

УДК 677.84

Современное состояние производства и потребления красителей

В. В. Карпов, А. Е. Белов

ВИКТОР ВАСИЛЬЕВИЧ КАРПОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «Государственный научный центр НИОПИК». Область научных интересов: химия, технология и применение синтетических красителей.

АНТОН ЕВГЕНЬЕВИЧ БЕЛОВ — аспирант-соискатель кафедры красителей Санкт-Петербургского технологического института (Технического университета), сотрудник ЗАО «Цемес-сервис». Область научных интересов: синтез и применение синтетических красителей.

103787 Москва, ул. Б. Садовая, д. 1/4, ГНЦ «НИОПИК», тел. (095)254-93-01, факс (095)254-12-00.

Красители относятся к продуктам тонкого органического синтеза, и именно они положили начало химии фармацевтических продуктов, средств защиты растений, полимерных материалов и многих других отраслей сложной органической химии. Сегодня красители не занимают доминирующего положения в химической промышленности, но когда надо создать новые оригинальные органические продукты, снова обращаются к химикам-анилиноокрасочникам, умеющим конструировать сложные молекулы и разрабатывать многостадийные технологические процессы.

В настоящее время различают два направления в развитии красителей:

1) красители массового потребления, или крупнотоннажные красители, производимые многими фирмами в количестве от нескольких тонн до нескольких тысяч тонн, такие как, например краситель сернистый черный;

2) специальные или функциональные красители, имеющие одного или двух производителей для ограниченного круга потребителей; такие красители производятся в незначительном объеме.

В данном обзоре мы рассмотрим ситуацию с производством и потреблением красителей массового спроса.

До Второй мировой войны производство красителей главным образом было сосредоточено в Германии, сегодня же их производят во многих странах Европы, Азии и Америки — там, где достигнута высокая культура производства химических продуктов.

Красители используются для окрашивания текстильных материалов (более 70 % от общего потребления), бумаги (более 10 %), кожи, меха, пластмасс, чернил различного назначения, кремов,

пищевых и лекарственных продуктов, горючих и смазочных материалов.

В мире производится около 900 тыс. т красителей (в эту статистику не входят пигменты, но включены оптические отбеливатели, которые в некоторых странах считаются текстильно-вспомогательными веществами). Ежегодное производство пигментов в мире составляет порядка 200 тыс. т, однако эта цифра колеблется в зависимости от спроса на пигменты для текстильной печати.

Потребление красителей неравномерно по регионам (табл. 1), темпы роста потребления также разные и зависят в первую очередь от состояния текстильной промышленности в данном регионе. В настоящее время и, по-видимому, в долгосрочной перспективе наибольший прирост потребления красителей ожидается в Юго-

Таблица 1

Показатели потребления красителей по регионам мира

Регион, страна	Потребление (тыс. т)		Ежегодный прирост в прогнозируемый период, %
	1998 г.	2003 г. (прогноз)	
Западная Европа	87,2	89,4	0,5
Восточная Европа	44,2	45,3	0,5
США	175,0	179,4	0,5
Канада и Мексика	23,5	24,7	1,0
Центральная и Южная Америка	40,3	41,3	0,5
Африка	16,7	18,0	1,5
Япония	51,9	46,9	-2,0
Индия	55,0	62,2	2,5
Китай	169,2	177,8	1,0
Южная Корея	62,5	64,1	0,5
Таиланд	16,7	17,4	0,8
Тайвань	65,2	67,2	0,6
Индонезия	25,7	27,7	1,5
Средний Восток и Океания	33,9	36,9	1,7
Другие страны Азии	45,0	47,3	1,0
Всего	912,0	945,6	0,5

Таблица 2

Восточной Азии, куда смещается производство текстиля и вслед за этим создается мощная промышленность красителей.

Спрос на красители для текстильной промышленности подвержен постоянным колебаниям в зависимости от уровня производства текстильных материалов. Так, в 1997 г. этот рынок оценивался в 5,7 млрд. долл., затем из-за азиатского кризиса он снизился в 1999 г. до 4,5 млрд. долл., а в конце 1999 г. производство красителей стабилизировалось и в настоящее время ожидается его рост вплоть до 2005 г. на 3 % в год.

