

УДК 676.08

Щербин Сергей Анатольевич,

к.т.н., доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств»,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail: dekan_ftk@angtu.ru

Евдокименко Дмитрий Сергеевич,

обучающийся гр. ХТасп-21-1, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический универси-

тет», e-mail: evdockimencko.dima@yandex.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ НУЖД БУРОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Shcherbin S.A., Evdokimenko D.S.

THE USE OF LIGNIN-CONTAINING INDUSTRIAL WASTE AND BY-PRODUCTS FOR THE NEEDS OF DRILLING TECHNOLOGY

Аннотация. Рассмотрены варианты химической модификации технических лигнинов для получения буровых реагентов, востребованных в различных технологических операциях при строительстве скважин, в частности, для получения буровых растворов, стабилизаторов и регуляторов их реологических свойств, повышения устойчивости к воздействию высоких температур и присутствующих в разрабатываемых пластах солей. Рассмотрены некоторые способы получения таких реагентов из модифицированных технических лигнинов. Показана актуальность использования содержащих лигнин промышленных отходов и побочных продуктов для нужд буровой технологии.

Ключевые слова: бурение скважин, буровой раствор, лигнин, химическая модификация, лигносульфоновые кислоты, лигнополимеры.

Abstract. The variants of chemical modification of technical lignins for the production of drilling reagents in demand in various technological operations during the construction of wells are considered. In particular, to obtain drilling fluids, stabilizers and regulators of their rheological properties, to increase resistance to high temperatures and salts present in the formations being developed. Some methods of obtaining such reagents from modified technical lignins are considered. The relevance of the use of lignin-containing industrial waste and by-products for the needs of drilling technology is shown.

Keywords: drilling of wells, drilling mud, lignin, chemical modification, lignosulfonic acids, lignopolymers.

В различных отраслях промышленности, в частности, целлюлозно-бумажной, гидролизной, химической образуются отходы и побочные продукты, содержащие лигнин – шлам-лигнин, гидролизный лигнин, лигносульфонаты и другие вещества.

Термин «лигнин» происходит от латинского слова *lignum* (дерево) и относится не к индивидуальному веществу, а к группе родственных веществ, обладающих общностью состава, строения и химических свойств. Лигнин является одним из высокомолекулярных компонентов древесины и занимает второе место (после целлюлозы) по распространению на земном шаре среди органических полимерных веществ природного происхождения [1]. Лигнин в составе древесины (в количестве до 30 %) играет роль инкрустирующего материала [2], сравнимого в этом смысле с цементом в железобетоне [3].

Известно, что лигнин относится к химически инертным соединениям, но в процессе трансформации он может служить источником образования веществ, обладающих токсичностью и мутагенной активностью [4].

Лигнинсодержащие соединения относятся к III-IV классам токсичности. Их влияние на окружающую среду связано с низкой биоразлагаемостью и многонаправленностью химических превращений, вызывающих неоднозначное изменение токсичности и мутагенности [5]. Основную опасность для экосистем представляют высокомолекулярные вещества, обуславливающие цветность, токсичность и мутагенность лигнинсодержащих соединений, под воздействием которых природная среда перестраивается в природно-антропогенную.

В настоящее время в Восточной Сибири подготовлена база углеводородного сырья

и начато промышленное освоение месторождений нефти и газа. Ожидается значительный рост потребности в качественных буровых реагентах, соответствующих местным горно-геологическим условиям. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений использования лигнинсодержащих отходов представляется их применение для получения продуктов, востребованных в нефтедобывающей отрасли региона.

Высокая эффективность бурения скважин на нефть и газ может быть достигнута только при использовании буровых растворов, первоначальное назначение которых – очистка забоя и вынос шлама из скважины. Помимо промывки ствола скважины растворы должны создавать давление, достаточное для предотвращения притока пластовых жидкостей и газов в скважину; удерживать частицы разрушенных и осыпавшихся пород во взвешенном состоянии при прекращении промывки; интенсивно охлаждать и хорошо смазывать трущиеся поверхности; препятствовать проявлениям неустойчивости стенок скважины; передавать мощность от источника на поверхности к забою; способствовать сохранению естественных коллекторских свойств продуктивных пластов в приствольной зоне скважины.

