

ПРОИЗВОДСТВО ГИПСОВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Производство некоторых минеральных и органических веществ, а также мероприятия по охране окружающей среды связаны с получением отходов, содержащих сульфаты кальция. Известно примерно 50 видов гипсосодержащих отходов [1], среди которых сульфогипс – результат жидкофазной очистки специальными методами содержащих SO₂ промышленных газов – в большом количестве применяется во многих странах для производства гипсовых строительных материалов и изделий.

Сульфогипс (сернистый гипс; нем.: REA – Gips = Rauchgas – Entschwefelungs – Anlagen – Gips; англ.: FGD – Gypsum = Flue Gas Desulfurization Gypsum) возникает в виде тонкодисперсного влажного порошка при очистке от сернистых газов (SO₂) продуктов сгорания природных ископаемых углеводородов (каменный и бурый уголь, мазут и т.п.) в промышленных топках, например, на теплоэлектростанциях. Обессеривание происходит путем прохождения промышленных газов через известняковую или известковую водную суспензию. При этом из 1 т серы в продуктах сгорания углеводородов получается 5,4 т гипса. Уже в восьмидесятых годах прошлого столетия такие высокоразвитые индустриальные страны как Япония, Германия и США производили совместно 3 млн. т сульфогипса в год [2]. Сегодня только в Европе производится более 15 млн. т сульфогипса, что существенным образом изменило картину сырьевой базы промышленности гипсовых строительных материалов. Так, в Германии 50% всех гипсовых изделий производится из синтетических гипсов. Во Франции в связи с незначительным использованием угольных электростанций проблема утилизации сульфогипса отсутствует, и вся гипсовая промышленность работает на натуральном сырье. В Англии в качестве гипсового сырья в основном применяется сульфогипс – 51,6%, одна треть из которого импортируется, 10,4% – титаногипс и другие синтетические гипсы и только 38% – импортируемый натуральный гипсовый камень. В связи с все более жесткими требованиями к охране окружающей среды и применением установок по обессериванию дымовых газов в большинстве экономически развитых стран получение сульфогипса будет возрастать и в дальнейшем.

Применение гипсосодержащих отходов возможно с учетом и устранением некоторых негативных факторов. Во-первых, такие отходы могут содержать в своем составе минеральные и органические примеси, часто токсичные, а также влияющие на качество сульфогипса как сырья для гипсовой промышленности. В таких случаях необходима предварительная очистка отходов от этих примесей. Во-вторых, техногенные гипсы получают в виде шлама с влажностью от 10 до 60%, сушка которых предполагает разработку новых

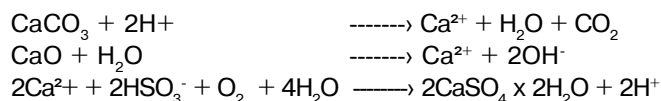
технологий производства гипсовых вяжущих, отличных от применения природного гипсового сырья [3].

Таким образом, производство гипсосодержащих отходов можно рассматривать как важную альтернативную сырьевую базу строительной отрасли, если технология их получения будет в наибольшей степени способствовать устранению вышеназванных негативных факторов. Определенный положительный опыт, благодаря которому сульфогипс нашел широкое применение, накоплен в Германии.

В 1983 году в ФРГ вступило в силу распоряжение № 13 Федерального закона по выбросам «О больших сжигающих установках», согласно которому были ограничены выбросы в атмосферу сернистых соединений при сжигании углеводородов. До 1988 года все теплоэлектростанции Германии, работающие на угле или мазуте, были оснащены установками по обессериванию дымовых газов. Создание концепции по переработке гипсосодержащих отходов при очистке промышленных газов на теплоэлектростанциях [4] воспрепятствовало тому, что сульфогипс оказался ненужным продуктом на свалке.

Концепция разработана тремя общественными организациями: Федеральным союзом гипсовой и гипсокартонной промышленности, Объединением немецких электростанций и Техническим объединением больших теплоэлектростанций. Она содержит сравнительный анализ природного и техногенного (сульфо-) гипса, описание технологии его производства и возможности применения.

Обессеривание промышленных газов происходит в специальных установках с применением водных суспензий известняка (CaCO₃) или негашеной извести (CaO). Продукт очистки сначала является смесью сульфида и сульфата кальция и лишь после окисления атмосферным воздухом становится дигидратом (CaSO₄ · 2H₂O), т.е. сульфогипсом:



После обезвоживания сульфогипс представляет собой тонкодисперсный шлам с остаточной влажностью до 10 %. При необходимости вредные примеси удаляются путем промывания. Сравнение химического состава природного гипсового сырья и сульфогипса (таблица 1) показало несущественные отклонения, которые не должны оказывать влияние на переработку последнего. Тем не менее, во время анализа учитывались не только технологические аспекты изготовления гипсовых строительных материалов и изделий, но и их поведение на строительной площадке и, самое главное, влияние на самочувствие и здоровье людей.

