

## **ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

---

УДК 662.613+628.512

**О. Л. Дариенко, Е. Ю. Руднева, канд. экон. наук, Д. Р. Цибульняк**

**Автомобильно-дорожный институт**

**ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

*Проблема эмиссии диоксида серы действующими тепловыми электростанциями обусловлена превышением их предельных значений в 6–18 раз. Сложившаяся ситуация требует внедрения современных эффективных технологий газоочистки, выбор которых должен базироваться на принципах технологической, экономической и экологической целесообразности. С учетом выдвигаемых требований в статье оценены вольт-амперные характеристики электродиализной технологии очистки дымовых газов ТЭС на основе применения биполярных мембран, с учетом которых может быть определен оптимальный режим и повышена эффективность процесса газоочистки.*

***Ключевые слова:** электродиализный бридер, ионитовая мембрана, биполярная мембрана, сорбция, температура, концентрация, раствор, диоксид серы*

#### **Введение**

Достижение состояния экологически безопасного функционирования тепловых электростанций является достаточно сложной технической проблемой, решение которой необходимо рассматривать в контексте общего процесса технологического развития топливно-энергетического комплекса страны. Современное неудовлетворительное состояние природоохранных технологий в отечественной энергетике характеризуется низкой эффективностью улавливания твердых частиц и отсутствием средств снижения выбросов оксидов азота и серы в атмосферу с дымовыми газами.

Основным видом топлива, используемым на тепловых электростанциях, является каменный уголь со средним содержанием серы порядка 2,5 %. В среднем объекты теплоэнергетики мощностью 3600 МВт ежегодно выбрасывают в атмосферу 416 тыс. т диоксида серы [1–7].

Наиболее эффективными природоохранными методами снижения эмиссии диоксида серы являются «мокрые» технологии газоочистки с использованием кальций содержащих сорбентов. Однако наличие последних в поглотительном растворе и высокотемпературный режим сжигания топлива являются причиной накипобразования, повышения интенсивности коррозионных процессов и сброса засоленных стоков в поверхностные водоемы [3; 5; 6].

Решение данной проблемы возможно при использовании электродиализных технологий в процессе газоочистки отходящих газов тепловых электростанций [1; 2]. В частности большой практический интерес представляет собой идея жидкофазной сорбции диоксида серы из отходящих газов ТЭС с использованием сульфита натрия.

В процессе конверсии бисульфита натрия в сульфит в электродиализный бридер может быть подан раствор разливной концентрации и температуры, что обуславливает необходимость исследования вольт-амперных характеристик ионитовых мембран, применяемых в биполярном электродиализаторе.

**Целью работы** является исследование вольт-амперных характеристик процесса жидкофазной сорбции диоксида серы из отходящих газов ТЭС с использованием сульфита натрия.

### Основная часть

Метод жидкофазной сорбции диоксида серы отходящих газов ТЭС с помощью сульфита натрия осуществляется согласно реакции



С целью возврата сульфита натрия в процессе жидкофазной сорбции диоксида серы образующийся бисульфит натрия поступает на конверсию в электродиализный бридер.

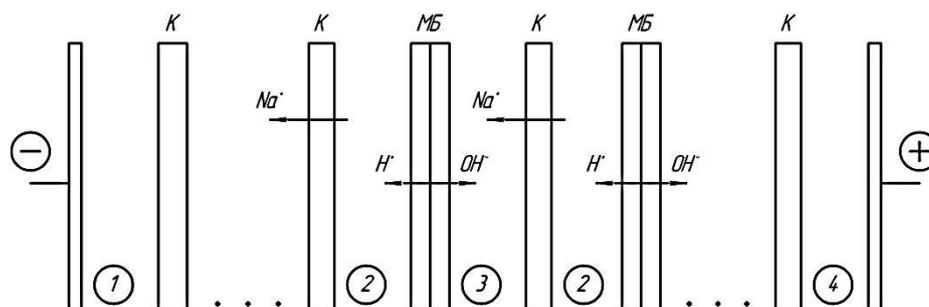
Для получения сульфита натрия из бисульфита в реакционную среду вводится гидроксид натрия:



Генерировать гидроксид натрия можно непосредственно в электродиализаторе с использованием биполярных мембран, получаемых путем прессования катионитовой и анионитовой мембран. При наложении электрического поля, в случае ориентации катионитовой части по направлению к катоду, на границе раздела между катионитовой и анионитовой частями биполярной мембраны происходит глубокое обессоливание и разложение воды, т. е. эта граница становится непрерывным генератором ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

При выборе биполярной мембраны учитывается возможность создания многокамерного аппарата, т. е. на каждой мембране должно быть минимальное падение напряжения. В данном случае наиболее оптимальный вариант обеспечивается использованием биполярной мембраны МБ-3.

