

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ

UDK 628.477:666.91

Научни рад

Технички факултет у Бору Универзитета у Београду, В. Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

РЕЦИКЛАЖА ОТПАДНОГ ГИПСА И ЊЕГОВО ПОНОВНО КОРИШЋЕЊЕ У ГРАЂЕВИНАРСТВУ И КЕРАМИЧКОЈ ИНДУСТРИЈИ

RECYCLING AND REPEATED USAGE OF WASTE GYPSUM IN THE CIVIL ENGINEERING AND CERAMIC INDUSTRY

Драган С. Радуловћ[#], Ања Терзић, Љубица Павловић, Велимир Антанасковић
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,
Франше'д Епера 86, Београд, Србија

ИЗВОД

У овом раду су приказани резултати испитивања могућности рециклаже секундарног, отпадног гипса и поновне примене тако ревитализованог гипса, како у домену керамичке индустрије, тако и у области грађевинарства. Гипс који се користи у керамичкој индустрији за прављење калупа је полухидрат и веома је фин и у погледу крупноће и у погледу садржаја корисне компоненте. Међутим, после употребе калупа у процесу прављења санитарних производа овај гипс, сада у облику дихидрата, постаје неупотребљив. Примена ревитализованог секундарног гипса значајна је са економског и са еколошког аспекта.

Кључне речи: рециклажа гипса, ревитализација, хидрауличко везиво, анхидрит, полухидрат

ABSTRACT

This paper shows result of investigation of possibilities of recycling waste gypsum and finding the adequate appliances of revitalized gypsum in the ceramic industry and civil engineering. The gypsum which is used in the ceramic industry is very fine material. It has high content of semi-hydrate gypsum. After usage of molds in the process of the production of sanitary-ware, the gypsum in the form of dihydrate become useless. Appliance of revitalized secondary gypsum is highly important in both following aspects: economical and environmental.

Key-words: recycling of gypsum, revitalization ,hydraulic binder, anhydrite, semi-hydrite

[#] Особа за контакт: d.radulovic@itnms.ac.yu

УВОД

Гипс се у природи налази у два минерална облика и то као гипсни камен (сирови гипс, формуле $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и као анхидрит гипса (формуле CaSO_4). Гипс који се користи за израду калуца у керамичкој индустрији у нашој земљи, пореклом је из Немачке и досада се само једнократно употребљавао. У оквиру овога рада дат је преглед испитивања обављених на узорцима калуца од гипса из „Керамике – Младеновац“, којим су одређени услови под којима би се могао једном употребљени гипс поново користити. Керамичка индустрија тражи да гипс за калуца буде финоће 100% просева на сити са 90 микрон а што значи да гипс за ову индустрију треба да буде 100% $-0,2$ mm. Увозни гипс који се користи је финоће 100% $-0,037$ mm, и по хемијском саставу је активни гипс полухидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, а гипс из калуца неактивни дихидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ и његова крупноћа је око 500 mm. Основни проблем везан за ову технологију, а који

треба решити, састоји се у томе да се на прихватљив и економски оправдан начин гипс из неактивног стања дихидрата велике крупноће доведе у стање активног гипса полухидрата велике финоће млевења [1, 2, 3, 4]. Уз примену поступака неорганске технологије, као и досадашњих искустава у области коришћења секундарних сировина и теоријских знања из области уситњавања, процеса сушења и парцијалне елиминације присутне кристалне воде [2], а на бази досадашњих резултата, испитиване су:

- могућност уситњавања полазног узорка; могућност парцијалног уклањања кристалне воде из гипса после дробљења; могућности и услови млевења гипса при различитом садржају влаге и различитим улазним крупноћама;

- могућност парцијалног уклањања кристалне воде из гипса после млевења

ОДРЕЂИВАЊЕ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКИХ И МИНЕРАЛОШКИХ ОСОБИНА УЗОРКА ГИПСА

У оквиру ове тачке дат је преглед физичко-хемијских и минералošких особина отпадног гипса дихидрата и увозног гипса полухидрата. У оквиру ових испитивања обављене су хемијске, рентгенске, ДТА и ТГ анализе различитих узорка.

