

С. П. Высоцкий, д-р техн. наук¹, О. Л. Дариенко²

1 – ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка 2 – Автомобильно-дорожный институт ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

В мировой практике на тепловых электростанциях (ТЭС) широко применяется мокрая известняковая технология десульфуризации дымовых газов. Технологические недостатки, присущие этой технологии, вызывают необходимость поиска альтернативных вариантов решения проблемы очистки дымовых газов. Рассмотрены особенности применения электродиализных регенераторов поглотителей диоксида серы с использованием в качестве реагента сульфита натрия.

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

Введение

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, 2]. Существует концепция превращения стоков в ресурсы, позволяющие производить из составляющих сточных вод полезные материалы. Примером может быть система обратноосмотического обессоливания минерализованных вод, при которой рассол, обогащенный хлоридом натрия, используется в качестве сырья в хлорной промышленности для получения хлора и гидроксида натрия [3, 4].

Одними из крупных источников загрязнения поверхностных вод являются установки десульфуризации дымовых газов энергетических блоков ТЭС. В мировой практике наиболее широко применяется технология мокрой известняковой десульфуризации дымовых газов [5]. Указанная технология обладает рядом преимуществ: высокая степень очистки газов, не дефицитность, доступность и низкая стоимость реагента – известняка, простота утилизации основного продукта процесса – гипса и т. д. На рисунке 1 показана схема материальных потоков современного энергетического блока. Из приведенных данных видно, что только один энергетический блок является источником сбросов 3–5 м³/ч хлоридов концентрацией 50 г/дм³ и 7–15 м³/ч хлоридов концентрацией 10–20 г/дм³. 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 от типа сжигаемого угля, а также от качества известняка, используемого в системе мокрой известняковой технологии десульфуризации.

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 т. д. Указанные недостатки рассматриваемой технологии ставят перед учеными и проектантами задачу поиска новых альтернативных путей решения вопроса очистки дымовых газов от диоксида серы.

Задачей исследования является разработка методов совершенствования технологий очистки дымовых газов тепловых электростанций от диоксида серы с целью улучшения технико-экономических показателей процесса и уменьшения неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