В работе [6] предлагается использование для нужд буровой технологии шлам-лигнина (ШЛ) БЦБК с получением продуктов, востребованных в нефтедобывающей отрасли. Информации об использовании непосредственно ШЛ для получения буровых растворов или добавок к ним в литературе приведено мало, что дает основание утверждать, что данное направление использования этого крупнотоннажного отхода изучено слабо. В то же время, довольно большое количество работ посвящено применению модифицированных технических лигнинов в различных технологических операциях при строительстве скважин.

Основой для получения компонентов буровых растворов могут служить водорастворимые лигнополимеры (ЛП), образующиеся при химической модификации лигнинов. Распространенным способом химической модификации лигнина является щелочное сульфирование его сернистокислым натрием в присутствии железосинеродистого калия. В результате получают водорастворимые лигносульфоновые кислоты (ЛСК), содержащие сульфо-группы в ароматических

циклах, а также гидроксильные и карбоксильные группы. Посредством щелочного окисления ЛСК персульфатом, бихроматом или перманганатом калия можно получить реагенты, пригодные для геологоразведочных работ и бурения газовых и нефтяных скважин [7].

Обработка ЛСК пероксидом водорода в присутствии солей кальция (окислительное кальцинирование) позволяет получать пригодные для добавления к буровым растворам лигносульфонаты, в то время как щелочное кальцинирование ЛСК не улучшает качества добавок к буровым растворам. Другими способами модификации являются нитрование лигнинов и ЛС, аммонизация, обработка гидроксидом кальция или жидким стеклом [8].

Наиболее широкие возможности варьирования свойств ЛП открываются при использовании метода полимераналогичных превращений, заключающегося в «прививке» на имеющиеся или специально созданные активные функциональные группы лигнина традиционных виниловых мономеров [9]. Показана возможность этерификации ОН-групп лигнина хлорангидридом метакриловой кислоты с последующей сополимеризацией модифицированного лигнина с метилметакрилатом по месту привитых метакриловых звеньев. Привитые ЛП подобного строения можно использовать в качестве добавок, уменьшающих водоотдачу и снижающих предел текучести буровых растворов.

Для улучшения эксплуатационных характеристик и придания буровым растворам (промывочным жидкостям) нужных качеств широко применяются стабилизаторы и регуляторы реологических свойств. Такие добавки уменьшают водоотдачу буровых растворов и позволяют регулировать их структурно-реологические свойства. Нами рассмотрена возможность получения таких добавок на основе лигнополимеров и композиций на их основе.

В качестве добавок, снижающих водоотдачу буровых растворов, можно использовать лигноформальдегидные полимеры, получаемые щелочным сульфированием лигнина сернистокислым натрием в присутствии железосинеродистого калия с образованием водорастворимых лигносульфоновых кислот и последующей обработкой формалином при 75-85 °C [10].

Добавки лигносульфоната (ЛС) и при-

витого сополимера 2-пропенамида к бентонитовому буровому раствору изменяют свойства бурового шлама, снижая точку текучести, устойчивость геля и объем фильтра. Промывочные жидкости с повышенными эксплуатационными свойствами получены на основе ЛС, освобожденных ультрафильтрацией от остатков сахаров, а также на основе ЛС, содержащих добавки гуминовых кислот, солей хрома, железа, сурьмы, титана и щелочных металлов [11].

Для стабилизации свойств буровых глинистых растворов рекомендуется реагент на основе ЛС натрия [12]. Эффективными стабилизаторами глинистых суспензий являются окисленные лигносульфонаты, частично замещенные ионами железа и алюминия [13], а также частично фенолированные в присутствии водорастворимых солей железа.

