

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2761211

### СПОСОБ ОЧИСТКИ ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Пономарева Мария Александровна (RU), Болотов Виктор Андреевич (RU), Баландинский Даниил Андреевич (RU)*

Заявка № 2021104410

Приоритет изобретения **20 февраля 2021 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **06 декабря 2021 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **20 февраля 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г. П. Ивлиев





(51) МПК  
*B01D 53/52* (2006.01)  
*B01D 53/74* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01)  
*B01J 20/02* (2006.01)  
*B01J 20/06* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01D 53/52 (2021.08); B01D 53/74 (2021.08); B01D 53/86 (2021.08); B01J 20/02 (2021.08); B01J 20/06 (2021.08)*

(21)(22) Заявка: 2021104410, 20.02.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.02.2021

Дата регистрации:  
06.12.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.02.2021

(45) Опубликовано: 06.12.2021 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный  
 университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
 Пономарева Мария Александровна (RU),  
 Болотов Виктор Андреевич (RU),  
 Баландинский Даниил Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования «Санкт-Петербургский горный  
 университет» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2381832 C1, 20.02.2010. RU  
 2541081 C1, 10.02.2015. RU 2617504 C2,  
 25.04.2017. О.В. Черемисина  
 "СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА  
 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ  
 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО  
 ПРОИЗВОДСТВА ОТ  
 СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ"  
 Вестник ЮУрГУ. Серия "Металлургия". 2019.  
 Т. 19, 2. С. 71-78. Строков Андрей  
 Александрович "Исследование очистки от  
 сероводорода с помощью (см. прод.)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки газов от сероводорода, а именно к способам очистки газов от сероводорода с использованием железомарганцевого материала. Изобретение может быть использовано для очистки выбросных газов производств черной и цветной металлургии от сероводорода. Способ очистки выбросных газов металлургических производств от сероводорода включает пропускание газа, содержащего сероводород, через слой руды в сорбционном аппарате. В качестве руды используют железомарганцевую руду, очистку

газовой смеси производят при температуре от -21 до 25 °С, скорости подачи в реакционную ячейку от 14 до 17 л/час и времени контакта фаз не более 60 секунд с получением очищенного технологического газа, который отправляют в атмосферу, и железомарганцевую руду, на поверхности которой произошло оседание элементарной серы, направляют на дальнейшую переработку. Данный способ позволяет произвести полную очистку газовой смеси за счет окисления сероводорода до элементарной серы. 2 ил., 1 табл., 2 пр.

(56) (продолжение):

минеральных хемосорбентов генераторного газа, сжигаемого в энергетических парогазовых установках с газификацией углей", Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук, Москва, 2015.

R U 2 7 6 1 2 1 1 C 1

R U 2 7 6 1 2 1 1 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01D 53/52* (2006.01)  
*B01D 53/74* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01)  
*B01J 20/02* (2006.01)  
*B01J 20/06* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01D 53/52* (2021.08); *B01D 53/74* (2021.08); *B01D 53/86* (2021.08); *B01J 20/02* (2021.08); *B01J 20/06* (2021.08)

(21)(22) Application: **2021104410, 20.02.2021**(24) Effective date for property rights:  
**20.02.2021**Registration date:  
**06.12.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **20.02.2021**(45) Date of publication: **06.12.2021** Bull. № 34

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",  
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),  
Ponomareva Mariia Aleksandrovna (RU),  
Bolotov Viktor Andreevich (RU),  
Balandinskii Daniil Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR PURIFICATION OF EXHAUST GASES OF METALLURGICAL PLANTS FROM HYDROGEN SULFIDE**

(57) Abstract:

FIELD: gas purification.

