

# Mikrokalorimetrijsko istraživanje hidratacije gipsa

---

Šandor, Biljana

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:149:733999>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Biljana Šandor**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, veljača 2017.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Biljana Šandor**

**MIKROKALORIMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE  
HIDRATACIJE GIPSA**

**DIPLOMSKIRAD**

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

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

Prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić, FKIT

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

Zagreb, veljača 2017.

*Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Nevenki Vrbos, te  
dr. sc. Juraju Šipušić na stručnoj pomoći, savjetima i  
velikom strpljenu prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Suprugu na financijskoj i moralnoj podršci, te što je  
samnom dijelio sve lijepe i ružne trenutke.*

*Na poslijetku hvala obitelji i kumovima koji su mi  
priskakali u pomoć kada god je bilo potrebno.*

# MIKROKALORIMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE HIDRATACIJE GIPSA

## SAŽETAK

Istražena je dehidracija otpadnog gipsa s ciljem njegove oporabe tj. recikliranja. Uzorci otpadnog gipsa iz tvornice TONDACH d.o.o. iz Đakova, obrađeni su u hidrotermalnom reaktoru na temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C tijekom 24 h (zatvoreni i otvoreni sustav). Pripravljene uzorci pokazuju gubitak mase u skladu s reakcijom djelomične ili potpune dehidracije  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Morfologija nastalog produkta određena je elektronskom mikroskopijom, te uzorci pripremljeni pod niskim tlakom pokazuju gotovo neizmijenjenu morfologiju (izduženi kristali), dok dehidracijom pri povišenom tlaku nastaju kristali manjeg omjera duljine prema širini. Rendgenskom difrakcijskom analizom određen je fazni sastav produkta, te je ustanovljeno da dolazi do nestanka dihidrata,  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  i nastanka hemihidrata,  $\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$  i anhidrita. Rezultati mikrokolorimetrijskog određivanja topline hidratacije u skladu su s rezultatima kvalitativne rendgenske difrakcije i pokazuju trend pada ukupne topline hidratacije s porastom temperature termičke aktivacije.

**Ključne riječi:** otpadni gips, termička obrada, toplina hidratacije

# MICROCALORIMETRIC STUDY OF GYPSUM HYDRATION

## SUMMARY

In this paper we studied dehydration of gypsum waste with goal of its recycling. Samples of gypsum waste was from Tondach d.o.o. factory from Đakovo, they were processed in hydrothermal reactor at temperatures 150, 160,170, 180,190°C during 24h (open and closed system). Prepared samples show a weight loss in accordance with the reaction of partial or complete dehydration of  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Morphology of the resulting product was determined with electron microscopy, and samples prepared under low pressure showed almost unchanged morphology (elongated crystals), while in dehydration under high pressure occur crystals a smaller ratio of length to width. With analyzing X-ray diffraction it was determined phase composition of product, and it was established occurring of dehydrates  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , hemihydrates  $\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$ , and anhydrites. Results of micro calorimetric determination of hydration heat are matching with results of qualitatively X-ray diffraction, and they are showing decreasing trend of hydration heat withincrease of temperature thermal activation.

**KEY WORDS:** gypsum waste, thermal treatment, hydration heat

## SADRŽAJ

|       |  |              |
|-------|--|--------------|
| 1     | UVOD .....                                   | 1-- 1 -      |
| 2     | TEORIJSKI DIO .....                          | 2-- 2 -      |
| 2.1   | GIPS .....                                   | 2.1-- 2 -    |
| 2.1.1 | Vrste gipsa.....                             | 2.1.1-- 2 -  |
| 2.2   | POJAVA U PRIRODI I SVOJSTVA GIPSA .....      | 2.2-- 4 -    |
| 2.3   | PROIZVODNJA GIPSA.....                       | 2.3-- 5 -    |
| 2.3.1 | Hidratacija gipsa.....                       | 2.3.1-- 8 -  |
| 2.4   | SIROVINA ZA GIPS.....                        | 2.4-- 12 -   |
| 2.5   | GIPS U HRVATSKOJ.....                        | 2.5-- 13 -   |
| 2.6   | GIPS U SVIJETU .....                         | 2.6-- 14 -   |
| 2.7   | METODE ISPITIVANJA .....                     | 2.7-- 15 -   |
| 2.7.1 | Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)..... | 2.7.1-- 16 - |
| 2.7.2 | Mikrokalorimetrija .....                     | 2.7.2-- 21 - |
|       | Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....  | 2.7.2-- 28 - |
| 3     | EKSPERIMENTALNI DIO.....                     | 3-- 30 -     |
| 3.1   | POSTUPAK RADA .....                          | 3.1-- 30 -   |
| 4     | REZULTATI I RASPRAVA .....                   | 4-- 37 -     |
| 5     | ZAKLJUČAK .....                              | 5-- 48 -     |

# 1 UVOD

Gips se dobiva (kao mineralno vezivo) termičkom obradom prirodnog kamena sadrenca ili sadre, koji zapravo predstavlja dihidrat,  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Procesima termičke obrade, pri različitim uvjetima tlaka i temperature te primjenom različitih uređaja kao reaktora u kojima se provodi djelomična ili potpuna dehidracija, mogu se dobiti različite vrste gipsnih veziva tj. gipsa. Najčešće se kao gipsno vezivo dobiva estrih gips kao smjesa anhidrita i vapna te poluhidrat ( $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) koji se još zove i građevinski ili štukaturni gips. On se rehidrira kada se pomiješa s vodom i pretvara se u bijelu krutu masu međusobnim spajanjem vlaknastih kristala gipsa.

Reakcija hidratacije je egzotermna reakcija jer se kemijski vezana voda koja je zagrijavanjem istjerana, ponovno veže u kristalnu rešetku materijala. Prilikom toga postupka hidratacije razvija se toplina hidratacije, odnosno, entalpija hidratacije iona odgovara toplini koja se oslobodi hidratacijom jednog mola iona pri konstantnom tlaku.

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.

Mikrokalorimetri su precizni uređaji za mjerenje toplinskih promjena od  $10^{-4}$  J pa naviše, a upotrebljava se nekoliko grama uzoraka i mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice.

MC CAL kalorimetar je koncipiran specijalno za mjerenja na hidrauličnim vezivnima kao što su primjerice gips ili cement. Istaknuta mogućnost reproduciranja i jednostavna primjena omogućuju primjenu u svim područjima. Primjenom ovog uređaja moguće je izravno uočiti egzotermne reakcije te formiranje hidrata koji nastaju nakon vezanja vode u kristalnu rešetku materijala.



## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Gips

Gips je zračno anorgansko mineralno vezivo. Ime mu dolazi od grčke riječi *gypsos* što bi značilo kreda, gips, cement.

Iako na tržištu postoje različite vrste gipsa pod nazivima građevinski gips, modelarski gips, štukaturni, zubarski, alabaster, električarski gips itd., gotovo uvijek se radi o gipsu poluhidratu (hemihidratu) koji se razlikuje u određenim (granulometrijskim) svojstvima specifičnim za neku primjenu.

#### 2.1.1 Vrste gipsa

Važnija svojstva prema kojima se razlikuju vrste gipsa za određenu namjenu su: vrijeme vezivanja, čvrstoća na tlak i savijanje, finoća mljevenja (granulometrija), ekspanzija pri vezivanju, omjer gips/voda, boja itd. Način postizanja određenih svojstava leži u primijenjenom postupku proizvodnje (kalcinacije), kakvoći sirovine te dodacima gipsu kojima se reguliraju svojstva.

Gips danas možemo svrstati u dvije skupine:

- prirodni gips
- sintetski gips.



a)



b)

**Slika 1.** a) prirodni gips b) sintetski gips<sup>[1]</sup>

### **2.1.1.1 Prirodni gips**

Današnji pristup zaštiti okoliša i održivom razvoju nastoji zaštititi postojeća ležišta gipsa te u što većoj mjeri uporabiti otpadni (sintetski) gips nastao kao nusproizvod u nizu tehnoloških procesa. Ležišta gipsa redovito se pojavljuju uz ležišta anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), s obzirom da nastaju u sličnim uvjetima.

Prema postanku razlikuju se tri tipa ležišta:

- sedimentna
- infiltracijska
- metasomatska

Od navedena tri, najčešća su sedimentna i infiltracijska, dok se metasomatska rijetko pojavljuju. Sedimentna ležišta nastaju porastom koncentracije kalcijevog sulfata otopljenog u morima i jezerima evaporacijom vode, pri čemu ovisno o temperaturi, dolazi do izlučivanja i taloženja gipsa i anhidrita. Infiltracijska ležišta gipsa nastaju hidratacijom već nastalih naslaga anhidrita djelovanjem pornih voda, na dubinama do približno 1000 m. Također, moguć je prijelaz gipsa u anhidrit procesom dehidratacije, koji se odvija na dubinama većim od 1000 m zbog povišenih temperatura. Sedimentna i infiltracijska ležišta obično su permske starosti (542 – 251 milijuna godina), a nastaju u velikim sedimentnim bazenima zbog čega su ležišta gipsa najčešće vrlo masivna i prostrana, debljine i do više desetaka metara. Metasomatska ležišta nastaju djelovanjem voda obogaćenih sumpornom kiselinom na vapnence, gdje sumporna kiselina obično potječe od pirita i pirhotina oksidiranih utjecajem površinskih i podzemnih voda.<sup>[2]</sup>

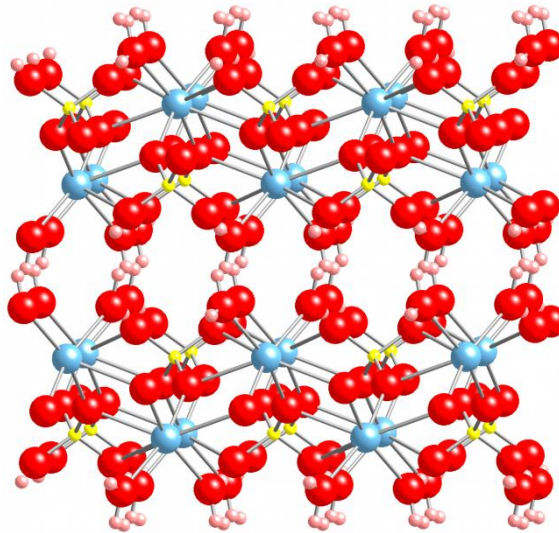
### **2.1.1.2 Sintetski gips**

Danas se proizvode značajne količine sintetskog gipsa, koji se pojavljuje kao nusprodukt nekih tehnoloških procesa. Najveće količine sintetskog gipsa se pojavljuju u termoelektranama na ugljen, u postupku odsumporavanja dimnih plinova. Za odsumporavanje dimnih plinova razvijeno je više različitih postupaka, odnosno mokri i suhi postupci.

## 2.2 Pojava u prirodi i svojstva gipsa

Gips se u prirodi obično nalazi u dva kristalna oblika:

- anhidrit, kemijske formule  $\text{CaSO}_4$
- kamen sadrovac (sadra) odnosno gips u obliku dihidrata, kemijske formule  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (Slika 2).



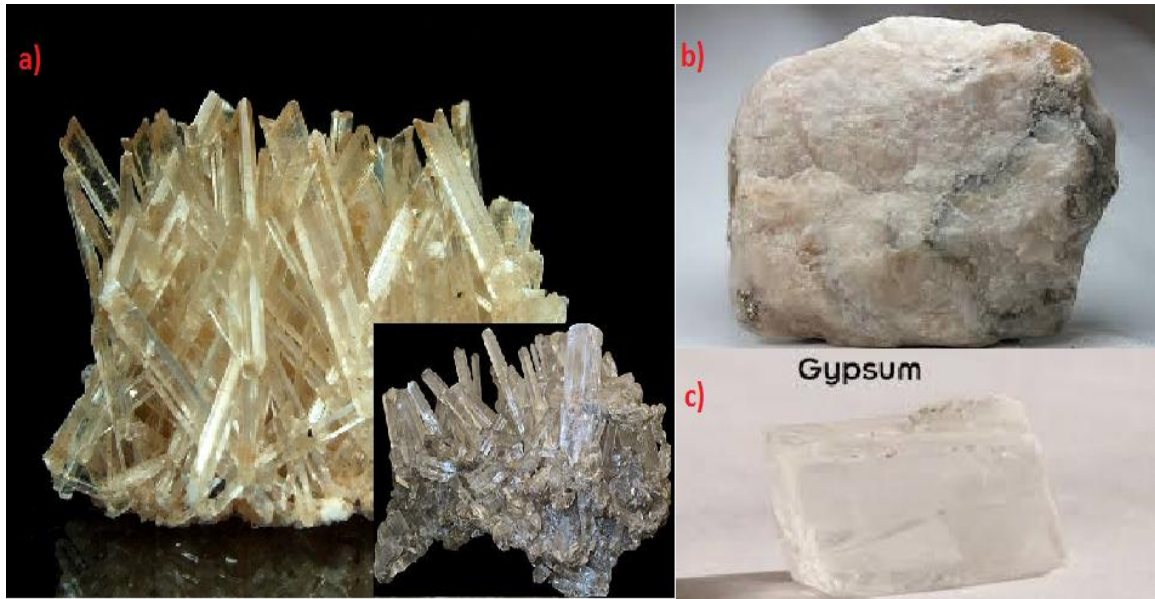
**Slika 2.**Struktura  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (Ca - plavo, S - žuto, O - crveno, H - rozo)<sup>[3]</sup>

Gips nastaje hidratacijom anhidrita te je 170 puta topljiviji od kalcita. Oba se kristalna oblika često nalaze zajedno u prirodi te ih je teško razlikovati zbog sličnosti u fizičkom izgledu. Radi međusobnog raspoznavanja dihidrata i anhidrita, vrši se analiza na sadržaj kristalno vezane vode žarenjem kod  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Osim prirodnih nalazišta gipsa, danas se proizvode značajne količine sintetskog gipsa, koji se zapravo pojavljuje kao nusprodukt nekih tehnoloških procesa. U prvom redu to je odsumporavanje dimnih plinova termoelektrana na ugljeni pogon, gdje se pojavljuju najveće količine sintetskog gipsa<sup>[4-5]</sup> (Slika 3.).