Согласно данным обзора П. Бамфельда (2001 г.) мировой рынок красителей разделен между крупнейшими интернациональными фирмами-производителями и группами азиатских фирм следующим образом:

«Дайстар»	25%
«Циба»	13%
«Клариант»	8%
«Йоркшир»	5%
Японские фирмы	9%
Другие азиатские фирмы	40%

На рынке доминируют дисперсные красители для полиэфирных волокон и активные — для целлюлозных волокон (табл. 2). Снижается использование прямых, кубовых, катионных и кислотных красителей для полиамидных волокон.

Рынок текстильных красителей по классам в 1998 г.

Красители	Объем продаж, млрд. долл.	Доля общего объема продаж, %
Дисперсные	1,44	26,3
Активные	1,294	23,6
Кислотные	1,019	18,6
Прямые	0,421	7,7
Катионные	0,386	7,0
Прочие (индиго, кубовые, сернистые и др.)	0,922	16,8

Полной картины мирового производства красителей у нас нет, но есть данные СЕН (Chemical Economics Handbook) за 2000 г., на основе которых можно составить представление о крупнейших производителях красителей в мире (табл. 3). Западная Европа в этой таблице представлена как единый экономический регион, поскольку здесь господствуют три крупнейшие фирмы «Дайстар», «Циба» и «Клариант», имеющие заводы по производству красителей в Германии, Швейцарии, Великобритании, Испании, Франции, Бельгии и Греции.

Фирмы Западной Европы были основоположниками крупнейшими производителями красителей до середины XX века. Здесь и сегодня работают крупнейшие

Таблица 3

Производство красителей по классам в отдельных странах и регионах (в тыс. т)

Классы красителей	Западная Европа	США	Япония	Китай	Индия	Южная Корея	Тайвань	Таиланд	Индонезия
	1998 г.	1998 г.	1999 г.	1998 г.	1998 г.	1999 г.	1999 г.	1999 г.	
Прямые	16,0	20,5	5,6	5,6		2,07	4,8		
Сернистые	12,0	Нет данных	Нет данных	63,6		Нет данных	0,2		
Кубовые	11,0	15,8	1,37	12,0		— " —	Нет данных		
Компоненты, образующие красители на волокне	6,5	Нет данных	Нет данных	11,7		— " —	— " —		
Активные	19,0	14,9	14,24	12,6		21,86	20,5		
Кислотные, включая металлсодержащие	23,0	7,3	1,45	13,9		4,48	5,8		
Дисперсные	24,0	8,9	14,27	126,1		29,92	14,8		
Основные, включая катионные	13,0	4,3	3,47	9,0		1,62	2,8		
Оптические отбеливатели	Нет данных	50,3	8,24	Нет данных		8,37	Нет данных		
Прочие	6,0	39,2	7,41	9,5		0,52	3,0		
Всего									
1998 г.	130,5	161,6	—	264,0	115	—	—	~ 16	15,8
1999 г.	125,0	—	56,05	—		68,84	51,8	~ 20	10,1

научные центры, создающие новые красители и новые технологические процессы в области красителей и полупродуктов для них. Однако само производство красителей все чаще переносится в другие регионы и прежде всего в Индию и Юго-Восточную Азию. Из Европы выносятся «грязные» в экологическом отношении производства красителей (сернистые, кубовые и некоторые другие). Так, если в 1989 г. Западная Европа производила 186 тыс.т красителей, то через 10 лет — только 125 тыс.т.

В США производство красителей получило развитие в основном в послевоенные годы за счет организации там европейских дочерних фирм. После этапа бурного роста рынка красителей в 1960—70 гг. и нескольких периодов спада в последующие годы промышленность красителей в США подверглась сильной реструктуризации. В настоящее время в США нет своих крупных фирм, выпускающих красители, однако благодаря большой емкости рынка производственные мощности продолжают наращиваться, но они не способны удовлетворить внутренней потребности в красителях. Поэтому США являются крупнейшим импортером красителей при относительно небольшом их экспорте. Так, если в 1999 г. весь рынок красителей в США составлял 1,3 млрд. долл., то за счет собственного производства он обеспечивался лишь на 60%.

В Японии промышленность красителей также создавалась в послевоенные годы. Здесь был достигнут высокий уровень научных исследований и освоена современная технология производства красителей. Однако, начиная с 1992 г., производство красителей пошло на спад из-за резкого снижения выпуска текстильных материалов в этой стране. Так, если в 1990 г. Япония производила 75 тыс. т красителей, то в 1999 г. — только 56 тыс. т, и в дальнейшем объем производства красителей будет, по-видимому, снижаться. Много своих научных разработок и производств японские фирмы перенесли в страны Юго-Восточной Азии и тем самым создали условия для развития анилинокрасочной промышленности в этом регионе.

