



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 53/02 (2018.08); B01D 53/46 (2018.08); B01D 2257/20 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018104414, 05.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.02.2018Дата регистрации:
09.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.02.2018

(45) Опубликовано: 09.01.2019 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

350063, г. Краснодар, ул. Мира - ул.
Октябрьская, 32/46, Филиал ООО "Газпром
трансгаз Краснодар" ИТЦ, И.о. начальника -
А.А. Кислуну

(72) Автор(ы):

Ткаченко Игорь Григорьевич (RU),
Шабля Сергей Геннадьевич (RU),
Твардиевич Сергей Вячеславович (RU),
Левин Игорь Геннадьевич (RU),
Шатохин Александр Анатольевич (RU),
Гераськин Вадим Георгиевич (RU),
Кислун Алексей Андреевич (RU),
Шабров Сергей Николаевич (RU),
Шабров Петр Николаевич (RU),
Васинёва Марина Владимировна (RU),
Завалинская Илона Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Газпром трансгаз Краснодар" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2172641 C1, 27.08.2001. RU
2556656 C1, 10.07.2015. RU 2504425 C1,
20.01.2014. RU 2274485 C2, 20.04.2006. EP
438282 B1, 20.03.1996. JP 5111618 A, 07.05.1993.
WO 1993005868 A1, 01.04.1993. US 5527517
A1, 18.06.1996.

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области охраны окружающей среды и может быть использовано для очистки дымовых газов промышленных объектов, в которых присутствует выброс в атмосферу продуктов горения, в частности для улавливания из дымовых газов загрязняющих веществ, таких как NO_x, SO₂, CO, CO₂, и твердых частиц. Заявлен способ комплексной очистки дымовых газов. Способ включает последовательное пропускание газов через слой адсорбента, а затем через слой окислительно-восстановительного катализатора на основе окислов марганца и меди. В изобретении использован первым по ходу очищаемых газов

фильтр из графитированного пористого материала, очищающий от механических примесей и восстанавливающий NO и SO₂, затем блок очистки от CO с послышной загрузкой адсорбентов, первый слой которого является цеолитом с размерами пор 4-5 ангстрем (например, типа NaA), второй слой является адсорбентом, состоящим из 50-60 мас.% диоксида марганца MnO₂, 20-40 мас.% оксида меди (II) CuO, связующего - остальное (например, гопкалит), затем блок абсорбции оксидов азота, углерода и серы. В качестве окислителя - перекись водорода. Изобретение позволяет очистить дымовые газы от основных примесей: пыли, сажи, оксидов

углерода, азота, серы - в одной линии без дополнительных энергозатрат с высокой

степенью очистки дымовых газов от вредных примесей. 1 ил., 2 табл., 4 пр.

R U 2 6 7 6 6 4 2 C 1

R U 2 6 7 6 6 4 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01D 53/02 (2018.08); B01D 53/46 (2018.08); B01D 2257/20 (2018.08)(21)(22) Application: **2018104414, 05.02.2018**(24) Effective date for property rights:
05.02.2018Registration date:
09.01.2019

Priority:

(22) Date of filing: **05.02.2018**(45) Date of publication: **09.01.2019** Bull. № 1

Mail address:

**350063, g. Krasnodar, ul. Mira - ul. Oktyabrskaya,
32/46, Filial OOO "Gazprom transgaz Krasnodar"
ITTS, I.o. nachalnika - A.A. Kislunu**

(72) Inventor(s):

**Tkachenko Igor Grigorevich (RU),
Shablya Sergej Gennadevich (RU),
Tvardievich Sergej Vyacheslavovich (RU),
Levin Igor Gennadevich (RU),
Shatokhin Aleksandr Anatolevich (RU),
Geraskin Vadim Georgievich (RU),
Kislun Aleksej Andreevich (RU),
Shabrov Sergej Nikolaevich (RU),
Shabrov Petr Nikolaevich (RU),
Vasineva Marina Vladimirovna (RU),
Zavalinskaya Iлона Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Gazprom transgaz Krasnodar" (RU)**(54) **METHOD OF COMPLEX FLUID GAS CLEANING**

(57) Abstract:

FIELD: environmental protection.

