

# ЦЕЛЛЮЛОЗА.

## Начало нашей эры

Татарстан выводит на российский и мировой рынок опережающую технологию получения целлюлозы

**Олег Нугманов, зав. отделом ОАО «НИИнефтепромхим», к. х. н.**  
**Николай Лебедев, директор ОАО «НИИнефтепромхим», к. т. н.**

**П**роцесс получения целлюлозы, известный человечеству с середины XIX века, сводится к освобождению сырья от лигнина, смол, жиров и других веществ, содержащихся в растительной ткани. Поскольку основным «лишним» веществом является лигнин, получение целлюлозы называют делигнификацией. В настоящее время промышленное значение имеют лишь два источника целлюлозы — хлопок и древесная масса.

Техническую целлюлозу получают в процессе так называемой варки — обработки раствором химических реагентов при повышенной температуре и давлении, а раствор химикатов называется варочным раствором (бучильные щелока).

Лигнин межклеточного вещества в процессе варки растворяется не полностью. Волокна соединены между собой настолько прочно, что для их разделения и превращения в волокнистую массу необходимо применять дополнительно механический размол. Чем меньше количество остаточного лигнина в полученном продукте, тем выше качество целлюлозы и выше ее рыночная цена.

Продукт с выходом от 60 до 80 % массы исходного сырья — это полуцеллюлоза, для которой характерно высокое содержание лигнина (15–20 %). Продукт с выходом от 50 до 60 % — целлюлоза высокого выхода (ЦВВ). ЦВВ разделяется на волокна без механического размола с помощью размыва струей воды, но содер-

жит еще значительное количество остаточного лигнина в клеточных стенках.

Продукт с выходом от 40 до 50 % называется целлюлозой нормального выхода. Для характеристики свойств и качества технической целлюлозы, определяющих ее потребительскую ценность, применяются ряд различных показателей.

### Действующие технологии

Применяемые в промышленности методы производства технической целлюлозы основаны на свойстве лигнина разрушаться под действием химических реагентов. В зависимости от применяемых химических реагентов и последовательности операций различают существовавшие до последнего момента методы производства целлюлозы — щелочные и кислотные.

Среди щелочных методов наиболее широкое применение получил сульфатный метод варки, в котором активным варочным реагентом служит водный раствор смеси едкого натра NaOH и сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ . Этим методом получают более половины производимой в мире целлюлозы.

Второе место принадлежит сульфитному методу варки, относящемуся к группе кислотных. Активным варочным реагентом в сульфитном методе служит раствор сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , содержащей некоторое количество одного из бисульфитов кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , магния  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ .

На типовом предприятии по выпуску целлюлозы действуют: лесной цех с порталными и козловыми кранами, складами, рубильными и распиловочными агрегатами; варочный цех с котлами вместимостью свыше 100 м<sup>3</sup>; сушильный цех с оборудованием для сушки и прессовки; химический цех с несколькими технологическими блоками; теплоэлектроцентраль и станция хозяйственно-питьевого водоснабжения; очистные сооружения и склады.

Основная стадия процесса получения целлюлозы — варка сырья, или бучение, в периодических аппаратах автоклавного типа при повышенных температурах и давлении (Т~120–140°C, р~4 атм), как правило, в присутствии серосодержащих буферных катализаторов. Целлюлозную массу сцеживают и неоднократно промывают, отбелка целлюлозной массы проводится хлорсодержащими реагентами и включает операции облагораживания (щелочная варка) и кислотки (обработка в слабых растворах серной, азотной или соляной кислот). Сушка волокнистого материала относится к энергоемким процессам с низким коэффициентом полезного действия и требует подготовки теплоносителя.