SUBSTANCE: invention relates to methods for purifying gases from hydrogen sulfide, namely to methods for purifying gases from hydrogen sulfide using ferromanganese material. The invention can be used to purify the exhaust gases of ferrous and non-ferrous metallurgy from hydrogen sulfide. A method for cleaning the exhaust gases of metallurgical plants from hydrogen sulfide involves passing a gas containing hydrogen sulfide through a layer of ore in a sorption apparatus. Ferromanganese ore is used as ore, the gas

mixture is purified at a temperature from -21 to 25°C, the feed rate to the reaction cell is from 14 to 17 liters/hour and the phase contact time is no more than 60 seconds to obtain purified process gas, which is sent to the atmosphere, and ferromanganese ore, on the surface of which elemental sulfur has deposited, is sent for further processing.

EFFECT: this method provides complete purification of the gas mixture due to the oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl, 2 ex

Изобретение относится к способам очистки газов от сероводорода, а именно к способам очистки газов от сероводорода с использованием железомарганцевого материала. Изобретение может быть использовано для очистки выбросных газов производств черной и цветной металлургии от сероводорода.

5 Известен способ очистки природного газа от сероводорода (Патент РФ № 2179475, опубл. 20.02.2002), включающий очистку углеводородных газов от сероводорода и меркаптанов с использованием жидкого органического абсорбента, не смешивающегося с водой, при повышенном давлении с последующей регенерацией насыщенного абсорбента.

10 Основными недостатками указанного способа являются работа при высоком давлении и возможность использования сорбента только в жидком агрегатном состоянии, что сопряжено с необходимостью введения дополнительных мест для хранения и использования жидкости.

15 Известен способ очистки отходящих газов процесса Клауса (авторское свидетельство SU № 1583350, опубл. 07.08.1990), в котором очистка технологических газов реализуется путем окисления на катализаторе при повышенной температуре.

Основными недостатками данного способа являются необходимость проведения очистки при высоких температурах 450-550°C.

20 Известен способ очистки газов (Патент WO №2013/187802, опубл. 19.12.2013), включающий очистку и кондиционирование воздуха от углеводородов, сероводорода, двуокиси углерода и др. с применением тепло-массообменных процессов в системе газ-жидкость. Для реализации способа применяют конденсат в качестве теплоносителя с дополнительным добавлением компонентов, для придания ему необходимых физико-химических свойств, а также используют его для насыщения паром газовой фазы.

25 Недостатком данного способа является необходимость добавления дополнительных компонентов, для возможности его использования в качестве теплоносителя, а также дополнительной стадии сепарации.

30 Известен способ комплексной подготовки углеводородного газа (патент WO № 2014/084756, опубл. 05.06.2014), который включает многостадийную очистку газов с предварительным смешением углеводородного газа с со смесью газов регенерации и отходящего газа, а именно очистку от влаги, углеводородов C<sub>5+</sub>, меркаптанов и сероводорода.

35 Недостатком способа является необходимость дополнительной хемосорбционной очистки с получением органической фазы, воды и предварительного очищенного газа, который уже направляется на основную стадию очистки.

40 Известен процесс окисления сероводорода (патент RU № 2632014, опубл. 02.10.2017) с исходным содержанием сероводорода 0,3-15,0 об.% путем его окисления до элементарной серы при температурах 180-300 °С с применением железосодержащего катализатора в присутствии паров воды до 40 об.%. При окислении сероводорода до двуокиси серы температура процесса составляет более 350 °С и содержание водяных паров до 30 об.%.

45 Недостатками данного способа являются проведение процесса очистки при высоких значениях температуры 180-350 °С, необходимость использования предварительно синтезированного катализатора и использование газовой смеси с невысоким содержанием сероводорода (до 15 об.%).

Техническим результатом является очистка газовой смеси, содержащей высокие концентрации сероводорода.