SUBSTANCE: invention relates to the field of environmental protection and can be used to clean the flue gases of industrial facilities in which there is an emission of combustion products into the atmosphere, in particular for trapping pollutants such as NO_x, SO₂, CO, CO₂, and particulate matter from flue gases. Claimed method of integrated cleaning of flue gases. Method includes the sequential transmission of gases through a layer of adsorbent, and then through a layer of redox catalyst based on manganese and copper oxides. In the invention, a filter made of graphitized porous material is used first along the cleaned gases, purifying from mechanical impurities and restoring NO

and SO₂, then the CO purification unit with layer-by-layer loading of adsorbents, the first layer of which is a zeolite with a pore size of 4-5 angstroms (for example, of the NaA type), second layer is an adsorbent consisting of 50-60 wt.% manganese dioxide MnO₂, 20-40 wt.% copper (II) oxide CuO, the binder is the rest (e.g., hopcalite), then the absorption block of nitrogen oxides, carbon and sulfur. As an oxidizing agent hydrogen peroxide is used.

EFFECT: invention allows to clean flue gases from the main impurities: dust, soot, carbon oxides, nitrogen, sulfur – in one line without additional energy consumption with a high degree of purification of flue gases from harmful impurities.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 4 ex

Изобретение относится к области охраны окружающей среды и может быть использовано для очистки дымовых газов промышленных объектов, в которых присутствует выброс в атмосферу продуктов горения, в частности, для улавливания из дымовых газов загрязняющих веществ, таких как NO_x , SO_2 , CO , CO_2 и твердых частиц.

5 Способ разработан для объектов и установок, для которых характерно образование дымовых газов с достаточно низким содержанием токсичных веществ, например, дизельных электростанций, устройств сжигания природного газа, бытовых котлов и т.п.

10 Дымовые газы от сжигания жидкого или газообразного топлива в общем случае представляют собой газовую смесь, содержащую оксиды углерода CO и CO_2 , оксиды азота (II, IV), диоксид серы, частицы сажи, пыль.

Наиболее опасными веществами в выбросах дымовых газов являются оксид углерода CO и оксиды азота и серы.

15 Оксид углерода CO чрезвычайно токсичен, переносится на большие расстояния от источников выброса, долго может находиться в неизменном виде в приземном слое атмосферы. Основная опасность CO для животных и человека обусловлена его способностью связываться с гемоглобином крови легче, чем кислород. Сернистый газ SO_2 в атмосфере постепенно окисляется до серного ангидрида, а последний при
20 взаимодействии с водой образует серную кислоту. Из атмосферы сернистый газ и продукты его химических превращений вымываются с осадками, поступая в водоемы, почву. Оксиды азота в атмосфере также образуют химически агрессивные кислоты. Большая токсичность этих веществ обуславливает необходимость тщательной очистки от них промышленных газов, выбрасываемых в атмосферу.

25 Способов очистки дымовых газов существует множество, они представлены в различных вариантах очистки от одного или смеси веществ, и в общем случае способы можно разделить на группы:

- жидкофазные (мокрые), в основе которых лежит процесс обратимой или необратимой абсорбции;
- 30 - полусухие, сочетающие абсорбционно-адсорбционные методы, а также электронно-лучевой и метод коронного разряда;
- газофазные (сухие), включающие в себя каталитические, термические и адсорбционные, некоторые методы физического воздействия (например, акустических колебаний).

35 Например, в [1] (патент RU 2556656) описан способ мокрой очистки дымовых газов от твердых и токсичных элементов, в котором поток отходящих дымовых газов проходит через последовательно соединенные эмульгаторы в виде набора бесшовных труб из прочных износостойких сплавов титана, расположенные в одной линии очистки для золоочистки, абсорбции окислов серы, азота, поглощения двуокиси углерода.
40 Недостаток данного способа состоит в том, что не обеспечивается глубокая очистка от угарного газа.