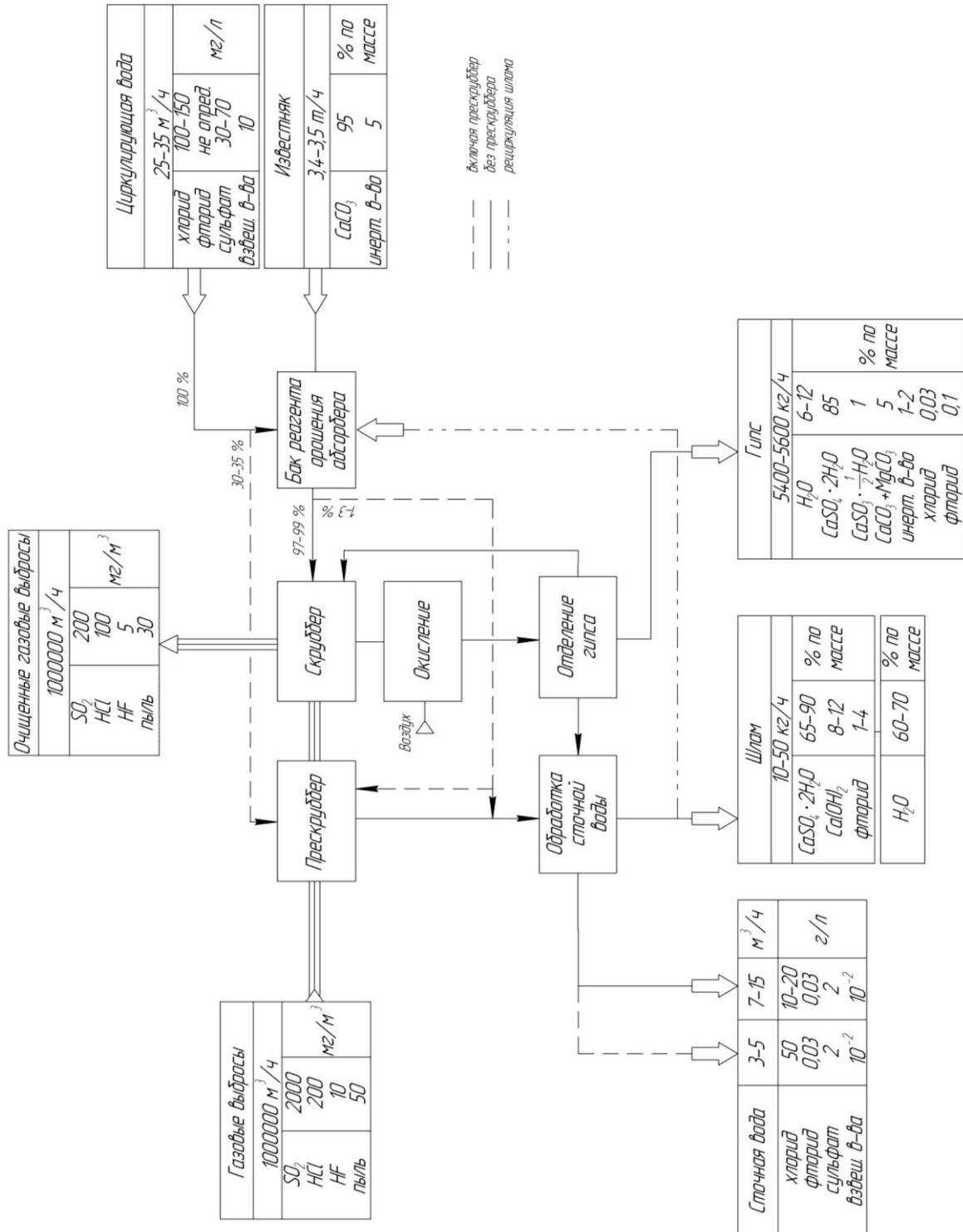


Рисунок 1 – Схема материальных потоков при очистке дымовых газов от диоксида серы мокрым известняковым методом

Изложение основного материала исследований

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 по-

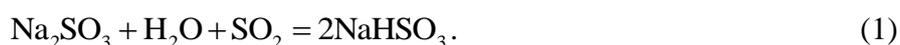
глотительной суспензии от 3,7 до 4,2 [6]. Низкая реакционная способность реагента вызывает необходимость увеличения времени контакта поглотительной суспензии и газов, а также возрастания поверхности контакта. За счет этого увеличиваются объемы технологического оборудования и, соответственно, капитальные 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 $G = N \cdot \frac{0,123}{\eta} = 300\,000 \cdot 0,37 = 111\,000$ кг/ч.

Для реального топлива с теплотворной способностью $Q_n^p = 5000$ ккал/кг (20,93 МДж/кг) расход топлива составит 155 400 кг/ч. При содержании серы в топливе 2,0 % массовый расход серы составит 3108 кг/ч и диоксида серы, если все составляющие включают: пиритную, сульфидную, органическую и элементную серу – $G_{SO_2} = 6216$ кг/ч, или 194,2 кг·экв/ч. При химическом связывании диоксида серы гидроксидом натрия расход последнего в расчете на 100 %-ный продукт составит 7770 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 [7]. 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 2. 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:



Сернистая кислота является слабодиссоциированной кислотой и после электродиализного аппарата направляется на вакуумную десорбцию и компримирование. Общая схема процесса десорбции диоксида серы с использованием в качестве сорбента сульфита натрия приведена на рисунке 3.

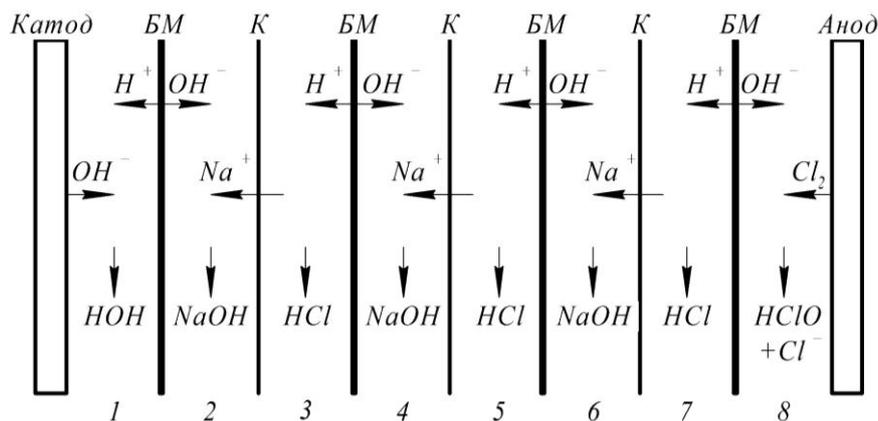


Рисунок 2 – Схема электродиализного аппарата для восстановления истощенного поглотителя диоксида серы