На рисунке 1 представлена схема элементарной ячейки электродиализного бридера, где показано направление массопереноса ионов, участвующих в процессе конверсии:



1 – катодная камера; 2 – камера заполнения бисульфитом натрия; 3 – камера конверсии; 4 – анодная камера; К – катионитовая мембрана; МБ – биполярная мембрана

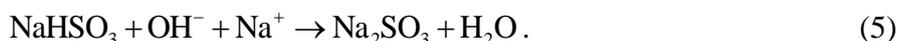
Рисунок 1 – Схема биполярного электродиализного бридера для конверсии бисульфита натрия в сульфат натрия и диоксид серы

Отличительной особенностью электродиализного бридера является применение биполярных мембран. В электродиализаторе происходят следующие реакции:

– с катионитовой стороны мембраны:



– с анионитовой стороны мембраны:



Полученный диоксид серы может быть использован для производства серной кисло-

ты, а сульфит натрия – для дальнейшей сорбции диоксида серы.

Общее падение напряжения в электродиализном бридере с биполярными мембранами для конверсии бисульфита натрия и диоксида серы может быть представлено уравнением

$$U_{\text{общ}} = N \cdot (U_{\kappa} + U_{\text{МБ}} + U_{\text{NaHSO}_3} + U_{\text{Na}_2\text{SO}_3}) + U_{\text{эк}} + U_{\text{эа}}, \quad (6)$$

где  $N$  – число элементарных ячеек в электродиализаторе, шт.;

$U_{\kappa}$ ,  $U_{\text{МБ}}$  – падение напряжения на катионитовой и биполярной мембранах, В;

$U_{\text{NaHSO}_3}$ ,  $U_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$  – падение напряжения в камере заполнения бисульфитом натрия и камере конверсии, В;

$U_{\text{эк}}$ ,  $U_{\text{эа}}$  – падение напряжения в катодной и анодной камерах, В.

Падение напряжения на ионитных мембранах зависит от ряда факторов: плотности тока, природы, концентрации и температуры исходного раствора, а также гидродинамического состояния среды возле мембраны. Для определения зависимости сопротивления от указанных факторов целесообразно применение метода измерения вольт-амперных характеристик (далее – ВАХ) ионитовых мембран [8].

Исследование показало, что изменение скорости потока раствора от 0,0056 см/с до 4,4 см/с в камерах электродиализатора практически не влияет на вид вольт-амперных характеристик биполярной мембраны (рисунок 2), в связи с чем все последующие расчеты проводились при скорости потока равной 0,01 см/с.

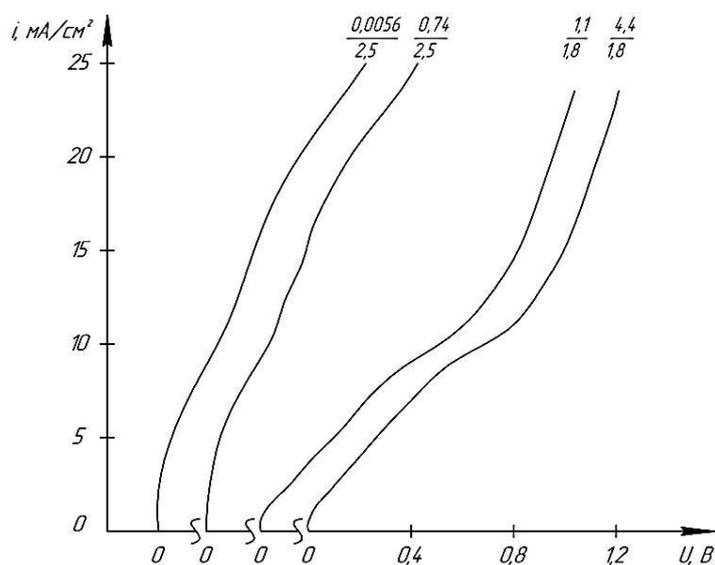


Рисунок 2 – Поляризационные характеристики биполярных мембран при различных скоростях потока (значения у кривых: числитель – скорость потока, см/с; знаменатель – концентрация раствора, г-экв/л)

Полученные вольт-амперные характеристики биполярной мембраны МБ-3 в растворах с концентрацией от 1,0 до 5,4 г-экв/л при температуре 23 °С и в растворе с концентрацией 2,7 г-экв/л при температурах 20, 30, 40, 50 и 60 °С представлены на рисунках 3–5.

