiza

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na ovisnosti intenziteta difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi s masenim udjelom te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji je ovisan o vrsti i udjelima ostalih komponenti uzorka. Metoda unutarnjeg standarda najvažnija je i najviše se primjenjuje, uzorku se dodaje nova komponenta

(standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda.

Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo.

2.2.2 Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) koristi se za promatranje vrlo sitnih objekata i detalja, slike snimljene SEM-om izrazito su visoke razlučivosti te prikazuju prostorne varijacije u kemijskom sastavu. Uzorci moraju biti čvrsti, suhi, stabilni u vakuumu u redu od 5^{-10} i 10^{-6} Torr te prekriveni metalom i moraju se uklopiti u mikroskopsku komoru.

SEM koristi snop elektrona visoke energije za stvaranje različitih signala na površini krutih uzoraka. Signali koji nastaju interakcijom uzorka i elektrona sadrže informacije o uzorku, uključujući morfologiju, kemijski sastav, kristalnu strukturu i orijentaciju molekula koje čine uzorak. SEM obuhvaća područje veličina od 4 nm do 4 mm, ima moć razlučivanja 4 nm te povećanje od $20^{-1} \times 10^5$. SEM nam omogućava da uočimo samo površinu uzorka.¹³

2.2.3 Toplina hidratacije gipsa

Količina oslobođene topline izražena po gramu nehidratiziranog gipsa naziva se toplina hidratacije, te je takav proces egzoterman. Kvantitativno određivanje topline pri hidrataciji pokazalo se kao vrijedna i praktična analiza hidratacije gipsa. Prema istraživanjima te literaturnim podacima, osim kemijskog sastava toplina hidratacije ovisi i o fizičkim čimbenicima. Brojne su laboratorijske metode ispitivanja topline hidratacije.

Izotermne metode temelje se na mikrokalorimetrijskim mjerenjima dok su polu-adijabatske metode osnovane na mjerenju temperature u središtu toplinski izoliranog uzorka tijekom procesa hidratacije.

2.2.4 Kalorimetrija

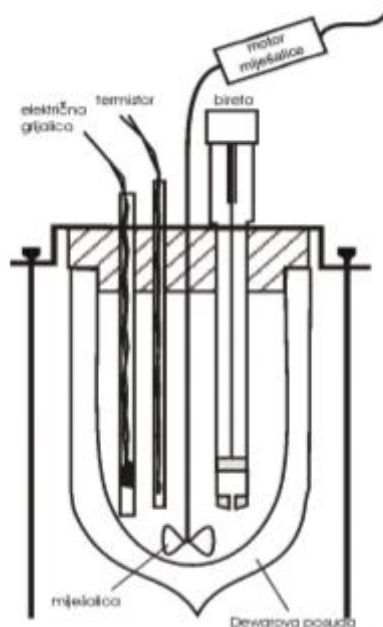
Eksperimentalna metoda koja mjeri toplinu izmijenjenu između sustava i okoline tijekom kemijskog ili fizikalnog procesa naziva se kalorimetrija. Pojam kalorimetrija dolazi od latinske riječi „*calor*“ što znači toplina i grčke riječi „*métron*“ što znači mjeriti, te slovi za jednu od najstarijih metoda fizikalne kemije.¹⁴ Instrument za kalorimetrijsko mjerenje naziva se kalorimetar. On omogućuje mjerenje energije prenesene između sustava i okoline u obliku topline. Kalorimetar ovisno o čimbenicima, vrsti procesa, uzorka i sl. može biti različito izveden. Kalorimetar se sastoji od kalorimetrijske ćelije u koju je smješten sustav u kojem se odvija proučavani proces, te od okoline koja je u termičkom kontaktu s kalorimetrijskom ćelijom te ima poznatu i kontroliranu temperaturu. Višestruke su izvedbe kalorimetra, najčešća je ona na adijabatske i izotermne. S obzirom da su fizikalni procesi i kemijske reakcije najčešće popraćeni promjenom topline, kalorimetrijskim mjerenjima moguće je termodinamički i kinetički okarakterizirati navedene promjene.

Uobičajena analitička metoda kojom se pristupa problemu vezanja cementa jest mjerenje topline hidratacije tijekom samog procesa, a može se provesti i mjerenje topline hidratacije (nakon duljeg razdoblja hidratacije) otapanjem uzorka u smjesi fluoridne i nitratne kiseline, tj. mjerenjem porasta temperature u kalorimetru poznatog toplinskog kapaciteta. Toplina hidratacije je količina topline, izražena po gramu nehidratiziranog cementa, koja se oslobodi u egzotermnom procesu hidratacije cementa.¹⁵ Njenim mjerenjem dobivamo uvid u raspodjelu temperature u materijalu, što omogućava predviđanje ponašanja cementnog materijala u ranom razdoblju hidratacije. Također, kalorimetrijske metode istraživanja doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete, optimiranju procesnih uvjeta prilikom proizvodnje, razumijevanju

utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja te predviđanju čvrstoće cementnih materijala.¹⁶

2.2.4.1 Adijabatska kalorimetrija

Adijabatska kalorimetrija je metoda kod koje se toplina koja je posljedica nekog procesa ili reakcije određuje mjerenjem promjene temperature sustava. Kod ovakvih kalorimetara izmjenom topline između ćelije i okoline onemogućava se približna temperatura okoline onoj u unutrašnjosti kalorimetra. To se postiže korištenjem grijaćih ili rashladnih elemenata. Adijabatski kalorimetri koji se nalaze u okolini konstantne temperature nazivaju se izoperibolni kalorimetri.

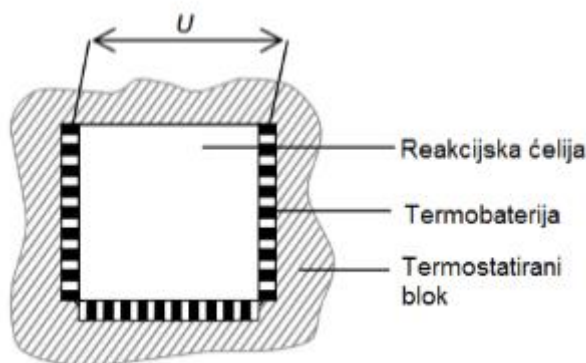


Slika 3. Shematski prikaz izoperibolnog reakcijskog kalorimetra

Mjerenjem temperature u adijabatskom kalorimetru moguće je doći do promjene entalpije promatranog sustava. Za izračun promjene entalpije nužno je znati vrijednost toplinskog kapaciteta koji se određuje baždarenjem. Posljedica miješanja ili mjerenja temperature sustava u sustavu izazivaju dodatne toplinske efekte. Osjetljivost kalorimetra direktno ovisi o kvaliteti opisa nereakcijskih toplinskih efekata. Grafički prikaz ovisnosti promjene temperature u vremenu nazivamo termogram, koji opisuje adijabatsku kalorimetriju.¹⁷

2.2.4.2 Kondukcijska kalorimetrija

Senzori koji su smješteni između reakcijske ćelije kalorimetra i termostatisrane okoline omogućuju mjerenje toplinske snage. Termobaterije su jedne od najčešćih vrsta senzora za mjerenje u kondukcijskoj kalorimetriji. Termobaterije su sastavljene od velikog broja termočlanaka.¹⁸



Slika 4. Shematski prikaz principa rada izoternog kondukcijskog kalorimetra

2.2.4.3 Kompenzacijska kalorimetrija

Kompenzacijska kalorimetrija temeljena je na principu kompenziranja vezane ili oslobođene topline unutar reakcijske ćelije kalorimetra pomoću električnih elemenata grijalice ili hladila. Električni rad na kompenzacijskim elementima mora biti istog iznosa, ali suprotnog predznaka kao i promjena entalpije unutar reakcijske ćelije. Kompenzacijski elementi snage $P_{komp}(t)$ održavaju tijekom reakcije konstantnu temperaturu sustava.¹⁷

Postoje adijabatski kompenzacijski kalorimetri i izotermni kompenzacijski kalorimetri koji su najčešće dvojne izvedbe (dvije ćelije – referentna i reakcijska). Toplina se u sustave unosi grijalicom koja se nalazi uz obje ćelije. Mjeri se razlika u temperaturi dvaju ćelija te se ona nastoji u potpunosti smanjiti mijenjanjem toplinske snage koja prolazi kroz reakcijsku ćeliju.