Технический результат достигается тем, что в качестве руды используют

железомарганцевую руду, очистку газовой смеси производят при температуре от -21 до 25 °С, скорость подачи в реакционную ячейку от 14 до 17 л/час и времени контакта фаз не более 60 секунд, с получением очищенного технологического газа, который отправляют в атмосферу и железомарганцевую руду на поверхности, которой произошло оседание элементарной серы направляю на дальнейшую переработку.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - кинетические кривые сорбции сероводорода при температурах -21, +25 и +50 °С на железомарганцевой руде;

фиг. 2 - выходные кривые сорбции сероводорода в динамическом режиме на железомарганцевой руде при температуре 25 °С.

Способ реализуется следующим образом. Газовая смесь с объемной долей сероводорода в газовой фазе более 45 %, отход металлургического производства, подается при помощи перистальтического насоса в сорбционный аппарат. Газовая смесь пропускается через слой воздушно-сухой железомарганцевой руды фракцией от 1 до 1,6 мм в сорбционном аппарате при температуре от -21 до 25 °С. Время контакта газовой смеси с железомарганцевой рудой составляет не более 60 секунд при скорости подачи в реакционную ячейку от 14 до 17 л/час. В результате получают очищенный технологический газ, который отправляют в атмосферу и железомарганцевую руду на поверхности, которой произошло оседание элементарной серы, которую направляю на дальнейшую переработку.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Из термостатированной ячейки объемом 260 мл, содержащей газовую смесь с концентрацией сероводорода более 45 об.%, отбирают аликвоту газа объемом 1 мл и помещают в термостатированные химические сосуды объемом 260 мл с навесками руды. Производят измерение концентрации сероводорода в каждом сосуде через различные интервалы времени от 15 сек до 1,5 часа.

На фигуре 1 представлены кинетические зависимости сорбции газовой смеси с исходной концентрацией сероводорода 0,02 моль/л, составляющей 45 об.%, на железомарганцевой руде при температурах -21, +7, +25, +30 и +50 °С.

Значение степени извлечения составило более 99,9%. При температуре 50 °С наблюдалось нагревание образцов железомарганцевой руды. Время полной сорбции составляет не более 60 секунд. Емкость руды составила при -21 °С - 99,4 моль/кг; 7 °С - 114,9 моль/кг; 25 °С - 64,1 моль/кг; 30 °С - 58,3 моль/кг; 50 °С - 71,8 моль/кг. При увеличении температуры до 30 °С наблюдается сильное нагревание системы, при температуре выше 50 °С происходит воспламенение реакционной системы, содержащей сероводород, что затрудняет использование данного способа. При температуре ниже -21 °С наблюдается конденсация газовой смеси.

Пример 2. Из реактора сероводород направляют в сорбционную колонку диаметром 8 мм и высотой 100 мм, в которую помещена навеска руды 2,0-2,15±0,05 г. Сорбционный эксперимент проводили при температурах 25 °С и скорость подачи от 10 до 25 л/час. Концентрация сероводорода в реакторе составляла более 95 об.%. Емкость железомарганцевой руды при определенных параметрах представлена в таблице. Выходные кривые сорбции сероводорода представлены на фигуре 2.

Таблица 1 - Параметры сорбции сероводорода железомарганцевой рудой в динамических условиях при 25 °С и расходе от 10 до 25 л/час

Скорость подачи, л/час	Исходная концентрация H <sub>2</sub> S, г/л	Емкость руды, г/кг	Масса руды до насыщений, г	Масса руды после насыщения, г	Вывод
10	40,1	1,12	2,03	2,41	Не целесообразно

14	36,9	7,44	2,07	2,72	
17	41,9	5,98	2,18	3,06	
25	39,4	Воспламенение			Не целесообразно

5 Экспериментальные результаты, представленные в таблице 1, характеризуют возможность эффективной утилизации сероводорода (не менее 99,99 %) из воздушной смеси с высоким содержанием  $H_2S$ , путем сорбции на образцах железомарганцевой руды при температурах -21 до 25 °С, скорости подачи газовой смеси в реакционную систему от 14 до 17 л/час, времени контакта фаз не более 60 сек.

10 Данный способ позволяет произвести полную очистку газовой смеси, за счет окисления сероводорода до элементарной серы.