Vezivna svojstva gipsa zasnivaju se na procesu hidratacije i stvaranja dihidrata  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  odnosno na svojstvima sustava  $\text{CaSO}_4$  - voda i mogućem stvaranju hidrata. U tim reakcijskim sustavima postoje dva hidratna oblika:

- $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  i
- $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$



**Slika 3.** Različiti oblici gipsa:<sup>[6]</sup> a) sulfatni mineral kristaliziran u monoklinskom sustavu  
 b) gust i zrnat gips c) proziran i savršene kalavosti

### 2.3 Proizvodnja gipsa

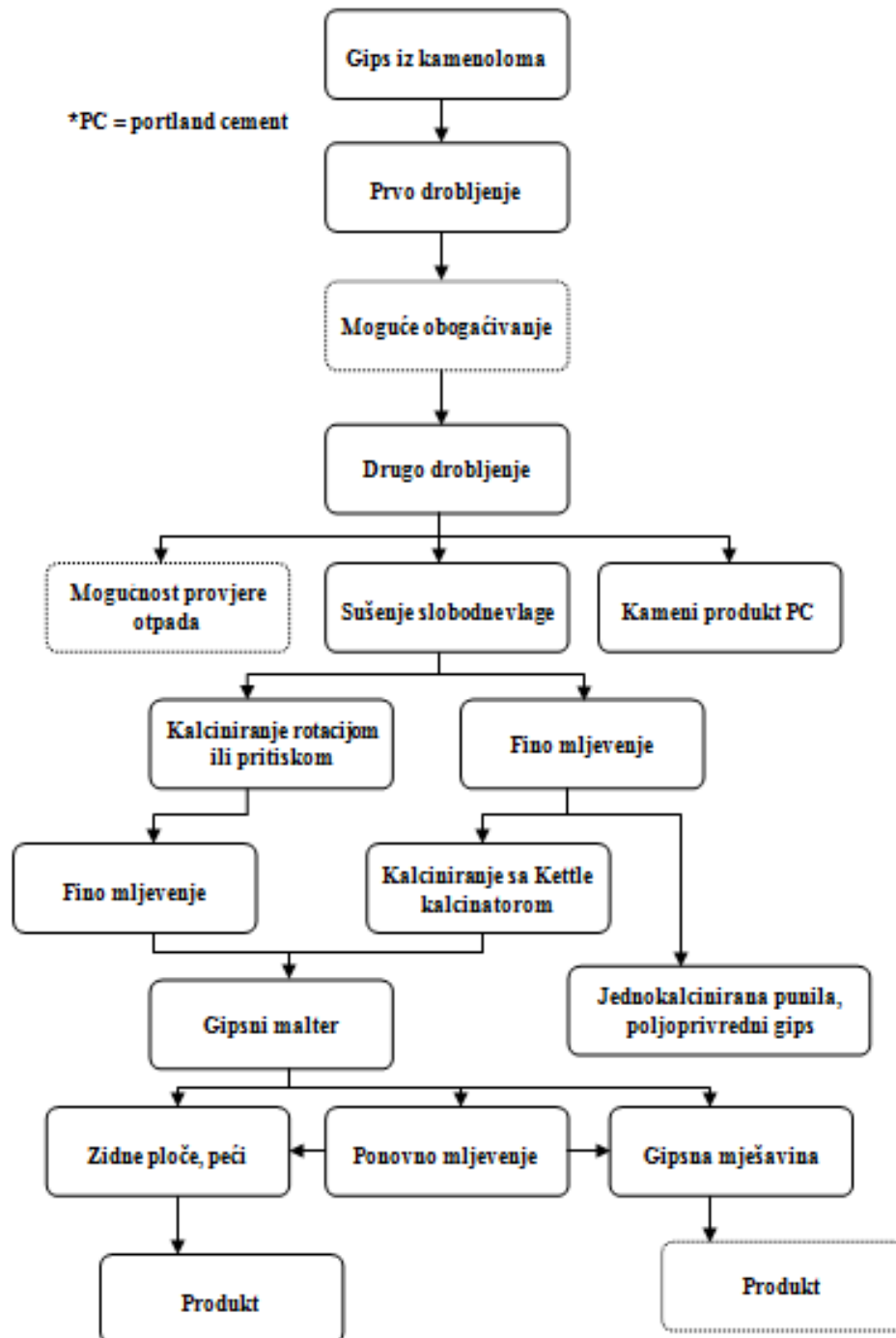
Proizvodnja poluhidrata uključuje sljedeće faze:

- eksploatacija mineralne sirovine (dihidrat)
- oplemenjivanje (drobljenje, mljevenje, sušenje)
- kalcinacija (prijelaz dihidrata u poluhidrat)
- dodatak aditiva



**Slika 4.** Eksploatacija mineralne sirovine<sup>[1]</sup>

Proizvodni proces i konfiguracija postrojenja razlikuju se ovisno o proizvođaču, a ovise o kvaliteti sirovine te vrsti gipsa ili gotovih proizvoda. Ciklus proizvodnje i recikliranja gipsa prikazan je na priloženoj ilustraciji (Slika 5.).



Slika 5. Ciklus proizvodnje i recikliranja gipsa<sup>[5]</sup>

Nakon eksploatacije, mineralna sirovina se drobljenjem i mljevenjem priprema za kalcinaciju. Nakon drobljenja moguće je pranje ili sijanje čime se izdvajaju primjese u sirovini, ukoliko je nedovoljne čistoće. Drobljenjem se dobiva prvi u nizu produkata, tj. gips za portland cement. Nakon drobljenja sirovina se suši na temperaturama ispod 50 °C da bi se uklonila slobodna vlaga, a da pri tome ne dođe do kalcinacije. Isto tako, sušenje se provodi i radi lakše obrade u narednim postupcima. Ovisno o stupnju drobljenja i tipu peći, nakon sušenja se gips kalcinira ili melje. Postoji više tipova peći za kalcinaciju od kojih za svaku postoje određeni zahtjevi na granulometrijski sastav sirovine. Na Slici 6. je prikazan rotacijski kalcinator koji može kalcinirati zrna veličine do 10-ak i više milimetara i u tom slučaju se gips melje naknadno.



**Slika 6.** Rotacijski kalcinator gipsa<sup>[5]</sup>

Gips ima sposobnost gubitka vode pri relativno niskoj temperaturi, tako nastaje dehidrirani (kalcinirani) gips koji ima svojstva veziva.<sup>[5]</sup> Osim u građevinarstvu koristi se u većem broju industrijskih proizvoda (proizvodnja šećera, gnojiva, u farmaciji, za gume, boje, u medicini i dr.)<sup>[7]</sup>

Dodatkom vode dehidriranom gipsu, hidratacijom nastali produkt istovjetan je izvornom materijalu/sirovini. Procesi dehidratacije i hidratacije temelj su tehnologije gipsa.<sup>[7]</sup>

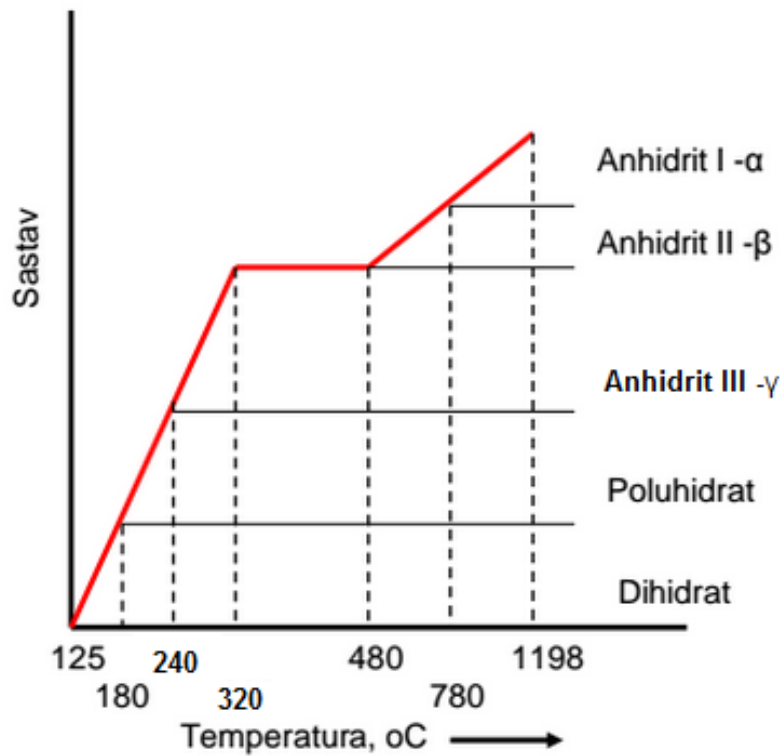
### 2.3.1 Hidratacija gipsa

Hidrataciju definiramo kao proces vezanja molekula vode na ione sa ion-dipolnom vezom. Tada, konkretno kod 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. Podvrgavanjem dihidrata tj.  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  procesu termičke obrade, odnosno zagrijavanju u temperaturnom intervalu do  $1200^\circ\text{C}$ , događat će se niz kemijskih i faznih transformacija. Ovisno o konkretnom režimu termičke obrade, nastali gips pokazuje određena fizikalno-kemijska svojstva s više ili manje naglašenim svojstvima vezanja ili pak bez vezivnih svojstava.

Transformacije koje se odvijaju (Slika 7.):

- Zagrijavanjem dihidrata ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) do  $60^\circ\text{C}$ , on gubi samo higroskopnu vlagu. Pokazuje topljivost u vodi od  $2.0 \text{ g/dm}^3$  te nema vezivna svojstva.
- $107 - 190^\circ\text{C}$ , nastaje poluhidrat ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ). Njegova topljivost u vodi je  $8-10 \text{ g/dm}^3$  te pokazuje vezivna svojstva i naziva se štukaturnim gipsom. Osim vezivnih svojstava, pokazuje i veću specifičnu površinu, ima nižu gustoću, veću toplinu hidratacije te veću plastičnost tijela.
- $190 - 200^\circ\text{C}$ , nastaje topljivi anhidrit III, odnosno  $\gamma$  - anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Njegova topljivost u vodi veća je od topljivosti poluhidrata, a vezivna svojstva su mu vrlo visoka i vrlo brzo se veže.
- $200 - 500^\circ\text{C}$ , topljivi anhidrit III prelazi u anhidrit II, odnosno  $\beta$  - anhidrit, koji je netopljiv u vodi i gubi vezivna svojstva te se naziva i „mrtvo pečeni“ gips.
- $650 - 1200^\circ\text{C}$ , nastaje smjesa anhidrita I odnosno  $\alpha$  - anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) i  $\text{CaO}$ , koja ima vezivna svojstva, a naziva se estrih gips. Estrih gips u obliku praha pomiješan s vodom polagano se veže i pokazuje svoja hidraulička svojstva, za razliku od obične pečene sadre koja brzo veže vodu i nakon otvrdnjavanja pod vodom polagano opet omekša.



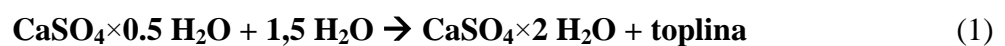


Slika 7. Strukturne transformacije u ovisnosti o temperaturi <sup>[8]</sup>

Kao što je već navedeno, vezivna svojstva svih vrsta građevinskog gipsa, posljedica su hidratacije. Hidratacija se zasniva na sposobnosti ponovnog vezanja vode i stvaranja dihidrata odnosno  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . <sup>[4]</sup>

### Gips poluhidrat, $\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ili štukaturni gips

Hidratacija poluhidrata,  $\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$  tj. štukaturnog gipsa, kao najvažnijeg gipsnog veziva, može se prikazati jednačbom [1]:





Sam proces hidratacije poluhidrata je složeniji od same jednadžbe. Odvija se u tri faze:

1. Faza: pripremna faza, otapanje poluhidrata u vodi, zasićenje otopine i stvaranje gela.
2. Faza: faza koloidizacije ili vezanja.
3. Faza: faza očvršćivanja i kristalizacije, što je posljedica orijentacije kristalića i djelovanja kohezijskih sila, pri čemu se voda iz suspenzije troši, a suspenzija postupno prelazi u suhu kristalnu dihidratnu masu  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Reakcije hidratacije odnosno reakcije poluhidrata s vodom odvijaju se relativno brzo, pri čemu poluhidrat s vodom u početku stvara tekuću masu koja se kroz 10 – 15 minuta transformira i prelazi u krutu, stvrdnutu masu sličnu kamenu. Kroz taj period, štukaturni gips se veže i stvrdnjava, a proces stvrdnjavanja završava za približno 7-10 dana.

U pripremnoj fazi, nastali dihidrat koji nastaje vezanjem vode na poluhidrat, pokazuje određenu topljivost u vodi i to oko  $2 \text{ g/dm}^3$ . Usporedno s procesom hidratacije, dolazi i do zasićenja otopine dihidratom. Daljnja reakcija poluhidrata s vodom dovodi do stvaranja dihidrata, koji se više ne otapa jer je otopina zasićena dihidratom te se on izdvaja u obliku koloidne disperzije. Nakon toga, koloidni dihidrat prelazi u stanje gela.

U fazi koloidizacije, zbog povećanja sadržaja gela, dolazi i do porasti viskoznosti sustava. Stoga se sve više tekućine imobilizira i gubi se plastičnost, te dolazi do vezanja gipsa. Prema tome stanje sustava  $\text{CaSO}_4$  - voda u kojem je došlo do vezivanja, predstavlja stanje gela gipsa koji sadrži znatan iznos vode.

Završna faza je faza očvršćivanja i kristalizacije, u njoj dolazi do stanja stvrdnute odnosno skrutnute gipsne mase nakon prekrystalizacije gela gipsnog dihidrata. Prekrystalizacija kao fizikalni proces temelji se na topljivosti i stupnju disperznosti, što znači da će i topljivost krute ili čvrste mase ovisiti o zadanoj temperaturi i veličini kristalića. Topljivost će biti veća što su kristalići sitniji.

Kod procesa transformacije smjese gipsnog veziva i vode, koje iz stanja fluidne paste prelaze u stanje gipsnog kamena, odnosno dihidrata, može se razlikovati tri osnovna praktična stupnja sustava. Ta su stanja sustava karakterizirana vrijednostima određenog stupnja viskoznosti te definiraju:

- vrijeme lijevanja,
- vrijeme plastičnosti ili obradljivosti
- kraj odnosno završetak vezivanja

Vremenom lijevanja smatra se vrijeme koje je proteklo od trenutka kontakta gipsa i vode do trenutka kada otisak Vicatove igle u uzorku postaje jasno vidljiv. Vrijeme plastičnosti predstavlja vrijeme proteklo od trenutka kontakta gipsnog veziva i vode do trenutka kada igla Vicatovog aparata ne prodire u uzorak dublje od 5mm. Kraj vezivanja predstavlja vrijeme proteklo od trenutka kontakta gipsa i vode do trenutka kada igla Vicatovog aparata uopće ne prodire u masu hidratiziranog uzorka<sup>[4]</sup>.

