



Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности

Обзор рынка карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в странах СНГ

*Издание 2-ое,
дополненное и переработанное*

Демонстрационная версия

*Москва
декабрь, 2011*

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	10
ВВЕДЕНИЕ	11
I. Технология производства карбоксиметилцеллюлозы и используемое в промышленности сырье	14
I.1 Способы производства карбоксиметилцеллюлозы	14
I.2 Основные поставщики сырья, направления и объемы поставок	17
II. Производство карбоксиметилцеллюлозы в СНГ	23
II.1 Качество выпускаемой продукции	23
II.2. Объем производства карбоксиметилцеллюлозы в СНГ в 1997-2011 гг. ...	24
II.3. Основные предприятия-производители карбоксиметилцеллюлозы в России	28
II.4.1. ЗАО "Карбокам" (г. Краснокамск, Пермский край)	31
II.4.2. ФКП "Комбинат "Каменский" (г. Каменск-Шахтинский, Ростовская обл.)	36
II.4.3. ЗАО "Полицелл" (г. Владимир)	42
II.4.4. ООО "Давос - Трейдинг" (г. Аксай, Ростовская обл.)	49
II.4.5. ООО "Завод Карбоцелл" (г. Екатеринбург)	53
II.4.6. ООО "Бия-Хим" (г. Бийск, Алтайский край)	56
II.4.7. ООО "Целликом" (г.Казань, Республика Татарстан)	60
II.4.8. ОАО "Холдинговая компания "ТАСМА" (г.Казань, Республика Татарстан)	61
II.4.9. ООО Karbonat (г. Наманган, Узбекистан)	63
II.4.10. УП "Ферганский химический завод фурановых соединений" (г. Фергана, Узбекистан)	65
II.4.11. ТОО "Хлопкопром-Целлюлоза" (г. Шымкент, Казахстан)	66
II.5. Предприятия, прекратившие выпуск карбоксиметилцеллюлозы	68
III. Экспорт-импорт карбоксиметилцеллюлозы в СНГ	75
III.1. Объемы экспорта-импорта карбоксиметилцеллюлозы в России в 1997-2010 гг.	75
III.2. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок карбоксиметилцеллюлозы в РФ	77
III.3. Основные направления экспортно-импортных поставок карбоксиметилцеллюлозы в РФ	80
III.4. Объемы экспорта-импорта карбоксиметилцеллюлозы на Украине в 1999-2010 гг.	85
III.5. Основные направления экспортно-импортных поставок карбоксиметилцеллюлозы Украиной	87
III.6. Экспорт-импорт КМЦ в других странах СНГ	90

IV. Обзор цен на карбоксиметилцеллюлозу	92
IV.1. Внутренние цены на карбоксиметилцеллюлозу в России	92
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен в РФ	93
IV.3. Импортные цены на КМЦ в других странах СНГ	97
V. Потребление карбоксиметилцеллюлозы в СНГ	98
V.1. Баланс потребления карбоксиметилцеллюлозы в России	98
V.2. Структура потребления карбоксиметилцеллюлозы в России	100
V.3. Баланс и структура потребления карбоксиметилцеллюлозы на Украине	101
V.4. Основные отрасли-потребители карбоксиметилцеллюлозы	103
V.4.1. Текущее состояние нефтяной и газовой промышленности РФ и применение в ней карбоксиметилцеллюлозы	103
V.4.2. Технология флотационного обогащения руд и применение карбоксиметилцеллюлозы в качестве флотореагента	108
V.4.3. Текущее состояние строительной отрасли России и применение карбоксиметилцеллюлозы в производстве строительных и отделочных материалов	111
V.4.4. Текущее состояние российского рынка синтетических моющих средств и применение карбоксиметилцеллюлозы при выпуске СМС	115
V.4.5. Текущее состояние целлюлозно-бумажной промышленности РФ и применение в ней карбоксиметилцеллюлозы	117
V.4.6. Текущее состояние пищевой промышленности РФ и применение в ней карбоксиметилцеллюлозы	121
V.4.7. Прочие отрасли российской экономики, использующие КМЦ	122
V.5. Основные предприятия-потребители карбоксиметилцеллюлозы, их проекты	124
V.5.1. ОАО "ГМК "Норильский никель" (Красноярский край)	125
V.5.2. ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск" (г. Новомосковск, Тульская обл.)	130
V.5.3. ОАО "НК "ЛУКОЙЛ" (Ханты-Мансийский АО, Республика Коми, Калининградская обл., Волгоградская обл.)	132
VI. Прогноз развития рынка карбоксиметилцеллюлозы на период до 2020 г.	135

