

О. П. Кузнецова

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ключевые слова: токсичные промышленные отходы, утилизация отходов ЛКМ, аспекты экологии.

Рассмотрены основные ныне существующие и перспективные способы утилизации и переработки токсичных промышленных отходов.

Keywords: toxic industrial waste, disposal of waste paint and varnish materials, ecological aspects.

Considered the main existing and perspective ways of utilization and processing of toxic industrial waste.

Производство лакокрасочных материалов (ЛКМ), а также их компонентов (пигментов, наполнителей, пленкообразующих, растворителей, пластификаторов, отвердителей и т.д.) сопровождается отравлением и загрязнением окружающей среды, поскольку отходы и сама продукция любого лакокрасочного производства включает в себя химические вещества, способные не только нанести огромный вред здоровью человека, но и вызвать нарушение экологического баланса.

ЛКМ являются одним из весьма распространенных и опасных для здоровья человека видом токсичных промышленных отходов (ТПО). Они образуются в результате производственной деятельности и при потреблении в быту. Обычно отходами производства считаются остатки сырья, материалов или полуфабрикатов, образовавшиеся при изготовлении продукции, а также продукты физико-химической или механической переработки сырья. Практически все эти виды остатков и отходов характерны для производства ЛКМ. Последнее обстоятельство, как и относительно высокий коэффициент образования ТПО в лакокрасочной промышленности и производстве окрасочных работ, ведет к повышению степени риска воздействия данного вида отходов на здоровье работающих и населения, а также вероятного загрязнения ими окружающей среды.

Газовые выбросы производства растворителей представляют собой смесь разнообразного качественного и количественного состава в зависимости от марочного ассортимента и целевого назначения выпускаемого продукта. Получение растворителей общего назначения сопровождается выбросом в атмосферу винилацетата, метанола, метилацетата и ацетальдегида [1].

Решение проблемы защиты окружающей среды при производстве ЛКМ развивается по нескольким направлениям:

- совершенствование технологии и структуры производства ЛКМ, - замена или полное исключение из рецептур красок токсичных видов сырья и полупродуктов;
- разработка новых видов пигментов нетоксичных или с пониженной токсичностью;
- использование высокоэффективных методов очистки, обезвреживания и утилизации отходов.

Совершенствование технологии и структуры промышленности лаков и красок связано в первую очередь с дальнейшим увеличением выпуска ЛКМ с низким содержанием или не содержащих токсичных органических растворителей (водоразбавляемых, порошковых, с высоким содержанием сухого остатка), исключаящих или ограничивающих выбросы органических растворителей, как при производстве ЛКМ, так и при их использовании.

ЛКМ с высоким сухим остатком позволяют на 20-30 % сократить потребление органических растворителей, снизить расход ЛКМ при нанесении, а также в 1,5-2 раза увеличить срок службы покрытий [2]. Благодаря этому покрытия обладают улучшенными декоративными и защитными свойствами. К таким материалам относятся алкидная эмаль ПФ-1250, эпоксихлорвиниловая эмаль ЭП-1236 и др. Содержание в них нелетучих веществ 65-75 %. Однако эти материалы дороже традиционных и отверждаются медленнее.

Наблюдаемый в последние десятилетия опережающий рост производства ЛКМ на водной основе (водоразбавляемые и воднодисперсионные) по сравнению с органоразбавляемыми композициями лакокрасочного назначения связана с экологическими преимуществами использования воды в качестве дисперсионной среды и растворителя [3]. Отсутствие в их составе (или частичное содержание) органических растворителей значительно снижает количество вредных выбросов в атмосферу, экономит органические растворители, а также сильно уменьшает пожароопасность, токсичность и создает благоприятные условия труда в производственном цехе [4].

Из-за сложного состава и большого числа добавок водоразбавляемые материалы несколько дороже органоразбавляемых. Однако с учетом экономии на очистном и рециркуляционном оборудовании, отсутствия расходов на вентиляцию окраска водоразбавляемыми ЛКМ обходится не дороже, а иногда даже дешевле, чем обычными составами.

Перечисленные достоинства водоразбавляемых ЛКМ способствовали тому, что в некоторых секторах потребления они потеснили органоразбавляемые. Это относится прежде всего к строительству, где доля используемых водоразбавляемых ЛКМ достигает 70-80 % в общем ассортименте лакокрасочной продукции. Водно-

дисперсионные материалы находят широкое применение в антикоррозионной защите металлов.

