

Ц*Pulp***еллюлоза****Б***Paper***умага****К***Board***артон****01 [2012]**

- **Итоги прошедшего года.**
- **Тенденции развития российской ЦБП.**
- **Потенциал предприятия: СЗФО; АО "ЦБК "Кама"; Каменская БКФ; фабрики SCA в России.**
- **Обзор рынка: макулатурные проблемы.**
- **Проект "Лиственница", продолжение публикации.**
- **Наше интервью – гость редакции Н. П. Львов.**
- **Личное мнение.**
- **Наука и технология: новые разработки отечественных специалистов.**
- **За рубежом: Украина, Республика Беларусь, Китай.**
- **Торговый Дом: "Петрбумага", "Невская бумага".**
- **Памяти К. И. Галайшина.**

Проект «Лиственница»¹ и проблемы бесхлорной отбелки

Э. Л. Аким, М. В. Коваленко,
Ю. Г. Мандре, СПб ГТУ РП;
А. Д. Сергеев, Сиб НИИ ЦБП;
Ю. Н. Заяц, АО «Группа «Илим»

Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы [1-3] связана и с проблемами бесхлорной отбелки. Из трех потенциальных направлений использования беленой целлюлозы из древесины лиственницы – целлюлоза для бумаги и картона, целлюлоза для СГИ и целлюлоза для химической переработки (растворимая целлюлоза) переход к бесхлорной отбелке [4-6] наиболее актуален для первого и второго направлений. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Суть проблемы. Как известно, древесина состоит из трех основных компонентов – целлюлозы (45-55 %), гемицеллюлоз (20-30 %) и лигнина (20-30 %). Целлюлоза и гемицеллюлозы относятся к классу углеводов, а лигнин – к классу ароматических соединений, для которых характерна легкость образования с молекулярным хлором хлорорганических соединений.

Древесина может рассматриваться как конструкция из микроскопических слоистых армированных трубок, ориентированных в направлении ствола. Древесное вещество представляют как цел-

люлозную арматуру (из волокон и фибрилл), внедренную в аморфную матрицу, состоящую из лигнина и гемицеллюлоз. Природный лигнин в древесине имеет структуру трехмерной сетки. Именно эту сетку и надо разрушить для получения волокнистых полуфабрикатов [7].

При получении целлюлозы для белях видов бумаги и картона, которые должны обладать высокой и устойчивой белизной, из древесины должен быть достаточно полно удален лигнин. Большая часть лигнина удаляется из древесины при варке, а остаточный лигнин – при отбелке. При использовании на первой стадии отбелки молекулярного хлора (хлорирование) происходит введение хлора в ароматическое ядро лигнина. Аналогичная картина наблюдается и при использовании для отбелки гипохлорита, так как в водных растворах гипохлорита всегда имеется динамическое равновесие между хлорноватистой кислотой, хлором и гипохлоритом. В результате также образуются хлорорганические соединения, которые частично остаются в готовой продукции, а частично переходят в сточные воды. В какой-то степени из сточных вод они удаляются в системах локальной и общезаводской очистки стоков, однако часть их всегда оказывается в водоемах [4-6].

Проблема удаления остаточного лигнина из древесины связана и с наноструктурой древесины. Для древесины и ее полимерных компонентов наноструктура представляет собой один из уровней над-

молекулярной структуры с размерами от 1 до 100 нанометров (10-1000 ангстрем). К наноструктурным элементам целлюлозной структуры относятся аморфные, мезоморфные и кристаллические области, а также нанофибриллы, микрофибриллы и фибриллы [7]. Наряду с молекулярной и морфологической структурой древесины, именно наноструктура и ее состояние определяют весь комплекс свойств, как этих природных растительных полимеров, так и их поведение при переработке. Поэтому существует взаимосвязь процессов удаления остаточного лигнина из небеленой целлюлозы и ее наноструктурой.

После открытия в 1955 году Г. Л. Акимом и В. М. Никитиным отбелки целлюлозы молекулярным кислородом и выявлением в семидесятых годах прошлого века высокой токсичности и мутагенности хлорорганических соединений (диоксинов и др.), образующихся при хлорной отбелке целлюлозы, отказ от использования при отбелке древесной целлюлозы хлора и гипохлорита стал важнейшей экологической проблемой ЦБП мира [8].