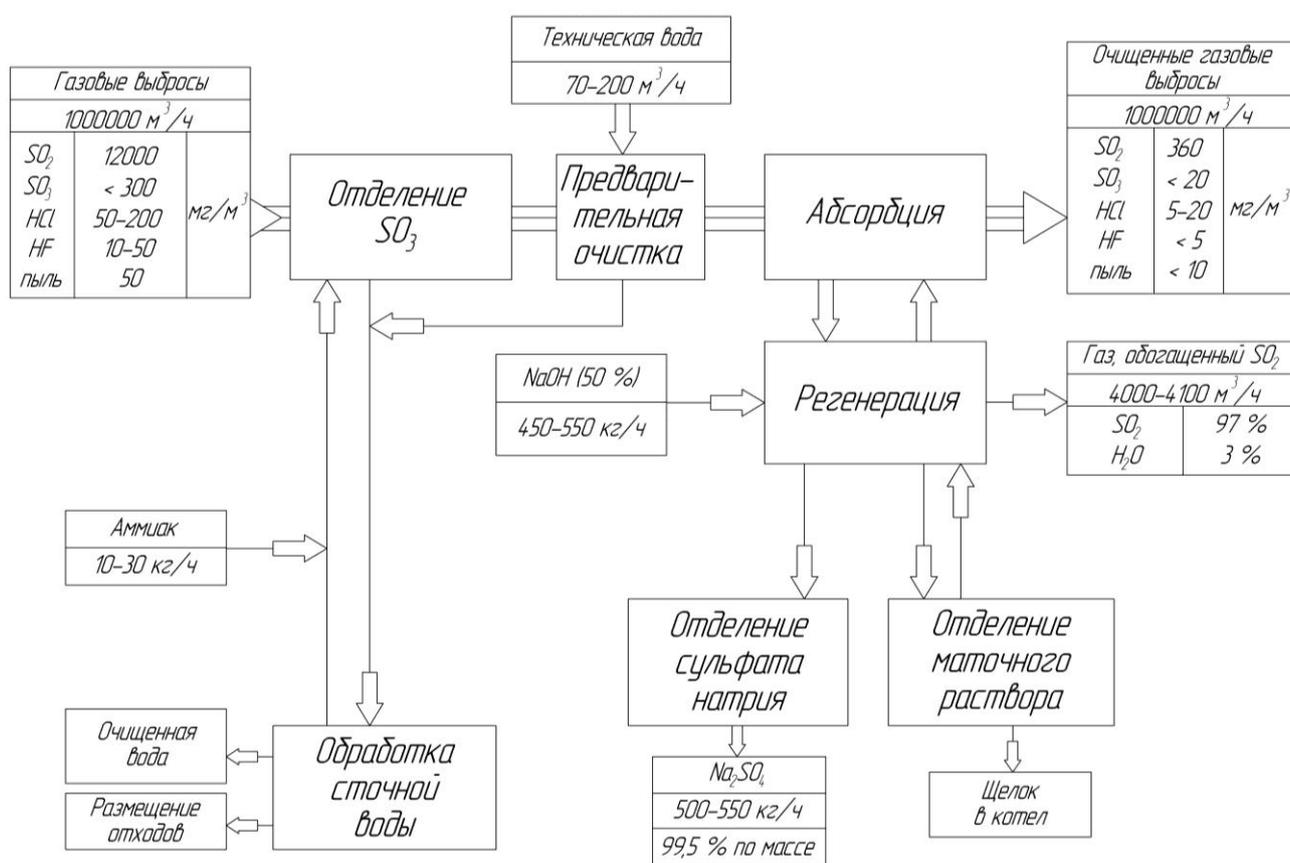


Рисунок 3 – Схема материальных потоков при очистке дымовых газов от диоксида серы сульфитом натрия

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

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 °С, 30 °С, 40 °С и 50 °С. В процессе экспериментов обнаружено разогревание восстанавливаемого раствора. Для учета влияния непроизводительного расхода электроэнергии из значений тока, подаваемого на ячейки, вычитались значения тока, расходуемого на нагревание раствора.

