

Профессор Э. Л. Аким. Биорефайнинг древесины лиственницы – продолжение работ Н. И. Никитина

Когда в 1958 г., шестьдесят с лишним лет назад, я поступил в аспирантуру на кафедру химии древесины и целлюлозы Химико-технологического факультета (ХТФ) Лесотехнической академии к члену-корреспонденту АН СССР Николаю Игнатьевичу Никитину, его группа в институте Леса АН СССР исследовала лиственницу (сибирскую и даурскую), а практически все кафедры факультета занимались проблемами биорефайнинга древесины (тогда еще просто не было этого термина).

О научной атмосфере на ХТФ того времени прекрасно рассказал сам Н. И. Никитин во втором издании книги «На пути научного работника – химика (Очерки из прошлого)», вышедшем в 1969 г. в научно-популярной серии издательства «Наука» (Изд-во АН СССР).

Прошло более полувека, но эта книга и сегодня, по моему мнению, является ценным учебным пособием для магистрантов и аспирантов ВШТЭ (и очень интересным чтением для ученых и практиков, работающих в лесном комплексе). В настоящее время эта книга уникальна не только сочетанием своей научной глубины и высокой художественности изложения, но и актуальностью изложенных в ней научных идей. Именно поэтому представлялось необходимым подготовить третье издание этой книги, дополнив его предисловиями и последними публикациями, перекликающимися с идеями Н. И. Никитина. Преимущество направлений исследований можно проиллюстрировать на ряде примеров, взятых из этой книги, и публикаций последних лет: работы по лиственнице, по структуре древесины и незамерзающей воде в древесине, работы по древесному углю.

В главе «Работа в Лесотехнической академии и Институте леса Академии наук СССР после войны» Н. И. Никитин пишет: «...Года через три наше внимание стало обращаться к древесным породам Восточной Сибири и Дальнего Востока СССР, совсем мало еще используемым в целлюлозно-

бумажной промышленности. Господствующими здесь являются два очень близких вида **лиственницы: даурская и сибирская...**».

Если взглянуть на карту распространения в европейской и азиатской частях СССР наших главнейших хвойных пород – лиственницы, ели, сосны и пихты, то, к некоторому удивлению ленинградцев и москвичей, можно увидеть, что область распространения лиственницы значительно превышает площадь ели и сосны, взятых вместе. В целом на долю лесов с преобладанием лиственницы приходится до 47 % площади хвойных лесов СССР, в то время как сосновые леса занимают 26 %, еловые и пихтовые – 21 %, кедровые – 5 %. Отсюда видно, какую огромную и существенную задачу представляет полноценное и рациональное использование лиственницы для получения целлюлозы. Следует, однако, отметить, что крупная задача по использованию сибирской лиственницы для производства сульфатной и сульфитной целлюлозы впервые была поставлена покойным профессором Л. П. Жеребовым, большим моим другом, опубликовавшим еще в 1931 г. вместе со своими сотрудниками результаты интересных разведочных работ. Мы с сотрудниками Института леса и Лесотехнической академии организовали в 1948 – 1949 гг. группу по изучению химического состава древесины даурской лиственницы и занялись процессами лабораторного получения из нее целлюлозы. В группу вошли, кроме ранее названных химиков, И. П. Цветаева, Г. А. Петропавловский, доцент С. Д. Антоновский, М. К. Юрьева, И. П. Федорищева. Дело это потребовало нескольких лет систематической работы, и я не могу приводить здесь отдельных ее стадий, о которых был опубликован ряд журнальных статей...

Анализы химического состава большого числа (80) образцов даурской лиственницы, присланных из различных районов Дальнего Востока, Восточной Сибири и Сахалина, показали, что ее древесина содержит в среднем около 10 % растворимой в воде камеди, полисахарида арабогалактана (**в настоящее время его называют арабиногалактаном. Ред. Акима Э. Л.**). В древесине отдельных деревьев разного возраста было найдено от 5 до 29 % арабогалактана.

Арабогалактан сосредоточен главным образом в ядровой части лиственничной древесины, тонкие окрашенные срезы которой показывают под микроскопом, **как он концентрируется в клеточных стенках**. При получении целлюлозы по щелочному способу необходимо предварительно удалить арабогалактан из лиственничной щепы, **гидролизую его водой при 160 – 170 °С**, облегчая последующую варку и уменьшая расход щелочи. Полученный гидролизат, содержащий весьма существенные количества галактозы, ксилозы и других сахаров, является ценным побочным продуктом для дальнейшей переработки биологическими методами. Сбраживание гидролизата особой культурой дрожжей давало до 90 – 100 л этилового спирта на тонну сухой древесины. «... Опыты Зайцевой в 1957 г. показали, что химический состав обогащенной лиственничной целлюлозы и фильтруемость ее растворов могут отвечать требованиям, предъявляемым при переработке древесных целлюлоз на искусственные волокна (вискозу)».

