

# MOGUĆNOST PONOVOG KORIŠĆENJA OTPADNOG GIPSA U KERAMIČKOJ INDUSTRIJI U MLADENOVACU

Mr D. Radulović, mr V. Jovanović,  
M. Lazić, dr Lj. Pavlović,  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih  
mineralnih sirovina, Beograd

*U ovom radu je prikazan rezultat ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe gipsa iz keramičke industrije za pravljenje kalupa za livenje keramičke suspenzije. Gips koji Industrija keramike u Mladenovcu koristi za pravljenje kalupa je veoma fini, kako u pogledu krupnoće tako i u pogledu sadržaja korisne komponente, odnosno poluhidrata gipsa. Međutim, posle upotrebe kalupa u procesu pravljenja sanitarnih proizvoda, ovaj gips sada u obliku dihidrata postaje neupotrebljiv. Pošto se gips za kalupe uvozi, osvajanjem ove tehnologije bi se isti gips mogao koristiti ponovo i na taj način bi se mogao supstituisati uvoz ove komponente.*

*U radu su izloženi rezultati ispitivanja polaznog i dobijenog sekundarnog gipsa.*

**Ključne reči:** gips; dihidrat; keramička industrija; poluhidrat

## RE-USE POSSIBILITIES OF WASTE GYPSUM PRODUCED IN THE CERAMICAL INDUSTRY IN MLADENOVAC

*The results of testing the re-use possibilities of gypsum in ceramical industry for making the molds for ceramic suspension casting are presented in this article. The gypsum which is used in the Ceramic Industry in Mladenovac is very fine material. It has high content of semi-hydrate gypsum. After the usage of mold in the process of manufacturing sanitary products, the gypsum in the form of di-hydrate becomes useless. The gypsum for production molds is imported but it could be used again by development of mentioned technology.*

*This is the way for substitution imported component. The investigation results of initial and obtained secondary gypsum are also reviewed.*

**Key words:** gypsum; di-hydrate; ceramic industry; semi-hydrate

### 1. Uvod

Gips koji se koristi za izradu kalupa u Industriji "Keramička" u Mladenovcu uvozi se iz Nemačke i dosada se samo jednokratno upotrebljavao. U ovom radu izložen je pregled ispitivanja obavljenih na uzorcima kalupa od gipsa iz "Keramičke" u Mladenovcu. Ovim ispitivanjima određeni su uslovi pod kojima bi se mogao jednom upotrebljeni gips ponovo koristiti. Za gips koji se koristi za kalupe, keramička industrija ispostavlja zahteve da finoća bude takva da ceo uzorak gipsa prođe kroz sito sa 900

otvora, što znači da gips za ovu industriju treba da bude 100% 0,2 mm. Uvozni gips koji koristi "Keramička" je finoće 100% - 0,037 mm, i po hemijskom sastavu je aktivni gips poluhidrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , a gips iz kalupa neaktivni dihidrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i njegova krupnoća je oko 500 mm. Tako se osnovni problem, koji treba rešiti, sastoji u tome kako na prihvatljiv i ekonomski opravdan način, gips iz neaktivnog stanja dihidrata velike krupnoće dovesti u stanje aktivnog gipsa poluhidrata velike finoće mlevenja [1, 2, 3, 4].

U skladu sa strategijom istraživačkog rada ITNMS-a u oblasti primene postupaka neorganske tehnologije, kao i dosadašnjih iskustava u oblasti korišćenja sekundarnih sirovina i teorijskih znanja iz oblasti usitnjavanja, procesa sušenja i parcijalne eliminacije prisutne kristalne vode [2], a na bazi dosadašnjih rezultata, obavljena su sledeća ispitivanja:

