

УДК 66.099.2.631

А.С. Борисенко, Н.В. Ксандров

## ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Исследованы способы комплексной утилизации азотносернокислотных и солевых жидких отходов и безотходной технологии их переработки в высококачественные товарные продукты. На основе исследований статики и кинетики совмещенных процессов разработана оптимальная технология утилизации отработанной серной кислоты и предложена методологическая концепция создания региональных циклических систем регенерации с комплексным решением вопросов охраны окружающей среды.

*Ключевые слова:* отработанная серная кислота, олеум, денитрация, регенерация, степень восстановления, утилизация.

Для осуществления технологических процессов на предприятиях различных отраслей требуется применение олеума концентрацией ~ 19% SO<sub>3</sub> (своб.). В результате основной деятельности получают токсичные отходы производства в виде 65-68% серной кислоты в количествах, адекватных количеству потребляемого олеума (в пересчете на моногидрат), которую необходимо денитрировать, упарить до концентрации 92-93%, залить в железнодорожные цистерны и отправить на заводы, производящие минеральные удобрения, поскольку в собственных производствах указанная серная кислота используется в ограниченных количествах. Таким образом, если завозить на предприятие олеум со стороны или производить его на месте классическими методами (из серного колчедана или элементарной серы), возникает необходимость в кооперировании с целым рядом других предприятий и организаций крупномасштабных встречных перевозок (на предприятие идет олеум или содержащее серу сырье, а с предприятия упаренная серная кислота, огарок). Кроме того, необходимость упарки кислоты до купоросного масла связана с расходом больших количеств топлив и значительным загрязнением атмосферы отходящими газами, содержащими диоксид серы и туман серной кислоты.

Традиционно процесс упаривания серной кислоты проводят путем непосредственного контакта горячих топочных газов с отработанной серной кислотой (ОСК) и осуществляется он в барабанных барботажных концентраторах типа «Хемико» либо в распылительных агрегатах типа «труба Вентури». Недостатком такого процесса является значительное туманообразование (20-40 г/м<sup>3</sup> сернокислотного тумана после барботажного концентратора и 4,5-11,6 г/м<sup>3</sup> после концентратора типа «труба Вентури»).

Очистка выхлопных газов от тумана серной кислоты в электрофильтрах вследствие высокой дисперсности аэрозольных частиц недостаточно эффективна, что приводит к большим потерям серной кислоты и загрязнению атмосферы.

Выброс сернокислотного тумана и диоксида серы в атмосферу от единичного агрегата концентрирования мощностью 250 т/сут. в стандартных схемах составит соответственно 400 и 100 т/г. Обычно эти трудности усугубляются, помимо всего прочего, дефицитом железнодорожных цистерн, неравномерным потреблением кислоты и т. д.

Регенерация ОСК с получением продукта высокого качества может быть достигнута ее термической деструкцией до диоксида серы, когда в условиях высоких температур углеводородные примеси полностью выгорают [1]. Анализ современного состояния вопроса регенерации ОСК [2] с целью выявления перспективы и тенденцией развития показал, что в ближайшее время регенерация отработанных кислот будет осуществляться в основном методом термического разложения.

Процесс регенерации включает разложение кислоты в печах при температурах выше

873 К, охлаждение печных газов в котле-утилизаторе, промывку газов, очистку от сернокислотного тумана, осушку и переработку в кислоту по традиционной схеме [3]. Температурный предел процесса разложения обусловлен термической устойчивостью футеровки печей и материала теплообменной аппаратуры [2].

Необходимая температура процесса поддерживается за счет тепла сгорания топлива, предпочтительно серосодержащего, хотя возможно применение природного газа или мазута [4].