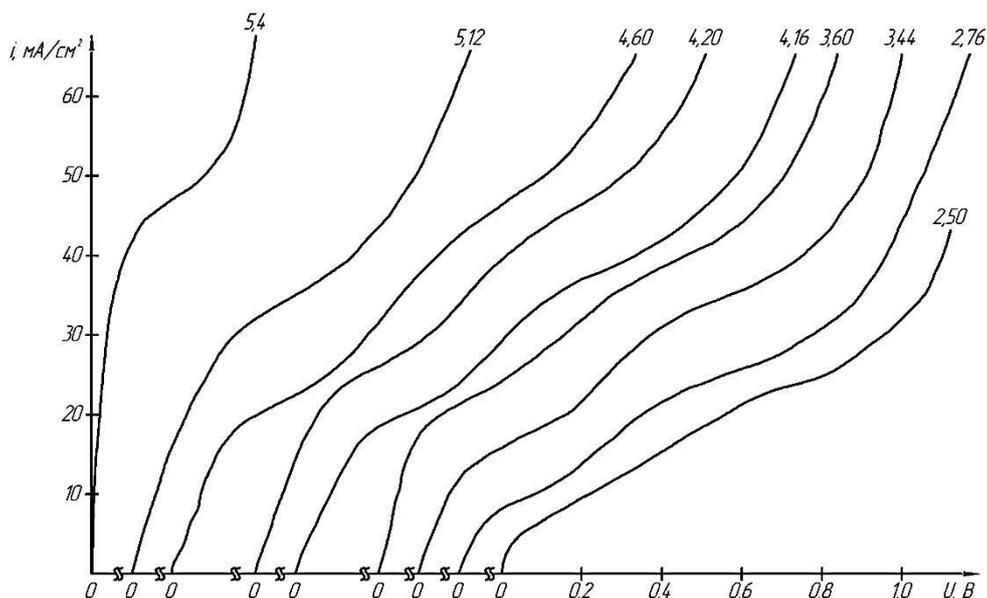


Рисунок 3 – Поляризационные характеристики биполярной мембраны МБ-3 при различной концентрации бисульфита натрия при температуре 23 °С (значения у кривых – концентрация раствора, г-экв/л)

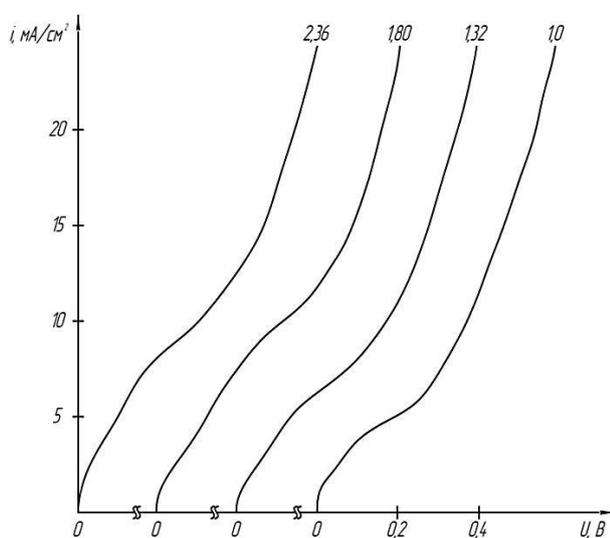


Рисунок 4 – Поляризационные характеристики биполярной мембраны МБ-3 при различных концентрациях раствора бисульфита натрия при температуре 23 °С (значения у кривых – концентрация раствора, г-экв/л)

