

УДК 678.04:542.913

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА УСЛОВНОЙ ТОКСИЧНОСТИ
СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ С КИСЛЫМИ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ СО
СМЕСЬЮ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОСПИРТОВ**© 2006 г. *Е.Н. Евстифеев, В.Л. Гапонов*

It has been found out that the average conventional harmfulness of core mixtures on the basis of acid modified technical lignosulphonates is six times less than the harmfulness of the mixtures with phenolic alcohols.

Известные в настоящее время связующие материалы, применяемые в технологии изготовления стержней в нагреваемой оснастке, представляют собой различные синтетические смолы и их комбинации [1]. Наибольшее распространение в этой технологии получили фенолоспирты (ФС), представляющие собой первичные продукты конденсации фенола с формальдегидом. Они придают стержневым смесям высокие прочностные и технологические свойства, однако являются очень токсичными.

В качестве альтернативы ФС нами разработаны новые малотоксичные связующие КМЛС [2] – технические лигносульфонаты (ТЛС), содержащие модификатор и серноокислый катализатор отверждения. Отсутствие сведений о составе токсичных газовыделений из смесей на их основе затрудняет обоснованный расчет вентиляции.

Цель настоящей работы – изучение состава газовыделений на основных стадиях изготовления стержней из смесей на основе связующих КМЛС и ФС, проведение сравнительной оценки их условной токсичности.

Смесеприготовление – первая технологическая стадия изготовления стержней. Изучение состава токсичных веществ, выделяющихся в процессе смесеприготовления исследуемых стержневых смесей, проводили на лабораторной установке, состоящей из контейнера с отверстиями: одни – для прососа воздуха, другие – для отбора проб газовойздушной смеси. Пробы отбирали в течение часа в поглотительные сосуды. Скорость подачи воздуха регулировали ротаметром.

Процесс теплового отверждения – основная стадия технологического процесса изготовления стержней. При изучении состава токсичных газовыделений на этой стадии навеску смеси помещали в трубчатую электропечь, нагретую до 250 °С. Воздух, подаваемый вакуумным насосом со скоростью 0,3–0,5 л/мин, проходил над смесью и, захватив выделяющиеся газы, поступал в поглотители. Продолжительность отбора проб газовой смеси – 15 мин.

Процесс термодеструкции – последняя стадия технологического процесса получения стержней. Исследование состава выделяющихся токсичных веществ проводили при 1000 °С на установке, состоящей из трубчатой электропечи, поглотительных сосудов и баллона с инертным газом – аргоном. Скорость подачи аргона регулировали редуктором и ротаметром. Термодеструкции подвергали предварительно отвержденную при 250 °С стержневую смесь, продолжительность отбора газовых проб – 30 мин.

Определение качественного и количественного состава токсичных веществ, выделяющихся при изготовлении литейных стержней, проводили по методикам, утвержденным Минздравом России [3] с использованием химических методов и метода газовой хроматографии на газохроме–3101.

Составы исследуемых КМЛС-содержащих смесей в сравнении со смесью на основе ФС приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Составы исследуемых стержневых смесей в сравнении
с традиционной смесью на основе ФС**

Ингредиент смеси	Состав смесей, %		
	№ 1	№ 2	№ 3 [4]
Песок кварцевый 1К02	95,5	95,5	97,0
Сурик железный	0,5	0,5	–
Связующее КМЛС–1	3,4	–	–
Связующее КМЛС–2	–	3,4	–
ФС	0,6	0,6	2,4
Мочевина	–	–	0,6

Связующее КМЛС–1 представляет собой модифицированные технические лигносульфонаты [5], содержащие серноокислый катализатор КО ХАМ при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: ТЛС – 86; модификатор КООС – 9; катализатор отверждения КО ХАМ – 5. Модификатор КООС – водный раствор смеси кубовых остатков органического синтеза производств 1,4-бутандиола, поливинилпирролидона, метилпирролидона, моноэтаноламина и γ -бутиролактона. Катализатор отверждения КО ХАМ – серноокислый отход от производства хлорамина Б [2].

Связующее КМЛС–2 отличается от КМЛС–1 природой модификатора и катализатора отверждения. Его состав, мас. %: ТЛС – 83; модификатор КО ПДК – 12; катализатор отверждения КО МХА – 5. Модификатор КО ПДК – кубовый остаток периодической дистилляции капролактама. Катализатор отверждения КО МХА – серноокислый отход от производства моноклорамина [2].

Результаты исследований удельных газовыделений токсичных веществ на стадиях смесеприготовления, теплового отверждения и термодеструкции смесей № 1 и 2 в сравнении со смесью № 3 приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Удельные газовыделения токсичных веществ из сравниваемых смесей
на основных технологических стадиях производства стержней**

