

УДК 504:628.105

**С. П. ВЫСОЦКИЙ<sup>а</sup>, О. Л. ДАРИЕНКО<sup>б</sup>**<sup>а</sup> ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», <sup>б</sup> Автомобильно-дорожный институт Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Донецкий национальный технический университет»

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ**

**Аннотация.** Рассмотрены материальные потоки при сжигании на энергетических блоках твердого топлива. Показано, что альтернативным вариантом процесса десульфуризации дымовых газов может быть применение в качестве реагента-поглотителя диоксида серы сульфита натрия. Полученный продукт реакции – бисульфит натрия восстанавливается до сульфита в электродиализном аппарате с получением востребованного продукта – диоксида серы. На опытной электродиализной установке исследован процесс восстановления истощенного поглотителя. Получены экспериментальные зависимости плотности тока от уровня напряжения, подведенного к электродиализной ячейке при разных температурах раствора. Показано, что дополнительное увеличение затрат электроэнергии на восстановление реагента – поглотителя составляет 4,5 % от мощности энергоблока при содержании серы в топливе 2 %.

**Ключевые слова:** электродиализ, плотность тока, сульфит натрия, диоксид серы, известняковая технология.

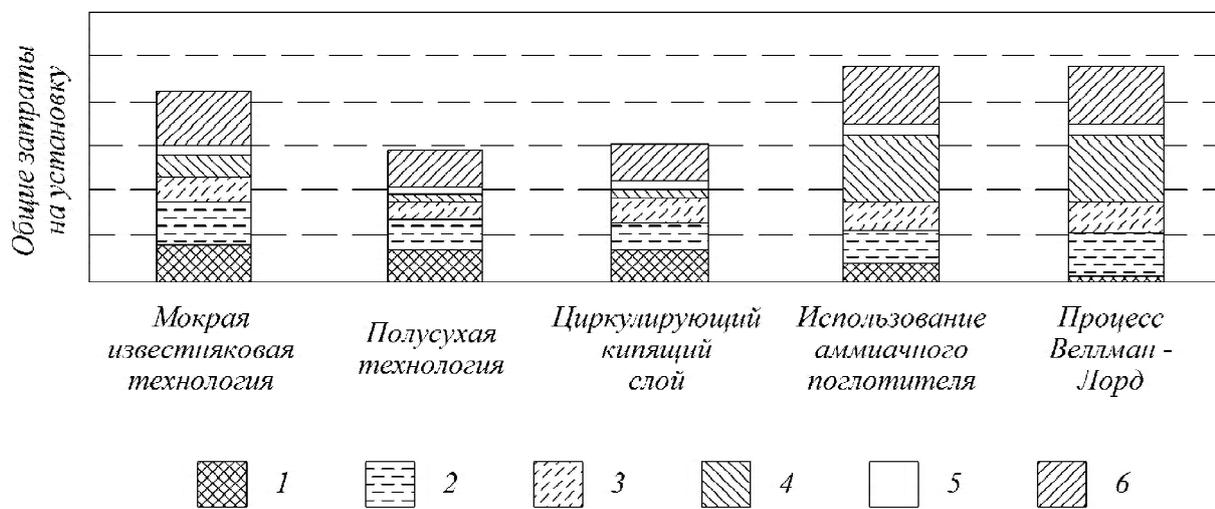
### **ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ**

С каждым годом в странах с развитой экономикой ужесточаются требования к охране окружающей среды. Одним из таких требований является соблюдение норм защиты поверхностных водных источников от загрязнений сточными водами. В отдельных странах действуют нормы нулевой эмиссии загрязнений [1]. Существует концепция превращения стоков в ресурсы, позволяющие производить из составляющих сточных вод полезные материалы. Примером может быть система обратного-осмотического обессоливания минерализованных вод, при которой рассол, обогащенный хлоридом натрия, используется в качестве сырья в хлорной промышленности для получения хлора и едкого натра [2–5].