#### (57) Формула изобретения

15 Способ очистки выбросных газов металлургических производств от сероводорода, включающий пропускание газа, содержащего сероводород, через слой руды в сорбционном аппарате, отличающийся тем, что в качестве руды используют железомарганцевую руду, очистку газовой смеси производят при температуре от -21 до 25 °С, скорости подачи в реакционную ячейку от 14 до 17 л/час и времени контакта фаз не более 60 секунд с получением очищенного технологического газа, который отправляют в атмосферу, и железомарганцевую руду, на поверхности которой  
20 произошло оседание элементарной серы, направляют на дальнейшую переработку.

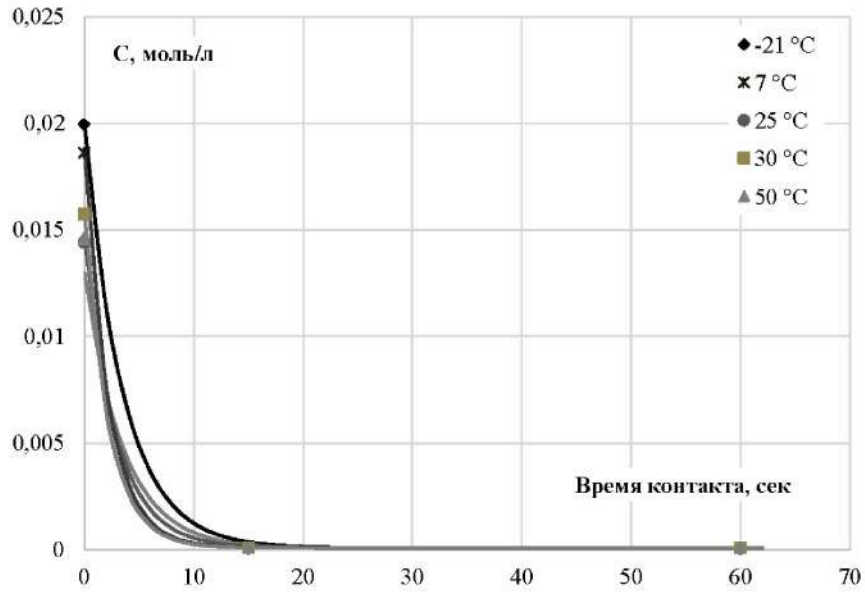
25

30

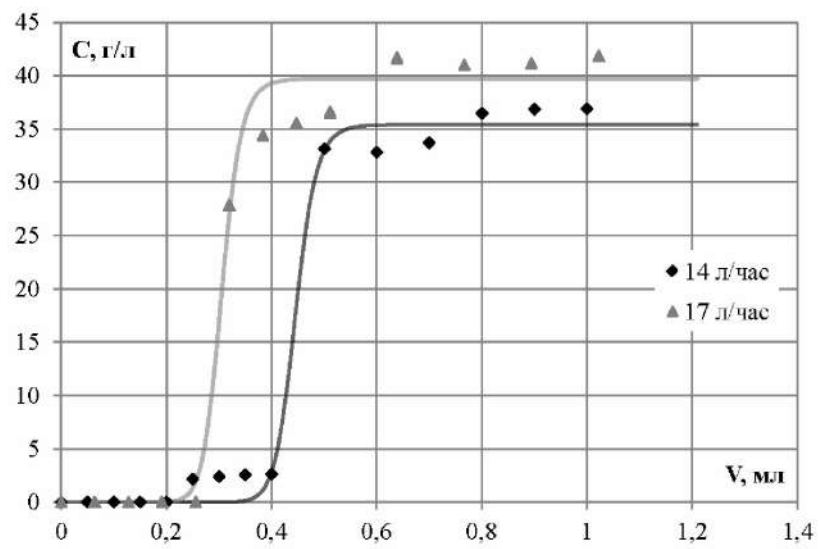
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2