Для повышения концентрации диоксида серы в печном газе воздух, подаваемый на сжигание топлива, обогащают кислородом [5]. Метод может быть эффективен при наличии на предприятии бросового технологического кислорода. Специальное строительство кислородной станции резко скажется на технико-экономических показателях процесса. Чтобы обеспечить при этом достаточную концентрацию диоксида серы и препятствовать смещению равновесия в сторону исходных веществ, концентрацию кислорода на выходе из печи рекомендуют поддерживать равной 0,5 – 2,9 % или проводить процесс при недостатке кислорода.

Разложение кислоты в потоке горячего воздуха (1013 – 1477 К) не дает возможности получить высокую степень разложения до диоксида серы из-за окислительного действия кислорода и смещения равновесия в сторону триоксида серы. Введение в зону реакции восстановителей позволяет заметно ускорить образование диоксида серы и снизить температуру процесса. Имеются сведения по использованию в качестве восстановителей метана, нефти, гудрона, оксида углерода, серы и др.

Для увеличения концентрации диоксида серы предлагают проводить процесс разложения ОСК в две стадии, перераспределяя между ними воздушное дутье на горение топлива [6]. Согласно их предложениям, на первую стадию подают 0,6 – 0,95 части кислородсодержащего дутья от необходимого, создавая восстановительную атмосферу в печи, а на вторую стадию оставшиеся 0,05 – 0,4 части дутья.

Выполненные исследования, проведенные на сере, позволили получить технологический газ, содержащий 25,8 % диоксида серы и 0,01 % триоксида серы. Одностадийный процесс сжигания позволил обеспечить концентрацию диоксида серы в газе 16,74 % [7].

Процесс термического разложения ОСК многостадийен и включает стадии горения топлива, термического разложения кислоты и дожигания коксового остатка. При использовании разбавленных растворов ОСК получаемый газ содержит относительно небольшое количество диоксида серы, что накладывает дополнительные требования к организации переработки печного газа. Поэтому значительная часть работ направлена на повышение экономичности и надежности работы установок термолиза. Так, в работе [8] с целью повышения экономичности процесса тепло печного газа предложено использовать для подогрева потока кислоты, поступающей в печь для разложения. При этом кислоту рекомендуют [9] нагревать до температуры 100 – 200 °С, а воздух, подаваемый на сжигание, до 600 – 1000 °С. Перед подачей кислоты в печь предлагают [10,11] производить ее доупарку продувкой инертным газом, используя для этой цели тепло газов последнего слоя контактного аппарата.

Избыточное тепло процесса термолиза может быть использовано для получения пара различных параметров. Так, отмечено [2], что при подогреве дутьевого воздуха оставшееся его количество может направляться в паровой котел для производства пара низкого давления.

Важнейшим фактором при организации процесса разложения кислоты является выбор способа ввода ОСК в печь. При слишком грубом распыливании или неудачном подводе жидкости в зону горения может наблюдаться неполнота разложения и сепарация капель на поверхности печи.

Наиболее эффективными в работе являются циклонные печи, благодаря вихревой структуре и высокой турбулизации газового потока. В них обеспечивается высокая интенсивность, устойчивость горения топлива и создаются благоприятные условия для теплообмена между потоками газа и жидкости [12].

Немаловажную роль в повышении производительности и увеличении степени разложения ОСК играет выбор распыливающих устройств. Механические центробежные форсун-

ки дают грубый распыл и склонны к загоранию при распыливании загрязненных жидкостей. Применение пневматических форсунок требует для получения капель размером 400-600 мкм  $0,5 - 0,8 \text{ м}^3$  воздуха на 1 кг ОСК [13].

Ассортимент отработанных серноокислотных растворов довольно широк и каждый отход специфичен по качественному и количественному составу.

Наиболее универсальным методом, позволяющим полностью освободить ОСК от примесей и получать квалифицированные сорта кислоты и, тем более, олеума, является термическое разложение отхода.