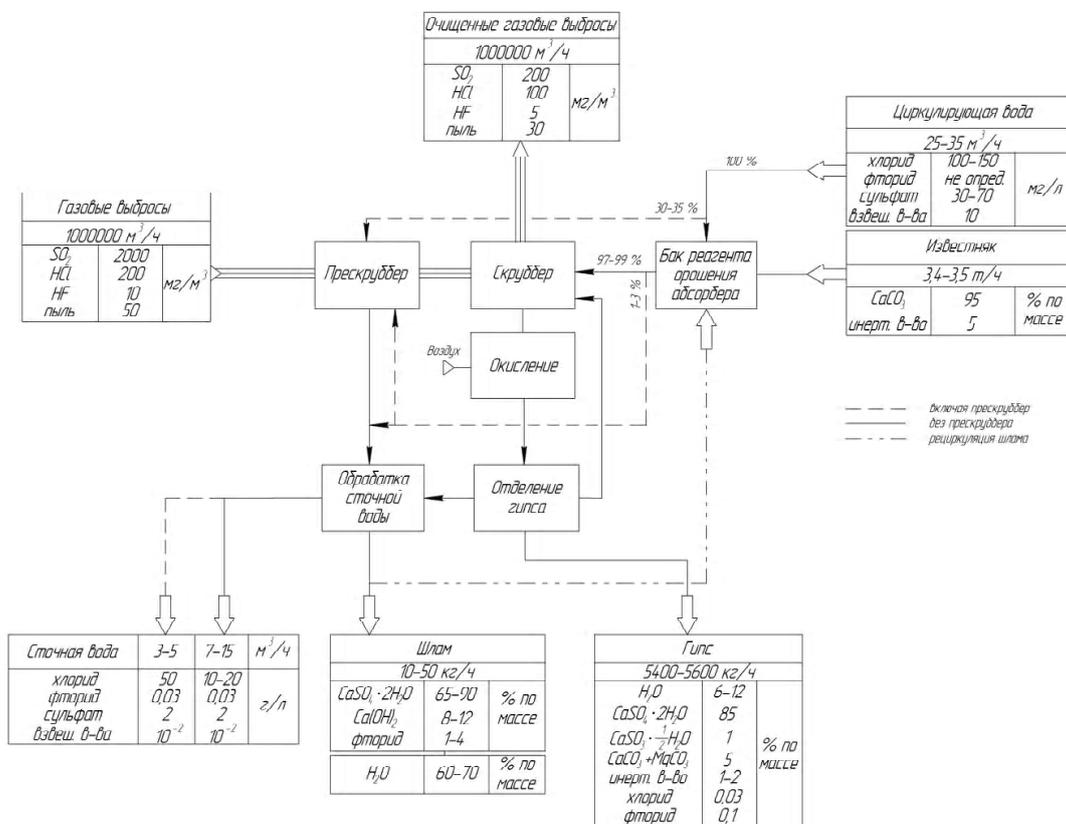
Распределение капитальных и эксплуатационных затрат на различные технологии десульфуризации дымовых газов представлены на рисунке 1. Установки технологий, использующих метод Веллман-Лорд применяются примерно на 40 установках в США, Германии и Японии.

В мировой практике наиболее широко применяется технология мокрой известняковой десульфуризации дымовых газов [6]. Указанная технология обладает рядом преимуществ: высокая степень очистки газов, недефицитность, доступность и низкая стоимость реагента – известняка, простота утилизации основного продукта процесса – гипса и пр. На рис. 2 показана схема материальных потоков современного энергетического блока. Одним из крупных источников загрязнения поверхностных вод являются установки десульфуризации дымовых газов энергетических блоков ТЭС. Из приведенных данных видно, что только один энергетический блок является источником сбросов 3...5 м<sup>3</sup>/ч хлоридов концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> и 7...15 м<sup>3</sup>/ч хлоридов концентрацией 10...20 г/дм<sup>3</sup>. Таким образом, при защите атмосферы от выбросов потенциально кислых соединений серы происходит значительное загрязнение поверхностных вод растворимыми соединениями хлоридов кальция, натрия и магния. Состав солей зависит, в первую очередь, от качества известняка, используемого в установках мокрой известняковой технологии десульфуризации. Как известно, растворимость солей в

дымовых газах весьма незначительна, а сорбируемые в частицах пыли-уноса или поступающие в установки десульфуризации количество указанных частиц и, соответственно, количество поглощаемых солей улавливаются вместе с пылью в электрофильтрах.