### **Estrih gips**

Ova vrsta gipsnog veziva dobiva se termičkom obradom tj. prženjem kamena sadrenca,  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  kod temperature 800 - 1000 °C, pri čemu se odvija dehidracije dihidrata u anhidritni oblik gipsa prema reakciji (2):



Odvija se i djelomična disocijacija sulfata prema jednadžbi (3):



Kao rezultat ovih procesa, nastaje smjesa  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{CaO}$  koja predstavlja estrih gips. Stvrdnjavanje i vezivanje estrih gipsa odvija se sporije od poluhidratnog ili štukaturnog gipsa,  $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ , ali su konačne čvrstoće veziva koje se postižu nakon 28 dana hidratacije mnogo veće od onih za poluhidrat. Estrih gips hidratizira mnogo sporije nego poluhidrat, pa pri hidrataciji treba i manje vode, a vezivanje otvrdnjavanje traje 18 - 24 sata.

Čvrstoća nastalog veziva iz estrih gipsa, posljedica je dva osnovna procesa:

1. procesa hidratacije anhidrita,  $\text{CaSO}_4$  koja se prikazuje reakcijom (4):



2. procesa hidratacije vapna,  $\text{CaO}$  i njegovog očvršćivanja, što se može prikazati kao (5) i (6):



te



## 2.4 Sirovina za gips

Kakvoća sirovine za proizvodnju gipsa odnosi se na udio i vrstu primjesa, odnosno udio gipsa dihidrata u sirovini. Hoće li neka primjesa, i u kojoj količini, biti štetna ili neutralna u sirovini za gips, ovisi o njenoj namjeni. Većina ležišta sadrži 80 - 90% gipsa, što čini prosječnu čistoću. Ležišta sa manje od 80 % gipsa se također eksploatiraju, a vrlo čista ležišta sa preko 95 % gipsa se rijetko nalaze. Nečistoće u ležištima gipsa mogu se podijeliti u tri skupine:

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

Netopljive komponente poput vapnenca i dolomita smanjuju čvrstoću gipsanog veziva i povećavaju gustoću gipsanih proizvoda, s obzirom da je gips male gustoće ( $\rho = 2,2 - 2,4 \text{ g cm}^{-3}$ ). Većina ležišta gipsa 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 upijati vodu prilikom miješanja gipsa s vodom ili u očvrslom vezivu te izazvati probleme bubrenjem (obradivost gipsa, pojava pukotina).

Udio ovih glina je najčešće ograničen na 1-2%.<sup>[7]</sup> Kvaliteta gipsa se procjenjuje po količini sirovog gipsa ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), što više sirovog gipsa u stijeni, bolja je kvaliteta.<sup>[5]</sup>

## **2.5 Gips u Hrvatskoj**

U Hrvatskoj su pojave i naslage gipsa razvijene na većem broju područja, ali uvijek u uskoj prostornoj i genetskoj vezi s anhidritom jer nastaju u sličnim uvjetima. Anhidrit se redovito nalazi u podini naslaga gipsa. Debljina naslaga gipsa iznad anhidrita najčešće iznosi od 20 m do 40 m. Najveća i najpoznatija nalazišta gipsa nalaze se u Sinjskom, Vrličkom, Petrovom i Kosovom te Kninskom polju. Registrirane su i duž uže zone uz Butišnicu, u području gornjeg toka rijeke Une (Srb) te u dolini Zrmanje. U regionalnom smislu kao izolirane lokacije su pojave gipsa u uvali Komiže na Visu te u Samoborskom gorju. Navedena nalazišta gipsa taložena su tijekom gornjeg perma.

Najčešće se pod nazivom gips podrazumijeva pečeni gips kao vezivni materijal u građevinarstvu, dok je u ležištima sirovi gips.



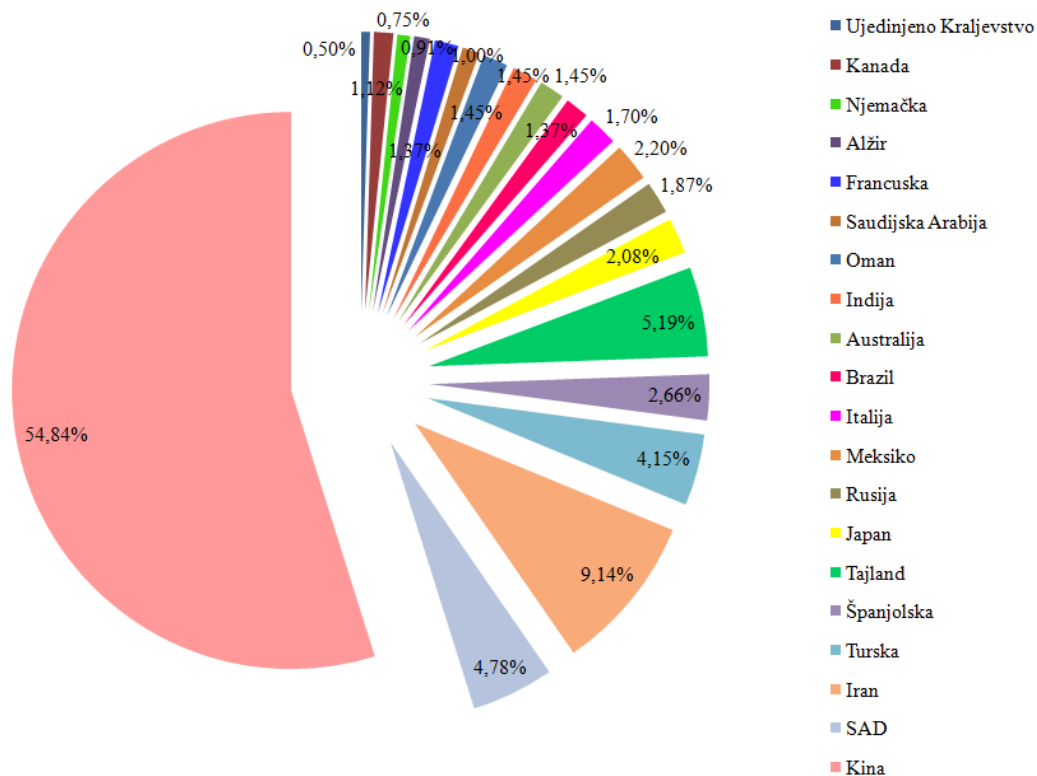
Legenda:  
Legend:

- |                             |                                       |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1. Rude (Samobor)           | 7. Beke (Rujevac)                     |
| 2. Novaki (Medvednica)      | 8. Istraživano područje Sl. 3.        |
| 3. Slani potok (Medvednica) | <i>Investigation areas of Fig. 3.</i> |
| 4. Planina (Medvednica)     | 9. Komiža (Vis)                       |
| 5. Bijele Stijene (Psuni)   | 10. Palagruža                         |
| 6. Ruševica (Cetingrad)     | 11. Pridvorje (Konavle)               |

**Slika 8.** Područja istraživanja gipsa<sup>[7]</sup>

## 2.6 Gips u svijetu

U svijetu po broju nalazišta uvelike dominira Kina, što je i za očekivati s obzirom na veličinu Zemljine površine koju zauzima. S obzirom da točnih podataka o veličini nalazišta u svijetu za pojedine države nema, njihovu veličinu možemo promatrati kroz količinu gipsa koju pojedina država godišnje proizvede (Slika 9.). Logično je za očekivati da će države s većim zalihama gipsa, prednjačiti u proizvodnji.<sup>[9]</sup>



Slika 9. Globalna proizvodnja gipsa u 2015. godini

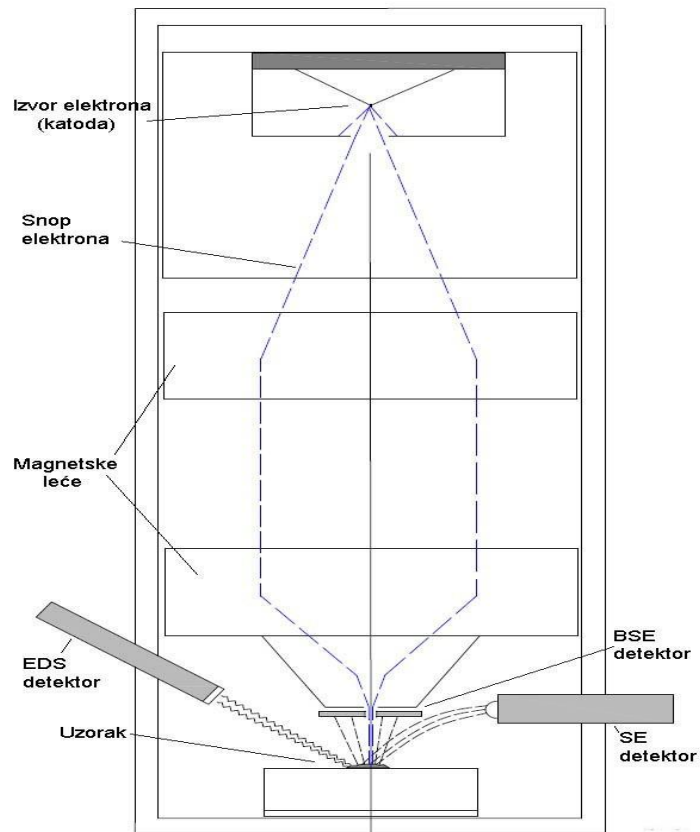
## 2.7 Metode ispitivanja

Ispitivanje sastava, svojstva i hidratacije materijala važan je korak za kontrolu tehnološkog procesa i samu njihovu primjenu. Dobivenim podacima optimiziraju se proizvodni procesi te se postiže bolja kvaliteta proizvoda. Hidratacija materijala utječe na raspodjelu temperature u materijalu, mehanička naprezanja, čvrstoću materijala, razvoj mikrostruktura i slično, te je zbog toga vrlo važno i korisno poznavati toplinu hidratacije, odnosno razvoj topline u materijalu prilikom vezanja vode

Fazni sastav određuje se modernim fizikalno-kemijskim metodama, kao što su metoda elektronske mikroskopije, difrakcijske metode, diferencijalna termička analiza, termogravimetrijska analiza, metoda infracrvene spektroskopije, a u najširoj upotrebi je metoda rendgenske difrakcije. Za eksperimentalno određivanje razvoja topline najčešće se upotrebljavaju kalorimetrijske metode. Postoje adijabatski, semi-adijabatski kalorimetri, te izotermni mikro-kalorimetri.

### 2.7.1 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop se koristi za snimanje slika visoke razlučivosti, omogućuje promatranje vrlo sitnih objekata i detalja te prikazuje prostorne varijacije u kemijskom sastavu. Također, možemo ga koristiti za identificiranje faza temeljenih na kvalitativnom kemijskom sastavu ili kristalnoj strukturi. Osnove rada SEM-a sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Priprema uzorka za SEM može biti jednostavna ili složena, što ovisi o prirodi uzorka i zahtjevu snimanja. Uzorci moraju biti čvrsti, suhi te prekriveni metalom i moraju se uklopiti u mikroskopsku komoru. Za većinu instrumenata uzorci moraju biti stabilni u vakuumu. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Usko usmjereni snop elektrona pada na površinu uzorka pri čemu se reflektiraju elektroni visoke energije koji se prikazuju kao varijacija svjetline na katodnoj cijevi (CRT). Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u.<sup>[10]</sup>



**Slika 10.** Shema osnovnih elemenata SEM-a <sup>[11]</sup>

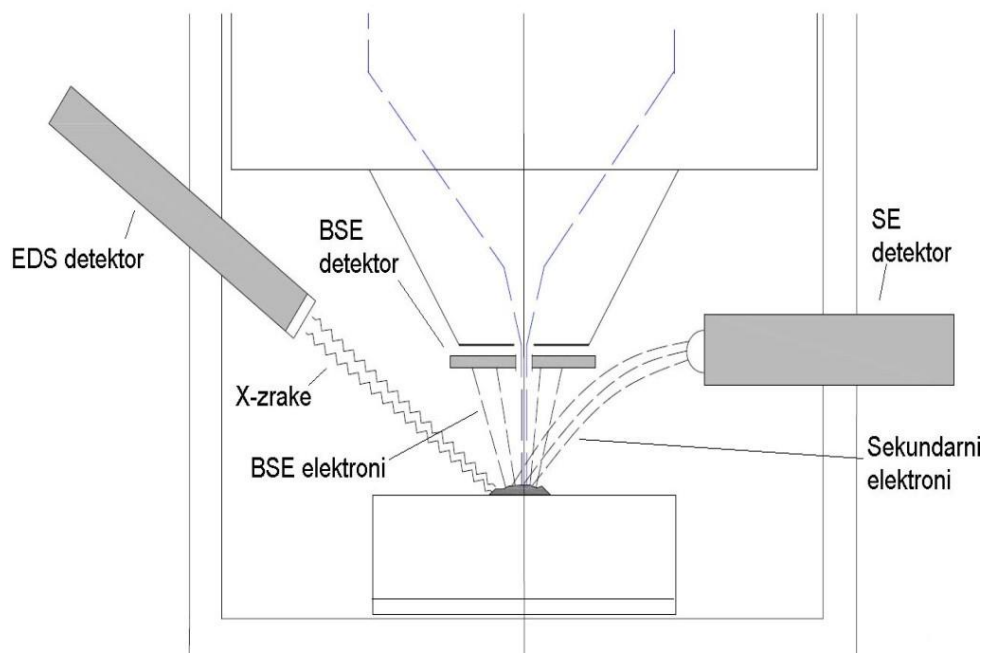
SEM je idealan uređaj za snimanje prijelomnih površina svih vrsta materijala (metali, tekstil, prirodni materijali itd.). Njegovom primjenom uspješno ulazimo u svijet bio-, nano- i mikrotehnologije. Kod SEM-a je moguća i analiza kemijskog sastava prijelomne površine registriranjem rendgenskog zračenja.