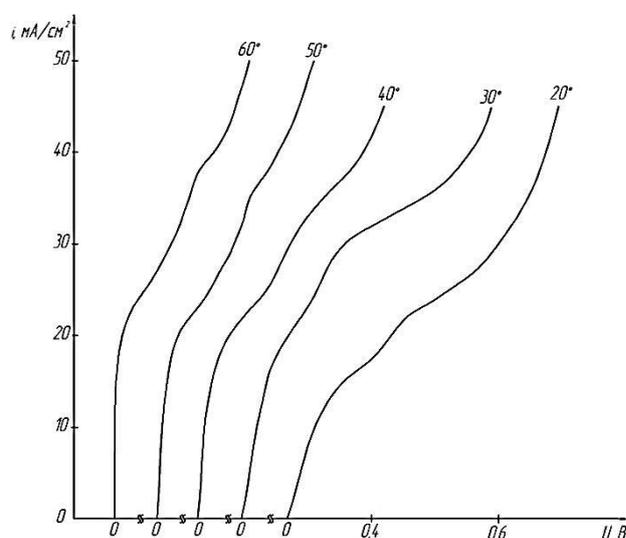
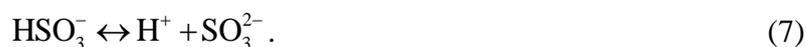


Рисунок 5 – Поляризационные характеристики биполярной мембраны МБ-3 при различной температуре раствора бисульфита натрия (значения у кривых – температура раствора, °С)

Все представленные кривые имеют начальный линейный участок и два характерных перегиба. Первоначальный линейный участок характеризует омическое сопротивление биполярной мембраны в допредельном режиме поляризации. Первый перегиб связан с диссоциацией  $\text{HSO}_3^-$ :



Второй перегиб связан с процессом диссоциации воды:



Такое объяснение коррелирует с результатами, представленными на рисунке 6, из которого видно, что на поляризационных кривых биполярной мембраны в растворе сульфита натрия имеется только один перегиб, отвечающий предельному току диссоциации воды.

Зависимость поверхностного сопротивления мембраны МБ-3 от концентрации раствора на трех участках поляризационной кривой представлена на рисунке 7.

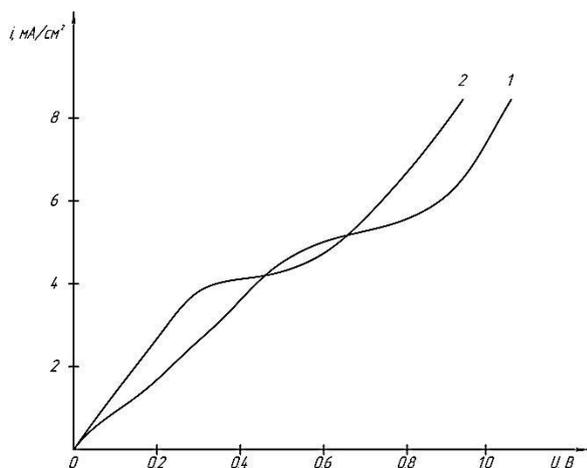


Рисунок 6 – Поляризационные кривые биполярной мембраны МБ-3 в растворах бисульфита натрия (1) и сульфита натрия (2)

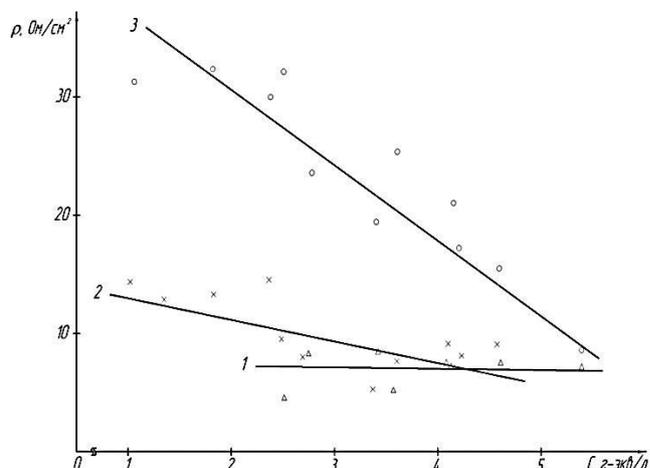


Рисунок 7 – Зависимость поверхностного сопротивления биполярной мембраны МБ-3 на первом (1), втором (2) и третьем (3) участках ВАХ от концентрации раствора

Представленные данные показывают, что наименьшим поверхностным сопротивлением характеризуются допредельные участки поляризационной кривой. При этом в области концентраций 2–5 г-экв/л поверхностное сопротивление биполярной мембраны практически не зависит от концентрации раствора.

