

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192846** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.30

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

(22) Дата подачи заявки
2021.11.16

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ГАЗА

(31) 2021112788

(32) 2021.04.30

(33) RU

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

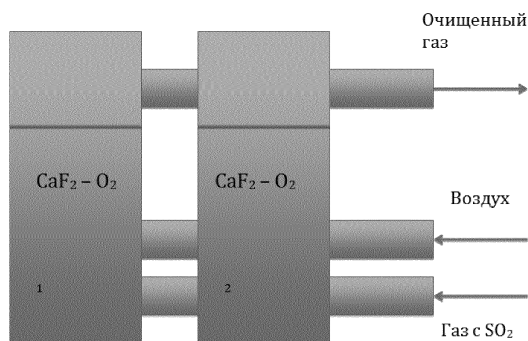
(72) Изобретатель:

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

(74) Представитель:

Винокуров А.А. (RU)

(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, по меньшей мере через 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.



A1

202192846

202192846

A1

Способ удаления и утилизации диоксида серы из газа

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 масс. %; между содержанием термостабильных солей и регенерируемого абсорбента - 0,29- 0,37 масс. %. 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 мольное соотношение между содержанием фторида кальция и кислорода составляет в пределах $1:15 \div 1:5$, для чего, газовый поток пропускают через объем абсорбирующей среды при температуре $10-25^{\circ}\text{C}$ 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 позволяет 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.

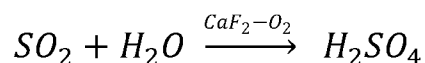
Заявленное техническое решение поясняется чертежом, на фигуре показана функциональная схема процесса очистки от диоксида серы.

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 масс. %. 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 масс. %.

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 (CaF₂-O₂). При этом отработанный фторид кальция направляют на регенерацию, заключающуюся во вновь насыщении суспензии фторида кальция кислородом. После регенерации полученный CaF₂-O₂ рециркулируют в процесс очистки (см. фигуру).

Таким образом, насыщение суспензии фторида кальция кислородом выполняют путем прокачки через объем суспензии воздуха или газообразного кислорода. При этом мольные отношения CaF₂:O₂ насыщения составляют 1:15÷1:5. Окисление диоксида серы в каталитической системе суспензии CaF₂:O₂ 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 ($\text{CaF}_2\text{-O}_2$), составил 200 мл.

Диоксид серы пропускали через объем $\text{CaF}_2\text{-O}_2$ со скоростью 65 мл/мин. Для чего, газ из баллона барботировали через емкость, заполненную $\text{CaF}_2\text{-O}_2$. 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.

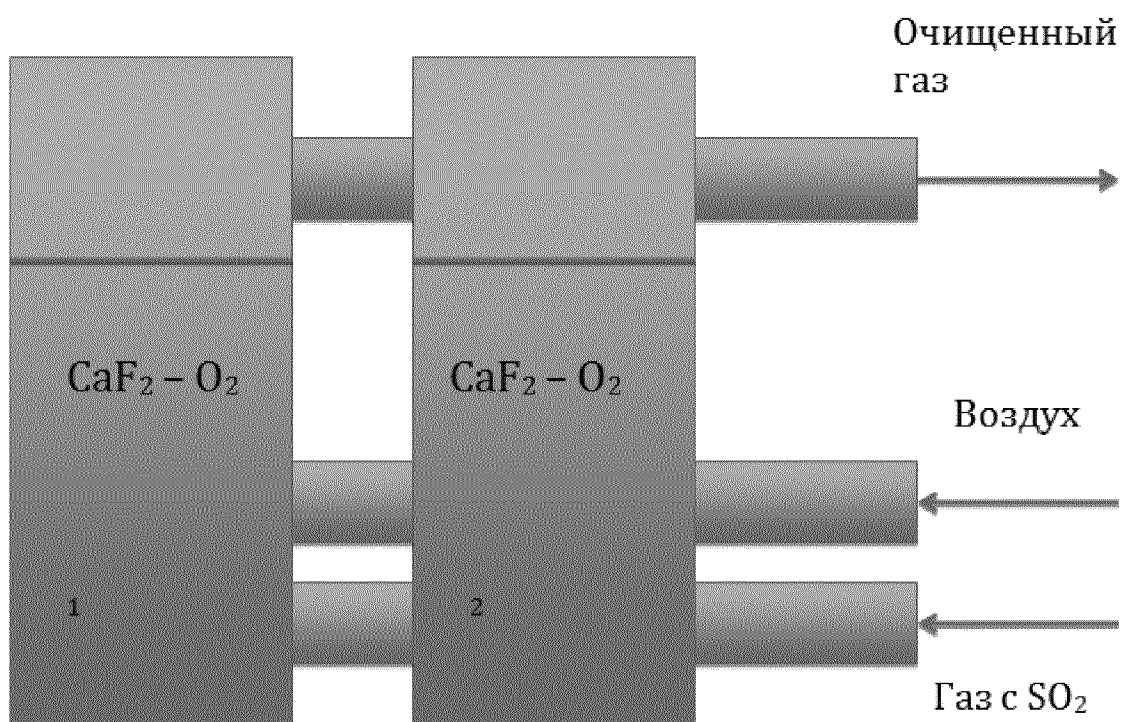
Водную суспензию фторида кальция в первой емкости подвергали повторному насыщению кислородом воздуха. Прокачку воздуха выполняли в течение часа до достижения максимального содержания кислорода в суспензии. Насыщенную суспензию рециркулировали в процесс очистки, при этом количество фторида кальция оставалось 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 мольное соотношение между содержанием фторида кальция и кислорода составляет в пределах $1:15 \div 1:5$, для чего, газовый поток пропускают через абсорбирующую среду при температуре $10-25^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении, выделяемый в процессе каталитического окисления побочный продукт отделяют от абсорбирующей среды, отработанную абсорбирующую среду регенерируют путем насыщения кислородом для повторного использования.

Способ удаления и утилизации диоксида серы из газа



Фигура

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202192846

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C01B 17/60 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

B01D 53/00, 53/14, 53/50, 53/60, 53/86, 15/00, 57/00, B01J 20/00, 20/02, C01B 17/00, 17/60

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, PATENTSCOPE, ESPACENET, ЯНДЕКС ПАТЕНТЫ, GOOGLE PATENTS

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	RU 2504425 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА ИМЕНИ И.М.ГУБКИНА) 2014-01-20 формула, с.4, Примеры 1-2	1
Y	JP S 62273037 A (BAVCOCK HITACHI) 1987-11-27 формула, с.170-171	1
A	CN 1515347 A (ZHUANG SHUTIAN) 2004-07-28 формула, реферат	1
A	RU 2408420 C2 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ВЕДУЩИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ", ФГУП "УРАЛЬСКИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ") 2009-08-10 формула, с.4-5	1
A	RU 2674963 C2 (КЭНСОЛВ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК) 2017-12-08 формула, с.4-5, 24, 29	1

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

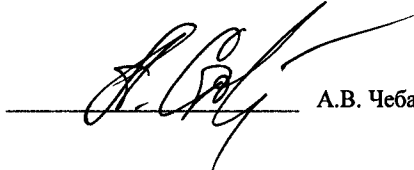
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **30/03/2022**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины


А.В. Чебан