2.2.4.4 Izotermna titracijska kalorimetrija

Izotermna titracijska kalorimetrija je metoda koja se zasniva na titraciji, te se pritom direktno mjeri promjena entalpije. Izmjerene topline u titraciji mogu nam termodinamički predočiti interakciju molekula titransa i titranda. Najčešće primjenjivana je ona sa dva kondukcijska kalorimetra, gdje se otopina titranda nalazi u reakcijskoj ćeliji te se u određenim vremenskim razmacima dodaju alikvoti titransa pri čemu se mjeri toplina nakon svakog dodatka.¹⁹

2.2.4.5 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Zbivanja unutar reakcijske ćelije uspoređena sa zbivanjima unutar referentne ćelije u kojoj ne dolazi do fizikalne ili kemijske promjene definirala je naziv ove metode. Metoda kod koje se mjeri razlika toplinske snage između toplinske snage prenesene uzorku u odnosu na onu prenesenu referentnoj ćeliji u ovisnosti o temperaturi. Kalorimetar za ovakvu izvedbu može biti kondukcijskog ili kompenzacijskog tipa.²⁰

2.2.4.6 MC CAL

Ova metoda se zbog dobre provodljivosti i jednostavne primjene koristi u različitim područjima istraživanja i kontrole kvalitete. Metoda se primjenjuje za mjerenja na hidrauličkim vezivima kao što su gips ili cement. Mjeri se toplinski tok te vrijednost entalpije za određeni uzorak.

Mjerenje u MC CAL

Izvagani uzorak na analitičkoj vagi (5-10g) se prebaci u staklenu ampulu. Ispitivani uzorak mora imati jednaku odvagom kao i referentni uzorak (staklena ampula s poznatom odvagom pijeska). Voda se dodaje prema zadanom omjeru mase vode i ispitivanog uzorka, ali se predhodno termostatira u uređaju MC Cal. Svi rastavljeni te pojedinačni dijelovi se ponovno slažu i postavljaju u jedan mjerni kanal. Vrijeme potrebno za termostatiranje uzorka i kapljevine je 120 minuta, nakon čega se miješaju (ručno i motor za miješanje).¹⁶



Slika 5. a) Šprica MC CAL b) Sastavljanje pojedinačnih dijelova c) Umetanje MC CAL u mjerni kanal

2.2.5 Mikrokalorimetrija

Kalorimetrijske metode mjere količinu toplinske energije koja se veže ili oslobađa pri nekom fizikalnom ili kemijskom procesu. Takva metoda može opisati utjecaj topline na određeni uzorak: povišenje temperature tvari, promjena fizikalnog stanja tvari te pretvorba kemijske, električne ili mehaničke energije u toplinsku. Kalorimetrijske metode istraživanja utječu te doprinose boljoj primjeni materijala, kontroli kvalitete i optimiranju procesnih parametara pri proizvodnji, potpomažu razvoj mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu. Primjenjuju se u raznim granama znanosti i tehnike i važne su za razumijevanje fizikalnih i kemijskih procesa. Mikrokalorimetri su uređaji koji nude veliku preciznost, a za mjerenje trebaju svega nekoliko grama uzorka. Izvedeni su s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Diferencijalni mikrokalorimetri imaju dvije kalorimetrijske jedinice, vrlo su precizni i osjetljivi.²¹

2.2.5.1 Diferencijalni mikrokalorimetar

Diferencijalni mikrokalorimetri mjere temperaturnu razliku između mjerne i referentne ćelije, koje su termički odvojene, ta se razlika mjeri slogom termoparova. Tijelo diferencijalnog mikrokalorimetra (DMK) sastoji se od dvije ćelije, mjerne i referentne ćelije koje su spojene s 30 termoparova. Termoparovi čine termoslog, elektromotorna sila termosloga proporcionalna je toku topline. Svakih 15 sekundi se podaci prikupljaju pomoću uređaja *PICO Logger* koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* te rezultate daje u grafičkom i tabličnom obliku. U mjernoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj se način kompenzira utjecaj promjene temperature okoliša. Mikrokalorimetar pokazuje osobine izoperibolnih i kondukcijskih mikrokalorimetara. Kako bi se izbjegao utjecaj temperature okoline na diferencijalni kalorimetar, zaštićen je poliesterskom smolom u stirenu, debljine 19 mm, uronjen u vodu s konstantnom temperaturom u termostatu.

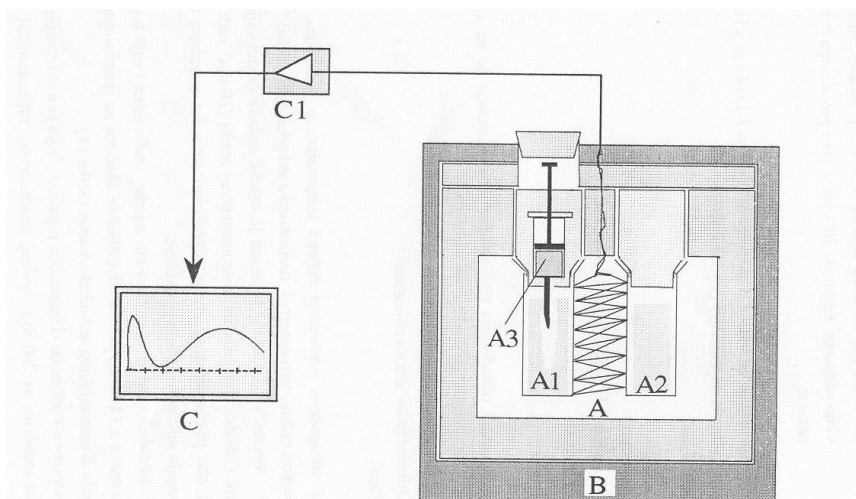
Porast temperature mjerne ćelije računa se prema:

$$\Delta T = \Delta U / g \quad (16)$$

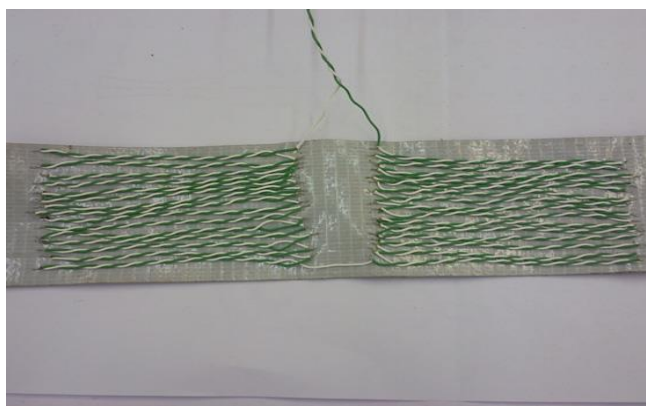
ΔT - razlika temperature mjerne ćelije i okoline

ΔU - razlika potencijala, mV

g - faktor za preračunavanje napona termosloga



Slika 6. Pojednostavljeni prikaz aparature za određivanje topline hidratacije pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra. A – diferencijalni mikrokalorimetar, B – termostat, C – računalo, A1 – mjerna ćelija, A2 – referentna ćelija, A3 – medicinska šprica s vodom, C1- elektronički uređaj za prikupljanje signala termoparova



Slika 7. Slog termoparova

Uzorak se kvantitativno prenosi pomoću staklene ampule, koja je premazana termovodljivom pastom radi boljeg prijenosa topline. Nakon termostataranja tijekom noći, započinje mjerenje dodavanjem termostatarane destilirane vode.

Za potrebe eksperimentalnog dijela rada koristili smo škrinju za zamrzavanje namirnica spojenu preko termostata STC-1000 na izvor struje (slika 8). Unutar škrinje postavili smo dva računalna ventilatora od 12 V koja su održavali jednoličnu temperaturu zraka unutar škrinje (slika 10), senzor za mjerenje temperature te staklenu aparaturu na dno škrinje.



Slika 8. Škrinja za zamrzavanje na koji je priključen termostat

Uz stjenku škrinje priljubljen je senzor za mjerenje temperature. Promjena temperature, Δt , iznosila je $0,3^{\circ}\text{C}$, što znači da se škrinja gasila na temperaturi od $19,9^{\circ}\text{C}$, a palila na $20,3^{\circ}\text{C}$. Temperatura unutar škrinje praćena je na termostatu (slika 9).



