

РЕСУРСО- ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ НА ПІДПРИЄМСТВАХ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ГАЛУЗІ І У ЛИВАРНИХ ЦЕХАХ

ISSN 2077-1304. Met. lit'e Ukr., vol. 33, 2025, № 2 (341), 59-66

<https://doi.org/10.15407/steelcast2025.02.059>

УДК [662.613.1:661.97]+628.5+669.018

М.А. Кащев¹, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри металургії ім. проф. В.І. Логінова,

e-mail: pmz@pmz.dp.ua, <https://orcid.org/0000-0002-0938-4384>

С.В. Манзенко², директор, e-mail: buh@pmz.dp.ua

Є.М. Сігарьов, д-р техн. наук, професор, зав. кафедри металургії ім. проф. В.І. Логінова,

e-mail: en_sigarev@ua.fm, <https://orcid.org/0000-0002-8229-7877>

М.Р. Руденко¹, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри металургії ім. проф. В.І. Логінова,

e-mail: 18rudenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8016-5221>

В.А. Квашин², технолог, e-mail: pmz@pmz.dp.ua

Р.М. Руденко¹, аспірант кафедри металургії ім. проф. В.І. Логінова, e-mail: 93rudenko@gmail.com,

<https://orcid.org/0009-0008-6207-0107>

¹Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

²ТОВ «Конструкторське бюро «БАВ» (Кам'янське, Україна)

Технологія очистки сірковмісних димових газів з отриманням на виході товарної продукції

Агломерат є одним із основних видів сировини для доменного виробництва. У процесі агломерації, охолодження та обробки агломерату утворюється значна кількість шкідливих технологічних викидів, зокрема пил, оксиди вуглецю, сірки, азоту та інші. До складу агломераційної шихти входить тверде паливо, таке як коксовий дріб'язок та антрацитовий штиб, а також значна кількість залізовмісних відходів, які є основним джерелом надходження сірки в метал на технологічному маршруті виплавки сталі. З метою вирішення проблеми комплексної обробки димових газів розроблено технологію, що базується на використанні плазово-каталітичного реактора (ПКР). Запропоноване рішення дозволяє оптимізувати процес очищення газоподібних викидів, підвищити економічну ефективність та зменшити екологічне навантаження процесу агломерації. Крім того, технологія відкриває можливість додаткової переробки залізовмісних та сірковмісних матеріалів. Принцип дії реактора полягає у генерації озону в коронному розряді. Озон забезпечує повне доокислення діоксиду сірки (SO_2) до триоксиду сірки (SO_3). Апарат складається з блоку ПКР, що забезпечує утворення необхідної кількості озону шляхом пропускання повітря через коронний розряд, та блоку живлення (трансформатора). Інтеграція апарата типу «MV-2JS» у традиційну технологію десульфурації дозволяє повністю відмовитися від третьої стадії процесу — окислення сульфіту кальцію у спеціальних ємностях. Установлення ПКР безпосередньо перед реактором-адсорбером, на шляху потоку димових газів, забезпечує замість сірчистого ангідриду (SO_2) отримання сірчаного ангідриду (SO_3). Це, у свою чергу, дозволяє синтезувати товарний високоякісний гіпс, що не містить шкідливих токсичних домішок і не потребує додаткового доокислення.

Ключові слова: агломерація, димові гази, десульфурація, плазово-каталітичний реактор, діоксид сірки, триоксид сірки, озон, метод зв'язування, сухий спосіб, вторинна сировина.

Вступ. Однією з ключових проблем у металургійній галузі залишається забруднення атмосфери агломераційними димовими газами, які містять оксиди сірки (SO_2 , SO_3). Традиційні методи десульфурації, зокрема вапняне вприскування або мокре вапняне очищення,

хоча і ефективні, мають значні недоліки — надвисокі питомі витрати реагентів, утворення значних обсягів відходів, необхідність у складних очисних установках та утилізації продуктів реакцій. Десульфурація відхідних газів займає одне з ключових місць в сфері охорони навколишнього середовища.

Альтернативою традиційним методам десульфурації є використання плазово-каталітичних систем, які поєднують хімічну реактивність плазми та селективність каталітичних процесів. Такий підхід дозволяє ефективно знижувати концентрацію оксидів сірки, з мінімальним утворенням побічних шкідливих продуктів.

Постановка проблеми у загальному вигляді.

Питомий вихід газів від агломераційних машин визначається газопроникністю шихти, вмістом у ній палива, величиною підсмоктування повітря і може становити 2500—4800 м³/т агломерату. Склад газів, що відходять, залежить від режиму спікання, складу руди й коксу та може коливатися в широких межах: 16—25 % CO₂; 2,5—5 % CO; 0,5—1,8 % SO₂; 0,1—0,2 % NO_x; інше — N₂ та інертні гази [1]. Оксиди сірки, а також кислоти (H₂SO₃ і H₂SO₄), що утворюються при з'єднанні з водою парою в атмосфері, шкідливо впливають на здоров'я людей та є причиною загибелі хвойних лісів, плодкових дерев, зниження врожайності сільськогосподарських культур, підвищення кислотності водойм. Крім того, оксиди сірки є причиною корозії сталевих конструкцій та руйнування різних будівельних матеріалів.

