

УДК 622.248.9

DOI: 10.15372/ChUR2022390

EDN: MNFGQU

## Способы утилизации и применения содержимого шламовых накопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината для нужд нефтегазового комплекса Восточной Сибири

А. Г. ВАХРОМЕЕВ<sup>1,2</sup>, С. А. ЩЕРБИН<sup>3</sup>, О. А. БРАГИНА<sup>1</sup>, Д. С. ЕВДОКИМЕНКО<sup>3</sup>, С. А. СВЕРКУНОВ<sup>1,2</sup>, И. Д. ТАШКЕВИЧ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН,  
Иркутск (Россия)

E-mail: andrey\_igr@mail.ru

<sup>2</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
Иркутск (Россия)

<sup>3</sup>Ангарский государственный технический университет,  
Ангарск (Россия)

(Поступила 12.10.21; после доработки 30.05.22)

### Аннотация

Рассмотрена проблема утилизации содержимого шламовых накопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) с целью улучшения экологической обстановки в Прибайкалье. Даны географическая и сейсмическая характеристики местности дислокации обсуждаемого объекта экологической опасности. Выделены факторы, угрожающие озеру Байкал. Приведены качественные и количественные характеристики шлам-лигнина, содержащегося в шламонакопителях. В последние годы все многочисленные попытки утилизации шлам-лигнина неизменно заканчивались неудачей. Транспортировка отходов в другие временные отстойники, находящиеся в отдалении от озера Байкал, так же не решит проблему и лишь может ухудшить текущую ситуацию в связи с большим объемом накопившихся отходов и постоянным поступлением дождевых и талых вод в отстойники. Осуществлен ретроспективный обзор технических, технологических и организационных мероприятий, предпринятых административно-инженерным корпусом БЦБК и направленных на экономически доступную и экологичную утилизацию шламовых отходов из отстойников. Анализ патентных и научно-технических банков данных позволил отобрать ряд документов, касающихся реакционной способности лигнинов сульфатного производства целлюлозы. Найдены сведения о том, что сухой шлам-лигниновый продукт БЦБК на протяжении нескольких лет (1980–90-е гг.) был востребован нефтегазозапасными предприятиями всей Сибири как дешевый заменитель водорастворимых эфиров целлюлозы, крахмала, ксантановых смол и других компонентов в составе промывочных жидкостей при строительстве глубоких нефтяных и газовых скважин. Предложены пути утилизации шлам-лигнинового компонента отстойников БЦБК.

**Ключевые слова:** Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, отходы, шлам-лигнин, склеивающий материал, кольматант, пропант

### ВВЕДЕНИЕ

Утилизация отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), в первую

очередь содержимого карт-осадконакопителей, является значимой проблемой, которую предстоит решить для улучшения экологической обстановки в Прибайкалье. В 2017 г. в водах озера

Байкал в районе, примыкающем к территории расположения бывшего БЦБК, были выявлены превышения (относительно фоновых значений) средних значений концентраций серы общей и несulfатной, никеля, хрома – в 1.1 раза, серебра – в 1.2 раза, ртути – в 1.3 раза, меди – в 1.4 раза, цинка, кобальта – в 1.5 раза, алюминия – в 2.3 раза, марганца – в 2.5 раза, а также значений показателя цветности воды – в 1.3 раза. Средние значения кислотности, концентраций углерода органического, минеральных веществ, нефтепродуктов, кремния, сульфатов, хлоридов, свинца, молибдена, ванадия не превышали фоновых показателей [1].

Карты-накопители шлам-лигнина (ШЛ) представляют опасность, так как при сильном землетрясении они могут разрушиться и содержащее попадет в озеро Байкал. Кроме того, накопители согласно российскому законодательству об охране окружающей природной среды подлежат рекультивации. Поэтому возникает задача выбора научно обоснованного способа утилизации ШЛ.

С момента закрытия в 2013 г. БЦБК проблема освобождения карт-накопителей от их содержимого систематически обсуждается в прессе и во всех инстанциях власти. В настоящее время разрабатывается генеральный план утилизации ШЛ БЦБК. На основе имеющейся информации авторы данной статьи предлагают обзор сведений по проблеме утилизации ШЛ с ретроспективной в 50 лет.

Литературный и патентный поиск показал, что в мировой практике отсутствуют данные о рекультивации площадей, занятых отходами, подобными ШЛ. Это объясняется ограниченным применением физико-химической очистки на предприятиях, производящих целлюлозу, а также трудностями расшифровки взаимодействия веществ в ходе физических, химических и биологических процессов, протекающих в этом антропогенном субстрате. Недостаточно изучено воздействие на эти процессы факторов окружающей природной среды (температура, грунтовые воды, атмосферные осадки).

Отсутствие реальных решений по рекуперации осадка также объясняется его сложным физико-химическим и дисперсным составом, высокой степенью гидрофильности, преимущественно представленной связанной водой, а также трудоемким и сложным технологическим процессом его переработки [2].

Отметим, что в настоящее время в Восточной Сибири построены мощные деревоперера-

батывающие предприятия, подготовлена база углеводородного сырья [3–6] и начато промышленное освоение месторождений нефти и газа в Иркутской области, Красноярском крае и Республике Саха (Якутия). Соответственно, актуальной представляется утилизация ШЛ с получением продуктов, востребованных в нефтедобывающей и деревообрабатывающей отраслях региона.

#### ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕКТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ

За годы работы БЦБК в результате очистки сточных вод в картах-осадконакопителях накоплено по приблизительным подсчетам около 3.5 млн м<sup>3</sup> или в пересчете на сухое вещество 250 тыс. т отходов, представляющих собой обводненный ШЛ [7].