Slika 9. Termostat za regulaciju temperature u škrinji

Velika staklena kutija na dnu škrinje predstavljala je glavninu same aparature, čija je unutrašnjost izolirana ekspanziranim polistirenom te je u nju postavljena još jedna manja

staklena kutija za još bolju izolaciju. Obje staklene kutije prekrivene su izoliranim (alumijskom folijom) staklenim poklopcem radi očuvanja prijenosa topline zračenjem. Sama aparatura izrađena je upravo kao toplinska izolacija, da se toplina oslobođena hidratacijom gipsa ne izgubi u volumenu same škrinje. Kao dodatna izolacija unutar same aparature postavljen je veliki metalni cilindar unutar kojeg su tri metalne cijevi postavljene cijelom dužinom cilindra, te su fiksirane plutenim čepovima kako bi postojao prazni (zračni) prostor između njih (slika 11).



Slika 10. Unutrašnjost škrinje s ventilatorima



Slika 11. Pregled stakleno - stiroporne konstrukcije smještene u škrinju

Kivete s uzorkom te dodatkom određene količine vode su postavljene na još jedan niz kiveta te umetnute u metalne cijevi. Unutar samih uzoraka u središtu smjese između

oznaka 10 i 15 ml na kiveti umetnuti su termoparovi K-tipa koji su dobro izolirani izolacijskom vrpcom te učvršćeni na poklopac kivete. Miješanje uzorka izvedeno je mehanički (ručno) uz pomoć metalne cijevi odgovarajućeg promjera umetnute u kivetu. Također, te su metalne cijevi osigurale položaj termopara u sredini kivete (nemogućnost doticaja termopara sa stjenkama kivete). Termoparovi su spojeni na uređaj za prikupljanje podataka (Datalogger TC-08) koji je također smješten u škrinju, a prikazan je na slici 12. Osjetilo termopara smješteno je u plašt metalnog cilindra dok je uređaj za prikupljanje podataka spojen na prijenosno računalo preko kojeg su zabilježene promjene.



Slika 12. Uređaj za prikupljanje podataka



Slika 13. Aparatura za mjerenje oslobođene topline prilikom hidratacije

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Uzorke otpadnog gipsa dobiveni su iz tvornice TONDACH d.o.o, Đakovo, koja proizvodi glineni prešani i vučeni crijep, formiranjem u željeni oblik posebnim tehnološkim procesom. Proces proizvodnje obuhvaća: primarnu preradu gline, oblikovanje crijepa za što se koriste gipsani kalupi, sušenje, glaziranje, pečenje crijepa, pretovar i pakiranje gotovih proizvoda.

Novi gipsani kalupi nakon nekog vremenskog perioda korištenja više nisu odgovarajuće kvalitete te se zamjenjuju novima. Moguća uporaba otpadnog gipsa ispitana je u ovom radu.



Slika 14. Otpadni gips iz tvornice TONDACH d.o.o

Iz prethodnih ispitivanja zaključeno je da se sve bitne promjene i efikasniji rezultati na ispitivanim uzorcima dobivaju u temperaturnom području od 120-160 °C, i u otvorenom i u zatvorenom sustavu hidrotermalnog reaktora.²²

Za potvrdu dobivenih rezultata odlučili smo ponoviti ispitivanja u hidrotermalnom reaktoru u zatvorenom sustavu (priprava visokovrijednog α -CaSO₄ × ½H₂O) upravo pod tim uvjetima. Dosadašnja mikrokolorimetrijska određivanja topline hidratacije provedena su na uzorcima pripremljenim hidrotermalnom analizom na temperaturama od 150-190°C i potvrdila su pad ukupne topline hidratacije s porastom temperature termičke aktivacije.

U ovom radu napredovanje hidratacije pripremljenih uzorka odvija se mjerenjem temperature uzorka u izrađenom kalorimetru. Tijekom određenog vremenskog razdoblja uzorci pripremljeni u hidrotermalnom sustavu (zatvorenom prema atmosferi) na temperaturama od 130-160 °C, se ugriju uslijed odvijanja egzotermne reakcije (5).

3.2 Postupak rada

Uzorci su pripremljeni zagrijavanjem u hidrotermalnom reaktoru (slika 15), te je na taj način izvršena dehidracija (kalcinacija) gipsa. Postupak dehidracije otpadnog gipsa proveden je u rasponu temperature od 120 do 160 °C, u zatvorenom sustavu, tijekom 24h. U zatvorenom sustavu parcijalni tlak vodene pare koji nastaje tijekom djelomične dehidracije gipsa određen je ravnotežom između hemihidrata ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) i dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Tijekom rada povremeno je otvaran ventil prema atmosferi kako bi se omogućio izlazak kondenzata i vodene pare. Nakon završene reakcije i hlađenja hidrotermalnog reaktora, uzorci su izvađeni iz reaktora, dodatno ohlađeni na sobnu temperaturu i izvagani (tablica 1)



Slika 15. Hidrotermalni reaktor

Tablica 1. Masa uzorka prije i poslije reakcije u zatvorenom sustavu

$\theta / ^\circ\text{C}$	$m(\text{gips, poč.})/\text{g}$	$m(\text{gips, kraj})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O, isparene})/\text{g}$	$\frac{m(\text{gips, kraj})}{m(\text{gips, poč.})}$
120	150,00	isto	Bez promjene	1,000
130	170,35	143,26	27,09	0,841
140	205,23	175,06	30,17	0,853
150	231,43	196,95	34,48	0,851
160	81,52	69,13	12,39	0,848

Nakon vaganja uzorci su ručno usitnjeni, te prosijani na situ veličine otvora 250 μm .



Slika 16. Ručno drobljenje uzoraka te prosijavanje

Tako pripremljeni uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) u Shimadzu XRD-6000 uređaju (slika 17) u svrhu određivanja mineralnog sastava. Morfologija samog uzorka određena je na SEM-TESCAN VEGA TS5236LS prikazanog na slici 18.



Slika 17. Uređaj za rendgensku difrakcijsku analizu



Slika 18. Elektronski mikroskop SEM-TESCAN VEGA TS5236LS

3.3 Mjerenje temperature

Uzorci su ispitivani u kalorimetru (slika 8), koji se sastoji od termostatisane zračne kupelji unutar koje je smještena staklena konstrukcija zajedno sa stiroporom kako bi se osigurala dobra toplinska izolacija mjernog sustava. Unutar metalnog cilindra (slika 11) su tri metalne cijevi (tri mjerna mjesta) u kojima su već postavljene kivete koje su činile postolje kivetama s ispitivanim uzorkom. Prije početka mjerenja potrebno je u radnu kivetu volumena 50 cm^3 odvagati potrebnu masu uzorka (25 grama gipsa) i staviti metalnu cijev za miješanje. Voda za hidrataciju se također pripremi i zajedno termostatira više sati. Mjerenje započinje dodatkom vode i intenzivnim mehaničkim miješanjem (ručno, tijekom 30 sekundi). U radnoj kiveti metalna cijev služi za mehaničko miješanje uzorka nakon dodatka vode, te osigurava položaj termopara u središtu uzorka, a zbog dobre toplinske vodljivosti uzorak je po svojem presjeku izoterman, te je mjerenje vrlo ponovljivo. Izgled kivete te cijevi s uzorkom nakon mjerenja prikazana je na slici 19.



Slika 19. Kiveta i cijev s uzorkom nakon mjerenja

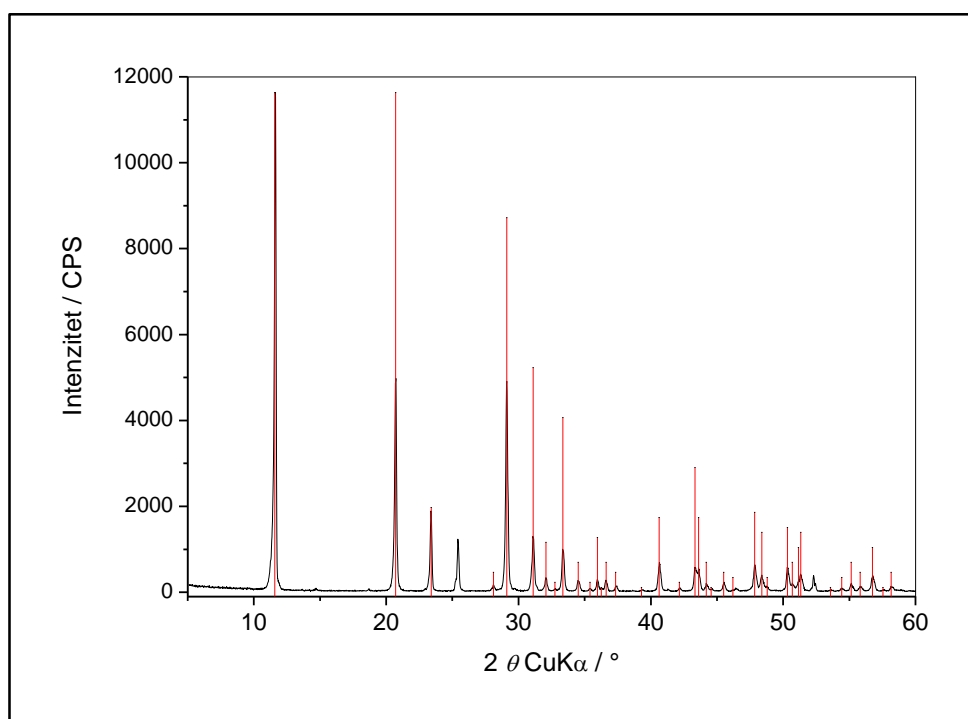
Tablica 2. Izmjerene mase za svaki pojedini uzorak