Промывочная жидкость с нулевым точным отстоем и низкой фильтрацией получается при добавлении в буровой раствор композиции, включающей полиакриламид, акрилонитрильный лигно-сульфонат и кремнийорганическую жидкость [14]. Хорошими суспендирующими (диспергирующими) свойствами в составе буровых растворов обладают привитые сополимеры сульфатного лигнина с амидоэтиленом и композиция на основе ЛС кальция, обработанного формальдегидом с добавками известкового молока и растворенных в легких нефтепродуктах высших спиртов.

В качестве эффективного загустителя глинистых растворов используется композиция из ЛП и гидролизованного полиакриламида. Окисленный нитролигнин с добавками хлорлигнина, графита и других компонентов можно использовать для уменьшения вязкости. Хорошими присадками к буровым растворам могут служить натрий- и хромлигносульфонаты совместно с добавками натриевых, кальциевых и аммонийных солей акриловой кислоты [15].

Анализ литературных данных подтверждает возможность использования лигнинов для получения регулирующих добавок к буровым растворам.

Бурение скважин проходит, как правило, при повышенных температурах. Так, температура в стволах скважин Ковыктинского газоконденсатного месторождения может достигать 60 °С. Поэтому, буровые растворы, используемые при бурении на нефть и газ в Восточной Сибири (Лено-

Тунгусская нефтегазоносная провинция) должны обладать устойчивостью к температурному воздействию [16]. Длительное воздействие таких температур приводит к термодеструкции буровых растворов и отрицательно сказывается на их свойствах. Присутствующие в пластах катионы двух- и трехвалентных металлов (чаще всего кальция) химически связываются с компонентами буровых растворов (например, с группой $-\text{SO}_3\text{Na}$ лигносульфонатов), превращая последние в нерастворимые соединения, выпадающие в осадок, что ухудшает эксплуатационные показатели растворов и время их работоспособности.

Существуют потенциальные возможности получения термостойких буровых реагентов из технических лигнинов, что обусловлено высоким содержанием органических веществ и стабильным составом последних.

Для регулирования вязкости и фильтрации буровых растворов разработаны полианионные лигниновые реагенты, не содержащие древесного сахара, и являющиеся ароматическими сульфированными лигнинами с термостойкостью до 204 °С.

Термостойкость бентонитовых буровых растворов на основе водорастворимых лигносульфоновых кислот можно повысить добавлением смеси дизельного топлива и поверхностно активных веществ ионогенного типа, либо гомо- и сополимеров малеинового ангидрида, стирола, крахмала [17]. При смешении водных растворов лигносульфоната натрия и полиакриламида получают термостойкую композицию, вязкость которой за 15 суток выдержки при 80 °С снижается всего на 15 %. Буровые реагенты с повышенной термостойкостью получены конденсацией окисленных ЛС с формальдегидом в кислой среде. Повышение термостойкости лигносульфонатного бурового раствора наблюдается при введении оксида марганца, соединений бора или сульфида железа, комплексных соединений нитрогуминовых кислот с солями титана и кремния.

Повышенной устойчивостью к коагулирующему действию раствора CaCl_2 обладают реагенты-добавки к промывочным жидкостям, полученные сульфометилированием нитролигнина. Описан способ получения кислотно-солеустойчивого водорастворимого алкоксилированного лигнинового реагента, заключающийся в поэтапном суль-

фатировании серным ангидридом, фосфатировании оксидом фосфора или ортофосфорной кислотой, карбоксиметилировании хлоруксусной кислотой алкоксилированного щелочного лигнина по свободным ОН группам. Реагент-стабилизатор для минерализованного бурения получен при водно-щелочном гидролизе смеси ЛС с 7-16 % полиакрилонитрила [18]. Повышение солестойкости лигнинсодержащих буровых растворов также наблюдается при добавлении сульфированных гуматов, окси- и сульфоалкиловых эфиров целлюлозы [19].

Создание термо- и солестойких буровых реагентов приобретает все большую актуальность в связи с увеличением интенсивности бурения, глубин проходки и необходимостью бурения в условиях агрессивных сред. Использование с этой целью модифицированных технических лигнинов позволит улучшить экологическую ситуацию в регионе.