Карты расположены по берегам р. Большая Осиновка на узкой береговой площади между предгорьями хребта Хамар-Дабан и Восточно-Сибирской железной дорогой, проходящей вдоль озера Байкал (рис. 1). Расстояние от озера Байкал до карт, расположенных на левом берегу реки – 0.75 км, а на правом – 0.35 км. Для складирования ШЛ используются значительные земельные участки, общая площадь которых составляет более 150 га. Сведения о количестве, конфигурации и размерах накопителей приведены в табл. 1.

Климатические условия региона относительно мягкие. Этот участок южного Прибайкалья входит в так называемую зону холодных тропиков, где в летний период выпадает большое количество дождей, а в зимний период ложится мощный снежный покров. Общий объем атмосферных осадков – 700 мм/м<sup>2</sup> в год, то есть на отстойники (карты) площадью 1 362 000 м<sup>2</sup> их выпадает около 900 тыс. м<sup>3</sup>.

Регион находится в сейсмоактивной области Байкальской рифтовой зоны (юг озера Байкал). Расчетная величина возможных землетрясений – от 10 до 11 баллов по 12-балльной шкале. За последние 20 лет в г. Байкальске было два сильных землетрясения – в феврале 1999 г. и в августе 2008 г.

Также стоит отметить, что район расположения обсуждаемого объекта относится к селеопасным территориям [8], с 1902 по 1972 г. селевые паводки прошли 15 раз. Крупные сели уже сходили с гор Хамар-Дабана в Слюдянском районе в 1934 и 1971 гг. В 1934 г. сели снес половину Слюдянки, а в 1971 г. – 15 мостов и

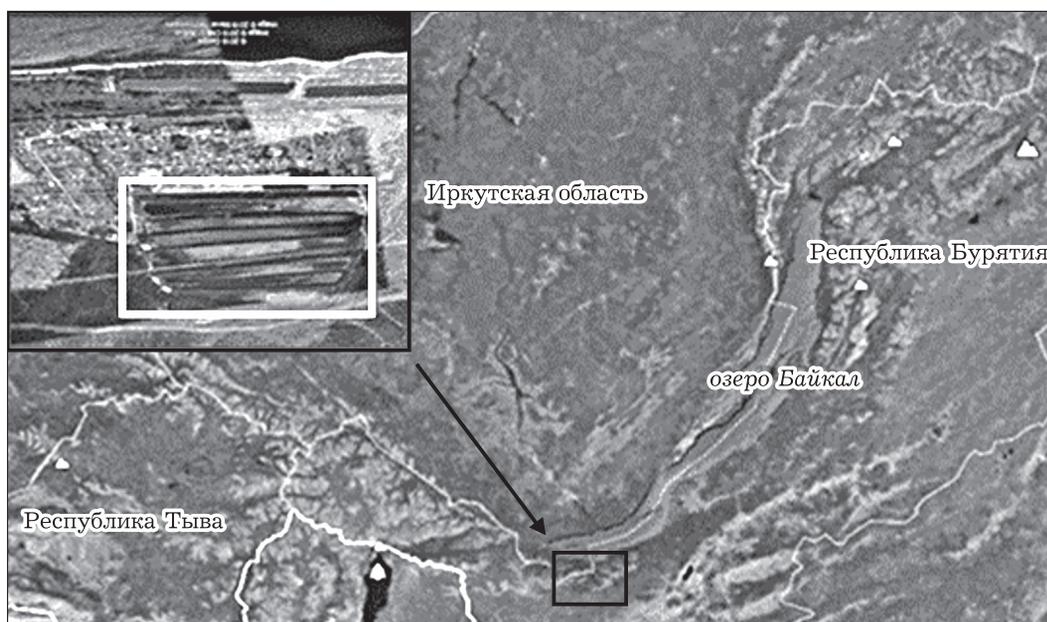


Рис. 1. Обзорная карта со спутника (источник: сервис Google Earth). Черным контуром обозначена дислокация отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Белый контур на врезке – фотография отстойников (карт) со спутника.

150 м железной дороги. Периодичность этих событий составляет около 40 лет, соответственно, следующий сход крупного селевого потока возможен в ближайшие годы [9].

#### СОСТАВ И СВОЙСТВА ШЛАМ-ЛИГНИНА

Лигнин является одним из высокомолекулярных компонентов древесины и занимает второе место (после целлюлозы) по распространению на земном шаре среди органических полимерных веществ природного происхождения [10]. Лигнин в составе древесины (в количестве до 30 мас. %) играет роль инкрустирующего материала [11], сравнимого в этом смысле с цементом в железобетоне [12]. Природные лигнины обладают рядом специфических свойств: они легко окисляются, легко взаимодействуют с хлором (что особенно важно при отбелке целлюлозы), обладают способностью растворяться

в щелочах при нагревании. Последнее свойство лежит в основе щелочной делигнификации при сульфатном и натронном способах производства целлюлозы.

Основная часть ШЛ – видоизмененный под воздействием активного ила сульфатный лигнин [13], характеризующийся наиболее высокой химической активностью по сравнению с другими техническими лигнинами.

Шлам-лигнин, полученный при обезвоживании на центрифуге, представляет собой пастообразный материал черного цвета с влажностью 84–85 % и удельным весом 1.03–1.05 г/м<sup>3</sup>. Содержание золы 10–20 %, рН 5.2–6.0.

Состав сухого вещества ШЛ зависит от качественной характеристики сточных вод и колеблется в пределах, указанных в табл. 2 [14].

По данным отчета БЦБК [14] о содержании микроэлементов и тяжелых металлов в ШЛ после флотации и в золе (продукте его сгорания) составлена табл. 3.