К основным недостаткам, сдерживающим их применение, можно отнести низкую морозостойкость (до -40 °С), более легкую подверженность микробиологическому разрушению.

К воднодисперсионным материалам относятся:

- коррозионно-стойкие лакокрасочные материалы на акриловой основе (грунты «Уретал-Праймскс», «Уретал-Шпат»; краски «Акрэм-Металл», «Акрэм-Уретал»);

- эпоксиакриловые лакокрасочные материалы (водно-дисперсионная эпоксиакриловая двухупаковочная эмаль «Акрокор» для защиты от коррозии как чистых металлических поверхностей, так и поверхностей с остатками окалина и плотно прилегающей ржавчиной).

Покрытия из воднодисперсионных ЛКМ по своим характеристикам не уступают покрытиям из традиционных материалов на органических растворителях, а по отдельным — значительно превосходят их. Такие покрытия сохраняют в процессе старения высокие физико-механические свойства, обладают стойкостью к воздействию кислот и щелочных моющих средств. Двухслойное покрытие из воднодисперсионных ЛКМ на загрунтованной поверхности сохраняет защитную способность в течение 5 лет, что в 2 раза выше, чем у покрытий, выполненного по традиционной схеме алкидными материалами.

Технический прогресс в области органических покрытий, связанный с решением экологических и экономических проблем и повышением качества защиты изделий, привел к появлению принципиально нового вида ЛКМ - порошковых красок. Эти материалы, известные за рубежом под названием Powder Coatings, за сравнительно короткий промежуток времени получили широкое применение. Рост их производства в мире за последние 20 лет составил 10-15 % в год, в то время как жидких (органорастворимых) ЛКМ - не превысил 5 %. Стимулирующие факторы такого роста: необходимость решения экологических проблем (отсутствие органических растворителей и других летучих веществ); безотходная технология покрытий (практически полная утилизация красок при нанесении и возвращение в производственный цикл); относительная простота и экономичность технологического процесса получения покрытий (как правило, наносят 1 слой вместо 2-3); высокое качество покрытий (нередко превосходит по эксплуатационным свойствам покрытия на основе жидких красок). Долговечность порошковых покрытий значительно выше покрытий из жидких красок [5].

Сегодня большая часть производителей выбирает порошковые ЛКМ для защитно-декоративной отделки изделий, несмотря на то, что эта технология может быть использована только в производственных условиях, требует специального

технологического оборудования и не может конкурировать с применением жидких ЛКМ в быту, строительстве, антикоррозионной защите крупных объектов.

Порошковые ЛКМ существенно потеснили жидкие во многих сферах промышленного потребления, но далеко не во всех. Однако все еще отсутствуют материалы низкотемпературного отверждения (до 100 °С), составы для высокодекоративных (1-2 класс), термостойких, электроизоляционных (с высоким температурным индексом), негорючих и других покрытий. Актуальным является разработка порошковых ЛКМ низкотемпературного и ускоренного отверждения. В настоящее время разработаны материалы, позволяющие получать покрытия на термочувствительных поверхностях (древесина, пластмассы).

Окрашивают порошковыми материалами изделия небольших и средних размеров, но не исключена возможность окраски и крупногабаритных объектов — вагонов, автомобилей, судов и др.

Лакокрасочные покрытия защищают металл от коррозии по электрохимическому механизму благодаря действию антикоррозионных пигментов, пассивирующих поверхность металла, либо по барьерному механизму, основанному на затруднении доступа агрессивных агентов к металлу за счет образования на подложке стабильных, плотно прилегающих слоев. На практике оба механизма действуют параллельно и их роль в защите от коррозии зависит главным образом от типов применяемых пленкообразователя и пигмента.

Наиболее эффективные антикоррозионные пигменты, такие, как соединения хрома, свинца, цинка, исключают из рецептур ЛКМ из-за токсичности. В перспективе защитные покрытия практически не будут содержать антикоррозионных пигментов и ингибиторов коррозии, используемых в настоящее время. На структуру покрытия, обеспечивающего оптимальные барьерные свойства, влияют химическое строение полимерного пленкообразователя, качество диспергирования пигментов и наполнителей, а также средство поверхности подложки и полимерной матрицы. Улучшение структуры покрытия ведет к снижению его проницаемости для воды, электролитов, газов, к увеличению адгезии, стойкости к трещинообразованию и другим механическим повреждениям [6].