В 1958 г., когда я поступил к Н. И. Никитину в аспирантуру, он и предложил мне в качестве одного из вариантов темы диссертации – получение из лиственницы целлюлозы для ацетилирования. Производство ацетатов целлюлозы в СССР начинало бурно развиваться, однако она вся изготавливалась только из хлопковой целлюлозы. Я начал заниматься этой темой, но меня очень заинтересовал собственно процесс ацетилирования, которому была посвящена и моя кандидатская («Получение и ацетилирование низкозамещенной оксиэтилцеллюлозы», Ленинград, ЛТА им. С. М. Кирова, 1963 г.), и моя докторская диссертация («Исследование процесса синтеза волокнообразующих ацетатов целлюлозы», Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971 г.). В результате к проблемам лиственницы я вернулся лишь в 2010 г. **как научный руководитель проекта «Лиственница»**.

Несмотря на фундаментальные работы Н. И. Никитина и его сотрудников, до проекта «Лиственница» в мире отсутствовали методы промышленного крупнотоннажного производства сульфатной беленой целлюлозы из древесины лиственницы сибирской и лиственницы даурской. Процесс варки затрудняли

специфические особенности этих пород древесины: высокое содержание в них водорастворимого полисахарида – арабиногалактана (от 5 до 30 %) и высокая плотность (480 – 520 кг/м³). В результате в промышленности существовало ограничение при варке – содержание лиственничной щепы, поступающей в варочный котел, не должно было превышать 10 %.

Проект «Лиственница» – составная часть Российской платформы «БиоТех 2030». Возможный ежегодный объем заготовки в России древесины лиственницы (сибирской и даурской) может составить 105 млн кубометров. Более 97 % лиственницы сосредоточено в Сибирском и Дальневосточном Федеральном округах. Одним из эффективных направлений ее использования может быть комплексная переработка с организацией производства новых продуктов, востребованных на мировых и российских рынках.

В 2010 г., по инициативе руководителей «Группы «Илим» – председателя совета директоров Захара Давидовича Смушкина и генерального директора Пола Херберта – Группа «Илим» и СПбГТУРП приняли участие и вышли в победители по первому открытому конкурсу, проводившемуся в рамках Постановления Правительства РФ № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Тема проекта: «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы – далее проект «Лиственница»).

Проект был успешно завершен в 2014 г. В результате АО «Группа «Илим» и СПбГТУРП выполнили в 2010 – 2014 гг. крупнейший в лесном комплексе России инновационный проект. С ноября 2014 г. Братский филиал АО «Группа «Илим» начал осуществлять выпуск серийной продукции по инновационной технологии, позволяющей перерабатывать лиственницу в любом соотношении в смеси с другими породами. В 2014 – 2017 гг. Братский филиал АО «Группа «Илим» переработал несколько миллионов кубометров лиственницы, выпустил по инновационной технологии свыше 2 млн тонн сульфатной бленой

целлюлозы из смеси хвойных пород, на сумму свыше 60 млрд рублей. Доля экспорта составила 86 %. Более того, Усть-Илимский филиал АО «Группа «Илим» в 2019 – 2020 гг. начал успешно производить целлюлозу «Билар» из смеси березы и лиственницы.

Теоретической основой всех рассматриваемых ниже работ являлась концепция об определяющей роли релаксационного состояния полимерных компонентов древесины в процессе выделения целлюлозы из растительных тканей и последующей ее переработке.

В основе технологии варки, разработанной в Проекте «Лиственница», лежит предварительное извлечение арабиногалактана **в полимерной форме**, а также разработка методов его квалифицированного использования.

Для решения технологических проблем биорефайнинга древесины лиственницы было необходимо решить ряд фундаментальных и теоретических задач.