ТАБЛИЦА 1

Сведения о количестве, конфигурации и размерах отстойников-накопителей (карт)

Конфигурация карты	Количество карт	Линейные размеры, м	Дополнительные сведения
Прямоугольная	3	250 × 70	Нет
Круглая	11	Радиус 26	Нет
Прямоугольная	1	225 × 85	Ячеистая
Прямоугольная	1	83 × 64	Ячеистая

ТАБЛИЦА 2

Состав сухого вещества шлам-лигнина

Вещество	Содержание, %
Соединения лигнина и его производных	40–60
Волокна	8–20
Активный ил	15–20
Химикаты реагентной обработки	10–20
Зола	10–30

В работе [15] представлены результаты спектрального анализа структуры ШЛ и его производных. Показано, что ШЛ содержит в своем составе следующие структурные единицы: бензольные кольца, метильные, метиленовые, эфирные и гидроксильные группы. Все эти структурные группы содержатся и в природном лигнине [12, 16], что дает основание рассматривать состав ШЛ в основном как лигносодержащий.

По результатам исследований, проведенных на БЦБК, из ароматических соединений в шламе осадконакопителей преобладают фенол и гваякол. Этот факт может быть объяснен частичной деградацией не только хлорированных соединений, но и самого лигнина при хранении. Промежуточными продуктами метаболизма лигнина могут быть, в частности, фенолы. Содержание наиболее токсичных хлорароматических соединений (хлорфенолов) снижается по мере хранения ШЛ.

Коагулянты и флокулянты изменяют физическую структуру ШЛ. Добавление поликатионитных флокулянтов или сульфата железа(II) вызывает мгновенную коагуляцию, но вследствие малого удельного веса даже при высоких концентрациях шлам практически не оседает.

#### ВЛИЯНИЕ ШЛАМ-ЛИГНИНА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Особую опасность для окружающей природной среды представляют диоксинсодержащие отходы предприятий химической и целлюлозно-бумажной промышленности. Установлено [17], что при производстве сульфатной целлюлозы основная масса полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов образуется на стадии щелочного облагораживания в процессе ее отбеливания хлором. Большая часть стоков, поступающих из технологических цехов на очистные сооружения, освобождается от диоксинов в системе нейтрализации, отстоя и биологической очистки и в конечном счете сосредотачивается в картах, которые становятся стационарными «очагами» диоксинов.

ТАБЛИЦА 3

Содержание микроэлементов и тяжелых металлов в шлам-лигнине (ШЛ) и в его золе

Элемент	Концентрация, мг/г	
	ШЛ после флотации	Зола ШЛ
Na	1.2	2
Al (в виде глинозема)	65	220
Fe	3.3	13.2
Mn	0.6	2.2
Hg	0.001	Отсутствует
As	0.006	0.011
Cd	0.023	0.016
Pb	0.015	0.009
Sb	0.0007	0.001
Se	0.002	Отсутствует
Cr	0.035	0.17
V	0.023	0.09
Zn	0.065	0.091
Co	0.002	0.005
Mo	0.12	Отсутствует

В более глубоких слоях шлама диоксинов содержится в 2.5 раза больше, чем на поверхности [17]. Это можно объяснить тем, что под действием прямых ультрафиолетовых лучей солнца в верхних слоях часть диоксинов разрушается, остальная их масса с атмосферными осадками и сложной смесью органических компонентов проникает в глубинные слои, а в случае недостаточно надежной гидроизоляции – и в грунтовые воды.

Известно, что лигнин относится к химически инертным соединениям, но в процессе трансформации он может служить источником образования веществ, обладающих токсичностью и мутагенной активностью [18]. Влияние лигнинсодержащих соединений – основного компонента ШЛ – на окружающую среду связано с их низкой биоразлагаемостью и многонаправленностью химических превращений, вызывающих неоднозначное изменение токсичности и мутагенности [2].

Опасность для экосистем также представляют высокомолекулярные вещества, обуславливающие цветность, токсичность и мутагенность лигнинсодержащих соединений [2, 18]. Под влиянием ШЛ природная среда, прилегающая к БЦБК, перестраивается в природно-антропогенную. В частности, ежегодно увеличивается пятно органического загрязнения на Байкале, ухудшается качество поверхностных и грунтовых вод.

Карты со ШЛ вызывают деградацию земель, выражающуюся в ухудшении экологического со-

стояния природных комплексов с постоянным отрицательным воздействием на грунтовые воды и атмосферный воздух, в снижении их хозяйственного и эстетического потенциала [1].

#### **ИСТОРИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ БЦБК, ЗАПОЛНЕНИЯ ИХ ОТХОДАМИ И МНОГОЛЕТНИХ УСИЛИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМ-ЛИГНИНА**

В процессе варки целлюлозы по сульфатному способу получают отработанный раствор, называемый черным щелоком и содержащий наряду с минеральными веществами около половины органических компонентов исходной древесины, большую часть которых составляет лигнин.

Практически единственным способом утилизации лигнина, получаемого в виде раствора черного щелока, является его сжигание. При этом часть лигнина, содержащаяся в щелоке от промывки целлюлозы и в отходах от разложения сульфатного мыла, попадает в сточные воды и загрязняет их.

Необходимость глубокой очистки и осветления сточных вод, сбрасываемых БЦБК в период его работы в озеро Байкал, обусловила применение на предприятии двухступенчатой системы очистки:

1. Биологическая очистка – обработка сточных вод активным илом. В результате удаляются легко окисляемые вещества углеводного характера как растворенные, так и не растворенные в воде (волокно), и снижается биологическое потребление кислорода более чем на 90 % [19].

