

КЛАСС ОПАСНОСТИ ОТРАБОТАННЫХ ВЫМЫВНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТЫ ВОДОВЫМЫВНЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Байдаков Д. И., Карташева О.А., Комарова Л.Ю.
Московский политехнический университет

Abstract

The degree of impact of waste printing on the environment can be judged by its hazard class. Assessment of the hazard class of waste water washout solutions formative processes of flexographic printing showed that they, depending on the composition, can belong to the III and IV hazard classes, which requires a special approach to their disposal.

Key words: *flexographic printing, printing plate, photopolymerized composition, washout solution, hazard class.*

Флексографская печать универсальна и обладает широкими технологическими возможностями. Это способствует расширению сфер ее применения.

В современной флексографской печати применяют гибкие фотополимерные печатные формы, которые не уступают офсетным формам по печатно-техническим и репродукционно-графическим показателям, а по тиражестойкости часто превосходят их [1]. Фотополимеризуемые формные пластины (ФПП), на которых изготавливают флексографические печатные формы (ФПФ), имеют сложный состав, содержащий эластомерное связующее вещество, ненасыщенные мономеры и/или олигомеры, фотоинициаторы и другие добавки. При изготовлении рельефных печатных форм участки формной печатной пластины (ФПП), защищённые от воздействия УФ-излучения, сохраняют способность к растворению и вымыванию растворителями вышеперечисленных компонентов. После обработки экспонированной ФПП смесями растворителей, называемых вымывными растворами, последние содержат компоненты или сольвентно-вымывных, или водовымывных ФПП и могут рассматриваться как «отработанные». Практический интерес представляет оценка класса опасности отработанных вымывных растворов.

Оценка класса опасности отработанных вымывных растворов, содержащих компоненты сольвентно-вымывных фотополимеризуемых

композиций (ФПК) произведена в работе [2]. Отработанные вымывные растворы на основе углеводов относятся к II и III классам опасности, т.е. к отходам, оказывающим существенную степень вредного воздействия на окружающую среду. При этом период ее восстановления составляет более 10 лет после полного устранения источника вредного воздействия [3].

Данная статья посвящена оценке класса опасности отработанных вымывных растворов, содержащих компоненты водовымывных ФПК.

Незаполимеризованные участки ФПП на основе водовымывных ФПК хорошо растворяются в чистой воде или в водных растворах кислот, щелочей, ПАВ [4]. При вымывании вода растворяет или диспергирует полимерную основу, мономеры, фотоинициаторы, пластификаторы, ингибиторы, красители и/или другие добавки [5].

В литературных источниках, рекламных проспектах фирм отсутствуют сведения по конкретному составу ФПК. Поэтому авторы были вынуждены при оценке класса опасности отработанных вымывных растворов прибегнуть к модельным образцам ФПП и составам вымывных растворов, описанным в справочных изданиях и патентах.

В табл. 1 и табл. 2 представлены составы исследованных ФПК, предложенных в работах [6 и 7].

Таблица 1. Состав водовымывной ФПК на основе полиамидной смолы

Компоненты состава	Состав, %
Полиамидная смола 548	47,50
Акриловая кислота	28,50
Диметилакрилат этиленгликоля	22,80
Бензоин	0,95
Бензофенон	0,19
Нигрозин	0,06

Таблица 2. Состав водовымывной ФПК на основе ацетосуццината целлюлозы

Компоненты состава	Состав, %
Ацетосуццинат целлюлозы	66,16
Триэтиленгликольдиметакрилат	6,61
Глицидилметакрилат	13,22
Оксиэтилированный гептиловый спирт	13,22
Трет-бутилпероксиметилловый эфир антрахинон-2-карбоновой кислоты	0,79

При изготовлении ФПФ в вымывных растворах накапливаются компоненты ФПК, суммарная концентрация которых в вымывном растворе может быть от 10 до 30 % [5]. В данной статье принято, что в растворе соотношение между вымываемыми компонентами ФПК такое же, как и в самой ФПК.

Оценка класса опасности отработанных вымывных растворов произведена расчетным методом по методике, изложенной в работе [8]. Отнесение отходов к классу опасности производят по показателю степени опасности отхода K (табл. 3), который рассчитывают по формуле:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_n, \quad (1)$$

где K_1, K_2, \dots, K_n – показатели степени опасности отдельных компонентов отхода; n – количество компонентов отхода.