Приложение 1: Адресная книга производителей карбоксиметилцеллюлозы в СНГ

Приложение 2: Адресная книга потребителей карбоксиметилцеллюлозы в России

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1: Физико-химические показатели технической целлюлозы	17
Таблица 2: Производители карбоксиметилцеллюлозы в СНГ, их производственные мощности и основные поставщики сырья	21
Таблица 3: Технические характеристики карбоксиметилцеллюлозы	23
Таблица 4: Выпуск карбоксиметилцеллюлозы крупнейшими в РФ производителями в 2001-2010 гг., тыс. т	29
Таблица 5: Основные характеристики натриевой карбоксиметилцеллюлозы (ТУ 2231-002-50277563-2000) и полианионной целлюлозы (ТУ 2231-010- 50277563-2003) производства ЗАО "Карбокам"	32
Таблица 6: Отечественные покупатели КМЦ производства ЗАО "Карбокам" в 2008-2010 гг., т.....	33
Таблица 7: Зарубежные покупатели КМЦ производства ЗАО "Карбокам" в 2005-2010 гг., т.....	35
Таблица 8: Крупнейшие отечественные получатели КМЦ производства ФКП "Комбинат "Каменский" в 2004-2010 гг., т.....	38
Таблица 9: Зарубежные покупатели КМЦ производства ФКП "Комбинат "Каменский" в 2005-2010 гг., т.....	39
Таблица 10: Технические характеристики КМЦ марок 55Н, 55С, 75Н, 75С, 75В, 75В* производства ФКП "Комбинат "Каменский" (ТУ 2231-034-79249837- 2006).....	40
Таблица 11: Технические характеристики КМЦ марок 85Н, 85С и 85Н (ТУ 2231-034-07507908-2001) и КМЦ марок 85Н "О", 85С "О" и 85Н "О" (ТУ 6- 55-39-91) производства ФКП "Комбинат "Каменский"	41
Таблица 12: Технические характеристики марки Полицелл КМЦ 7, 9 производства ЗАО "Полицелл" (ТУ2231-017-32957739-02).....	44
Таблица 13: Технические характеристики марки Полицелл ВСМС производства ЗАО "Полицелл" (ТУ 2231-011-32957739-2006).....	45
Таблица 14: Отечественные покупатели КМЦ производства ЗАО "Полицелл" в 2008-2010 гг., т.....	46
Таблица 15: Зарубежные покупатели КМЦ производства ЗАО "Полицелл" в 2005-2010 гг., т.....	47
Таблица 16: Отечественные покупатели КМЦ производства ООО "Давос - Трейдинг" в 2005-2010 гг., т.....	49
Таблица 17: Зарубежные покупатели КМЦ производства ООО "Давос - Трейдинг" в 2005-2010 гг., т.....	50
Таблица 18: Технические характеристики КМЦ производства ООО "Давос - Трейдинг" (ТУ - 2231-001-5353-5770-01)	51
Таблица 19: Зарубежные покупатели КМЦ производства ЗАО "ЗСМ "Полимер" в 2005-2010 гг., т.....	53
Таблица 20: Технические характеристики карбоксиметилцеллюлозы производства ООО "Завод Карбоцелл" (ТУ 2231-001-68373646-2010).....	55
Таблица 21: Базовые характеристики карбоксиметилцеллюлозы производства ООО "Бия-Хим" (ТУ 2231-001-50664923-2005).....	56