Известными работами термическое разложение в основном рассматривается как ограниченная самостоятельная задача без связи с последующими стадиями переработки газа в серную кислоту, хотя состав печного газа не позволяет априорно рекомендовать приемы переработки газа в олеум или серную кислоту по обычной классической схеме. Такая постановка оправдывается лишь тем, что исследования процесса носят в основном патентный характер и не нашли промышленного применения. Частично эти вопросы были решены на нефтеперерабатывающих заводах при разложении кислых гудронов. Однако процесс обеспечивается термической энергией сгорания сероводородного газа или серы, что не приемлемо для многих предприятий химической промышленности в силу их дефицита. Кроме того, малая мощность установок (до 40 тыс.т/г.) не обеспечит переработки больших объемов кислоты, имеющейся на ряде предприятий.

Для создания интенсивных циклических систем регенерации данных ОСК необходимо решить комплексно вопросы их денитрации, термического разложения и переработки в олеум в единой технологической цепи как взаимосвязанные последовательные стадии целостной системы.

Исходя из этого, выявляются следующие основные задачи, решение которых и создает теоретические основы для практической реализации разработанных технологий, в том числе:

- установление физико-химических основ процесса термического разложения кислотных растворов различных концентраций с оценкой скорости протекания отдельных его стадий и прогнозированием возможного состава отходящих газов в зависимости от условий процесса и применяемого топлива;
- определение влияния состава кислоты с оценкой скорости догорания продуктов распада, оценкой влияния паров кислоты на продукт горения и сажеобразования, с выбором места ввода кислоты в печь;
- выявление влияния состава газа и условий его охлаждения на состав образующихся конденсатов с решением вопросов оптимизации режимов орошения и компоновки промывного отделения, обеспечивающего вывод избыточной влаги;
- изучение влияния оксидов азота и азотной кислоты на процесс термического разложения и разработка эффективных жидко - и газофазных процессов восстановительной денитрации;

Совокупность данных задач направлена на решение важной народнохозяйственной проблемы создания ресурсосберегающих, замкнутых циклических систем регенерации олеума и серной кислоты из ОСК с комплексным решением вопросов охраны окружающей среды от загрязнения оксидами серы и азота.

В большинстве случаев отработанные серноокислотные растворы содержат в своем составе токсичные примеси, что затрудняет их прямое непосредственное использование. Особую трудность представляет выделение из кислоты примесей неорганических соединений. Для очистки кислот от неорганических примесей применяют в основном реагентные методы [1, 14-18]. Их используют для осаждения из растворов ионов ртути, меди, свинца, никеля и других компонентов. В ряде случаев кислоту, содержащую минеральные компоненты, можно непосредственно подвергать термическому разложению как с предварительным упариванием, так и без него. Например, разложение отходов производства акрилатов, содержащих сульфат-бисульфат аммония, протекает достаточно интенсивно [19-23].

Относительно легче проходит обезвреживание отходов, загрязненных углеводородными примесями. Так, установки термического разложения сернокислотных отходов нефтеочистки «Парекс» стабильно эксплуатируются с 1980 г. В них в качестве источника тепла для термического разложения кислоты используют тепло реакции горения сероводорода в токе атмосферного воздуха. Поскольку в данном случае оба процесса (т.е. горение гидрида серы и расщепление кислоты) идут с образованием диоксида серы, то в результате получают газ с достаточно высоким содержанием диоксида серы.

Отработанная серная кислота – отход производства ВВ имеет концентрацию 66-68% и содержит в своем составе до 1,3 % азотной кислоты, до 5 % оксидов азота и 0,7-1 % нитросоединений. Прямая подача такой кислоты на термическое разложение недопустима по двум основным причинам. Во-первых, из-за потерь оксидов азота и возможного загрязнения ими воздуха рабочей зоны и окружающей среды; во-вторых, оксиды азота и азотная кислота влияют на процесс термического разложения серной кислоты, снижая степень ее разложения, а также загрязняют растворы промывного отделения.