Большие успехи в области производства красителей достигнуты в Китае. Сегодня там кроме государственных предприятий работают иностранные и совместные фирмы, и темпы роста производства невероятно высокие. В конце 1990-х годов по объему производства красителей Китай вышел на первое место в мире. Так, если в 1990 г. он выпускал 136 тыс. т красителей, то в 1998 г. — 264 тыс. т, что связано не только с бурным развитием текстильной промышленности в стране, но и с ростом экспорта красителей. В 1998 г. на экспорт шло более половины производимых красителей, а в 1999 г. экспорт увеличился еще на 10%. В Китае создано мощное производство дисперсных красителей и продаются они по низким ценам, так что производители этих красителей в других странах не выдерживают конкуренции.

Индия также демонстрирует высокие темпы роста производства красителей. В период с 1992 г. по 1998 г. объем продукции увеличился с 52 до 115 тыс. т. Наиболее быстрыми темпами (30—40% в год) возрастает производство активных красителей, и сегодня активные и дисперсные красители составляют около половины всех производимых красителей в Индии. В будущем прогнозируется общий годовой рост производства на

3—5%. Только 45% производимых красителей реализуется на внутреннем рынке, остальные идут на экспорт.

Столь же быстрыми темпами развивается индустрия красителей в странах Юго-Восточной Азии. В Южной Корее, на Тайване, в Таиланде и Индонезии за последнее десятилетие производство красителей возросло в 2—3 раза. Главное внимание здесь уделяется активным, дисперсным и кислотным красителям. Создано много совместных предприятий с европейскими и японскими фирмами, откуда в основном и приходят идеи и новые технологии.

На фоне общего мирового роста производства красителей в России произошел резкий спад в развитии текстильной и других отраслей промышленности, производящих красители. Снизился общий объем производства красителей, сократился их ассортимент, прекратился качественный рост отечественных красителей. За последние 10 лет выпуск красителей уменьшился в 3,5 раза (с 51,5 до 14,8 тыс. т). Основная причина такого положения не столько в снижении потребности в красителях, сколько в разрушении специализации производства, организованной в советские годы. Теперь отечественные заводы конкурируют друг с другом, производя простейшие красители, а более сложные и дорогие красители мы вынуждены закупать за рубежом, хотя в недалеком прошлом Советский Союз был крупнейшим в мире производителем красителей. Их производство было сосредоточено в двух республиках — в России и на Украине. За счет собственного производства внутренней потребности в красителях удовлетворялась на 80%, 15% шло из социалистических стран на основе долгосрочных соглашений и только 5% покупалось в капиталистических странах. Сегодня положение изменилось. Состояние российского рынка красителей в 2000 и 2001 гг. представлено в табл. 4.

Таблица 4

Российский рынок красителей		
Составляющие баланса рынка красителей	2000 г.	2001 г.
Производство, тыс. т	14,42	14,8
Экспорт, тыс. т	3,17	3,6
Импорт, тыс. т	11,7	12,1
Емкость внутреннего рынка, тыс. т	23,02	23,3
Доля экспорта в производстве, %	22,0	24,3
Доля импорта в потреблении, %	50,8	51,9

Как видно из табл. 4, потребность отечественной текстильной и других отраслей промышленности в красителях уже больше чем наполовину удовлетворяется за счет импорта. Если посмотреть по группам красителей, то в 2000 г. импорт активных составлял уже 75,8%, оптических отбеливателей — 78,3%.

В табл. 5 приведен объем продукции красителей в России по классам в 2000 г. в сравнении с 1990 г. Представленные данные отражают также изменения в структуре производства красителей. Возрос удельный вес сернистых красителей в общем объеме производства в сравнении с 1990 г., а вес активных красителей снизился (1,95%), хотя удельный вес хлопчатобумажных тканей, для которых используются эти красители, у нас самый большой.

Таблица 5

Производство красителей в России в 1990 и 2000 гг. (в тыс. т)

Красители	1990 г.	2000 г.
Прямые	6,2	2,6
Сернистые	10,0	3,5
Компоненты, образующие красители на волокне	1,5	—
Активные	2,6	0,3
Кислотные	5,1	0,7
Протравные	3,3	0,5
Дисперсные, включая катионные	4,0	1,0
Красители для кожи и меха	1,3	0,3
Пигменты	10,9	3,3
Оптические отбеливатели волокон	1,9	1,8

Положение с производством красителей на Украине сегодня еще хуже, чем в России. В 1990 г. Украина обеспечивала 40% общесоюзного производства красителей, здесь изготавливалось 100% кубовых красителей, кубозолей, азотолов и сернистого черного, вводились новые мощности по производству активных, прямых красителей и красителей для кожи. Баланс производства, экспорта и импорта на Украине в 1999 и 2000 гг. дан в табл. 6.