Таблица 22: Отечественные покупатели КМЦ производства ООО "Бия-Хим" в 2008-2010 гг., т.....	58
Таблица 23: Зарубежные покупатели КМЦ производства ООО "Бия-Хим" в 2005-2010 гг., т.....	58
Таблица 24: Основные технические показатели КМЦ производства ООО "НПП "ТАСМА" (ТУ 2231-010-00205156-95)	61
Таблица 25: Внешняя торговля карбоксиметилцеллюлозой РФ в 1997-2010 гг., т	76
Таблица 26: Доля экспорта карбоксиметилцеллюлозы в объеме ее выпуска российскими производителями в 1997-2010 гг., %.....	77
Таблица 27: Экспорт карбоксиметилцеллюлозы российскими предприятиями в 2004-2010 гг., т.....	78
Таблица 28: Основные страны-поставщики карбоксиметилцеллюлозы в Россию в 2003-2010 гг., т.....	80
Таблица 29: Крупнейшие компании-поставщики КМЦ в Россию в 2005-2010 гг., т	82
Таблица 30: Основные российские потребители импортной КМЦ в 2008-2010 гг., т	83
Таблица 31: Основные страны-потребители российской карбоксиметилцеллюлозы в 2003-2010 гг., т.....	84
Таблица 32: Внешняя торговля карбоксиметилцеллюлозой на Украине в 1999-2010 гг., т	85
Таблица 33: Основные страны-поставщики карбоксиметилцеллюлозы на Украину 2003-2010 гг., т.....	87
Таблица 34: Крупнейшие компании-поставщики КМЦ на Украину в 2008-2010 гг., т.....	88
Таблица 35: Основные украинские потребители импортной КМЦ в 2008-2010 гг., т.....	89
Таблица 36: Страны-поставщики карбоксиметилцеллюлозы в Казахстан в 2005-2010 гг., т	90
Таблица 37: Средние цены стран-поставщиков карбоксиметилцеллюлозы в Россию в 2003-2010 гг., \$/кг.....	94
Таблица 38: Средние цены крупнейших компаний-поставщиков КМЦ в Россию в 2005-2010 гг., \$/кг.....	95
Таблица 39: Экспортные цены для основных стран-потребителей российской КМЦ в 2003-2010 гг., \$/кг.....	96
Таблица 40: Экспортные цены основных российских поставщиков КМЦ в 2004-2010 гг., \$/кг	96
Таблица 41: Средние импортные цены для стран СНГ в 2005-2010 гг., \$/кг	97
Таблица 42: Показатели потребления карбоксиметилцеллюлозы в России в 2001-2010 гг.; т, %	99
Таблица 43: Показатели потребления карбоксиметилцеллюлозы на Украине в 2001-2010 гг.; т, %	101
Таблица 44: Объем эксплуатационного и разведочного бурения нефтегазовыми компаниями РФ в 2008-2010 гг., тыс. км	107

Таблица 45: Выполнение работ по договорам строительного подряда в России в 2000-2010 гг., млрд руб., %	111
Таблица 46: Основные российские потребители КМЦ в 2010 гг., т.....	124
Таблица 47: Показатели добычи и переработки медно-никелевых руд ОАО "Кольская ГМК" и объем потребления КМЦ в 2004-2010 гг.	128
Таблица 48: Поставки КМЦ на ОАО "Кольская ГМК" в 2004-2010 гг., т	128
Таблица 49: Поставки КМЦ на ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск" в 2004-2010 гг., т.....	131
Таблица 50: Некоторые показатели деятельности ОАО "НК "ЛУКОЙЛ" в 2005-2010 гг.....	132

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1: Принципиальная технологическая схема производства КМЦ из хлопковой целлюлозы, полупродуктов процесса производства целлюлозы и линта	15
Рисунок 2: Сравнение структуры производства карбоксиметилцеллюлозы по странам в 2001, 2006, 2010 и 2011 гг., %	26
Рисунок 3: Производство карбоксиметилцеллюлозы в странах СНГ в 1997-2011 гг., тыс. т	27
Рисунок 4: Структура производства карбоксиметилцеллюлозы по предприятиям в России в 2010 г., %	28
Рисунок 5: Сравнение структуры производства карбоксиметилцеллюлозы в РФ по предприятиям в 2001-2010 гг., %	30
Рисунок 6: Производство карбоксиметилцеллюлозы ЗАО "Карбокам" в 1999-2010 гг., т	32
Рисунок 7: Производство карбоксиметилцеллюлозы ФКП "Комбинат "Каменский" в 1997-2010 гг., т	37
Рисунок 8: Производство карбоксиметилцеллюлозы ЗАО "Полицелл" в 2000-2010 гг., т	43
Рисунок 9: Производство карбоксиметилцеллюлозы ЗАО "Эфиры целлюлозы" в 2000-2005 гг., т	68
Рисунок 10: Динамика экспорта-импорта КМЦ в РФ в 1997-2010 гг., т	76
Рисунок 11: Доля экспорта КМЦ в объеме ее выпуска российскими производителями в 2005-2010 гг., %	77
Рисунок 12: Структура экспорта карбоксиметилцеллюлозы по предприятиям в 2010 г., %	79
Рисунок 13: Изменение структуры поставок КМЦ в РФ по странам в 2003-2010 гг., %	80
Рисунок 14: Динамика поставок КМЦ на Украину в 1999-2010 гг., т	85
Рисунок 15: Динамика поставок КМЦ в страны СНГ в 2005-2010 гг., т	91
Рисунок 16: Динамика экспортно-импортных цен на карбоксиметилцеллюлозу в РФ в 2003-2010 гг., \$/кг	93
Рисунок 17: Объем кажущегося потребления и импорта КМЦ в России в 2001-2010 гг., тыс. т	98
Рисунок 18: Основные направления использования карбоксиметилцеллюлозы в России в 2010 г., %	100
Рисунок 19: Основные направления использования карбоксиметилцеллюлозы на Украине в 2010 г., %	102
Рисунок 20: Динамика добычи нефти и природного газа в России в 1990-2011 гг., млн т, млрд м ³	103
Рисунок 21: Региональная структура добычи нефти в России в 2010 г., %	104
Рисунок 22: Региональная структура добычи природного газа в России в 2010 г., %	105
Рисунок 23: Добыча нефти по компаниям (млн т) и концентрация производства в нефтедобывающей промышленности в России (%) в 2010 г.	106