**Рисунок 1** – Сравнительная характеристика затрат при различных технологиях десульфуризации дымовых газов ТЭС: 1 – затраты на реагенты и обращение с ними; 2 – удаление диоксида серы; 3 – подготовка дымовых газов; 4 – обращение с отходами; 5 – основное и вспомогательное оборудование; 6 – разработка проекта и непредвиденные расходы.



**Рисунок 2** – Схема материальных потоков при очистке дымовых газов от диоксида серы мокрым известняковым методом.

Кроме загрязнения поверхностных вод, мокрая известняковая технология имеет ряд других недостатков: использование значительных объемов известняка, необходимость применения сложного реагентного хозяйства и мельниц для предварительной подготовки – размола известняка, дополнительное выделение парниковых газов при реакции связывания диоксида серы, необходимость применения сложного оборудования для извлечения из поглотительной суспензии продукта реакции – гипса и пр. Указанные недостатки рассматриваемой технологии ставят перед учеными и проектан-тами задачу поиска новых альтернативных путей решения вопроса очистки дымовых газов от диоксида серы.

**Цель** настоящего исследования заключается в разработке методов совершенствования технологий очистки дымовых газов тепловых электростанций от диоксида серы для улучшения технико-экономических показателей процесса и уменьшения неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

## ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Химическое связывание диоксида серы в современных установках обычно осуществляется в аппаратах – адсорберах. При использовании в качестве реагента известняка для осуществления реакции растворения известняка процесс осуществляют при уровне рН поглотительной суспензии от 3,7 до 4,2 [7]. Низкая реакционная способность реагента вызывает необходимость увеличения времени контакта поглотительной суспензии и газов, а также увеличения поверхности контакта. За счет этого увеличиваются объемы технологического оборудования и, соответственно, капитальные затраты.

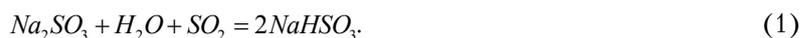
В последние годы в мировой практике началось широкое применение электродиализной технологии для генерации кислоты и щелочи с использованием биполярных мембран. Для оценки технологических показателей электродиализной технологии рассмотрим материальные потоки топлива, серы и диоксида серы на тепловом энергетическом блоке 300 МВт, сжигающем угольное топливо. При коэффициенте полезного действия энергоблока  $\eta = 0,33$  удельный расход условного топлива составит  $B = 0,37$  кг/кВт·ч. Соответственно, фактический расход условного топлива

$$G = N \cdot \frac{0,123}{\eta} = 300\,000 \cdot 0,37 = 111\,000 \text{ кг/ч.}$$

Для реального топлива с теплотворной способностью  $Q_u^p = 5\,000$  ккал/кг (20,93 МДж/кг) расход топлива составит 155 400 кг/ч. При содержании серы в топливе 2,0 % массовый расход серы составит 3 108 кг/ч и диоксида серы, если все составляющие включают: пиритную, сульфидную, органическую и элементарную серу –  $G_{SO_2} = 6\,216$  кг/ч, или 194,2 кг-экв/ч. При химическом связывании диоксида серы едким натром расход последнего в расчете на 100 %-й продукт составит 7 770 кг/ч.

При использовании электродиализных аппаратов с биполярными мембранами для получения щелочи на биполярных мембранах генерируется эквивалентное количество гидроксильных и водородных ионов. Для исключения сброса кислых стоков необходимо обеспечить равное количество эквивалентов используемых растворов кислоты и щелочи [8]. Относительно простой расчет баланса потоков кислоты для подкисления воды в циркуляционной системе и регенерации водород-катионитовых фильтров на установке подготовки подпиточной воды энергетического блока показывает, что расход кислоты на указанные нужды составляет 1,3...1,5 % от общей массы генерируемых реагентов.