Наибольшим поверхностным сопротивлением обладают мембраны на участках ВАХ, где происходит диссоциация бисульфит-иона. Причем при повышении концентрации раствора поверхностное сопротивление мембраны убывает по линейному закону.

Это может быть объяснено тем, что анионитовая часть мембраны обладает наибольшим сопротивлением в сульфит-форме, доля которой в мембране возрастает по мере увеличения концентрации раствора.

Малое поверхностное сопротивление мембраны на третьем участке поляризационной кривой объясняется переходом мембраны в  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  формы, обладающие незначительным поверхностным сопротивлением.

При увеличении температуры поверхностное сопротивление мембраны МБ-3 на всех участках ВАХ уменьшается (рисунок 8). Указанная зависимость может быть представлена следующим уравнением:

$$\chi_{\text{МБ}} = \chi_0 \cdot \exp \left[ \frac{E_{\text{МБ}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right], \quad (9)$$

где  $\chi_0$  – поверхностная проводимость мембраны при температуре 20 °С,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ;

$E_{\text{МБ}}$  – энергия активации, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

$T$  – температура раствора, К.

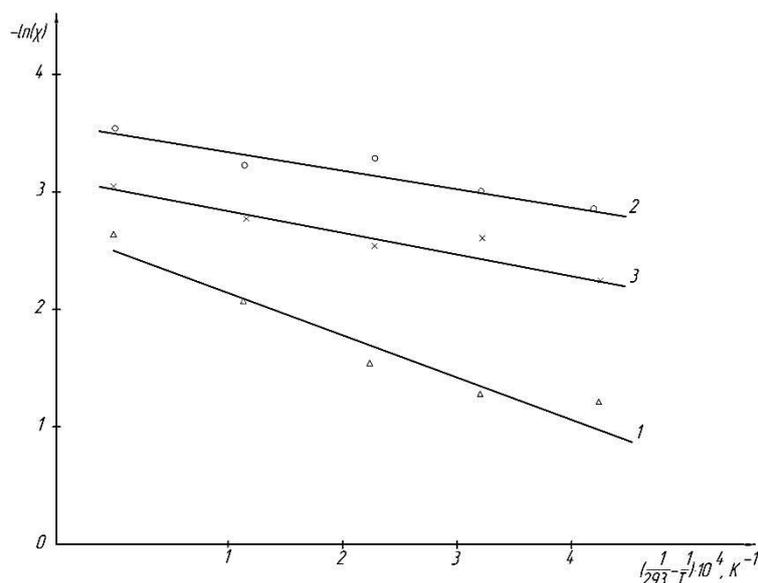


Рисунок 8 – Зависимость поверхностной проводимости биполярной мембраны МБ-3 на первом (1), втором (2) и третьем (3) участках ВАХ от температуры раствора

Для указанных выше трех участков ВАХ применяются численные значения показателей, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Значения показателей поверхностной проводимости и энергии активации для исследуемых участков ВАХ

Участок ВАХ	Поверхностная проводимость мембраны при температуре 20 °С, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	Энергия активации, Дж/моль
1	0,0801	29600
2	0,0301	12800
3	0,0492	14200

При конверсии бисульфита натрия в сульфит и диоксид серы наибольший практический интерес представляет третий участок ВАХ биполярной мембраны, который характеризует поляризацию мембраны в условиях, когда на границе «катионит – анионит» перенос тока осуществляется ионами Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>.

Зависимость поверхностной проводимости от концентрации и температуры раствора бисульфита натрия может быть представлена следующей формулой:

$$\chi_{MB} = (b + d \cdot C) \cdot \exp \left[ -\frac{E_{MB}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right], \quad (10)$$

где  $C$  – концентрация раствора, г-экв/л;

$b$ ,  $d$  – константы уравнения.

Зависимость первого и второго участков ВАХ предельных плотностей тока от концентрации и температуры раствора представлены на рисунках 9 и 10. Представленные зависимости могут быть выражены формулами:

