



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 050 333** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **C 02 F 1/52**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 92011847/26, 14.12.1992

(46) Дата публикации: 20.12.1995

(56) Ссылки: 1. Заявка ФРГ N 2517665, кл. C 02C 5/02, 1976 2. Заявка ФРГ N 3620980, кл. C 02F 1/02, 1988.

(71) Заявитель:

Лимнологический институт СО РАН

(72) Изобретатель: Грачев М.А.,

Халиуллин А.К., Нефедов Н.К., Сутурин А.Н., Касаикин В.А., Халиуллина О.А., Гончаров А.И., Алдохин Н.А., Титова И.А., Козлов М.В.

(73) Патентообладатель:

Лимнологический институт СО РАН

(54) СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТБЕЛЬНЫХ СТОКОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Сущность изобретения: сточные воды, содержащие хлорорганические соединения, обрабатывают неорганическим или органическим коагулянтом для образования осадка. На осадок, содержащий комплекс хлорорганических производных лигнина и коагулянта, воздействуют полисульфидом щелочного металла при температуре 50-100°C в течение 4-16 ч. Полисульфид щелочного металла, в частности, полисульфид натрия, получают с использованием газовой или элементной серы. Сера для полисульфида щелочного металла может быть получена из отхода нефтепереработки. Серу получают также

путем каталитического окисления щелоков от варки целлюлозы сульфатным способом или щелоков от растворения негорючего остатка от сжигания сульфитного лигнина. Расход серы составляет 1-3 мас. ч. на 1 мас. ч. комплекса лигнина с коагулянтом. В результате осуществления способа степень превращения органического хлора в ионный составляет 98-100%. Получаемая суспензия представляет собой взвесь комплекса сульфидированного лигнина с коагулянтом, содержащую 5-10% хлора, и водную фазу, включающую солевой сток, в который переходит основная часть хлора. 5 з. п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 0 5 0 3 3 3 C 1

RU 2 0 5 0 3 3 3 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 050 333** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 02 F 1/52**

RUSSIAN AGENCY  
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 92011847/26, 14.12.1992

(46) Date of publication: 20.12.1995

(71) Applicant:  
 Limnologicheskij institut SO RAN

(72) Inventor: Grachev M.A.,  
 Khaliullin A.K., Nefedov N.K., Suturin  
 A.N., Kasaikin V.A., Khaliullina O.A., Goncharov  
 A.I., Aldokhin N.A., Titova I.A., Kozlov M.V.

(73) Proprietor:  
 Limnologicheskij institut SO RAN

(54) **PULP AND PAPER PRODUCTION BLEACHING WASTE WATERS DECONTAMINATION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: pulp and paper industry.  
 SUBSTANCE: chlorine-organic composition bearing waste waters are treated by organic or nonorganic coagulation agent to form precipitation. Precipitation, that has combination of chlorine and coagulation agent derivatives, is subjected to action of polysulfide of alkaline metal. Polysulfide of alkaline metal, in particular sodium polysulfide is produced, using sulfur gas or element structure. Sulfur is also produced by catalytic oxidation of caustics, produced in process of pulp and paper boiling by

sulfate method or caustics, produced after dissolving of refractory residue of sulfide lignin. Sulfur consumption is 1.3 mass to lignin 1 mass. As a result of realization of the method degree of organic chlorine transformation in ionic chlorine is 98-100%. Produced suspension is suspended matter of sulfidized lignin combination with coagulating agent that has 5.0 of chlorine and water phase, that has salt waste, in which main share of chlorine is transformed. EFFECT: method increases degree of decontamination. 5 cl 1 tbl

RU 2 0 5 0 3 3 3 C 1

RU 2 0 5 0 3 3 3 C 1

Изобретение относится к очистке сточных вод и может быть использовано для выделения и обезвреживания хлорлигнина из соков отбельных цехов целлюлозно-бумажных предприятий.