Существует ряд разновидностей бесхлорной отбелки, прежде всего, это отбелка без использования элементарного хлора (Elemental Chlorine-Free – ECF), при которой используется на ряде ступеней диоксид хлора (двуокись хлора), не образующая с лигнином хлорорганических соединений, и отбелка вообще без использования соединений хлора (Totally Chlorine-Free – TCF). Однако, практически во всех случаях основной стадией

¹Проект «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы)» осуществляется при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Минобрнауки России). Инициатором проекта «Лиственница» выступило ОАО «Группа «Илим» в партнерстве с Санкт-Петербургским государственным технологическим университетом растительных полимеров [1].

многоступенчатой отбелки является кислородная ступень – отбелка целлюлозы молекулярным кислородом, причем во всем мире признается, что впервые она была открыта в 1955 году в России [9].

Внимание мировых экологических организаций к проблеме перехода к бесхлорной отбелке резко возросло в связи с глобализацией мировых рынков целлюлозно-бумажной продукции, формированием глобальных потоков вторичного волокна. Это обусловлено тем, что при многократной переработке вторичных волокон, хлорорганические соединения, адсорбированные на волокне, попадают в сточные воды и, соответственно, в водоемы тех стран, в которых осуществляется переработка вторичного волокна. При объеме мирового производства бумаги картона в 2011 году около 400 млн тонн и степени использования вторичного волокна (2009) – 55,6 % внимание к данному вопросу вполне оправдано [10-13].

Поэтому вывод на мировые рынки новых видов товарной целлюлозы (из древесины лиственницы) необходимо осуществлять с учетом мировой ситуации по данному вопросу.

В 2007 году международными экологическими организациями был подготовлен обзор, посвященный распространению в мире бесхлорной отбелки и отказу от использования при отбелке молекулярного хлора и гипохлорита [10-11].

В мае 2011 года в Монтебелло и Монреале состоялись очередные заседания **Международного союза Лесных и Бумажных ассоциаций и Консультативного Комитета по бумаге и древесным продуктам ФАО ООН. В порядке подготовки к этому заседанию Марко Менсинк, директор по энергетике и экологии СЕРИ (Конфедерация европейских производителей бумаги)** в конце 2010 года разослал в национальные ассоциации вопросник по использованию различных методов отбелки в разных странах в последние годы, после выхода в 2007 году обзора, подготовленного международными экологическими организациями [10-11].

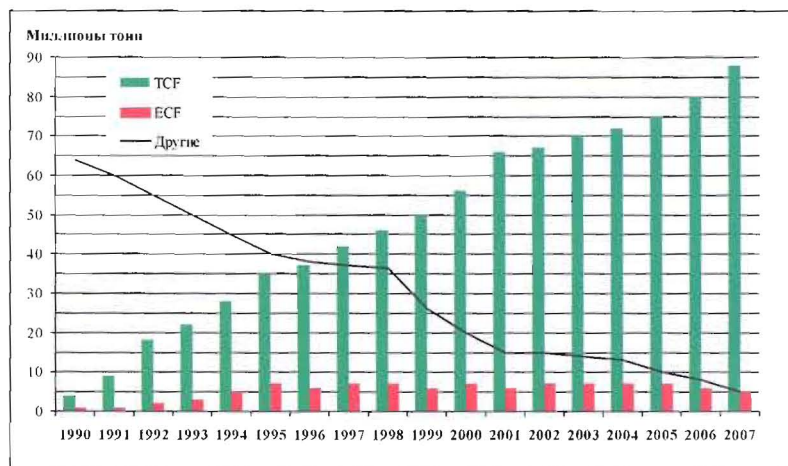


Рис. 1. Общемировой профиль производства белой целлюлозы

Этот обобщенный материал, включающий обзор 2007 года, подготовленный международными экологическими организациями, с учетом материалов, полученных от национальных ассоциаций, рассматривается ниже [10-13].

В связи с вступлением России в ВТО этот материал представляется очень интересным для российской ЦБП.

В настоящее время в мире производится около 100 млн тонн белой товарной целлюлозы. На рынке продолжает доминировать ЕСФ-целлюлоза, в 2007 году производство ЕСФ достигло более 88 млн тонн, составив более 89 % мирового рынка белой целлюлозы. По сравнению с уровнем 2005 года общее производство ЕСФ увеличилось на 12,6 млн тонн. В отличие от этого, производство целлюлозы, ТCF, продолжало снижаться, сохраняя небольшую нишу на уровне менее 5 % мирового производства белой целлюлозы. В настоящее время, по опубликованным данным [10-13], лишь около 5-6 % мировой белой целлюлозы отбеливается с использованием элементного хлора.