Предельные концентрации азотной кислоты и оксидов азота в кислоте, которую можно подавать на разложение, составляют соответственно 0,04 и 0,06 %. При поддержании восстановительных условий в печи доля оксидов азота и азотной кислоты в растворе, подаваемом на разложение, может быть выше (соответственно 0,5 и 0,3 %). Поэтому предварительно серную кислоту денитрируют. При денитрации кислоты паром она разбавляется до концентрации 65 %. Предложено техническое решение по денитрации кислоты в аппаратах Вентури. По разработанной схеме [24] концентрация кислоты после денитрации может достигать 70 – 75 %. Применение данного технического решения позволит снизить затраты топливного газа на 5-8 % и повысить содержание диоксида серы в продукционном газе на 0,8 – 1,2 %.

Для повышения степени использования тепла и устойчивости системы предложено использование тепла печного газа после печи на подогрев газов перед контактным аппаратом. Внедрение данного приема позволит осуществить стабильную эксплуатацию систем и на малоконцентрированных сернистых газах. При этом хороший эффект дает использование нестационарного режима контактирования [11].

Опытно-промышленные испытания таких аппаратов в Воскресенском филиале НИУ-ИФ с использованием катализаторов ИК-1-6, ИК-1-4 при термическом разложении слабоконцентрированных кислот дали высокие технологические показатели при работе системы на газах с малым содержанием диоксида серы (2-5 %).

Поскольку в отечественной промышленности отсутствуют системы регенерации отработанной серной кислоты методом термолиза с получением всей продукции в виде олеума и нет сведений о наличии такого опыта и за рубежом, то создание принципиально нового производства осложняется тем, что оно должно быть универсальным по использованию в качестве топлива как газа, так и других топлив, включая и твердое.

Максимально учтен опыт эксплуатации установок термического разложения кислых гудронов, что позволило создать гибкие установки, способные работать в условиях автотермии контактного узла даже при снижении концентрации диоксида серы в газе ниже 5% [1].

Переработка кислотных отходов в олеум включает все стадии классического производства серной кислоты. Но, учитывая специфику отхода и использование в качестве топлива природного газа или мазута, получаемый печной газ будет характеризоваться высоким содержанием паров воды. Поэтому возникла необходимость в предварительной подготовке кислоты к разложению (ее денитрации), очистке газа и вывода из системы избыточной влаги.

Основываясь на данных исследований, предложено процесс конденсации воды разделить на две ступени, проводя первую при температуре 160-180 °С, вторую при 20-30 °С с поддержанием концентрации конденсата на первой ступени, близкой к азеотропной точке, даже при высоких степенях разложения. Конденсат второй ступени в этом случае содержит 0,1 – 0,2 % серной кислоты. Проведение двухступенчатой конденсации и промывки газов создает условия для снижения времени пребывания кислоты в печи и температуры процесса

вплоть до достижения степени разложения 60 -70 %. Полученного при этом диоксида серы достаточно для получения олеума из конденсата первой ступени.

При обычном режиме работы печи (900-1050 °С) применение предложенного технического решения позволяет снизить расход природного газа на 40 – 60 м<sup>3</sup>/т мнг, а при экономичном режиме (750 – 800 °С) на 80 – 100 м<sup>3</sup>/т мнг.

Охлаждение печных газов можно производить в теплообменниках [25], для ускорения процесса охлаждения в кислоту можно впрыскивать охлажденный конденсат либо применять для этой цели отработанные сернокислотные растворы, содержащие до 10 % формальдегида или уротропина, которые в небольших количествах имеются на предприятиях отрасли. При этом одновременно с охлаждением газа происходит восстановление кислоты углеводородами. Для снижения энергозатрат предложено использовать эксергию сухих, отходящих после второго моногидратного абсорбера газов для предварительной упарки исходного раствора или упарки конденсата второй ступени.