В атмосфері, викинутий з димової труби сірчистий ангідрид під дією сонячного світла окислюється в сірчаний ангідрид, а потім перетворюється на сірчану кислоту. Час існування оксидів сірки та продуктів їх трансформації в атмосфері за даними різних досліджень становить від кількох годин до кількох діб, і за цей час повітряними потоками вони можуть бути перенесені на відстань до 1000 км. Внаслідок цього в деяких країнах Європи склалася парадоксальна ситуація, коли, наприклад, Норвегія, Швеція, Швейцарія та деякі інші країни одержують у результаті перенесення більше оксидів сірки, ніж самі викидають. З метою скорочення економічних збитків, завданих викидами оксидів сірки, було підписано Конвенцію ЄЕК ООН щодо скорочення транскордонного перенесення оксидів сірки на території Європи на 30 % [2—4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні існує два основних напрями зниження викидів оксидів сірки у відхідних газах:

— попереднє, перед спалюванням, зниження сірки у вихідному паливі (десульфурація палива);

— очищення димових газів, що викидаються в атмосферу, від оксидів сірки зі застосуванням спеціальних установок, який отримав найбільшого поширення.

Усі відомі на сьогодні способи організації технологічного процесу видалення сірчистого ангідриду із димових газів можна класифікувати наступним чином:

— абсорбційні, за яких сірчистий ангідрид хімічно зв'язується в промивній рідині фізичним шляхом за допомогою молекулярного тяжіння. Наприклад, абсорбція на основі сполук аміаку (NH₃), до яких можна віднести процес «IFP» (Франція), за яким працює понад 40 установок у світі, процес Cominco («Cominco Engineering Services Limited», Британська Колумбія,

Канада), процеси «СОКСАЛ», «Сульф-ікс» (США); процес «Elsorb» (Норвегія), процеси «E-SOx», «Lids», (компанія «Бабкок-Вількокс», США) [5—7] та ін.;

— адсорбційні, в ході яких відбувається зв'язування сірчистого ангідриду з поверхнею твердого матеріалу внаслідок адсорбції;

— хемосорбційні, засновані на хімічному зв'язуванні з твердим матеріалом.

Перераховані вище способи можна розділити на мокрі та сухі залежно від того, в якій фазі відбувається процес зв'язування сірчистого ангідриду.

Завидом кінцевого продукту методи сіркоочищення поділяють на методи із отриманням продукту, придатного для подальшого застосування (наприклад, гіпс у мокрому процесі), та методи із отриманням непридатного для подальшого використання продукту (наприклад, сульфітно-сульфатна суміш при розпилювальній абсорбції).

Мокрі абсорбційні методи, у яких для зв'язування сірчистого ангідриду використовують промивні розчини з лужними властивостями, найбільш поширені. До цих методів відносяться:

— абсорбція SO₂ за допомогою основних лужних сполук (NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃), наприклад, процес «Wellman-Lord», зв'язування SO₂ в якому проходить без ускладнень, оскільки у всьому діапазоні рН розчину для промивання утворюються добре розчинні солі. Цей метод економічно виправданий лише тоді, коли можлива регенерація абсорбенту, оскільки ці сполуки відносно дорогі, а легкорозчинні солі, що утворюються в результаті реакцій, не придатні для зберігання та подальшого використання [8, 9];

— абсорбція SO₂ за допомогою лужноземельних сполук (Ca(OH)₂, CaCO₃, Mg(OH)₂), у яких зв'язування SO₂ здійснюється за допомогою суспензії, оскільки розчинність згаданих речовин у воді залежить від значення рН розчину. На цих установках існує серйозна небезпека заростання обладнання відкладеннями, що важко видаляються. Це явище спостерігалось у вапнякових установках першого покоління, і воно спричинило відмови від їх подальшого поширення. Кінцевим продуктом цих методів, як правило, є гіпс, придатний для подальшого застосування [10];

— абсорбція SO₂ за допомогою так званого подвійного лужного способу, при якому лужний абсорбент регенерується за допомогою лужноземельної сполуки з видаленням кінцевого продукту, придатного для подальшого застосування. Цей спосіб набув найбільшого поширення у США і Японії в 1975—1983 рр., проте через складність і високу вартість поки що не знайшов широкого застосування, хоча старі установки (зокрема й великі) функціонують [11];

— абсорбція SO₂ за допомогою сполук амонію (NH₄OH, (NH₄)₂SO₃) з отриманням у якості кінцевих продуктів сірчаної кислоти та сірки.

Останнім часом все більшого поширення набуває напівсухий метод зв'язування SO₂ — метод розпилювальної абсорбції, згідно з яким зв'язування SO₂ відбувається краплями суспензії Ca(OH)₂, що розпорошується в потоці димових газів. Стримуючим фактором для поширення цього ефективного і

відносно нескладного методу є обмежене застосування кінцевого продукту — сульфіто-сульфатної суміші.