Так, было необходимо проанализировать релаксационное состояние арабиногалактана как полимерного компонента древесины лиственницы, изучить распределение арабиногалактана в морфологической структуре и наноструктуре древесины. Некоторые результаты наших теоретических и фундаментальных исследований, рассматривающих проблемы биорефайнинга древесины лиственницы, а также технологических исследований, были представлены в ряде статей, а технологические разработки защищены 19 патентами. На основании фундаментальных исследований впервые было установлено, что в древесине лиственницы арабиногалактан (АГ) присутствует не в виде изолированного вещества, локализованного в клеточных стенках, а в виде **аквакомплексов, находящихся в широчайшем температурном диапазоне в жидком состоянии**. Это позволило предложить инновационные методы – как получения волокнистых полуфабрикатов, так и извлечения из щепы арабиногалактана. Такие методы были апробированы в лабораторных и в промышленных масштабах, после чего и были освоены в рамках промышленных технологий.

Параллельно с фундаментальными исследованиями проводились и технологические, которые позволили создать промышленную технологию и осуществить патентную защиту инновационных технических решений, разработанных при выполнении данного проекта (всего 19 патентов РФ). Одними из таких решений являются способы получения сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы, включающие экстракцию щепы (водой, черным щелоком или двухступенчатую экстракцию) и последующую варку. Таким образом, разработанные в рамках выполнения проекта «Лиственница» инновационные технологии включают принципиально новую стадию – **стадию экстракции**.

Как известно, в древесине лиственницы гемицеллюлозы представлены в основном водорастворимым полисахаридом арабиногалактаном. Его содержание, в зависимости от части ствола, может колебаться от 5 до 30 %. При проведении сульфатной варки древесины лиственницы (или ее смесей с другими породами) важнейшей новой стадией, как уже отмечалось выше, является извлечение арабиногалактана из древесины лиственницы перед варкой. Это необходимо для того, чтобы выровнять состав щепы разных пород и за счет этого добиться сходных условий варки и глубины химической обработки щепы.

Являясь одним из видов предварительной гидротермической обработки древесной щепы перед сульфатной варкой, экстракция имеет ряд специфических особенностей (и отличий от широко известных процессов предварительного гидролиза). Благодаря этим особенностям при использовании экстракции можно не только перерабатывать древесину лиственницы, но и совместно варить древесину лиственницы с другими породами. Иными словами, речь идет также об осуществлении направленной обработки, позволившей создать гибкую технологию, нивелирующую различия в свойствах перерабатываемой древесины. Совершенно иные цели у процесса предварительного гидролиза (предгидролиза). Этот процесс был разработан для получения так называемой растворимой целлюлозы, т. е. целлюлозы для

химической переработки при сульфатном способе варки. Основной целью предварительного гидролиза (предгидролиза) является удаление из древесины легкогидролизуемых гемицеллюлоз. Эта цель достигается путем достаточно полного осуществления химической реакции – гидролитической деструкции гемицеллюлоз. Кроме того, при предгидролизе ослабляются связи между устойчивыми пентозанами и целлюлозой, и происходит частичное разрыхление надмолекулярной структуры клеточных стенок. Последнее облегчает удаление пентозанов во время последующей сульфатной варки и повышает реакционную способность целлюлозы, предназначенной для химической переработки. Как известно, предварительный гидролиз осуществляют путем обработки древесной щепы разбавленными минеральными кислотами или водой. В последнем случае роль катализатора, ускоряющего гидролиз гемицеллюлоз, выполняют образующиеся при водной обработке при высокой температуре (варке) органические кислоты, главным образом уксусная и муравьиная. В некоторых случаях вместо водной обработки применяют глубокую пропарку щепы «мокрым» водяным паром. Все эти виды обработок, вместе с обычно используемыми при сульфатной варке пропаркой (и/или пропиткой щепы), и могут быть объединены в группу «гидротермических обработок». К этой же группе обработок могут быть отнесены и процессы экстракции из капиллярно-пористой структуры щепы древесины лиственницы находящегося в жидком состоянии аквакомплекса «арабиногалактан – вода».

Таким образом, основная идея новой технологии, разработанной в ходе выполнения проекта «Лиственница», – предварительная **экстракция** из щепы арабиногалактана. При этом, однако, осуществляется не химическая реакция деструкции полимера – гемицеллюлоз до мономеров и олигомеров, а физико-химический процесс экстракции полимерного комплекса «арабиногалактан – вода» **в полимерной форме**, практически без его деструкции. Именно это обуславливает возможность проведения экстракции при существенно более низких температурах – **от 80 до 120 °С**, т. е. процесс экстракции может, в принципе, проводиться и при атмосферном давлении. При этом возможно

несколько вариантов, в том числе вариант с экстракцией черным щелоком – при получении одного целевого продукта – волокнистого полуфабриката. При этом утилизация арабиногалактана осуществляется в существующей системе регенерации ЦБК, где он используется в качестве **биотоплива**.