В установках термического разложения кислых гудронов конденсацию воды и промывку газа проводят в двух промывных башнях. Первая из них работает в испарительном режиме, вторая - в конденсационном. При охлаждении газа с 300 до 95 °С и орошении кислотой с температурой 100 °С в первой промывной башне происходит конденсация 40-50 % кислоты, которую разбавляют олеумом до продукционной (93 %) и выводят к потребителю. Оставшаяся влага конденсируется в виде 5 % раствора серной кислоты при температуре в башне 30 °С. Избыток влаги отдувают воздухом в башнях-холодильниках, включенных в цикл орошения второй промывной башни.

Показана целесообразность установки двух сушильных башен. Первая сушильная башня орошается исходной кислотой при подаче в нее до 25 % печного газа, поступающего на осушку. При этом кислота разбавляется на 3-4 % и далее поступает в аппараты расщепления. Количество уловленной влаги можно регулировать байпасированием части газа мимо первой сушильной башни. Вторая сушильная башня орошается 93 % кислотой при подпитке кислотой из моногидратного абсорбера.

Поскольку тепло печного газа используется для подогрева технологического газа, поступающего на первый слой контактного аппарата, то для окисления диоксида серы можно использовать метод двойного контактирования с промежуточной абсорбцией (ДК/ДА). Метод ДК/ДА позволяет применять абсолютно сухие выхлопные газы для вывода избыточной влаги из цикла орошения второй промывной башни, одновременно охлаждать циркулирующую кислотную воду при уменьшенной холодильной поверхности. Контактный узел может быть оформлен по схеме 2 + 2, которая хорошо себя зарекомендовала в составе действующего сернокислотного производства, поставленного в Россию фирмой «Лурги» (ФРГ) на завод «Электроцинк» (г. Владикавказ).

Избыточное тепло процесса конверсии можно использовать для подогрева атмосферного воздуха, направленного на сжигание метана или для испарения избыточной влаги.

Указанные выше технические решения использованы при разработке энергосберегающего технологического процесса получения олеума из ОСК и подробно представлены в [26].

Разработанная технология в сравнении с традиционными позволяет упразднить стадию концентрирования ОСК до купоросного масла, что автоматически снизит загрязнение атмосферы оксидами серы и сернокислотным туманом и обеспечит замкнутый кислотооборот, исключив необходимость в цехе по производству олеума из колчедана или серы и ликвидирует столь затратные встречные грузоперевозки. Одновременно исключается проблема обезвреживания и утилизации кислых шлаков и стоков после промывных башен, количество которых в классических схемах составляет десятки тонн в год.

Это достигается тем, что при работе промывного отделения в конденсационном режиме и дополнительной установке испарительной колонны, вся избыточная влага из процесса выводится в атмосферу с отходящими газами, т.е. производство не будет иметь технологических стоков и станет полностью бессточным.

Кроме того, установленная на «хвосте» испарительная колонна выполняет функции санитарной башни, поглощая часть триоксида и диоксида серы, так как на орошение этой колонны подается кислая вода, которая хорошо поглощает и растворяет диоксид и триоксид серы. Этому же способствует то обстоятельство, что в процессе испарения температура кислой воды снижается, что увеличивает ее поглотительную способность. Таким образом, газы, выбрасываемые в атмосферу, содержат значительно меньшее количество триоксида и диоксида серы, чем в традиционных схемах.

При сжигании топлива в печи терморасщепления в присутствии незначительного количества восстановителей, одним из которых могут быть нитросоединения, содержащиеся в ОСК, реально можно достичь степени расщепления кислоты до диоксида серы 99,95 %, что исключает возможность туманообразования и выброс сернокислотного тумана из системы.

При такой степени терморасщепления ОСК, степени конверсии диоксида серы в триоксид в системе ДК/ДА 99,8%, степени абсорбции 99,99 % и наличии отдувочной и испарительной башни, выполняющей роль санитарной колонны, содержание вредных компонентов в выхлопных газах составит по диоксиду и триоксиду серы соответственно 0,001 и 0,0001 %, что для цеха, мощностью 80 тыс. т/г. (мнг), выразится выбросом  $SO_2 = 4,0 - 4,5$  т/г. и  $SO_3 = 0,4 - 0,45$  т/г.