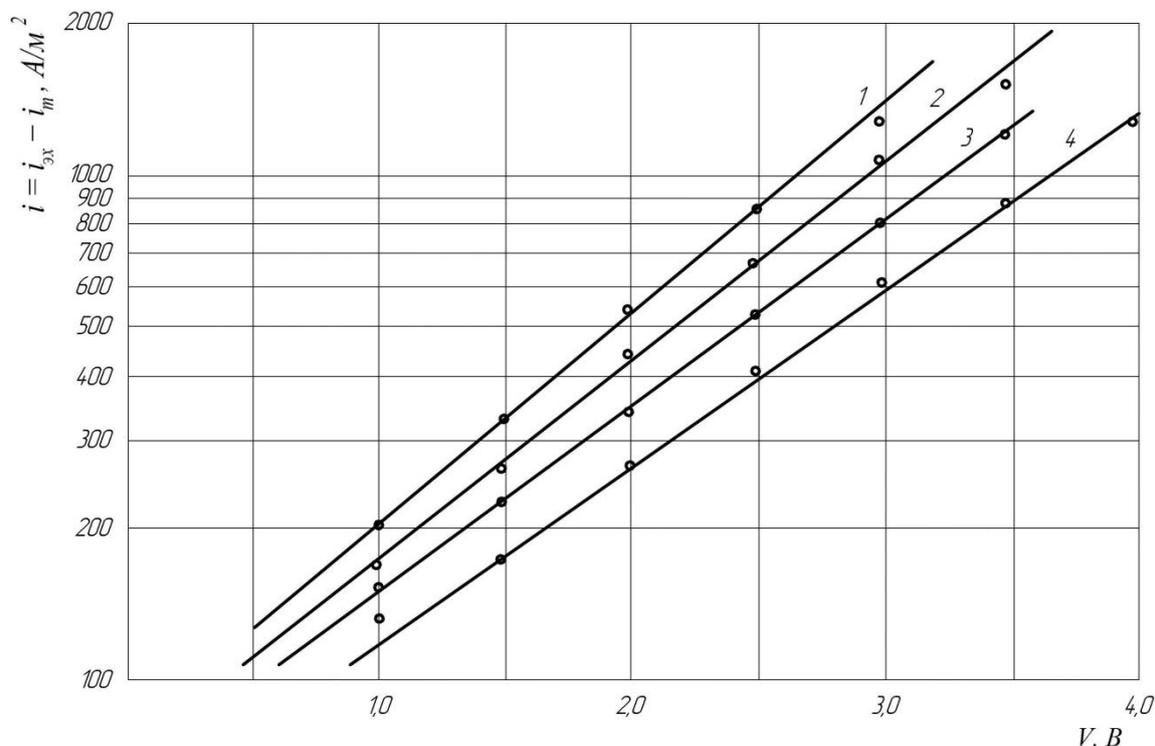


Рисунок 4 – Зависимость плотности тока в электродиализном аппарате от напряжения

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

Таблица 1 – Аналитические зависимости плотности тока от величины 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 5. 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 загрязнения мембран и существенного ухудшения их технологических характеристик [8]. В таблице 2 приведены основные виды загрязнений и методы их предотвращения.

