

УДК 628.3:628.512

**О. Л. ДАРИЕНКО**

Автомобильно-дорожный институт ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ТЕПЛОВЫХ  
ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Аннотация.** Предложено использование электродиализной установки для обработки минерализованной воды с целью совершенствования процесса десульфуризации отходящих газов теплоэлектростанций. Разработаны принципиальные двух- и трехконтурные схемы работы электродиализной установки с применением анионитовых, катионитовых и биполярных мембран, позволяющих повысить эффективность процесса обработки минерализованной воды с целью ее дальнейшего использования в процессе десульфуризации. Выведены расчетно-аналитические зависимости удельных затрат электроэнергии на процесс обработки воды от трех параметров: плотности тока, скорости потока и исходного солевого содержания обрабатываемой воды.

**Ключевые слова:** десульфуризация, электродиализатор, накипеобразование, карбонатный индекс, плотность тока, обессоливание.

**ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Большая часть от общего объема производства электроэнергии генерируется на тепловых электростанциях (ТЭС), значительная часть энергоблоков которых физически и морально устарели и выработали свой ресурс. Среди проблем тепловой энергетики стоит отметить низкую эффективность, износ и моральное старение оборудования. Текущее состояние вводит энергетику в зону технологических отказов, увеличения себестоимости электроэнергии, удельных расходов топлива и достаточно серьезных экологических рисков.

Возможность экономически обоснованного использования природного газа на тепловых электростанциях позволяла искусственно снизить антропогенную нагрузку за счет совместного сжигания угля и природного газа. Изменение конъюнктуры на рынке углеводородного сырья отразилось на увеличении цены природного газа, что привело к завершению «газовой паузы» и увеличению доли сжигаемого угля на отечественных ТЭС, актуализируя проблемы природоохранной деятельности в теплоэнергетическом комплексе [1].

Отечественные ТЭС предусматривают использование двух типов угля – антрацит (марки А и Т) и газовый (марка Г), сжигание которых связано с образованием оксидов серы, конверсия которых составляет обычно до 5 %. Содержание серы в углях различной группы достаточно велико: для антрацитовой группы – около 2,4 %, для газовой группы – 4,2 %. При сжигании этих углей в атмосферу выбрасывается значительное количество оксидов серы [2].

Наиболее эффективными методами деульфуризации, позволяющими сократить эмиссию диоксида серы до 90 %, являются «мокрые» технологии газоочистки с использованием кальций содержащих сорбентов. При этом стоит отметить, что наличие последних в поглотительном растворе и высокотемпературный режим сжигания топлива являются причиной накипеобразования, повышения интенсивности коррозионных процессов и сброса засоленных стоков в поверхностные водоемы.

Образование отложений приводит к ряду серьезных последствий, затрудняющих нормальный режим эксплуатации ТЭС. В частности, отложение карбонатной накипи на оросителях градирен снижает охлаждающий эффект градирни и может привести к разрушению оросителей. Такая авария имела место на Зуевской ТЭС.

## ЦЕЛЬ

Существующие проблемы обусловили выбор цели настоящего исследования, которая заключается в поиске путей совершенствования системы очистки газовых выбросов тепловых электростанций от диоксида серы.

## ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Как было сказано выше, наиболее распространенной технологией сероочистки в мировой практике является очистка дымовых газов в сероулавливающих (десульфуризационных) установках. По причине значительной эколого-экономической эффективности предпочтение отдается мокрому методу сероочистки. Их реализация связана с использованием доступных ингредиентов (известь, известняк, вода). В качестве отходов образуется гипс, который может быть использован в виде товарного продукта. Кроме того, использование этих методов позволяет максимально снизить эмиссию оксидов серы.

Реализация «мокрых» методов десульфуризации дымовых газов связана с нейтрализацией сернистой кислоты, которая образуется при взаимодействии диоксида серы, содержащегося в дымовых газах, с гидратом оксида кальция  $Ca(OH)_2$  (известью) или карбонатом кальция  $CaCO_3$  (известняком). Несмотря на то, что известь является достаточно дорогостоящим сырьем, ее использование в качестве сорбента позволяет вдвое уменьшить расход реагента и электроэнергии на приготовление суспензии и орошение абсорбера.