Рисунок 24: Объемы бурения, связанного с добычей нефти, газа и газового конденсата в России в 2005-2010 гг., тыс. км.....	107
Рисунок 25: Динамика производства СМС в РФ в 1997-2010 гг., тыс. т	115
Рисунок 26: Технологическая схема обогащения медно-никелевых руд КГМК	127
Рисунок 27: Динамика производства порошкообразных СМС ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск" в 1999-2010 гг., тыс. т	131

АННОТАЦИЯ

Данное исследование посвящено анализу рынка карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в России и СНГ. Отчет состоит из 6 частей, содержит 140 страниц, в том числе 27 рисунков, 50 таблиц и приложения.

В ходе выполнения работы были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики РФ (ФСГС РФ), ОАО "РЖД" (статистика железнодорожных перевозок), Федеральной таможенной службы РФ (ФТС РФ), Госкомстата стран СНГ, Государственной таможенной службы стран СНГ, база данных ООН. Также были привлечены данные предприятий, использована база данных "ИнфоМайн", материалы СМИ и Интернета.

Кроме того, некоторые данные подтверждались и уточнялись путем телефонных опросов специалистов рассматриваемых в данном отчете предприятий.

Все это позволило экспертам выявить картину рынка КМЦ в СНГ и перспективы его развития.

В первой главе отчета приведены сведения о сырье, необходимом для производства карбоксиметилцеллюлозы, его характеристика. Также в данной главе подробно рассмотрена технология производства КМЦ.

Вторая глава отчета посвящена производству карбоксиметилцеллюлозы в странах СНГ. В данном разделе отчета приведены качественные показатели получаемой продукции, приводятся статистические и оценочные данные по объемам выпуска КМЦ в России и странах СНГ. Подробно описаны предприятия-производители КМЦ в России и СНГ, текущая ситуация на этих заводах и перспективы развития.

В третьей главе отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях с карбоксиметилцеллюлозой в России и СНГ.

В четвертой главе приведены сведения о ценах производителей на российском рынке. Кроме того, проанализированы данные об изменениях экспортно-импортных цен на продукцию в России и импортных цен в других странах СНГ.

В пятой главе отчета рассматривается потребление КМЦ. В данном разделе приведен баланс производства – потребления этой продукции, отраслевая структура потребления, приведены основные потребители, а также текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-потребителей в России.

В шестой главе отчета приводится прогноз развития российского рынка карбоксиметилцеллюлозы на период до 2020 г.

В приложении приведены адреса и контактная информация предприятий, выпускающих и потребляющих КМЦ в странах СНГ.

ВВЕДЕНИЕ

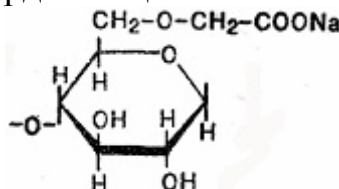
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ, *целлюлозогликолевая кислота*), называемая тилозой, валоцелом, бланозой, а также эдифасом, в общем случае представляет собой продукт взаимодействия целлюлозы с монохлоруксусной кислотой и описывается химической формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$. Впервые синтезирована и запатентована немецким химиком Янсенем в 1918 г.