До сухих способів очищення можна віднести:

— сухий адитивний метод (хемосорбція), в основі якого безпосереднє вдування у топку або подача в топку разом із паливом лужноземельних сполучень (переважно вапняку). Це процеси «Bergbau Frschung» (Німеччина); «НОКС» (США) та ін. Метод має відносно низьку ефективність [12];

— хемосорбція SO_2 зі застосуванням окису міді (метод «УОП-Шель»);

— каталітичне окислення SO_2 до SO_3 з отриманням сірчаної кислоти (процес «WSA» фірми «Haldor Topse», Данія) [13—17];

— адсорбція SO_2 зі застосуванням активованого вугілля або коксу з отриманням розведеної сірчаної кислоти або гіпсу;

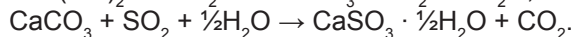
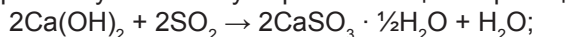
— радіаційно-хімічне очищення димових газів від оксидів сірки та азоту (радіоліз), що розробляється фірмою «Штейнмюллер» (Німеччина). За таким способом потік димових газів, після введення в нього аміаку, опромінюється пучком прискорених електронів. Кінцевим продуктом є сульфат та нітрат амонію [18—20].

Із більш ніж 80-ти модифікацій способів видалення SO_2 із димових газів найчастіше застосовуються установки сіркоочищення зі застосуванням дешевих природних реагентів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або CaCO_3 з отриманням у вигляді кінцевого продукту гіпсу або сульфатно-сульфатної суміші.

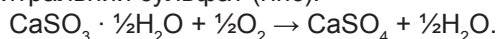
Більшість з наведених вище способів засновано на використанні окремих вузлів установок очищення для забезпечення наступних стадій технологічного процесу:

— I стадія — попереднє очищення, в ході якого відхідні димові гази очищаються від пилу (золи) до нормованих значень (зазвичай до 20—50 мг пилу на m^3 газу);

— II стадія — очищення від діоксиду сірки у абсорбері, де відбувається абсорбція SO_2 водним розчином вапна або вапняку, що призводить до утворення суспензії з сульфітом кальцію за реакціями:



— III стадія — окислення сульфіту кальцію, в ході якої отриману суспензію обробляють повітрям у спеціальних ємностях. На цій стадії сульфід кальцію доокислюється киснем повітря з перетворенням у нейтральний сульфат (гіпс):



У початковій постановці вирішення проблеми десульфурації димових газів, виходили насамперед із завдання зниження викидів SO_2 у промислових районах. Такий односторонній підхід призвів до того, що для досягнення поставлених цілей у країнах Центральної Європи, США, а також у Японії найбільшу підтримку та поширення отримали технології десульфурації, в основі яких рідкофазні методи простого абсорбційного лужного, подвійного лужного, вапнякового або вапняного очищення,

що у свою чергу призвело до утворення значної кількості твердих і рідких відходів. Для забезпечення екологічних вимог для зберігання таких відходів необхідно створення техногенних полігонів, а в окремих випадках — піддавати відходи захороненню, що здатне призвести до отруєння ґрунтових вод.

Мета і завдання/питання/гіпотези дослідження.

Метою дослідження є теоретичне обґрунтування, розробка нового способу і пристрою для десульфурації відхідних сірковмісних газів зі зменшенням викидів забруднюючих речовин у оточуюче середовище.

На основі нового підходу до проблеми видалення сірки із відхідних газів, основним завданням було удосконалення існуючої системи десульфурації, з метою:

— мінімізації поточних енерговитрат при експлуатації системи сіркоочищення газів;

— отримання якісного корисного кінцевого продукту (гіпсу, сірки, сірчаної кислоти, добрива тощо) із відхідних газів з можливістю подальшого його використання.

Матеріали та методи. Лабораторне обґрунтування та дослідження особливостей реалізації розробленого способу очищення сірковмісних димових газів проводили із використанням плазмово-каталітичного реактора (ПКР). В основі реалізації способу поєднання ефектів плазмового окислення і каталітичної активації. До основних конструктивних компонентів реактора входять камера для генерації високотемпературної плазми, призначеної для активації компонентів відхідних димових газів, та камера із зоною каталізу, в межах якої відбувається взаємодія з каталізаторами зі зниженням у газах концентрації оксидів сірки.

Результати. Плазмово-каталітичний реактор (ПКР) моделі «MV-2JS» (конструкції ТОВ «Конструкторське бюро «ВAB», Україна) (рис. 1) придатний для очищення відхідних промислових газів, які попередньо очищені від пилу до нормованих 20—50 мг/м³, від газоподібних складових (SO_2 , CO , NO_2).

У якості економічно обґрунтованого та технічно нового рішення для попереднього очищення відхідних газів від пилу може бути використана система тонкого очищення газів, що заснована на електронно-іонному обміні і реалізована у вигляді газоочисного пристрою «MV-2-30» (конструкції ТОВ «Конструкторське бюро ВAB»).

Потужність ПКР «MV-2JS», що використовувався у ході досліджень, складала 5 кВт, що дозволило досягти температур плазми у діапазоні 1000—3500 °С. За таких температур забезпечується ефективне розкладання оксидів сірки у відхідних газах та їх перетворення в екологічно безпечні продукти. У серіях експериментів використовували синтетичні гази, що містять оксиди сірки (SO_2 , SO_3) з концентрацією 2000—5000 ppm, що відповідало фактичним значенням вмісту оксидів сірки у відхідних газах агломераційного процесу.

