

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042063**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.12.30**

(21) Номер заявки  
**202192846**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.11.16**

(51) Int. Cl. **B01D 53/50** (2006.01)  
**B01D 53/14** (2006.01)  
**C01B 17/60** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ГАЗА**

---

(31) **2021112788**

(32) **2021.04.30**

(33) **RU**

(43) **2022.11.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "СЕВЕРО-  
ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.К.  
АММОСОВА" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Иванова Мария Сергеевна,  
Вишнецкая Марина Викторовна,  
Томский Кирилл Олегович (RU)**

(74) Представитель:

**Винокуров А.А. (RU)**

(56) RU-C1-2504425  
JP-A-S62273037  
CN-A-1515347  
RU-C2-2408420  
RU-C2-2674963

---

(57) Изобретение относится к химической промышленности, а именно к способам удаления и утилизации диоксида серы из газовых потоков, например дымовых газов отопительных и других тепловых установок. Способ удаления и утилизации диоксида серы из газа включает подачу газового потока, содержащего диоксид серы, через по меньшей мере одну емкость, заполненную абсорбирующей средой - суспензией фторида кальция, насыщенной кислородом. При этом мольное соотношение между содержанием фторида кальция и кислорода составляет в пределах 1:15-1:5. Образующиеся в процессе окисления побочные продукты (серная кислота) отделяют от абсорбирующей среды, а отработанный фторид кальция регенерируют путем ее насыщения кислородом и рециркулируют насыщенную суспензию в процесс. Процесс каталитического окисления выполняют при температуре 10-25°C и атмосферном давлении. Заявленное изобретение позволяет повысить эффективность утилизации диоксида серы, при этом процесс очистки осуществляется при обычной температуре и атмосферном давлении. Кроме того, продукт утилизации может быть использован в качестве сульфатов, например, в дорожном строительстве, медицине, в сельском хозяйстве, в качестве удобрения.

---

**042063**  
**B1**

**042063**  
**B1**

Изобретение относится к химической промышленности, а именно к способам удаления и утилизации диоксида серы из газовых потоков, например дымовых газов отопительных и других тепловых установок.

В дымовых газах тепловых устройств, использующих угольное топливо, а также ряда других технологических производств содержится диоксид серы. В большинстве случаев его наличие обусловлено распадом сульфата кальция - компонента минеральной части углей. В зависимости от температуры, химического состава углей и коэффициента избытка воздуха, концентрация диоксида серы в дымовых газах может изменяться в широких пределах.

Одним из способов решения задачи быстрой утилизации лишнего диоксида серы является его использование в качестве строительного блока, например, в дорожном строительстве, медицине, в сельском хозяйстве и в качестве удобрения.

Известен способ сокращения содержания диоксида серы в дымовом газе, выходящего из котельной установки с циркулирующим псевдоожиженным слоем (см. RU № 2673285, кл. B01D 53/50, опубл. 23.11.2018). Недостаток известного решения заключается в сложности выполнения технологических процессов по способу.

Известен способ удаления диоксида серы из газовых потоков с применением диоксида титана в качестве катализатора (см. RU № 2671336, кл. C01B 17/04, опубл. 30.10.2018), по которому для каталитического восстановления применяют катализатор для катализирования реакции между монооксидом углерода и диоксидом серы для получения диоксида углерода и серы.

Недостатком известного технического решения является использование дорогостоящих катализаторов и высоких температур.

По способу усовершенствованной очистки от диоксида серы (см. RU 2642668, кл. B01D 53/14, B01D 53/50, C01B 17/04, опубл. 25.01.2018), включающему процессы обеспечения отходящего газа плавильной печи, выполняют отделение диоксида серы от отходящего газа с получением концентрированного диоксида серы и отходящего газа для выброса в атмосферу, смешивание концентрированного диоксида серы с топливным газом, нагревание полученной смеси топливного газа и диоксида серы путем сжигания топливного газа, содержащегося в смеси топливного газа и диоксида серы, с кислородом так, чтобы концентрированный диоксид серы и топливный газ вступали в реакцию с образованием смеси газообразных продуктов, содержащей серу и сероводород, и удаление большей части серы и сероводорода из смеси газообразных продуктов, при этом оставшуюся смесь газообразных продуктов дожигают перед выбросом в атмосферу.

Недостатком известного способа очистки является образование побочного продукта - сажи, и проведение очистки при высоких температурах.

Более близким к изобретению является способ улавливания диоксида серы из газового потока (см. RU № 2674963, кл. B01D 53/14, B01D 53/50, опубл. 13.12.2018), который включает введение сырьевого газового потока в контакт с водной обедненной абсорбирующей средой, содержащей химический растворитель, содержащий регенерируемый абсорбент, физический растворитель и одну или несколько термостабильных солей. При этом регенерируемый абсорбент представляет собой амин, а соотношение между содержанием физического растворителя и регенерируемого абсорбента составляет 0,5-2,5 мас.%; между содержанием термостабильных солей и регенерируемого абсорбента - 0,29-0,37 мас.%. Значение pH у обедненной абсорбирующей среды составляет 6 и менее.

Однако известное решение не является достаточно эффективным вследствие использования сложной системы с последующей регенерацией сорбента.