Соединение является аморфным бесцветным веществом, обладающим свойствами слабой кислоты.

КМЦ имеет следующие характеристики:

- легко растворяется в воде, способствует загустению всех водных растворов;
- вязкость не изменяется в течение длительного времени;
- удерживает воду;
- обладает устойчивыми стабилизирующими и связывающими свойствами;
- проявляет эффект синергизма с биополимерами белковой природы (казеин, соевый протеин);
- образует прозрачную и прочную пленку;
- не растворяется в органических растворителях, маслах и жирах; не имеет запаха и вкуса, физиологически безвредна.

Обычно под карбоксиметилцеллюлозой подразумевают ее **натриевую соль (Na-КМЦ)**, которая имеет наибольшее практическое значение. Соль представляет собой белое твердое вещество с насыпной массой 400-800 кг/м³.



Плотность соли 1,59 г/см³, температура размягчения 170°C. Натриевая соль КМЦ растворима в воде, а также в водных растворах щелочей, аммиака и хлорида натрия, причем степень растворимости обуславливается степенью этерификации целлюлозы. В органических растворителях и минеральных маслах продукт не растворяется.

При растворении в воде натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы образует вязкие прозрачные растворы, характеризующиеся псевдопластичностью, а для некоторых сортов продукта – и тиксотропией (т.е. способностью самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру). В водных растворах натриевая соль КМЦ, проявляя свойства поверхностно-активного вещества (ПАВ), хорошо совмещается с другими водорастворимыми эфирами целлюлозы, природными и синтетическими полимерами, а также многими солями щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Соединение деструктурируется в водных растворах минеральных кислот и щелочей в присутствии кислорода.

Из водных растворов натриевой соли КМЦ формируются прозрачные пленки, характеризующиеся относительным удлинением 8-15%. При обработке

их би- и полифункциональными соединениями, пленки становятся нерастворимыми.

Под действием солей поливалентных и тяжелых металлов из водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы осаждается соответствующая нерастворимая в воде соль КМЦ, под воздействием минеральных кислот – сама карбоксиметилцеллюлоза.

Сухая натриевая соль КМЦ оказывает слабое коррозионное действие; она биологически неактивна и устойчива к биодеструкции – однако ее водные растворы при длительном хранении на воздухе подвергаются ферментному гидролизу. В качестве консервантов таких растворов используются бензойная и сорбиновая кислоты и их соли, хлорированные фенолы, формальдегид или йод.

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы находит широкое **промышленное применение**.

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы выпускается различных марок и модификаций. На область применения Na-КМЦ существенно влияет характер распределения продукта по молекулярной массе, по степени замещения в макромолекулярной цепи гидроксильных групп карбоксиметильными. В отличие от других простых эфиров целлюлозы Na-КМЦ является ионным полимером и в водных растворах обладает свойствами полиэлектролита, что и определяет области её использования. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы повышает вязкость водной системы, влияет на свойства текучести или реологию такой системы. Она действует в качестве суспендирующего или водоудерживающего агента, также используется в качестве стабилизаторов, пленкообразующих или связующих агентов.

Основной областью применения технической Na-КМЦ высоковязких марок является нефте- и газодобывающая промышленность, где она используется в качестве стабилизатора высокоминерализованных глинистых суспензий для бурения скважин, а также для регулирования фильтрационных и реологических свойств буровых растворов на водной основе.

В горно-химической промышленности продукт используется для флотационного обогащения медно-никелевых руд, сильвинитовых руд и других пород.

В большом количестве Na-КМЦ применяется в текстильной промышленности в качестве эмульгаторов для шлихтования нитей основы, загустителя печатных паст, заменителя крахмала при аппретировании тканей.

В производстве синтетических моющих средств в качестве ресорбционной добавки используется Na-КМЦ с низкой степенью полимеризации.

В бумажной промышленности низковязкие марки Na-КМЦ применяются в качестве клеящей основы паст для обоев, при изготовлении покрытий на бумаге, при проклейке картонов, в качестве добавки к бумажной массе для повышения прочности плотной прокладочной бумаги, а также как средство, облегчающее диспергирование печатных красок и чернил при их удалении. Для повышения яркости неорганических пигментов, используемых при производстве бумаги, их обрабатывают раствором Na-КМЦ.