Известен способ очистки лигнинсодержащих сточных вод, при котором сточные воды, содержащие лигнины и хлорлигнины, обрабатывают гранулированными химическими соединениями следующего состава:  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ;  $2CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ ;  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  и  $11CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaX$ , где X  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ , являющимися составной частью цемента различных марок. Лигниновые производные включаются в кристаллическую решетку продуктов гидролиза указанных соединений. Образующийся осадок отделяют на фильтр-прессах и сжигают [1]

Недостатком известного технического решения является наличие значительного содержания лигниновых веществ в стоках, степень очистки составляет 90-95%. Кроме того, огневое обезвреживание отходов неизбежно приводит либо к загрязнению атмосферы и изменению ее термического режима, либо ведет к удорожанию производства вследствие применения утилизационного оборудования.

Известен способ обработки сточных вод процесса отбели сульфитной целлюлозы, при котором сточные воды, содержащие хлорлигнин и продукты его деструкции, пропускают через заполненную известняком колонку, далее с помощью известкового молока или едкого натра корректируют pH до уровня 11,5 и проводят термический гидролиз и дехлорирование хлорорганических соединений при температуре 30-70°C [2]

Недостатками указанного известного способа являются небольшая эффективность очистки сточных вод от хлорорганических веществ (88), необходимость дополнительной биологической очистки, а также обязательное отделение осадка седиментацией.

Целью предлагаемого изобретения является снижение токсического воздействия отходов целлюлозно-бумажной промышленности, повышение степени очистки отбельных стоков от хлорорганических соединений и снижение затрат на очистку путем перевода органического хлора в ионный.

Это достигается тем, что стоки, содержащие хлорорганические соединения, обрабатывают неорганическим или органическим коагулянтом путем его добавления непосредственно в отстойник химической очистки. Количество коагулянта соответствует оптимальной дозе, величина которой варьируется в зависимости от содержания в сточной воде хлорлигнина, продуктов его деструкции и взвешенных веществ.

Образующийся осадок, содержащий комплекс хлорорганических производных лигнина и коагулянта, подвергают взаимодействию с полисульфидом щелочного металла при температуре 50-100°C в течение 4-16 ч. В результате реакции происходит практически полное превращение органического хлора в ионный 96,7-100%

В качестве неорганического коагулянта

может быть использован сульфат алюминия, а в качестве органического поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ВПК-402).

В качестве полисульфида щелочного металла используют преимущественно полисульфид натрия, получаемый растворением элементарной серы в водном растворе едкого натра или сульфида натрия, при этом расход серы составляет 1-3 мас.ч. на 1 мас.ч. комплекса лигнина и коагулянта.

Для приготовления полисульфида щелочного металла возможно использование газовой серы, являющейся отходом очистки продуктов переработки нефти и газа от серосодержащих соединений, либо отработанных растворов щелочной абсорбции сероводорода стадии обессеривания нефтепродуктов.

Полисульфид щелочного металла может быть получен с использованием серы, выделенной путем каталитического окисления кислородом воздуха щелоков, образующихся в процессах производства целлюлозы сульфатным способом и содержащих соединения двухвалентной серы.

Полисульфид щелочного металла также может быть получен с использованием серы, выделенной путем каталитического окисления щелока, получаемого при растворении негорючего остатка от сжигания сульфитного лигнина и содержащего сульфид-ионы.

Хлорлигнин и продукты его распада являются наиболее токсичными

компонентами отбельных стоков целлюлозного производства. Следует отметить, что полный переход отечественной и зарубежной целлюлозной промышленности на другие способы отбели (озон, перекиси) в ближайшее время представляется маловероятным, так как эксплуатационные затраты при этих методах отбели выше, чем при отбелке целлюлозы хлором. Обезвреживание хлорорганических отходов связано с рядом трудностей, обусловленных высокой химической стойкостью и токсичностью хлорорганических веществ. Основным направлением обезвреживания в настоящее время остается термическое (окисление, сжигание), при этом образуются весьма токсичные продукты, такие как хлористый водород, хлор, фосген, диоксины и т.п. При высоком содержании хлора в обезвреживаемых отходах (более 70%) сжечь их не представляется возможным даже при больших расходах топлива.