- mogućnost usitnjavanja polaznog uzorka,
- mogućnost parcijalnog uklanjanja kristalne vode iz gipsa posle drobljenja,
- mogućnosti i uslovi mlevenja gipsa pri različitom sadržaju vlage i različitim ulaznim krupnoćama,
- mogućnost parcijalnog uklanjanja kristalne vode iz gipsa posle mlevenja

## 2. Određivanje fizičko-hemijskih i mineraloških osobina uzorka gipsa u "Keramički" u Mladenovcu

U okviru ove tačke izložen je pregled fizičko-hemijskih i mineraloških osobina otpadnog gipsa dihidrata iz "Keramičke" u Mladenovcu, i uvoznog gipsa poluhidrata. U okviru ovih ispitivanja obavljene su hemijske, rendgenske, DTA i TG analize različitih uzoraka.

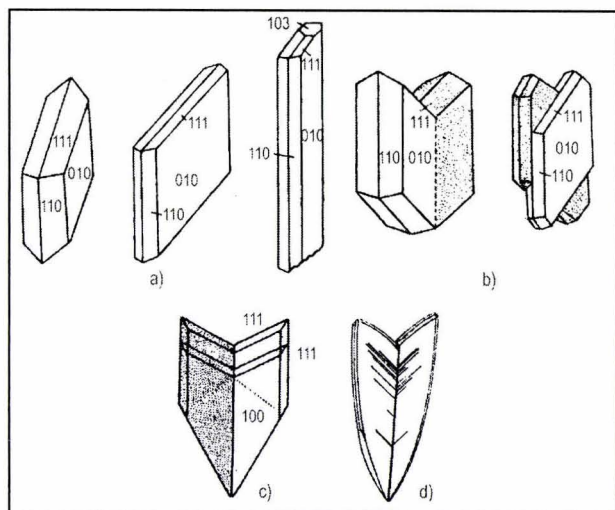
### 2.1. Kristalna rešetka gipsa

Po hemijskom sastavu gips je kalcijumsulfat sa dva molekula vode  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Obično je čist, sadrži samo mehaničke uklopke glinovite supstance, organske materije i drugo. Kristališe monoklinočno holoedarski, često u lepo razvijenim pločastim ili pritkastim kristalima. Obično su to kombinacije drugog pinakoida (010), prizme (110) i piramide (111). Ako je pinakoid jako razvijen, kristali su pločasti, a ako je prizmatska pljosan izdužena, tada su pritkasti (sl. 1a). Bliženjenje je dvovrsno: najviše po (100), kada se obrazuju blizanci zvani "lastin rep" (sl. 1b), ređe po pljosni (101), kada nastaju kopljasti blizanci (sl. 1c i 1d) [5 i 6].

Sitnozrni agregati gipsa lepe bele boje nazivaju se alabasterom, a fibrozni varijeteti sa dugim vlakancima, nazivaju se vlaknastim gipsom. Cepljivost mu je savršena po (010) i jasne po (111) i po (100). Tvrđina mu je po Mossu 2, specifična težina mu je  $2,3 \text{ g/cm}^3$ , sjajnosti sedefaste do staklaste, kod vlaknastih varijeteta svilaste, providan, prozračan može biti i mutan. Bezbojan, beo ili sa stranim primesama različito obojen: sivo, žuto ili ružičasto.

### 2.2. Hemijski sastav polaznog uzorka otpadnog gipsa

Hemijske analize rađene su na polaznom uzorku otpadnog gipsa u Laboratoriji za hemijsku analizu ITNMS-a. Rezultati hemijske analize izneseni su u tabeli 1.