### Osnovni tipovi detektora

Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora:

- SE (engl. *Secondary Electron*) - detektor sekundarnih elektrona
- BSE (engl. *Back Scatter Electron*) - detektor povratnog raspršenja
- EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) - energijsko disperzivni spektrometar





**Slika 11.** Prikaz tri osnovna tipa detektora <sup>[11]</sup>

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. *Back Scatter Electron*). Detektiramo ih pomoću BSE (engl. *Back Scatter Electron*) detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka, ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi.

Drugi važan efekt koji nam se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (engl. *Secondary Electrons*). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije.

Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno tzv. vakantno mjesto, koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka.

Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira treća vrsta detektora, EDS detektor (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X-zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa.

### Komora za uzorke



**Slika 12.**Unutrašnjost komore SEM-a za uzorke<sup>[11]</sup>

Na slici 12. je prikazana unutrašnjost komore za uzorke u kojoj je moguće analizirati uzorke veličine do 20×8 cm. Uzorak koji se nalazi u komori je kuglični ležaj presjeka 5-6 cm. Uzorak je fiksiran na nosač ljepljivom bakrenom trakom bez prethodnih priprema i obrada, a s obzirom da je materijal čelik koji je provodan, nije bilo potrebno prethodno napanje zlatom ili ugljikom.

Stoličić se može pomicati u smjeru 5 osi, odnosno moguće je pomicanje uzorka naprijed-nazad, lijevo-desno, gore-dolje, kao i rotiranje i nagnjanje na neku stranu. Kombinacijom rotacije i nagnjanja uzorka, neki objekt je moguće promatrati i analizirati iz različitih projekcija.

### **Prednosti SEM-a:**

- Rezolucija - sposobnost da se "vide" veoma mali objekti
- Dubina polja - sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu
- Mikroanaliza - sposobnost da se analizira sastav uzorka
- Jednostavan je za upotrebu sa "user-friendly" interface-om
- Većina aplikacija zahtijeva minimalnu pripremu uzorka
- Generira podatke u digitalnom obliku što je od velike važnosti za prijenos i manipulaciju podataka

### **Nedostaci SEM-a:**

- Uzorci moraju biti čvrsti i moraju stati u mikroskopsku komoru
- Uzorak mora biti stabilan u vakuumu. Tekući uzorci i materijali koji sadrže vodu ne mogu se ispitivati u konvencionalnom SEM-u. Za to se koriste specijalizirani SEM-ovi. Praškasti uzorci moraju se fiksirati na supstrat držača tako da ne zagade SEM komoru.
- Materijali koji nisu vodljivi moraju se montirati na vodljivi uzorak i prevući tankim vodljivim filmom kao npr. Au, Pt, Pd...
- EDS detektori na SEM-u ne mogu detektirati lake elemente (H, He i Li)

- Potrebna je posebna obuka za upravljanje SEM-om
- SEM se mora postaviti u prostoriju u kojoj je nema električnog i magnetskog djelovanja, te utjecaja vibracija
- Mali rizik od izlaganja radijaciji
- SEM je vrlo skup<sup>[11]</sup>



**Slika 13.**Skenirajući elektronski mikroskop <sup>[11]</sup>

### **2.7.2 Mikrokalorimetrija**

Kalorimetrija je mjerna metoda za određivanje količine topline. Za razliku od mjerenja temperature (termometrije), kalorimetrija mjeri količinu toplinske energije koja se veže ili oslobađa pri nekom fizikalnom ili kemijskom procesu. Metoda se temelji na promatranju učinaka koje toplina proizvodi: povišenje temperature tvari dovođenjem topline, promjena fizikalnog (agregatnog) stanja tvari i pretvorba kemijske, električne ili mehaničke energije u toplinu. Kalorimetrijska određivanja primjenjuju se u mnogim granama znanosti i tehnike, ona su bitna za razumijevanje i tumačenje mnogih fizikalnih i kemijskih procesa, i drugo. <sup>[12]</sup>

Za određivanje topline hidratacije cementnih materijala postoje brojne laboratorijske metode. Izotermne metode zasnivaju se na sofisticiranim mikrokalorimetrijskim mjerenjima dok (semi-) adijabatske metode mjere temperaturu u središtu toplinski izoliranog uzorka tijekom hidratacije. Kalorimetrijske metode istraživanja doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete cementa i optimiranju procesnih uvjeta pri proizvodnji, razumijevanju utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu kao i predviđanju čvrstoće cementnih materijala.

Mikrokalorimetri su precizni uređaji za mjerenje toplinskih promjena od  $10^{-4}$  J pa više, a upotrebljuje nekoliko grama uzoraka. Mikrokalorimetri mogu biti izvedeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Ovi s dvije kalorimetrijske jedinice su tzv. diferencijalni mikrokalorimetri, DMK a karakterizira ih vrlo visoka osjetljivost i preciznost. DMK mjeri temperaturnu razliku između mjerne i referentne ćelije, koji su međusobno termički odvojeni. Temperaturna razlika se mjeri slogom termoparova, koji se naslanjaju na mjernu i referentnu ćeliju DMK. U mjernoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj način kompenzira se utjecaj promjene temperature okoliša.

### **Diferencijalni mikro-kalorimetar**

Razvoj topline hidratacije cementa određuje se pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra. Tijelo diferencijalnog mikrokalorimetra sastoji se iz dvije ćelije, mjerne i referentne koje su međusobno spojene s 30 termoparova (Slika 14.). Termoparovi su K-tipa ((NiCr-AlCr), debljine žice od 0,2 mm). Spojeni termopari čine termoslog (Slika 15.), čija se elektromotorna sila, proporcionalna toku topline, prikuplja svakih 15 sekundi rezolucijom 1mV uređajem *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora koji je sastavni dio mjernog uređaja *PICO Logger*. Termoslog spojen je s uređajem *PICO Logger* pomoću bakrenih žica i bakrenih konektora. Sam mikrokalorimetar pokazuje osobine i izoperibolnih i kondukcijskih mikrokalorimetara.

Porast temperature mjerne ćelije može se izračunati prema (1):

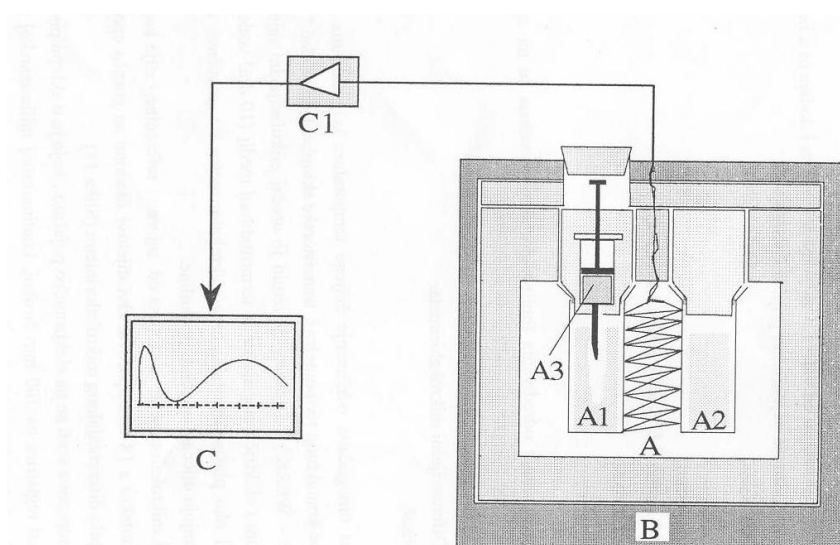
$$\Delta T = \Delta U / g \quad (7)$$

Gdje je:

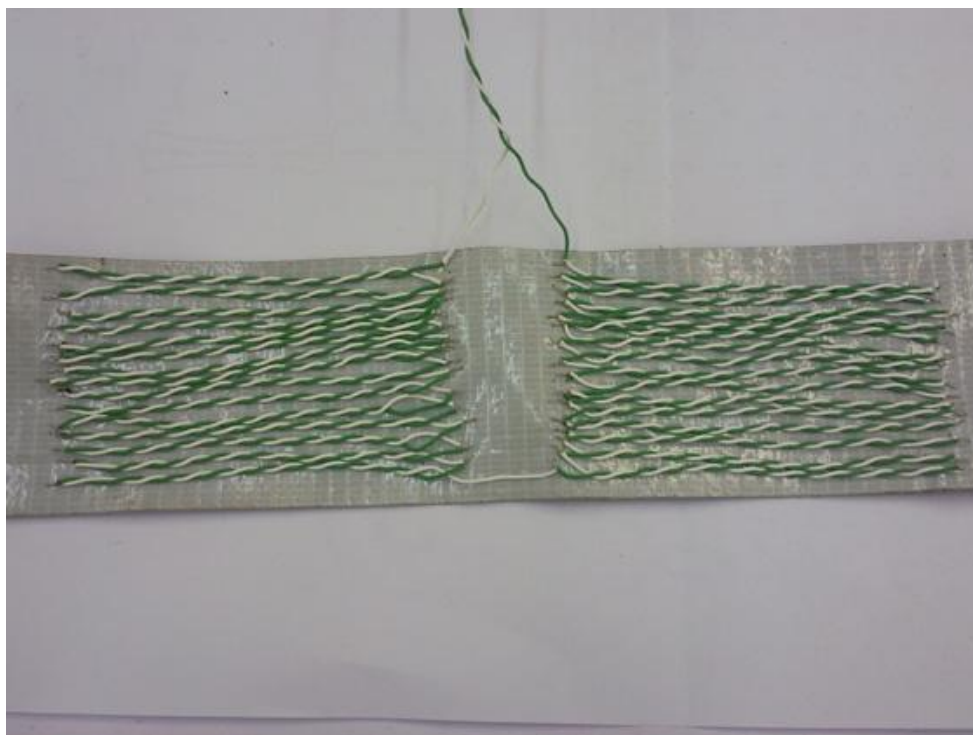
$\Delta T$  - Razlika temperature između mjerne ćelije i okoline (referentne ćelije)

$\Delta U$  - Razlika potencijala (referentno prema baznoj liniji), mV

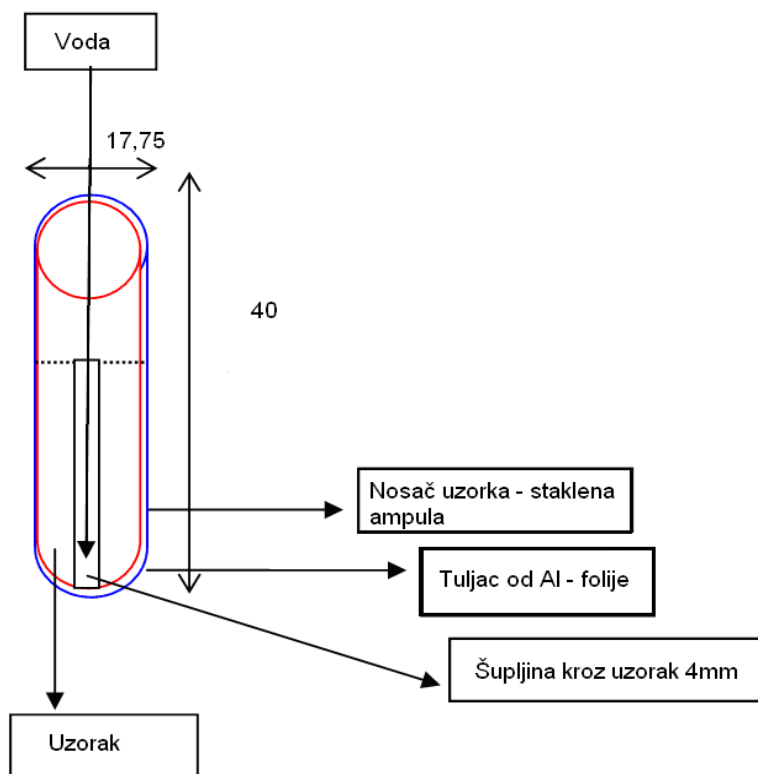
$g$  - faktor za preračunavanje napona termosloga



**Slika 14.** 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<sup>[13]</sup>



**Slika 15.** Slog termoparova



**Slika 16.** Nacrt mjerne ćelije za mikrokalorimetriju (mjere u mm).

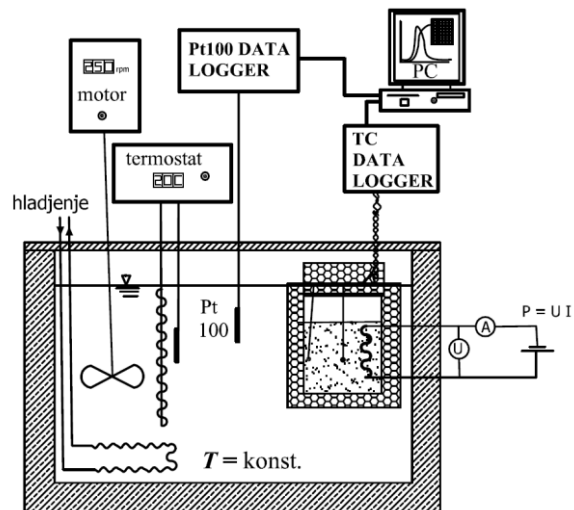
Da bi se izbjegao utjecaj temperature okoline na diferencijalni kalorimetar, on je dobro izoliran poliesterskom smolom ( $\alpha = 0,17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ ) u stirenu ( proizvođač COLPOLY) debljine 19 milimetara, te uronjen u vodu s kontroliranom konstantnom temperaturom u termostatu.

Uzorak cementnog materijala kvantitativno se prenosi u staklenu ampulu (nosač uzorka) u mjerne ćelije, te nakon termostatiranja tijekom noći (više od 12h) mjerenje započinje dodavanjem termostatirane destilirane vode pomoću šprice. Staklena ampula se prije unošenja u mjernu ćeliju premaže termo vodljivom pastom radi boljeg prijenosa topline. Prije dodatka vode, kroz uzorak cementa (od vrha do dna) staklenim štapićem promjera 4 mm napravi se šupljina, radi dobrog kvašenja cijelog uzorka u trenutku dodavanja vode.<sup>[13]</sup>

### **Semi-adijabatski kalorimetar**

Semi-adijabatski kalorimetar sastoji se od polistirenske izolacije, temperaturnih osjetila te termostatirane kupelji. Izolacija ćelije kalorimetra je od polistirena unutarnjeg promjera  $2R = 60 \text{ mm}$ , visine  $h = 55 \text{ mm}$  i debljine  $10 \text{ mm}$ . Temperaturno mjesto osjetilo (termopar) je smješteno u središte uzorka te na unutarnju stijenku kalorimetra, kako je to prikazano na slici 17. Kalorimetar se zatvara poklopcem te postavlja vertikalno u termostatiranu kupelj ( $\pm 0.03^\circ\text{C}$ ). Temperatura uzorka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa ((NiCr-AlCr), debljine žice od  $0,2 \text{ mm}$ ) uređajem *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLogfor Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora koji je sastavni dio mjernog uređaja *PICO Logger*.