2. Химическая очистка – коагуляция солями поливалентных катионов, например полиакриламидом [20] или сульфатом алюминия [19] – позволяет удалять лигноподобные вещества и обесцвечивать сточные воды. Гидрооксиды коагулянтов образуют агрегаты, которые сорбируют из сточных вод коллоидные частицы, в том числе и лигнин. В то же время сами агрегаты могут сорбироваться на поверхности взвешенных частиц. В результате образуются агрегаты из коагулянта и веществ, находящихся в сточной воде [21].

Далее, в процессе флотации или осаждения формировался осадок – гелеподобная масса, называемая шлам-лигнином. Осветленная сточная вода из отстойников поступала на фильтровальную станцию, затем в пруд-аэратор и далее по рассеивающим коллекторам сбрасывалась в озеро Байкал, а ШЛ влажностью 99.6–99.8 % направлялся в карты-осадконакопители.

При работе на полную мощность БЦБК образовывалось 50–60 т ШЛ в сутки (по сухому веществу), или 10 млн м<sup>3</sup> шлам-лигниновой суспензии в год. В 1966 г., когда БЦБК был принят в эксплуатацию, готовой технологии утилизации ШЛ не существовало. Было известно, что с помощью отстаивания его можно сконцентрировать примерно в 10–20 раз. Поэтому было решено построить накопители для хранения ШЛ в количестве, достаточном для накопления его в течение 10 лет, а за этот срок разработать технологию утилизации.

Для хранения ШЛ по проекту 1964 г. было построено семь карт-накопителей, представляющих сложные в инженерном отношении сооружения с многослойной гидроизоляцией из природных и синтетических материалов. Эти конструкции рассчитаны на устойчивость к землетрясениям силой до 9 баллов.

Лабораторные эксперименты показали [22], что при замораживании меняется структура ШЛ, происходит его коагуляция. Поэтому ожидалось, что зимой в результате уплотнения и вымораживания осадков на картах будет накапливаться при высоких концентрациях. Однако этого не произошло: на поверхности жидкости образовывался только тонкий ледяной покров (толщиной около 50 см), а сам ШЛ не промерзал и не коагулировал. Его концентрация в слое 0.5–1.0 м от поверхности воды не превышала 6–7 %.

Невозможность уплотнения и вымораживания осадков, находящихся в картах, можно объяснить следующим. Проектом предусматривалось обезвоживать и сжигать образующийся в результате биологической очистки активный ил. Однако запустить цех по обезвоживанию и сжиганию активного ила не удалось из-за несовершенства технологии. Поэтому весь избыточный активный ил смешивали с ШЛ и откачивали в карты. В смеси активного ила и ШЛ несомненно должны были протекать биологические процессы, которые в энергетическом отношении являются экзотермическими. При изучении фазового состава старого ШЛ не обнаружены волокна целлюлозы, хотя массовая доля последней в свежем ШЛ не менее 20 %. Это свидетельствует о том, что в картах-осадконакопителях протекают биологические процессы в основном за счет биологической деструкции волокна. По этой причине вымораживание осадка на картах-осадконакопителях невозможно.

В 1975–1976 гг. имеющиеся карты были заполнены и выведены из эксплуатации. Позднее

были построены новые карты-накопители, которые в настоящее время также заполнены. В них поддерживается постоянный уровень воды, а излишки, образующиеся от выпадения атмосферных осадков, откачиваются и вывозятся за пределы г. Байкальска. Когда карты оказались практически заполненными, строить новые было негде. По этой причине в 1973 г. был построен цех переработки осадков для флотационного сгущения, механического обезвоживания и сжигания ШЛ. Однако данный проект не увенчался успехом. Согласно плану, ШЛ после предварительного сгущения путем флотации должны были пропускать через ленточные фильтр-прессы, а фильтрат возвращать в очистные сооружения. Однако, при отжиме на полотне накапливался слой концентрированного ШЛ и даже под высоким давлением вода из него практически не выходила, процесс шел очень медленно. Многократные попытки модифицировать оборудование не увенчались успехом [14].

В итоге, в 1988 г. цех по переработке ШЛ был полностью реконструирован. Твердые отходы, образующиеся в очистных сооружениях, обрабатывали коагулянтами и концентрировали путем флотации. Сконцентрированный до 5 % ШЛ еще раз обрабатывали флокулянтами и пропускали через центрифугу. Это позволило увеличить концентрацию ШЛ до 20–30 %. Полученный концентрат высушивали в барабанной сушилке. Сухой остаток сжигали в печах с псевдоожиженным слоем. Летучую золу собирали и захоранивали.

На протяжении долгих лет предпринимались попытки по утилизации отходов и рекультивации карт БЦБК, однако все они не дали желаемых результатов. И поэтому в 2013 г. комбинат был закрыт.

В частности, проводились эксперименты с калифорнийскими червями, используемыми для приготовления компостов из муниципальных и сельскохозяйственных отходов. Но данный способ оказался несостоятельным из-за содержания в ШЛ щелочи и неорганических соединений, а также большой влажности, при которой существование калифорнийских червей невозможно. Необходимо было бы выполнить обезвоживание шлама, а также сооружение теплового цеха, так как черви не выдерживают отрицательных температур. Таким образом, себестоимость данного метода утилизации оказалась «неподъемной».

Шлам-лигнин из карт пытались утилизировать тем же способом, что и свежий ШЛ. Однако в старом ШЛ, в отличие от свежего, содер-

жится сероводород, который загрязнял воздух рабочей зоны выше допустимых пределов токсичности, поэтому эксперимент был прекращен.