Токсичное вещество (ЦДК _{гр.з}), мг/м ³	Удельные газовыделения токсичных веществ смесей, мг/кг							
	№ 1		№ 2			№ 3		
	Смесе-при-готовление	Отвержде-ние при температуре 250 °С	Термодест-рукция при температуре 1000 °С	Смесе-при-готовление	Отвержде-ние при температуре 250 °С	Термодест-рукция при температуре 1000 °С	Смесе-при-готовление	Отвержде-ние при температуре 250 °С
Формальдегид (0,5)	0,02	18,1	—	0,021	9,3	—	0,033	45,8
Фенол (0,3)	0,01	5,1	2,9	0,017	20,5	3,5	0,024	16,4
Метанол (5,0)	3,0	167,3	—	2,9	67,0	—	20,6	108,6
n-Бутанол (10,0)	0,04	13,4	1,4	0,024	145,7	3,7	—	—
1,4-Бутандиол (500)	—	17,6	2,6	—	—	2,6	—	—
Сернистый ангидрид (10,0)	—	49,1	171,4	—	25,0	212	—	—
Аммиак (20,0)	—	4,5	31,4	—	1,4	12,4	—	4,2
Ацетон (200,0)	—	—	12,2	—	—	19,2	—	—
Бензол (5,0)	0,1	—	2,6	0,15	6,4	3,2	—	—
Цианиды (0,3)	—	—	—	—	—	—	—	217,6
Фурфурол (10,0)	—	0,25	—	—	0,26	—	—	—
Оксид углерода (II) (20,0)	—	—	1600	—	—	2094	—	1254,0
Хлористый водород (5,0)	—	—	—	—	—	102,4	—	—

Для сравнительной санитарно-гигиенической оценки стержневых смесей с точки зрения выделений токсичных веществ в воздух рабочей зоны при получении стержней использована условная токсичность T (м³/кг), равная сумме отношений максимальных удельных выделений каждого токсичного компонента к их ПДК_{р.з.}:

$$T = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{V_i}{\text{ПДК}_{\text{р.з.}}(i)},$$

где $V(i)$ – удельное количество токсичного вещества, выделившееся за определенный промежуток времени, мг/кг (табл. 2); $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}(i)$ – предельно допустимая концентрация токсичного вещества в рабочей зоне, мг/м³.

Условная величина токсичности смеси имеет определенный физический смысл: она равна количеству воздуха (м³), которое необходимо подать в рабочую зону на килограмм стержневой смеси, чтобы разбавить выделившиеся токсичные вещества до уровня ПДК_{р.з.} Данные по условной токсичности исследуемых смесей в сравнении со смесью № 3 приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, смеси № 1 и 2 на основе разработанных связующих КМЛС в сравнении с известной смесью № 3 на основе ФС обладают меньшей величиной T : на стадии смесеприготовления – в 6 раз; на стадии отверждения – в 1,4–1,8 раза; на стадии термодеструкции – в 9–13 раз.

Средняя условная токсичность связующих КМЛС в 6 раз меньше ФС.

Таблица 3

Условная токсичность смесей, м³/кг

Смесь (табл. 1)	Токсичное вещество, (ПДК _{р.з.}), мг/м ³	Смесе-приготовление	Отверждение	Термо-деструкция
№ 1	Метанол (5,0)	0,6	33,46	–
	Сернистый ангидрид (10,0)	–	4,9	17,1
	Формальдегид (0,5)	0,04	36,2	–
	Фенол (0,3)	0,03	17,0	9,7
	Фурфурол (10,0)	–	0,025	–
	Оксид углерода (II) (20,0)	–	–	80,0
	Углеводороды (300,0)	–	–	0,98
	$T = \sum \frac{V(i)}{\text{ПДК}_{\text{р.з.}}(i)}$	0,69	93,19	110,1
№ 2	Аммиак (20,0)	–	0,07	0,62
	Ацетон (200,0)	–	–	0,096
	Бензол (5,0)	0,03	1,26	0,64
	<i>n</i> -Бутанол (10,0)	0,0024	14,6	0,37
	1,4-Бутандиол (500,0)	–	–	0,005
	Метанол (5,0)	0,58	13,4	–

Окончание табл. 3

Смесь (табл. 1)	Токсичные вещества, (ПДК _{р.з.}), мг/м ³	Смесе- приготовление	Отверждение	Термо- деструкция
№ 2	Сернистый ангидрид (10,0)	–	2,5	21,2
	Формальдегид (0,5)	0,042	18,6	–
	Фенол (0,3)	0,057	68,3	11,7
	Фурфурол (10,0)	–	0,026	–
	Оксид углерода (II) (20,0)	–	–	104,7
	Хлористый водород (5,0)	–	–	20,5
	Углеводороды (300,0)	–	–	1,21
	$T = \sum \frac{V(i)}{ПДК_{p,z}(i)}$	0,71	118,8	161,0
№ 3	Аммиак (20,0)	–	0,2	101,0
	Метанол (5,0)	4,12	21,7	–
	Фенол (0,3)	0,08	54,7	593,2
	Формальдегид (0,5)	0,07	91,6	–
	Цианиды (0,3)	–	–	725,3
	Оксид углерода (II) (20,0)	–	–	62,7
	$T = \sum \frac{V(i)}{ПДК_{p,z}(i)}$	4,27	168,2	1482,3

Выводы

Приведена сравнительная оценка условной токсичности КМЛС-содержащих стержневых смесей с традиционной смесью на основе ФС для нагреваемой оснастки. Установлено, что средняя условная токсичность связующих КМЛС в 6 раз меньше токсичности ФС. Екатеринбургский научно-исследовательский институт охраны труда рекомендовал связующие КМЛС к широкому внедрению при изготовлении стержней в нагреваемой оснастке.

Литература

1. Бобряков Г.М., Клебанов Н.С. // Технология автомобилестроения. 1974. № 3. С. 9.
2. Евстифеев Е.Н. Малотоксичные смеси для изготовления стержней в нагреваемой и холодной оснастке. Ростов н/Д, 2005.
3. