

ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНОГО СУЛЬФОГІПСУ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ГІПСОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Сульфогіпс (нім.: REA-Gips = Rauchgas – Entschwefellungs – Anlagen – Gips; англ.: FGD-Gypsum = Flue Gas Desulfurization Gypsum), який отримують в результаті десульфуризації димових газів на теплових електростанціях при спалюванні вуглеводнів (вугілля або мазуту), широко використовується в якості сировини для гіпсової промисловості в багатьох західних країнах [1]. Проблема сіркоочистки димових газів ТЕС стала актуальною і для України.

Впровадження сучасних високоефективних технологій сіркоочистки на вітчизняних ТЕС вимагають окремі положення договору про заснування Енергетичного Співтовариства, до якого Україна приєдналася 24 вересня 2010 року. У додатку до договору (графік впровадження нормативно-правової бази Європейського Співтовариства з екології) викладені зобов'язання договірних сторін до 31 грудня 2017 року впровадити Директиву 2001/80/ЄС Європейського парламенту й Ради Європи від 23 жовтня 2001 року «Про обмеження викидів деяких забруднюючих речовин в атмосферу від великих спалювальних установок». Це положення українська сторона виклала у вигляді «Технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із теплосилових установок, номінальна теплова потужність яких перевищує 50 МВт», затверджених наказом Мінприроди від 22.10.2008 № 541.

Відповідно до цих міжнародних зобов'язань завданнями у сфері охорони атмосферного повітря, визначеними основними засадами державної екологічної політики України на період до 2020 року, затвердженими Законом України від 21.12.2010 № 2818, передбачено:

- зменшення обсягу викидів загальнопоширених забруднюючих речовин стаціонарними джерелами до 2015 року на 10 відсотків і до 2020 року на 25 відсотків базового рівня;
- посилення до 2015 року державного екологічного контролю за дотриманням законодавства у процесі розміщення, будівництва, експлуатації нових і реконструкції існуючих промислових підприємств;
- розвиток до 2015 року державної системи моніторингу навколишнього природного середовища.

Згідно із Законом України від 21.12.2010 № 2818, яким затверджено цю стратегію, Кабінет Міністрів України розпорядженням від 25.05.2011 затвердив відповідний план дій з охорони навколишнього природного середовища на 2011–2015 роки, що передбачає підготовку та реалізацію на підприємствах, наслідком виробничої діяльності яких є найбільш шкідливі викиди в атмосферне повітря, пілотних проектів з впровадження сучасних систем їх очищення.

При спалюванні вуглеводнів, що містять сірку, утворюються два види оксидів: діоксид сірки або сульфідний ангідрид (SO_2) та триоксид або сульфатний

ангідрид (SO_3). Оксиди сірки, а також кислоти (H_2SO_3 і H_2SO_4), що утворюються при їх з'єднанні в атмосфері з водяною парою, чинять шкідливу дію на здоров'я людей, є причиною загибелі хвойних лісів, плодівих дерев, зниження врожайності сільськогосподарських культур, закислення водойм. Крім того, оксиди сірки є причиною корозії металевих конструкцій і руйнування різних будівельних матеріалів.

У атмосфері викинутий з димаря сульфідний ангідрид під дією сонячного світла окислюється в сульфатний ангідрид, а потім переходить в сірчану кислоту. Час існування оксидів сірки і продуктів їх трансформації в атмосфері складає від декількох годин до декількох діб.

Нині очищення димових газів, що викидаються в атмосферу, від оксидів сірки відбувається за допомогою спеціальних установок. Багаторічні дослідження в цій галузі дали близько 200 методів, але на практиці широке застосування в усьому світі знайшли лише декілька модифікацій установок сіркоочистки із застосуванням дешевих природних реагентів – вапна ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гідрат оксиду кальцію) або вапняку (CaCO_3 – карбонат кальцію) з отриманням у вигляді кінцевого продукту гіпсу або сульфатно-сульфідної суміші.

Вже наприкінці 1970-их років підрозділ корпорації Кнауф компанія Knauf Research Cottrell розробила у тісній співпраці із енергетичною галуззю процес десульфуризації у два етапи для отримання гіпсу, який можна використовувати для подальшої переробки. Після прийняття постанови ЄС 1983 року стосовно великих спалювальних установок цей метод став одним з ведучих процесів десульфуризації у всьому світі. При подальшому вдосконаленні технології особлива увага була спрямована не лише на виконання вимог стосовно обмежень на шкідливі викиди, але й на отримання сульфогіпсу як побічного продукту з заданими характеристиками, для того щоб він міг замінити природний гіпс у виробництві будівельних матеріалів.

Усі відомі на сьогодні способи організації технологічного процесу видалення сульфідного ангідриду з димових газів можна класифікувати таким чином:

- абсорбційні, при яких поглинання речовини з розчинів або газів твердими тілами або рідинами відбувається в усьому об'ємі поглиначи – абсорбенту, тобто сульфідний ангідрид зв'язується хімічно в промивальній рідині фізичним шляхом за допомогою молекулярного тяжіння;
- адсорбційні, при яких поглинання речовини з розчинів або газів твердими тілами або рідинами відбувається тільки на поверхні поглиначи – адсорбенту, тобто зв'язування сульфідного ангідриду з поверхнею твердого матеріалу відбувається чисто фізичними силами взаємодії;
- хемосорбційні, при яких відбувається хімічне зв'язування з твердим матеріалом.

Вищенаведені способи можна розділити на мокрі і сухі залежно від того, в якій фазі відбувається процес зв'язування сульфітного ангідриду.

Залежно від методу сірководнищення отримують кінцевий продукт, придатний для подальшого застосування в різних галузях промисловості (наприклад, гіпс в мокрому процесі десульфурізації), або продукт, непридатний для подальшого застосування (сульфітно-сульфатна суміш при напівсухій розпорошувальній абсорбції).

Мокрі методи абсорбції, що використовують для зв'язування сульфітного ангідриду промивальні розчини з лужними властивостями, отримали найбільш широке поширення завдяки можливості використання сульфогіпсу в галузі виробництва будівельних матеріалів. Але якість отриманого продукту в результаті десульфурізації димових газів залежить від багатьох факторів. Світовий досвід показує, що жодна з технологій сіркоочищення не може бути успішно впроваджена без супроводу досвідчених спеціалістів в умовах реальної ТЕС.

Під час роботи сіркоочисних установок на електростанціях трапляється, що технічні характеристики сульфогіпсу, наприклад, вологість, вміст водорозчинних солей, форма кристалів тощо спорадично стають невідповідними вимогам гіпсової промисловості. Однією з основних причин цього явища може бути, зокрема, той факт, що головним завданням енергетики є створення електричної потужності, і недостатня якість сульфогіпсу іноді виникає за рахунок економії, низьких витрат на персонал тощо. На основі свого десятилітнього досвіду в проектуванні систем сіркоочищення корпорація Кнауф пропонує енергетичній промисловості широкий спектр консалтингових послуг з метою задоволення вимог до якості сульфогіпсу і, таким чином, гарантування надійного використання сульфогіпсу як сировини в різних галузях промисловості.

Щоб виявити особливості отримання високоякісного сульфогіпсу (таблиця 1), потрібно послідовно проаналізувати кроки процесу десульфурізації.

Устаткування десульфурізації димових газів складається з наступних основних технологічних систем:

- ємність для сорбента, в тому числі розвантажувальна станція та система підготовки суспензії;
- абсорбційна установка (абсорбер сульфітного ангідриду з насосною станцією і баком для аварійного випорожнення);

Таблиця 1

Вимоги гіпсової промисловості до сульфогіпсу

Властивості	Од. вим.	Вимоги
Вологість	%	≤ 10
Вміст $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%	≥ 95
Вміст MgO	%	≤ 0,1
Вміст хлоридів	%	≤ 0,01
Вміст Na_2O	%	≤ 0,06
Вміст SO_2	%	≤ 0,25
pH		5–9
Колір		Білий
Запах		Нейтральний
Токсичні речовини		Немає

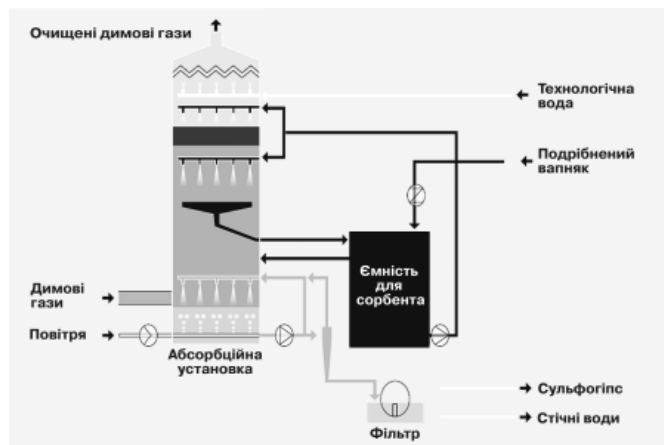


Рис. 1. Схема установки десульфурізації

- система первинного та остаточного обезводнення гіпсу (наприклад, стрічковий вакуумний фільтр);
- станція очистки стічних вод (рис. 1).

Абсорбер в свою чергу складається з трьох зон:

- зона, в якій суспензія абсорбера збирається, окислюється й змішується; в цій зоні встановлено повітряні форсунки для змішування та окислювання;
- зона розпорошування, в межах якої димові гази омиваються суспензією абсорбера, яка тече проти або за течією димових газів; в межах зони встановлено рівні обприскування;
- зона чистих димових газів, в межах якої краплі рідини (суспензії абсорбера) відокремлюються від чистих димових газів; в межах зони встановлено систему відокремлення водяного пилу.

Крім функціональних можливостей цих послідовних компонентів устаткування особливо істотно впливають на якість сульфогіпсу при десульфурізації значення pH та щільності твердих часточок, а також форма кристалів сульфогіпсу. Наступні відхилення від технічних характеристик особливо часто виникають після введення в експлуатацію нових систем сіркоочищення, але також і при регулярній роботі вже існуючих установок:

- занадто висока вологість (до 20% по масі);
- занадто високий вміст хлоридів та інших розчинних у воді речовин;
- занадто високий вміст карбонату кальцію;
- занадто низька ступінь білизни деяких видів сульфогіпсу.

Опис причин недоліків та способи їх усунення приведено в зарубіжній фаховій літературі [2;3].

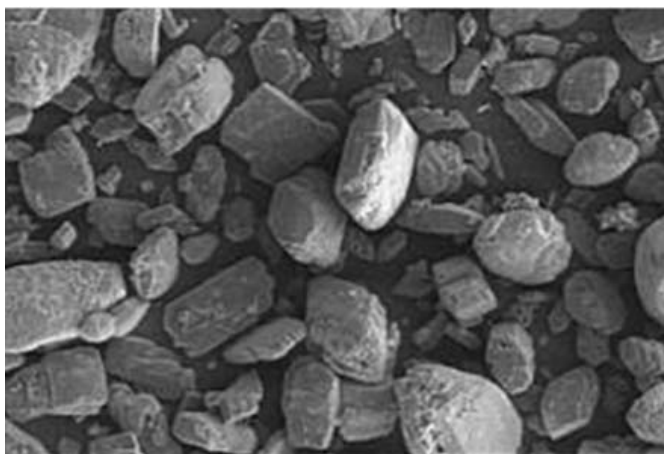


Рис. 2. Стандартна форма кристалів сульфогіпсу

Волога

Навіть якщо група гідроциклону і обладнання зневоднення (наприклад, вакуумний стрічковий фільтр) повністю функціональні, то залишкова вологість сульфогіпсу може перевищувати в значній мірі необхідну межу в 10%. Основною причиною є недостатнє зростання кристалів і, отже, розподіл часточок за розмірами, які залишаються дуже маленькими. Це призводить до недостатнього зневоднення гіпсу на стрічковому фільтрі. Рис. 2 і 3 показують необхідну однорідну кристалічну структуру у порівнянні із пластинчастими кристалами гіпсу, які є однією з основних причин надмірної залишкової вологості, а також є причиною виникнення проблем при виробництві гіпсових плит. Тісний розподіл часток за розмірами із середнім значенням вище 32 мкм є найкращим (рис. 2).

Середовище скрубера (рН <4) може бути занадто кисле, що є основною причиною формування голчастих кристалів, а також сприяє комплексному формуванню фтористого алюмінію, що також може викликати зростання залишкової вологості.

Пластинчасті кристали (рис. 3) в основному формуються за рахунок щільності твердих часточок в суспензії сульфогіпсу, якщо вона занадто висока (мета: <10–15%, в залежності від типу скрубера), а високі концентрації найменших часточок в скрубері призводить до збільшення утворення нових гіпсових кристалів, що веде до гальмування подальшого зростання існуючих кристалів гіпсу. Цей процес посилюється при короткому часі витримки в режимі повного навантаження установки десульфуризації і в більш компактних конструкціях скрубера.

Ці джерела дефектів можна дуже швидко усунути за допомогою безпосереднього вимірювання залишкової вологості в сульфогіпсі (наприклад, за допомогою ручного вологоміра Ultra-X) і шляхом швидкого втручання в роботу системи десульфуризації. Визначення залишкової вологості <10% також побічно включає в себе визначення кристалічної форми, а також мінімальний розмір частинок, так як необхідна залишкова волога зазвичай може бути досягнута тільки з компактними кристалами гіпсу.