Известен также способ очистки газов от двуокиси серы путем контактирования с сорбентом. В качестве сорбента используют суспензию железомарганцевых конкреций с их содержанием в суспензии 5-30 масс. и размером частиц 0,074-2,0 мм [2] (авторское
45 свидетельство СССР 1191720688, В01В 53/02, 1992). Недостатком данного способа является необходимость предварительного приготовления суспензии с определенным содержанием железомарганцевых конкреций и соблюдения размера их частиц, а также необходимость регенерации данного сорбента.

В [3] (патент RU 2504425) описан способ комплексной очистки различных газообразных выбросов промышленных производств путем прокачивания потока очищаемых газов через емкость, заполненную 5,0-10,0 М водным раствором трифторуксусной кислоты, насыщенным кислородом, отделения образовавшихся побочных продуктов и их утилизации, а также регенерацию отработанного раствора трифторуксусной кислоты путем насыщения кислородом и рециркуляцию регенерированного раствора. Недостатком данного способа является необходимость организации и поддержания реагентного хозяйства и повышенные эксплуатационные затраты. Кроме того, способу свойственна высокая агрессивность среды, приводящая к необходимости соблюдения мер защиты при контакте с ней и к коррозии оборудования, связанной с проблемами экологического характера.

Широко известны способы очистки дымовых газов, основанные на контакте с различными окислителями [4] (патент РФ 2403081); [5] (Шубов Л.Я., Ставрoнский М.Е., Шехирев Д.В. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе): разд. 5.3.7.2. - ГОУВПО «МГУС». - М., 2006.); [6] (патент РФ 2100058), щелочными компонентами [7, 8, 9] (Патенты РФ 2134148, 2199374, 2329090).

Ряд работ [10, 11, 12, 13] (Патенты РФ 2274485; 2140811; 2064834; Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. - М.: Химия, 1991) посвящен каталитической очистке воздуха замкнутых помещений и выбросов от оксида углерода на марганцево-медных катализаторах, одним из которых является гопкалит.

Основной недостаток вышеописанных способов заключается в том, что они не являются комплексными, то есть их использование не приводит к эффективной очистке отходящих газов от смеси загрязнителей.

Недостатками указанных способов являются также недостаточно высокая степень очистки отходящих газов, высокие эксплуатационные затраты при их реализации, а также возможность их реализации только при высоких концентрациях загрязнителей в отходящих газах.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ, описанный в [14] патенте РФ 2172641 «Способ очистки воздуха от токсичных компонентов и фильтрующий модуль для очистки воздуха от газообразных токсичных компонентов». Способ используется для очистки воздуха от токсичных компонентов и включает его пропускание через слой сорбента, а затем через слой окислительно-восстановительного катализатора на основе окислов марганца и меди. Перед пропусканием воздуха через слои сорбента и катализатора его отфильтровывают от твердых частиц и аэрозолей и затем нагревают до температуры, превышающей температуру окружающего воздуха на величину, равную 5-30°С, а в качестве сорбента используют гопкалит или активированный уголь, поглощающий углеводороды и другие органические соединения.

Главным недостатком прототипа является повышенный расход энергии на подогрев воздуха, а также то, что его целевое назначение - очистка воздуха замкнутых помещений. При этом отсутствуют сведения о применении способа, изложенного в прототипе, для дымовых газов и выбросов в атмосферу.

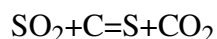
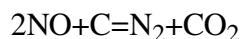
Задачей настоящего изобретения является осуществление очистки дымовых газов производственных установок от золы, оксидов серы, азота, углерода, по комплексной технологии, в одной линии, без дополнительных энергозатрат, и повышение степени очистки дымовых газов от вредных примесей.

Решение поставленной задачи достигается предлагаемым способом комплексной

очистки дымовых газов в одну линию, включающим их последовательное пропускание через фильтр, активный в реакциях восстановления оксида азота и диоксида серы, пропускание через блок очистки от оксида углерода, состоящего из послойной загрузки адсорбентов, селективных к оксиду углерода и абсорбцию оксидов азота, серы и углерода в окислительно-щелочной среде с повышенной турбулизацией потоков.