Одним из направлений использования Na-КМЦ является производство строительных материалов, где продукт используется для регулирования срока схватывания и реологических свойств цементных суспензий.

Кроме того, Na-КМЦ является ценным продуктом для водорастворимых клеевых составов, для стабилизации латекса, в производстве керамики для улучшения пластичности массы и улучшения прочности изделия.

Очищенные марки КМЦ широко применяют в пищевой промышленности в качестве эмульгаторов и стабилизаторов многокомпонентных систем, суспензий и эмульсий, обеспечивая необходимую консистенцию и вкус продукта. Натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы используют при изготовлении молочных продуктов, мороженого, майонеза, в производстве кондитерских и хлебобулочных изделий, а также соусов, напитков и диетических блюд. Рекомендуются для корректировки консистенции маргаринов различной жирности благодаря ее стойкости в составе продукта к низким температурам.

В очищенной Na-КМЦ в зависимости от области применения содержание примесей должно составлять не более 10%. В качестве загустителей используют препараты очищенной Na-КМЦ с вязкостью 1% водного раствора от 1500 до 5000 мПа·с. В пищевых продуктах, фармацевтических препаратах количество вводимого чистого вещества обычно не превышает 5% (вес.). Поэтому для минимизации вводимого продукта требуется Na-КМЦ особо высокой вязкости.

Структурообразующие свойства Na-КМЦ позволяют использовать очищенный продукт в парфюмерно-косметической промышленности для изготовления кремов, паст, шампуней и т.д.; в фармацевтической промышленности – для приготовления мазей, эмульсий, медицинского мыла, таблеток и т.д. В последнее время очищенные марки натрий-КМЦ находят применение для создания лекарственных препаратов, в качестве пролонгаторов носителей, в качестве основного компонента перевязочных средств и т.д. На основе КМЦ разработаны более совершенные зубные пасты и адгезивы для протезирования зубов.

Кроме того, очищенная Na-КМЦ применяется для изготовления электровакуумных приборов, кинофотоматериалов, электродов и т.д.

Полианионная целлюлоза (ПАЦ) представляет собой разновидность натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с повышенной степенью замещения. Легкосыпучий порошок от белого до светло-желтого цвета, без запаха, без вкуса, не токсичен. Имеет высокую термостойкость и солестойкость.

При введении в водную фазу бурового раствора снижает показатель фильтрации и выполняет роль эффективного загустителя. Применяется в качестве регулятора вязкости; понизителя водоотдачи для всех типов буровых растворов на водной основе; препятствует размыванию глины и глинозема водой, предотвращая их смачивание и оползание в скважину; потерь напора на трение потока, которые обычно возникают при вертикальном и горизонтальном бурении. ПАЦ является эффективным реагентом в насыщенных солевых и магниевых растворах. Проявляет стойкость к загрязнению ионами кальция.

I. Технология производства карбоксиметилцеллюлозы и используемое в промышленности сырье

I.1 Способы производства карбоксиметилцеллюлозы

В промышленности натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) получают взаимодействием щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) в присутствии каустической соды [NaOH], причем отношение реакционных способностей групп OH в элементарном звене целлюлозы у атомов C-2, C-3 и C-6 составляет 2,14:1:1,58.

К настоящему времени наибольшее распространение получили две схемы ведения процесса – *периодическая* (классическая) и *моноаппаратная*. При этом технология производства КМЦ в общем случае включает несколько стадий. На первой стадии получают щелочную целлюлозу, обрабатывая древесную или хлопковую целлюлозу водным раствором каустика в присутствии органических растворителей, в качестве которых обычно применяются низшие спирты (реже процесс ведется без растворителей). На следующей стадии проводится обработка щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой при температуре 80-100°C в случае использования растворителей (и при 70-80°C без их применения) с последующей сушкой, измельчением и упаковкой продукции.

Одним из важнейших условий получения качественной продукции является обеспечение условий, исключающих сминание и сдавливание целлюлозного волокна, что приводит к снижению (а в некоторых случаях – и к нулевой скорости) проникновения химических агентов к нему в процессе карбоксиметилирования.