У якості каталізаторів редукції оксидів сірки використовували каталізатори на основі оксидів ванадію та молібдену. Вміст каталітичного матеріалу в

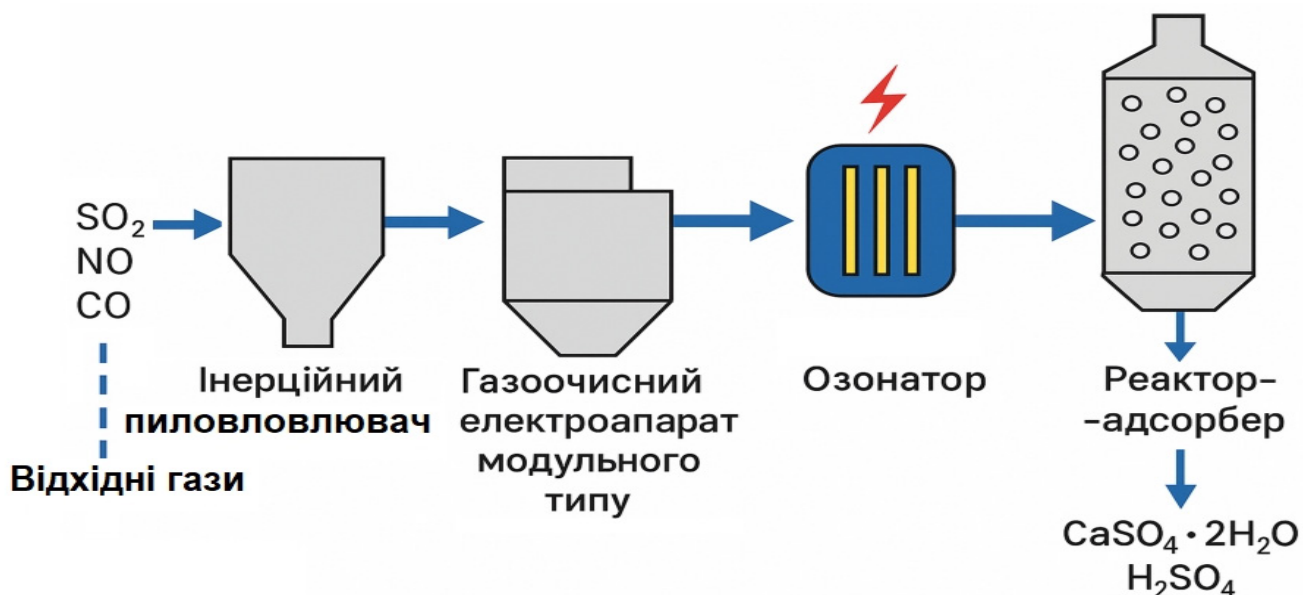


Рис. 1. Технологічна схема очищення та десульфурації сірковмісних димових газів з використанням газоочисного пристрою «MV-2-30» та плазмово-каталітичного реактора «MV-2JS»

реакторі складав до 30 % за об'ємом для забезпечення максимальної ефективності.

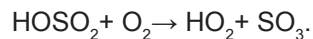
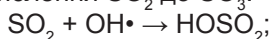
До основних компонентів, використаних для очищення від оксидів сірки синтетичних газів, входили CO_2 , O_2 , H_2O , а також інші домішки, що можуть впливати на ефективність очищення відхідних промислових газів агломерації.

Експерименти проводились в умовах постійної подачі димових газів (з витратою 2—5 м³/год) крізь камери плазмово-каталітичного реактора зі забезпеченням наступних параметрів: температура плазми — від 1000 до 3500 °C, тривалість перебування газу в реакторі — 0,1—2,0 с, вихідна концентрація оксидів сірки у газах — від 2000 до 5000 ppm.

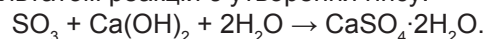
Для хімічного аналізу газових сумішей використовували газовий хроматограф (GC) із детектором для аналізу сірковмісних сполук (SO_2 , SO_3). Концентрацію основних елементів в плазмі визначали методом оптичної емісійної спектроскопії (OES), а зміну складу каталітичних матеріалів після проходження крізь ПКР — із застосуванням методу X-Ray дифракції (XRD).

Продуктивність процесу оцінювали за параметром зниження концентрації оксидів сірки в газі після проходження крізь ПКР, а також за масою отриманого кінцевого продукту — гіпсу. Для аналізу якості та складу отриманого гіпсу використовували фазовий аналіз (XRD) та спектрофотометрію — для вимірювання вмісту сірки.

Плазмово-каталітичний реактор має трубчасту конструкцію, в якій відбувається генерація плазми у зоні обробки попередньо очищених від пилу відхідних сірковмісних газів. Плазма утворюється внаслідок електричного розряду, що активує молекули газової суміші, зокрема SO_2 , O_2 та H_2O . У присутності плазми ці компоненти вступають у реакції з утворенням активних радикалів, зокрема $\text{OH}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, які каталізують окислення SO_2 до SO_3 :



На наступному етапі процесу SO_3 реагує з кальцієвмісними компонентами (наприклад, вапном або зваженими частками CaCO_3/CaO), що подаються в реактор у вигляді пилу або суспензії. Кінцевим результатом реакцій є утворення гіпсу:



Отриманий гіпс може бути використаний як товарна продукція у будівельній або цементній галузі, що дозволяє віднести процес очищення димових газів до категорії ресурсозберігаючих технологій.