Все применяемые ныне методы являются экологически неблагоприятными, создают трудно решаемые проблемы на очистных сооружениях, пагубно влияют на окружающую среду и здоровье человека. Ярким примером производства, наносящего урон экологии и

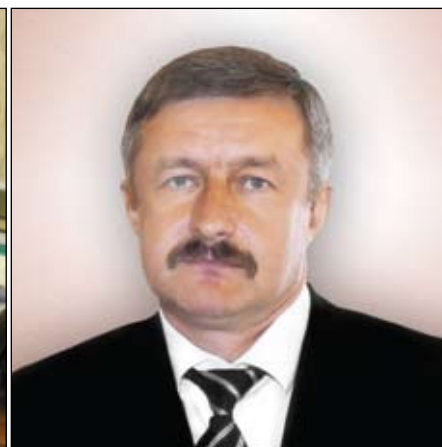
здоровью людей, являлся Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, который в настоящее время закрыт.

К основным недостаткам применяемой технологии следует отнести периодичность процесса, гигантский водооборот (на 1 т целлюлозы расходуется около 150 т осветленной воды), большой выход трудно утилизируемых побочных продуктов, в частности лигнина (производные оксифенилпропана). При мощности комбината 150–200 тыс. т в год по целевому продукту в атмосферу в среднем поступает около 25 тыс. т загрязняющих веществ (хлор, сероводород, диметилсульфид и т. п.), в водные объекты около 8 тыс. т вредных реагентов (хлороформ, фенолы, сероводород, скипидар и т. п.).

## Дерево или солома?

В последнее время в странах, испытывающих дефицит древесины и избыток растительной биомассы, таких как Китай, Индия, Голландия, Испания, Франция, США (южные штаты) и страны Латинской Америки, получили развитие технологии производства травяной целлюлозы. Однако эти технологии в той или иной степени копируют технологию получения древесной целлюлозы со всеми ее недостатками.

Справедливости ради, следует отметить экологически чистую технологию переработки соломы и тростника для производства бумаги и биохимикатов, которую разработали финские компании Chempolis и IRM. Технология существует пока в лабораторном исполнении и неясно, возможно ли создание на ее



Олег Нугманов, Николай Лебедев — разработчики новой технологии получения целлюлозы.

базе крупнотоннажных производств для получения товарной целлюлозы. В России производство целлюлозы из трав считается коммерчески бесперспективным из-за имеющихся запасов лесных ресурсов, а также сезонного характера заготовки соломы, повышенной пожарной опасности и дороговизны ее транспортировки. В этом кроется основная причина отсутствия в нашей стране производств из травяного сырья. В виду появления новой технологии меняется экономическая основа такого производства, и даже с учетом логистических расходов строительство новых мощностей становится оправданным.

## Новый метод

В ОАО «НИИнефтепромхим» (г. Казань) разработана технология получения

травяной полуцеллюлозы (укороченный технологический цикл) и целлюлозы (полный технологический цикл), лишенная недостатков, свойственных прежней технологии.

В основу технологии заложен многофункциональный реактор непрерывного действия, позволяющий одновременно осуществлять «варку» соломы, удаление древесной части стебля-костры (делигнификация) и измельчение целлюлозного волокна. Целлюлозная масса из травянистых растений получается без катализатора, при атмосферном давлении и температуре 100°C.

На стадиях сжеживания, промывки и отжима предусмотрено использование непрерывно действующих центрифуг, для отбелики применяется экологически безопасный перексид водорода, а для сушки волокнистой массы — микроволновое оборудование.

Для сглаживания негативного влияния сезонности заготовки сырья и снижения затрат на его транспортировку предложен способ хранения соломы в буртах, разработана технология и аппаратурная схема подготовки сырья.

**Транспортировка** очищенной соломенной сечки (нарезка 3–5 см длиной) в прессованном виде (кипы по 50–60 кг) позволяет оптимизировать расходы. При этом радиус транспортировки прессованной сечки не должен превышать 60 км. В связи с наличием данного требования речь может идти об открытии нескольких производств средней мощности, строительства перерабатывающего производства вблизи мощностей по переработке лубяных, злаковых культур или же создании вблизи предприятия дополнительной сырьевой базы в виде посевов быстрорастущих сортов трав.