При генерации в электродиализном аппарате кислоты и щелочи процесс последующего связывания диоксида серы должен быть реализован таким образом, чтобы обеспечить раздельное удаление из поглотителя диоксида серы. Подобная реакция возможна, если в качестве реагента – поглотителя будет использоваться сульфит натрия. Процесс поглощения диоксида серы происходит по схеме:



Реакция восстановления реагента – поглотителя в электродиализном аппарате протекает следующим образом:



Электродиализный аппарат для восстановления реагента – поглотителя показан на рисунке 3. Аппарат состоит из чередующихся биполярных и катионитовых мембран. В парных ячейках происходит восстановление – регенерация поглотителя по реакции (2). В нечетных ячейках (начиная с третьей) гидросульфит натрия превращается в сернистую кислоту по схеме:

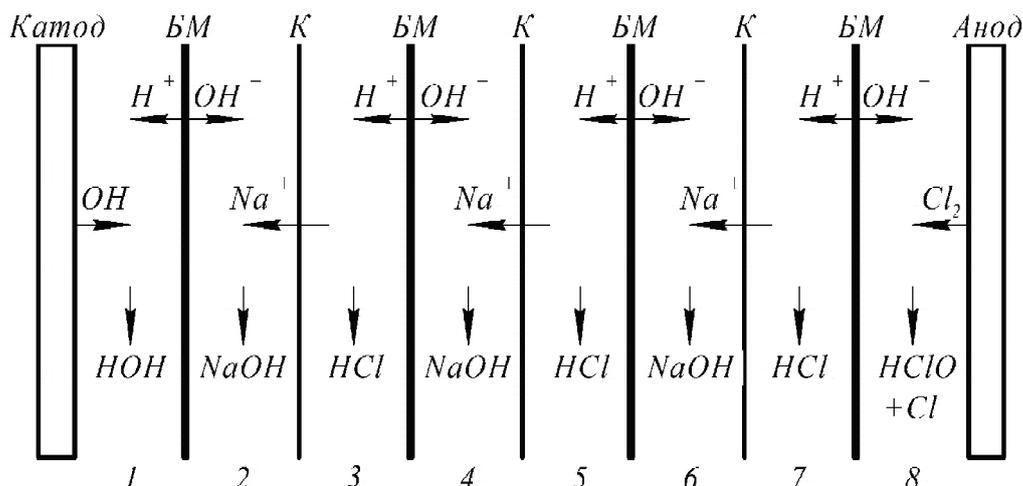


Рисунок 3 – Схема электродиализного аппарата для восстановления истощенного поглотителя диоксида серы.



Сернистая кислота является слабодиссоциированной кислотой и после электродиализного аппарата направляется на вакуумную десорбцию и компримирование. Общая схема процесса абсорбции диоксида серы с использованием в качестве сорбента сульфита натрия приведена на рисунке 4. На схеме не представлены потоки хлор-ионов, поскольку последние не добавляются в общие потоки реагентов.