Хемијски састав полазних узорка отпадног и увозног гипса

Хемијске анализе рађене су на полазном узорку отпадног као и на полазном узорку увозног гипса, а резултати те анализе су дати у табели 1 и 2.

Табела 1. Хемијски састав отпадног гипса

Комп.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Г. Ж.	SO ₃	Нер. ост.
Садр (%)	0,96	0,095	< 0,05	0,065	1,24	32,62	0,029	0,137	21,98	42,64	0,93

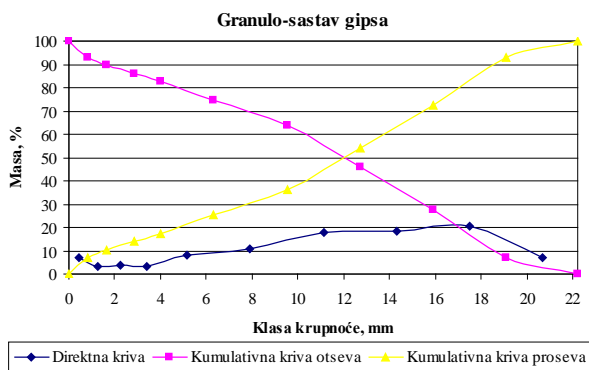
Табела 2. Хемијски састав увозног гипса

Комп.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Г. Ж.	SO ₃	Нер. ост.
Садр (%)	1,90	0,095	< 0,05	0,044	0,66	38,10	0,014	0,019	7,24	42,64	1,96

На основу губитка жарењем, који представља садржај хидратне воде, може се закључити да је отпадни гипс чист дихидрат, док је увозни гипс полухидрат. Отпадни гипс

има знатно мањи садржај SiO_2 , CaO , SO_3 и нерастворног остатка, а већи садржај Fe_2O_3 , MgO , K_2O и Na_2O у односу на увозни гипс.

Гранулометријски састав отпадног гипса



Слика 2. Криве гранулометријског састава гипса

Гранулометријски састав отпадног узорка гипса одређен је на полазном узорку масе $m = 8,7$ kg после дробљења на дробилици излазног

Рентгенска анализа гипса

Рентгенска анализа узорака гипса рађена је на аутоматском дифрактометру „РН-1700“. Резултати рентгенске анализе узорака су приказани дифрактограмима на слици 2а и 2б.

Са слике 2 се види, као и из хемијске анализе (таблица 1), да је главни минерал у узорку $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ који кристалише

ДТА и ТГА анализа узорака гипса

ДТА и ТГА анализа узорака гипса је рађена на уређају Netzsch-Simultaneous Thermal Analysis - STA 409 EP са режимом пораста температуре од $\Delta T = 10$ °C/min, у

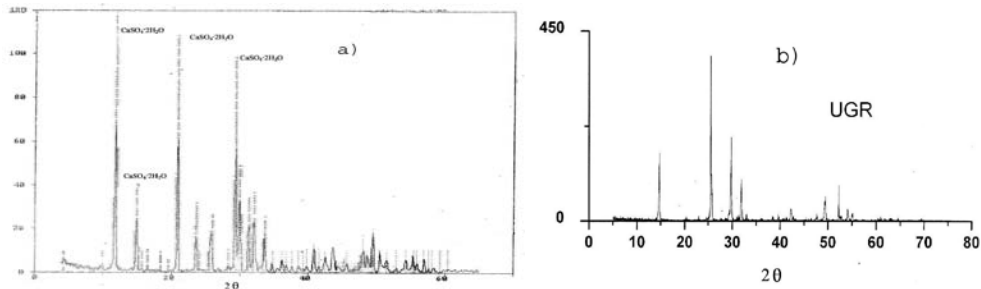
отвора 20 mm [8]. Грануло-састав отпадног гипса приказан је на слици 2 и у табели 3.