Пытались обезвоживать ШЛ сухой корой, а затем захоранивать смесь в земле. Эксперимент был начат в 1988 г. на карте, заполненной ШЛ на 90 %. Кора, строительные и муниципальные отходы поступали на восточный конец накопителя. Поверхностные воды удаляли с западного конца через дренажный колодец и направляли на очистные сооружения. Далее накопитель покрыли толстым слоем земли. До добавления строительных и муниципальных отходов было невозможно распределить бульдозерами грунт по поверхности, так как удерживающая способность смеси коры и ШЛ крайне низка. Отрицательная сторона этого метода – долговременность.

На карте № 9, где задвижка дренажной системы оказалась неплотно закрытой, произошло просачивание жидкости в грунт. Это было замечено не сразу, а только когда уровень жидкости снизился, а ШЛ по краям подсох и затвердел. Утечка была не преднамеренной, но дренаж решено было продолжить. Дренажные воды направлялись на очистные сооружения БЦБК. Начиная с 1990 г., объем ШЛ сократился более чем вдвое, содержание сухого остатка повысилось до 12–16 %. Данный метод из-за долговременности также не удовлетворил комбинат.

Была проверена принципиальная возможность электрокинетического обезвоживания ШЛ на опытной модельной установке непрерывного обезвоживания концентрированного ШЛ (40–50 г/л) [23]. Установка представляла собой электроосмотический фильтр конвейерного типа, состоящий из двух конвейеров, расположенных друг над другом, причем рядом стоящие ленты двигались в одну сторону. Между лентами поступал ШЛ, который формировался при помощи металлических пластин (электродов). Фильтр питался постоянным током, подаваемым выпрямительным агрегатом. Под воздействием электрического тока по мере прохождения осадка между электродами происходило разделение твердой фазы и дисперсионной среды (воды), влажность снижалась от 96–94 до 75.7–70.7 %. Однако в условиях современной тенденции к повышению тарифов на электроэнергию этот метод также не был реализован.

И, наконец, для эксперимента по рекультивации золой ТЭЦ был выбран накопитель № 4, в который перекачивали суспензию золы ТЭЦ. Поверхностные воды направляли на очистные

сооружения. Эксперимент длился более десяти лет и закончился с закрытием БЦБК.

#### РЕАЛЬНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАМ-ЛИГНИНА БЦБК

Альтернативным применением ШЛ является его использование в деревообрабатывающей промышленности. В щелочной среде ШЛ вступает в реакцию с формальдегидом с образованием термореактивных лигнинформальдегидных смол, которые характеризуются высокой адгезией к склеиваемому материалу (фанера, стружки, волокно), значительной когезионной прочностью и водостойкостью клеевых швов [21, 24, 25]. Можно заменить на ШЛ до 50 % фенола в рецептуре смол, не снижая качества фанеры. Важным является и то, что эти смолы менее токсичны по сравнению с фенолформальдегидными. Изучение возможности использования обезвоженного ШЛ при получении древесноволокнистых плит (ДВП) показало, что ШЛ является потенциальным сырьем для производства ДВП, заменяя 30 % (и более) древесного волокна без изменения существующих режимов и технологии. При этом из оборудования дополнительно потребуется только линия подачи шлама в схему производства ДВП.

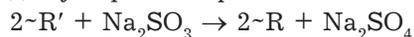
Помимо деревообработки ШЛ может быть использован в качестве реагента для буровых растворов различного назначения: загуститель, кольматант и пропант в строительстве скважин на нефть и газ.

Чтобы получился загуститель, ШЛ обрабатывается щелочью. В результате образуется щелочной шлам-лигнин (ЩШЛ), стабилизирующий параметры соленасыщенных буровых растворов, применяемых при проводке скважин в верхней части геологических разрезов [26].

В процессе испытаний буровых растворов на основе ЩШЛ было установлено [15], что им присущ ряд недостатков. Так, температурное воздействие скважины приводит к поперечной сшивке лигнополимерных цепей по механизму радикальной полимеризации, укрупнению, снижению растворимости и коагуляции лигниновых компонентов. Показано, что при температурах, близких к 80 °С, начинается некоторый рост показателя фильтрации.

При взаимодействии активированного ШЛ с водорастворимыми эфирами целлюлозы происходит пространственная сшивка макромолекул по карбоксильным группам с помощью выделившихся из ШЛ катионов алюминия. В результате такого взаимодействия образуются более крупные надмолекулярные агрегаты эфир-

ов целлюлозы, способные химически связывать низкомолекулярные лигносульфовые кислоты. Присутствующие в ШЛ целлюлозные волокна набухают и играют роль армирующего материала, обеспечивая полимерминеральным структурам достаточную прочность и устойчивость. Полидисперсность полимерминеральных агрегатов обуславливает повышенную кольматирующую способность бурового раствора. Однако данный реагент также неустойчив к воздействию высоких температур и к агрессии ионов кальция и магния. Для предотвращения радикальной полимеризации предложена антиоксидантная обработка ЩШЛ, заключающаяся в дезактивации свободных радикалов в массе реагента [27]. Эти радикалы накапливаются в лигнополимерном сырье в процессе длительного хранения отходов в картах и сушки ШЛ до порошкообразного состояния. Дезактивация свободных радикалов исключает сшивку лигниновых макромолекул, препятствует конгломерации и осаждению их в виде нерастворимых частиц твердой фазы в буровом растворе. В качестве антиоксиданта предложен сульфит натрия, который в процессе обработки окисляется до сульфата натрия:



Образующийся сульфат выполняет функцию поглотителя ионов кальция, связывая их в сульфат кальция:



Поскольку процесс образования гипса протекает в первую очередь, карбоксильные группы лигнина оказываются надежно защищенными от коагулирующего действия ионов кальция. Полимерный буровой реагент представляет собой пасту черного цвета влажностью 40–45 % с характерным болотным запахом, хорошо растворимую в воде и растворе хлорида натрия. Содержание компонентов в готовом продукте, мас. %: лигнина – 18–20, целлюлозы – 8–10, гидроксида натрия – 10–15, сульфита и сульфата натрия – 10–12, алюмосиликатного ила – 6–7, сульфата алюминия – 1.8–2.0, полиакриламида – 0.8–1.0.