**Slika 17.** Pojednostavljeni prikazi eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra.

## MC CAL

MC je koncipiran specijalno za mjerenja na hidrauličnim vezivnim sredstvima kao što su na primjer gips ili cement. Dobra provodljivost i jednostavna primjena omogućuju primjenu u svim područjima od istraživanja i razvoja do stalne kontrole kvalitete. Sa integriranim, točnim termostatom (grijanje/hladenje). Sistem radi neovisno o temperaturi okoline. Izmjereni toplinski tok i vrijednost entalpije hidratacije dostupni su u svakom trenutku.

## Mjerenja:

Standardna mjerenja se provode u zatvorenoj staklenoj ili PE ampuli volumena od 40 ml. Aktivna proba (naprimjer cement) kao i moguće dodatne stvari i/ili dodatak se u definiranom odnosu sa vodom važu i miješaju izvan ili direktno unutar ampule. Na kraju se zatvorena ampula smješta u poziciju mjerenja i mjerenje može započeti.

Jedna ampula napunjena primjerice kremenim pijeskom služi kao referenca za jednu ili više mjernih ampula. Tipično trajanje mjerenja je oko par sati do 7 dana (naprimjer kod izračunavanja hidratacijske entalpije na LH cementima). Kod uporabe jednog specijalnog mjernog elementa (in-situ element) su čvrste i tekuće komponente razdvojene. Nakon izjednačavanja temperature slijedi dodatak tekuće faze, te mješanje. Egzotermne ili endotermne pojave se mogu pratiti od početka. Sa tom tehnikom se lako prate brže pojave kao i izgradnja hidratnog ovoja dodatkom vode. Aditivi se mogu dodati u točno određenom vremenu.

## Miješanje sa MC Cal mješavinom elementa



Slika 18. MC Cal ćelija za miješanje<sup>[14]</sup>

## Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenske ili X – zrake<sup>[15]</sup> su elektromagnetski valovi visoke energije i kratke valne duljine (0,01 nm do 1 nm) koji nastaju u rendgenskoj cijevi (katodna cijev). Rendgenska cijev je vakumirana staklena cijev u kojoj se nalazi katoda i antikatoda. Katoda se zagrijava električnom strujom, te dolazi do emisije elektrona (termoelektronska emisija). Visoka razlika potencijala između katode i anode osigurava veliku energiju (i brzinu) elektrona emitiranih s katode koji udaraju u površinu antikatode uz oslobađanje topline (antikatoda se intenzivno hladi vodom), te za kočnog i karakterističnog rendgenskog zračenja. Kao metal antikatode najčešće se koristi bakar, molibden te drugi metali. Emitirano rendgensko zračenje prolazi kroz odgovarajuće tanke metalne folije pri čemu se jako prigušuje zakočno zračenje, te preostaje zračenje karakteristično za materijal antikatode. Ako je materijal antikatode od bakra, tada preostaju dvije bliske valne duljine rendgenskog zračenja ( $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1})=0.15405$  nm i  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 2})=0.15430$  nm) koje je dalje moguće razdvojiti u monokromatoru koji propušta samo zraku željene valne duljine (većeg intenziteta). Rendgenske zrake otkrio je njemački fizičar Wilhelm Conrad Röntgen 1895. godine. Rendgensko je zračenje vrlo prodorno (prolazi kroz tijelo), no u istraživanju materijala primjenjuje se difrakcija rendgenskog zračenja na kristalima. Kada snop rendgenskog zračenja padne na monokristal, dolazi do interakcije s elektronima (elektronski omotač atoma) i raspršenja. Raspršene zrake međusobno interferiraju pri čemu dolazi do konstruktivne interferencije (pojačanja) rendgenskih zraka samo pod određenim kutovima. Ako je uzorak praškast uvjet konstruktivne interferencije je također zadovoljen kod tzv. kuta sjaja ili kuta difrakcijskog maksimuma određenim Braggovom jednačinom:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

gdje je:

$\theta$  - kut upada monokromatskog rendgenskog zračenja,

$\lambda$  - valna duljina zračenja ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  zračenje ima valnu duljinu od 1,5405 Å),

$d$  - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke,

$n$  - cijeli broj, red refleksa (1, 2, 3,...)

Poznavajući vrijednosti  $\lambda$  i  $\theta$  (uporabljeno karakteristično zračenje i tzv. kut sjaja) može se pomoću ove jednačine odrediti međuplošni razmak,  $d$ . Rezultat takve analize je difraktogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

### ***Kvalitativna rendgenska analiza***

Svaka kristalinična tvar daje karakterističnu difrakcijsku sliku. Temelj kvalitativne analize je Braggova jednadžba koja povezuje konstante kristalne rešetke (međuplošne razmake  $d$ , koji pak ovise o periodima elementarne ćelije  $a$ ,  $b$ ,  $c$  te kutovima  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) s valnom duljinom rendgenskih zraka i kutovima maksimuma interferencije zraka difraktiranih na kristalima. Iz difraktograma se najprije odrede kutevi  $\theta$ , a zatim se preko Braggove jednadžbe (8) izračunaju međuplošne udaljenosti  $d$ . Vrijednosti međuplošnih udaljenosti se uspoređuju za 3 pika najjačeg intenziteta, te se na taj način (pretraživanjem Hanawalt indeksa) dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja kartice. Kartica sadrži sve  $d$  vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse  $h$ ,  $k$  i  $l$ , te parametre jedinične ćelije. Na taj način identificiran je nepoznati spoj (mineralna faza u uzorku). Ako u difraktogramu ima još neidentificiranih difrakcijskih maksimuma, tada uzorak sadrži još i drugu (ili više) mineralnih faza koje je potrebno identificirati.

### ***Kvantitativna rendgenska analiza***

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi raste s porastom volumnog odnosno masenog udjela te faze u smjesi (*ovisnost nije linearna*). Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji ovisi o vrsti i udjelima ostalih komponenti uzorka. Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku 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.

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Postupak rada

Gips korišten za izradu ovoga rada dobiven je iz tvornice TONDACH d.o.o. iz Đakova čija je osnovna djelatnost proizvodnja crijepa od gline: prešani i vučeni crijep.



**Slika 19.** Uzorak gipsa

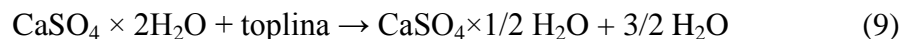
Uzorak gipsa prvo sam izvagala kako bi pratila gubitak vode, odnosno smanjenje mase u uzorku, prije i poslije provedbe eksperimenta.



**Slika 20.** Laboratorijska vaga

Masu uzorka pratila sam pomoću tehničke vage KERN PLJ.KERN&SOHN GmbH (Slika 20) nosivosti 0.5g do 3500g (razlučivosti 0.01 g).

U hidrotermalnom reaktoru sam prvo zagrijavala uzorke u kojima dolazi do reakcije dehidracije prema kemijskoj reakciji (9):



Eksperiment je proveden na temperaturama 150, 160, 170, 180 i 190 °C u zatvorenom i otvorenom sustavu tijekom 24h.

U zatvorenom sustavu, parcijalni tlak vodene pare koji nastaje tijekom djelomične dehidracije gipsa određen je ravnotežom između poluhidrata i dihidrata, dok je kod otvorenog sustava parcijalni tlak vodene pare niži (otvoren sustav prema atmosferi). Kada sam radila u zatvorenom sustavu ventil sam povremeno otvarala prema atmosferi kako bi se omogućio izlazak kondenzata i vodene pare. Zbog potpune konverzije otpadnog gipsa potrebno je ukloniti vodu iz sustava. Nakon reakcije i hlađenja hidrotermalnog reaktora, uzorke sam izvadila iz reaktora, dodatno ohladila na sobnu temperaturu i izvagala.



**Slika 21.** Hidrotermalni reaktor, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale

U tablicama 1. i 2. prikazane su mase uzoraka prije i poslije reakcija u reaktoru u otvorenom i zatvorenom sustavu te gubitak vode.

**Tablica 1.** Rezultati hidrotermalne obrade otpadnog gipsa u zatvorenom sustavu

| $\theta/^\circ\text{C}$ | $m(\text{gips, poč})/\text{g}$ | $m(\text{gips, kraj})/\text{g}$ | $m(\text{H}_2\text{O, isparene})/\text{g}$ | $\frac{m(\text{gips, kraj})}{m(\text{gips, poč.})}$ |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|---|
| 150                     | 77,26                          | 65,64                           | 11,62                                      | 0,849   |
| 160                     | 246,71                         | 207,7                           | 39,01                                      | 0,842   |
| 170                     | 67,62                          | 55,17                           | 12,45                                      | 0,816   |
| 180                     | 81,65                          | 65,38                           | 16,27                                      | 0,801   |
| 190                     | 70,40                          | 59,96                           | 10,44                                      | 0,852   |

**Tablica 2.** Rezultati hidrotermalne obrade otpadnog gipsa u otvorenom sustavu

| $\theta/^\circ\text{C}$ | $m(\text{gips, poč})/\text{g}$ | $m(\text{gips, kraj})/\text{g}$ | $m(\text{H}_2\text{O, isparene})/\text{g}$ | $\frac{m(\text{gips, kraj})}{m(\text{gips, poč.})}$ |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|---|
| 150                     | 62,42                          | 53,15                           | 9,27                                       | 0,851   |
| 160                     | 201,05                         | 171,06                          | 29,99                                      | 0,851   |
| 170                     | 59,50                          | 49,44                           | 10,06                                      | 0,831   |
| 180                     | 80,09                          | 65,39                           | 14,70                                      | 0,816   |
| 190                     | 94,02                          | 75,53                           | 18,49                                      | 0,803   |

Nakon vaganja, uzorke sam ručno usitnjavala (Slika 22.a), te prosijala kroz sito otvora 250  $\mu\text{m}$  (Slika 22.b) kako bi se dobio fini prah (Slika 22.c).



a)



b)



c)

**Slika 22.** a) ručno drobljenje uzoraka

b) sito za prosijavanje

c) usitnjeni i prosijani uzorci



Uzorke sam karakterizirala rendgenskom difrakcijskom analizom, pomoću uređaja Shimadzu XRD-6000, kako bi se odredio fazni sastav (Slika 23.)



**Slika 23.** Uređaj za rendgensku difrakcijsku analizu

Kako je mala razlika između rendgenskih difraktograma hemihidrata i topljivog anhidrita, rendgenska je difrakcija relativno neprikladna metoda za razlikovanje dvaju dehidracijskih produkata.

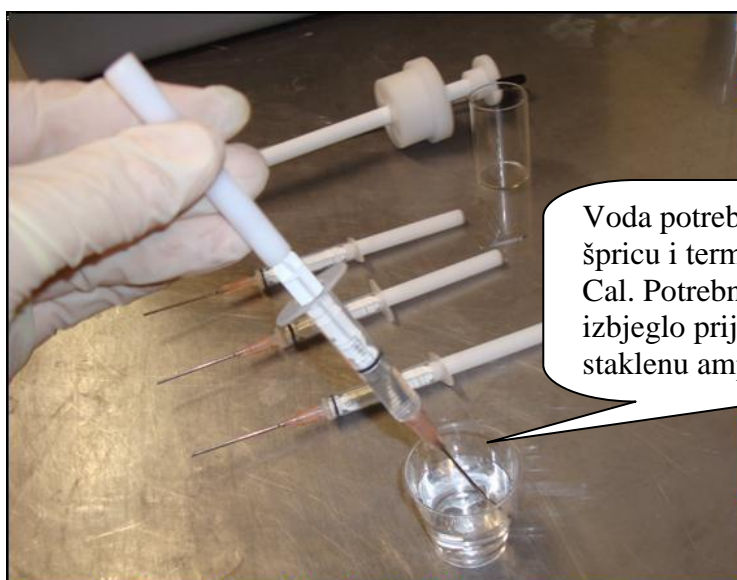
Morfologiju nastalog produkta odredila sam elektronskom mikroskopijom na uređaju SEM-TESCAN VEGA TS5236LS prikazanog na slici 24.



**Slika 24.** Elektronski mikroskop SEM-TESCAN VEGA TS5236LS

### Provođenje mjerenja u MC CAL:

Prašasti uzorak (5 do najviše 10g) odvaži se na analitičkoj vagi i prebaci u staklenu ampulu. Referentni kanal sadrži staklenu ampulu s poznatom odvagom inertne tvari, primjerice pijeska. Staklena ampula s pijeskom mora imati jednaku odvagom kao i staklena ampula ispitivanog uzorka. Voda potrebna za reakciju (prema zadanom omjeru mase vode i ispitivanog veziva) nalazi se u šprici, te se prije mjerenja termostatira u uređaju MC Cal. Svi pojedinačni dijelovi nosača uzorka se moraju ponovo složiti, te postaviti u jedan mjerni kanal (slike 25-27).



Voda potrebna za reakciju stavi se u špricu i termostatira u uređaju MC Cal. Potrebno je obrisati iglu da bi se izbjeglo prijevremeno kapanje u staklenu ampulu.

**Slika 25.** Šprica MC CAL



Svi pojedinačni dijelovi se moraju ponovno složiti!