В практике буровых работ лигноформальдегидный поликонденсатный продукт может быть также использован в производстве буровых наполнителей, необходимых при ликвидации притоков пластовых жидкостей в скважину либо в случаях интенсивного поглощения промывочных жидкостей вглубь пласта [7].

Другими востребованными в буровой технологии реагентами являются пропанты, используемые для закрепления трещин в продуктивном пласте, образующихся при его гидроразрыве [7].

Пропант – гранулообразный материал диаметром 0,5-1,2 мм, который используется в нефтедобывающей промышленности для повышения эффективности нефтеотдачи скважин с применением технологии гидроразрыва пласта (ГРП).

Разведка и разработка залежей углеводородов в сложных трещинных природных резервуарах на Сибирской платформе обеспечивает значительный прирост извлекаемых запасов и их ускоренное освоение [20]. 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, который

предполагает использование пропантов для сохранения проницаемости трещин призабойной зоны в скважине уже на этапе первичного вскрытия бурением, как наклонно-направленными стволами, так и с горизонтальным окончанием большой протяженности и многозабойными вариантами горизонтального бурения разветвленных стволов [21].

Пропанты, применяющиеся на значительной глубине, должны обладать высокой прочностью на сжатие. Они представляют собой инертное ядро из высокопрочного материала (используются 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 лигнинфенолформальдегидные смолы [22], которые можно получить с использованием лигнинсодержащих соединений [23]. 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, сцементированный смолой. В результате упаковка более равномерно воспринимает нагрузку и может выдерживать давление до 70 МПа (обычный песок до 42 МПа) [22]. 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 является также 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 [24].