Slika 1. Kristalni oblici gipsa (a) i tipovi blizanaca (b-d) kod gipsa [6]

Tabela 1. Hemijski sastav otpadnog gipsa

Komp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
Sadr. %	0,96	0,095	<0,05	0,065	1,24	32,62
Komp.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	G.Ž.	SO <sub>3</sub>	Ner. ost.	
Sadr. %	0,029	0,137	21,98	42,64	0,93	

### 2.3. Hemijski sastav polaznog uzorka uvoznog gipsa

Hemijske analize radene su na polaznom uzorku uvoznog gipsa u Laboratoriji za hemijsku analizu ITNMS-a. Rezultati hemijske analize nalaze se u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav uvoznog gipsa

Komp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
Sadr. %	1,90	0,095	<0,05	0,044	0,66	38,10
Komp.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	G.Ž.	SO <sub>3</sub>	Ner. ost.	
Sadr. %	0,014	0,019	7,24	42,64	1,96	

### 2.4. Granulometrijski sastav otpadnog gipsa

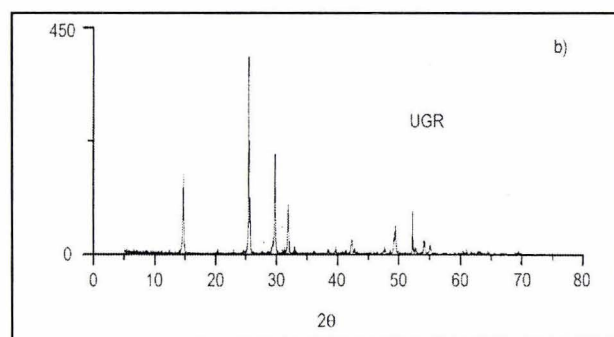
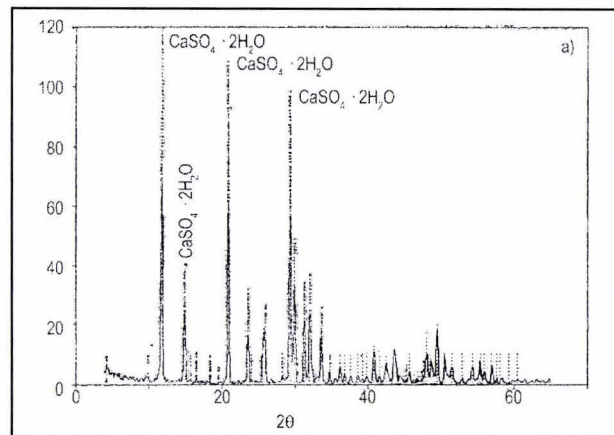
Granulometrijski sastav otpadnog uzorka gipsa određen je na polaznom uzorku mase  $m = 8,7$  kg posle drobljenja na drobilici izlaznog otvora 20 mm [8]. Granulometrijski sastav otpadnog gipsa prikazan je u tabeli 3.

Tabela 3. Granulometrijski sastav otpadnog gipsa

Klasa krupnoće, mm	M, %	Σ M, % ↓	Σ M, % ↑
+ 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
Ulaz	100,00		

### 2.5. Rendgenska analiza gipsa

Rendgenska analiza uzoraka gipsa je rađena Debaj-Šerrovom X-zračnom analizom praha na automatskom difraktometru "PX-1700" uz primenu bakarne cevi pri naponu od 40 kV i jačini struje od 3 mA. Snimanje difraktograma za oba uzorka gipsa (otpadni i uvozni) obavljeno je u intervalu ugla  $2\theta$  od  $4^\circ$  do  $65^\circ$ . Rezultati rendgenske analize za otpadni i uvozni gips prikazani su u vidu difraktograma na slici 2a i b.



Slika 2. Rendgenska analiza uzorka otpadnog gipsa a) i uzorka uvoznog gipsa b)

Na slici 2 vidi se kao i iz hemijske analize (tablica 1) da je glavni mineral u uzorku  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  koji kristališe monoklinično [5, 6].

