

УДК 628.51

СОСТАВЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОЧИСТКА ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ

¹Патрушева Т.Н., ¹Чурбакова О.В., ²Петров С.К., ³Гершевич Д.Б.

¹*Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: pat55@mail.ru;*

²*Балтийский технический университет им. Д.Ф. Устинова,
Санкт-Петербург, e-mail: s.k.petrov@mail.ru;*

³*ЗАО НПО «Радиосвязь», Красноярск, e-mail: kniirs1@mail.kts.ru*

В состав лакокрасочных материалов (ЛКМ) входит большое количество органических веществ, преимущественно ароматического характера, таких как алкидные смолы, акриловые лаки, антрахиноны, фталоцианины, азопигменты, пластификаторы, наполнители, сиккативы и растворители. Эти вещества оказывают вредное воздействие на организм человека, проникая через дыхательные пути, кожу и пищеварительный тракт. Представлены нормативы загрязнения атмосферного воздуха для различных газообразных веществ, взвешенных веществ и органических растворителей. Рассмотрены методы очистки от вредных выбросов при нанесении лакокрасочных покрытий, в том числе каталитический, термический, адсорбционный и абсорбционный, а также рекуперация растворителей.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, алкидные смолы, акриловые лаки, пигменты, добавки, нормативы загрязнения, методы очистки газообразных выбросов

COMPOSITIONS OF PAINT MATERIALS AND CLEANING EMISSIONS

¹Patrusheva T.N., ¹Churbakova O.V., ²Petrov S.K., ³Gershevich D.B.

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: pat55@mail.ru;*

²*Baltiy Technical University D.F. Ustinov, St. Petersburg, e-mail: s.k.petrov@mail.ru;*

³*CJS SPA «Radiocommunication», Krasnoyarsk, e-mail: kniirs1@mail.kts.ru*

The composition of the paints includes a large number of organic compounds, preferably of aromatic character, such as alkyd resins, acrylic varnishes, anthraquinones, phthalocyanines, azo pigments, plasticizers, fillers, siccatives and solvents. These substances are harmful to the human body. They are penetrating through the respiratory tract, skin and digestive tract. We present air pollution standards for various gaseous substances, suspended solids and organic solvents. Methods for purification of harmful emissions during application of coatings, including catalytic, thermal, adsorption and absorption as well as solvent recovery are considered.

Keywords: paints, alkyd resins, acrylic paints, pigments, additives, pollution standards, the gaseous emissions purification methods

Органические вещества и растворители, входящие в состав лакокрасочных материалов (ЛКМ) оказывают на организм отрицательное воздействие; при невысоких концентрациях это проявляется в возбуждении, а при высоких концентрациях – в головных болях, головокружении, сонливости, повышенной раздражительности, тошноте и рвоте. Отдельные растворители (ацетон, бензин, спирты и др.) раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей и могут также вызвать кожные заболевания воспалительного и аллергического характера. Растворители, попавшие в организм в большом количестве, могут вызвать острую форму отравления. Это может произойти при окраске больших поверхностей без надлежащего проветривания помещения. Окраска подогретыми лакокрасочными материалами также может привести к созданию высокой концентрации паров растворителей в зоне дыхания и острому отравлению. Многие лакокрасочные материалы, а также вспомогательные вещества являют-

ся огнеопасными, и даже взрывоопасными. В связи с этим целесообразно рассмотреть основные составы ЛКМ и способы очистки от вредных выбросов.

Составы лакокрасочных и полимерных покрытий

По химическому составу ЛКМ делятся на масляные, алкидно-акриловые, перхлорвиниловые, эпоксидные, органосиликатные, кремнийорганические и т.д.

Основными компонентами (ЛКМ) являются пленкообразующие, пигменты, наполнители, пластификаторы, растворители, сиккативы, добавки. К пленкообразующим веществам относятся: полимеризационные смолы (на основе акрилатов, метакрилатов, хлористого винила и др.), поликонденсационные смолы (алкидные, полиуретановые, эпоксидные, кремнийорганические, формальдегидные), природные смолы (канифоль, битумы, асфальты, копалы), растительные масла, таловое масло, жирные кислоты и эфиры целлюлозы [1].