Исследования в области антикоррозионных ЛКМ направлены на улучшение барьерных свойств покрытий, снижение загрязнения окружающей среды за счет использования воднодисперсионных, порошковых красок, а также высококачественных пленкообразователей нового поколения, например полимочевинных или гибридных, применения наноматериалов и нанотехнологий.

Другим элементом изменений в производстве ЛКМ является создание и широкое использование экологически благополучных видов

сырья, выпускных форм (сырье с высоким содержанием целевого компонента, водные и неводные дисперсии, грануляты пигментов, наполнителей и других порошкообразных материалов). Однако основным направлением в проблеме защиты окружающей среды остается разработка и внедрение мероприятий по очистке, утилизации и обезвреживанию отходов.

Понятие утилизация промышленных отходов включает в себя целый комплекс сложнейших технологических процессов, которые требуют не только использование современного оборудования, но и специальных знаний, также требований законодательства, действующего в этой области.

Побочным эффектом от деятельности лакокрасочного завода в целом становятся жидкие, твердые, нефтесодержащие отходы, утилизация которых не ограничивается только вывозом, но и требует незамедлительной переработки либо захоронения. Одной из самых сложных задач, стоящих перед компаниями, специализирующимися на решении этого вопроса, является утилизация отходов ЛКМ.

Сложность утилизации промышленных отходов данного типа заключается в том, что каждая категория ЛКМ требует особых условий и технологии этого процесса. Кроме того, согласно требованиям законодательства в области экологии, утилизации подлежат также все предметы и материалы, которые с ними соприкасались. Поэтому, как правило, утилизация отходов ЛКМ включает в себя три вида самостоятельных мероприятий.

1. Непосредственно утилизация самих лакокрасочных материалов, являющихся отходами предприятий, связанных как с их производством, так и использованием.

2. Переработка либо захоронение загрязненных упаковок, бумаги и другой тары, в которых они хранились.

3. Утилизация неиспользованных на производстве ЛКМ, с истекшим сроком годности либо испорченных.

Учитывая тот факт, что отходы ЛКМ содержат токсичные и другие вредные для организма человека и природы в целом вещества, их утилизация должна максимально соответствовать требуемым технологиям и использования самого новейшего специализированного оборудования [7].

При нанесении ЛКМ в окрасочных камерах образуются твердые, пастообразные и жидкие отходы, пары растворителей и вода, насыщенная растворителями.

Наибольшую опасность для организма человека представляют летучие органические соединения, входящие в состав растворителя, выделяющиеся в атмосферу при нанесении и сушке лакокрасочного покрытия; тяжелые металлы, содержащиеся в аэрозоле, образующемся при нанесении ЛКМ; изоцианаты, фталевый и малеиновый ангидриды, формальдегид, жирные

кислоты и другие соединения, выделяющиеся при сушке ЛКМ (особенно при высокой температуре).

Согласно существующим нормативным документам (ГОСТы, ТУ и паспорта безопасности) концентрации летучих веществ и тяжелых металлов в воздухе при нанесении и сушке ЛКМ не должны превышать предельно допустимых в воздухе рабочей зоны, а при эксплуатации покрытий — предельно допустимых в атмосферном воздухе.

Летучие органические соединения (кетоны, спирты, эфиры) вызывают различные аллергические реакции и отравления, а стирол, хлорбензол и этилбензол являются канцерогенами.

Результаты количественного анализа методом газовой хроматографии органических соединений, выделяющихся из покрытий, свидетельствуют о превышении предельно допустимых концентраций некоторых веществ в десятки раз. Методом атомной абсорбции определено, что при нанесении и сушке ЛКМ в воздухе рабочей зоны наблюдается значительное превышение ПДК тяжелых металлов (свинец, хром, цинк, кадмий и др.). Значительную часть органоразбавляемых ЛКМ относят к категории опасных.

Для очистки отходящих газовых выбросов применяют различные способы: окисление атмосферным кислородом на катализаторах, непосредственное сжигание вредных примесей, а также сорбционные способы, с помощью которых удается выделить вещества для повторного использования в производстве.

Следует учитывать, что на рынке ЛКМ преобладают материалы на основе органических растворителей. Они имеют ряд преимуществ:

- отверждаются при низкой температуре и высокой влажности;
- образуют покрытие высокого качества на сложных подложках (плохо окрашенных или пыльных поверхностях);
- просты в нанесении.