Именно способ ЕСФ признан одним из основных компонентов «наилучших существующих (доступных) технологий» (НСТ или BAT). Новые исследования подтверждают совместимость бумаги, полученной с ЕСФ, с устойчивостью экосис-

темы, и желание производителей бумаги обеспечивать высокое качество выпускаемой продукции с использованием ЕСФ по-прежнему не ослабевает. При таких весомых аргументах, новые производства белой целлюлозы придут на рынок, используя технологии отбелки на основе ЕСФ [10-13].

На рис. 1 представлен «**Общемировой профиль производства белой целлюлозы**». Анализ приведенных данных показывает, что в целом по миру процесс вытеснения хлорной отбелки на бесхлорную шел по времени не равномерно. Поэтому, целесообразно проанализировать, как проходил этот процесс на разных континентах.

Итак, в 2007 году в мире доля отбелки ЕСФ достигла 89 %, с общим объемом более чем 88 млн тонн. В последующие годы (2008-2011) доля рынка производства ЕСФ целлюлозы продолжала расти во всех регионах и эта тенденция будет продолжаться. Практически все новые производства, планируемые во всех регионах мира, включают производство отбелки ЕСФ.

Западная Европа. В Европе, по данным СЕРИ, вся древесная целлюлоза для бумаги производится с использованием отбелки ЕСФ или ТCF. При этом в Скандинавии этот переход был осуществлен, опережая весь остальной мир – уже в

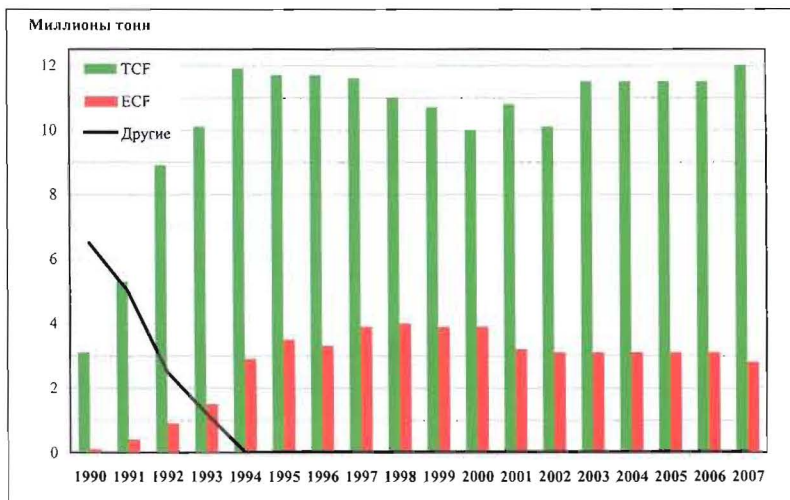


Рис. 2. Производство белой целлюлозы в Скандинавии: 1990-2007 годы.

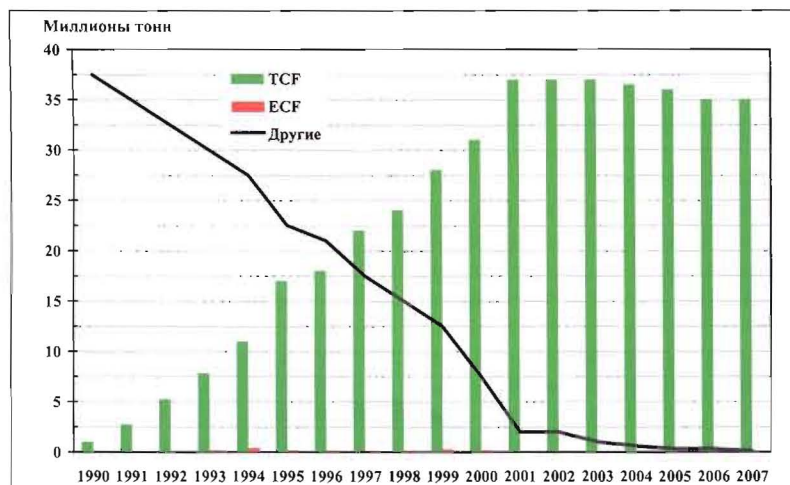


Рис. 3. Производство белой целлюлозы в Северной Америке в 1990-2007 годы.