Табела 3. Гранулометријски састав отпадног гипса

Класа крупноће (mm)	M (%)	ΣM (%)↓	ΣM (%)↑
+ 19,1	7,25	7,25	100,00
- 19,1 + 15,9	20,44	27,69	92,75
- 15,9 + 12,7	18,40	46,09	72,31
- 12,7 + 9,52	17,68	63,77	53,91
- 9,52 + 6,3	10,85	74,62	36,23
- 6,3 + 4,0	7,95	82,57	25,38
- 4,0 + 2,83	3,22	85,79	17,43
- 2,83 + 1,65	3,82	89,61	14,21
- 1,65 + 0,83	3,51	93,12	10,39
- 0,83 + 0,00	6,88	100,00	6,88
Улаз	100,00		

моноклинично [5, 6]. На основу рентгенске анализе увозног гипса утврђено је да је увозни гипс по минералошком саставу басанит који кристалише моноклинично и чија је хемијска формула $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$.

температурном интервалу од 0 до 1000°C и на неким узорцима од 0 до 400°C. Узорак који је коришћен за анализу био је масе 100 mg [9].

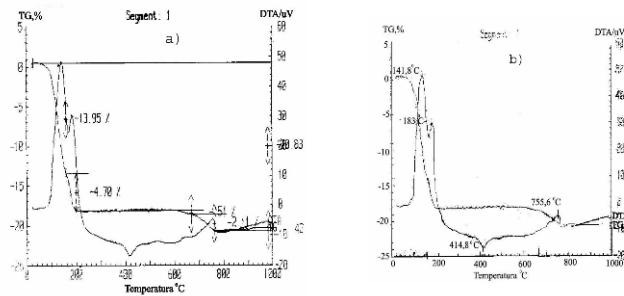


Слика 2. Рентгентска анализа узорка отпадног гипса (а) и узорка увозног гипса (б)

ДТА и ТГА анализа узорака отпадног гипса

На слици 3 приказани су резултати ДТА и ТГ анализе узорка отпадног гипса, с тим што је на слици 3а приказан проценат губитка

масе од почетне са порастом температуре, док су на слици 3б приказане температуре при којима долази до промене масе.



Слика 3. ДТА и ТГ анализа узорка отпадног гипса

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

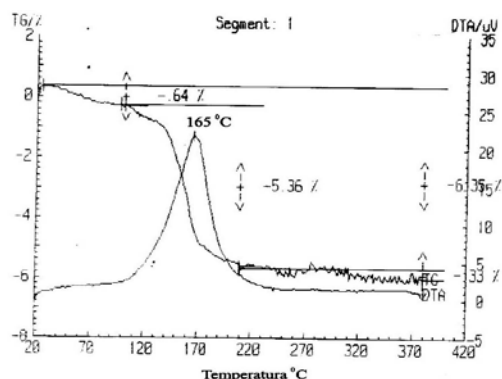
У оквиру експерименталног рада, а на основу физичко-хемијске карактеризације, извршена су следећа испитивања:

- опити парцијалног уклањања кристалне воде сушењем у различитом времену трајања на класи крупноће - 4,7+1,65 mm
- опити парцијалног уклањања кристалне воде сушењем на класи - 0,1+0,00 mm у времену трајања од t = 20 до 120 min, и на температурама од T = 170 до 200°C.

После свих испитивања као најоптималнија варијанта је изабрано да се

прво уситни узорак отпадног гипса на финоћу 100% -0,1 mm, па да се затим суши на температури од T = 170°C, и у времену трајања од t = 20 min [5]. Испитивање узорака гипса се састојало такође у термичком третирању гипса на 170°C, уз задршку на тој температури од 4 часа, а затим у одређивању запреминске масе, густине, времена везивања и влаге. Такође је одређен хемијски састав гипса, притисна и савојна чврстоћа, брзина образовања масе на гипсном језгру и приказани су дијаграми ДТА, ТГА и

рентгенске анализе. Да би се доказало да је на овај начин добијен минерал басанит, који кристалише моноклинично, односно $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, узорак овога гипса је дат после сушења на рентгентску, ДТА и ТГ анализу да то потврде. Резултати ДТА и ТГ анализе приказани су на слици 4.