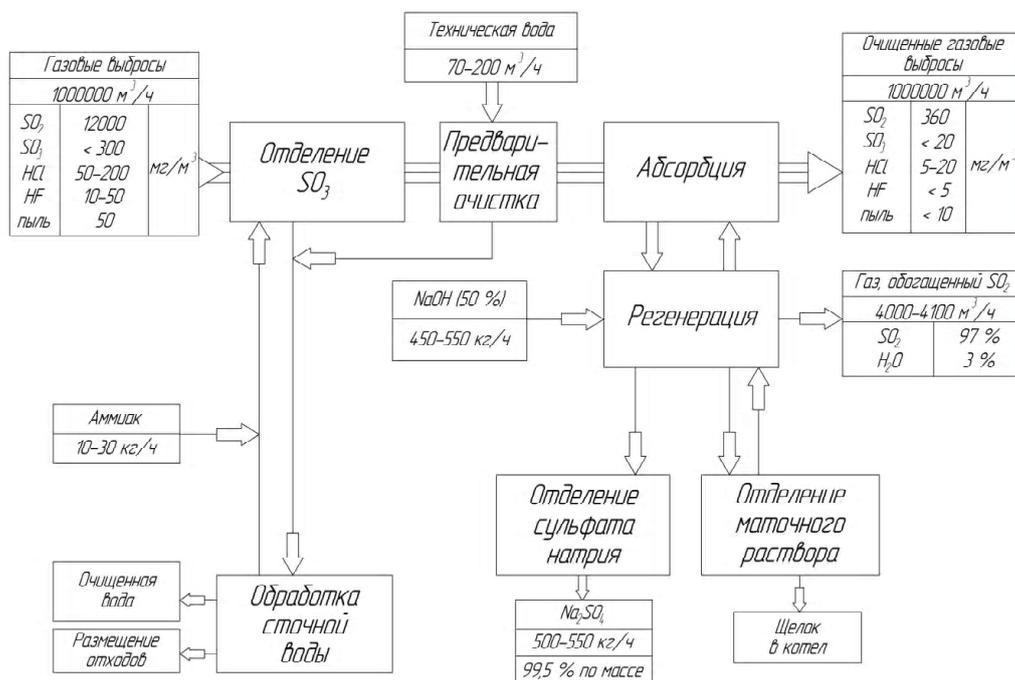
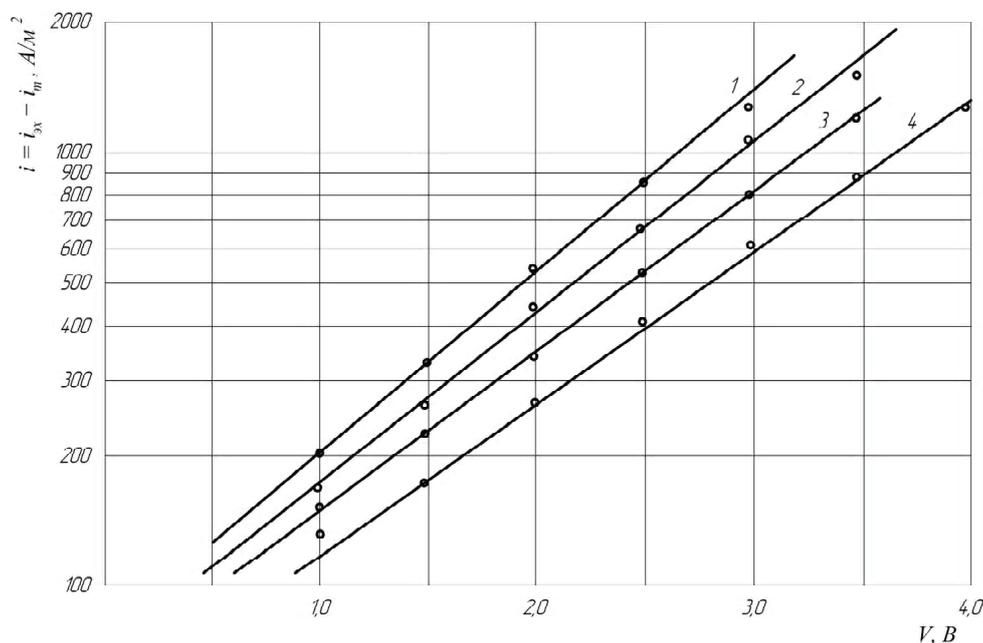


Рисунок 4 – Схема материальных потоков при очистке дымовых газов от диоксида серы сульфитом натрия.

Для определения физико-химических характеристик процесса электрохимической генерации кислоты и щелочи в электродиализном аппарате авторами выполнено исследование работы лабораторного электродиализного аппарата. Определены значения плотности тока при разных уровнях напряжения, подаваемого на ячейку.

На рисунке 5 показана зависимость плотности тока при разной температуре раствора от уровня электрического напряжения. Увеличение температуры раствора обеспечивает увеличение плотности тока при одинаковом уровне падения напряжения на ячейке. Основная доля падения напряжения приходится на биполярную мембрану.



**Рисунок 5** – Зависимость плотности тока в электродиализном аппарате от напряжения.

Рабочий раствор бисульфита натрия концентрацией 2 % под постоянным давлением из бака постоянного уровня подавался в четные и нечетные ячейки. Для оценки влияния температуры раствора на процесс электрохимической регенерации поглотителя выполнены опыты при температурах раствора 20, 30, 40 и 50 °С. В процессе экспериментов обнаружен разогрев восстанавливаемого раствора. Для учета влияния непроизводительного расхода электроэнергии из значений тока, подаваемого на ячейки, вычитались значения тока, расходуемого на разогрев раствора.