Таблица 1

Химический состав природного гипсового сырья и сульфогипса

Показатель	ед. изм.	Природный гипс	Сульфогипс
pH (водородный показатель)		7,4	7,2
Кристаллическая вода	%	16,5	20,3
Гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)	%	81,0	97,0
Магний (MgO)	%	0,06	0,03
Натрий (Na_2O)	%	0,03	0,03
Калий (K_2O)	%	0,006	0,007
Железо (Fe_2O_3)	%	0,2	0,1
Сера (SO_2)	%	0,02	0,03
Фосфор (P_2O_5)	%	0,0003	0,0003
Фтор (F)	%	0,001	0,002
Хлор (Cl)	%	0,007	0,007
Свинец (Pb)	мг/кг	4,0	5,5
Кадмий (Cd)	мг/кг	0,17	0,07
Хром (Cr)	мг/кг	7,5	3,4
Медь (Cu)	мг/кг	5,5	3,1
Никель (Ni)	мг/кг	4,4	2,5
Ртуть (Hg)	мг/кг	0,03	0,3
Цинк (Zn)	мг/кг	13,0	15,0

В результате всесторонних исследований ни в представленном для сравнения натуральном гипсовом сырье, ни в сульфогипсе не были найдены вредные с медицинской точки зрения диоксины или полициклические ароматические углеводороды. В экспертном заключении была, таким образом, подтверждена пригодность использования сульфогипса для производства строительных материалов.

При изготовлении вяжущего из сульфогипса необходимо, как и в случае применения натурального гипсового сырья, произвести его гомогенизацию и предварительную сушку перед подачей в обжиговой агрегат. Требования Международной ассоциации европейской гипсовой промышленности к сульфогипсу приведены в таблице 2 [5].

В 1990 году в Германии было произведено 3,3 млн.т сульфогипса, из них 1,95 млн.т – на теплоэлектростанциях, сжигающих каменный уголь. Почти весь сульфогипс, полученный при очистке дымовых газов при сжигании каменного угля, был использован промышленностью строительных материалов для производства строительного гипса, гипсокартонных и гипсоволокнистых плит, пазогребневых плит, гипсовых шпаклевок и штукатурок, гипсовых наливных полов, а также в качестве добавки для производства цемента. Сульфогипс, полученный при очистке дымовых газов при сжигании бурого угля, в связи с наличием большего количества примесей и неэкономичностью их удаления, применялся в основном для рекультивации горных выработок и в сельском хозяйстве.

Применение сульфогипса взамен натурального гипсового сырья возможно в тех областях, где используется дигидрат. Сейчас прорабатывается также возможность поставок высокопрочного

Таблица 2

Требования гипсовой промышленности к сульфогипсу

Свойство	ед.изм.	Требования
Влажность	%	≤ 10
Содержание $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	%	≥ 95
Содержание MgO	%	$\leq 0,1$
Содержание хлоридов	%	$\leq 0,01$
Содержание Na_2O	%	$\leq 0,06$
Содержание SO_2	%	$\leq 0,25$
pH (Водородный показатель)		5–9
Цвет		Белый
Запах		Нейтральный
Токсичные вещества		Нет

гипса, изготовленного из сульфогипса, в горную промышленность для укрепления шахтных проходов, где традиционно использовался ангидрит. Требование к такому материалу касательно примесей несколько ниже, чем для производства строительных материалов.

Необходимость удаления примесей, особенно из сульфогипса, полученного в результате очистки дымовых газов при сжигании бурого угля, представляет собой еще один довольно дорогостоящий технологический процесс. Это приводит к многочисленным дискуссиям среди специалистов гипсовой отрасли о целесообразности производства гипсового вяжущего из ненатурального сырья. Тем не менее, в настоящее время согласно интернетисточникам в Германии производится более 7 млн.т сульфогипса, более половины которого получают при сжигании бурого угля. Современные технологии очистки с одной стороны и ограниченность сырьевых гипсовых ресурсов, увеличение расходов на их добычу (шахтный метод) и транспортировку к местам переработки – с другой способствуют все более широкому промышленному применению сульфогипса в разных отраслях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гипс в малоэтажном строительстве // Под общей ред. А.В. Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2008. – 240 с.
2. Wirsching F. Chemische Technologie. Band 3. Gips. Carl Hanser Verlag München, Wien, 1983.
3. Wirsching F., Hamm H., Hüller R. Technische und wirtschaftliche Möglichkeiten bei der Verwendung von Gips aus der Rauchgasentschwefelung. VGB – Konferenz „Kraftwerk und Umwelt 1981“, VGB Kraftwerktechnik GmbH, Essen. – S. 96 – 101.
4. Verwertungskonzept für Reststoffe aus Kohlekraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland. Teil I: Rückstände aus Rauchgas-Entschwefelungs-Anlagen – REA-Gips. Darmstadt, 1992. – 27 S.
5. FGD Gypsum: quality criteria and analysis methods // www.eurogypsum.org