При этом стоит отметить, что реализация данного метода может стать причиной накипеобразования и коррозии в системах генерации ТЭС (в частности, это касается градирен и систем охлаждения). Для контроля отложений в практике теплоснабжения используют нормативный показатель – карбонатный индекс ( $I_k$ ), равный произведению кальциевой жесткости на щелочность воды. Так, скорость накипеобразования при температуре нагрева воды до 100 °С и жесткости 3,0 мг-экв/л составляет 2,18 г·м<sup>2</sup>/ч, при температуре 200 °С и аналогичном значении жесткости этот показатель достигает значения 1 186 г·м<sup>2</sup>/ч. То есть с повышением температуры на 100 °С интенсивность процесса накипеобразования возрастает практически в 5·10<sup>2</sup> раз [3].

Снижение концентрации  $Ca(OH)_2$  или  $CaCO_3$  в поглотительном растворе могло бы способствовать снижению интенсивности накипеобразования в тепловых сетях. Однако в десульфуризационных установках ТЭС растворенный в воде электролит является активным сорбентом диоксида серы [3]. Поэтому уменьшение его концентрации снижает сорбционную емкость поглотительного раствора, что значительно ухудшает технико-экономические показатели работы десульфуризационной установки из-за необходимости более частых замен отработанного раствора свежеприготовленным.

Для разрешения указанного противоречия в работе предложено использование электродиализной установки для обработки минерализованной воды с ее последующим использованием в процессе десульфуризации дымовых газов в качестве щелочных и кислотных растворов.

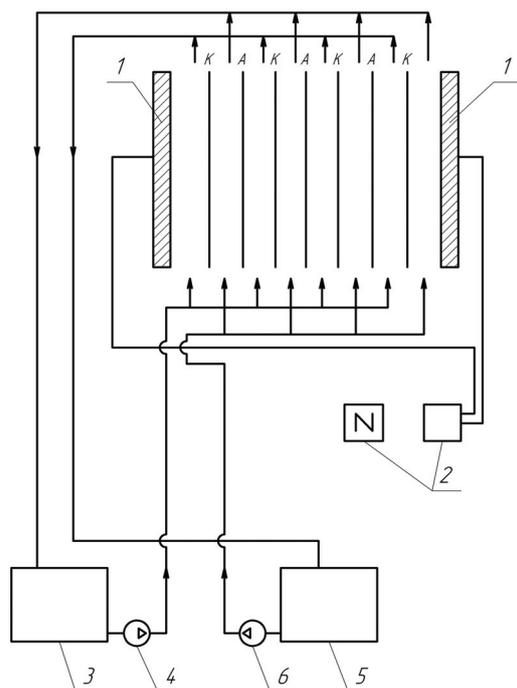
Электродиализный аппарат (рис. 1) представляет собой установку, созданную по типу фильтрапресса. Она состоит из катодной камеры, анодной камеры с графитовыми электродами, токопроводами, распределительных рамок и ионитовых мембран.

В качестве электродов также могут быть использованы аноды ОРТА, выполненные из титана с нанесенным на рабочую поверхность активным металлооксидным покрытием на основе диоксида рутения и диоксида иридия. Однако в силу высокой стоимости они были заменены на более доступные и достаточно эффективные графитовые электроды.

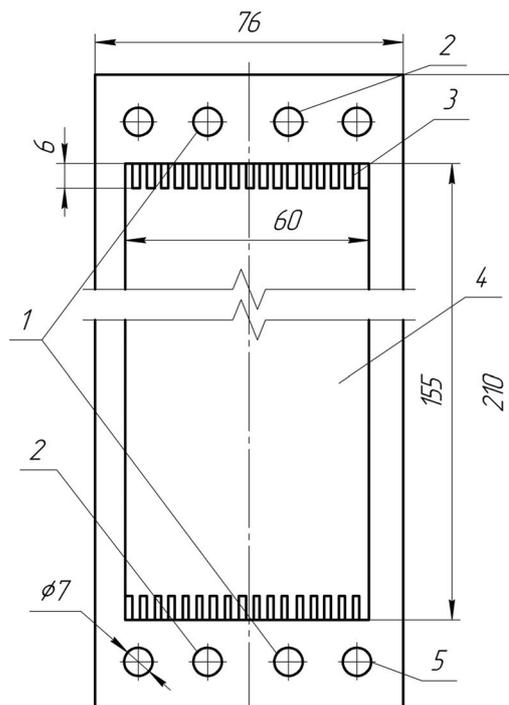
В электродиализаторе применяется специальная распределительная рамка, позволяющая создавать многоходовые потоки обрабатываемой воды соединением ячеек как параллельно, так и последовательно. Такое решение создает возможность изменения формулы электродиализа – числа параллельно и последовательно работающих ячеек в одном аппарате в зависимости от качества и требований к обрабатываемой воде. Рамка для создания рабочих ячеек электродиализной установки изготовлена из двух частей, выполненных из поливинилхлорида толщиной 0,7 мм (рис. 2).