UZORAK	$m(\text{vode}) / \text{g}$	$m(\text{metala}) / \text{g}$	$m(\text{uzorka}) / \text{g}$
Električarski gips	-	-	25
130 °C	12,75	43,13	25
140 °C	12,45	44,29	25
150 °C	12,46	44,30	25
160 °C	12,45	44,29	25
Otpadni gips	12,36	44,27	25

Svaki od uzoraka mjeren je pojedinačno kako bi ispitivanja bila što preciznija i kako bi se zanemarila toplina oslobođena od drugog uzorka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uspješnost uporabe otpadnog gipsa ovisi o temperaturi, tlaku, veličini čestica sirovine te drugim utjecajima. U ovom je radu ishodna sirovina tj. otpadni gips, obrađen u zatvorenom reaktoru (hidrotermalno) pri temperaturama od 120-150 °C. Pripravljeni materijal nakon hlađenja se drobi, prosije kroz sito od 250 μm, te karakterizira rendgenskom difrakcijskom analizom. Rezultati rendgenske difrakcijske analize potvrđuju literaturne podatke o temperaturnim transformacijama gipsa. Hidrotermalna obrada gipsa ukazuje na transformaciju otpadnog gipsa (vrlo čisti $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, slika 20) u novi produkt – hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Prema literaturnim podacima temperatura transformacije viša je od 120°C, a niža od 130°C.

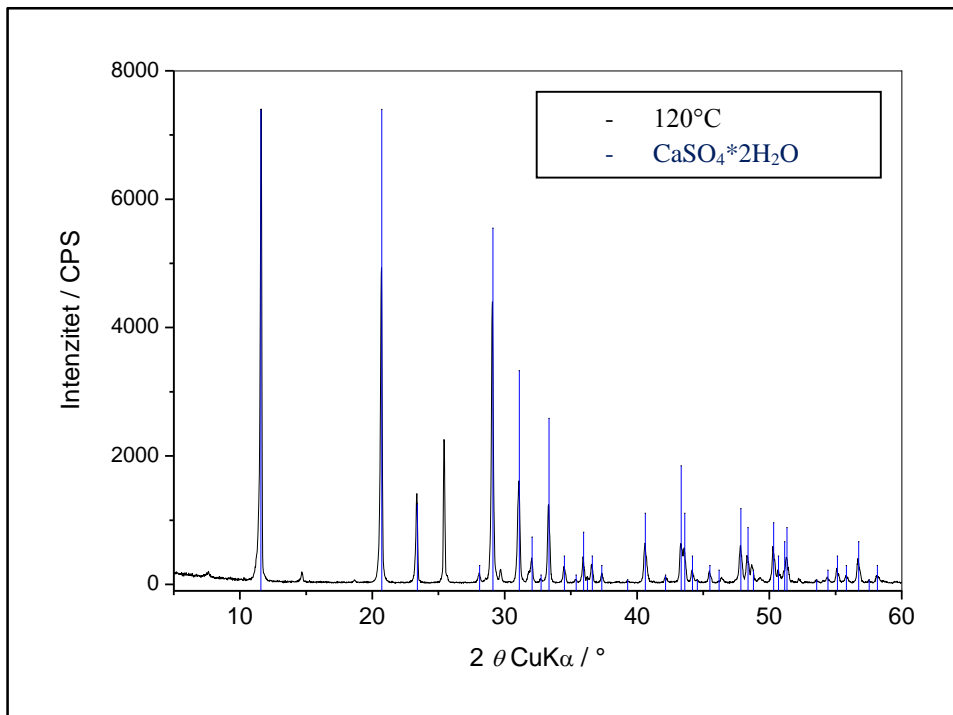


Slika 20. Rezultati rendgenske difrakcijske analize otpadnog gipsa (sirovine) ukazuju da se radi o vrlo čistom $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

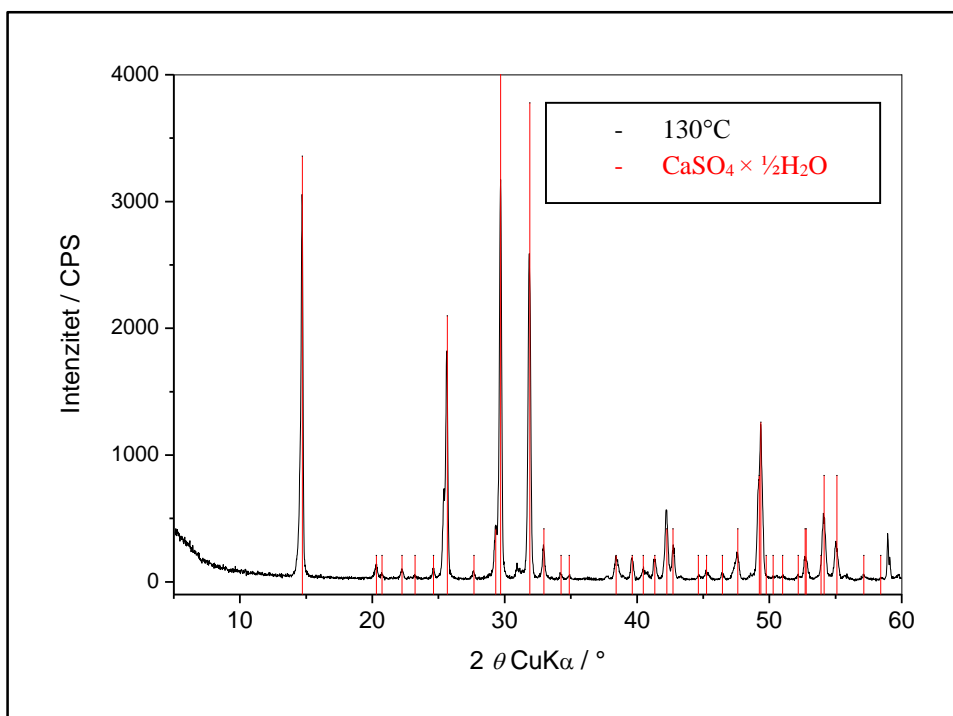
Stoga je kao početna temperatura hidrotermalne obrade određena temperatura od 120°C. Rezultat rendgenske difrakcijske analize pripravljenog uzorka prikazan je na slici 21. Ustanovljeno je da nije došlo do transformacije materijala, jer je mineralni sastav ostao nepromijenjen (slike 20 i 21). Tome u prilog govore i podaci iz tablice 1, gdje je vidljivo da nije došlo do promjene mase uzorka.