Слика 4. ДТА и ТГ анализа узорка отпадног гипса после сушења на 170°C у времену трајања од $t = 20 \text{ min}$.

Са слике 4 (ДТА и ТГ дијаграм), а на основу облика криве и постојања пика на 165°C који одговара губитку 0,5 молекула H_2O , може се уочити да је узорак који је послат на анализу $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, тачно оно што је требало да добијемо после поступка сушења [7], односно да је целокупан процес изведен на овај начин успешан. Дифрактограм рентгенске анализе узорка отпадног гипса после сушења на 170°C у времену трајања од $t = 20 \text{ min}$ је потврдио да

пикови одговарају минералу басаниту $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, тј. ДТА и рентгенска анализа су потврдиле очекивану претпоставку да се сушењем дихидрата гипса на 170°C исти може превести у монохидрат. Резултати добијени испитивањем везивања гипса термички третираног на 170°C уз задршку од 1, 2 и 4 часа, као и резултати добијени испитивањем везивања гипса термички третираног на 170°C уз задршку од 4 часа и додаток убрзивача, приказани су у табели 4. Узорак гипса термички третиран на 170°C у трајању од 2 часа има мало дуже време везивања и време пластичности, а краће време краја везивања, у односу на узорак гипса термички третиран на 170°C 1 час. Узорак гипса сушен на 170°C у трајању од 4 часа скоро два пута спорије везује него претходна два узорка гипса.

Додатак 0,05% K_2SO_4 знатно убрзава процес везивања (време краја везивања је скоро два пута брже). Уколико је потребан гипс који брзо везује, најбоље је користити гипс термички третиран на 170°C у трајању од 4 часа уз додаток 0,5% K_2SO_4 . Уколико је потребан гипс који спорије везује и има веће време обрадивости (пластичности), најбоље је користити гипс термички третиран на 170°C у трајању од 4 часа.

Подаци одређивања брзине набирања масе на гипсним језгрима направљеним од отпадног гипса и на језгрима од алабастер гипса дати су у табелама 5 и 6.

Табела 4. Резултати добијени испитивањем везивања гипса

Време сушења на 170°C	Узорци гипса			Узорци гипса са убрзивачем	
	1x	2x	4x	4h + 0,05% K_2SO_4	4h + 0,5% K_2SO_4
Време ливења	4'09"	5'30"	12'47"	11'05"	6'50"
Време пластичности	12'48"	14'55"	28'45"	27'55"	18'17"
Време краја везивања	26'08"	22'33"	40'25"	38'43"	20'54"

Табела 5. Резултати испитивања набирања масе на језгрима од отпадног гипса

Језгра	m_0 (g)	m_1 (g)	d (cm)	h (cm)	τ (min)	m (g)	A (cm ²)	C (gcm ⁻² s ^{-1/2})	m/A (gcm ⁻²)
I	6,88	27,4	1,36	3	15	14,50	14,26	0,0339	1,01
II	5,60	22,4	1,36	3	10	11,87	14,26	0,0340	0,83
III	7,20	20,6	1,42	3	5	8,47	14,96	0,0365	0,63

Табела 6. Резултати испитивања набирања масе на језгрима од алабастер гипса

Језгра	m_0 (g)	m_1 (g)	d (cm)	h (cm)	τ (min)	m (g)	A (cm ²)	C (gcm ⁻² s ^{-1/2})	m/A (gcm ⁻²)
I	9,7	29,1	1,33	3	15	13,71	13,96	0,0327	0,98
II	14,97	31,2	1,4	3	10	11,47	14,72	0,0318	0,78
III	15,5	28,2	1,36	3	5	8,98	14,29	0,0363	0,63

Табела 7. Механичка јачина ревитализованог гипса и стандардне вредности

Савојна чврстоћа гипса (МПа)		Притисна чврстоћа гипса (МПа)	
према ЈУС стандарду	експериментално	према ЈУС стандарду	експериментално
2	0,92	3,5	4,59