$$i_{np1} = 3,77 \cdot 10^{-12} \cdot T^{4,46} \cdot C^{2,81}; \quad (11)$$

$$i_{npII} = 9,44 \cdot 10^{-10} \cdot T^{3,84} \cdot C^{1,98}. \quad (12)$$

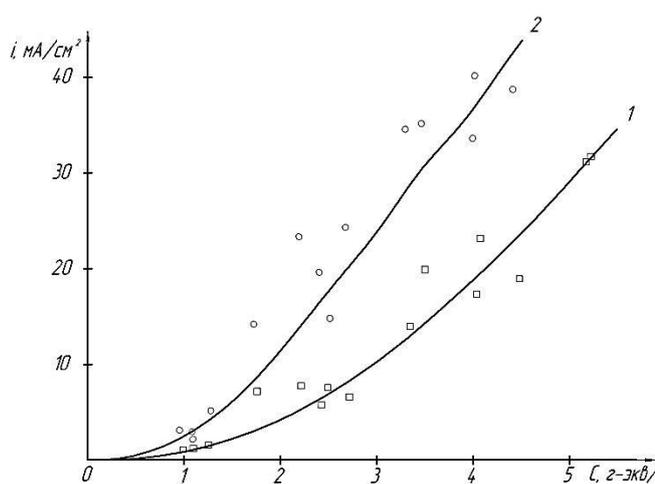


Рисунок 9 – Зависимость первого (1) и второго (2) предельных токов от концентрации раствора

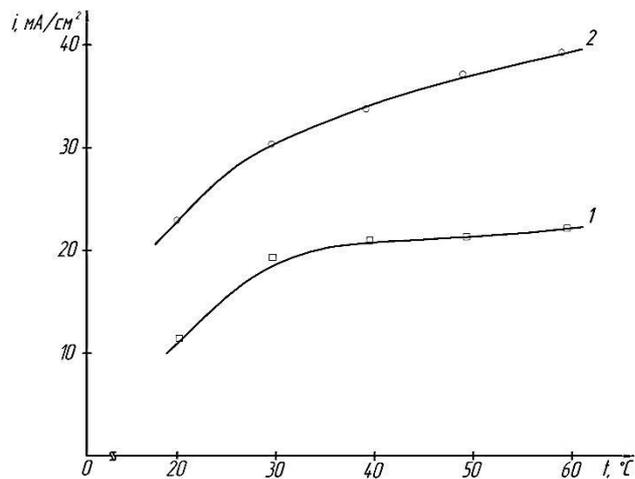


Рисунок 10 – Зависимость первого (1) и второго (2) предельных токов от температуры раствора

Вольт-амперные зависимости катионитовой мембраны МК-40 в растворах бисульфита натрия представляют собой линейные зависимости во всех исследуемых диапазонах концентраций и температур раствора.

Зависимость поверхностной проводимости, рассчитанной по ВАХ, от концентрации и температуры раствора представлены на рисунках 11 и 12.

Приведенные зависимости могут быть описаны функцией вида

$$\chi_K = (f + g \cdot C) \cdot \exp \left[ -\frac{E_K}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right], \quad (13)$$

где  $E_K$  – энергия активации, Дж/моль;

$f$ ,  $g$  – константы уравнения.

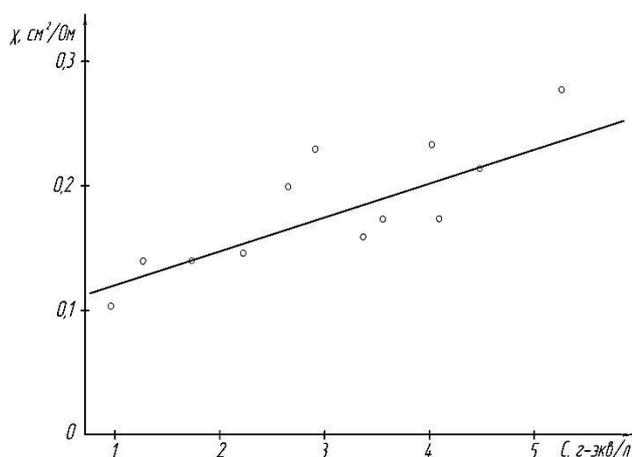


Рисунок 11 – Зависимость поверхностной проводимости мембраны МК-40 от концентрации раствора бисульфита натрия

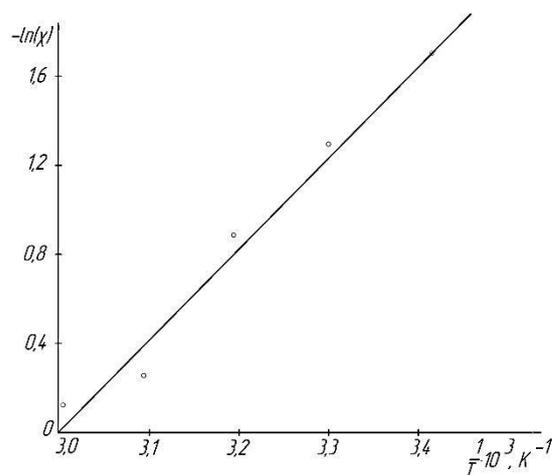


Рисунок 12 – Зависимость поверхностной проводимости мембраны МК-40 от температуры раствора бисульфита натрия