Na slici 22 prikazan je rezultat rendgenske difrakcijske analize uzorka pripravljenog na temperaturi od 130 °C. Uzorak se sastoji od vrlo čistog hemihidrata ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), što se

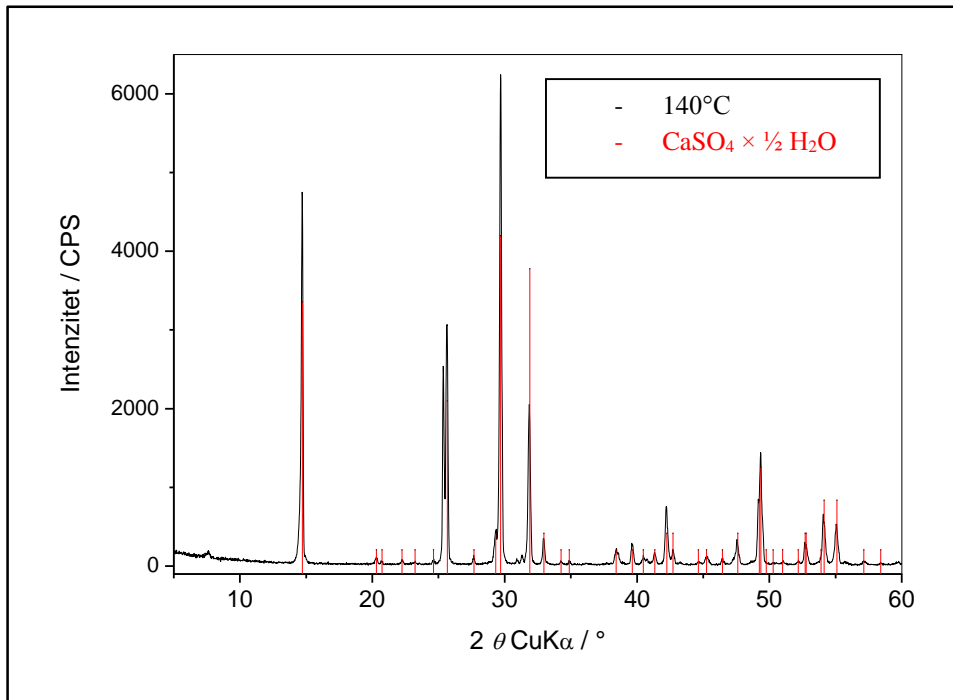
dobro slaže s podacima iz tablice 1. Iz stehiometrije reakcije (4) odnos mase hemihidrata ($\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) prema masi dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) iz kojega je nastao iznosi $M(\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}) / M(\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 145,14 / 172,17 = 0,843$.



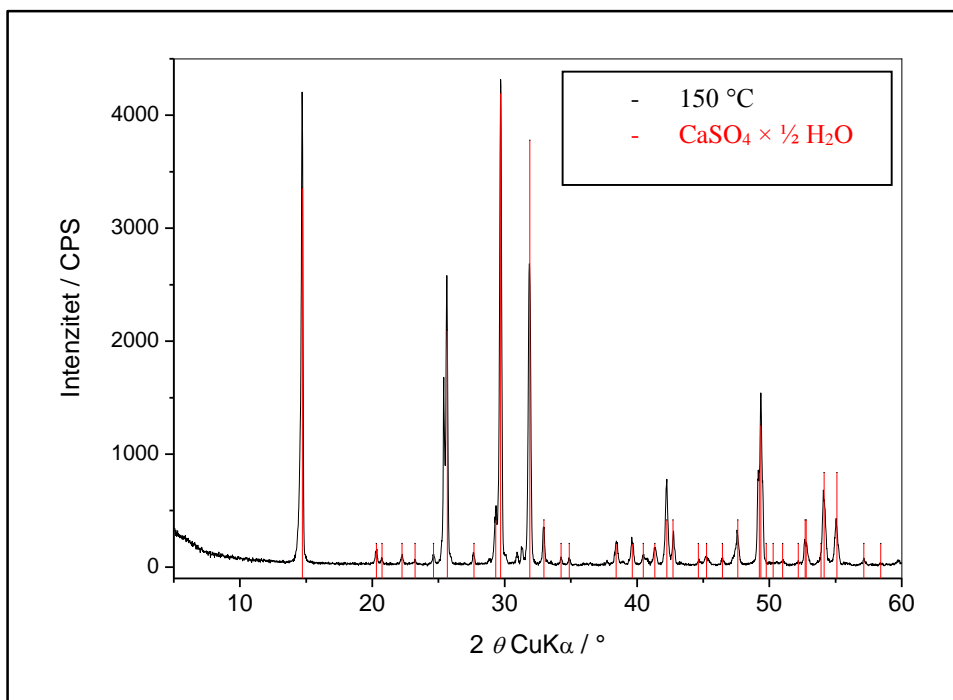
Slika 21. Rezultati rendgenske difrakcijske analize – otpadni gips, 120°C (zatvoreni sustav)



Slika 22. Rezultati rendgenske difrakcijske analize – otpadni gips, 130°C (zatvoreni sustav)

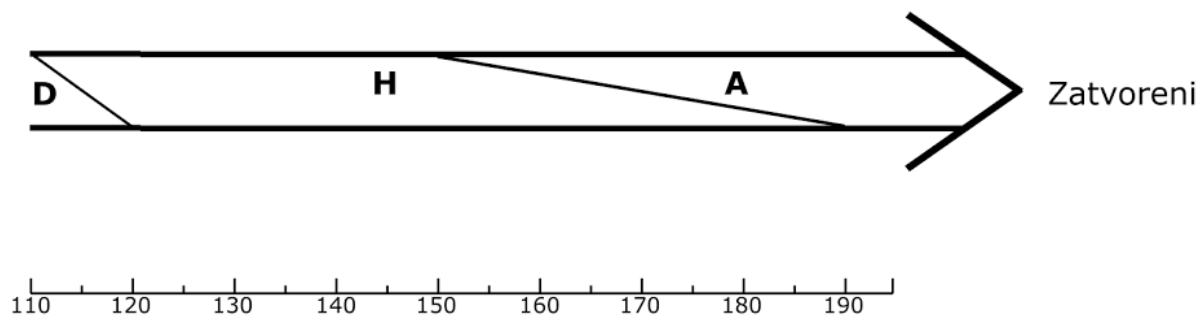


Slika 23. Rezultati rendgenske difrakcijske analize – otpadni gips, 140°C (zatvoreni sustav)



Slika 24. Rezultati rendgenske difrakcijske analize – otpadni gips, 150°C (zatvoreni sustav)

Hidrotermalnom obradom otpadnog gipsa pri 140°C odnosno 150°C (slike 23 i 24), također je potvrđen nastanak hemihidrata ($\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). Daljnje povišenje temperature hidrotermalne obrade otpadnog gipsa dovodi do smanjenja količine nastalog hemihidrata ($\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), a javlja se anhidrit (CaSO_4)²². Shematski prikaz promjene mineraloškog sastava produkta s temperaturom hidrotermalne obrade prikazan je na slici 25.

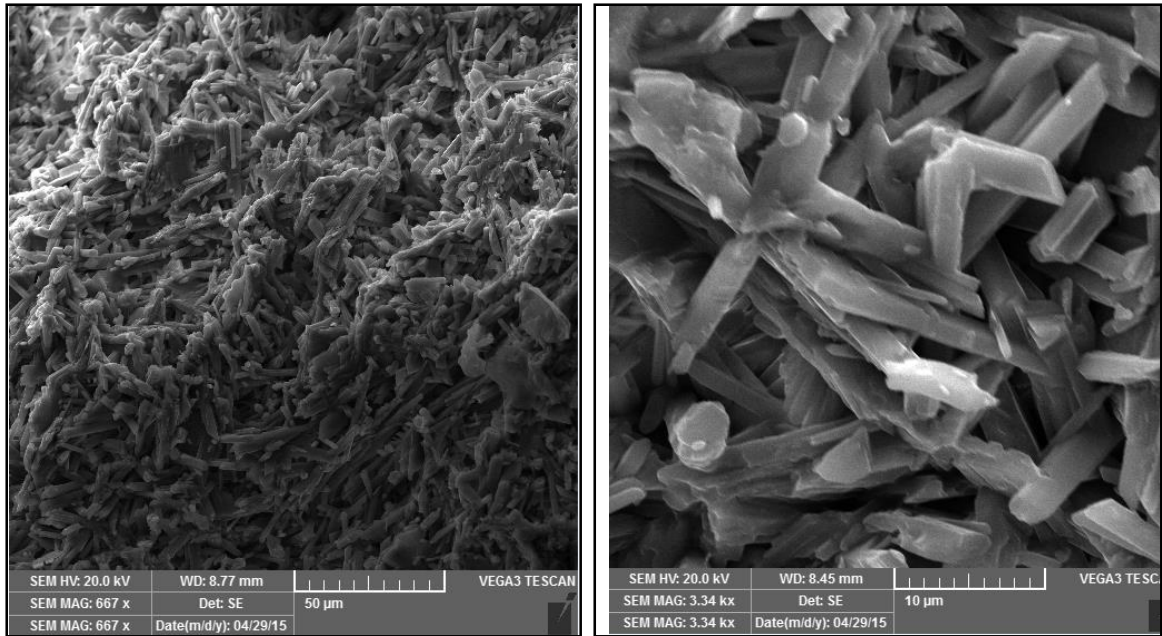


Slika 25. Prijelaz iz dihidrata (D) u hemihidrat (H) i anhidrit (A), prikazan shematski na temelju rezultata eksperimenta termičke obrade otpadnog gipsa u autoklavu zatvorenom prema atmosferi

Rezultati rendgenske difrakcijske analize u skladu su s rezultatima Tablice 1, a ukazuju da produkti pripremljeni termičkom obradom otpadnog gipsa ne sadrže dihidrat ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Stoga zaključujem da je postupak dehidracije (termičke aktivacije) otpadnog gipsa uspješan.