Блок-озонатор у ПКР (рис. 1) призначений для генерації в коронному розряді необхідної кількості озону, за допомогою якого відбувається повне доокислення діоксиду сірки SO_2 у триоксид сірки SO_3 .

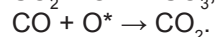
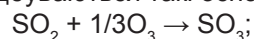
Обговорення результатів. За результатами дослідження встановлено, що концентрація отриманого у блоці-озонаторі озону (M_{O_3} , кг/м³) практично лінійно залежить від кількості електродів (N_{el}) у електрокаталітичному реакторі (рис. 2, а):

$$M_{\text{O}_3} \approx 17,119 \cdot N_{\text{el}} - 0,0357$$

У свою чергу, ефективність десульфурації відхідних газів ($E_{\text{дес}}$ — концентрація S, %) визначається тривалістю перебування газу (τ , с) в зоні десульфурації реактора (рис. 2, б):

$$E_{\text{дес}} = -0,0358 \cdot \tau + 0,30$$

При обробці сірковмісного газу озоном відбуваються такі основні хімічні реакції:



Застосування ПКР «MV-2JS» в існуючій традиційній технології десульфурації відхідних газів дозволяє повністю відмовитися від третьої стадії процесу — окислення сульфїту кальцію в спеціальних ємностях. При встановленні ПКР безпосередньо перед реактором-адсорбером за напрямком руху димових газів, на відміну від існуючої традиційної

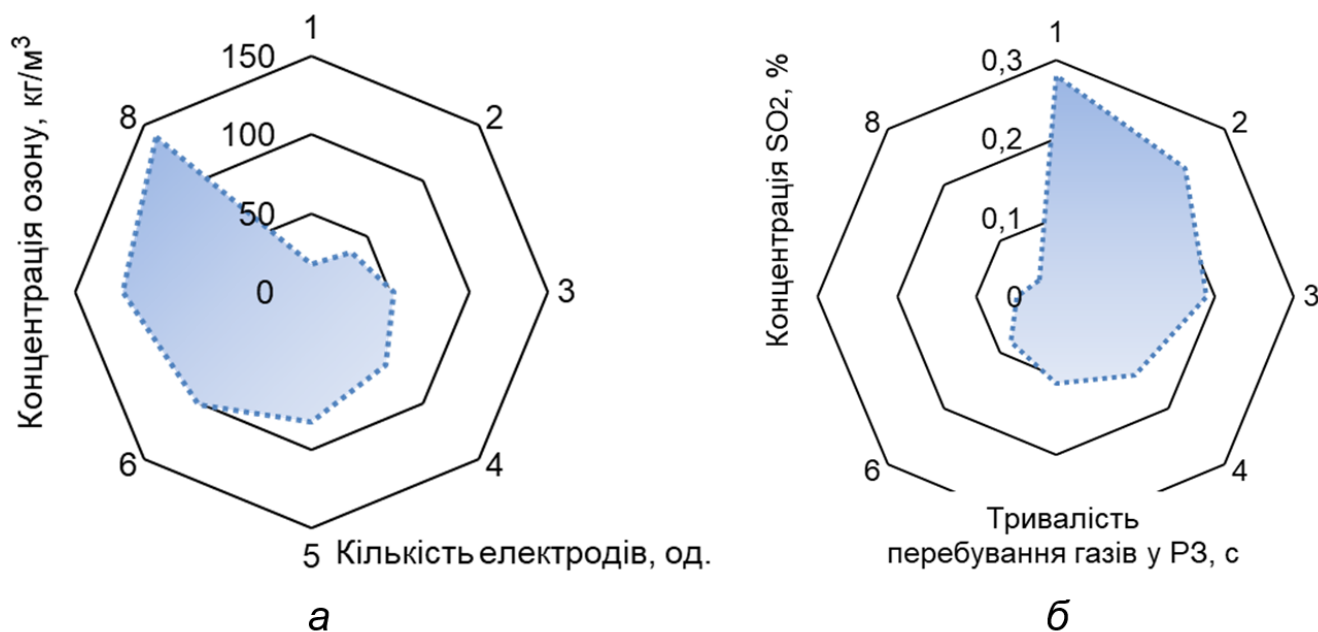


Рис. 2. Залежність концентрації озону у блоці-озонаторі ПКР від кількості електродів (а) та концентрації сірки у газі від тривалості його знаходження у зоні десульфурації (б)

технології сіркоочищення, отримуємо замість сірчастого ангідриду SO_2 – сірчаний ангідрид SO_3 , що у свою чергу дозволяє отримати на виході товарний високоякісний гіпс, що не містить у собі шкідливих токсичних домішок та не потребує доокислення.

Отримуваний гіпс може бути двоводним $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або безводним CaSO_4 (найбільш цінний при виробництві будівельних матеріалів). За рахунок високої якості (практична відсутність сторонніх

речовин, висока білизна, гарний гранулометричний склад) такий гіпс має вищі споживчі властивості при виробництві будівельних сумішей, ніж природний матеріал.