**Slika 26.** Sastavljanje pojedinačnih dijelova



**Slika 27.** Umetanje MC CAL u mjerni kanal

Nakon 120 minuta termostatiranja praškastog uzorka i kapljevine, može započeti mjerenje (dodavanje kapljevine i miješanje). Miješanje se odvija ručno (crna gornja plastika) ili sa motorom za miješanje. Kod mjerenja s Mischzelle se mora paziti da se pojedine komponente više ne koriste i u nekim drugim situacijama kada je ispitivani uzorak predugo ostao u mjernoj ćeliji.<sup>[13]</sup>

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

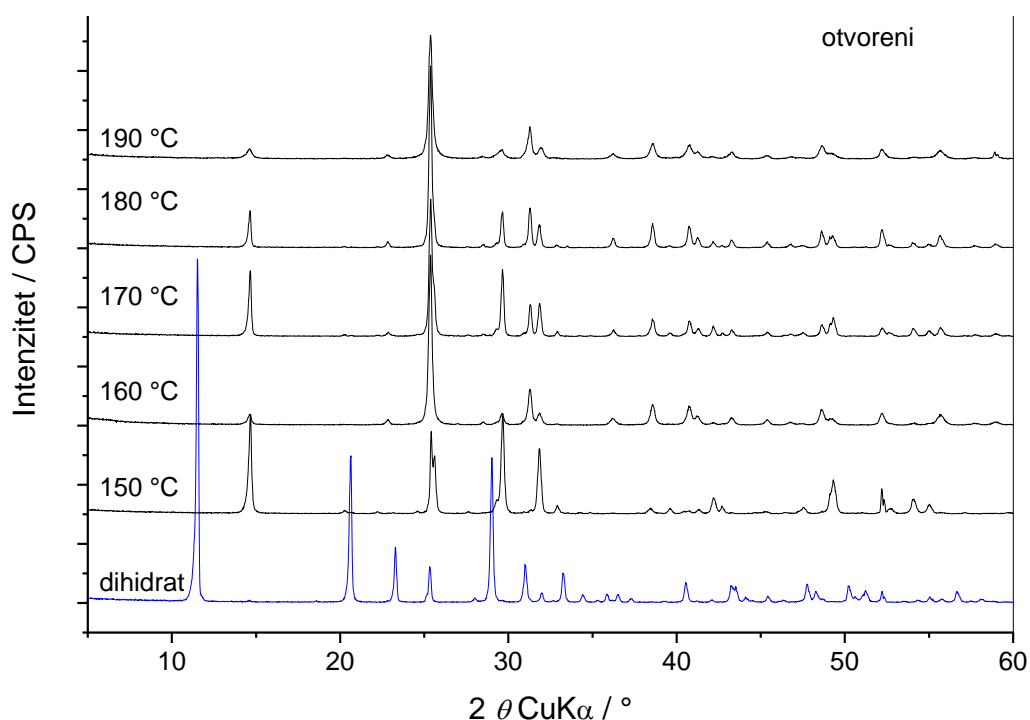
U ovom je radu eksperimentalno istražena dehidracija otpadnog gipsa s ciljem njegove uporabe tj. recikliranja. Otpadni gips (kalupi za prešanje gline) nastaje tijekom redovne proizvodnje glinenog crijepa u tvornici TONDACH d.o.o. iz Đakova. Prema rezultatima rendgenske difrakcije ovaj se gips pretežito sastoji od  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Uspješnom uporabom gipsa smanjuje se potreba za neobnovljivim prirodnim resursima, te se smanjuje i volumen otpada na odlagalištu. Zbog mogućeg nastanka  $\text{H}_2\text{S}$  u anaerobnim uvjetima, ne preporuča se odlaganje gipsa<sup>[16]</sup>.

Oporaba, tj. recikliranje otpadnog gipsa postiže se djelomičnom dehidracijom pri temperaturama višim od 120 °C. Na taj se način, nakon mljevenja dobije materijal koji pomiješan sa vodom ponovno veže i očvršćava. U ovom je radu istražena dehidracija otpadnog gipsa u laboratorijskom autoklavu (hidrotermalnom reaktoru) pri temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C. Uvjeti povišenog tlaka tijekom dehidracije gipsa simulirani su u zatvorenom autoklavu (zatvoren ventil prema atmosferi, slika 21). Uz otvoren ventil prema atmosferi simulirani su uvjeti dehidracije pri tlaku okoline.

Budući da produkti dehidracije/pečenja gipsa ovise o procesnoj temperaturi i tlaku, veličini čestica sirovine i drugim utjecajima, dobiveni produkt je karakteriziran rendgenskom difrakcijom, te posebice nakon mljevenja i prosijavanja kroz sito od 250  $\mu\text{m}$  i mjerenjem topline hidratacije u laboratorijskom kalorimetru.

Rezultati rendgenske difrakcije uzorka otpadnog gipsa (početni uzorak), te produkata dehidracije u autoklavu otvorenom prema atmosferi pri temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C prikazani su na slici 28. Iz rezultata rendgenske difrakcije slijedi da je početni uzorak, prikazan plavom linijom, zapravo vrlo čisti uzorak kalcij sulfata dihidrata ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), a termičkom obradom nastaju nove mineralne faze, hemihidrat ( $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), te anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Prethodnim istraživanjima<sup>[17]</sup> ustanovljeno je da zagrijavanjem dihidrata dolazi do gubitka vode i prijelaza u hemihidrat pri temperaturi od 130 °C, a u ovom su istraživanju još dodatno istražene znatno više temperature dehidracije, do 190 °C. Kod otvorenog sustava, vodena para nastala dehidracijom prema jednadžbi (9) izlazi u atmosferu, a ukupni tlak u sustavu je 1atm. Postavlja se pitanje koliki je zapravo tlak vodene pare.

Na reakciju koja se odvija, zapravo utječe tlak vodene pare koji nije pod kontrolom. Što se zapravo događa? Vrlo je teško izmjeriti parcijalni tlak vodene pare jer uzimanjem plinovitog uzorka, pri hlađenju dolazi do kondenzacije, a izravnim mjerenjem manometrom pri visokoj temperaturi, mjeri se tlak svih plinova (zrak i vodena para). Ova je eksperimentalna poteškoća uočena, ali za njeno je rješenje potrebno sastaviti potpuno novu aparaturu. Bitno je naglasiti da je početna sirovina u eksperimentu vrlo čisti dihidrat, a termičkom obradom pri višim temperaturama doista dolazi do promjene, transformacije u hemihidrat i anhidrit.



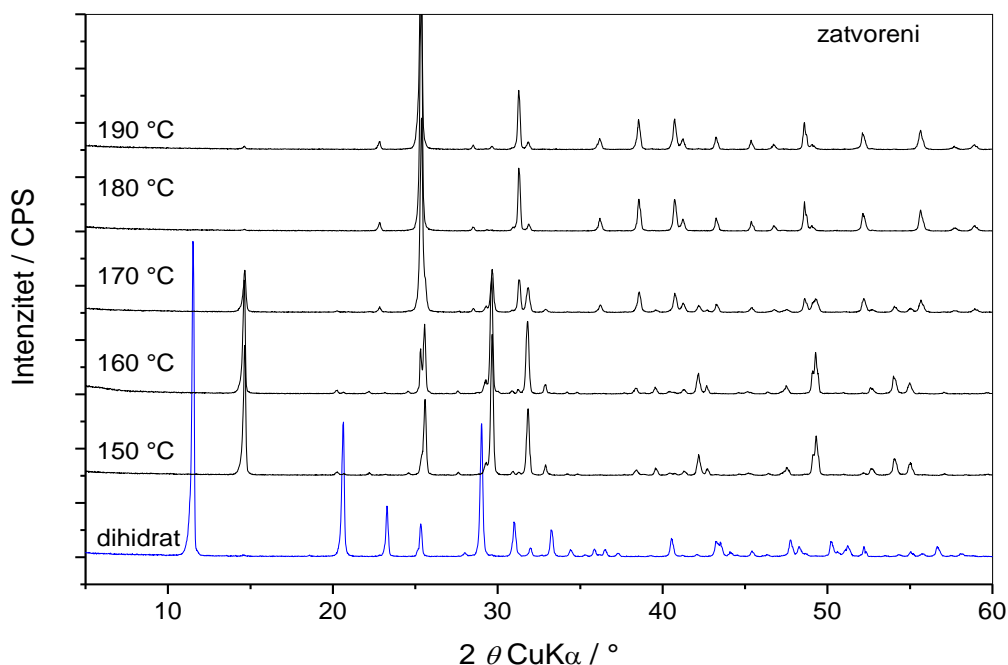
**Slika 28.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize otpadnog gipsa (plavo) i produkata termičke obrade otpadnog gipsa u laboratorijskom autoklavu otvorenom prema atmosferi pri temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C.

Analizom rezultata rendgenske difrakcije, prikazanih na slici 28, slijedi da produkti pripremljeni termičkom obradom otpadnog gipsa ne sadrže dihidrat, te je stoga dehidracija gipsa uspješno provedena. Trend rezultata termičke obrade moguće je opisati na sljedeći način. Termičkom obradom na 150 °C u području difrakcijskih kutova 31-32 ° uočljiv je jedan difrakcijski maksimum, dok se termičkom obradom pri višim temperaturama javljaju dva difrakcijska maksimuma. U području difrakcijskih kutova 25-26 ° preklapljeni su jaki difrakcijski maksimumi hemihidrata i anhidrita<sup>[18]</sup>, koji su vidljivo razdvojeni samo u uzorku pripremljenom pri 150 °C.

Pri višim temperaturama, udio hemihidrata se smanjuje, a udio topljivog anhidrita raste. Pri najvišim temperaturama, posebice 190 °C, vidljivo je proširenje difrakcijskih maksimuma uz smanjenje njihovog intenziteta.

U sustavu kalcij-sulfat-voda javlja se veći broj mineralnih faza i njihovih polimorfa, primjerice: dihidrat, hemihidrat (dva polimorfa) i bezvodnog oblika (tri polimorfa). Zbog nepoznatog uzroka, uzorak pripremljen pri 160 °C gotovo je istovjetan uzorku pripremljenom pri 190 °C, te nije u skladu sa trendom promjene mineraloškog sastava ostalih uzoraka u ovoj seriji eksperimenata. Uzorci pripremljeni na 170 i 180 °C sadrže sve manje hemihidrata i sve više anhidrita. Rezultati gravimetrijske analize, prikazani u tablici 2, govore u prilog rezultata rendgenske difrakcije. Prema stehiometriji jednadžbe (9), masa hemihidrata u odnosu na dihidrat iznosi 0.849, dok masa anhidrita prema masi dihidrata (jednadžba (2)) iznosi 0.791.

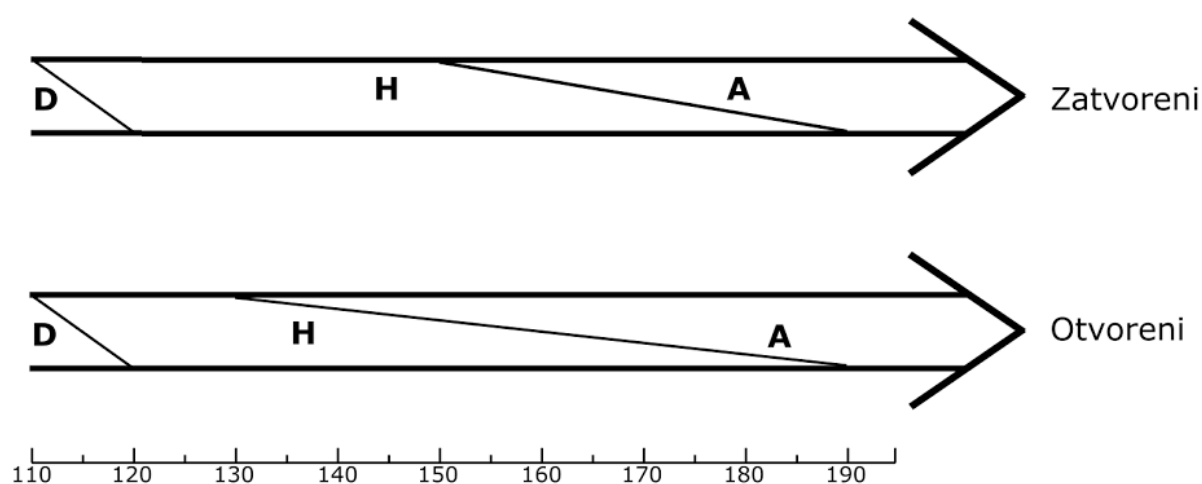
Rezultati rendgenske difrakcije uzorka otpadnog gipsa (početni uzorak), te produkata dehidratacije u autoklavu *zatvorenom* prema atmosferi pri temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C prikazani su na slici 29. Iz rezultata rendgenske difrakcije slijedi da je početni uzorak, prikazan plavom linijom, zapravo vrlo čisti uzorak kalcij sulfata dihidrata ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), a termičkom obradom nastaju nove mineralne faze, hemihidrat ( $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), te anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ).



**Slika 29.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize otpadnog gipsa (plavo) i produkata termičke obrade otpadnog gipsa u laboratorijskom autoklavu *zatvorenom* prema atmosferi pri temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C.

Vodena para koja nastane dehidracijom dihidrata ostaje u sustavu i diže ukupni tlak, što je posebice vidljivo u trenutku kratkotrajnog otvaranja ventila prema atmosferi. Najviši mogući parcijalni tlak u sustavu odgovara tlaku zasićene vodene pare. Eksperimentalni postav ne omogućuje očitavanja tlaka na manometru (0-400 bar), a tek je moguće primijetiti da na hladnijem dijelu aparature blizu ventila dolazi do kondenzacije vode. Tek bi izrada nove aparature omogućila rješavanje ovih eksperimentalnih poteškoća. Analizom rezultata rendgenske difrakcije, prikazanih na slici 29, slijedi da produkti pripremljeni termičkom obradom otpadnog gipsa ne sadrže dihidrat, te je stoga dehidracija gipsa uspješno provedena. Usporedbom sa rezultatima rendgenske difrakcije na slici 28 (sustav otvoren prema atmosferi), slijedi da su uzorci znatno više kristalinični, što se očituje vrlo uskim i oštrim difrakcijskim maksimumima. Čak i pri najvišoj ispitanoj temperaturi od 190 °C, u zatvorenom reaktoru nije došlo do narušavanja kristaliničnosti anhidrita. Uzorak pripremljen u zatvorenom autoklavu pri 150 °C sadrži pretežito hemihidrat (uz vrlo malo anhidrita), dok uzorak pripremljen u zatvorenom autoklavu pri 160 °C sadrži hemihidrat i anhidrit, a difrakcijski maksimumi u području kutova 25-26° su dobro vidljivi (djelomično preklopljeni). Porastom temperature u zatvorenom sustavu, pada udio hemihidrata, te uzorci pripremljeni pri 180 i 190 °C praktično sadrže samo anhidrit.