Камеры концентрирования включены параллельно для уменьшения гидравлического сопротивления. Компоновка мембран электродиализной установки вертикальная, что обеспечивает хорошую дегазацию ячеек и улучшает гидравлические характеристики сборки.

Эффективность данного процесса во многом определяется типом используемых мембран. В лабораторной установке использованы мембраны марки МК-40, МА-40 и МБ-1 производства ООО «Инновационное Предприятие Щекиноазот».



**Рисунок 1** – Принципиальная схема электродиализного аппарата (бридера): 1 – электроды; 2 – блок электрического питания; 3, 5 – баки щелочного и кислотного растворов соответственно; 4, 6 – циркуляционные насосы щелочного и кислотного растворов соответственно; К, А – катионитовые и анионитовые мембраны соответственно.



**Рисунок 2** – Распределительная рамка: 1 – входное отверстие; 2 – выходное отверстие; 3 – подводящий канал; 4 – внутренняя часть рамки; 5 – отверстие для ввода фиксирующих (стягивающих) шпилек.

В работе [4] установлено, что вводом гашеной извести в растворы сильных электролитов, не содержащих одноименных ионов  $Ca^{2+}$  либо  $OH^-$ , можно добиться некоторого увеличения ее растворимости, что может быть использовано для интенсификации процессов хемосорбции в различных технологиях газоочистки. Поэтому в качестве модельного раствора использовался водный раствор хлорида натрия ( $NaCl$ ) с содержанием 500, 1 000, 1 500 и 3 000 мг/л. Производительность электродиализной установки определялась путем измерения объема щелочного и кислотного растворов за фиксированный промежуток времени. После достижения необходимых скоростей данных растворов подавали напряжение на электродиализную установку.

Одной из основных проблем использования процесса электродиализации для процесса газоочистки является проблема снижения концентрационной поляризации, в значительной степени определяющей экономичность процесса и конструкционные особенности электродиализной установки. Важнейшей характеристикой поляризации мембран является предельная плотность тока. Для определения его параметров использован наиболее распространенный способ – метод анализа вольтамперной характеристики электродиализного пакета. В области низких соленосодержаний исходного раствора (до 500 мг/л) при низких скоростях пропускания раствора наблюдается резкий излом вольтамперных характеристик процесса обработки раствора. Увеличение скорости потока до 6...8 см/с приводит к плавному изменению наклона вольтамперных характеристик (рис. 3).

Лабораторные исследования проводились при работе установки по проточной схеме. После достижения заданной плотности тока делалась пауза, обеспечивающая 2–3-кратную смену потоков концентрата и диализата в аппарате и установившееся значение тока, протекающего через аппарат.

Для эффективного использования электродиализного аппарата в процессе десульфуризации дымовых газов предлагается реализовать его работу по двум схемам: 2-контурной (рис. 4) и 3-контурной (рис. 5).

В процессе электродиализации водного раствора  $NaCl$  происходят следующие реакции. В камере генерации кислотного раствора анионы  $Cl^-$  соединяются с образовавшимися в катионитовом слое биполярных мембран с катионами водорода с образованием соляной кислоты по схеме:

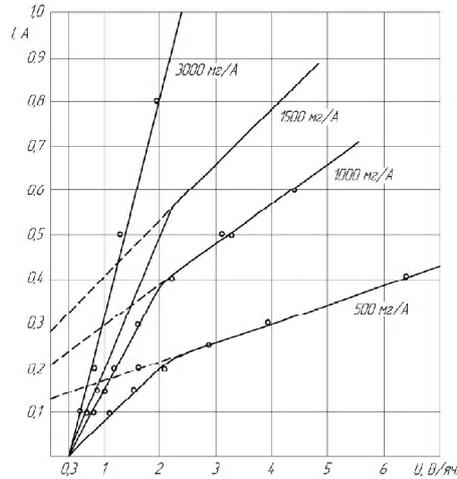


Рисунок 3 – Зависимость величины тока от напряжения, подаваемого на аппарат.

