

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 университет», e-mail: evdokimenko.dima@yandex.ru***Раскулова Татьяна Валентиновна,***д.х.н., заведующая кафедрой «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: raskulova@list.ru***Сосновская Нина Геннадьевна,***к.т.н., заведующая кафедрой «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»***ВАРИАНТЫ УТИЛИЗАЦИИ СОДЕРЖИМОГО КАРТ-ОСАДКОНАКОПИТЕЛЕЙ
БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА***Shcherbin S.A., Evdokimenko D.S., Raskulova T.V., Sosnovskaya N.G.***OPTIONS FOR RECYCLING THE CONTENTS OF THE SEDIMENTATION TANKS
OF THE BAIKAL PULP AND PAPER MILL**

Аннотация. Рассмотрены варианты использования содержимого карт-осадконакопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината с целью улучшения экологической обстановки в Прибайкалье. Показано, что илам-лигнин можно использовать в качестве сырья для получения разнообразной продукции.

Ключевые слова: утилизация отходов, илам-лигнин, буровые реагенты, фенолформальдегидные смолы.

Abstract. The variants of using the contents of the sedimentation tanks of the Baikal pulp and paper mill in order to improve the ecological situation in the Baikal region are considered. It is shown that sludge-lignin can be used as a raw material to produce a variety of products.

Keywords: waste disposal, sludge-lignin, drilling reagents, phenol-formaldehyde resins.

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. За годы работы БЦБК, по приблизительным подсчетам, в картах-накопителях накоплено около 3,5 млн. м³ отходов, представляющих собой обводненный илам-лигнин (ШЛ). Карты-накопители ШЛ представляют опасность, так как при сильном землетрясении они могут разрушиться и содержимое попадет в Байкал. Кроме того, накопители, согласно Российскому законодательству об охране окружающей природной среды, подлежат рекультивации. Поэтому возникает задача выбора научнообоснованного способа утилизации ШЛ.

Состав сухого вещества ШЛ колеблется в пределах, указанных в табл. 1. Относительно стабильный состав ШЛ и высокое со-

держание в нем органических веществ позволяют рассматривать его в качестве сырья для получения разнообразной продукции. В настоящей работе представлен обзор известных и перспективных направлений утилизации ШЛ.

Таблица 1 – Состав сухого вещества ШЛ

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

ШЛ вступает в реакцию с фенолом в щелочной среде с образованием терморезистивных лигнинфенолформальдегидных смол, которые характеризуются высокой адгезией к склеиваемому материалу (фанера, стружки,

волокно), значительной когезионной прочностью и водостойкостью клеевого шва [1, 2]. Можно заменить 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 шлам сточных вод является потенциальным сырьем для производства ДВП, заменяя 30 % и более древесного волокна без изменения существующих режимов и технологии. Из оборудования дополнительно потребуется линия подачи шлама в производство ДВП.

Введение ШЛ в теплоизоляционный ячеистый бетон придает последнему пластичность, ускоряет набор прочности во вспученном состоянии, снижает усадку при автоклавном твердении и повышает трещиностойкость [2]. Показано, что на цементно-песчаном и зольном вяжущем возможно получить бетонные массивы с объемной массой 300-350 кг/м³ с физико-химическими показателями для бетона массой 400 кг/м³ [3].

Высокое содержание карбоксильных групп, золы и активного ила в ШЛ положительно сказывается на адгезии резиновых смесей с лигнином к корду при введении его в каучук [4]. По своей активности лигнин сточных вод не уступает крафт-лигнину [5] и может найти широкое применение для усиления каучуков в резинотехнической промышленности и для модификации полимеров в промышленности пластмасс. Полимерная композиция, включающая ШЛ, хорошо перерабатывается литьем под давлением с получением тароупаковочных и других изделий [2]. Представляет интерес возможность использования ШЛ при переработке вторичного полимерного сырья.

Установлено [6], что активные угли, полученные из ШЛ, могут быть использованы при очистке сточных вод сульфатно-целлюлозного производства. Оценка адсорбционных свойств активных углей из ШЛ по отношению к органическим веществам, содержащимся в сточных водах сульфатного производства, показала, что сорбционное равновесие достигается по истечении 0,5-1 ч после контакта активного угля со сточной водой. Максимальной адсорбционной способностью обладает активный уголь со степенью обгара 40-50 %, 1 г/л которого позволяет снизить концентрацию органических

веществ в обрабатываемой воде на 14-17 % (по ХПК) и на 53-60 % (по БПК₅) по сравнению с исходной. Цветность сточной воды в этих условиях снижается на 6-8 %. Поэтому можно считать, что адсорбционно-химический способ очистки конкурентоспособен с биолого-химическим, являющимся в настоящее время одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод в отрасли.