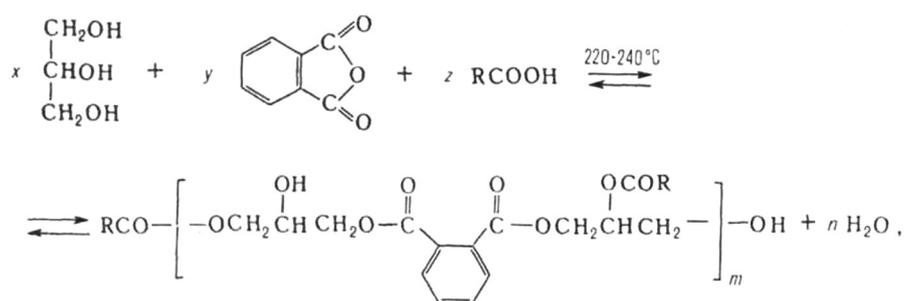


Рис. 1. Химическая реакция получения алкидной смолы

Алкидные смолы – это полиэфиры, которые имеют разветвленное строение. Они являются продуктами неполной переработки одноосновных жирных кислот и многоосновных кислот и спиртов [2]. Наиболее распространенные алкидные смолы получают из фталевого ангидрида и глицерина, пентаэритрита или триметилпропана, называемого также этриолом. Пентаэритрит синтезируется с помощью формальдегида и ацетальдегида, которые являются потенциально ядовитыми, канцерогенными химикатами. Триметилпропан также синтезируется с формальдегидом. Химическая реакция получения алкидной смолы представлена на рис. 1.

Акриловые лаки получают из полиакрилатов (полимеры эфиров акриловой, метакриловой, цианакриловой кислот) и их сополимеров (полимеризированные эфиры акриловой и метакриловой кислот, последнюю часто заменяют стиролом). Стирол обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом. Метакрилат угнетающе действует на центральную нервную систему [3].

Пигменты – это окрашенные порошки высокой дисперсии. Вода, пленкообразующие вещества их не растворяют. Пигменты в основном применяют в декоративных целях, но кроме того пигменты придают конечному продукту светостойкость, химическую и атмосферостойкость, смачиваемость, дисперсность, маслостойкость, укрывистость, и т.д. Пигменты лакокрасочных материалов (ЛКМ) можно разделить на синтетические и природные, а по химическому составу – на органические и неорганические. Неорганические пигменты по составу можно разделить на: соли (комплексные соли, алюмосиликаты, карбонаты, фосфаты и т.п.); элементы (цинковая пыль, технический углерод, алюминиевая пудра и т.п.); оксиды (оксиды цинка, свинца, титана, хрома и т.п.) [3].

Среди органических пигментов можно выделить фталоцианиновые, антрахиноновые, азокпигменты, диазокпигменты. Пигменты органического происхождения отличаются очень высокой интенсивностью цвета. Среди материалов данной группы самое широкое применение получил пигмент синий антрахиноновый. Изготавливают синий антрахиноновый пигмент путем щелочного плавления β-антрахинона с безводным ацетатом натрия и нитратом натрия. Фталоцианиновые красящие вещества включают фталоцианин меди либо пигмент фталоцианиновый голубой. Фталоцианины образуют комплексы (II) почти со всеми металлами периодической системы, при этом гетероцикл является экваториальным лигандом (рис. 2).

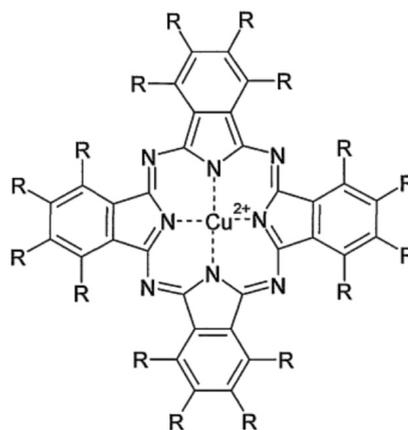


Рис. 2. Структурная формула фталоцианина меди

Азокпигменты получили самое широкое распространение в лакокрасочной промышленности. Это связано с большой цветовой гаммой, насыщенностью и большой яркостью. Окрас азокпигментов – от зеленовато-

желтого до темно фиолетового. Азопигменты характеризуются наличием в молекуле одной или несколько азогрупп $-N=N-$, связывающих остатки ароматических соединений друг с другом (рис. 3).

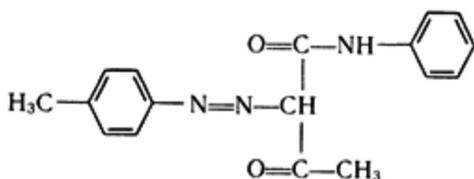


Рис. 3. Структурная схема азопигмента

Пигментные лаки включают соединения на основе ализарина (оксиантрахинонового красителя) – краплаки. Лаки розового, красного и коричневого цветов получают при комплексообразовании ализарина с Ni, Al, Sn, Mn, Ca, Fe, Co. Они обладают высокой устойчивостью к воздействию химических соединений и света.