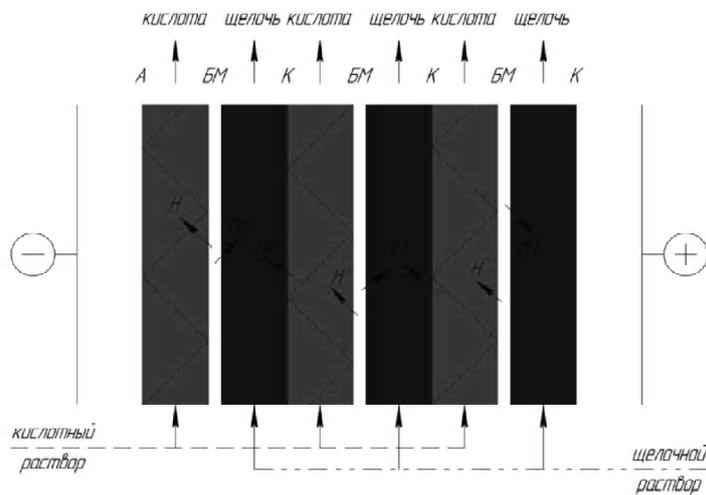


Рисунок 4 – Двухконтурная схема работы электродиализной установки.

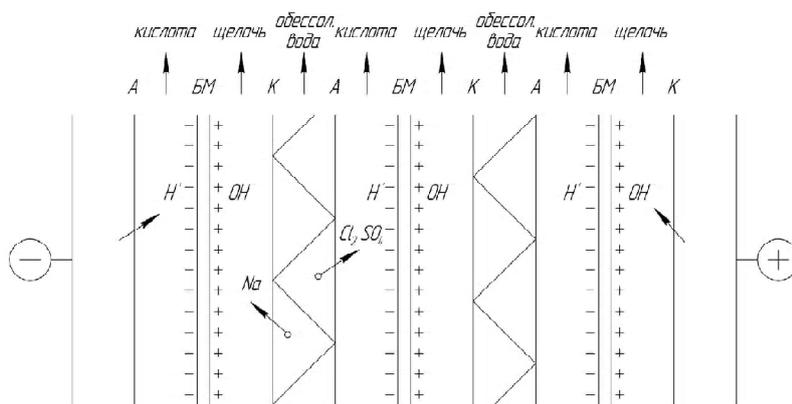
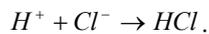
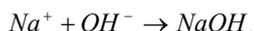


Рисунок 5 – Трехконтурная схема работы электродиализной установки.



Параллельно в камере генерации щелочи катионы  $Na^+$  соединяются с образовавшимися в анионном слое биполярных мембран анионами гидроксила  $OH^-$  с образованием едкого натра по схеме:



Данное техническое решение позволяет повысить эффективность технико-экологических показателей эксплуатации ТЭС за счет минимизации экологических и производственных рисков. Полученный в ходе прохождения через ионитовые мембраны под действием постоянного тока щелочной раствор используется непосредственно для нейтрализации  $SO_2$ . Параллельно решается вопрос с накипеобразованием, поскольку кислотный раствор, полученный в процессе электродиализации, может быть использован в оборотных циклах для предотвращения образования осадка накипи в трубах конденсатора и на форсунках градирень. Элементарный водород, выделяющийся на катоде, может быть направлен на подпитку системы охлаждения генераторов ТЭС или на сжигание в котлоагрегатах для подсветки пылеугольного факела.

Помимо всего прочего применение электродиализных установок в процессе десульфуризации газовых выбросов ТЭС позволяет решить серьезную проблему, связанную с контролем вакуума в трубопроводах. Промывка труб кислотным раствором, полученным в результате электродиализации, позволяет минимизировать потери, связанные с недожогом угля на ТЭС. Учитывая, что недожог угля на отечественных ТЭС составляет около 4 т/ч, при его стоимости около 120 долл. за тонну, можно прогнозировать экономию за счет решения данной проблемы в размере 4 000 долл/ч.