Розчинні у воді солі

Підвищений вміст водорозчинних солей у сульфогіпсі виникає в основному з наступних причин:

- недостатня функція скрубер-системи: голчасті або пластинчасті кристали гіпсу із занадто маленьким розподілом часток;

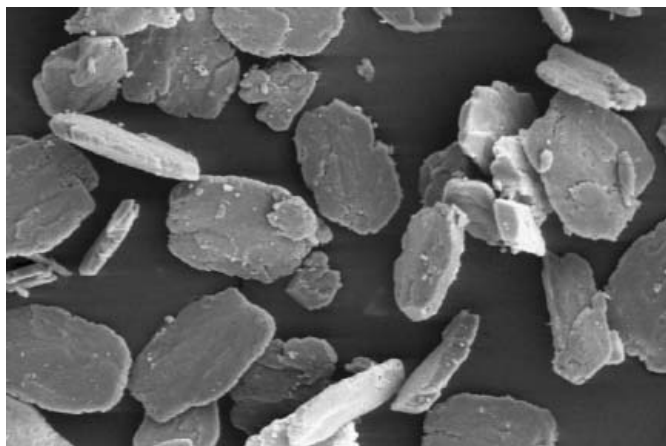


Рис. 3. Нестандартна (пластинчата) форма кристалів сульфогіпсу

- використання промивної води з дуже високим вмістом солі.

Вміст карбонату кальцію в сульфогіпсі

Якщо вміст карбонату кальцію надто високий (>1,2%), це особливо впливає на виробництво і подальше використання α -напівгідрату сульфату кальцію і ангідриду сульфату кальцію (може з'являтися пінна плівка на стяжках підлоги, яку треба бути відшліфувати). Крім того, з точки зору електростанції надто високий вміст карбонату кальцію в сульфогіпсі не зручний з економічних причин. Основною причиною цього явища може бути недостатня ступінь подрібнення вапняку і, виходячи з цього, його недостатня реактивність.

Ступінь білизни

Ступінь білизни має особливе значення для деяких типів застосування, зокрема, для виробництва гіпсових штукатурок та шпаклівок. В основному для цього використовується сульфогіпс з очищення за допомогою гашеного вапна. Але процес десульфуризації із застосуванням вапняка також може привести до дуже високого ступеня білизни сульфогіпсу в тому випадку, коли вапняк містить мало мінеральних домішок, таких як, зокрема, з'єднання заліза і марганцю. Ці мінеральні речовини приводять не тільки до зниження ступеня білизни, але і до збільшення зносу при подальшій обробці сульфогіпсу. Крім того, зміни у навантаженні, несправності системи фільтрації летючої золи, збільшення використання альтернативних видів палива та недостатня якість вапняку можуть призвести до проблем якості сульфогіпсу.

Ступінь чистоти гіпсу

Потрібна ступінь чистоти забезпечується при використанні високоякісного вапняку вище 95%. При цьому теоретично можна отримати гіпс вмістом 96,6%, що відповідає технічним характеристикам Eurogypsum (таблиця 1) і зазвичай не викликає жодних проблем. Проблема може виникнути через утворення залишкового карбонату, а також за рахунок появи більшого обсягу пилу, викликаного неправильною експлуатацією електростатичного фільтра або за рахунок використання вугілля типів, які не відповідають проектним параметрам електростанції. Це може призвести в деяких випадках до появи значних дефектів при експлуатації, так як найменші частинки не можуть бути легко видалені через циклони.

Протягом десятиліть використання процесів вологої десульфуризації для виробництва сульфогіпсу з потрібними технічними характеристиками при виробництві електроенергії показало свою ефективність у всьому світі. В той же час європейська гіпсова промисловість, зокрема, ті її представники, хто в якості сировини використовували природний гіпс, що добувався у відкритих кар'єрах, адаптувалися і внесли додаткові інвестиції у переробку вологого, тонкодисперсного сульфогіпсу [4]. Необхідною умовою для надійного використання сульфогіпсу на довгостроковій основі є його отримання з параметрами, що відповідають найважливішим технічним характеристикам гіпсової промисловості, а також оптимізація транспортних зв'язків гіпсового заводу, який може або працювати в безпосередній близькості від електростанції або мати надійні поставки, зокрема, шляхом залізничних і/або корабельних перевезень.