В настоящее время особое внимание уделяется требованиям к безопасности и охране окружающей среды. Сокращения выбросов вредных веществ в атмосферу при изготовлении лакокрасочной продукции можно достичь с помощью инженерно-технических решений (оптимизация процесса окраски, автоматизация оборудования, модернизация систем рециркуляции и очистки отходов) или внедрением новых ЛКМ, отвечающих современным требованиям (с высоким сухим остатком, водоразбавляемые, порошковые и радиационно-отверждаемые).

На рынке стран СНГ основу ассортимента все же составляют традиционные органоразбавляемые лаки и эмали, на производство которых ежегодно расходуется более 3 млн. т органических растворителей. Столь высокое потребление дорогих и токсичных растворителей резко ухудшает экономические показатели производителей и потребителей ЛКМ и крайне отрицательно влияет на экологическую обстановку.

Имеется, по меньшей мере, три позиции, определяющих опасность отходов ЛКМ: агрегатное состояние; токсичность в нативном состоянии; опасность используемых для их ликвидации промышленных технологий. Первая связана с тем, что большая часть применяемых во всем мире ЛКМ (до 80 %) находятся в жидком состоянии, что обеспечивается наличием в смеси наряду с пленкообразующей основой и разнообразными добавками органических растворителей, объем которых сопоставим со всей остальной частью лакокрасочной композиции и составляет 30-50 % и более. В процессе образования пленочного покрытия после нанесения на окрашиваемую (защищаемую) поверхность соответствующего ЛКМ весь растворитель испаряется, причем, от скорости и полноты этого процесса во многом зависит качество соответствующего покрытия. С учетом мирового потребления ЛКМ суммарный выброс органических растворителей в атмосферу достигает 12-18 млн. т/год. Не случайно, в качестве реальной угрозы здоровью населения указывается на нейротоксические эффекты, обусловленные этими веществами специфического токсического действия [2].

Важным аспектом положительного решения проблемы является переход на использование водоземulsionных, тиксотропных и порошковых ЛКМ, практически исключая контакт маляров и населения с парами органических растворителей. Повсеместное применение безвоздушных способов нанесения, распыления красок в электростатическом поле позволяет существенно снизить содержание растворителя в ЛКМ.

Вторая позиция по существу также является многоаспектной. Среди ответственных за токсические свойства краски (соответственно, и ее отходов) компонентов следует выделить пленкообразующие, красители, стабилизаторы, отвердители (в эпоксидных красках) и целенаправленно вносимые ядовитые вещества в ЛКМ специального назначения. При этом большинство пленкообразователей относится к веществам 3-4 классов опасности по ГОСТ 12.007-76, способны к реакциям полимеризации и поликонденсации, что приводит после нанесения к относительно быстрому их переходу в твердое состояние и дальнейшему снижению токсичности остатков. Использование аминных отвердителей представляет проблему в плане общей токсичности смеси и должно учитываться как негативный фактор при решении вопроса о судьбе отходов ЛКМ. Не случайно, азотсодержащие соединения представляют интенсивно развивающуюся главу современной токсикологии [4].

Однако наибольшее значение в рассматриваемой проблеме остатков и отходов ЛКМ имеют входящие в состав антикоррозионных покрытий тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, хром), а также биоциды судовых необрастающих красок. За последние три десятилетия произошли принципиальные изменения в рецептуре таких композиций с переходом от высокотоксичных

соединений (ртуть-, мышьяк-, оловоорганические биоциды, относящиеся к 1-му классу опасности) на менее токсичные (медь, цинк, пиретроиды), что, наряду с повсеместной заменой свинцового сурика железным, а также бензола на ксилолы и толуол по требованию Международной организации труда и Всемирной организации здравоохранения, позволило по-новому решать проблему захоронения отходов ЛКМ (в случаях крайней необходимости). Необходимо отметить, что хотя отношение к этой проблеме имеет выраженную специфику в разных странах мира, требования в плане использования в ЛКМ тяжелых металлов постоянно ужесточаются, что необходимо учитывать при решении судьбы накапливаемых остатков красок и отходов производства.

В США, например, по рекомендации Агентства по охране окружающей среды (EPA) выделяют 115 опасных веществ и считают, что 50% отходов следует перерабатывать, 26 % - захоронять, 24 % - термически обезвреживать [5]. В Канаде все промышленные отходы делят на 10 категорий: органические химикаты и растворители, масла, жиры, кислоты и щелочи, отходы металла и пластмасс, тканей, кожи и резины, древесины и бумаги, переработка которых существенно отличается между собой. В Дании выделяют 6 групп отходов: отработанные минеральные масла и нефтепродукты, загрязненные органические растворители (спирты, эфиры, бензин и пр.), отходы лакокрасочной промышленности и другие органические химические отходы, жидкие хлорированные углеводороды (растворители и их смеси), неорганические химические отходы в твердой форме или водном растворе, и твердые отходы (упаковочные материалы, пластмассы и др.).