Важным экономическим параметром реализации данного технического решения является количество электроэнергии, которую необходимо затратить на процесс электродиализации [5, 6, 7]. В основу вывода уравнения зависимости удельных затрат электроэнергии от параметров работы электродиализной установки положено следующее. При постоянном напряжении, приложенном к мембранам ячеек электродиализатора, прирост затрат находится в следующей зависимости:

$$W = \frac{U \cdot di \cdot S}{\eta \cdot Q \cdot \Delta C}, \quad (1)$$

где  $U$  – напряжение, подаваемое на электродиализатор, В;  
 $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  
 $S$  – рабочая поверхность мембран в электродиализаторе, м<sup>2</sup>;  
 $Q$  – расход воды через электродиализатор, м<sup>3</sup>/ч;  
 $\Delta C = C_o - C$  – градиент концентрации раствора ( $C_o$  и  $C$  – солесодержание обессоливаемой и обессоленной воды соответственно, мг/л);  
 $\eta$  – расход по току.

Расход по току составляет:

$$\eta = \frac{Z \cdot F \cdot D \cdot C}{\delta \cdot i}, \quad (2)$$

где  $Z$  – заряд удаленного иона;  
 $F$  – постоянная Фарадея, равная 28,6 ч/г-экв;  
 $D$  – коэффициент диффузии удаляемых ионов;  
 $\delta$  – толщина пограничного слоя на границе мембрана-раствор, м.

Подставив уравнение (2) в (1) и разделяя переменные, получим зависимость вида:

$$\frac{dW}{W} = \frac{\delta \cdot di}{Z \cdot F \cdot D \cdot C}. \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (3) в пределах, соответственно, от 0 до  $W$  и от 0 до  $i$ , получим:

$$\ln W = \frac{\delta \cdot i}{Z \cdot F \cdot D \cdot C}. \quad (4)$$

Исследование изменения удельных затрат электроэнергии от плотности тока проводилось при солесодержании обрабатываемой воды 500, 1 000 и 3 000 мг/л. Снижение солесодержания вызывает резкое увеличение удельных затрат на обессоливание воды. При изменении солесодержания от 3 000 до 500 мг/л удельные затраты возрастают от 0,5 до 10 кВт·ч/кг удаляемой соли при плотности тока 40 А/м<sup>2</sup> и скорости пропуска воды через электродиализатор 2 см/с. Увеличение пропуска воды в 2 раза приводит к резкому снижению затрат электроэнергии. Например, при концентрации исходной воды 500 мг/л и такой же плотности тока 40 А/м<sup>2</sup> удельные затраты снижаются в 3 раза. Дальнейшее

увеличение скорости потока воды через электродиализатор до 6...8 м/с приводит к снижению удельных затрат электроэнергии.

Проведенные исследования показали, что величина удельных затрат электроэнергии находится в экспоненциальной зависимости от плотности тока, подаваемого на электродиализатор, и может быть выражена уравнением вида:

$$W = 0,3 \cdot e^{a_1 \cdot i}, \quad (5)$$

где  $a_1$  – экспоненциальный множитель, зависящий от расхода обессоливаемой воды.

Данная зависимость позволяет установить влияние скорости пропуска диализата на эффективность процесса обессоливания воды. Увеличение расхода диализата через ячейки обессоливания снижает расход электроэнергии, при этом:

$$W = 0,3 \cdot e^{\frac{a_2 \cdot i}{Q^{0,70}}}, \quad (6)$$

где  $a_2$  – коэффициент, зависящий от содержания обрабатываемой воды.

Подставляя экспериментальные значения  $a_1$  и  $a_2$  и выражая расход диализата через скорость, получим зависимость удельных затрат электроэнергии от трех параметров: плотности тока, скорости потока и исходного содержания обрабатываемой воды:

$$W = 0,3 \cdot e^{\frac{3,86 \cdot 10^3}{Q^{0,70} \cdot C^{0,84}}}. \quad (7)$$

Показатель степени при скорости потока воды в ячейках, равный 0,7, указывает на то, что поток турбулирован. Поскольку толщина пограничного слоя при ламинарном потоке пропорционально  $1/Q^{0,5}$  и в турбулентной области  $1/Q^{0,6-0,8}$ , это подтверждает адекватность полученных данных.

## ВЫВОДЫ

1. Предложено использование электродиализной установки для обработки минерализованной воды, позволяющей совершенствовать процесс десульфуризации. Полученный в ходе прохождения через ионитовые мембраны под действием постоянного тока щелочной раствор применяется непосредственно для нейтрализации  $SO_2$ , а кислотный раствор может быть использован в оборотных циклах для предотвращения осаждения накипи в трубах конденсатора и форсунках градирень.

2. Разработаны принципиальные схемы двух- и трехконтурных схем работы электродиализной установки с применением анионитовых, катионитовых и биполярных мембран, позволяющих повысить эффективность процесса десульфуризации отходящих газов ТЭС.