Таким образом, при расчете падения напряжения на элементарной ячейке биполярного электродиализного бридера для конверсии бисульфита натрия в сульфат натрия и диоксид серы, падение напряжения на мембранах площадью  $1 \text{ см}^2$  можно рассчитать по формуле

$$U_m = a + \frac{i}{(b + d \cdot C) \cdot \exp\left[-\frac{E_{MB}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right]} + \frac{i}{(f + g \cdot C) \cdot \exp\left[-\frac{E_K}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right]}. \quad (14)$$

Подставив в указанное уравнение численные значения, получим выражение следующего вида:

$$U_m = 0,66 + \frac{i}{(0,049 + 0,21 \cdot C) \cdot \exp\left[-\frac{14200}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right]} + \frac{i}{(0,097 + 0,026 \cdot C) \cdot \exp\left[-\frac{32900}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right]}. \quad (15)$$

Плотность тока, выше которой начинается перенос ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  через биполярную мембрану и, соответственно, начинается конверсия бисульфита натрия в сульфит, может быть рассчитана по формуле (12).

### **Выводы**

1. Применение электрохимических регенераторов, работа которых основана на использовании электродиализных бридеров с биполярными мембранами, позволяет реализовать бессточную технологию десульфуризации дымовых газов с получением в качестве восстановленного продукта диоксида серы.

2. Применение электрохимических регенераторов поглотителя диоксида серы позволяет исключить сброс засоленных стоков в окружающую среду и обеспечить получение высоколиквидного химического продукта – диоксида серы.

3. Исследованы вольт-амперные характеристики биполярной мембраны МБ-3 в растворе бисульфита натрия и выведены аналитические зависимости поверхностного сопротивления мембран от температуры и концентрации раствора.

4. Исследованы вольт-амперные характеристики катионитовой мембраны МК-40 в растворе бисульфита натрия и выведены аналитические зависимости поверхностного сопротивления мембран от температуры и концентрации раствора бисульфита натрия.

### **Список литературы**

1. Дариенко, О. Л. Совершенствование процессов очистки газов тепловых электростанций от диоксида серы с применением электродиализной технологии / О. Л. Дариенко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2017. – № 5(127). – С. 55–61.
2. Высоцкий, С. П. Применение электрохимических реакторов для восстановления поглотителя диоксида серы из дымовых газов / С. П. Высоцкий, О. Л. Дариенко // Вести Автомобильно-дорожного института = Bulletin of the Automobile and Highway Institute. – 2020. – № 1(32). – С. 33–40.
3. Высоцкий, С. П. Проблемы защиты атмосферы от загрязнения / С. П. Высоцкий, А. С. Гавриленко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 3(5), часть 2. – С. 169–172.
4. 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. – 2017. – Vol. 64, Issue 7. – P. 542–548.
5. Росляков, П. В. Внедрение наилучших доступных технологий сероочистки и золоулавливания на российских ТЭС / П. В. Росляков, О. Е. Кондратьева, В. В. Баранов // Электрические станции. – 2020. – № 6(1067). – С. 13–20.
6. Дариенко, О. Л. Повышение эффективности абсорбции диоксида серы в процессе десульфуризации газовых

выбросов теплоэлектростанций / О. Л. Дариенко // Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике. – 2017. – Т. 3, № 1–1(3). – С. 18–22.

7. Ермолова, С. А. Экологический мониторинг атмосферного воздуха в зоне влияния ОП «Зуевская ТЭС» РП «Энергия Донбасса» / С. А. Ермолова // Вестник студенческого научного общества ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет». – 2021. – Т. 1, № 13. – С. 70–74.

8. Демина, О. А. Модельное описание электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций раствора электролита / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 641–645.