Сущность настоящего изобретения заключается в том, что заявляемый способ комплексной очистки дымовых газов, включающий их пропускание через слой адсорбента, а затем через слой окислительно-восстановительного катализатора на основе окислов марганца и меди, согласно изобретению, предлагает использовать первым по ходу очищаемых газов фильтр из графитированного пористого материала, очищающий от механических примесей и восстанавливающий NO и SO₂; затем блок очистки от CO с послойной загрузкой адсорбентов, первый слой которого является цеолитом с размерами пор 4-5 ангстрем (например, типа NaA), второй слой является адсорбентом, состоящим из 50-60% масс. диоксида марганца MnO₂, 20-40% масс. оксида меди (II) CuO, связующего - остальное (например, гопкалит); затем блок абсорбции оксидов азота, углерода и серы, который состоит из смеси поглотительного водно-спиртового щелочного раствора и окислителя в соотношении (1,2-2,0) моль щелочного компонента на 1 моль окислителя, причем в качестве щелочного компонента могут быть использованы гидрокарбонат натрия, гидроксид натрия, в качестве спиртового компонента - этанол или другие одноосновные спирты C₁-C₄, а в качестве окислителя - перекись водорода.

При этом, очистка дымовых газов происходит поэтапно в одну линию без дополнительных энергозатрат. На первой ступени горячие дымовые газы с температурой 250-500°C проходят через графитовый механический фильтр, на котором происходит частичное восстановление оксида азота (II) NO и диоксида серы (IV) SO₂ по реакциям:



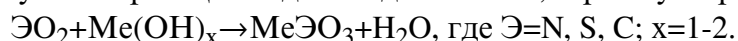
Затем в блоке очистки от оксида углерода происходит адсорбция CO на цеолите и окисление CO до CO₂ на медь-марганцевом адсорбенте. Слой цеолита также предохраняет отравление медь-марганцевого адсорбента парами воды. Повышенная температура газов благоприятно сказывается на работе медь-марганцевого адсорбента.

Степень очистки от CO во второй ступени составляет 35-60%. Помимо поглощения CO, на цеолите типа NaA адсорбируются оксиды азота в количестве 20-40%. Степень очистки зависит от температуры и скорости дымовых газов. Заявляемые результаты достигаются при температуре дымовых газов не выше 400°C и скорости 0,5-5,0 м/с.

После блока очистки от оксида углерода дымовые газы проходят через аппарат воздушного охлаждения любой конструкции, например, змеевик с наружным оребрением, и поступают в абсорбционный блок. На третьей ступени дымовые газы проходят через слой водно-спиртового поглотительного раствора, состоящего из щелочного компонента и окислителя. В поглотительном растворе происходят реакции окисления оксида углерода CO и оксида азота NO по схеме:



до диоксидов, которые проявляют кислотные свойства. Щелочной компонент вступает в реакцию с диоксидами азота, серы и углерода в реакцию по схеме:



Добавление спирта в поглотительный раствор позволяет снизить остаточное

содержание непрореагировавшего СО за счет повышения его растворимости.

Степень очистки дымовых газов на выходе из третьей ступени по СО, NO и NO₂ составляет 96-97%.

Вышеописанное иллюстрируется следующими примерами.

5 Пример 1.

Дымовые газы от сжигания дизельного топлива пропускали на лабораторной установке через патрон, заполненный войлоком графитированным, для очистки от копоти и мехпримесей, затем направляли в адсорбер, заполненный слоем предварительно прокаленного при 350° цеолита NaA и гопкалитом в массовом соотношении 10:1.

10 Скорость газов варьировалась от 1 до 6 м/с. В адсорбере происходят процессы адсорбции оксидов и воды на цеолите и окисления СО до СО₂ на гопкалите. После этой стадии был проведен отбор газов на анализ. Состав газов представлен в таблице 1.

Пример 2.

15 Опыт проводился по примеру 1. Далее частично очищенные дымовые газы через змеевик с оребрением, где они охлаждаются до 40-17°, поступали через трубу с большой площадью перфорации в поглотительный раствор, имеющий состав: 8,5% масс. гидрокарбоната натрия, рН раствора 10,0 ед. Выходящие с установки газы также были проанализированы. Состав газов представлен в таблице 1.

Пример 3.

