

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), исключающих 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:

- коррозийно-стойкие лакокрасочные материалы на акриловой основе (грунты «Уретал-Праймск», «Уретал-Шпат»; краски «АкрэмМеталл», «Акрэм-Уретал»);
- эпоксиакриловые лакокрасочные материалы (водно-дисперсионная эпоксиакриловая двухупаковочная эмаль «Акрокор» для защиты от коррозии как чистых металлических поверхностей, так и поверхностей с остатками окислов 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 кислотных 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 покрытия, 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 сродство 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 удастся 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 водоэмульсионных, тиксотропных и порошковых ЛКМ, практически исключающих 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.