Полученные аналитические зависимости плотности тока при различных температурах воды приведены в таблице 1.

**Таблица 1** – Аналитические зависимости плотности тока от уровня напряжения при различных температурах раствора

№ п/п	Температура раствора, °К	Аналитическая зависимость	№ формулы
1	323	$i = 75,18 \cdot e^{0,97V} + 70$	4
2	313	$i = 70,8 \cdot e^{0,90V} + 70$	5
3	303	$i = 60,3 \cdot e^{0,86V} + 70$	6
4	293	$i = 52,7 \cdot e^{0,80V} + 70$	7

Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры раствора приведена на рисунке 6. Зависимость имеет вид:

$$K = 0,978 \cdot \exp(1,36 \cdot 10^{-2} \cdot T). \quad (8)$$

Следует отметить, что использование электродиализной технологии сопряжено с опасностью за грязнения мембран и существенного ухудшения их технологических характеристик [9, 10]. В таблице 2 приведены основные виды загрязнений и методы их предотвращения.

Для определения целесообразности использования электрохимических реакторов – регенераторов поглотителя диоксида серы оценим затраты электроэнергии на один энергетический блок 300 МВт

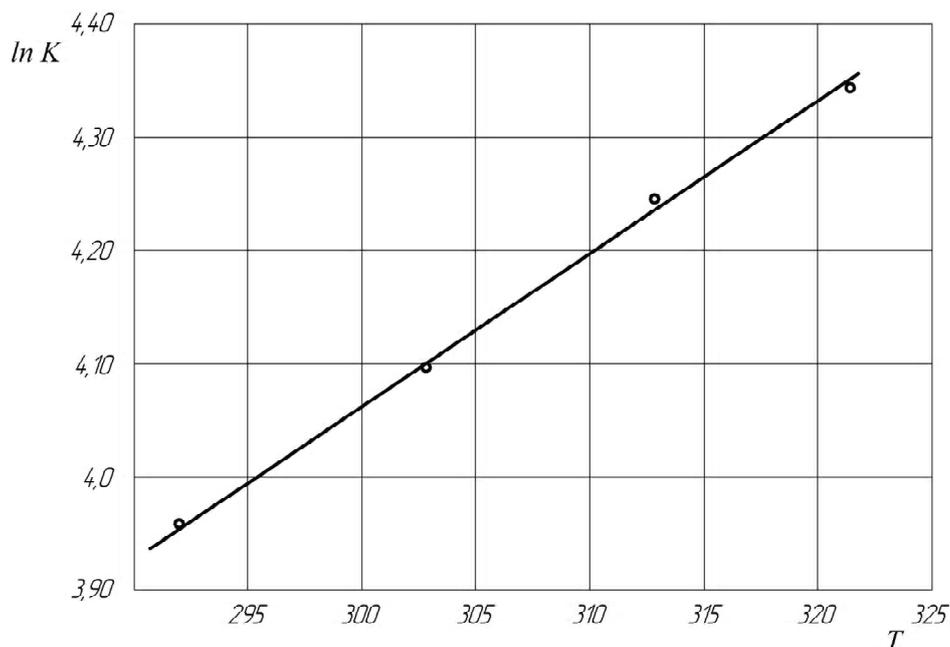


Рисунок 6 – Зависимость предэкспоненциального множителя от абсолютной температуры раствора.

Таблица 2 – Виды загрязнений мембран и методы их предотвращения

Вид загрязнения	Характеристика загрязнения	Химическая формула загрязнения	Заряд частиц	Предотвращение загрязнения
Образование осадка	В растворе образуется взвесь менее растворимых солей	$\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{SiO}_2$	Отсутствует	1. Регулировка pH 2. Использование лимонной кислоты или трилона
Осаждение коллоидных примесей	Коллоидные частицы блокируют поверхность мембран	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Отрицательный	1. Предочистка с использованием микро- и ультрафильтрации, увеличение скорости потока 2. Регулировка pH
Образование органических загрязнений	Адсорбция органических веществ на поверхности мембран	Макромолекулы, протенины, полиэлектролиты, гуматы	Отрицательный	1. Предочистка с использованием микрофильтрации, ультрафильтрации и активированного угля 2. Очистка мембран раствором едкого натра