20 Опыт проводился по примеру 2, но состав поглотительного раствора представлял собой: 8,5% масс. гидрокарбоната натрия, 21% масс. этанола, рН раствора 10,0 ед. Выходящие с установки газы были проанализированы. Состав газов представлен в таблице 1.

Пример 4.

25 Опыт проводился по примеру 3, но поглотительный раствор имел состав: 6,5% масс. гидрокарбоната натрия, 21% масс. этанола и 5% масс. перекиси водорода. рН раствора 9,5 ед. Состав очищенного газа представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав газов после ступеней очистки

Описание пробы	Концентрация, мг/м ³			
	СО	NO	NO ₂	NO _x
Дымовые газы до очистки	658	139	125	347
Дымовые газы после адсорбционной очистки (на цеолите NaA и гопкалите) (пример 1)	418	61	42	144
35 Дымовые газы после адсорбционной очистки и в растворе NaHCO ₃ (пример 2)	328	40	26	86
Дымовые газы после адсорбционной очистки и в спиртовом растворе NaHCO ₃ (без окислителя) (пример 3)	193	18	5	33
40 Дымовые газы после адсорбционной очистки и в спиртовом растворе NaHCO ₃ (с окислителем) (пример 4)	21,3	4,0	1,9	8

Степень очистки газов представлена в таблице 2.

45

Описание пробы	Степень очистки, %			
	CO	NO	NO ₂	NO _x
Дымовые газы после адсорбционной очистки (на цеолите NaA и гопкалите) (пример 1)	36,5	56,1	66,4	58,5
Дымовые газы после адсорбционной очистки и в растворе NaHCO ₃ (пример 2)	50,1	71,2	79,2	75,3
Дымовые газы после адсорбционной очистки и в спиртовом растворе NaHCO ₃ (без окислителя) (пример 3)	70,7	87,0	96,0	90,5
Дымовые газы после адсорбционной очистки и в спиртовом растворе NaHCO ₃ (с окислителем) (пример 4)	96,7	97,1	98,5	97,7

На фиг. 1 представлено изменение степени очистки дымовых газов в зависимости от состава поглотительного раствора.

Таким образом, заявляемый способ комплексной очистки дымовых газов позволяет очистить дымовые газы от основных примесей: пыли, сажи, оксидов углерода, азота, серы - в одной линии без дополнительных энергозатрат с высокой степенью очистки.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ:

1. «Способ мокрой очистки дымовых газов от твердых и токсичных элементов», патент RU 2556656, В01D 47/00, 12.12.2013;

2. «Способ очистки дымовых газов», авторское свидетельство СССР 1191720688, В01В 53/02, 1992;

3. «Способ очистки дымовых газов», патент RU 2504425, В01D 53/60, 20.01.2014;

4. «Способ некаталитической очистки дымовых газов от оксидов азота», патент РФ 2403081, В01D 53/56, 10.11.2010;

5. Шубов Л.Я., Ставронский М.Е., Шехирев Д.В. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе): разд. 5.3.7.2. - ГОУВПО «МГУС». - М., 2006;

6. «Установка для очистки газовоздушных выбросов литейного производства», патент РФ 2100058, В01D 53, 27.12.1997;

7. «Способ очистки пирогаза от сероводорода и двуокси углерода», патент РФ 2134148, В01D 53, С10К 1/12, 10.08.1999;

8. «Способ щелочной очистки газов пиролиза», патент РФ 2199374, В01D 53, 27.02.2003;

9. «Способ щелочной очистки газов пиролиза», патент РФ 2329090, В01D 53/00, 20.07.2008;

10. «Способ очистки воздуха от оксида углерода и фильтрующий модуль для очистки воздуха от оксида углерода», патент РФ 2274485, В01D 53/86, 20.04.2006;

11. «Способ очистки промышленных газовых выбросов от органических кислородосодержащих соединений», патент РФ 2140811, В01D 53/86, В01J 23/889, 10.11.1999;

12. «Способ получения низкотемпературного катализатора окисления оксида углерода», патент РФ 2064834, В01J 23/889, В01J 37/04, В01J 23/889, В01J 101:64, 10.08.1996;

13. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. - М.: Химия, 1991;

14. «Способ очистки воздуха от токсичных компонентов и фильтрующий модуль

для очистки воздуха от газообразных токсичных компонентов», патент РФ 2172641, B01D 53, B01D 35, 27.08.2001.