Наполнители – это нерастворимое в дисперсионных средах сухое неорганическое вещество. Применяют как добавки к пигментам для их экономии и снижения стоимости лакокрасочных материалов (ЛКМ). В качестве наполнителей применяют тальк, слюду, доломит, мел, барит, кальцит, каолин. В основном наполнители ЛКМ – это природные материалы, лишь малая доля – синтетические (осажденный мел, бланфикс) [4].

Пластификаторы – практически нелетучие органические вещества, которые вводятся в ЛКМ для придания высохшим эластичности. В качестве пластификаторов используют фталаты, фосфаты, касторовое масло, совол, себацинаты и т.д.

Растворители – летучая органическая жидкость или смесь жидкостей, которая применяется для растворения пленкообразующих, придания ЛКМ нужной консистенции. К ним относятся спирты, эфиры, кетоны, углеводороды, в частности скипидар, бензин, ксилол, ацетон [5]. К числу наиболее вредных растворителей относятся бензол, дихлорэтан, метиловый спирт, трихлорэтилен, хлорбензол.

Сиккативы – это соли растительных кислот (мыла), которые равномерно растворяются в масле или лаке, и имеют сильное каталитическое действие. В качестве сиккативов, прежде всего, используются кобальтовые, марганцевые, цинковые, циркониевые и кальциевые линолеаты, нафтенаты, резинаты. Сиккативы применяют для ускорения процесса высыхания лакокрасочного материала.

Добавки – вещества для придания определенных свойств лакокрасочным материалам. Добавками принято считать различные отвердители, эмульгаторы, стабилизаторы, ускорители, инициаторы и многое другое [6].

Таким образом, в состав лакокрасочных материалов входят ароматические соединения. Наиболее опасными канцерогенами являются ПАУ – полициклические ароматические углеводороды. ПДК, т.е. предельно допустимая концентрация, ПАУ – величина ничтожная: всего 1 нанограмм на 1 м³ воздуха. При содержании в атмосфере 2-7 нг/м³ отмечается достоверное увеличение заболеваемости раком лёгкого. Ароматические углеводороды, по сравнению с другими группами углеводородов, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к органическим веществам, но содержание их во многих растворителях нефтяного происхождения ограничивают из-за высокой токсичности. Продолжительное воздействие небольших количеств паров бензола вызывает хроническое отравление, утомляемость, головные боли, сонливость, нарушение нормального состава крови. Предельно допустимая концентрация паров бензола в воздухе 5 мг/м³, толуола и ксилолов – 50 мг/м³.

Нормативы загрязнения атмосферного воздуха

Особенностью нормирования качества атмосферного воздуха является зависимость воздействия загрязняющих веществ, присутствующих в воздухе, на здоровье населения не только от значения их концентраций, но и от продолжительности временного интервала, в течение которого человек дышит данным воздухом. Поэтому в Российской Федерации, как и во всем мире, для загрязняющих веществ, как правило, установлены следующие нормативы (таблица): ПДК – предельная допустимая концентрация загрязняющего вещества в атмосферном воздухе – концентрация, не оказывающая в течение всей жизни прямого или косвенного неблагоприятного действия на настоящее или будущее поколение, не снижающая работоспособности человека, не ухудшающая его самочувствия и санитарно-бытовых условий жизни. ПДК_{МР} – предельно допустимая максимальная разовая концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³, которая при вдыхании в течение 20-30 мин не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека. ПДК_{СС} – предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³, которая не должна оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия при неопределенно долгом (годы) вдыхании.

Предельная допустимые концентрации загрязняющего вещества

Вещество	Класс опасности	ПДК _{МР} , мг/м ³	ПДК _{СС} , мг/м ³
Оксид углерода	4	5	3
Диоксид азота	2	0,2	0,04
Оксид азота	3	0,4	0,06
Углеводороды суммарные	-	-	-
Метан	-	50	-
Диоксид серы	3	0,5	0,05
Аммиак	4	0,2	0,04
Сероводород	2	0,008	-
Озон	1	0,16	0,03
Формальдегид	2	0,05	0,01
Фенол	2	0,01	0,003
Бензол	2	0,3	0,1
Толуол	3	0,6	-
Параксилол	3	0,3	-
Стирол	2	0,04	0,002
Этилбензол	3	0,02	-
Нафталин	4	0,007	-
PM ₁₀ взвешенные частицы, с размерами менее 10 мкм,		0,3	0,06
PM _{2,5} взвешенные частицы, с размерами менее 2,5 мкм,		0,16	0,035

Взвешенные частицы с размерами менее 10 мкм способны легко проникать в легкие человека и накапливаться в них. В перечень загрязняющих веществ, наряду с озоном, монооксидом углерода, диоксидом азота, диоксидом серы, взвешенными веществами и свинцом включены также бензол, 1,3-бутадиен и полициклические ароматические углеводороды.