Химические способы обезвреживания хлорлигнина представляют собой различные варианты щелочного гидролиза с применением известкового молока или гидроксида натрия, а также алюминатов кальция. При этом эффективность очистки от лигниновых производных по известным способам составляет 88-95%

Выделение и обезвреживание хлорлигнина по заявляемому способу обеспечивает высокую степень очистки сточных вод отбельных цехов целлюлозно-бумажных производств, более полное по сравнению с существующими способами извлечение хлорорганических загрязнителей (95-98%) и практически полное превращение органического хлора в ионный без применения полярных органических растворителей, осуществимое при

температурах не выше 100°C и атмосферном давлении.

Получаемая в результате воздействия на отбельный сток по заявляемому способу суспензия представляет собой взвесь комплекса сульфидированного лигнина с коагулянтом, содержащую 5-0% хлора и водную фазу, содержащую солевой сток, в который переходит основная часть хлора.

Получаемый осадок после сгущения возможно использовать в замкнутом цикле производства или с достаточной степенью безвредности применять в различных отраслях промышленности, использующих отходы производства, например, в промышленности строительных материалов.

Возможность осуществления изобретения подтверждается примерами. Основные данные и параметры вариантов представлены в таблице.

**Пример 1.** Сточную воду отбельного цеха Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, содержащую неорганический хлор в концентрации 910 мг/л, обрабатывают поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ВПК-402) в дозе для указанного стока, равной 600 мг/л.

После отстаивания в течение 20 мин в осадок переходит 96,7% хлорорганических веществ.

Суспензию осадка в количестве 30 мл, содержащую 0,78 г сухого вещества, подвергают взаимодействию с полисульфидом натрия, полученным из 1,5 г элементной серы и 1,14 г едкого натра. Взаимодействие с полисульфидом натрия происходит при температуре 100°C в течение 10 ч. Степень превращения органического хлора в ионный 100%

**Пример 2.** Опыт проводят аналогично примеру 1. Полисульфид натрия в данном случае получают из 1,46 г газовой серы, отхода нефтепереработки, и 1,4 г едкого натра. Взаимодействие полисульфида с суспензией комплекса хлорлигнина и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ВПК-402) проводят при температуре 70°C в течение 12 ч. В результате органический хлор полностью отсутствует.

**Пример 3.** Опыт проводят аналогично примеру 1. Отличие в том, что полисульфид получают из 1,48 г элементной серы и 1,57 г едкого кали. Сульфидирование комплекса хлорлигнина с коагулянтом проводят в течение 6 ч при 80°C. Органический хлор полностью отсутствует.

**Пример 4.** 20 мл суспензии осадка, полученной при воздействии на отбельный сток коагулянтом согласно примеру 1 и содержащей 0,6 г комплекса хлорлигнина и коагулянта, подвергают взаимодействию с полисульфидом натрия, приготовленным из 0,6 г газовой серы и 0,45 г едкого натра. Время взаимодействия 4 ч, температура 50°C. В результате удаляется 96,7% органического хлора.

**Пример 5.** 30 мл суспензии, полученной согласно примеру 1, содержащей 0,78 г комплекса хлорлигнин и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид, подвергают взаимодействию с полисульфидом натрия, приготовленным из 0,9 г элементной серы и 2,4 девятиводного сульфида натрия в течение 4 ч при

температуре 65°C. Органический хлор отсутствует полностью.