(57) Формула изобретения

5 Способ комплексной очистки дымовых газов, включающий их пропускание через
слой адсорбента, а затем через слой окислительно-восстановительного катализатора
на основе окислов марганца и меди, отличающийся тем, что предлагает использовать
первым по ходу очищаемых газов фильтр из графитированного пористого материала,
очищающий от механических примесей и восстанавливающий NO и SO₂; затем блок
10 очистки от СО с послойной загрузкой адсорбентов, первый слой которого является
цеолитом с размерами пор 4-5 ангстрем (например, типа NaA), второй слой является
адсорбентом, состоящим из 50-60 мас.% диоксида марганца MnO₂, 20-40 мас.% оксида
меди (II) CuO, связующего - остальное (например, гопкалит); затем блок абсорбции
15 оксидов азота, углерода и серы, который состоит из смеси поглотительного водно-
спиртового щелочного раствора и окислителя в соотношении (1,2-2,0) моль щелочного
компонента на 1 моль окислителя, причем в качестве щелочного компонента могут
быть использованы гидрокарбонат натрия, гидроксид натрия, в качестве спиртового
компонента - этанол или другие одноосновные спирты C₁-C₄, а в качестве окислителя
20 - перекись водорода.

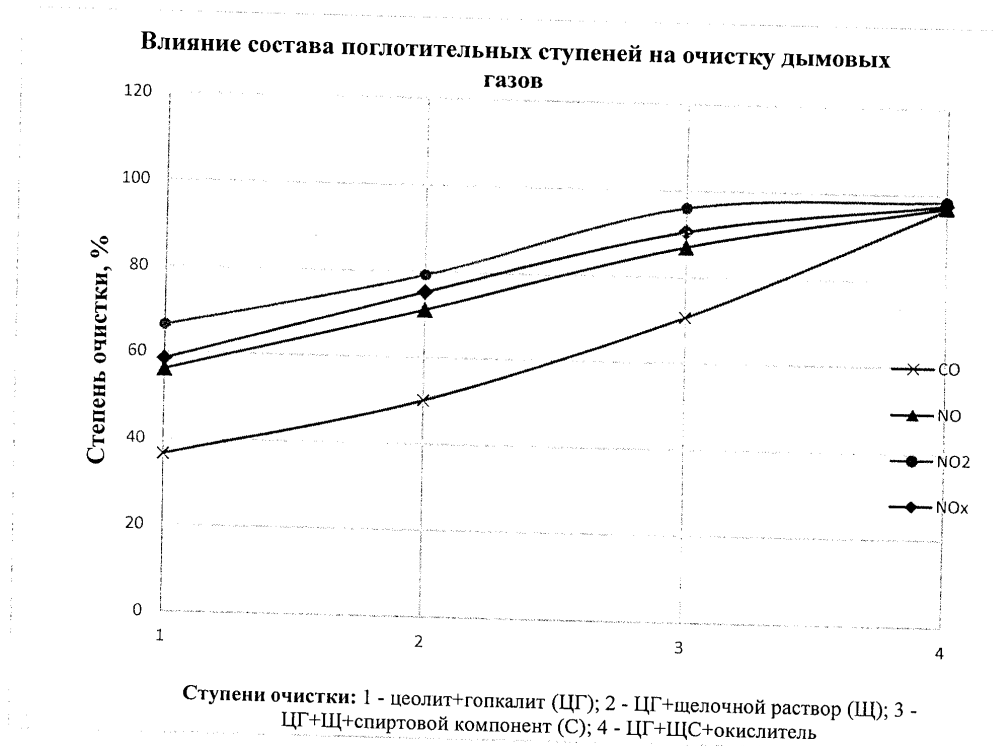
25

30

35

40

45



Фиг. 1 - Изменение степени очистки дымовых газов в зависимости от состава поглотительного раствора.