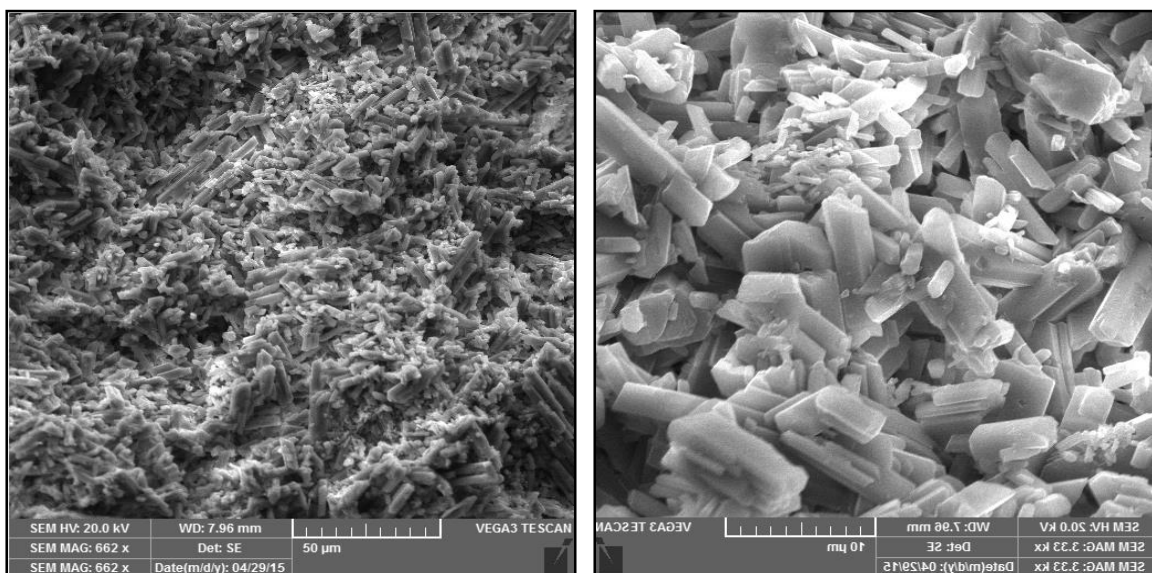
4.1 Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa

Prikazani su rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa različitih povećanja za početnu sirovinu, neobrađeni otpadni gips (slika 26) kao i za uzorak otpadnog gipsa pripremljenog u hidrotermalnom reaktoru u zatvorenom sustavu na temperaturi 130 °C (slika 27).



Slika 26. Rezultati elektronske mikroskopije uzorka početne sirovine gdje su vidljivi kristali dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) odgovorni za dobra mehanička svojstva gipsanih kalupa

a) povećanje 667x i b) povećanje 3340x



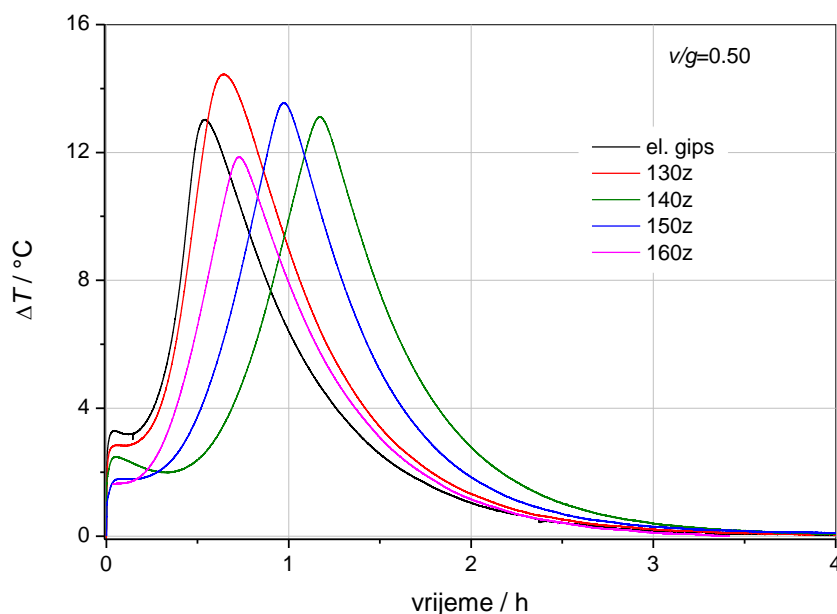
Slika 27. Rezultati elektronske mikroskopije uzorka otpadnog gipsa, 130 °C, zatvoreni sustav

a) povećanje 662x i b) povećanje 3330x

Usporedbom rezultata elektronske mikroskopije početnog uzorka te uzorka pripremljenog hidrotermalnom obradom na 130 °C u zatvorenom sustavu utvrđena je promjena morfologije. Kristali hemihidrata ($\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) su kompaktniji u obliku igličastih, izduženih i isprepletenih kristala te se kao takvi lakše slažu u gustu slagalinu. Takve slagaline kristala daju bolju povezanost te nakon hidratacije imamo čvršći i manje porozan materijal s dobrim mehaničkim svojstvima.²⁴

4.2 Rezultati kalorimetrijskog mjerenja

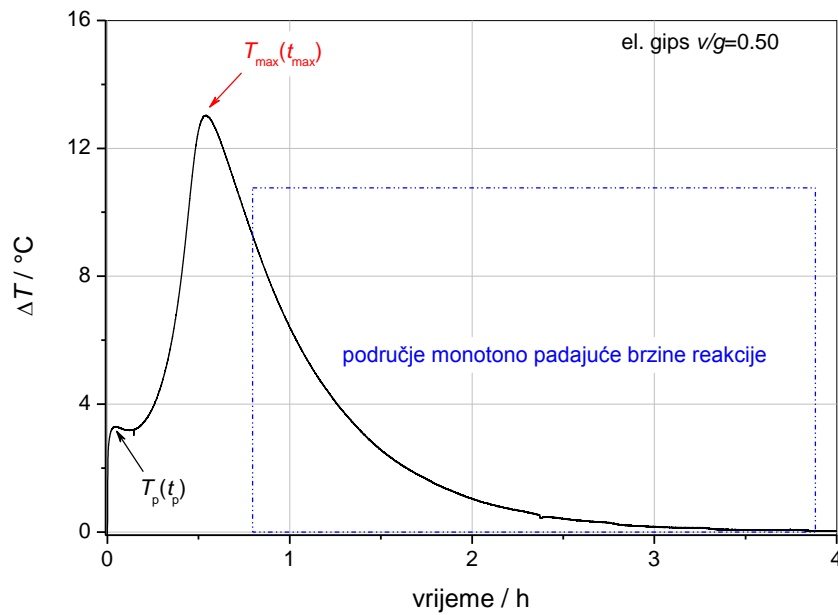
Hidratacijska aktivnost pripravljenog gipsa (ohlađenog, drobljenog i prosijanog kroz sito od 250 μm) ispitana je u kalorimetru vlastite izvedbe.²² Mjerenjem temperature vidimo da se dodatkom vode u uzorak osloboda toplina, dakle odvija se egzoterman proces (slika 28). Početni fizikalno-kemijski procesi (kvašenje površine, otapanje materijala) se nakon nekoliko minuta smiruju te je vidljiv i pad temperature. Tada ponovno dolazi do egzotermnih procesa (odvijanje reakcije i rast kristala dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)). Proces nukleacije i rasta kristala je vrlo brz, a reakcija se ubrzava (karakteristično za procese nukleacije i rasta). Nakon 32-70 minuta postiže se najviša temperatura uzorka (11-15°C viša od početne temperature kalorimetra), nakon čega temperatura monotono opada (reakcija se usporava). Naime kako se količina reaktanta smanjuje, reakcija se usporava. Prikazani su rezultati za prvih nekoliko sati iako su mjerenja vođena 24h. Naime u prvih nekoliko sati je trajala reakcija dok se u daljnjem periodu promatranja nije dogodila značajna promjena.