Для получения дополнительной прибыли в цехах переработки травяного сырья размещается линия переработки отходов резки соломы в **травяную муку**, которая применяется в кормлении всех видов сельскохозяйственных животных как протеиновая и витаминная добавка.

Таблица 1. Преимущества технологии по сравнению с производством древесной целлюлозы

ТЕХНИЧЕСКИЕ	ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ	СОЦИАЛЬНЫЕ
Комплексное освоение растительного сырья	Снижение объемов промстоков в 6 раз (ОАО «Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат» сбрасывал в о. Байкал токсичных отходов в количестве ~ 120 тыс. м <sup>3</sup> в сутки)	Применение в регионах (странах) с дефицитом древесины
Снижение водооборота в 5 раз	Отказ от экологически вредных хлорпроизводных и буферных катализаторов, содержащих серу	Создание новых рабочих мест
Снижение расходно-концентрационных показателей процесса в 2–4 раза	Менее токсичный состав промстоков, легко подающийся утилизации (содержание легкого лигнина не более 5%)	Увеличение налогооблагаемой базы
Отказ от повышенных температур и давления, от дорогостоящего автоклавного оборудования	Отсутствие газовых выбросов	Развитие сельского хозяйства
Снижение капитальных затрат на единицу производимой продукции в 1,5 раза	Утилизация= твердых и жидких отходов	

Новая технология не решает проблему **утилизации лигнина**, однако лигнин, содержащийся в травяных растениях, относится к «легкой» форме (структурная единица — оксифенилпропан) и способен разрушаться и переходить в раствор прямо в реакторе при температуре около 100°C. Хвойные и лиственные породы содержат его более «тяжелые» разветвленные и устойчивые формы (структурные единицы гваяцилпропан, сиригинилпропан), разрушающиеся при повышенных давлениях и температуре в присутствии катализаторов делигнификации.

Кроме того, на рынке присутствуют эффективные технологии применения лигнина в натуральной форме (влажный, подсушенный, брикетированный, гранулированный) в качестве углеродсодержащего сырья с целью получения, в частности, адсорбентов для очистки промышленных вод, наполнителя каучуков, полимерных и различных строительных материалов (кирпича, цемента, теплоизоляционных и облицовочных плиток).

## Пилотный проект

В Татарстане разработана и экономически обоснована модульная схема размещения целлюлозных заводов минимальной мощностью 15 тыс. т в год в радиусе не более 60 км от цехов первичной переработки сырья — травянистых растений.

## Россия импортирует 1,8 млн т высококачественной целлюлозы и 600 тыс. т бумаги, картона на общую сумму около 65 млрд рублей.

Подготовлен рабочий вариант технологического регламента, технический проект по размещению производства целлюлозы из однолетних растений в ОАО «Тасма-Холдинг» (г. Казань). На пилотной установке получены опытные

партии образцов целлюлозы из лубяных, крестоцветных и мятликовых культур.

В ОАО «Тасма-Холдинг» выпущена укрупненная партия льняной целлюлозы (беленой и небеленой) объемом 7 тонн. В ОАО «ВНИИЦБП» (г. Волжск) выпущена опытная партия бумаги санитарно-гигиенического назначения (типа тисью). В ООО «Фирма ГБЦ» (г. Асбест) выпущена партия стабилизирующей добавки типа «СД-1 Дороцелл» на основе травяной (льняной) целлюлозы для строительства дорожного полотна повышенной износоустойчивости.

Получено 9 патентов Российской Федерации. Работа удачно вписывается в выполнение нескольких государственных целевых программ, и новый продукт ждут потребители многих отраслей.

## Импортозамещение

Россия занимает 9 место в мире по экспорту целлюлозы низкого качества, которая направляется, в частности, в Европу для дальнейшего производства газетной бумаги или переработку. Обратное в Российскую Федерацию завозится 1,8 млн т переработанной высококачественной целлюлозы, что в денежном выражении составляет 39,6–45 млрд рублей. Импорт высококачественной бумаги и картона достигает 600 тыс. т в натуральном выражении, в денежном — 21–24 млрд рублей.