У таблиці наведено порівняльні характеристики традиційних та плазово-каталітичних способів очищення промислових димових газів від сірки.

Як видно з порівняння (таблиця), плазово-каталітичний метод, який покладено в основу

Таблиця

Порівняння способів очищення промислових димових газів від сірки

Параметр	Мокрий вапняний метод	Сухий вапняний метод	Плазово-каталітичний метод
Ступінь очищення SO_x	90—98 %	60—80 %	95—99 %
Утворення відходів	Високе	Помірне	Мінімальне
Питома витрата реагентів	Висока	Висока	Низька
Можливість утилізації продукту	Обмежена	Обмежена	Необмежена (гіпс)
Енерговитрати	Середні	Низькі	Середні
Складність технології	Висока	Середня	Середня

реалізації процесу в ПКР «MV-2JS», при високій ефективності очищення газів від сірки забезпечує отримання цінного побічного продукту — гіпсу.

За рахунок особливостей конструкції ПКР «MV-2JS» може виробляти кількість озону достатню для обробки димових газів з метою доокислення шкідливих складових (SO_2 , NO , NO_2 , CO) і дозволяє одержувати на виході, крім гіпсу, інші види товарної продукції (азотну та сірчану кислоти, добрива та ін.). Так, наприклад, при зрошенні сірковмісних димових газів водою, обробленою озоном, нижчі оксиди азоту NO і NO_2 та сірки SO_2 переходять у вищі N_2O_5 та SO_3 . При цьому утворюється суміш азотної та сірчаної кислоти. Цю суміш можливо нейтралізувати введенням

аміачної води, що забезпечує отримання аміачної селітри NH_4NO_3 та сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ці речовини виводять із циклу обробки газів для подальшого використання у якості добрива.

Крім того, якщо в сірковмісних димових газах низький вміст оксидів азоту, то можливе одержання і товарної сірчаної кислоти (H_2SO_4).

Відсутність стічних вод при реалізації запропонованого способу очищення та необхідності в складній системі нейтралізації є важливою його перевагою у порівнянні з відомими технологіями десульфурації газів.

В цілому необхідно відмітити, що в експлуатації ПКР «MV-2JS» є малоенергоємним апаратом. Витра-

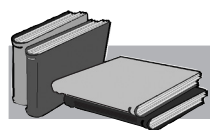
та електроенергії становить від 5—15 кВт/год, залежно від обсягу виробленого озону.

Запропонований принцип і схема використання плазово-каталітичного реактора не обмежуються тільки очищенням відхідних промислових газів, а можуть бути використані також для очищення питної води, дезінфекції приміщень і т. ін.

Висновки

Експериментально досліджено можливість використання оригінальної конструкції плазово-каталітичного реактора та технології очищення агломераційних димових газів від оксидів сірки із одночасним отриманням гіпсу у якості товарного продукту. На відміну від традиційних методів десульфурації, розроблена технологія поєднує фізико-хімічне активування газової фази в умовах низькотемпературної

плазми з гетерогенно-каталітичними перетвореннями, що дозволяє зменшити енергоспоживання процесу та підвищити його ефективність. Вперше досліджено вплив ключових параметрів плазово-каталітичного реактора (температури, концентрації реагентів, питомої витрати сірковмісного газу) на ступінь десульфурації та якість кінцевого продукту. Розроблена технологія очищення димових газів із використанням плазово-каталітичного реактора придатна до ефективного зменшення викидів оксидів сірки на агломераційних фабриках та інших ділянках металургійних підприємств. Завдяки використанню енергоефективного плазово-каталітичного методу, можливе зменшення експлуатаційних витрат на очищення газів, зменшення обсягу утворення твердих відходів та забезпечення вимог і екологічних нормативів в умовах промислового виробництва.