Таблица 3. Отнесение отходов к классу опасности по показателю K

Степень опасности K отхода для окружающей среды	Класс опасности отхода
$10^6 \geq K > 10^4$	I
$10^4 \geq K > 10^3$	II
$10^3 \geq K > 10^2$	III
$10^2 \geq K > 10$	IV
$K \leq 10$	V

Показатель степени опасности i -го компонента отхода K_i находят по формуле:

$$K_i = C_i / W_i, \quad (2)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в отходе, мг/кг отхода; W_i – коэффициент степени опасности i -го компонента отхода, мг/кг.

Для определения значения W_i необходимо предварительно рассчитать относительные параметры опасности X_i каждого компонента отхода. Нахождение последней величины связано со значительными трудностями, поскольку, согласно [8], для его расчета необходимо нахождение в литературных источниках значений наибольшего количества из 19-ти первичных показателей опасности компонента отхода, характеризующих степень его опасности для различных природных сред.

В табл. 4 в качестве примера представлены результаты расчета относительных параметров опасности X_i компонентов вымывного раство-

ра водовывывной ФПК на основе полиамидной смолы по найденным в литературе значениям, соответствующих первичным показателям опасности. Необходимо отметить, что в редком случае удается найти значения всех 19-ти требующихся первичных показателей опасности. Отсутствие необходимой информации учитывается в значениях показателя информационного обеспечения. Перечень сокращений названий первичных показателей в табл. 4 приведен в источнике [8].

Таблица 4. Результаты расчета относительных параметров опасности X_i компонентов вымывного раствора водовывывной ФПК на основе полиамидной смолы

№ пп	Первичные показатели	Компоненты							
		Акриловая кислота		Диметакрилат этиленгликоля		Бензофенон		Нигрозин	
		Знач. показ.	Балл	Знач. показ.	Балл	Знач. показ.	Балл	Знач. показ.	Балл
1	ПДК _в (ОДУ, ОБУВ), мг/л	0,5 [9]	2	–	–	–	–	0,1 [10]	2
2	ПДК _{рх} (ОБУВ), мг/л	0,0025 [9]	1	0,01 [11] 0,01 [12]	3 3	–	–	0,0001 [10]	1
3	ПДК _{св} (ПДК _{мр} , ОБУВ, ПДК _{рх}), мг/м ³	5 [13] 0,04 [9] 0,1 [9] 5 [9]	4 2 2 3	–	–	–	–	0,03 [10] 0,05 – 0,1	2 2 – 2
4	Lg (S, мг/л/ ПДК _в , мг/л)	не- огранич. смеш. [14]	1	нераств. [15]	4	1/ПДК _в [16]	4	–	–
5	lg K _{ов} (октанол/ вода)	–	–	–	–	3,18 [17]	2	–	–
6	LD ₅₀ , мг/кг	830 [9]	3	17900 [18]	4	> 10000 [17]	4	550 [10]	3
7	LC ₅₀ , мг/м ³	4800 [9] 5100 [19]	2 3	–	–	–	–	–	–
8	БД = (БПК ₅ / ХПК) · 100 %	–	–	–	–	2,63 [17]	3	79 % [10]	4
9	Персистент- ность (транс- формация в окружающей природной среде)	Образ. менее токсич. веществ [9]	4	–	–	нелегко подд. био- разл. [17]	3	–	–

№ пп	Первичные показатели	Компоненты							
		Акриловая кислота		Диметакрилат этиленгликоля		Бензофенон		Нигрозин	
		Знач. показ.	Балл	Знач. показ.	Балл	Знач. показ.	Балл	Знач. показ.	Балл
10	Биоаккумуляция: (поведение в пищевой цепочке)	–	–	3,48 [18] слабая аккумуля.	3	несущ. накопл. [17]	3	–	–
11	Показатель инф. обеспеч.	N = 10	3	N = 5	1	N = 6	2	N = 7	2
Относительный параметр опасности компонента		$X_i = 2,50$		$X_i = 3,00$		$X_i = 3,00$		$X_i = 2,25$	

В качестве вымывного раствора ФПК на основе полиамида предложен 75 %-ный раствор этилового гидролизного спирта [6]. В табл. 5 приведены результаты количественной оценки степени опасности отработанного спиртового вымывного раствора, содержащего максимальное согласно [5] 30 %-ное количество компонентов ФПК.