В общем случае технический продукт содержит порядка 50-70% эфира, для получения более чистой карбоксиметилцеллюлозы он промывается водными растворами низших спиртов. С целью повышения качества товарной продукции специалисты Казанского государственного технологического университета разработали новую технологию получения очищенной натриевой соли КМЦ.

Один из вариантов этой технологии предусматривает двухступенчатую промывку продукта спиртоводным раствором, причем на первой стадии процесса применяется 50%-ный раствор спирта, поступивший после промывки второй ступени, где используется 94-96% спиртовой раствор. После каждой промывки необходим тщательный отжим до остаточной влажности 50-70%. Дозировочный расход спирта-ректификата составлял 10-12 т/т готовой очищенной соли Na-КМЦ. Степень очистки составляет 98,5% основного вещества.

2 вариант: инверсионная очистка технической Na-КМЦ. На первой стадии натриевая соль КМЦ переводится в кислую форму при обработке ее 20%-ной серной кислотой. Затем нерастворимая в воде форма КМЦ многократно промывается водой, где удаляется основное количество примесей.

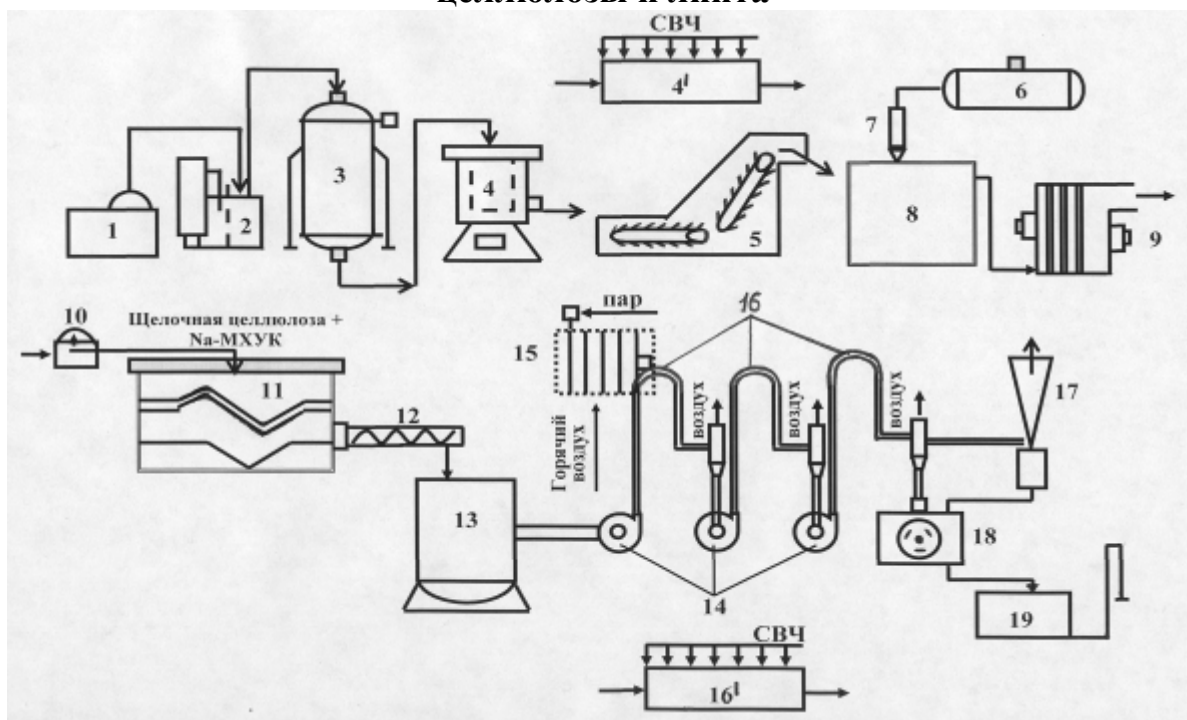
На заключительной стадии процесса кислая форма вновь переводится в натриевую соль КМЦ (за счет обработки 4%-ным спиртовым раствором каустической соды).

Степень очистки получаемой подобным образом продукции составляет не менее 99% основного вещества – при условии использования умягченной воды для промывок. Дозировочный расход спирта составляет порядка 5-6 т/т очищенной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

В Узбекистане в середине 2000-х годов была разработана и в настоящее время внедрена технологическая схема производства КМЦ из хлопковой целлюлозы (во времена СССР использовалась технология переработки древесной целлюлозы).