Исследована возможность биохимической переработки продуктов окисления ШЛ кислородом воздуха в среде водного аммиака с получением питательного субстрата для производства кормовых дрожжей [7]. Оксидат, содержащий органических кислот 0,55 %, минерального азота 2800 мг/л, обогащали солями калия, магния, фосфора и сахарами путем смешивания с гидролизатом хвойной древесины в соотношении 1:1. Приготовленная смесь содержала 0,47 % редуцирующих веществ и 0,27 % органических кислот. При выращивании на этой среде дрожжей установлено, что их выход от редуцирующих веществ увеличивается с 50 % в контрольном опыте (гидролизат) до 60 % на смеси за счет утилизации органических кислот оксидата ШЛ. При совместной переработке оксидата с гидролизатом можно получить 2,8 г/л абсолютно сухой биомассы с выходом 60 % от редуцирующих веществ субстрата. При этом выход биомассы, в пересчете на 1 л оксидата, составляет 18,7 % от суммы органических кислот. Содержание белка в биомассе - 54,3%.

Шлам-лигнину самой природой предопределена роль компонента органоминерального удобрения, поскольку входящие в его состав лигнин и полисахариды являются необходимыми участниками гумусообразования. В природных условиях разрушение лигнина протекает весьма медленно. Предлагаемые же методы компостирования основаны главным образом на простом механическом смешивании компонентов, при котором скорость разложения растительных остатков близка к естественному процессу. В работе [8] предлагается технология ускоренного компостирования лигноцеллюлозных отходов. Она предполагает внесение искусственно составленной "закваски" – ассоциации микроорганизмов, выделенных из природной среды и адаптированных к условиям ферментации. При этом сроки компостирования снижаются до трех месяцев.

Изучение условий культивирования красных калифорнийских червей на ШЛ и оценка биохимических характеристик получаемых вермикомпостов показали, что вермикомпосты из ШЛ из шламонакопителей и непосредственно из цеха переработки осадков БЦБК существенно отличаются по биохимическим характеристикам от исходного продукта [9]. В процессе вермикомпостирования ШЛ, проходя через кишечник червей, подвергается биохимическим превращениям, обогащается ферментами, соединениями кальция, магния, фосфора, биостимуляторами и т. д. [10]. Органическое сырье, заселенное червями через 4 – 6 недель превращается в органическое удобрение. Короткий срок компостирования объясняется тем, что сырье перерабатывается тремя группами организмов: червями, простейшими, микроорганизмами. Содержание гуминовых веществ в вермикомпостах достигает более 90 % [9], они не обладают генетической опасностью [10]. Все это указывает на принципиальную возможность их использования в сельском хозяйстве.

Установлено, что мутагенная активность лигнинсодержащих веществ уменьшается с понижением молекулярной массы [11]. Это послужило основой для поиска путей воздействия на такие вещества с целью получения продуктов, безопасных генетически, а также обладающих положительной биологической активностью. Испытано два пути такого воздействия: обработка электрическим газовым разрядом и обработка последовательной бражкой (жидким отходом гидролизного производства). Полученные результаты в целом указывают на реальную возможность создания на основе лигнинсодержащих веществ, в том числе и ШЛ, высокоэффективных генетически и экологически безопасных органических удобрений [11, 12].

По данным научно-исследовательской работы, проведенной ИСХИ [13], ШЛ не оказывает значительного воздействия на структуру почвы в полевых условиях и не может быть рекомендован в качестве структура. Внесение в почву раствора ШЛ в трехпроцентной аммиачной воде из расчета 1 и 0,5 % к весу почвы приводит к увеличению урожая. Тем не менее, не представляется возможным использовать ШЛ как удобрение из-за высоких затрат на его транспортировку. В то же время отмечается, что ШЛ, при отсут-

ствии в нем примесей ртути и мышьяка, может найти применение в качестве компонента при изготовлении питательных смесей для выращивания овощей в закрытом грунте. В результате опытов выяснилось, что овощные культуры можно успешно выращивать в теплицах на питательных смесях без добавления навоза, торфа и дерновой земли. При этом содержание шлама в питательных грунтах можно доводить до 50-60 % без ущерба для урожая и его качества.

Существует принципиальная возможность использования лигнина, в том числе и ШЛ БЦБК, в качестве электронообменника. В работе [14] показано, что в процессе нейтрализации отработанных хромосодержащих растворов и промывных вод гальванических цехов Кировского завода при восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного возможно применение как контактного способа (при непосредственном перемешивании в периодически действующих реакторах), так и колоночного варианта. Нужно отметить, что ШЛ показал наименьшую восстановительную способность по сравнению с гидролизным лигнином и щелочными лигнинами, выделенными из черных щелоков серной кислотой и углекислым газом под давлением.

Принимая во внимание промышленное освоение месторождений нефти и газа в Иркутской области, Красноярском крае и республике Саха (Якутии), можно ожидать значительный рост потребности в качественных буровых реагентах, соответствующих местным горно-геологическим условиям. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений использования ШЛ представляется его применение для получения продуктов, востребованных в нефтедобывающей отрасли региона [15].

В практике буровых работ лигноформальдегидный поликонденсатный продукт может быть использован в производстве буровых наполнителей, необходимых при ликвидации притоков пластовых жидкостей в скважину либо в случаях интенсивного поглощения промывочных жидкостей вглубь пласта [16].