при указанных ранее параметрах сжигания топлива. При напряжении, подаваемом на одну электролизную ячейку 4 В, и общем напряжении тока 300 В количество ячеек составит  $n = 75$  шт. плотность тока можно принять  $1000 \text{ А/м}^2$  и рабочая площадь одной мембраны составит  $0,8 \text{ м}^2$ . Из известного закона М. Фарадея для генерации 1 г-экв кислоты и щелочи необходимо расходовать  $26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$  электроэнергии. Соответственно, производительность одного электролизного аппарата составит:

$$G = n \frac{i \cdot S}{26,8 \cdot 10^3} = \frac{75 \cdot 10^3 \cdot 0,8}{26,8 \cdot 10^3} = 2,23 \text{ кг}\cdot\text{ЭКВ/ч},$$

где  $n$  – количество ячеек в электродиализном аппарате, шт.;  
 $i$  – рабочая плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  
 $S$  – рабочая поверхность одной мембраны, м<sup>2</sup>.

Необходимое количество электродиализных аппаратов составит 45 шт.

Расход электроэнергии на собственные нужды с учетом затрат на перекачку раствора составит:

$$\alpha = \frac{45 \cdot 800 \cdot 300 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25}{300\,000} = 4,5 \text{ \%}.$$

На традиционных установках, использующих технологию Веллман-Лорд, применяются термические методы регенерации бисульфита натрия. Последние являются энергозатратными, как любые процессы, связанные с фазовым переходом.

## ВЫВОДЫ

1. Применение электрохимических регенераторов, работа которых основана на использовании электродиализных аппаратов с биполярными мембранами, позволяет реализовать бессточную технологию десульфуризации дымовых газов с получением в качестве восстановленного продукта диоксида серы.
2. Эксплуатационные затраты электроэнергии на технологию очистки дымовых газов от диоксида серы при содержании серы в топливе до 2,0 % составят 4,5 % от мощности энергетического блока.
3. В качестве реагента – поглотителя для очистки газов от диоксида серы рационально использовать сульфит натрия.
4. Применение электрохимических регенераторов поглотителя диоксида серы позволяет исключить сброс засоленных стоков в окружающую среду и обеспечить получение высоколиквидного химического продукта – диоксида серы.
5. Выведены аналитические зависимости плотности тока в электродиализных регенераторах от напряжения подведенного к ячейке и температуры раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дариенко, О. Л. К вопросу повышения эффективности десульфуризации дымовых газов на объектах теплоэнергетики [Текст] / О. Л. Дариенко // Современные тенденции развития и перспективы внедрения инновационных технологий в машиностроении, образовании и экономике. – 2016. – № 1. – С. 8–11.
2. Высоцкий, С. П. Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько. – Донецк : Каштан, 2014. – 316 с.
3. Vysotsky, S. P. Improvement of Water Desalination Technologies in Reverse Osmosis Plants [Текст] / S. P. Vysotsky, M. V. Konoval'chik, S. E. Gul'ko // Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 64, № 7. – P. 542–548.
4. James, W. Blackburn. Electrolysis Applications for Pollution Prevention in the Chemical Processing Industry [Текст] / James W. Blackburn // Journal of the Air & Waste Management Association. – 1999. – Volume 49, issue 8. – P. 934–942.
5. Understanding Transport at the Acid-Alkaline Interface of Bipolar Membranes [Текст] / Kyle N. Grew, Joshua P. McClure, Deryn Chu, Paul A. Kohl [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Volume 163, issue 14. – P. 1572–1587.
6. Высоцкий, С. П. Проблемы защиты атмосферы от загрязнения [Текст] / С. П. Высоцкий, А. С. Гавриленко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 3(5), часть 2. – С. 169–172.
7. Высоцкий, С. П. Влияние активности водородных ионов поглотительных растворов на процессы десульфуризации дымовых газов [Текст] / С. П. Высоцкий, О. Л. Дариенко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 3(5), часть 2. – С. 173–176.
8. Pourcelly, G. Electrolysis with Bipolar Membranes: Principles, Optimization, and Applications [Текст] / G. Pourcelly // Russian Journal of Electrochemistry. – 2002. – Volume 38, Issue 8. – P. 919–926.
9. An Innovative Beneficial Reclamation of Flue Gas Desulfurization Brine Using Bipolar Membrane Electrolysis Technique [Текст] / Xia Min, Ye Chunsong, Cao Rong, Huang Haoyu [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2008. – 13 (2018). – P. 5382–5395.
10. Дариенко, О. Л. Повышение эффективности десульфуризации дымовых газов известковым молоком на основе анолита [Электронный ресурс] / О. Л. Дариенко // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2016/3499>.