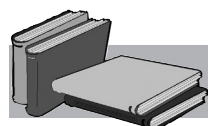


ЛІТЕРАТУРА

1. Руденко М.Р., Кашеев М.А., Нагорний Є.М., Руденко Р.М., Сорока О.В. Дослідження ефективності зниження викидів від зон спікання агломашин. *Метал та лиття України*. 2021. Т. 29. № 3 (326). С. 8—14.
2. 1994 Oslo Protocol on Further Reduction of Sulphur Emissions. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/1994_Oslo_Protocol_on_Further_Reduction_of_Sulphur_Emissions (дата звернення: 10.05.2025).
3. Multi-effect Protocol (Gothenburg Protocol). URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Multi-effect_Protocol (дата звернення: 10.05.2025).
4. Emissions of the main air pollutants in Europe. European Environment Agency. URL: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/emissions-of-the-main-air> (дата звернення: 10.05.2025).
5. Brandsenn W. Ammonia scrubbing at Cominco's sulphur gas handling plants in Trail, B. C. *Conference Report: Air Pollution Control Association*, Dallas, TX, USA, 19—24 Jun 1988.
6. Schug E. Sulphur Nutritional Status of European Crops and Consequences for Agriculture. Sulphur Institute, Washington, D.C., 1991. URL: https://www.researchgate.net/publication/282610021_Sulphur_nutritional_status_of_Europe_crops_and_consequences_for_agriculture (дата звернення: 10.05.2025).
7. Yildirim Ö., Kiss A.A., Hüser N., Leßmann K., Kenig E.Y. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 213. P. 371—391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.121>
8. Flue-Gas Desulfurization Technology / Committee on Evaluation of Sulfur Oxide Control Technology; National Research Council. Washington: National Academies Press, 1980. 126 p. <https://doi.org/10.17226/19769>
9. Jennings R., Darby G. Air Pollution Control Equipment: Dry Scrubbing Technologies. New York: Springer, 1989. 286 p. (Pollution Technology Review; Vol. 215).
10. Flue-Gas Desulphurization — an overview. ScienceDirect. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/flue-gas-desulphurization> (дата звернення: 10.05.2025).
11. SNOX process. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/SNOX_process (дата звернення: 10.05.2025).
12. Wet sulfuric acid process. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Wet_sulfuric_acid_process (дата звернення: 10.05.2025).
13. Wet gas Sulfuric Acid (WSA) technology. Process licensing. Haldor Topsoe. URL: <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/wet-gas-sulfuric-acid-wsa-technology> (дата звернення: 10.05.2025).
14. Rosenberg H. Next generation Topsøe WSA technology for stronger SO₂ gases and very high conversion. Sulphur and Sulphuric Acid Conference, SAIMM, 2009. P. 27—36. URL: https://www.saimm.co.za/Conferences/Sulphur2009/027-036_Rosenberg.pdf (дата звернення: 10.05.2025).
15. Rosenberg H. Topsoe wet gas sulphuric acid (WSA) technology — an attractive alternative for reduction of sulphur emissions from furnaces and converters. International Platinum Conference 'Platinum Surges Ahead', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2006. P. 191—198. URL: https://www.saimm.co.za/Conferences/Pt2006/191-198_Rosenberg.pdf (дата звернення: 10.05.2025).
16. Llorens S.L. WSA technology: a competitive solution for sulfur management. Sulfur Recovery Symposium. Galveston, 2018. URL: <https://refiningcommunity.com/wp-content/uploads/2017/06/WSA-technology-a-competitive-solution-for-sulfur-management-Llorens-Haldor-Topsoe-SRU-Galveston-2018.pdf> (дата звернення: 10.05.2025).
17. Comparison of Sulphuric Acid Technologies. Haldor Topsoe. URL: <https://www.h2so4.com.br/wp-content/uploads/2014/02/Haldor-Tops%C3%B8e-artikel-WSA-DC-2014.pdf> (дата звернення: 10.05.2025).

18. Pawelec A., Chmielewski A.G., Licki J., Han B., Kim J., Kunmmal N., Fageeha O.J. Pilot plant for electron beam treatment of flue gases from heavy fuel oil fired boiler. *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 145. P. 123—129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.002>
19. Chemical kinetics of flue gas cleaning by electron beam. International Atomic Energy Agency. URL: <https://inis.iaea.org/records/beaah-72m39> (дата звернення: 10.05.2025).
20. Applications of ionizing radiation in materials processing. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Warsaw, 2017. URL: <http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/publ/monogr/sun2017/sun-vol2.pdf> (дата звернення: 10.05.2025).