Однако на фоне усиления конкуренции со стороны целлюлозно-бумажных производств Китая российская промышленность работает на пределе своих возможностей, и экспорт низкокачественных полупродуктов стоит под угрозой.



Создание российского производства целлюлозы из травянистых многолетних растений, произрастающих на территории РФ, и соломы, являющейся отходом сельхозпроизводства, позволит предприятиям отечественной целлюлозно-бумажной промышленности, с одной стороны, резко снизить себестоимость производства, с другой стороны — получить продукцию более высокого качества, следующего этапа передела. Очередной шаг — это отказ от импорта беленой и небеленой целлюлозы, вытеснение импортной бумаги с внутреннего рынка.

Переход на новейшую отечественную технологию приведет к снижению себестоимости как технических сортов бумаги, тарного картона, так и высококачественной (журнальной, документной, для денежных банкнот и т. п.).

## Объем российского рынка. Спрос

Ежегодное потребление бумаги и картона на человека в России составляет примерно 45 кг, из них тисью (бумага санитарно-бытового и гигиенического назначения) — 1,6 кг. Для сравнения, в США потребление бумаги названных категорий составляет 370 кг и 27 кг в год соответственно. Только в Республике Татарстан потребность в целлюлозосодержащем сырье — не менее 100 тыс. т в год.

Найдет применение целлюлоза и в составе порошковых композиций, используемых для **повышения нефтеотдачи** пластов. Такие порошки добавляют в закачиваемую в пласт воду для получения тиксотропных систем — водных растворов с регулируемой вязкостью — для блокады обводненных пропластов и эффективного вытеснения нефти. Подобные порошковые композиции используются

### Государственная поддержка

Реализация технологии получения высококачественной целлюлозы вписывается в несколько федеральных программ российского правительства.

1. Федеральная целевая программа «Национальная технологическая база» на 2007–2011 годы. Обеспечение технологического развития отечественной промышленности на основе создания и внедрения прорывных ресурсосберегающих, экологически безопасных промышленных технологий для производства конкурентоспособной наукоемкой продукции.
2. Государственная программа развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на 2008–2012 г.г.
3. Целевая ведомственная программа «Развитие льняного комплекса России на 2008–2010 годы».
4. Целевая ведомственная программа «Развитие производства и переработки рапса в Российской Федерации на 2008–2010 годы».
5. Федеральная целевая программа «Сохранение и восстановление плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения и агроландшафтов как национального достояния России на 2006–2010 годы и на период до 2012 года».
6. Федеральная целевая программа «Модернизация транспортной системы РФ (2002–2010 годы)», подпрограмма «Автомобильные дороги».
7. Государственная программа «Чистая вода».



при проведении **капитального ремонта скважин**. В данном случае они выполняют функции армирующих и структурирующих добавок в технологические растворы (на основе цементов, химических смол и т. д.) при проведении работ по водоизоляции пластов, герметизации эксплуатационных колонн, ликвидации залонных перетоков и зон поглощений.

Гранулят на основе модифицированных гидрофобизаторами порошковых композиций можно использовать для добавки в **верхние слои дорожного покрытия** (на основе щебеночно-мастичного асфальтобетона). При этом в результате непроникновения воды в асфальтобетон в 3–4 раза возрастает срок эксплуатации дорожного покрытия. Кабинет министров Республики Татарстан поддержал создание производства стабилизирующей добавки на основе травяной целлюлозы для производства щебеночно-мастичного асфальтобетона мощностью 6 тыс. т в год.

## Перспективные направления

Организация производства целлюлозы из травянистых растений будет способствовать росту промышленного спроса на солому. А разнообразные порошковые композиции (травяная мука, полуцеллюлоза с технологическими добавками) и жидкие концентраты (бучильные щелока многоразового использования) можно использовать при проведении работ по **рекультивации почвы** с целью повышения влагосодержания, нейтрализации закисленных участков литосферы, а после их нейтрализации и в качестве удобрения. Гранулят на основе порошковых композиций из отходов растительного сырья найдет свое применение и в качестве кормовой добавки для крупного, мелкого скота и птицы.