3. Выведены расчетно-аналитические зависимости удельных затрат электроэнергии на процесс обработки воды от трех параметров: плотности тока, скорости потока и исходного содержания обрабатываемой воды.

## 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. Vlassopoulos, Th. Present condition of flue gas cleaning at thermal power stations [Текст] / Th. Vlassopoulos, S. Vysotskij // Сбірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. – Луганськ : Видавництво ЛНАУ, 2008. – № 81. – С. 363–375.
3. Лапотышкина, Н. П. Подготовка и водно-химический режим тепловых сетей [Текст] / Н. П. Лапотышкина, Р. П. Сазонов. – М. : Энергоиздат, 1982. – 200 с.
4. 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>.
5. Высоцкий, С. П. Предотвращение накипеобразования и снижение сброса засоленных стоков в системах теплофикации [Текст] / С. П. Высоцкий, А. В. Варивода // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 5, № 6(65). – С. 4–8.
6. Высоцкий, С. П. Кристаллизация карбоната кальция в оборотных системах водопользования [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1. – С. 69–75.

7. Ткаченко, В. С. Накипеобразование в теплофикационных системах [Текст] / В. С. Ткаченко, С. П. Высоцкий // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2016. – Выпуск 2016-4(120). – С. 101–103.
8. Pattarkine, V. M. Advanced lagoon treatment technologies for wastewater treatment [Текст] / V. M. Pattarkine, R. C. Chann, C. E. Tharp // Proceedings of the Water Environment Federation. – 2006. – Vol. 38. – P. 2991–3002.
9. Designing sustainable waste water systems: Generating Design Alternatives [Текст] / B. Chamberlain, A. Zarei, H. Taheri, D. Poole [and others] // Journal of Environment Management. – 2008. – № 88 (3). – P. 437–447.

Получено 11.09.2017

О. Л. ДАРИЄНКО

УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ТЕПЛОВИХ  
ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ ВІД ДІОКСИДУ СІРКИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ  
ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Автомобільно-дорожній інститут ДООУ ВПО «Донецький національний технічний університет»

**Анотація.** Запропоновано використання електродіалізної установки для оброблення мінералізованої води з метою вдосконалення процесу десульфуризації відхідних газів теплоелектростанцій. Розроблено принципові дво- і триконтурні схеми роботи електродіалізної установки із застосуванням аніонітових, катіонітових і біполярних мембран, що дозволяють підвищити ефективність процесу оброблення мінералізованої води з метою її подальшого використання в процесі десульфуризації. Виведено розрахунково-аналітичні залежності питомих витрат електроенергії на процес оброблення води від трьох параметрів: щільності струму, швидкості потоку і вихідного солевмісту оброблюваної води.

**Ключові слова:** десульфуризація, електродіалізатор, накипоутворення, карбонатний індекс, щільність струму, знесолення.

OKSANA DARIENKO

IMPROVEMENT OF GAS CLEANING PROCESSES FOR THERMAL POWER  
PLANTS FROM SULFUR DIOXIDE USING ELECTRODIALYSIS TECHNOLOGY

Automobile and Highway Institute «Donetsk National Technical University»

**Abstract.** The use of an electro dialysis unit for the treatment of mineralized water has been proposed, which makes it possible to optimize the process of desulphurization of waste gases from thermal power plants. Basic schemes of two- and three-circuit schemes for the operation of an electro dialysis unit using anionic, cationic and bipolar membranes have been developed that makes it possible to increase the efficiency of the desalting process of mineralized water for its further use in the desulfurization process. Calculated analytical dependencies of the specific electricity consumption on the process of water treatment from three parameters have been derived: current density, flow rate and initial salinity of the treated water.

**Key words:** desulphurization, electro dialysis, scaling, carbonate index, current density, desalination.

**Дарієнко Оксана Леонидовна** – асистент кафедри екології та безпеки життєдіяльності автомобільно-дорожного інституту ГОУ ВПО «Донецький національний технічний університет». Научні інтереси: очистка газових вибросов, природоохоронні технології ТЭС, проблеми зміни клімату.

**Дарієнко Оксана Леонідівна** – асистент кафедри екології та безпеки життєдіяльності автомобільно-дорожного інституту ДООУ ВПО «Донецький національний технічний університет». Наукові інтереси: очищення газових викидів, природоохоронні технології ТЕС, проблеми зміни клімату.

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