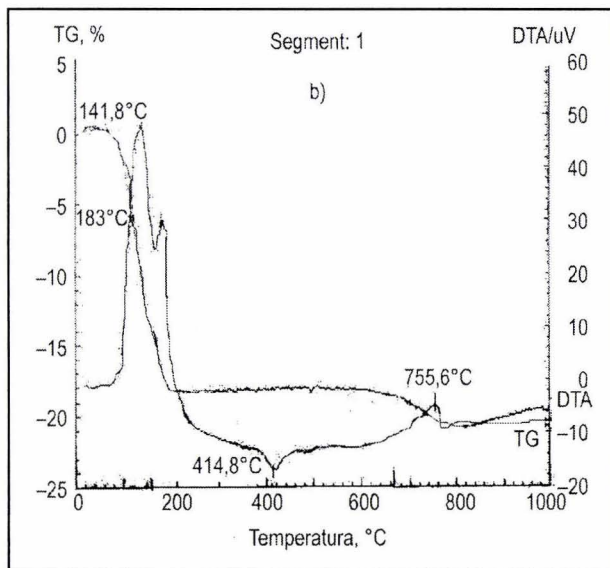
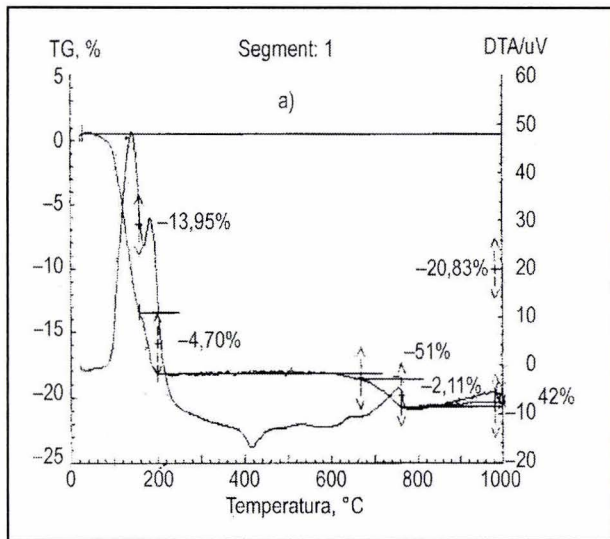
Na osnovu rendgenske analize uvoznog gipsa utvrđeno je da je uvozni gips po mineraloškom sastavu basanit koji kristališe monoklinično i čija je hemijska formula  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.6. DTA i TGA analiza uzoraka gipsa

DTA i TGA analiza uzoraka gipsa je rađena u Laboratoriji za fizičko-hemijske osnove tehnoloških procesa ITNMS-a, na uređaju Netzsch-Simultaneous Thermal Analysis - STA 409 EP sa režimom porasta temperature od  $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , u temperaturskom intervalu od 0 do  $1000^\circ\text{C}$  i na nekim uzorcima od 0 do  $400^\circ\text{C}$ . Uzorak koji je korišćen za analizu bio je mase 100 mg [9].

#### 2.6.1. DTA i TGA analiza uzoraka otpadnog gipsa

Na slici 3 su prikazani rezultati DTA i TG analize uzorka otpadnog gipsa, s tim što je na slici 3a prikazan procenat gubitka mase od početne sa porastom temperature, dok su na slici 3b prikazane temperature pri kojima dolazi do promene mase.