Таблица 5. Показатели степени опасности i-го компонента (K_i) отработанного вымывного раствора и самого раствора (K), содержащего 30 % веществ ФПК на основе полиамидной смолы

№ пп	Компоненты отхода	C_i , мг/кг	X_i	Z_i	$\lg W_i$	W_i , мг/кг	K_i
1	Этанол	525000	3,75	4,66	4,99	97724	5,37
2	Вода	175000	–	–	–	1000000	0,18
3	Полиамидная смола	142500	–	–	–	1000000	0,14
4	Акриловая кислота	85500	2,50	3,00	3,00	1000	85,50
5	Диметакрилат этиленгликоля	68400	3,00	3,66	3,66	4571	14,96
6	Бензоин	2850	3,25	3,99	3,99	9772	0,29
7	Бензофенон	570	3,00	3,66	3,66	4571	0,12
8	Нигрозин	180	2,25	2,66	2,66	457	0,39
$K = \sum K_i = 106,95$							
III класс опасности – умеренно опасный отход [3]							

В качестве вымывного раствора водовымывной ФПК на основе ацетосукцината целлюлозы (эфира ацетатцеллюлозы и янтарной кислоты) предложен 0,15 %-ный водный раствор гидроксида натрия [7]. В табл. 6 приведены результаты расчета класса опасности раствора.

Таблица 6. Показатели степени опасности i -го компонента K_i) отработанного вымывного раствора и самого раствора (K), содержащего 10 % веществ ФПК на основе ацетосукцината целлюлозы

№ пп	Компоненты отхода	C_i , мг/кг	X_i	Z_i	$\lg W_i$	W_i , мг/кг	K_i
1	Вода	898600	–	–	–	1000000	0,90
2	Гидроксид натрия	1400	2,38	2,84	2,84	692	2,02
3	Ацетосукцинат целлюлозы	66200	3,50	4,32	4,38	23988	2,76
4	Триэтиленгликольдимет-акрилат	6600	3,25	3,99	3,99	9772	0,68
5	Глицидилметакрилат	13200	2,60	3,13	3,13	1349	9,79
6	Оксиэтилированный гептиловый спирт	13200	2,29	2,72	2,72	524	25,20
7	Трет-бутилпероксиметиловый эфир антрахинон-2-карбоновой кислоты	800	2,86	3,47	3,47	2951	0,27
$K = \sum K_i = 41,62$							
IV класс опасности – малоопасный отход [3]							

Повышенную опасность отработанному раствору, рассмотренному в табл. 5, придаёт акриловая кислота. При снижении до 20 % содержания в отработанном вымывном растворе компонентов ФПК (в том числе акриловой кислоты) раствор по показателю степени опасности переходит в IV класс опасности и становится малоопасным.

Отработанные водные вымывные растворы при соответствующем содержании в них компонентов ФПК представляют собой малоопасные отходы, что позволяет рассматривать вопросы о степени их разбавления без снижения эффективности технологического процесса и количестве нормативно допустимых сбросов в окружающую среду.

Рассмотренные примеры определения класса опасности отдельных отходов показывают перспективность проведения исследований по снижению опасности исходных материалов флексографской печати и замене токсичных компонентов на менее опасные.

Литература

1. Полянский Н.Н., Карташева О.А., Надирова Е.Б. Технология формных процессов; под общ. ред. Н.Н. Полянского. М.: МГУП, 2010. 366 с.
2. Байдаков Д.И., Карташева О.А., Комарова Л.Ю. Оценка класса опасности отработанных вымывных растворов формных процес-