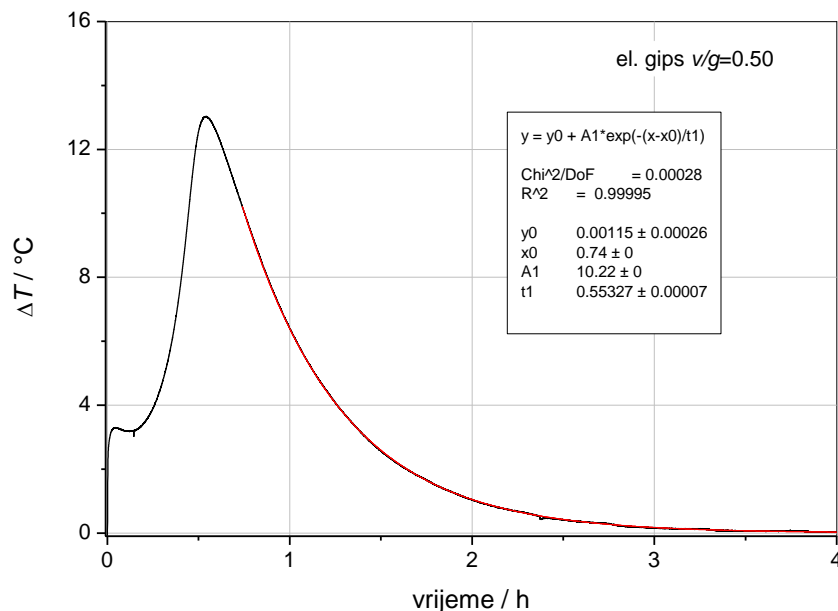
Slika 28. Rezultati mjerenja temperature u razvijenom kalorimetru za uzorke pripravljene hidrotermalnom obradom pri temperaturama 130-160 °C te za uzorak komercijalnog električarskog gipsa.

Svi ispitani uzorci pokazuju sličan obrazac promjene temperature te su rezultati obrađeni na način prikazan na slici 29. Određeno je vrijeme i temperatura prvog maksimuma temperature, $T_p(t)$, vrijeme i temperatura maksimalne temperature, $T_{\text{max}}(t)$, te područje monotono padajuće

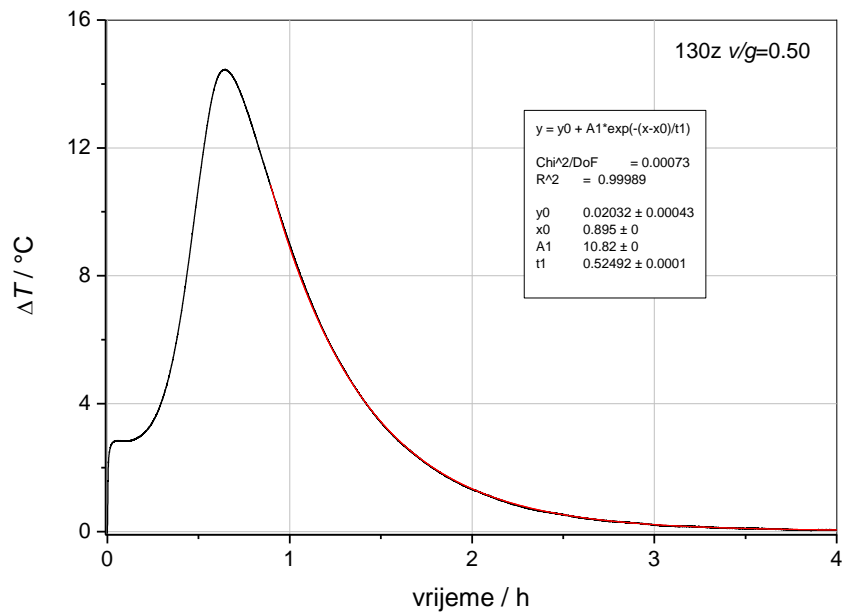
temperature (12 minuta nakon $T_{\max}(t)$ do 4 h) koje je opisano eksponencijalnom funkcijom. Podaci se nalaze u tablici 4, te na slikama 30-34.



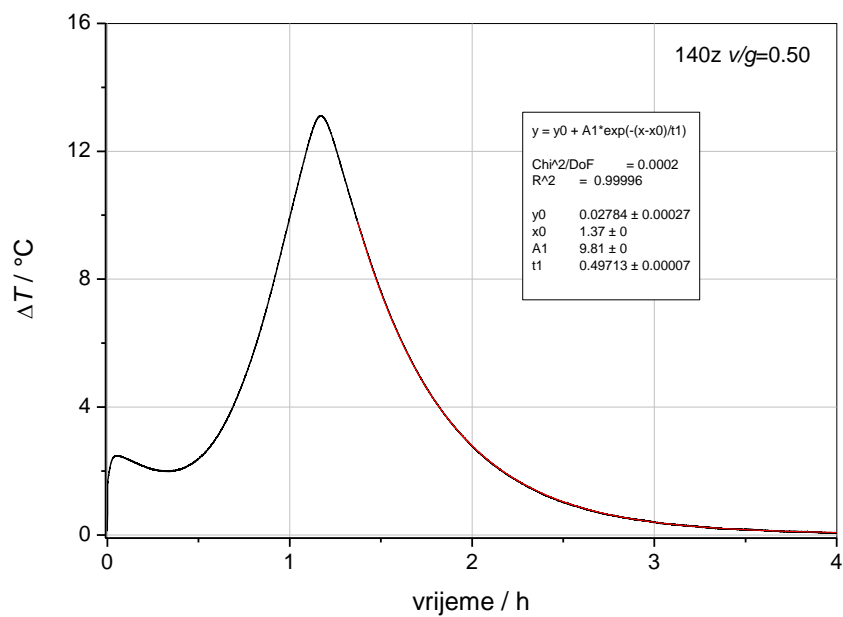
Slika 29. Rezultati mjerenja temperature uzorka komercijalnog električarskog gipsa tijekom hidratacije u kalorimetru



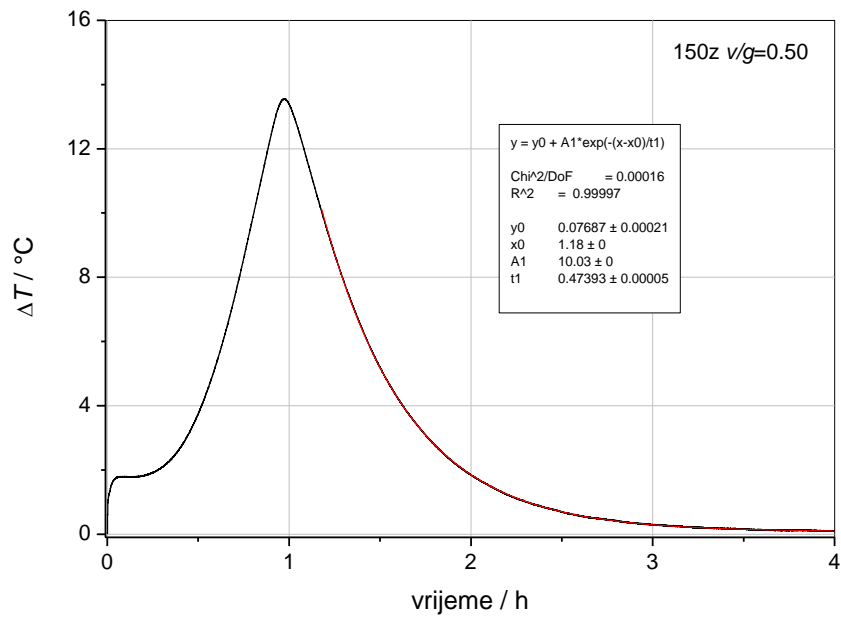
Slika 30. Rezultati mjerenja temperature uzorka komercijalnog električarskog gipsa tijekom hidratacije u kalorimetru