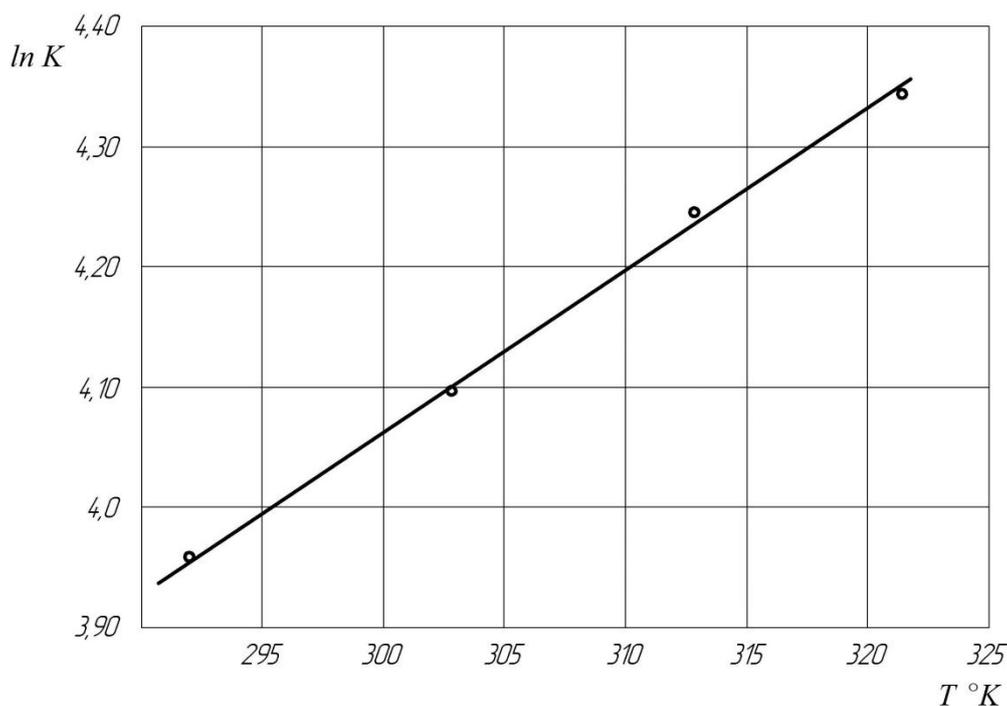


Рисунок 5 – Зависимость предэкспоненциального множителя от абсолютной температуры раствора

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	CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , SrSO_4 , SiO_2	Отсутствует	1. Регулировка pH. 2. Использование лимонной кислоты или трилона
Осаждение коллоидных примесей	Коллоидные частицы блокируют поверхность мембран	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, протеины, полиэлектролиты, гуматы	Отрицательный	1. Предочистка с использованием микрофильтрации, ультрафильтрации и активированного угля. 2. Очистка мембран раствором гидроксида натрия

Для определения целесообразности использования электрохимических реакторов – регенераторов поглотителя диоксида серы оценим затраты электроэнергии на один энергетический блок 300 МВт 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 А/м^2 и рабочая площадь одной мембраны составит $0,8 \text{ м}^2$. По законам Фарадея для генерации 1 г·экв кислоты и щелочи необходимо расходовать 26,8 А·ч электроэнергии. Соответственно, производительность

одного электродиализного 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/м²;

S – рабочая поверхность одной мембраны, м².

Необходимое количество электродиализных аппаратов составит 45 шт.

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

$$\alpha = \frac{45 \cdot 800 \cdot 300 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25}{300\,000} = 4,5 \text{ \%}.$$

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 исходном 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, приложенного к ячейке, и температуры раствора.

Список литературы

1. Высоцкий, С. П. Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации : монография / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько. – Донецк : Каштан, 2014. – 316 с.
2. Vysotsky, S. P. Improvement of Water Desalination Technologies in Reverse Osmosis Plants / S. P. Vysotsky, M. V. Konoval'chik, S. E. Gul'ko // Thermal Engineering. – Vol. 64, Issue 7. – Pleiades Publishing, Inc., 2017. – P. 542–548.
3. Blackburn, W. James. Electrodialysis Applications for Pollution Prevention in the Chemical Processing Industry / James W. Blackburn // Journal of the Air & Waste Management Association. – Vol. 49, Issue 8. – 1999. – P. 934–942.
4. Understanding Transport at the Acid-Alkaline Interface of Bipolar Membranes / N. Kyle Grew, Joshua P. McClure, Deryn Chu [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – Vol. 163, Issue 14. – 2016. – P. 1572–1587.
5. Высоцкий, С. П. Проблемы защиты атмосферы от загрязнения / С. П. Высоцкий, А. С. Гавриленко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 3 (5), ч. 2. – С. 169–172.
6. Высоцкий, С. П. Влияние активности водородных ионов поглотительных растворов на процессы десульфуризации дымовых газов / С. П. Высоцкий, О. Л. Дариенко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 3 (5), ч. 2. – С. 173–176.
7. Pourcelly, G. Electrodialysis with Bipolar Membranes: Principles, Optimization, and Applications / G. Pourcelly // Russian Journal of Electrochemistry. – 2002 August. – Vol. 38, Issue 8. – P. 919–926.
8. An Innovative Beneficial Reclamation of Flue Gas Desulfurization Brine Using Bipolar Membrane Electrodialysis Technique / Xia Min, Ye Chunsong, Cao Rong [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Vol. 13. – P. 5382 – 5395.