Opisane je rezultate rendgenske difrakcije moguće sažeto shematski prikazati sljedećom slikom (slika 30).

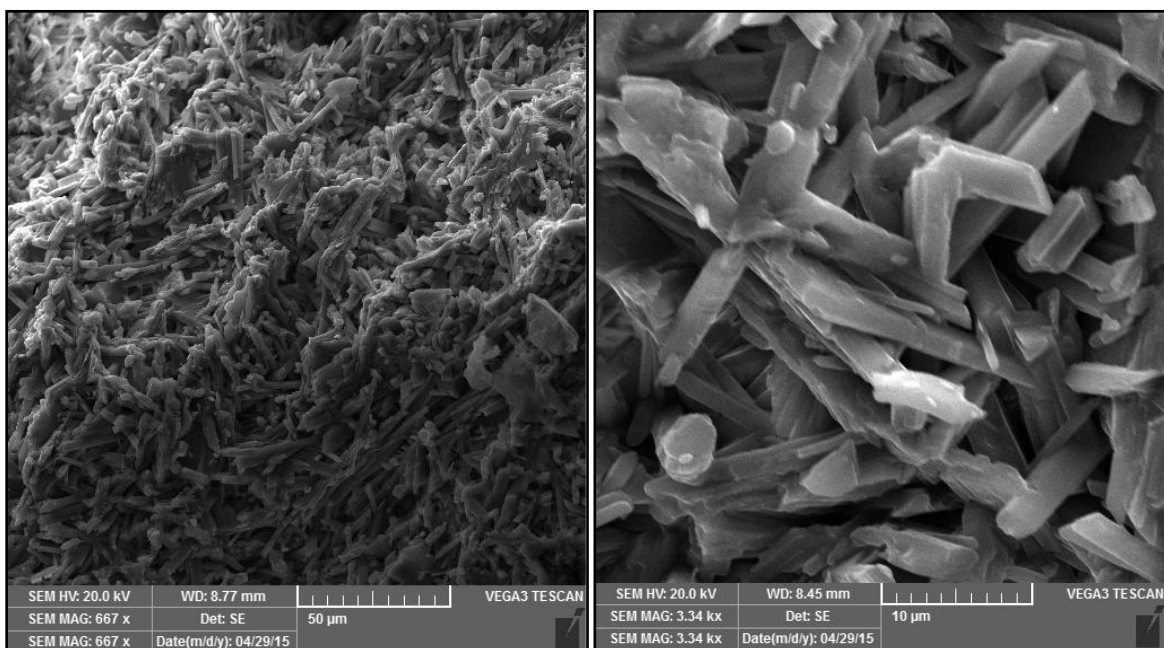


**Slika 30.** Prijelaz iz dihidrata (**D**) u hemihidrat (**H**) i anhidrit (**A**), prikazan shematski na temelju rezultata eksperimenta termičke obrade otpadnog gipsa u autoklavu otvorenom i zatvorenom prema atmosferi.

## Skenirajući elektronski mikroskop

Na sljedećim slikama prikazani su rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa pri različitim povećanjima za početnu sirovinu, neobrađeni otpadni gips, te za uzorke otpadnog gipsa nakon eksperimenta pri temperaturi od 130 °C za otvoreni i zatvoreni sustav.

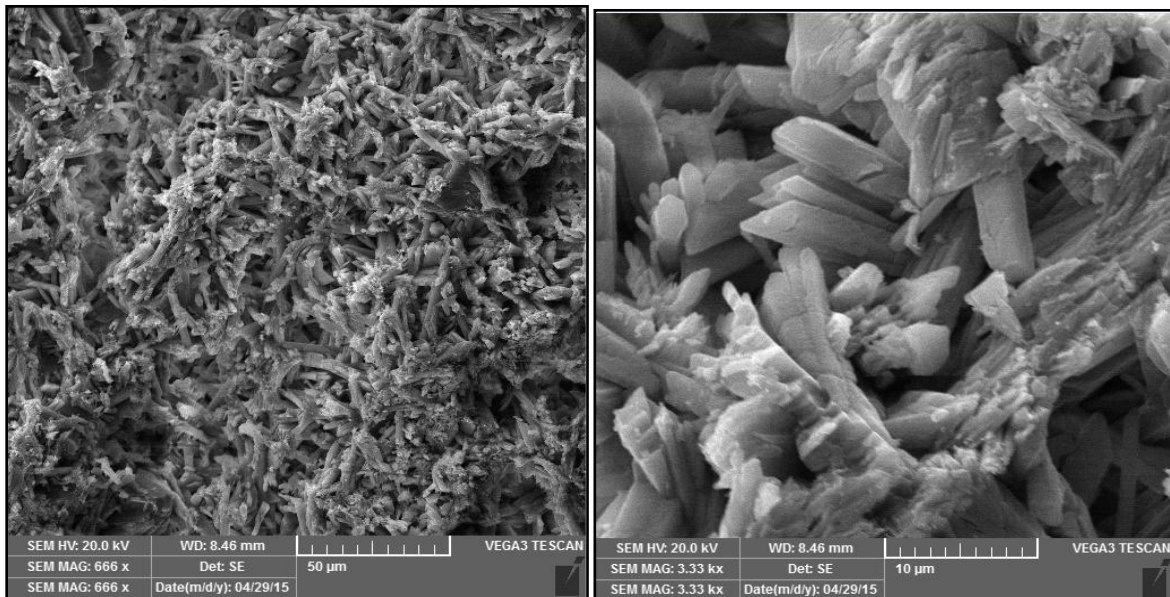
Slika 31 prikazuje mikroskopsku analizu početne sirovine uz dva povećanja 667x i 3340x. Vidljivi su kristali dihidrata, u obliku igličastih, izduženih i isprepletenih kristala koji su uz malu poroznost odgovorni za dobra mehanička svojstva gipsanih kalupa.



**Slika 31.** Rezultati elektronske mikroskopije uzorka početne sirovine a) povećanje 667x i b) povećanje 3340x

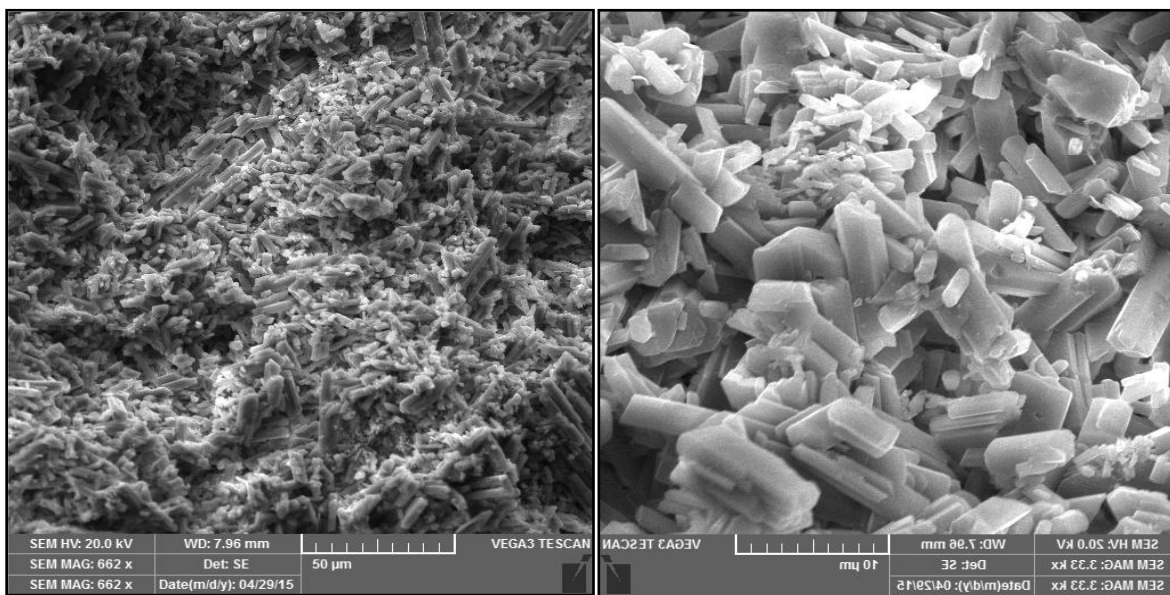


Mikrografije uzorka pripravljenog hidrotermalnom reakcijom u otvorenom sustavu pri 130 °C, na povećanjima od 666x i 3330x, prikazani su na slici 32.



**Slika 32.** Rezultati elektronske mikroskopije uzorka otpadnog gipsa, 130 °C, otvoreni sustav  
a) povećanje 666x i b) povećanje 3330x

Mikrografije uzorka pripremljenog hidrotermalnom reakcijom u zatvorenom sustavu na 130 °C, na povećanjima od 662x i 3330x, prikazane su na slici 33.



**Slika 33.** Rezultati elektronske mikroskopije uzorka otpadnog gipsa, 130 °C, zatvoreni sustav  
a) povećanje 662x i b) povećanje 3330x

Usporedbom rezultata vidljivo je da su hidrotermalnom obradom u otvorenom sustavu pripremljeni kristali neznatno promijenjene morfologije, dok je u zatvorenom došlo do pojave kompaktnijih kristala s manjim omjerom duljine prema širini. Takvi se kristali lakše slažu u gustu slagalinu, a da bi se postigla određena konzistencija potrebno je manje vode. Na taj su način kristali bolje povezani i nakon hidratacije daju materijal veće čvrstoće i manje poroznosti. Imajući u vidu moguću uporabu otpadnog gipsa, može se preporučiti hidrotermalna obrada, odnosno dehidratacija, za pripravu gipsa visoke čvrstoće, koji se može ponovno uporabiti za pripravu kalupa ili kao dodatak/zamjena dijela uvoznog gipsa.

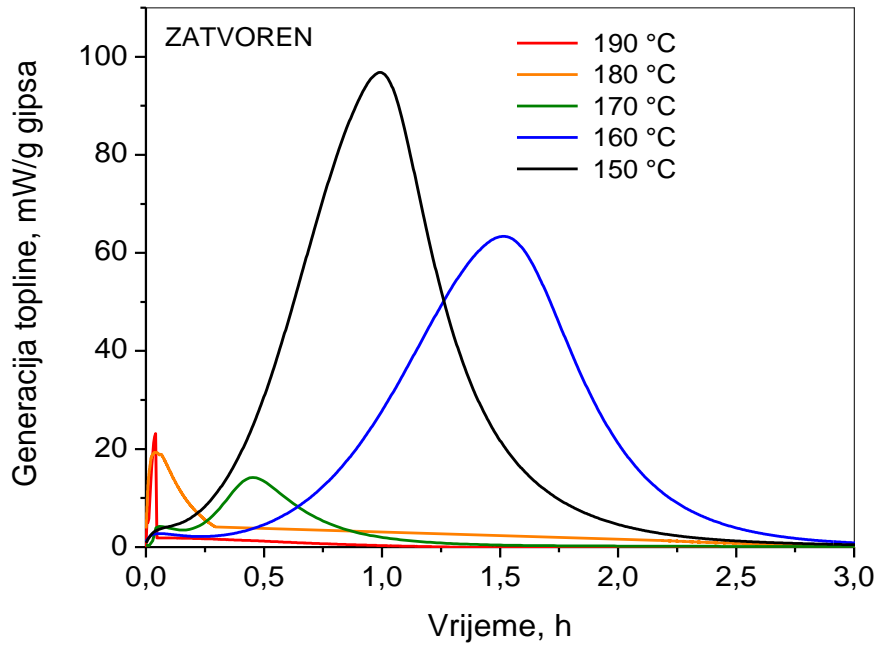
### **Mikrokalorimetrija**

Metode mikrokalorimetrijskog mjerenja topline hidratacije mineralnog veziva se danas već gotovo rutinski koriste za praćenje procesa proizvodnje veziva i posebice pri istraživanju i razvoju novih aditiva. Velika je prednost ovakvog mjerenja visoka osjetljivost, te činjenica da je hidrataciju veziva moguće neprekidno pratiti od trenutka dodatka vode, pa čak i do nekoliko dana. U ovom je radu metoda mikrokalorimetrijskog mjerenja uporabljena za praćenje hidratacije veziva pripremljenog termičkim aktiviranjem otpadnog gipsa. Rezultat mikrokalorimetrijskog mjerenja je podatak o brzini generacije topline (reakcija je egzotermna) koja se oslobađa u mjernoj ćeliji tijekom vezanja. Rezultat se izražava u J/s, tj. W, a kako bi različita mjerenja bila međusobno usporediva mjerni signal se svodi na masu uporabljenog veziva, te se uobičajeno izražava u mW/g uzorka. Integracijom brzine generacije topline dobije se ukupno oslobođena (tzv. integralna) toplina hidratacije veziva od trenutka dodatka vode do određenog vremena  $t$ , prema sljedećoj formuli.

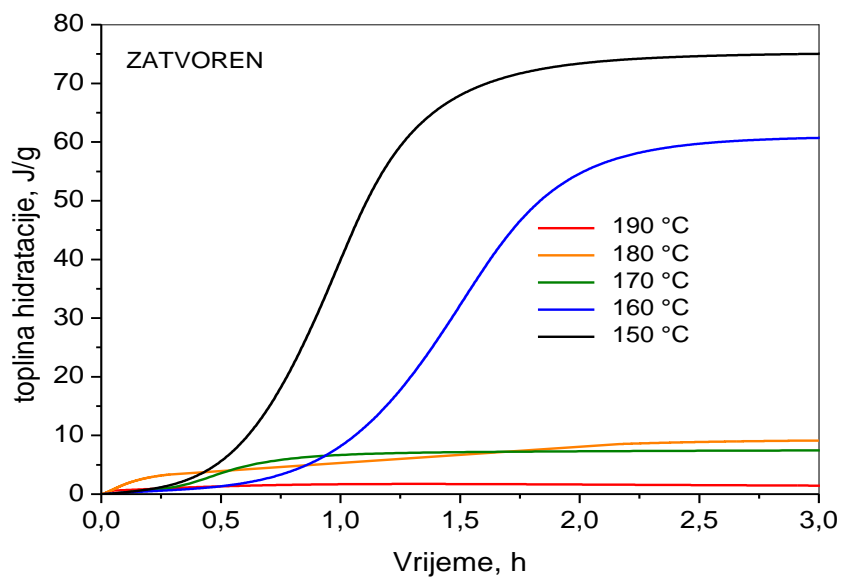
$$Q(t) = \int_0^t \dot{q}(t) dt \quad (10)$$

S obzirom na veliku količinu izmjerenih podataka, te radi lakšeg tumačenja i usporedbe s rezultatima rendgenske difrakcije pripremljenih uzoraka (slike 28 i 29), rezultati mikrokalorimetrijskih mjerenja grupirani su zajedno za otvoreni odnosno zatvoreni sustav (brzina generacije topline i integralna toplina hidratacije) i prikazani na slikama 34-37. U tablicama 3 i 4 nalaze se podaci o vremenu pojave najveće brzine generacije topline, iznos najveće brzine generacije topline, količina topline oslobođene do tog trenutka, te ukupna toplina oslobođena hidratacijom pripremljenog veziva.