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что многочисленные и, зачастую, многотоннажные лигнинсодержащие отходы можно утилизировать путем использования для нужд буровой технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Богомолов, Б.Д.** Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б.Д. Богомолов. – М.: Лесная промышленность. 1973. – 400 с.
2. **Шорыгина, Н.Н.** Реакционная способность лигнина / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин. – М.: Наука. 1976. – 368 с.
3. **Любешкина, Е.Г.** Лигнины как компонент полимерных композиционных материалов / Е.Г. Любешкина // Успехи химии. 1983, Т. 52, № 7. – С. 1196-1224.
4. **Островская, Р.М.** Лигнин и продукты его модификации как мутагенные и биостимулирующие соединения / Р.М. Островская и др. // Материалы юбилейной конф. Иркутск: Гос. комитет по охране окр. среды Иркутской обл., 1998. – С. 67-69.
5. **Новикова, Л.Н.** Проблемы экологической химии лигнинсодержащих соединений / Л.Н. Новикова и др. // Материалы юбилейной конф. Иркутск: Гос. комитет по охране окружающей среды Иркутской обл., 1998. – С. 58-59.
6. **Щербин, С.А.** Варианты утилизации содержимого карт-осадконакопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината / С.А. Щербин и др. // Вестник АнГТУ. – 2022. – С. 83-87.
7. **Вахромеев, А.Г.** Способы утилизации и применения содержимого шламовых накопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината для нужд нефтегазового комплекса Восточной Сибири / А.Г. Вахромеев и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 4. – С. 354-363.
8. **А.С. № 1114691 СССР, МПК С 09 К 7/02.** Способ получения лигносульфонатного реагента для буровых растворов : № 3581171 : заявл. 18.04.1983 : опубл. 23.09.1984 / Ангелопуло О.К., Аваков В.Э., Балаба В.И. ; заявитель МИНХиГП им. И. М. Губкина. – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.
9. **Мойса, Ю.Н.** Получение и использование модифицированных лигнополимеров в буровой технике / Ю.Н. Мойса // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1991. – Т. 34, № 5. – С. 3-12.
10. **А.С. № 566862 СССР, МПК С 09К7/02.** Способ получения лигносульфонатного реагента для буровых растворов: № 2063989: заявл. 04.10.1974: опубл. 30.07.1977 / Забрамный Д.Т. и др.; заявитель ИХ АН УзССР. – 6 с.
11. **Патент № 4728727 США, МПК С 08 Н 6/00.** Modified lignosulfonate drilling fluid dispersants and process for the preparation thereof : заявл. 28.01.1987 : опубл. 01.03.1988/Marten Reintjes, Craig D. Marken; заявитель Rayonier Inc. – 9 с.
12. Использование сульфитных щелочов и предгидролизатов в народном хозяйстве: Сб. науч. тр. / Редкол.: А. В. Углицких (отв. ред.) и др. – Ленинград ; Пермь : Перм. фил. ВНИИБ, 1985. – 148 с.
13. Повышение эффективности бурения и испытания поисковых и разведочных скважин: Сб. науч. тр./Под ред. И.М. Тимохина, И.Д. Симоненкова. – Москва: ВНИГНИ, 1985. – 191 с.
14. **А.С. № 1423547 СССР, МПК С 09 К 7/00.** Реагент для обработки бурового раствора и способ его приготовления : № 4107817 : заявл. 18.06.1986 : опубл. 15.09.1988 / Евецкий В.А. др. ; заявитель ЮПГО «Южгеология». – 6 с.
15. **Sharma, S.M.** Conversion of Spent Sulfite Liquor into Chromium Lignosulfonates and Its Evaluation as a Drilling Fluid Additive / S.M. Sharma, Yen Ten Fu, G.V. Chilingarian // Energy Sources. – 1986. – Vol. 8, № 2-3. – P. 153-176.
16. **Крипак, П.А.** Лигнин – отход при производстве целлюлозы и ценное химическое сырье / П.А. Крипак, С.А. Щербин // Сборник научных трудов АГТА. – 2014. – С. 145-148.
17. **Martinko, B.** Determination of Thermal Stability of Polymers for Water Base Muds // B. Martinko // Nafta. – 1987. Vol. 38, № 11-12/ P. 679-685.
18. **А.С. № 1377288 СССР, МПК С 09 К 7/02.** Реагент-стабилизатор для минерализованного бурового раствора и способ его получения : № 4071715/23-03 : заявл. 31.03.1986 : опубл. 29.02.1988 / Яременко В. А. и др. ; заявитель ИКХХВ им. А. В. Думанского АН УССР. – 16 с.: ил. – Текст: непосредственный.
19. Химия и технология эфиров целлюлозы : сб. науч. тр. / НИИ техн.-экон. исслед. "НИИТЭхим", ВНИИ синтет. смол. – М. : ВНИИСС. 1981. – 107 с.

20. **Харахинов, В.В.** Трещинные резервуары нефти и газа. / В.В. Харахинов, С.И. Шленкин. – М.: Научный мир. – 2015. – 284 с.

21. **Vakhromeev, A.G.** Methods of utilization and application of the contents of sludge storage facilities of the Baikal pulp and paper mill for the needs of the oil and gas complex of Eastern Siberia / A.G. Vakhromeev and others // Chemistry for sustainable development, 2022, Vol. 30, № 4. – P. 354-363.

22. **Константинов, С.В.** Техника и технология проведения гидравлического разрыва пласта за рубежом / С.В. Константинов, В.И. Гусев. – М.: ВНИИОЭНГ. Обзорная ин-

формация. Сер. Нефтепромысловое дело, 1985. – 60 с.

23. **Иваненко, А.Д.** Шлам сточных вод сульфатно-целлюлозного производства – сырье при получении смол для склеивания фанеры / А.Д. Иваненко, В.М. Никитин // В кн.: Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 3. – Л.: РИО ЛТА, 1977. – с. 49-52.

24. **Муравьев, Е.Л.** Повышение прочности огнеупорных гранул путем нанесения силикатных защитных покрытий / Е.Л. Муравьев, Г.Д. Янкин // Стекло и керамика. – 2002. – №10. – С. 37-38.