1992 году доля ECF отбелки превысила 76 % (рис. 2).

Северная Америка. В Северной Америке (рис. 3) доля производства целлюлозы ECF к 2007 году составляла 99 % производства белой целлюлозы. Переход к ECF был практически завершен в 2001 году, структура производства белой целлюлозы в США пришла в соответствие с **Кластерными Правилами США**

по охране окружающей среды. Кластерные Правила рассматривают, в частности, отбелку ECF как «наилучшие существующие технологии (НСТ)» для белой сульфатной и натронной целлюлозы и для бумажных фабрик. И хотя общий объем производства в Северной Америке в последние годы, в период 2005-2007 гг., сократился примерно на 1 млн тонн, в настоящее время, по данным американской

ассоциации (AFPA), в США вся древесная целлюлоза для бумаги и картона – или ECF или TCF. Аналогичная ситуация наблюдается и в Канаде, где никакие заводы, выпускающие товарную целлюлозу для бумаги и картона, не используют элементный хлор. Единственное использование элементарного хлора в Канаде осуществляется некоторыми заводами, выпускающими растворимые виды сульфатной целлюлозы (они используют гипохлорит натрия).

Южная Америка. В Южной Америке производство целлюлозы ECF продолжает быстро расти. Более 4,5 млн тонн новой продукции ECF было добавлено в регионе с 2005 года. В 2007 г. ECF составляло свыше 90 % производства белой целлюлозы. В Бразилии 100 % целлюлозного производства имеет отбелку ECF. В Чили 100 % производства белой целлюлозы осуществляется с отбелкой ECF. На заводах Колумбии все еще используют элементарный хлор для отбелки – доля целлюлозы для бумаги, отбеливаемой с элементарным хлором, составляет около 10 %, однако, использование элементарного хлора будет полностью заменено отбелкой ECF в 2012 году.

В Японии (рис. 4) мощности производства белой целлюлозы составляют около 8,5 млн тонн в год. Преобразования производства на отбелку ECF началось в 1996 году. В период 2005-2007 гг. более 2 млн тонн целлюлозы преобразуется в ECF. ECF теперь представляет 88 % японского производства белой целлюлозы. В соответствии с обязательствами, принятыми крупными производителями белой целлюлозы в Японии для устранения хлора, продолжается роста перехода на ECF-отбелку. В 2009 году промышленность произвела 6,8 млн т белой сульфатной целлюлозы. Из 6,8 млн тонн 6,39 млн т отбеливаются ECF/TCF и остальные (0,41 миллиона тонн) для специальных процессов – хлором.

В Южной Африке ни один из заводов не использует элементный хлор. Все заводы применяют кислород, диоксид хлора и перекись водорода. В Марокко

Таблица 1.

Доля целлюлозы ECF в общем производстве белой целлюлозы в мире и отдельных регионах

Годы	Мировое производство		Скандинавия		Северная Америка		Южная Америка		Остальной мир ¹	
	Производство белой целлюлозы, млн т	Доля ECF целлюлозы, %	Производство белой целлюлозы, млн т	Доля ECF целлюлозы, %	Производство белой целлюлозы, млн т	Доля ECF целлюлозы, %	Производство белой целлюлозы, млн т	Доля ECF целлюлозы, %	Производство белой целлюлозы, млн т	Доля ECF целлюлозы, %
1990	68,6	6,4	9,81	32,2	38,25	3,0	4,84	0,0	15,7	0,6
1991	69,5	13,8	10,45	51,4	38,26	7,7	5,89	4,2	16,1	6,8
1992	71,7	24,0	11,71	76,3	38,27	14,2	4,48	1,8	16,5	12,7
1993	73,5	30,5	12,90	78,4	38,13	20,7	5,51	21,8	16,9	18,9
1994	76,0	38,4	14,78	80,8	38,27	30,0	5,48	29,4	17,5	24,0
1995	78,1	44,3	15,28	76,8	38,73	42,4	6,16	31,7	17,9	25,1
1996	79,6	47,7	14,98	77,6	39,31	47,0	6,18	37,2	19,2	29,2
1997	81,4	52,0	15,51	74,7	39,41	55,7	6,72	37,5	19,6	31,6
1998	82,2	55,8	15,05	73,3	39,07	63,0	6,9	39,6	21,1	35,5
1999	81,5	61,7	14,51	73,6	39,04	73,2	7,09	41,9	20,9	38,8
2000	83,2	67,3	13,82	72,3	39,03	80,4	7,75	50,1	22,7	47,6
2001	86,7	76,2	14,00	76,0	38,06	95,5	7,31	52,8	27,4	55,8
2002	89,1	76,0	14,37	77,5	38,33	95,0	7,79	59,3	28,6	54,2
2003	89,6	78,5	14,81	78,3	37,59	97,4	8,47	69,2	28,8	56,3
2004	89,6	80,4	14,81	78,3	37,01	97,9	9,21	77,7	28,6	59,4
2005	91,4	82,7	14,77	78,3	36,09	98,6	9,66	88,7	30,9	64,4
2006	93,5	85,2	14,77	78,3	38,19	98,7	11,58	90,6	32,0	71,9
2007	98,7	89,4	14,69	80,9	38,19	98,7	14,26	92,2	34,5	82,3