В случае превышения установленных критериев качества атмосферного воздуха по каждому загрязняющему веществу персонал должен покинуть помещение.

Очистка вредных выбросов

Проблема очистки вредных выбросов решается путем применения установок термического и каталитического дожигания газов, выходящих из окрасочного оборудования. Выбор между применением термического и каталитического метода дожигания зависит от конкретных технических и экономических возможностей, но в обоих случаях наибольшая экономичность достигается тогда, когда тепловая энергия, выделяющаяся в процессе дожигания, используется в ходе существующего технологического процесса. При термическом методе дожигания удельный расход газа на 1000 м³ обезвреживаемого воздуха

в 4,5 раза больше, чем при каталитическом методе. Каталитический метод дожигания используется при низких концентрациях вредных веществ. Однако, присутствие катализатора обеспечивает дожигание вредных примесей при температурах более низких, чем те, которые необходимы для самовоспламенения. Поэтому каталитическое окисление примесей целесообразно в тех случаях, когда не представляется возможным использовать указанные выбросы в качестве окислителя в топках, работающих на высококалорийном топливе. При каталитическом методе нагрев обезвреживаемого воздуха до температуры начала реакции окисления производится в электрокалориферах. Затем воздух подается в реактор с каталитическими элементами.

Для очистки газовых выбросов применяется [7] и термокаталитический метод, когда имеется природный газ как источник энергии. Газ сжигается в теплогенераторе, который предназначен для получения теплового агента с одновременным дожиганием выбросов путем попутного термического и каталитического метода очистки при температуре в топочном пространстве должна быть в пределах 750–800 °С. Продукты горения природного газа и окисления паров растворителей через

стабилизирующую решетку теплогенератора поступают в зону смешения с оставшимся сушильным агентом для каталитического дожигания. Образовавшаяся в этой зоне смесь должна иметь температуру 350–400 °С, при которой начинается реакция каталитического окисления. Эта смесь проходит через каталитические элементы, где и происходит дожигание паров растворителя до образования CO₂ и паров H₂O.

Главным направлением обезвреживания промышленных отходов является их использование, переработка. В основном перерабатываются жидкие и пастообразные отходы меламино-алкидных, карбамидных, эпоксиэфирных, нитроцеллюлозных, кремнийорганических грунтовок и эмалей. Сбор отходов эмалей и грунтовок осуществляется из гидрофильтров вентиляционных систем окрасочных камер.

Одним из традиционных путей сокращения расхода растворителей является их рекуперация, осуществляемая конденсационным, абсорбционным или адсорбционным методом. Метод абсорбции заключается в поглощении растворителей из паровоздушной смеси жидкими поглотителями с последующей ректификацией. Это дорогостоящий метод. Растворитель из паровоздушной смеси абсорбируется, затем экстрагируется с помощью промышленных фракций спиртов или органических кислот C₇–C₉; экстракт ректифици-

руется. Газовые выбросы в производственном процессе практически отсутствуют.

Наиболее экономичен адсорбционный метод, при котором растворитель поглощается из паровоздушной смеси твердыми адсорбентами, например активным углем, с последующей десорбцией растворителя путем нагревания или пропускания водяных паров через насыщенные адсорбенты. Преимущество этого метода – сравнительно высокая емкость адсорбента по парам растворителя при низком его содержании в паровоздушной смеси, высокая степень извлечения (КПД установок достигает 70%), возможность улавливания большинства растворителей.

Список литературы

1. Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П.; под ред. Цорля У. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям; пер. с англ. под общ. ред. Л.Н. Машляковского. – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.
2. Пот У. Полиэферы и алкидные смолы – М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 232 с.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебник для вузов – СПб.: Химиздат, 2010. – 445 с.
4. Зомборн Р. Добавки – М.: Пэйнт Медиа, 2005. – 88 с.
5. Краски, покрытия и растворители / под ред. Д. Стойе, В. Фрейтага; пер. с англ. 2-е перераб. изд. под ред. Э.Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007 – 526 с.
6. Мюллер Б. Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления; пер. с нем. С.А. Яковлева; под ред. А.Д. Яковлева – М.: Пэйнт-Медиа, 2007 – 234 с.
7. Powlowski L. Galvano-organo-trait // Surfage – 1997 – № 66 (677) – С. 532–537. фр.