Надійшла 06.06.2025



REFERENCES

1. Rudenko, M. R., Kashcheev, M. A., Nagorny, Ye. M., Rudenko, R. M., & Soroka, O. V. (2021). Doslidzhennia efektyvnosti znyzhennia vykydiv vid zon spikannia ahlomashyn [Research of efficiency of reduction of emissions from sintering zones of sintering machines]. *Metal and Casting of Ukraine*, 29(3(326)), 8-14 [in Ukrainian].
2. 1994 Oslo Protocol on Further Reduction of Sulphur Emissions. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/1994_Oslo_Protocol_on_Further_Reduction_of_Sulphur_Emissions (Last accessed: 10.05.2025).
3. Multi-effect Protocol (Gothenburg Protocol). URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Multi-effect_Protocol (Last accessed: 10.05.2025).
4. Emissions of the main air pollutants in Europe. European Environment Agency. URL: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/emissions-of-the-main-air> (Last accessed: 10.05.2025).
5. Brandsenn, W. (1988, June 19-24). Ammonia scrubbing at Cominco's sulphur gas handling plants in Trail, B. C. [Conference Report: Air Pollution Control Association]. Dallas, TX, USA.
6. Schug, E. (1991). Sulphur Nutritional Status of European Crops and Consequences for Agriculture. Sulphur Institute, Washington, D.C., 1991. URL: https://www.researchgate.net/publication/282610021_Sulphur_nutritional_status_of_Europe_crops_and_consequences_for_agriculture (Last accessed: 10.05.2025).
7. Yildirim, Ö., Kiss, A. A., Hüser, N., Leßmann, K., & Kenig, E. Y. (2012). Reactive absorption in chemical process industry: a review on current activities. *Chemical Engineering Journal*, 213, 371-391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.121>
8. National Research Council (1980). Flue-Gas Desulfurization Technology. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/19769>
9. Jennings, R., & Darby, G. (1989). Air Pollution Control Equipment: Dry Scrubbing Technologies. Springer.
10. Flue-Gas Desulphurization – an overview. ScienceDirect. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/flue-gas-desulphurization> (Last accessed: 10.05.2025).
11. SNOX process. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/SNOX_process (Last accessed: 10.05.2025).
12. Wet sulfuric acid process. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Wet_sulfuric_acid_process (Last accessed: 10.05.2025).
13. Wet Gas Sulfuric Acid (WSA) Technology. Process Licensing. Haldor Topsoe. URL: <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/wet-gas-sulfuric-acid-wsa-technology> (Last accessed: 10.05.2025).
14. Rosenberg, H. (2009). Next generation Topsøe WSA technology for stronger SO₂ gases and very high conversion. Sulphur and Sulphuric Acid Conference, SAIMM, 27-36. URL: https://www.saimm.co.za/Conferences/Sulphur2009/027-036_Rosenberg.pdf (Last accessed: 10.05.2025).
15. Rosenberg, H. (2006). Topsoe Wet Gas Sulphuric Acid (WSA) Technology — an attractive alternative for reduction of sulphur emissions from furnaces and converters. International Platinum Conference 'Platinum Surges Ahead', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 191-198. URL: https://www.saimm.co.za/Conferences/Pt2006/191-198_Rosenberg.pdf (Last accessed: 10.05.2025).
16. Llorens, S. L. (2018). WSA Technology: A Competitive Solution for Sulfur Management. Sulfur Recovery Symposium. Galveston, 2018. URL: <https://refiningcommunity.com/wp-content/uploads/2017/06/WSA-technology-a-competitive-solution-for-sulfur-management-Llorens-Haldor-Topsoe-SRU-Galveston-2018.pdf> (Last accessed: 10.05.2025).
17. Comparison of Sulphuric Acid Technologies. Haldor Topsoe. URL: <https://www.h2so4.com.br/wp-content/uploads/2014/02/Haldor-Tops%C3%B8e-artikel-WSA-DC-2014.pdf> (Last accessed: 10.05.2025).
18. Pawelec A., Chmielewski A. G., Licki J., Han B., Kim J., Kunmmal N., & Fageeha, O. J. (2016). Pilot plant for electron beam treatment of flue gases from heavy fuel oil fired boiler. *Fuel Processing Technology*, (145), 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.002>
19. Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Electron Beam. International Atomic Energy Agency. URL: <https://inis.iaea.org/records/beaah-72m39> (Last accessed: 10.05.2025).
20. Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Warsaw, 2017. URL: <https://www.ichtj.waw.pl/ichtj/publ/monogr/sun2017/sun-vol2.pdf> (Last accessed: 10.05.2025).

Received 06.06.2025

Summary

M.A. Kashcheev¹, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Metallurgy named after Professor V.I. Loginov, e-mail: pmz@pmz.dp.ua, <https://orcid.org/0000-0002-0938-4384>

S.V. Manzenko², Director, e-mail: buh@pmz.dp.ua

Ye.M. Siharov¹, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Head of the Department of Metallurgy named after Professor V.I. Loginov, e-mail: en_sigarev@ua.fm, <https://orcid.org/0000-0002-8229-7877>

M.R. Rudenko¹, PhD (Engin.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Metallurgy named after Professor V.I. Loginov, e-mail: 18rudenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8016-5221>

V.A. Kvashyn², Technologist, e-mail: pmz@pmz.dp.ua

R.M. Rudenko¹, postgraduate student of the Department of Metallurgy named after Professor V.I. Loginov, e-mail: 93rudenko@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-6207-0107>

¹Dniprovsky State Technical University (Kamianske, Ukraine)

²VAV Design Bureau LLC (Kamianske, Ukraine)

Technology for Purification of Sulphur-Containing Flue Gases with Obtaining Commodity Products

Agglomerate is one of the main types of raw material for blast furnace production. During the processes of agglomeration, cooling, and processing of agglomerate, a significant amount of harmful technological emissions is generated, including dust, carbon oxides, sulfur oxides, nitrogen oxides, and others. The agglomeration charge contains solid fuel such as coke fines and anthracite fines, as well as a significant amount of iron-containing waste, which is the primary source of sulfur in the metallurgical process. To address the issue of comprehensive flue gas treatment, a technology based on the use of a plasma-catalytic reactor (PCR) has been developed. The proposed solution optimizes the process of cleaning gaseous emissions, enhances economic efficiency, and reduces the environmental impact of the agglomeration process. Additionally, the technology opens up the possibility for further processing of iron-containing and sulfur-containing materials. The operating principle of the reactor is based on ozone generation in a corona discharge. Ozone ensures the complete oxidation of sulfur dioxide (SO_2) into sulfur trioxide (SO_3). The apparatus consists of a PCR unit, which generates the required amount of ozone by passing air through the corona discharge, and a power supply unit (transformer). The integration of the "MV-2JS" apparatus into traditional desulfurization technology allows for the complete elimination of the third stage of the process — the oxidation of calcium sulfite in special vessels. By installing the PCR directly before the reactor-adsorber in the flow path of the flue gases, instead of sulfur dioxide (SO_2), sulfur trioxide (SO_3) is obtained. This, in turn, allows the synthesis of high-quality commercial gypsum that does not contain harmful toxic impurities and does not require additional oxidation.

Keywords

Agglomeration, flue gases, desulfurization, plasma-catalytic reactor, sulfur dioxide, sulfur trioxide, ozone, binding method, dry process, secondary raw materials.