Оскільки сульфогіпс використовується як сировина для гіпсової промисловості в якості повноцінної заміни природного гіпсу, енергетична промисловість повинна переконатися в тому, що підтримується ряд важливих параметрів якості, так як відхилення від них можуть привести до серйозних проблем в процесі виробництва будівельних матеріалів на основі гіпсу або появи претензій від споживачів. Тим не менш, сульфогіпс, що виробляється на європейських електростанціях, зазвичай відповідає технічним вимогам сировини для гіпсової промисловості. Проте, деякі серйозні відхилення відбуваються постійно, тому абсолютно необхідно прийняти пропозиції гіпсової промисловості про консультування стосовно технологічного процесу та оптимізації існуючого управління якістю.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Гавриш А.М. Производство гипсовых строительных материалов из отходов промышленности // Строительные материалы и изделия. Всеукраинский научно-технический и производственный журнал, № 5 (76), 2012. – С. 9–10.
2. Demmich, J. Flue Gas Desulphurisation Gypsum as a Raw Material // VGB Power Tech, №8, 2010. – S. 47–52.
3. Schmitt, H. FGD gypsum as a raw material used in the gypsum industry // VGB Power Tech, № 3, 2012. – S. 90 – 96.
4. Гавриш А.М. Из опыта промышленной переработки сульфогипса в Германии // Производство строительных материалов и изделий с использованием отходов промышленности. Сборник трудов 1-го научно-практического семинара с участием иностранных специалистов. ТАСИ, Ташкент, 2011. – С. 117–120.

ИННОВАТИВНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОЙ АРХИТЕКТУРЕ

7–8 ноября 2012 в г. Штутгарт (Германия) состоялась **выставка «architect@work»**, которая проходит несколько раз в год в различных городах Европы. Она собирает архитекторов, дизайнеров, специалистов в области строительства, так как на ней представлены главным образом инновативные строительные материалы.

Инновация, нововведение (англ. innovation) согласно «Википедии» – это внедренное новшество, обеспечивающее качественный рост эффективности процессов или продукции, востребованное рынком. Чтобы отличать инновации от таких понятий как изобретение, рационализация, креативность нередко уточняется, что особенность инновации в том, что она позволяет создать дополнительную ценность.

Различают следующие основные виды инноваций:

- технологические – получение нового или эффективного производства имеющегося продукта, изделия, техники, новые или усовершенствованные технологические процессы;
- продуктовые – создание продуктов с новыми и полезными свойствами;
- маркетинговые – реализация новых или значительно улучшенных маркетинговых методов.

Переход от инновационной настороженности к инновационной открытости – отличительная черта постиндустриальной эпохи. В современных условиях правительства различных стран инвестируют огромные средства в научные исследования и инновационную деятельность. Согласно интернет-источников, например, Германия на научные исследования и разработки направляет около 2,7 % ВВП, США – 2,8 %, Япония – около 3,5 %.

Строительный материал для архитектора – это, в первую очередь, средство выразительности и неповторимости. Тем не менее, огромным препятствием на пути реализации стремления к неповторимости в архитектурном творчестве были и остаются такие факторы как определенные требования к функциональности и экономичности проектируемого объекта, наличие подходящих строительных материалов, а также уровень развития строительных технологий. Поэ-

тому, по мнению специалистов, поиски оригинальных архитектурных форм, вылившиеся в ультрасовременные стили и течения (авангардизм, хай-тек, деконструктивизм), могут иметь отношение к узкому кругу единичных объектов. Наверное, можно согласиться с этим утверждением, пока речь идет о внешних ограждающих конструкциях. Что же касается дизайна интерьера, то здесь наблюдается обратная тенденция: качество отделки, оригинальная планировка, организация внутреннего пространства в соответствии с определенным архитектурным стилем для большинства заказчиков сегодня более важны, чем внешний облик здания, в котором они проживают. Чтобы соответствовать этому требованию времени, архитектурный авангард начал экспериментировать с традиционными строительными материалами, приспособляя их в новом качестве для решения дизайнерских задач. Новые компьютерные программы позволили с начала 90-тых годов прошлого столетия перейти от формальных экспериментов к виртуальным: дизайнеры смогли разрабатывать сложнейшие формы, создать которые с помощью классических строительных материалов трудно или вообще невозможно.

Производители строительных материалов отреагировали на эту новую тенденцию: появляются все новые необычные многофункциональные композиционные материалы, к примеру – термочувствительные краски, бесшовные пластмассовые покрытия, сооружения из жесткого пенополистирола, светопроницаемый бетон и т.п. Немецкая компания Кнауф разработала и внедрила в производство целый ряд функциональных гипсовых строительных плит – основного материала для сухого строительства, которые открывают новые почти безграничные возможности для дизайна архитектурной среды. Технологии Кнауф позволяют архитекторам и дизайнерам решать обширный круг вопросов формообразования – от самых простых (ломанных) и до очень сложных криволинейных поверхностей, включая шар, колонну и т.п.

В связи с архитектурным уклоном выставки «architect@work» инновации в стройматериалах сводились главным образом к формообразованию, по-