На основу ових испитивања може се закључити да језгра направљена од отпадног гипса имају већу брзину набирања него језгра направљена од алабастер гипса. За сва испитивања набирања масе коришћен је исти шликер. Овакав отпадни гипс, преведен у полухидрат термичким третманом, може се поново користити за израду гипсних калуца

који се користе за процесе ливења. Одређивање механичке јачине, притисне и савојне чврстоће, према стандарду ЈУС Б. Ц1.030 који прописује да савојна чврстоћа не сме бити мања од 2 МПа, а притисна 3,5 МПа, урађено је за ревитализовани гипс и резултати су дати у табели 7.

ЗАКЉУЧАК

Сва ова испитивања су извођена са циљем да се одреди оптималан начин припреме гипса и добијања финалног производа који би могао да се поново користи у керамичкој индустрији за калуце. Тешкоће које су се јављале приликом ових испитивања и преношења лабораторијских резултата на погонске услове (ткз. „scale up“) скопчани су са следећим проблемима:

- могућношћу сушења крупнијих класа, а затим њиховог млевења и паковања, при чему се мора имати у виду да је гипс веома хигроскопан и да се после сушења мења његов стехиометријски састав од добијеног полухидрата, као и дуже време

сушења које је потребно за крупније класе због мање специфичне површине крупнијих класа гипса;

- уколико се прво отпадни гипс издобије и самеле на финоћу 100% -0,1 mm па се онда суши, јавља се проблем млевења и класирања релативно влажног узорка који због влаге агломерира па га је потребно млетити у посебном уређају за млевење. Осим тога, гипс у овом стању је потребно сушити у коморној сушари, јер у тунелској би материјал био однет струјом топлог ваздуха.

Због свега напред изнетог, ипак смо се одлучили за другу варијанту у којој имамо

прво уситњавање па онда сушење, при чему је утрошак енергије мањи, а сушење брже, пошто је специфична површина гипса далеко мања у другом него у првом случају и далеко је мања могућност да већ готов гипс адсорбује влагу и на тај начин да се измени његов хемијски састав. На основу свих добијених резултата и упоређивања добијених вредности може се закључити да најбоље

резултате показује термички третиран отпадни гипс на 170°C са задршком од два часа (мада су добре резултате показали и остали полухидрати).

Узимајући у обзир и економски ефекат, може се закључити да је могуће ревитализовати секундарни гипс и поново га користити за производњу калупа за ливење у различитим гранама керамичке индустрије.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлица Ј., Драшкић Д., „Припрема неметаличних минералних сировина“
2. Попов С., Костић-Гвозденовић Љ., „Неорганска хемијска технологија“, Рударско-геолошки факултет, Београд, 1984.
3. Ђалић Н., „Теоријски основи припреме минералних сировина“, Београд, 1990.
4. Лешаић Ђ., Марковић С., „Припрема минералних сировина“, Београд, 1968.
5. Тућан Ф., „Специјална минералогичка“, Загреб, 1957.
6. Илић М., „Специјална минералогичка“, I део, Београд, 1978.
7. Калчић С., „Термодинамика“, Технички факултет Бор, 1983.
8. Милосављевић Р., „Методе испитивања минералних сировина у припреми минералних сировина“, Београд, 1985.
9. Пашкевич, Л. А., Броневои, В. А., Краус, И. П., „Термо-графија продуктова глиноземног производства“, „Металургија“, Москва, 1983.
10. Драшкић Д., „Индустријска примена припреме минералних сировина“, II књига, Београд, 1986.
11. M. F. Nazarenko, V. A. Sviridenko, Nachr. Akad. Wiss. Kasach. SSSR, 10, 85, 1983
12. Shorten A. J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 9, 570, 1995
13. Кочетова А. П., Питак Н. В., Огнеупори, 4, 50, 1986.
14. Budnikov P. P., Royzeva L. S., “Questions of Petrology and Mineralogy“, Academy of Science USSR 2, 1983 (in russian)
15. A. A. Khalil, S. H. Senior, Interceram, 45 1996