Исследования свойств бурового раствора, приготовленного на основе сульфитированного ШЛ, показали [28], что он обладает значительно большей термо- и солестойкостью, чем шлам-лигниновые. Это крайне важно для технологии бурения скважин на нефть и газ. В ходе испытаний опытно-промышленной партии реагента буровой раствор стабильно сохранял свои свойства. Некоторым недостатком этой технологии

является получение готового продукта в виде пасты (содержание влаги до 60 %).

Однако буровой раствор с сульфитированным ШЛ может быть использован только при бурении непродуктивных толщ. Для вскрытия продуктивных пластов он непригоден, поскольку содержит в своем составе до 12 г/л сульфат-анионов, что чревато образованием в транспортных каналах пород околоскважинной зоны пласта нерастворимого осадка (гипса) при взаимодействии фильтрата с пластовой водой [28]:

$$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow$$

Гипсование транспортных каналов пород околоскважинной зоны продуктивного пласта приводит к снижению проницаемости и уменьшению продуктивности скважины.

Для получения бурового реагента на основе ШЛ, обеспечивающего качественное вскрытие продуктивного пласта за счет профилактики гипсообразования во внутрискважинном пространстве продуктивных пород, в качестве модифицирующего антиоксидантного агента может быть использован карбамид [29]. Улучшение свойств щелочного ШЛ обуславливается тем, что карбамид ослабляет силы внутримолекулярного гидрофобного взаимодействия и улучшает растворимость молекул органических веществ в воде [7].

Способ приготовления карбамидного шлам-лигнинового бурового реагента [29] включает в себя растворение ШЛ в щелочи и последующую обработку химическим соединением, обеспечивающим буровому реагенту устойчивость к воздействию температуры (до 80 °С) и кальциевой агрессии (до 7.5 г/л). В качестве указанного соединения применяют карбамид при нагревании до 35–45 °С в течение 1.5–2 ч, причем щелочь и карбамид используют в количестве 0.28–0.35 и 0.38–0.625 мас. долей соответственно к 1 мас. доли ШЛ.

Таким образом, ШЛ БЦБК может быть применен для получения качественных буровых растворов. Причем при бурении непродуктивных толщ может быть использован буровой раствор на основе сульфитированного ШЛ, а для качественного вскрытия продуктивного пласта бурением целесообразно применять раствор на основе карбамид-щелочного ШЛ [7, 28].

В практике строительства скважин на нефть и газ ШЛ можно использовать как добавку для технологических жидкостей, применяемых для работ по ликвидации притоков пластовых жидкостей, поглощений и для широкого диапазона операций гидроразрыва пласта (ГРП).

Лигноформальдегидный поликонденсатный продукт может использоваться в производстве

буровых наполнителей типа К, применяемых в процессе ликвидации притоков пластовых жидкостей в скважину либо в случаях интенсивного поглощения промывочных жидкостей в глубину пласта. Кольматанты широко используются в нефтегазовой сфере. Данные добавки закупоривают отверстия, трещины – свободное пространство внутри разбуриваемой породы, благодаря чему можно ликвидировать поглощения бурового раствора и процесс бурения проходит более быстро и эффективно. Они также регулируют внутреннее давление в скважине. Существуют несколько размеров кольматантов – от 1 до 10 мм. При этом лигноформальдегидный поликонденсатный продукт можно измельчить до различных размеров от 1 до 1000 мкм и разных форм (волокнистые, чешуйчатые, гранулированные, столбчатые).

Разведка и разработка залежей углеводородов в сложных трещинных природных резервуарах на Сибирской платформе сегодня обеспечивает значительный прирост извлекаемых запасов и их ускоренное освоение [4–6, 30–33]. Особую роль в повышении коэффициента извлечения нефти играет технология опережающего закрепления фильтрующих трещин призабойной зоны пласта пропантами. Это инновационный подход к испытанию и освоению продуктивных пластов [34, 35], который предполагает использование пропантов для закрепления трещин призабойной зоны в скважине уже на этапе первичного вскрытия бурением как наклонно-направленных стволов, так и с горизонтальным окончанием большой протяженности и многозабойными вариантами горизонтального бурения разветвленных стволов [33, 35, 36].

Пропант – гранулообразный материал диаметром 0.5–1.2 мм, который применяется в нефтедобывающей промышленности для повышения эффективности нефтеотдачи скважин с применением технологии ГРП и служит для сохранения проницаемости трещин, получаемых в ходе ГРП.

Пропанты, используемые на значительной глубине, должны обладать высокой прочностью на сжатие. Они представляют собой инертное ядро из высокопрочного материала (алюминиевые сплавы, керамика, стекло), покрытое полимерным материалом. Покрытие защищает зерно пропанта от разрушения при воздействии агрессивных сред и больших циклических нагрузок.

В качестве материала покрытия пропанта могут применяться специально подобранные фенолформальдегидные смолы [37], которые мож-

но получить с использованием ШЛ [21, 24, 25]. Такое покрытие позволяет использовать пропант в скважинах глубиной более 3000 м. За счет полимеризации покрытия под воздействием высоких температур и давления в трещине происходит прочное сцепление пропантов, формируется единый пористый каркас, цементированный смолой. В результате упаковка более равномерно воспринимает нагрузку и может выдерживать давление до 70 МПа (обычный песок – до 42 МПа) [37]. Под влиянием давления и температуры покрытие образует прочный каркас пропантной пачки, позволяющий удерживать пропант от обратного выноса и предотвращающий вдавливание отдельных зерен в стенки трещины. Преимуществом также является наличие прочной оболочки вокруг зерна, что исключает засорение упаковки продуктами разрушения зерен пропанта. При этом сохраняется высокое значение проницаемости даже при воздействии на полимерно-покрытые пропанты высоких давлений [38].