Порошковые композиции, содержащие технологические добавки, могут быть использованы для получения **термопластичных и термореактивных материалов** на основе пластмасс. В этом случае сырьевые затраты для изготовления различных полимерных изделий промышленного и бытового назначения значительно снизятся.

С помощью добавок-сорбентов можно улучшить состояние воды и почвы, используя их для **сбора загрязнений** (нефти, мазута и др. углеводородов). Министерству экологии и природных ресурсов новый источник целлюлозного сырья позволит сберечь лесной фонд РФ, провести очистку речных лиманов (плавней) от зарослей дикого камыша без нарушения флоры, фауны и экологического равновесия, осуществить засев пойменных участков рек многолетней быстрорастущей слоноуевой травой (мискантус), являющейся резервной сырьевой базой для производства целлюлозы.

На основе льняной целлюлозы можно получать **порошковые бактерицидные композиции**, а впоследствии наладить выпуск **микрористаллической целлюлозы** многоцелевого назначения.

## Сырье

Известно, что с одного гектара посевов травяных культур собирают в 8–20 раз больше целлюлозы, чем с одного гектара леса (лес растет 50–70 лет). Чтобы избежать влияния климатических условий на урожайность биомассы, была исследована широкая база лубяных, мятликовых, крестоцветных и злаковых культур.

Оценка сырьевой базы осуществлялась по двум критериям — выход целлюлозы с единицы массы сырья и выход биомассы с одного гектара пашни. Для этого исследовались травяные культуры (табл. 2) хорошо произрастающие в условиях климатических зон России. Дополнительными условиями при выборе основного вида сырья служили сложившаяся культура возделывания, материальная база и масштабы посевов. И только затем «включались» прочие маркетинговые показатели.

Из таблицы 2 видно, что наилучшими маркетинговыми показателями в условиях средней полосы России обладает рапс, как сырье двойного назначения, семена которого идут на получение рапсового масла и биодизеля, а солома, которая в настоящее время запахивается или сжигается на полях, создаст дополнительный потребительский спрос и соответственно стоимость.

Для Южных районов РФ и стран Средней Азии экономически выгодными выглядят дикорастущие тростниковые культуры, включая камыш, тот же рапс, подсолнечник и гуза-пая.

Скорейшее внедрение масштабного производства целлюлозы из травянистых растений на основе имеющейся прорывной технологии позволит России осуществить импортозамещение в ряде отраслей, гарантировать опережающее развитие нескольких секторов народного хозяйства и, возможно, открыть важное направление экспорта. ■

Таблица 2. Маркетинговые показатели

КУЛЬТУРА	Посевы травянистых культур в РТ	Выход зеленой биомассы с учетом влажности		Выход целлюлозы		
	Площадь, га	Урожай, ц/га	Масса, тыс. т	Выход, %	Масса, т	Масса в год, т/га
Лен	300	20-40	6-12	56,0	0,75-1,5	0,23-0,5
Рапс	90 000	300	~ 2 700	42,5	~ 459	~ 5,1
Люцерна	25 000	400	~ 1 000	46,7	~ 186	~ 7,5
Донник	7 000	370	~ 259	46,9	~ 48	~ 6,9

### Награды

С момента появления разработки новая технология была отмечена рядом наград:

- Дипломом первого республиканского конкурса, проводимого Инвестиционно-венчурным фондом РТ, «Пятьдесят лучших инновационных идей Республики Татарстан» (г. Казань, 2005 г.).
- Дипломом I степени на 13-ой международной выставке «Нефть, газ. Нефтехимия-2006» (г. Казань).
- Золотой медалью на VIII Московском международном салоне инноваций и инвестиций (г. Москва, ВВЦ, 2008 г.).