Другими востребованными в буровой технологии реагентами являются пропанты, используемые для закрепления трещин в продуктивном пласте, образующихся при его гидроразрыве [15,16].

Также шлам-лигнин БЦБК может быть использован для получения буровых растворов [17]. 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 карбамидщелочного ШЛ [18, 19].

В свете приведенного обзора различных направлений применения ШЛ можно с уверенностью утверждать, что этот крупнотоннажный и очень тягостный для Прибайкальского региона отход можно использовать в качестве сырья при производстве разнообразной продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иваненко А.Д., Никитин В.М.** Шлам сточных вод сульфатно-целлюлозного производства – сырье при получении смол для склеивания фанеры.// В кн.: Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 3. – Л.: РИО ЛТА, 1977. с. 49–52.
- Иваненко А.Д.** Шлам сточных вод сульфатно-целлюлозного производства.// В кн.: Химическая переработка древесного и недревесного сырья. Межвуз. сб. науч. тр. – Л., 1989. с. 52–54.
- Эскуссон К.К.** и др. О возможности применения шлам-лигнина Байкальского ЦБК в качестве добавки к теплоизоляционному бетону.// В кн.: Строительные материалы. Сб. тр. № 15. – Таллин: НИПИСиликат-бетон, 1981. с. 72–77.
- Иваненко А.Д.** и др. Исследование пригодности лигнинсодержащих продуктов в качестве модификаторов и усилителей каучуков.// В кн.: Химическая переработка древесины и древесных отходов. Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: РИО ЛТА, 1987. с.124–126.
- Любешкина Е.Г.** Лигнины как компонент полимерных композиционных материалов.// Успехи химии, 1983, Т. 52, № 7, с. 1196-1224.
- Андрианов С.Ф.** и др. Очистка сточных вод сульфатного производства с использованием активных углей, полученных из шлам-лигнина.// В кн.: Очистка сточных вод и газопылевых выбросов целлюлозно-бумажных предприятий. Сб. тр. ВНИИБ. – М.: Лесная промышленность, 1981. с. 30–35.
- Попова Л.Г.** и др. Окисление шлама сточных вод сульфат-целлюлозного производства.// В кн.: Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 6. – Л.: РИО ЛТА, 1980. с. 96–101.
- Волчатова И.В.** и др. Технология ускоренного компостирования лигноцеллюлозных отходов.// В кн.: Современные проблемы экологии, природопользования и ресурсосбережения Прибайкалья. Материалы юбилейной конференции. – Иркутск: Гос. комитет по охране окружающей среды Иркутской области, 1998. - с. 192.
- Тимофеева С.С., Григорьева А.А.** Биохимические характеристики вермикомпостов из отходов химической переработки древесины.// В кн.: Промышленная экология и рациональное природопользование в Прибайкалье. Материалы международной конференции. – Иркутск: ИГТУ, 1995. с. 14–15.
- Тимофеева С.С., Новикова Л.Н., Островская Р. М.** Оценка биотехнологий переработки отходов органического происхождения по критериям мутагенности.// В кн.: Промышленная экология и рациональное природопользование в Прибайкалье. Материалы международной конференции. – Иркутск: ИГТУ, 1995. с. 15-17.
- Островская Р.М.** и др. Лигнин и продукты его модификации как мутагенные и биостимулирующие соединения.// В кн.: Современные проблемы экологии, природопользования и ресурсосбережения Прибайкалья. Материалы юбилейной конференции. – Иркутск: Гос. комитет по охране окружающей среды Иркутской области, 1998. с. 67–69.
- А.С. № 264824 ЧССР. Органическое лигноцеллюлозное удобрение.// РЖХим, 1991, 4Л234П.
- Отчет о научно-исследовательской работе на тему: "Влияние шлам-лигнина на улучшение структуры почвы в полевых условиях". - Иркутск: ИСХИ, 1980. - 22 с.
- Чупка Э.И.** и др. Использование лигнина в качестве электронообменника при восстановлении шестивалентного хрома.// В кн.: Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 3. – Л.: РИО ЛТА, 1977. с. 32–36.
- Вахромеев А.Г.** и др. Способы

утилизации и применения содержимого шламовых накопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината для нужд нефтегазового комплекса Восточной Сибири.// Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 4. – с. 354–363.

16. **Vakhromeev A.G.** and others. 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. Chemistry for sustainable development, 2022, Vol. 30, № 4. P. 354–363.

17. **Щербин С.А., Крипак П.А.** Лиг-

нин – отход при производстве целлюлозы и ценное химическое сырье.// Сборник научных трудов АГТА. – Ангарск: АГТА, 2014. – с. 145–148.

18. **Щербин С.А., Прончин К.В.** Буровые растворы на основе крупнотоннажного отхода целлюлозного производства.// Вестник АГТА, № 1, том 2 – Ангарск, 2008. – с. 21-24.

19. **Щербин С.А.** и др. Буровые растворы на основе модифицированного шлам-лигнина.// Известия Вузов. Серия «Химия и химическая технология» – 2003, Т. 46, вып. 3, с. 113-115.