Особенно эффективны кольматирующие [39, 40] композиции на основе ШЛ для изоляции зон поглощения в скважинах на нефть и газ при использовании в комплексе с новыми технологическими подходами изоляции зон поглощений в продуктивном пласте [4, 31, 41, 42]. Такие технологии подразумевают применение волнового подхода, поскольку главное их отличие – колебательные воздействия на участок открытого ствола скважины, в котором открылось поглощение, с использованием различного рода кольматантов-закрепителей [33, 36, 42].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ характеристики месторасположения шламонакопителей на территории бывшего БЦБК показал, что такие природные явления, как паводки, сели, землетрясения представляют опасность для шламонакопителей, содержащих около 3,5 млн м<sup>3</sup> шлама.

Сведения, полученные из отобранных патентных и научно-технических источников, показывают, что:

1. Лигнин является веществом, относящимся к классу органических ароматических соединений и по химической реакционной способности близок к фенолу (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-ОН), в котором гидроксильная группа (-ОН) никогда не замещается на другие группы, но делает более реакционно активными атомы водорода бензольного кольца. Это свойство фенола и его аналогов широко ис-

пользуется в органическом синтезе при производстве разнообразных изделий.

2. Шлам-лигнин БЦБК активно взаимодействует с формальдегидом в реакции поликонденсации с образованием терморезистивных смол, пригодных для склеивания разных материалов.

Намечены пути химической модификации ШЛ БЦБК с последующим его применением в практике буровых работ:

- лигноформальдегидный поликонденсатный продукт, который может быть использован в производстве буровых наполнителей типа К, необходимых при ликвидации притоков пластовых жидкостей в скважину, либо в случаях интенсивного поглощения промывочных жидкостей вглубь пласта;

- востребованные в буровой технологии реагенты класса пропантов, которые используются для закрепления трещин в продуктивном пласте, образующихся при его гидроразрыве;

- для получения буровых растворов, причем при бурении непродуктивных толщ может быть использован буровой раствор на основе сульфитированного ШЛ, а для качественного вскрытия продуктивного пласта целесообразно применять раствор на основе карбамид-щелочного ШЛ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Государственный доклад “О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2017 году”. Иркутск: АНО “КЦ Эксперт”, 2018. 340 с.
- 2 Новикова Л. Н., Стом Д. И., Островская Р. М., Кожова О. М. Проблемы экологической химии лигнинсодержащих соединений // Материалы юбилейной конф. “Современные проблемы экологии, природопользования и ресурсосбережения Прибайкалья” Иркутск: Гос. комитет по охране окружающей среды Иркутской обл., 1998. С. 58–59.
- 3 Белонин М. Д., Славин В. И., Чилингар Д. В. Аномально высокие пластовые давления. Происхождение, прогноз, проблемы освоения залежей углеводородов. СПб.: Недра, 2005. 323 с.
- 4 Вахромеев А. Г., Сверкунов С. А., Иванишин В. М., Ильин А. И. Бурение скважин на нефть и газ в сложных горно-геологических условиях: трещинные природные резервуары, АНПД и АВПД пластовых флюидных систем. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2019. 520 с.
- 5 Фукс Б. А. Промысловая характеристика продуктивных пластов юга Сибирской платформы. М.: Недра, 1982. 184 с.
- 6 Харахинов В. В., Шленкин С. И. Трещинные резервуары нефти и газа. М.: Научный мир. 2015. 284 с.
- 7 Щербин С. А., Брагина О. А., Ульянов Б. А. Буровые растворы на основе модифицированного шлам-лигнина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, № 3. С. 113–115.
- 8 Бабурин В. Л., Бадина С. В., Сократов С. А., Хисматуллин Т. И., Шныпарков А. Л. Селевой риск в Прибайкалье и Забайкалье // Материалы IV Международ. конф. “Селевые потоки: Катастрофы, риск, прогноз, защита”. Иркутск, 6–10 сент. 2016 г. Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2016. С. 9–13