- сов флексографской печати. Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 12. Тула: Изд-во ТулГУ. 2019. С. 284-288. URL: https://tidings.tsu.tula.ru/tidings/pdf/web/preview_therest_ru.php?x=tsu_izv_technical_sciences_2019_12_d&year=2019 (дата обращения: 12.01.2020).
3. Приказ Министерства Природных Ресурсов РФ № 511 от 15.06.2001 года «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды»: [Электронный ресурс]. Сайт «Информационно-правовой портал «ГАРАНТ.РУ». URL: <https://base.garant.ru/2158155/> (дата обращения: 12.01.2020).
4. Аткинсон Д. Водовывимные флексографские пластины: [Электронный ресурс] Сайт «Publish. Дизайн, верстка, печать». URL: https://www.publish.ru/articles/200708_4741085 (дата обращения: 12.01.2020).
5. Шибанов В. Минимумы или очерки о фотополимеризующихся материалах. Киев: Украинская Флексографская Техническая Ассоциация, 2002. 128 с. [Электронный ресурс]. Сайт «Проект Z-Library». URL: <https://ru.b-ok.cc/book/3008567/dace44> (дата обращения: 12.01.2020).
6. Анисимова С.В., Демков В.И., Дудяк В.А., Коваленко Б.В., Лазаренко Э.Т. Фотополимеризующаяся композиция для изготовления печатных форм. Авторское свидетельство № 440953, 1975: [Электронный ресурс] Сайт «База патентов СССР». URL: <http://www.findpatent.ru/patent/44/440953.html> (дата обращения: 12.01.2020).
7. Белицкий О.А., Вайнер А.В., Трахтенберг М.С., Белицкая С.И., Вляэло Р.И., До Тинь Занг, Колесников В.Т. Фотополимеризующаяся композиция для изготовления флексографских печатных форм. Авторское свидетельство № 1062190, 1983: [Электронный ресурс] Сайт «База патентов СССР». URL: <http://patents.su/5-1062190-fotopolimerizuyushhayasya-kompoziciya-dlya-izgotovleniya-fotopolimernykh-pechatnykh-form.html> (дата обращения: 12.01.2020).
8. Приказ Минприроды России от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду»: Сайт «Информационно-правовой портал ГАРАНТ.РУ». [Электронный ресурс] URL: <https://base.garant.ru/71296500/> (дата обращения: 13.01.2020).
9. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1): Сайт АО «Кодекс». [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200003608> (дата обращения: 13.01.2020).
10. Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия. 1985. 528 с. [Электронный ресурс] URL: <http://www.airsoft-bit>

ru/pervichnye-pokazateli-opasnosti/346-spravochnik-pdk-him-veshestv-bespamyatnov-krotov-1985 (дата обращения: 13.01.2020).

11. 1,2-Этандиилбис (окси- 2,1- этандиил) ди (2-метилпроп-2-еноат) (синонимы: Диметакриловый эфир триэтиленгликоля, три (этиленгликоль) диметакрилат, трис (оксиэтилен) -...: Сайт «Электронный эколог E-ECOLOG.RU». [Электронный ресурс] URL: <https://e-ecolog.ru/reestr/gosregfr/77.99.27.15.U.376.1.05> (дата обращения: 13.01.2020).

12. Информация по свидетельству 77.99.27.15.U.376.1.05: Сайт «База данных Роспотребнадзора». [Электронный ресурс] URL: <http://www.crc2.ru/all/77.99.27.15.U.376.1.05> (дата обращения: 13.01.2020).

13. Отравление акриловой и метакриловой кислотой: Сайт «F-med.ru». [Электронный ресурс] URL: <http://www.f-med.ru/toksikologia/metakril-acid.php> (дата обращения: 13.01.2020).

14. Акриловая кислота: [Электронный ресурс] URL: <https://www.safework.ru/content/cards/RUS0688.HTM> (дата обращения: 13.01.2020).

15. Этиленгликоль диметакрилат: [Электронный ресурс] URL: <https://www.safework.ru/content/cards/RUS1270.HTM> (дата обращения: 13.01.2020).

16. Дифенилкетон: Сайт «Википедия. Свободная энциклопедия». [Электронный ресурс] URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Дифенилкетон>, (дата обращения: 13.01.2020).

17. Паспорт безопасности. GOST 30333-2007. Бензофенон: Сайт «ROTI@CALIPUR». [Электронный ресурс] URL: https://www.carloth.com/downloads/sdb/ru/9/SDB_9709_RU_RU.pdf (дата обращения: 13.01.2020).

18. Трушков В.Ф. Токсикологическая характеристика триэтиленгликоль диметакрилата. Успехи современного естествознания, № 5, 2005: [Электронный ресурс] URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=8585> (дата обращения: 13.01.2020).

19. Грудзинский В.Ю. Характеристика биологического действия акриловой и метакриловой кислот и обоснование их гигиенических регламентов в атмосферном воздухе при изолированном и совместном присутствии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.мед.н.: [Электронный ресурс] URL.: <http://medical-diss.com/medicina/harakteristika-biologicheskogo-deystviya-akrilovoy-i-metakrilovoy-kislot-i-obosnovanie-ih-gigienicheskikh-reglamentov-v-at>, (дата обращения: 13.01.2020).