В качестве используемых производственных отходов можно получить пар  $P = 6$  атм,  $t = 158$  °С в качестве 10-12 т/ч.

Возможная конденсация избыточной влаги после испарительной башни позволит использовать тепло конденсации, обеспечить потребность в воде котла-утилизатора и подпитку водооборотной системы предприятий.

#### Библиографический список

1. Регенерация отработанных сернокислотных растворов / К.М. Дюмаев [и др.]. – М.: Химия, 1987. С. 112.
2. Регенерация ОСК, содержащей органические примеси / Б.Е. Шенфельд [и др.] // Хим. пром. 1986. №2. С. 97–99.
3. Заявка 1462925 (Великобритания) МКИ СО1 в 17/72. Process for the thermal decomposition of waste / Bast A. Заявл. 14.06.74.; Оп. 1.01.1977. Бюл. №2.
4. **Когтев, С.Е.** Сравнительная оценка высокотемпературных методов разложения серной кислоты // Тез. докл. Всесоюзного совещания по утилизации жидких сернокислотных отходов. – Дзержинск. 1988. С. 7–8.
5. Заявка 2005905 (ФРГ) СО1 в 17/90. Recovery of sulfur dioxide from spent sulfuric acid / Hurlburt Harveyz- заявл. 03.09.70.; опубл. 1971 74 439758.
6. А.с.1010009 (СССР) МКИ СО1 в 17/50. Способ получения сернистого ангидрида / А.Д.Марков, Ю.В.Филатов, Л.М.Варшавская; заявл. 17.12.81. № 3365034; опубл. 1983. Бюл. №13.
7. А.с. 644724 (СССР) МКИ СО1 в 17/50. Способ получения сернистого газа / В.П. Влезко [и др.]; заявл. 17.04.75. № 2125637; опубл. 26.01.76. Бюл. № 4. 1979. С. 76.
8. Заявка 2042483 (Великобритания) МКИ СО1 в 17/50. Термическое разложение серной кислоты // Blakey G, Watson R; заявл. 17.01.78.; опубл. 11.09.80. Of. Gaz № 4780.
9. Пат. 4490437 (США) МКИ СО1 в 17/90. Переработка отходов, содержащих разбавленную серную кислоту // P. Gelbum; заявл. 07.02.83. № 464429; опубл. 25.12.84. Of. Gaz № 1049.
10. Заявка 2529709 (ФРГ) МКИ СО1 в 17/76. Способ получения серной кислоты // K. Dorg, H. Gimm; заявл. 3.07.75.; опубл. 20.01.77 / РЖХ 1Л36П. 1978.
11. **Полищук, М.А.** Каталитическая очистка отходящих газов промышленных и выхлопных газов автотранспорта / М.А. Полищук, Ю.Ш. Матрос, Г.А. Бунимович // Тез. докл. Всесоюзной конференции по охране окружающей среды. – Новосибирск, 1981. С. 6–9.
12. Современное состояние и перспективы переработки сернокислотных отходов / А.Д.Гончаренко [и др.] // Тематический обзор. Сер. Нефтехимия и сланцепереработка. – М.: НИУИФ. 1982. С. 53.
13. Заявка 2816469 (ФРГ) МКИ СО1 в 17/58. Термический способ регенерации сбросной серной кислоты / W.Кетег; заявл. 15.04.78; опубл. 20.08.79. Бюл. № 31.
14. **Суцев, В.С.** Об основных направлениях утилизации и регенерации серных кислот химических и нефтехимических производств / В.С. Суцев, Л.А. Филонова, Т.М. Метелица // Тез. докл. Всесоюзного совещания по утилизации жидких сернокислотных отходов. – Пермь, 1984. С. 3–4.
15. **Родионов, А.И.** Методы регенерации отработанной серной кислоты / А.И. Родионов, В.С. Суцев, А.В. Елинек // Труды института МХТИ. М., 1984. Вып. 132. С. 9–15.