- 9 ИА “Байкал Инфо”. Шламовые отходы БЦБК могут попасть в Байкал из-за сброса сточных вод с Хамар-Дабана [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://baikal-info.ru/shlamovye-othody-bcbk-mogut-popast-v-baykal-iz-za-shoda-selevyh-potokov-s-hamar-dabana> (дата обращения: 10.10.2021).
- 10 Любешкина Е. Г. Лигнины как компонент полимерных композиционных материалов // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 7. С. 1196–1224.
- 11 Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная пром-сть, 1973. 400 с.
- 12 Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
- 13 Свительский В. П., Оболенская А. В., Никитин В. М. Современные исследования в химии лигнина // Материалы Всесоюз. химического семинара. Архангельск, 1970. С. 48.
- 14 Заключительный отчет о поисках путей рекультивации карт-накопителей шлам-лигнина БЦБК. Байкальск: БЦБК, 1997. 13 с.
- 15 Казанский В. В., Брагина О. А., Низовцев В. П., Дорохова В. В. Бутовые растворы на основе лигносульфонатов // Нефтяное хозяйство. 1996. № 4. С. 36–39.
- 16 McElroy R. D., Lai K. Fractionation-purification, IR,  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  NMR spectral and property studies of industrial based sludge lignin // J. Wood. Chem. Technol. 1988. Vol. 8, No. 3. P. 361–378.
- 17 Николаева Л. А. Твердые отходы химических предприятий – как один из источников загрязнения окружающей среды диоксидами // Материалы юбилейной конф. “Современные проблемы экологии, природопользования и ресурсосбережения Прибайкалья” Иркутск: Гос. комитет по охране окружающей среды Иркутской обл., 1998. С. 57.
- 18 Островская Р. М., Новикова Л. Н., Серышев В. А. Лигнин и продукты его модификации как мутагенные и биостимулирующие соединения // Материалы юбилейной конф. “Современные проблемы экологии, природопользования и ресурсосбережения Прибайкалья” Иркутск: Гос. комитет по охране окружающей среды Иркутской обл., 1998. С. 67–69.
- 19 Мазинг Л. А., Ковалева А. А. Усовершенствования технологических процессов сульфатного производства. М.: ЦНИИИ и ТЭИ, 1963. С. 5.
- 20 Иваненко А. Д., Никитин В. М. Шлам сточных вод – химическое сырье // Бумажная промышленность. 1970. № 5. С. 23–24.
- 21 Иваненко А. Д., Никитин В. М. Шлам сточных вод сульфатно-целлюлозного производства – сырье при получении смол для склеивания фанеры // Межвуз. сб. науч. трудов “Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов”. Вып. 3. Л.: ЛТА, 1977. С. 49–52.
- 22 Шатрова А. С., Богданов А. В., Качор О. Л. Исследование физико-химических свойств осадков шлам-лигнина ОАО “Байкальский ЦБК” при вымораживании // Вестн. Иркутского гос. техн. университета. 2015. № 8 (103). С. 99–107.
- 23 Сердобольский Е. Н., Бабкин В. А., Новоженкин И. Ф., Герасимов А. И. Электрообезвоживание осадков сточных вод // Бумажная промышленность. 1982. № 4. С. 21–22.
- 24 А. с. СССР № 441268, 1974.
- 25 Иваненко А. Д. Шлам сточных вод сульфатно-целлюлозного производства // Межвуз. сб. науч. трудов “Химическая переработка древесного и недревесного сырья”. Л.: ЛТА, 1989. С. 52–54.
- 26 А. с. SU 1067024 А, 1984.
- 27 А. с. SU 1799896 А1, 1993.
- 28 Щербин С. А., Брагина О. А., Ульянов Б. А., Тур А. А. Модификация сульфатного шлам-лигнина с получением буровых реагентов // Сб. научных трудов Ангарского гос. техн. акад. Ангарск: АГТА, 2003. С. 136–141.
- 29 Пат. RU 2233307 С2, 2004.
- 30 Вахромеев А. Г., Иванишин В. М., Акчурин Р. Х., Сверкунов С. А. Первые выводы по результатам внедрения технологии бурения с комбинированным регулируемым давлением для сложных горно-геологических условий Восточной Сибири // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2019. № 9. С. 5–12.
- 31 Вахромеев А. Г., Иванишин В. М., Сверкунов С. А., Акчурин Р. Х. Сложные горно-геологические условия разведки и разработки деформируемых трещинных коллекторов нефти и газа горизонтальным, наклонным и вертикальным бурением // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2018. № 8. С. 14–20.
- 32 Кашников Ю. А., Гладышев С. В., Разяпов Р. К., Конторович А. А., Красильникова Н. Б. Гидродинамическое моделирование первоочередного участка разработки Юрубчено-Тохомского месторождения с учетом гидродинамического эффекта смыкания трещин // Нефтяное хозяйство. 2011. № 4. С. 104–107.
- 33 Сверкунов С. А., Вахромеев А. Г., Мартынов Н. Н., Карпиков А. В. Бурение на депрессии в сложных горно-геологических условиях Восточной Сибири // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований: Материалы Всеросс. науч.-практ. конф. “Геонауки-2019”. Вып. 19. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2019. С. 30–34.
- 34 Иванишин В. М., Вахромеев А. Г., Сверкунов С. А., Мартынов Н. Н. Искусственное опережающее закрепление естественных трещин в цикле заканчивания горизонтальных стволов большой протяженности // Булатовские чтения. 2019. Т. 2. С. 88–92.
- 35 Пат. RU 2598268 С1, 2016.
- 36 Сверкунов С. А., Вахромеев А. Г. Бурение горизонтальных стволов скважин в сложных карбонатных коллекторах с низкими градиентами пластового давления углеводородных систем. Учеб. пособие. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2020. 240 с.
- 37 Константинов С. В., Гусев В. И. Техника и технология проведения гидравлического разрыва пласта за рубежом. Сер. Нефтепромысловое дело. М.: ВНИИОЭНГ, 1985. 60 с.
- 38 Муравьев Е. Л., Янкин Г. Д. Повышение прочности огнестойких гранул путем нанесения силикатных защитных покрытий // Стекло и керамика. 2002. № 10. С. 37–38.
- 39 Пат. RU 2348671 С1, 2009.
- 40 Поляков В. Н., Мавлютов М. Р., Алексеев Л. А., Колодкин В. А. Технология и техника борьбы с поглощениями при строительстве скважин. Уфа: Китап, 1998. 187 с.
- 41 Поляков В. Н. Методы оценки и повышения герметичности и прочности ствола при бурении и заканчивании скважин в сложных геолого-технических условиях // Тез. докл. краевой науч.-практ. конф. “Предупреждение и ликвидация осложнений при бурении глубоких скважин”. Красноярск, 1981. С. 39–41.
- 42 Поляков В. Н., Ишкаев Р. К., Лукманов Р. Р. Технология заканчивания нефтяных и газовых скважин. Уфа: ТАУ, 1999. 404 с.