Классификация, безусловно, является важным элементом в проблеме отходов, но отнюдь не является самоцелью. Она призвана облегчить осуществление задач по их обезвреживанию и утилизации. Защита окружающей среды от загрязнения ТПО в широких масштабах должна решаться путем внедрения малоотходных технологий в производство, а также массовой утилизацией компонентов промышленных отходов в готовый продукт. Отходы лакокрасочной промышленности относятся к числу технологичных, что позволяет направлять их большую часть в переработку для вторичного использования в основном производстве при приготовлении красок для разметки дорог, наружной окраски зданий и сооружений, а также включения в строительные материалы.

Не меньшее значение здесь имеют также такие общепризнанные рациональные решения, как: создание различных типов замкнутых технологических систем и водооборотных циклов, разработка и внедрение систем переработки отходов производства и потребления, создание и внедрение новых процессов получения традиционных видов продукции, создание территориально-промышленных комплексов (ТПК), имеющих замкнутую структуру материальных потоков сырья

и отходов внутри ТПК. И хотя эти позиции носят нередко декларативный характер, их решение имеет стратегическое значение для решения проблемы, в целом.

Обработка и ликвидация опасных отходов может происходить разными путями: физическая обработка (сорбция на угле, диализ, электродиализ, испарение, фильтрование, флокуляция и отстаивание, обратный осмос; химическая обработка, кальцинирование, ионный обмен, нейтрализация, оксидоредукция, осаждение, термическая обработка, пиролиз, сжигание; биологическая обработка, активирование пульпы, оросительные пульпы, оросительные фильтры; ликвидация или хранение в специальных сооружениях, хранилищах, подземное захоронение, выгрузка навалом либо в таре в океан. Выбор способа захоронения либо уничтожения, как и сама возможность, их осуществления, решается на основе комплекса показателей с учетом оценки риска для здоровья населения и окружающей среды.

Следует специально остановиться на вопросах уничтожения отходов ЛКМ методом сжигания. Одним из ключевых моментов является выбор температурных параметров и токсиколого-гигиеническая оценка токсичности продуктов горения. Проведенными исследованиями показано [6], что для практически всех ЛКМ первый показатель удовлетворительно укладывается в диапазон 300-800 °С, тогда как токсичность следует оценивать по результатам не только определения величины МЛК50, характеризующей минимальную навеску сжигаемого материала, вызывающую гибель 50 % взятых в опыт животных, но и вклада в

этот показатель окиси углерода. По этим показателям отходы ЛКМ относятся к одному из пяти классов, для которых расчетно-экспериментальным методом установлены требования к уничтожению путем сжигания.

Проблема отходов ЛКМ относится к категории актуальных и должна решаться на профессиональном уровне с использованием современной лабораторной базы. Внедрение новых материалов, исключение из рецептуры высокотоксичных веществ, переход на новые способы проведения окрасочных работ способствуют снижению количества и опасности для человека и окружающей среды образуемых отходов.

Литература

1. Л.М. Шафран, Л.И. Мураховская, И.В. Серди, В сб. *Перспективные направления развития экологии, экономики, энергетики*. Одесса, 1997. - С. 32-37.
2. Л.М. Шафран, Л.В. Басалаева, Е.А. Бормусова, И.В. Серди, В сб. *Приоритетні проблеми гігієнічної науки, медичної екології, санітарної практики та охорони здоров'я*, України.-Київ,1995. С.96-98.
3. О.П. Кузнецова, С.Н. Степин, А.А. Каюмов, Вестник Казанского технологического университета, **14**, 6, 147-149 (2011).
4. А.М. Елисаветский, В.Н. Ратников, *Лакокрасочные материалы и их применение*, 1, 20-22 (1998).
5. М.И. Цырлин, Д.Н. Гавритенко, В.Л. Воронина, *Международ. науч.-практ. конф. в Минске (Белоруссия, Минск, 2004)*.
6. М.И. Цырлин, *Вестник БелГУТа*, 2, (2004).
7. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.intergreen.ru/docs/lkm_savenature.html