16. А.с. 171876 (ЧССР) МКИ СО1 в 17/90 Zpusob adstranovani Zelero 2 kuseliny sirove / М. Miroslav [at al.]; заявл. 24.04.73 № 2923-73 от 15.03.78 //РЖХ,1979,6АЗОП.
17. Пат.53-11518 (Япония) МКИ СО1 в 17/90. Способ очистки серной кислоты / Иман Тэруо, Такеути Татака; заявл. 24.04.74. № 50 -50057; опубл. 21.04.78 // РЖХ, 1974, 6ЛЗОП.
18. Пат. 53- 11519 (Япония) МКИ СО1 в 17/90. Способ очистки серной кислоты/ Иман Тэруо Такеути Татака; заявл. 2.05.75. № 50 – 52585; опубл. 21.04.78 // РЖХ, 1979. 6ЛЗ1П.
19. **Когтев, С.Е.** Термическое разложение частично нейтрализованной серной кислоты / С.Е. Когтев, И.С. Никандров // Минеральные удобрения. Новые исследования и разработки: межвузов. сб. науч. тр. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. С. 142-145.
20. **Белов, А.А.** Выделение сульфата аммония при регенерации сернокислотных отходов производства акрилатов / А.А. Белов, С.Е. Когтев // Тез. докл. Всесоюзного совещания по утилизации жидких сернокислотных отходов. – Дзержинск. 1988. С. 33–34.
21. Поиск оптимального режима процесса терморазложения отработанной кислоты – отходов производства акриловых соединений / Н.Д.Саенко [и др.] // Тез. докл. Всесоюзного совещания по утилизации жидких сернокислотных отходов. – Дзержинск. 1988. С. 12.
22. Исследование процесса термического разложения отработанной серной кислоты производства метилметакрилата / Н.Д.Саенко [и др.] // Тез. докл. Всесоюзного совещания по утилизации жидких сернокислотных отходов. – Пермь. 1984. С. 76–77.
23. **Когтев, С.Е.** Выделение сульфата аммония при термической регенерации серной кислоты / С.Е. Когтев, А.А. Белов, И.С. Никандров // Технология минеральных удобрений и солей: сб. научн тр. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1988. С. 124–129.
24. А.с. 1465413 (СССР) МКИ СО1 в 17/90. Способ денитрации серной кислоты / С.Е. Когтев [и др.]; заявл. 23.02.87. № 4217342; опубл. 15.03.89. Бюл. № 10.
25. **Когтев, С.Е.** Конденсация паров воды при охлаждении печного газа терморазложения серной кислоты / С.Е. Когтев, Г.А. Кокина, В.А. Комаров // Современные машины и аппараты химических производств: тез. докл. Всесоюзной конф. – Ташкент, 1983. С. 143–144.
26. **Борисенко, А.С.** Циклическая энергосберегающая система регенерации олеума/ А.С. Борисенко, С.Е.Когтев, Н.В. Ксандров // Хим. пром. сегодня 2008. №5. С. 5–10.

*Дата поступления  
в редакцию 01.03.2011*

**A.S. Borisenko, N.V. Ksandrov**

## **ECOLOGICAL ALTERNATIVE PROCESSING OF SULFURIC ACID SOLUTIONS**

Methods of complex nitrogenous sulfuric acid and saline liquid wastes utilization and ways of nonwaste technology of processing them into high quality trade goods have been studied in the research. On the basis of examining statics and kinetics of combined processes optimal technology of black sulfuric acid utilization has been developed and methodological conception of creating regional cyclic refreshment systems with end-to-end solution of the problem concerning environmental protection has been suggested.

*Key words:* black sulfuric acid, oleum, denitration, refreshing, degree of reduction, utilization.