Slika 3. DTA i TG analiza uzorka otpadnog gipsa

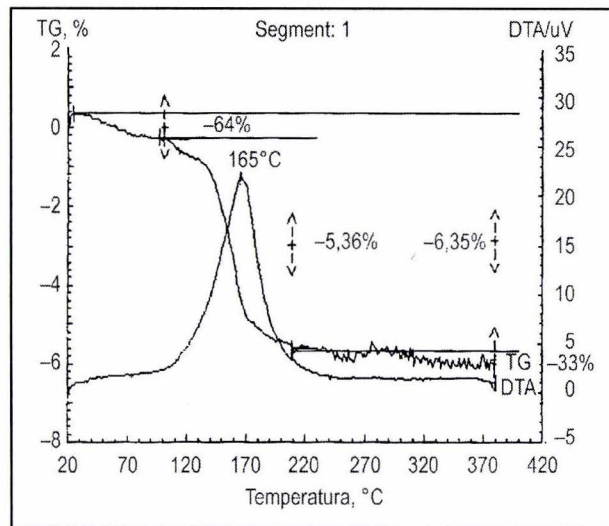
### 3. Eksperimentalni rad

U okviru eksperimentalnog rada vršena su različita ispitivanja na različitim uzorcima otpadnog gipsa u cilju osmišljavanja što racionalnije i ekonomski rentabilnije šeme tehnološkog procesa. Pri svemu tome vodilo se računa da se iskoristi i postojeća oprema, da bi ulaganja u pokretanje pogona, gde bi se realizovao ovaj proces, bila što manja. U okviru eksperimentalnog rada, a na osnovu fizičko-hemijske karakterizacije izvršena su sledeća ispitivanja:

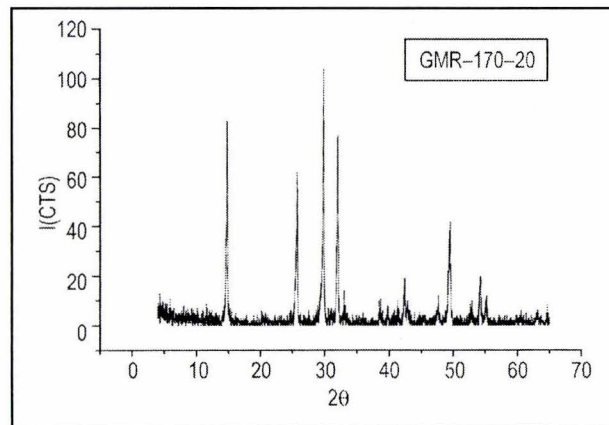
- opiti parcijalnog uklanjanja kristalne vode sušenjem u različitim vremenu trajanja na klasi krupnoće -4,7 + 1,65 mm;
- opiti parcijalnog uklanjanja kristalne vode sušenjem na klasi -0,1 +0,00 mm u vremenu trajanja od t = 20 do 120 min, i na temperaturama od T = 170 do 200°C.

Posle svih ovih ispitivanja odlučili smo se da je najoptimalnija varijanta da prvo usitnimo uzorak otpadnog gipsa na finoću 100% -0,1 mm, pa da ga zatim sušimo na temperaturi od T = 170°C, i u vremenu trajanja od t = 20 min [5]. Da bi se dokazalo da je na ovaj način dobi-

jen mineral basanit, koji kristališe monoklinično, odnosno  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , dat je uzorak ovoga gipsa posle sušenja na rendgensku, DTA i TG analizu koje su trebalo to da potvrde. Rezultati ovih analiza prikazani su na slikama 4 i 5.



Slika 4. DTA i TG analiza uzorka otpadnog gipsa posle sušenja na 170°C u vremenu trajanja od t = 20 min



Slika 5. Rendgenska analiza uzorka otpadnog gipsa posle sušenja na 170°C u vremenu trajanja od t = 20 min.

Na slici 4 koja predstavlja DTA i TG dijagram uzorka otpadnog gipsa posle sušenja na 170°C u vremenu trajanja od t = 20 min, može se uočiti na osnovu oblika krive i postojanja pika na 165°C koji odgovara gubitku 0,5 molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , da je uzorak koji je poslat na analizu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , tačno ono što je trebalo da dobijemo posle postupka sušenja [7] odnosno da je celokupan proces izveden na ovaj način uspešan.

Sa difraktograma prikazanog na slici 7 utvrđeno je da pikovi odgovaraju mineralu basanitu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Na osnovu rezultata rendgenske i DTA analize potvrđena je očekivana pretpostavka da se sušenjem dihidrata gipsa na 170°C on može prevesti u monohidrat.