**Пример 6.** Отбельный сток Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, содержащий 990 мг/л органического хлора, обрабатывают поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ВПК-402) в количестве 650 мг/л. После отстаивания в течение 20 мин в осадок переходит 98% хлорорганических веществ в виде комплекса с коагулянтом. К 50 мл суспензии, содержащей 1 г комплекса, добавляют полисульфид натрия, полученный из 3 г элементной серы и 2 г едкого натра. Сульфидирование проводят при температуре 50°C в течение 16 ч. Степень превращения органического хлора в ионный 100%

**Пример 7.** Отбельный сток согласно примеру 1 обрабатывают сульфатом алюминия в количестве 3000 мг/л, что соответствует оптимальной дозе этого коагулянта для указанного стока. После отстаивания в течение 2,5 ч в осадок переходит 95% хлорорганических веществ. К 25 мл суспензии, содержащей 0,27 г комплекса хлорлигнина и неорганического коагулянта, добавляют полисульфид натрия, полученный из 0,5 г газовой серы и 0,38 г едкого натра. Сульфидирование проводят в течение 4 ч при температуре 100°C. Степень превращения органического хлора в ионный 98%

**Пример 8.** Опыт проводят аналогично примеру 1. Отличие в том, что полисульфид готовят из 1,4 г газовой серы, 1 г едкого натра в 25 мл отработанного раствора щелочной абсорбции сероводорода, содержащего 12 г/л сульфидной серы. Сульфидирование проводят в течение 10 ч при температуре 100°C. Степень превращения осажденного органического хлора в ионный 100%

Таким образом, предлагаемый способ по сравнению с известными позволяет практически полностью дехлорировать органические соединения отбельных стоков целлюлозно-бумажных комбинатов, использовать для этого доступные компоненты, а также отходы производства и обеспечить в достаточной мере экологическую безопасность процесса обезвреживания. Отсутствие особо опасных компонентов в стоках после перевода органического хлора в ионный способствует в конечном итоге снижению техногенной нагрузки от предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

#### Формула изобретения:

1. СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТБЕЛЬНЫХ СТОКОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА, включающий обработку реагентами, осаждение содержащихся в стоках хлорорганических продуктов и их дехлорирование, отличающийся тем, что стоки обрабатывают коагулянтом или катионным флокулянтом, а образующийся осадок подвергают взаимодействию с полисульфидом щелочного металла при 50-100°C до перевода органического хлора в ионный.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве коагулянта используют сульфат

алюминия, а в качестве катионного флокулянта поли-N, N-диметил-N, N-диаллиламмонийхлорид.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что образующийся осадок подвергают взаимодействию с полисульфидом натрия, полученным в результате реакции сульфида или гидроксида натрия с элементарной серой, при массовом соотношении полисульфида натрия (в пересчете на элементарную серу) и осадка, равном (1-3): 1.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что полисульфид щелочного металла получают с использованием газовой серы отхода нефтепереработки.

5

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что полисульфид щелочного металла получают с использованием серы, выделенной путем каталитического окисления кислородом воздуха щелоков, образующихся в процессах производства целлюлозы сульфатным способом и содержащих соединения двухвалентной серы.

10

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что полисульфид щелочного металла получают с использованием серы, выделенной путем каталитического окисления щелока, получаемого растворением негорючего остатка от сжигания сульфитного лигнина и содержащего сульфид-ионы.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

При- мер	Коагулянт	Степень осаждения хлоридов ганики, %	Сера		Щелочной агент для получения полисульфида	Температура сульфидирования, °С	Продолжительность сульфидирования, ч	Степень превращения органического хлора в ионный, %
			для получения полисульфида	в расчете на 1 кг комплекса хлорид-лигнин-коагулянт, г				
1	ВПК-402	96,7	Элементная	1,92	NaOH	100	10	100
2	ВПК-402	96,7	Элементная	1,90	KOH	80	6	100
3	ВПК-402	96,7	Газовая	1,87	NaOH	70	12	100
4	ВПК-402	96,7	Газовая	1,0	NaOH	50	4	96,7
5	ВПК-402	96,7	Элементная	1,15	Na <sub>2</sub> S	65	4	100
6	ВПК-402	98,0	Элементная	3,0	NaOH	50	16	100
7	Сульфат аммония	95,0	Газовая	1,85	NaOH	100	4	98
8	ВПК-402	96,7	Газовая	1,79	NaOH и отработанные щелочные сероочистки	100	10	100