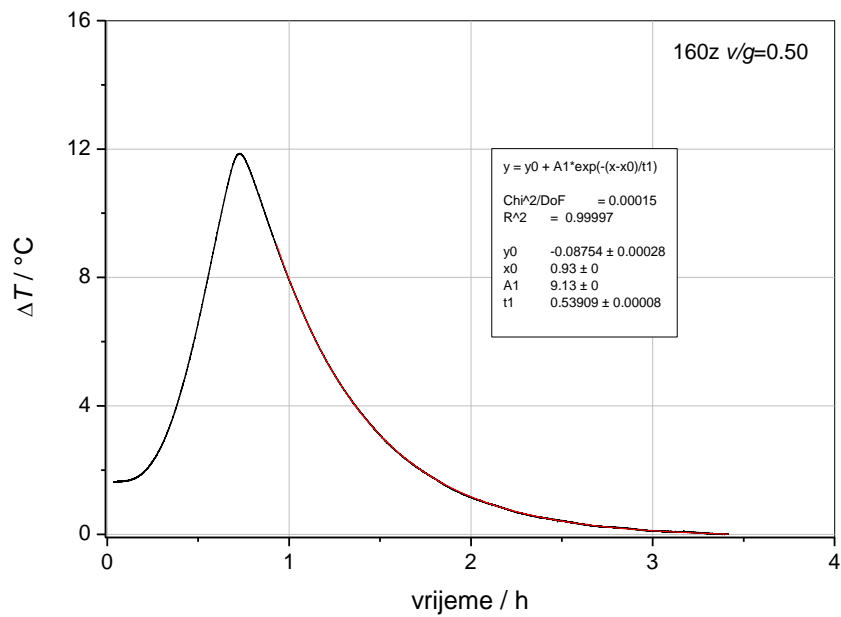
Slika 31. Rezultati mjerenja temperature uzorka pripremljenog na 130°C zatvorenog sustava tijekom hidratacije u kalorimetru



Slika 32. Rezultati mjerenja temperature uzorka pripremljenog na 140°C zatvorenog sustava tijekom hidratacije u kalorimetru



Slika 33. Rezultati mjerenja temperature uzorka pripravljenog na 150°C zatvorenog sustava tijekom hidratacije u kalorimetru



Slika 2. Rezultati mjerenja temperature uzorka pripravljenog na 160°C zatvorenog sustava tijekom hidratacije u kalorimetru

Tablica 4. Rezultati obrade kalorimetrijskih mjerenja

PRVI MAKSIMUM			DRUGI MAKSIMUM	
UZORAK	Vrijeme	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	Vrijeme	$\Delta T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$
Električarski gips	2 min 38 s	3,28	32 min 20 s	13,03
130 °C	2 min 54 s	2,84	38 min 46 s	14,45
140 °C	3 min 30 s	2,47	1 h 10 min 15 s	13,11
150 °C	3 min 45 s	1,79	58 min 22 s	13,55
160 °C	-	-	43 min 36 s	11,86

Područje monotono padajuće brzine reakcije uspješno je opisano eksponencijalnom funkcijom s vremenskom konstantom, t_1 , od približno 0,5 h (slike 30-34). Porastom temperature hidrotermalne obrade, smanjuje se temperatura prvog maksimuma, ΔT_p , (koji se pojavljuje sve kasnije), a maksimalna temperatura, ΔT_{max} , također pokazuje trend smanjenja s porastom temperature hidrotermalne obrade.

5. ZAKLJUČAK

Potvrđena je hidrotermalno aktivirana dehidracija gipsa u području temperatura 130-160 °C za reaktorski sustav zatvoren prema atmosferi. Hidrotermalna obrada je vrijedna metoda za pripravu visokovrijednog veziva.

Pretražnim elektronskim mikroskopom utvrđeno je kako hidrotermalnom obradom u zatvorenom sustavu nastaje materijal izrazito manje poroznosti i boljih mehaničkih svojstava. To se objašnjava nastankom kompaktnijih kristala koji su različiti od kristala početne sirovine.

Kalorimetrijska mjerenja pokazala su kako se reakcija odvija samo u prvih 3-5 sati. Dodatkom vode odvijaju se fizikalno-kemijski procesi, početno kvašenje površine i otapanja materijala praćeno oslobađanjem topline. Dalje dolazi do nukleacije i rasta kristala produkta (dihidrata $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), reakcija se ubrzava, postiže maksimalnu temperaturu nakon čega monotono usporava.

6. LITERATURA

1. Olson, D. W., Gypsum, U.S. geological survey minerals yearbook, 35.1, (2001)
2. Vrkljan, D., Klanfar, M., Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, (2010)
3. Krolo, P., *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (1999)
4. Khalil, A. A. A., The correlation between weight loss and phase composition of the calcination products of gypsum, Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, (1979)
5. Wirsching, F., Ullmanns encyklopadie der technischen Chemie, band 12
6. Wiedeman, H. G., Rossler, M., Thermo-optical and thermo-analytical investigations of gypsum (calcium sulphate-water), Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, (1985)
7. Bezjak, A., Jelenc, I., On the Determination of Rate Constants for Hydration Process in Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.*, 10 (1980) 553-563
8. Bezjak, A., Kinetics Analysis of Cement Hydration Including Various Mechanistic Concepts. I. Theoretical Development, *Cem. Concr. Res.*, 13 (1983) 305-318
9. Dabić, P., Krstulović, R., Rušić, D., Anew approach in mathematical modelling of cement hydration development, *Cem. Concr. Res.*, 30 (2000) 1017-1021
10. Knudsen, T., On particle size distribution in cement hydration, 7th Congr. of the Chemistry of Cement, Paris, Vol. II (1980) 170-175
11. Park, K. B., Noguchi, T., Plawsky, J., Modeling of hydration reactions using neutral networks to predict the average properties of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1676-1684
12. Gabrić, A., Šinkovec, B., Sakač, K., Kuljak, G., Ležišta gipsa u Republici Hrvatskoj, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, (2002)
13. Bindell, J. B., SEM: scanning electron microscopy, Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, (1992)
14. Zielenkiewicz, W., Margas, E., Theory of calorimetry, Kluwer Academic, Dordrecht, (2002)
15. Lužaić N., "Toplina hidratacije cementnog materijala", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski rad, Zagreb, siječanj (2007)

16. Sabo S., „Izrada diferencijalnog kalorimetra za određivanje hidratacije cementa“, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski rad, Zagreb, srpanj (2010)
17. Horvat G., Reakcijska kalorimetrija, Zagreb
18. Wadsö, L., Smith, A. L., Shirazi, H., Mulligan, S. R., Hofelich, J. T., J. Chem. Ed. 78 (2001) 1080-1086.
19. Ladbury, J. E., Doyle, M. L., (ur.), Biocalorimetry 2: Applications of Calorimetry in the Biological Sciences, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, str. 37-78 (2004)
20. Höhne, G. W., Hemminger, W. F., Flammersheim, H. J., Differential scanning calorimetry, Springer, Berlin, str. 18 (2004)
21. Korištenje interneta:
<http://www.malvern.com/en/products/measurement-type/microcalorimetry/>
(pristup: 28. kolovoza 2017. godine)
22. Šandor, B., Mikrokalorimetrijsko istraživanje hidratacije gipsa, FKIT, diplomski rad, (2017)
23. Korištenje interneta
<http://www.eurogypsum.org/wpcontent/uploads/2015/04/EUROGYPSUMWASTEPO LICY.pdf>
(pristup: 5. rujna 2017. godine)
24. Jazvo, K., Brzovezajuća anorganska veziva na osnovi gipsa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, diplomski rad, (2015)

7. POPIS SIMBOLA

m - masa, g

SO_x - sumporni plinovi

$\alpha(t)$ - doseg hidratacije

$Q(t)$ - količina topline oslobođene u vremenu t , J/g

$Q(\max)$ - količina topline oslobođena pri potpunoj hidrataciji, J/g

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

n - parametar ovisan o dimenziji rasta kristala

k_i - konstanta procesa na granici faza

R - radius reagirajućeg zrna

k_D - konstanta difuzije

n - cijeli broj (1,2,3..)

θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

λ - valna duljina primjenjenog zračenja, cm^{-1}

d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

ΔT - razlika temperature mjerne ćelije i okoline, $^{\circ}C$

ΔU - razlika potencijala, mV

g - faktor za preračunavanje napona termosloga

XRD - rendgenska difrakcijska analiza

SEM - pretražni elektronski mikroskop

DMK - diferencijalni mikrokalorimetar

D – dihidrat ($CaSO_4 \times 2H_2O$)

H – hemihidrat ($CaSO_3 \times \frac{1}{2}H_2O$)

A – anhidrit ($CaSO_4$)

ŽIVOTOPIS

Kata Šipić [REDACTED] Osnovnu školu je završila u Drvaru, nakon čega je upisala Opću gimnaziju Družbe sestara milosrdnica s pravom javnosti u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Ekoinženjerstvo, upisala je 2011. godine u Zagrebu. Sudjelovala na Susretu mladih kemijskih inženjera u akademskoj godini 2015./2016. godini. Tijekom preddiplomskog studija obavljala je demonstrature iz kolegija Mikrobiologija i Zaštita okoliša na Zavodu za Industrijsku ekologiju. Osim toga, tijekom cijelog studija, radila je brojne druge studentske poslove.