Задача, на решение которой направлено заявленное изобретение, выражается в повышении эффективности процессов утилизации диоксида серы.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в получении способа очистки от диоксида серы, позволяющего проводить процесс очистки при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для решения поставленной задачи способ удаления и утилизации диоксида серы из газа, включающий введение газового потока в контакт с обедненной абсорбирующей средой для абсорбирования диоксида серы и получения подвергнутого обработке газового потока, обедненного по диоксиду серы, и отработанной абсорбирующей среды, отличается тем, что в качестве абсорбирующей среды используют суспензию фторида кальция, насыщенную кислородом, при этом молярное соотношение между содержанием фторида кальция и кислорода составляет в пределах 1:15-1:5, для чего, газовый поток пропускают через объем абсорбирующей среды при температуре 10-25°C и атмосферном давлении, образующийся в процессе каталитического окисления побочный продукт отделяют от абсорбирующей среды, а отработанную абсорбирующую среду регенерируют путем насыщения кислородом для повторного использования в процессе очистки газового потока от диоксида серы.

Сопоставительный анализ признаков заявленного решения с признаками аналогов свидетельствует о соответствии заявленного решения критерию "новизна".

Признаки отличительной части формулы изобретения позволяют проводить процесс очистки в условиях низкой температуры и атмосферного давления с получением продукта, используемого в качестве

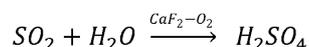
сульфатов, например, в дорожном строительстве, медицине, в сельском хозяйстве, в качестве удобрения. Степень очистки, при этом, составляет практически 100% в стехиометрическом расчете.

Заявленное техническое решение поясняется чертежом, на чертеже показана функциональная схема процесса очистки от диоксида серы.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Поток газов, содержащих диоксид серы, при температуре 10-25°C и атмосферном давлении прокачивают через емкость, заполненную суспензией фторида кальция, насыщенной кислородом с концентрацией 60-80 мас.%. Насыщенный кислородом фторид кальция представляет собой сильный окислитель и в результате химической реакции с диоксидом серы образует серную кислоту, причем, концентрация кислоты составит 60-80 мас.%.  
Момент фиксирования проскока диоксида серы в составе очищенного газа является сигналом для прекращения подачи очищаемого от диоксида серы газа в емкость с суспензией фторида кальция и последующего перевода тока газа во вторую емкость, заполненную новой порцией суспензии фторида кальция, насыщенной кислородом (CaF<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>). При этом отработанный фторид кальция направляют на регенерацию, заключающуюся во вновь насыщении суспензии фторида кальция кислородом. После регенерации полученный CaF<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> рециркулируют в процесс очистки (см. чертеж).

Таким образом, насыщение суспензии фторида кальция кислородом выполняют путем прокачки через объем суспензии воздуха или газообразного кислорода. При этом молярные отношения CaF<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> насыщения составляют 1:15-1:5. Окисление диоксида серы в каталитической системе суспензии CaF<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> можно представить в следующем виде:



По экспериментальным данным степень очистки дымовых газов от диоксида серы составляет около 100%.

Приведенный ниже пример иллюстрирует, но не ограничивает заявленное техническое решение.

Пример.

Эксперимент по очистке газов от диоксида серы путем его окисления проводили в лабораторных условиях при температуре 20°C и атмосферном давлении. Активацию фторида кальция проводили путем насыщения кислородом, прокачивая воздухом в течение 30 мин. Объем суспензии фторида кальция, насыщенного кислородом (CaF<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), составил 200 мл.

Диоксид серы пропускали через объем CaF<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> со скоростью 65 мл/мин. Для чего, газ из баллона барботировали через емкость, заполненную CaF<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. В результате диоксид серы был обнаружен на выходе из реакционной емкости на 10-й минуте проведения процесса. До этого момента в результате протекающей химической реакции диоксид серы связывался и на выходе из системы не фиксировался. После фиксации проскока диоксида серы подачу газа переключали на вторую емкость. Образовавшийся в результате каталитического окисления раствор серной кислоты отделяли от суспензии.

Водную суспензию фторида кальция в первой емкости подвергали повторному насыщению кислородом воздуха. Прокачку воздуха выполняли в течение часа до достижения максимального содержания кислорода в суспензии. Насыщенную суспензию рециркулировали в процесс очистки, при этом количество фторида кальция оставалось неизменным.

Таким образом, описываемый способ очистки от диоксида серы позволяет проводить процесс в условиях относительно низких температур и атмосферного давления с получением продукта очистки, используемого в качестве сульфатов, например, в дорожном строительстве, медицине, в сельском хозяйстве, в качестве удобрения. Степень очистки составляет практически 100% стехиометрически.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ удаления и утилизации диоксида серы из газа, включающий введение газового потока в контакт с обедненной абсорбирующей средой для абсорбирования диоксида серы и получения подвергнутого обработке газового потока, обедненного по диоксиду серы, и отработанной абсорбирующей среды, отличающийся тем, что в качестве абсорбирующей среды используют суспензию фторида кальция, насыщенную кислородом, при этом молярное соотношение между содержанием фторида кальция и кислорода составляет в пределах 1:15-1:5, для чего, газовый поток пропускают через абсорбирующую среду при температуре 10-25°C и атмосферном давлении, выделяемый в процессе каталитического окисления побочный продукт отделяют от абсорбирующей среды, отработанную абсорбирующую среду регенерируют путем насыщения кислородом для повторного использования.