### 4. Zaključak

Sva ova ispitivanja su izvedena sa ciljem da se odredi optimalan način pripreme gipsa i dobijanja finalnog proizvoda koji bi mogao da se ponovo koristi u keramičkoj industriji za kalupe. Teškoće koje su se javljale pri-

likom ovih ispitivanja i prenošenja laboratorijskih rezultata na pogonske uslove (tzv. "scale up") skopčani su sa sledećim problemima:

- mogućnošću sušenja krupnijih klasa, a zatim njihovog mlevenja i pakovanja, pri čemu se mora voditi računa da je gips veoma higroskopan i da se posle sušenja menja njegov stehiometrijski sastav od dobijenog poluhidrata, a takođe i duže vreme sušenja koje je potrebno za krupnije klase zbog manje specifične površine krupnijih klasa gipsa;
- ukoliko se prvo otpadni gips izdrobi i samelje na finoću 100% -0,1 mm, pa se onda suši, ovo je skopčano sa problemom mlevenja i klasiranja relativno vlažnog uzorka, koji zbog vlage aglomerira, pa ga je potrebno mleti u posebnom uređaju za mlevenje. Osim toga potrebno je sušiti gips u ovom stanju u komornoj sušari, jer bi u tunelskoj materijal bio odnet strujom toplog vazduha.

Kada se odmere svi problemi koji su se javljali prilikom ovih ispitivanja, ipak smo se odlučili za drugu varijantu, u kojoj imamo prvo usitnjavanje pa onda sušenje, pri čemu imamo manji utrošak energije odnosno brže sušenje, pošto je specifična površina gipsa daleko manja u drugom nego u prvom slučaju, i daleko je manja mogućnost da već gotov gips adsorbuje vlagu i na taj način pokvari njegov hemijski sastav.

## Literatura

- [1] Pavlica, J., D. Draškić, *Priprema nemetalčnih mineralnih sirovina*.
- [2] Popov, S., Lj. Kostić-Gvozdenović, *Neorganska hemijska tehnologija*, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 1984.
- [3] Čalić, N., *Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina*, Beograd, 1990.
- [4] Lešić, Đ., S. Marković, *Priprema mineralnih sirovina*, Beograd, 1968.
- [5] Tućan, F., *Specijalna mineralogija*, Zagreb, 1957.
- [6] M. Ilić, *Specijalna mineralogija*, I deo, Beograd, 1978.
- [7] Kalčić, S., *Termodinamika*, Tehnički fakultet, Bor, 1983.
- [8] Milosavljević, R., *Metode ispitivanja mineralnih sirovina u pripremi mineralnih sirovina*, Beograd, 1985.
- [9] Paškević, L. A., V. A. Bronevoi, I. P. Kraus, *Termografija produktov glinozemnog proizvodstva*, "Metalurgija", Moskva, 1983.
- [10] Draškić, D., *Industrijska primena pripreme mineralnih sirovina*, II knjiga, Beograd, 1986.

PROCESNA  
TEHNIKA

# VIŠA TEHNIČKA MAŠINSKA ŠKOLA

Beograd – Zemun, Nade Dimić br. 4

tel. 619-673, 611-081, faks 198-301

## A. Osnovna delatnost

*Obrazovanje inženjera sledećih profila:*

- \* inženjer za proizvodno mašinstvo;
- \* inženjer za procesnu tehniku i termotehniku;
- \* vazduhoplovni inženjer – pilot;
- \* inženjer za ortopedsku tehniku.

## B. Sporedna delatnost

- \* izrada projektne, konstrukcione i tehnološke dokumentacije u oblasti mašinske struke, kao i stručni nadzor nad gradnjom objekata;
- \* istraživačko-razvojni poslovi za potrebe preduzeća i ustanova;
- \* usluge kontrole kvaliteta i količine robe i izdavanje odgovarajuće dokumentacije (certifikati, atesti, potvrde i drugo).