Таблица 6

Производство, экспорт и импорт красителей на Украине в 1999 и 2000 гг. (в тыс. т)

Составляющие баланса рынка красителей	1999 г.	2000 г.
Производство	0,463	0,412
Экспорт	0,487	0,483 (за 9 мес.)
Импорт	1,268	2,320 (за 9 мес.)

В дальнейшем уровень производства красителей и в России, и на Украине будет целиком зависеть от развития текстильной и других отраслей легкой промышленности в странах и от политики руководства в отношении промышленности, отраслевой науки и защиты отечественного производителя. В нынешней же ситуации, по нашему мнению, и текстильная, и анилинокрасочная промышленность могут оказаться весьма уязвимыми в случае вступления России во Всемирную торговую организацию.

Рассмотрим кратко состояние и тенденции развития производства отдельных классов красителей.

Прямые красители используются для крашения тканей и трикотажных полотен, чулок, носков, а также бумаги, кожи и других нетекстильных материалов. Эти красители способны обеспечить высокую устойчивость окраски к свету, а их невысокая устойчивость к мокрым обработкам может быть компенсирована с помощью специальных закрепителей.

Прямые красители уступают активным по яркости окрасок, и в дальнейшем не ожидается их большого развития, но свое значение они сохранят там, где нет высоких требований по устойчивости окрасок к мокрым обработкам и нужна упрощенная технология нанесения красителя на материал.

Сернистые красители применяются преимущественно для крашения хлопка и вискозы. Их ассортимент ограничен черным, синим, коричневым, оливковым и зеленым цветами. Здесь нет красителей, дающих яркие окраски. Существенный недостаток сернистых красителей связан с тем, что при крашении сбрасывается много грязных сточных вод. Но эти красители недороги, обеспечивают устойчивые к мокрым обработкам окраски и поэтому продолжают иметь успех у потребителей, хотя в Западной Европе и Америке их производство и потребление постоянно уменьшается.

В настоящее время созданы новые выпускные формы сернистых красителей, которые не содержат сульфиды в качестве восстановителей, что улучшает условия их применения. Особенно ценным в этом классе красителей является сернистый черный, обеспечивающий глубокий черный цвет с высокой прочностью окраски, к тому же этот краситель весьма дешевый.

Кубовые красители используются для крашения хлопка, вискозы и льна в тех случаях, когда требуется особенно высокая устойчивость окраски свету и мокрым обработкам (полотенца, столовое белье, военная униформа и др.). Эти красители представляют собой наиболее сложные в производстве и дорогие химические продукты, есть трудности также в их применении, они дают большой объем сточных вод. Поэтому не прекращаются попытки заменить их активными красителями, пигментами и другими более приемлемыми с технологической точки зрения красителями, хотя и имеющими более низкие потребительские качества.

В будущем кубовые красители сохранятся прежде всего для крашения дорогих изделий, к которым предъявляются высокие требования по качеству окраски. В печати эти красители будут применяться в ограниченном объеме. Отметим, что в России кубовые тиноиндигидные красители традиционно использовались для высокопрочного крашения натурального меха, и здесь пока не найдено им достойной замены.

Компоненты, образующие красители на волокне, используются для крашения и печати хлопчатобумажных тканей. Они дают полную цветовую гамму, при этом окраски яркие и насыщенные. Стоимость красителей невысокая, но из-за сложности применения (двухстадийный процесс) и большого объема образующихся сильно загрязненных сточных вод их применение во всем мире сокращается. В России эти красители широко использовались для получения грунтовых рисунков и насыщенных ярких окрасок, которые трудно обеспечить другими классами красителей.

Активные красители — это самый молодой и самый развивающийся класс красителей. Они используются для крашения и печати прежде всего всех видов целлюлозных волокон, а также для шерсти и полиамидных волокон. Их важнейшее преимущество — яркие окраски, высокая устойчивость окрасок к мокрым обработкам, относительно простая технология применения.