¹«Остальной мир» включает Восточную и Западную Европу, Чили, Бразилию, страны Юго-Восточной Азии, Африки, Австралию, Новую Зеландию и Японию.

существует только одна компания, производящая 140 тыс. т/год тонн в год целлюлозы из эвкалипта, которая с 1995 года отбеливает сульфатную целлюлозу по схеме ECF.

Австралия – очень маленький игрок в мировом производстве белой целлюлозы. Из 1,4 млн т целлюлозы, произведенной в Австралии, отбеливаются приблизительно 100 000 тонн, и все по технологии ECF. Существует проект построить новый завод белой лиственной сульфатной целлюлозы мощностью 1,0 млн т в год, с использованием отбелки ECF.

В Новой Зеландии вся целлюлоза отбеливается по схеме ECF. В Таиланде 88 % всего производства белой целлюлозы получены при использовании ECF. Остальные 12 % все еще произведены с использованием элементарного хлора. Однако все эти заводы планируют

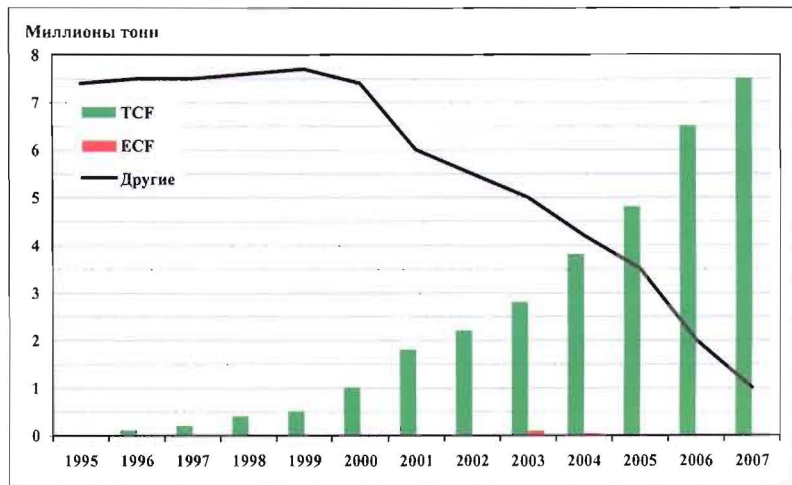


Рис. 4. Производство ECF в Японии: 1995-2007

в ближайшем будущем реконструкцию переходом на бесхлорную отбелку.

Юго-Восточная Азия. Производство целлюлозы ECF растет и в Юго-

Восточной Азии. В 2005-2007 гг. значительный потенциал ECF был добавлен в Индонезии и Китае. В Китае, где небольшие предприятия в настоящее время закрываются, новые большие заводы имеют технологические потоки, использующие технологии ECF-отбели. Мощности ECF производства Китая увеличилось с 1,1 млн тонн в 2005 г. до 2,6 млн тонн в 2007 году.

В табл. 1 приведены обобщенные данные по изменению доли целлюлозы ECF в общем производстве беленой целлюлозы в мире и отдельных регионах. При этом выделены годы, начиная с которых, доля целлюлозы ECF превышает 60 %.