На рисунке 1 представлена принципиальная обобщенная технологическая схема производства КМЦ из хлопковой целлюлозы (схема I), из хлопковой целлюлозы, получаемой по совмещенному способу варки и отбелики линта (с частичным карбоксиметилированием) и из небеленой целлюлозы (схема II). КМЦ из очищенного хлопкового линта (схема III), КМЦ из хлопковой целлюлозы, высушенной под воздействием СВЧ поля (схема IV).

Рисунок 1: Принципиальная технологическая схема производства КМЦ из хлопковой целлюлозы, полупродуктов процесса производства целлюлозы и линта



1 – предварительная механическая очистка; 2,9 – отжимной пресс; 3 – варочный котел; 4 – центрифуга; 5 – разрыхлитель; 6 – ёмкость для раствора NaOH; 7 – мерник; 8 – аппарат бак-мерсеризатор; 10 – весы; 11 – измельчитель-смеситель; 12 – шнек; 13 – дозреватель; 14 – вентиляторы; 15 – калориферы; 16 – сушилка; 17 – циклон; 18 – дробилка; 19 – упаковка

Источник: Автореферат диссертации "Разработка технологии получения водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы из хлопкового линта и продуктов его переработки"

При производстве КМЦ по схеме I последовательность технологических стадий: 5→6→7→8→9→10→11→12→13→14→15→16→17→18→19.

При производстве КМЦ по схеме II последовательность технологических стадий: 1→2→3→4→5→6→7→8→9→10→11→12→13→14→15→16→17→18→19.

При производстве КМЦ по схеме III последовательность технологических стадий: 1→2→4→5→6→7→8→9→10→11→12→13→14→15→16→17→18→19.

При производстве КМЦ по схеме IV последовательность технологических стадий: 1→2→3→4→4'→5→6→7→8→9→10→11→12→13→16'→17→18→19.

Примечание: По схеме IV, 4' и 16' – сушка под воздействием СВЧ поля

На основании результатов опытно-промышленных наработок партий КМЦ из хлопковой целлюлозы были разработаны и зарегистрированы в агентстве Узстандарт технические условия TSh-88.2-12:2005 на КМЦ "Карбоцелл" двух марок (А и Б) и трех типов (Н-низковязкая; С-средневязкая и В-высоковязкая).

1.2 Основные поставщики сырья, направления и объемы поставок

В настоящее время для получения Na-КМЦ используют либо хлопковую целлюлозу, которая импортируется из-за рубежа, либо техническую беленую целлюлозу, полученную сульфатным или сульфитным способом.

Хлопок имеет высокое содержание целлюлозы (таблица 1), низкое содержание лигнина (1-2%), характеризуется повышенной длиной волокна (10 мм и выше) и высокой степенью полимеризации (10-25 тыс.). Хлопковое сырье не требует удаления лигнина, однако для получения Na-КМЦ с определенной степенью замещения у хлопковой целлюлозы снижают ее среднюю степень полимеризации и повышают ее реакционную активность, проводя окислительную деструкцию.

Таблица 1: Физико-химические показатели технической целлюлозы

Показатель	Целлюлоза		
	древесная	хлопковая	из рисовой шелухи
Содержание			
α-целлюлоза, %	90	97,7-98	79,3
лигнин, %	3,2	1-2	3,0
Белизна, %	89,6	85	80,0
Степень кристалличности, %	63,0	68,0	25,0
Адсорбционная способность, мг/г	20,9	40,2	48,0
Степень полимеризации	700	10000-25000	400
Сорбционная способность по йоду, мг/г	41,5	45,0	64,2
Набухание в растворе 17,5 %NaOH	550	500	500
Водоудержание, %	220	250	200

Источник: данные научно-технической литературы

К технической целлюлозе, предназначенной для получения КМЦ, предъявляют высокие требования. Прежде всего, она не должна содержать ионов тяжелых металлов и хлора, иметь высокую реакционную способность, а также соответствовать международным стандартам качества.

Наряду с древесной и хлопковой целлюлозой в качестве основного сырья при выпуске КМЦ могут быть использованы и другие виды целлюлозы. В мировой практике производства карбоксиметилцеллюлозы известны случаи использования коры, жома сахарного тростника и других видов нетрадиционного сырья.

В Уральском государственном лесотехническом университете исследована возможность получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы из технической целлюлозы, полученной из шелухи риса.