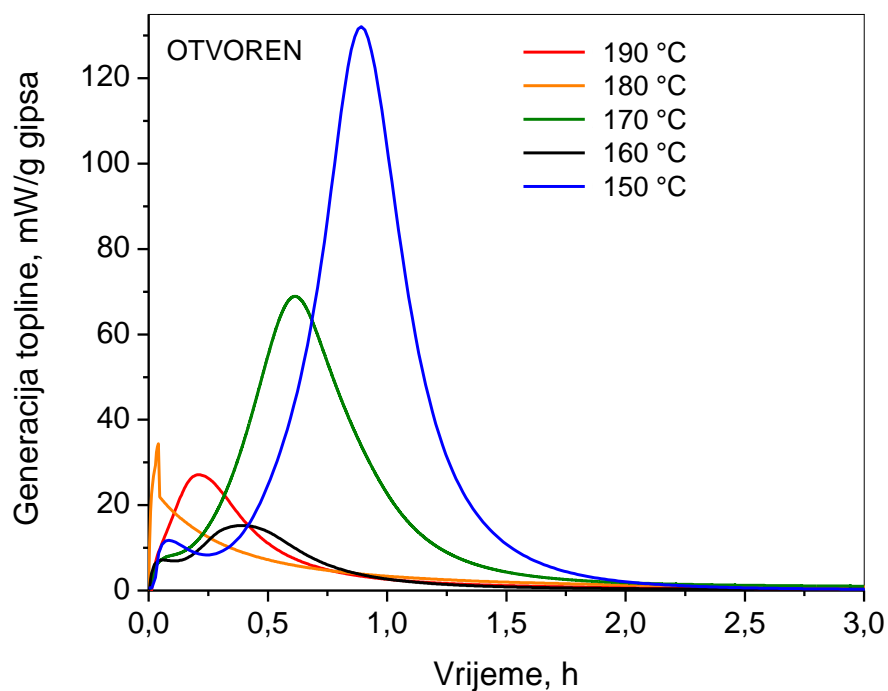
Pokazalo se da reakcija vode i pripremljenih uzoraka praktično završava nakon svega 3 h. Literaturne vrijednosti o integralnoj toplini hidratacije  $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  iznose od 95-105 J/g.



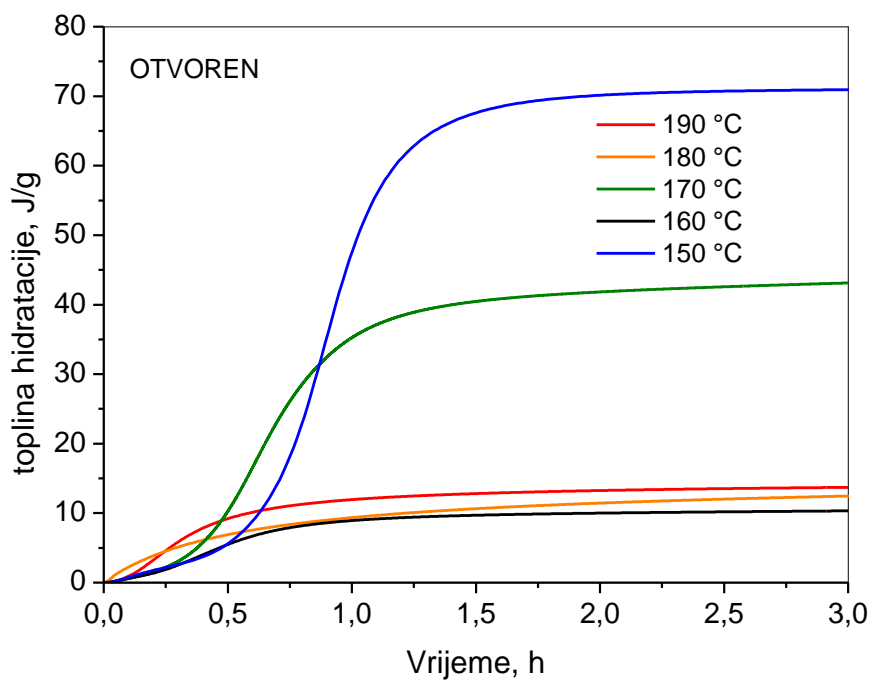
**Slika 34.** Rezultati mikrokalorimetrijskog mjerenja topline hidratacije uzoraka gipsa pripremljenih u zatvorenom sustavu pri temperaturama od 150-190 °C.



**Slika 35.** Integralna toplina hidratacije uzoraka gipsa pripremljenih u zatvorenom sustavu pri temperaturama od 150-190 °C.



**Slika 36.** Rezultati mikrokolorimetrijskog mjerenja topline hidratacije uzoraka gipsa pripremljenih u otvorenom sustavu pri temperaturama od 150-190 °C.



**Slika 37.** Integralna toplina hidratacije uzoraka gipsa pripremljenih u otvorenom sustavu pri temperaturama od 150-190 °C.

**Tablica 3.** Rezultati obrade mikrokalorimetrijskog mjerenja hidratacije gipsa pripremljenog hidrotermalnom aktivacijom u zatvorenom sustavu.

| UZORAK | $t_{\max}$ / min | $\dot{q}_{\max}$ / mW/g | $Q(t_{\max})$ / J | $Q(3h)$ / J |
|--------|------------------|-------------------------|-------------------|-------------|
| 150 Z  | 59:30            | 96,8                    | 39,1              | 75,0        |
| 160 Z  | 1:31:00          | 63,4                    | 32,5              | 60,7        |
| 170 Z  | 27:20            | 14,2                    | 2,9               | 7,45        |
| 180 Z  | 2:30             | 19,3                    | 0,7               | 9,14        |
| 190 Z  | 2:30             | 23,2                    | 0,6               | 1,70        |

**Tablica 4.** Rezultati obrade mikrokalorimetrijskog mjerenja hidratacije gipsa pripremljenog hidrotermalnom aktivacijom u otvorenom sustavu.

| UZORAK | $t_{\max}$ / min | $\dot{q}_{\max}$ / mW/g | $Q(t_{\max})$ / J | $Q(3h)$ / J |
|--------|------------------|-------------------------|-------------------|-------------|
| 150 O  | 53:30            | 132,1                   | 34,4              | 70,9        |
| 160 O  | 23:30            | 15,2                    | 3,9               | 10,3        |
| 170 O  | 37:00            | 68,9                    | 17,7              | 43,1        |
| 180 O  | 2:30             | 34,4                    | 1,0               | 12,5        |
| 190 O  | 12:45            | 27,1                    | 3,6               | 13,7        |

Rezultati rendgenske difrakcije uzoraka pripremljenih u zatvorenom sustavu (slika 29) i rezultati mikrokalorimetrijskih mjerenja hidratacije istih uzoraka (slika 34) su u dobrom slaganju. Povišenjem temperature hidrotermalne obrade od 150 °C na više, smanjuje se udio hemihidrata u pripremljenim uzorcima što je vidljivo iz smanjenja intenziteta difrakcijskog maksimuma pri  $14^\circ 2 \theta \text{ CuK}\alpha$ . Kako se smanjuje udio hemihidrata, raste udio anhidrita,  $\text{CaSO}_4$ , koji vrlo sporo, gotovo beznačajno reagira s vodom (porast intenziteta difrakcijskog maksimuma pri  $25^\circ 2 \theta \text{ CuK}\alpha$ ). Rezultati integralne topline hidratacije,  $Q(t=3 \text{ h})$  iz tablice 3 potvrđuju ovakav trend promjene mineraloškog sastava uzoraka pripremljenih hidrotermalnom aktivacijom u zatvorenom sustavu. Hidrotermalna aktivacija otpadnog gipsa pri temperaturama do 150 °C rezultira visokim udjelom hemihidrata, dok pri višim temperaturama nastaje sve više slabo reaktivnog anhidrita.

Rezultati rendgenske difrakcije uzoraka pripremljenih u otvorenom sustavu (slika 28) i rezultati mikrokalorimetrijskih mjerenja hidratacije istih uzoraka (slika 36), također su u dobrom slaganju. Uočljiv je trend smanjenja udjela hemihidrata u pripremljenim uzorcima s povišenjem temperature hidrotermalne obrade (od 150 °C prema 190 °C), što je također vidljivo i iz manje integralne topline hidratacije određene mikrokalorimetrijskim mjerenjem (tablica 4). Detaljna kinetička analiza rezultata mikrokalorimetrijskih mjerenja prelazi okvire ovog rada zato jer osim procesa nukleacije i rasta dihidrata, na tijek i brzinu hidratacije u istraživanom sustavu utječe i raspodjela veličina čestica.

## 5 ZAKLJUČAK

Gips se, kao mineralno vezivo, dobiva termičkom obradom prirodnog kamena sadrenca ili sadre,  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Ovisno o uvjetima tlaka i temperature u odgovarajućoj procesnoj opremi dolazi do djelomične ili potpune dehidracije sirovine. U ovom je radu eksperimentalno istražena dehidracija otpadnog gipsa s ciljem njegove uporabe tj. recikliranja.

U eksperimentalnom dijelu istraživala sam dehidraciju otpadnog gipsa u laboratorijskom autoklavu (hidrotermalnom reaktoru) pri temperaturama od 150, 160, 170, 180 i 190 °C. Uvjeti povišenog tlaka tijekom dehidracije gipsa simulirani su u zatvorenom autoklavu. Uz otvoren ventil prema atmosferi simulirani su uvjeti dehidracije pri tlaku okoline.

Mineralni sastav otpadnog gipsa, te pripremljenih uzoraka ispitala sam rendgenskom difrakcijom. Otpadni gips se sastoji od vrlo čistog dihidrata,  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Termičkom obradom dihidrat se potpuno raspada na hemihidrat,  $\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$ , i anhidrit,  $\text{CaSO}_4$ .

Metodom mikrokolorimetrije promatrala sam brzinu generacije topline i ukupnu toplinu hidratacije pripremljenog veziva. Ustanovljen je trend smanjenja topline hidratacije veziva sa porastom temperature aktivacije kao posljedica manjeg udjela hemihidrata,  $\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

Uspješnom uporabom gipsa smanjuje se potreba za neobnovljivim prirodnim resursima, te se smanjuje i volumen otpada na odlagalištu. Daljnjim istraživanjima potrebno je ustanoviti u kojoj je mjeri moguće pripremljenim (recikliranim) gipsom zamijeniti skupi visokokvalitetni uvozni gips za izradu kalupa.

## LITERATURA

1. <http://www.eurogypsum.org/>
2. Prof. dr. sc. M. Vrkljan, *Mineralogija i Petrologija*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2001.
3. [https://www.google.hr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwjUmvWcj\\_HRAhVDORoKHS7gDJ4QjRwIBw&url=http%3A%2F%2Fgeology.byu.edu%2FDisplays%2Fminerals%2FSelenite&psig=AFQjCNETvCKEJVTQkvV80WXNwgOqJBiwPg&ust=1486114811004922](https://www.google.hr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwjUmvWcj_HRAhVDORoKHS7gDJ4QjRwIBw&url=http%3A%2F%2Fgeology.byu.edu%2FDisplays%2Fminerals%2FSelenite&psig=AFQjCNETvCKEJVTQkvV80WXNwgOqJBiwPg&ust=1486114811004922)
4. P. Krolo, *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
5. D. Vrkljan, M. Klamfar; *Tehnologija nemetalnih sirovina*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2010.
6. Chemical Trading Guide, Guidechem, (<http://www.guidechem.com/products/10101-41-4.html> )
  - Mentel et Malleo, *Mineraly i skamienialosci*, ([http://mentel-et-malleo.pl/index.php?page=shop.product\\_details&flypage=flypage.tpl&product\\_id=726&category\\_id=24&option=com\\_virtuemart&Itemid=2&vmcchk=1&Itemid=2](http://mentel-et-malleo.pl/index.php?page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&product_id=726&category_id=24&option=com_virtuemart&Itemid=2&vmcchk=1&Itemid=2))
  - Geoscience News and Information, (<http://geology.com/minerals/gypsum.shtml>)
  - Mine-Engineer.com (<http://www.mine-engineer.com/mining/mineral/gypsum.htm>)
7. A. Gabrić, B. Šinkovec, K. Sakač, G. Kuljak, Ležišta gipsa u Republici Hrvatskoj, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, 2002.
8. J. Zelić, *Anorganski procesi u heterogenim sustavima*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
9. <http://www.statista.com/statistics/264936/global-gypsum-production-by-major-countries/>
10. J. B. Bindell: SEM: scanning electron microscopy, u Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992.
11. L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, završni rad, 2014.



12. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kalorimetrija>
13. Suzana Sabo, Izrada diferencijalnog kalorimetra za određivanje hidratacije cementa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, diplomski rad, 2010.
14. Prospekt proizvođača C3-analysentechnik.de
15. Christopher Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, Oxford University Press, 1997.
16. <http://www.eurogypsum.org/wpcontent/uploads/2015/04/EUROGYPSUMWASTEPOLICY.pdf>
17. Kristina Jazvo, Brzovezujuća anorganska veziva na osnovi gipsa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, diplomski rad, 2015.
18. S. Seufert, C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 936–941.

## ŽIVOTOPIS

Biljana Šandor, [REDACTED] gdje je završila osnovnu i srednju školu. Nakon završene srednje škole upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Na prediplomskom studiju upisuje smjer Kemijsko inženjerstvo, a na diplomskom studiju odabire smjer Kemija i inženjerstvo materijala.