Получена 23.10.2020

С. П. ВИСОЦЬКИЙ<sup>a</sup>, О. Л. ДАРИЄНКО<sup>b</sup>  
ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ПОГЛИНАЧА ДІОКСИДУ СІРКИ З  
ДИМОВИХ ГАЗІВ

<sup>a</sup> ДОО ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури», <sup>b</sup> Автономно-дорожній інститут ДОО ВПО «Донецький національний технічний університет»

**Анотація.** Розглянуто матеріальні потоки при спалюванні на енергетичних блоках твердого палива. Показано, що альтернативним варіантом процесу десульфурізації димових газів може бути застосування як реагенту-поглиначу діоксиду сірки сульфіту натрію. Отриманий продукт реакції – бісульфіт натрію відновлюється до сульфіту в електродіалізному апараті з отриманням продукту – діоксиду сірки. На дослідній електродіалізній установці досліджено процес відновлення виснаженого поглиначу. Отримано експериментальні залежності щільності струму від рівня напруги, підведеної до електродіалізного осередку при різних температурах розчину. Показано, що додаткове збільшення витрат електроенергії на відновлення реагенту-поглиначу становить 4,5 % від потужності енергоблоку при вмісті сірки в паливі 2 %.

**Ключові слова:** електродіаліз, щільність струму, сульфит натрію, діоксид сірки, вапнякова технологія.

SERGEY VYSOTSKY<sup>a</sup>, OKSANA DARIENKO<sup>b</sup>  
IMPROVEMENT OF GAS CLEANING PROCESSES FOR THERMAL POWER  
PLANTS FROM SULFUR DIOXIDE USING ELECTRO DIALYSIS TECHNOLOGY

<sup>a</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup> Donetsk National Technical University, Automobile and Highway Institute

**Abstract.** Material flows during solid fuel combustion in power units are considered. It is shown that an alternative variant of the flue gas desulphurization process can be used as a reagent – an absorber of sulfur dioxide sodium sulfite. The resulting reaction product, sodium bisulfite, is reduced to sulfite in an electro dialysis apparatus to obtain a demanded product – sulfur dioxide. The recovery process of the depleted absorber has been studied on a pilot electro dialysis unit. Experimental dependences of the current density on the voltage level supplied to the electro dialysis cell at different temperatures of the solution are obtained. It is shown that an additional increase in electricity consumption for the recovery of the reagent-absorber is 4.5 % of the power unit capacity with a sulfur content of 2 % in the fuel.

**Key words:** electro dialysis, current density, sodium sulfite, sulfur dioxide, limestone technology.

**Высоцкий Сергей Павлович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: разработка физико-химических основ обработки сточных вод угольной промышленности.

**Дариенко Оксана Леонидовна** – ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Автомобильно-дорожного института ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет». Научные интересы: очистка газовых выбросов, природоохранные технологии ТЭС.

**Висоцький Сергій Павлович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри техносферної безпеки ДОО ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: розробка фізико-хімічних основ обробки стічних вод вугільної промисловості.

**Дарієнко Оксана Леонідівна** – асистент кафедри екології та безпеки життєдіяльності Автомобільно-дорожнього інституту ДОО ВПО «Донецький національний технічний університет». Наукові інтереси: очищення газових викидів, природоохоронні технології ТЕС.

**Vysotsky Sergey** – D. Sc. (Eng.), Professor, Head of Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of physico-chemical fundamentals of wastewater treatment of the coal industry.

**Darienko Oksana** – Assistant, Department of Ecology and Life Safety, Donetsk National Technical University, Automobile and Highway Institute. Scientific interests: purification of gas emissions, environmental technologies of thermal power plants.