Анализ этих обобщенных данных, их сопоставление с изменением экологического законодательства в разных странах и регионах, показывает, что именно законодательное введение нового экологического законодательства, построенного на принципах перехода к «наилучшим существующим технологиям (НСТ)», привело к реальному переходу к бесхлорной отбели. Так, в США введение кластерного законодательства привело к увеличению к 2001 году доли отбели ECF до 95 %. В Западной Европе аналогичные изменения произошли позже, с введением нового экологического законодательства IPPC [12-13].

Взгляд в будущее

Последние исследования, сравнивающие ECF и TCF, подтвердили подавляющие преимущества продукта ECF по выходу целлюлозы и экологической совместимости ECF с водными экосистемами [14]. В течение следующих пяти лет производство беленой целлюлозы будет резко увеличиваться. Объявлено о значительных расширениях и новых инвестициях в Австралии, России, Чили, Уругвае, Бразилии и Индонезии. Более 30 млн т нового производства запланировано или было запроектировано. Все эти новые производства, как ожидается,

будут ECF. Однако, большая часть запланированных дополнительных новых мощностей, ожидавшихся к 2010-2012 гг. и за их пределами, в связи с недавним экономическим спадом и снижением целлюлозно-бумажного рынка во всем мире в 2007-2011 гг., было приостановлено. Когда рынки целлюлозы и бумаги восстановятся, доля рынка ECF будет продолжать расти в связи с признанием его экологичности, экономической конкурентоспособности и высокого качества, необходимого как производителям, так и пользователям.

Россия, наконец, вступила в ВТО. И вопрос о полном отказе от использования элементарного хлора и гипохлорита для отбели древесной целлюлозы в течение ближайшего времени должен быть полностью решен – от провозглашения экологичности производства ЦБП России будет вынуждена в кратчайший срок перейти к полному отказу от хлорной отбели, так как это сделал несколько раньше весь мир... Иначе российская ЦБП станет неконкурентоспособной не только на мировых, но и на внутренних рынках.

Таким образом, для России с вступлением в ВТО возникает необходимость срочной разработки подзаконных актов к новому, принятому несколько лет назад экологическому законодательству и одновременно создания реального графика перевода существующих предприятий на бесхлорную отбели. Во всем мире именно такой график и был предметом переговоров национальных ассоциаций, законодателей и надзорных органов. При этом, безусловно, должны учитываться и градообразующий характер многих наших предприятий и необходимость тех или иных видов государственной поддержки в решении этой важнейшей экологической и социальной задачи.

Список литературы

1. Чуйко В. А., Аким Э. Л. «Актуальные проблемы инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности России», «Целлюлоза. Бумага. Картон», № 8, стр. 3-9, 2010.

2. Херберт П., Аким Э. «Тенденции глобальных рынков ЦБП и проект «Лиственница». «Целлюлоза. Бумага. Картон», № 6, стр. 3-9, 2011.

3. «Forest Products Annual Market Review, 2010-2011», UNECE/FAO UN, Geneva – NY, 2011, 155 p.

4. «Технология целлюлозно-бумажного производства», Справочные материалы. СПб. 2002-2010, Многотомник, в 7-ми томах.

5. «Papermaking Science and Technology», Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, 1999-2010, 19-ти томное издание по технологии целлюлозно-бумажного производства и по химии древесины.

6. Gary A. Smook «Handbook for Pulp & Paper Technologists», Vancouver, 2002.

7. Аким Э. Л. «Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами», в книге: «Научные основы химической технологии углеводородов», М. Издательство ЛКИ, 2008., стр. 265-348.

8. Аким Г. Л. «Кислородно-щелочная обработка целлюлозы», в книге «Технология целлюлозно-бумажного производства», Справочные материалы. СПб. 2003, том 1, часть 2. Стр.451-470.

9. The Bleaching of Pulp. Third Edition, Revised, Edited by Rudra P. Singh. TAPPI Press, ISBN0-89852-043-6. 1981, 695 p.

10. Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990-2005. August 2006.

11. The Alliance for Environmental Technology. International Survey 2007. http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/2008_pulp.html

12. Tissary Jukka, State of the World's Forests, ACPWP-2011, Rome, 2011. 23-25 May 2011, Montebello, Canada.

13. ICFPA. Sustainability Progress Report, 2011.

14. AF-Process, AMEC and Beca AMEC. Review of ECF and TCF Bleaching Processes and Specific Issues Raised in the WWF Report on Arauco Valdivia. Prepared for Resource Planning and Development Commission. Tasmania, Australia. May 2006.