Несмотря на постоянное снижение удельного веса хлопка в общем потреблении волокон, производство

активных красителей в мире растет. Сегодня потребление активных красителей оценивается в 120 тыс. т для целлюлозных волокон и около 2 тыс. т для шерсти и полиамидных волокон. Во многих странах создаются новые мощности, поэтому производство активных красителей будет расти и дальше.

Проводятся поиски новых хромофоров, новых активных групп и разрабатываются новые способы применения активных красителей. Для снижения экологической нагрузки постоянно ведутся работы по повышению степени фиксации активных красителей и уменьшению требуемого для крашения количества электролитов.

В мире около 60% активных красителей используются в периодических способах крашения выбором, поэтому для этого способа разработано наибольшее количество различных групп активных красителей. В нашей стране эти красители традиционно в большей степени используются в печати, хотя в последние годы они все больше применяются для крашения тканей и трикотажного полотна.

Кислотные красители являются важнейшим классом красителей для шерсти, полиамидных волокон и натурального шелка. Используются они и в нетекстильных отраслях. Ассортимент кислотных красителей распределен на несколько групп в зависимости от условий применения и прочностных свойств даваемых ими окрасок. Некоторые фирмы из общего ассортимента выделяют металлсодержащие красители в самостоятельный класс, так как они дают окраски наиболее прочные к свету и мокрому обработкам. Однако мы считаем, что правильное сочетание ярких безметалльных красителей и высокопрочных, но неярких металлсодержащих красителей может обеспечить высокое качество окрасок и на шерсти и на полиамиде. Несомненно ассортимент кислотных красителей будет развиваться в дальнейшем, но рост производства будет зависеть от объема выпуска полиамидного волокна, поскольку большого прироста производства шерстяных волокон ожидать трудно.

Протравные красители используются преимущественно в крашении шерсти. Они дают равномерные, высокопрочные, но неяркие окраски. Особенно ценным и популярным у отечественных потребителей является хромовый черный краситель. Однако из-за большого количества образующихся при крашении сточных вод, содержащих соли хрома, протравные красители теряют свое значение и постепенно заменяются кислотными металлсодержащими красителями, при использовании которых в стоках нет свободных солей тяжелых металлов.

Дисперсные красители применяются для крашения ацетатных, триацетатных и полиамидных волокон, но, конечно, главным потребителем являются красильно-отделочные производства полиэфирных волокон, доминирующих сейчас среди искусственных и синтети-

ческих волокон. Дисперсные красители — единственный класс красителей, окрашивающих полиэфирные волокна, и рост их производства непосредственно связан с ростом потребления этих волокон. В будущем ожидается совершенствование ассортимента за счет новых красителей, способных давать окраски с повышенной устойчивостью к свету, мокрому обработкам, сублимации и обладающих высокой окрашивающей способностью. Особое внимание уделяется красителям для полиэфирных микроволокон, производство которых в мире постоянно растет.

Большинство ведущих фирм подразделяет выпускаемый ими ассортимент дисперсных красителей на группы. Так, продукцию фирмы «Дайстар» составляют 10 групп дисперсных красителей, различающихся по красящим свойствам и показателям устойчивости окраски.

Основные красители делятся на две группы:

— старые, классические основные красители, используются для крашения бумаги, косметических средств и других материалов, где нужна яркая окраска и не предъявляются высокие требования к светопрочности;

— новые основные красители (называемые катионными), широко применяются для крашения полиакрилонитрильных волокон. Они являются базовым классом для этих волокон, поэтому рост производства и развитие ассортимента катионных красителей целиком зависит от потребления полиакрилонитрильных волокон. Катионные красители дают яркие высокопрочные окраски. Их пытаются использовать и для крашения других волокон, в частности полиэфирных и полиамидных после модификации этих волокон кислотными присадками.

Оптические отбеливатели волокон хотя и не являются типичными красителями, но они имеют много общих черт с красителями и широко используются в текстильной промышленности для отделки белых и окрашенных материалов. Кроме того, оптические отбеливатели применяются в производстве бумаги, моющих средств, пластмасс, масел и красок. Ассортимент их сориентирован по сферам применения, достаточно стабилен и развивается медленно, преимущественно за счет создания новых выпускных форм, более удобных в использовании.

В заключение хотелось бы сказать, что за 150-летний период своего развития производство синтетических красителей прошло славный путь и дало «жизнь» многим тысячам новых химических соединений и новым технологическим процессам, и мы уверены, что это движение будет продолжаться и дальше.