Как уже указывалось выше, на основании фундаментальных исследований структуры древесины лиственницы в рамках проекта «Лиственница», впервые было установлено, что **в древесине лиственницы арабиногалактан (АГ) присутствует в виде аквакомплексов, находящихся в жидком состоянии в широчайшем температурном диапазоне**. Этот результат перекликается с исследованиями Н. И. Никитина о незамерзающей воде в древесине. Так в наших работах с А. М. Бочком было показано, что температура замерзания растворов арабиногалактана в воде находится ниже 0 °С, а в работе с С. З. Роговиной и А. А. Берлиным, что аквакомплекс «АГ – вода» в природной древесине играет роль эвтектического пластификатора, благодаря которому лиственница выживает в условиях жесточайших сибирских морозов. Таким образом, с одной стороны, аквакомплекс «АГ – вода» выступает как крио-протектор, а с другой, это объясняет, почему высокое содержание АГ наблюдается только в сибирской и даурской лиственнице, в отличие от европейской и североамериканской лиственниц, содержание АГ в которых на порядок меньше.

В выполнении НИР и НИОТР в рамках проекта «Лиственница» приняли участие российские и зарубежные (Андрей Пранович и др.) ученые, свыше 100 студентов и аспирантов. К выполнению исследований по проекту были привлечены институты РАН (ИВС, ИХФ им. Н. Н. Семенова, ЦЭПЛ, ИКИ), вузы (СПбГТУРП, СПбГУТД, СПбГЛТУ и др.), отраслевые институты, зарубежные университеты и компании.

Принципиальным является и то, что этот комплексный проект, выполненный на принципах частно-государственного партнерства, стал успешным благодаря формированию комплексного творческого научно-технического коллектива. В этот коллектив, кроме научного руководителя

Э. Л. Акима и трех его заместителей – Ю. Г. Мандре, Л. Г. Махотиной, М. В. Коваленко, вошли Ю. Н. Заяц, А. Д. Сергеев, В. А. Славущкий, Г. Н. Крупнин, С. И. Пондарь, М. А. Шилов. Большое внимание ходу проекта и его поддержке уделяли ректора нашего Университета В. А. Суслов и П. В. Луканин, руководители «Группы «Илим» Захар Смушкин и Пол Херберт, а также представитель Министерства образования и науки РФ – монитор В. А. Спивак. Очень большой вклад в промышленную реализацию инновационных технологий внес старший вице-президент «Группы «Илим» А. А. Поздняков, взявший на себя основной риск при опытно-промышленных выработках на производственной линии мощностью свыше 1000 тонн в сутки, с последующим переводом этой линии на промышленное производство!

Значение проекта «Лиственница» для России и мира. Реализация комплексного проекта позволяет отечественному лесопромышленному комплексу сделать принципиально новый шаг в использовании лесных ресурсов Сибири и Дальнего Востока. Практически речь идет о кардинальном изменении использования существующей лесосырьевой базы в экономически доступной зоне. Тем самым создана устойчивая сырьевая основа для реализации приоритетных инвестиционных проектов. Обладая уникальными свойствами – высокими физико-механическими свойствами, сорбционной способностью, целлюлоза из лиственницы используется для производства бумаги и картона, санитарно-гигиенических изделий и может быть использована для получения вискозных волокон, эфиров целлюлозы. Большая часть целлюлозы, производимой в настоящее время по инновационной технологии, поставляется на экспорт (Китай и др.), обеспечивая развитие мировой торговли продуктами глубокой переработки древесины и углублению переработки древесного сырья непосредственно в регионе произрастания.

Хронология проекта, перспективы его тиражирования рассмотрены в статьях, приведенных в приложениях. Там же приведены и наши самые последние публикации в области исследования лиственницы, в том числе статья с С. З. Роговиной и академиком А. А. Берлиным, в которой впервые

показано, что комплекс «арабиногалактан – вода» выполняет в природных условиях функции эвтектического пластификатора.

В технологическом плане, с дипломной работой Н. И. Никитина по древесным углям в Боржоми, перекликаются наши работы с А. А. Пекарцом по инновационному методу получения древесных и древесно-угольных брикетов из опилок древесины лиственницы. Созданная А. А. Пекарцом установка позволяет одновременно осуществлять и производство арабиногалактана. В тоже время разработанный А. А. Пекарцом инновационный метод получения древесных и древесно-угольных брикетов открывает широкие перспективы не только развития производства биотоплива, но и секвестирования углерода, прежде всего в виде вносимого в сельскохозяйственные и лесные почвы биочара.