С. П. Высоцкий¹, О. Л. Дариенко²

1 – ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, 2 – Автомобильно-дорожный институт ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

Применение электрохимических реакторов для восстановления поглотителя диоксида серы из дымовых газов

В мировой практике на тепловых электростанциях наиболее широко применяется мокрая известняковая технология десульфуризации дымовых газов. Использование указанной технологии сопряжено со значительным загрязнением поверхностных вод сточными водами с большим содержанием солей. Кроме загрязнения поверхностных вод, применение известняковой технологии имеет следующие недостатки: использование значительных объемов известняка, необходимость применения сложного реагентного хозяйства и мельниц для предварительной подготовки – размола известняка, необходимость применения сложного оборудования для извлечения из поглотительной суспензии продукта реакции – гипса и пр.

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 – гидросульфит 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 величины напряжения, приложенного к электродиализной ячейке при различных температурах раствора. Обнаружено, что дополнительное увеличение затрат электроэнергии на восстановление реагента-поглотителя составляет 4,5 % от мощности энергоблока при содержании серы в исходном топливе 2 %.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, ПЛОТНОСТЬ ТОКА, СУЛЬФИТ НАТРИЯ, ДИОКСИД СЕРЫ, ИЗВЕСТНЯКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

S. P. Vysotskiy¹, O. L. Darienko²

1 – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, 2 – Automobile and Road Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka

Application of Electrochemical Reactors for Restoring a Sulfur Dioxide Absorbent from Flue Gases

In world practice, at thermal power plants, wet limestone technology of the flue gas desulfurization is most widely used. The use of this technology is associated with significant pollution of surface water by wastewater with a high salt content. In addition to surface water pollution, the use of limestone technology has following disadvantages: the use of significant amounts of limestone, the need for complex reagent facilities and mills for preliminary preparation – limestone grinding, the need for complicated equipment use to extract the reaction product – gypsum, from the absorption suspension, etc.

Material flows during combustion on solid fuel energy blocks are considered. It is shown, that an alternative to the process of flue gas desulfurization can be the use of sodium sulfite as a reagent - absorbent of sulfur dioxide. The resulting reaction product – sodium bisulfite – is recover to sulfite in an electro dialysis apparatus to produce the needed product – sulfur dioxide.

On the experimental electro dialysis plant, the recovery process of a depleted absorber is studied. Experimental dependences of the current density on the voltage level supplied to the electro dialysis cell at different solution temperatures are obtained. It is shown that an additional increase in the cost of electricity for the restoration of the reagent - absorbent is 4,5 % of the power unit when the sulfur content in the fuel is 2 %.

ELECTRODIALYSIS, CURRENT DENSITY, SODIUM SULFITE, SULFUR DIOXIDE, LIMESTONE TECHNOLOGY

Сведения об авторах:

С. П. Высоцкий

SPIN-код: 7497-0100
Scopus Author ID: 7004891012
ORCID ID: 0000-0002-2988-7245
Телефон: +38 (071) 391-35-97
Эл. почта: sp.vysotsky@gmail.com

О. Л. Дариенко

SPIN-код: 4259-2959
Телефон: +38 (050) 624-18-24
Эл. почта: osnovi.ecologiyi@gmail.com

Статья поступила 29.01.2020

© С. П. Высоцкий, О. Л. Дариенко, 2020

Рецензент: А. П. Карпинец, канд. хим. наук, доц., АДИ ГОУВПО «ДОННТУ»