**О. Л. Дариенко, Е. Ю. Руднева, Д. Р. Цибульняк**  
*Автомобильно-дорожный институт*

*ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка*

**Исследование вольт-амперных характеристик электродиализной технологии очистки отходящих газов тепловых электростанций**

В мировой практике обезвреживания газовых выбросов тепловых электростанций наибольшее распространение получили поглотительные способы газоочистки, характеризующиеся рядом недостатков, наличие которых затрудняет их широкое применение. Показано, что альтернативным вариантом процесса десульфурзации дымовых газов может быть применение сульфита натрия в качестве реагента-поглотителя диоксида серы. Полученный продукт реакции – бисульфит натрия восстанавливается до сульфита в электродиализном бридере с получением диоксида серы.

Результатом проведенного исследования является получение следующих выводов:

1. Применение электрохимических регенераторов, работа которых основана на использовании электродиализных бридеров с биполярными мембранами, позволяет реализовать бессточную технологию десульфурзации дымовых газов с получением в качестве восстановленного продукта – диоксида серы.

2. Применение электрохимических регенераторов поглотителя диоксида серы позволяет исключить сброс засоленных стоков в окружающую среду и обеспечить получение высоколиквидного химического продукта – диоксида серы.

3. Исследованы вольт-амперные характеристики биполярной мембраны МБ-3 в растворе бисульфита натрия и выведены аналитические зависимости поверхностного сопротивления мембран от температуры и концентрации раствора.

4. Исследованы вольт-амперные характеристики катионитовой мембраны МК-40 в растворе бисульфита натрия и выведены аналитические зависимости поверхностного сопротивления мембран от температуры и концентрации раствора бисульфита натрия.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЙ БРИДЕР, ИОНИТОВАЯ МЕМБРАНА, БИПОЛЯРНАЯ МЕМБРАНА, СОРБЦИЯ, ТЕМПЕРАТУРА, КОНЦЕНТРАЦИЯ, РАСТВОР, ДИОКСИД СЕРЫ

**О. Л. Darienko, E. Yu. Rudneva, D. R. Tsybulniak**

*Automobile and Road Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka*

**Current-voltage Characteristics Investigation of the Electrodialysis Technology for Cleaning Waste Gases of the Thermal Power Plants**

In the world practice of the gas emissions neutralization from the thermal power plants, the absorption methods of gas cleaning are widespread, but they are characterized by a number of disadvantages, the presence of which makes it difficult to widely use them. It is shown that the alternative variant of the flue gas desulfurization process can be the use of the sodium sulfite as a reactant-absorber of the sulfur dioxide. The resulting reaction product, sodium bisulfate, is reduced to the sulfite in an electrodialysis breeder to produce the sulfur dioxide.

The result of the study is the following conclusions:

1. The use of electrochemical regenerators, the operation of which is based on the use of electrodialysis breeders with bipolar membranes, makes it possible to implement a drainless technology for flue gas desulfurization with the production of the sulfur dioxide as a reduced product.

2. The use of electrochemical regenerators of the sulfur dioxide absorber makes it possible to exclude the discharge of saline effluents into the environment and ensure the production of a highly liquid chemical product – sulfur dioxide.

3. The volt-ampere characteristics of the MB-3 bipolar membrane in the sodium bisulfite solution are studied, and analytical dependences of the surface resistance of the membranes on the temperature and concentration of the solution are derived.

4. The volt-ampere characteristics of the МК-40 cation exchange membrane in a sodium bisulfite solution are studied, and analytical dependences of the surface resistance of the membranes on the temperature and concentration of the sodium bisulfite solution are derived.

ELECTRODIALYSIS BREEDER, IONITE MEMBRANE, BIPOLAR MEMBRANE, SORPTION, TEMPERATURE, CONCENTRATION, SOLUTION, SULFUR DIOXIDE

**Сведения об авторах:**

**О. Л. Дариенко**

SPIN-код РИНЦ: 4259-2959  
Телефон: +38 (071) 330-85-05  
Эл. почта: osnovi.ekologiyi@gmail.com

**Д. Р. Цибульняк**

Телефон: +38 (071) 330-85-05

**Е. Ю. Руднева**

SPIN-код РИНЦ: 8572-9465  
Телефон: +38 (071) 392-20-32  
Эл. почта: rudneva\_elena@mail.ru

*Статья поступила 14.02.2022*

*© О. Л. Дариенко, Е. Ю. Руднева, Д. Р. Цибульняк, 2022*

*Рецензент: В. В. Лихачева, канд. техн. наук, доц., АДИ ГОУВПО «ДОННТУ»*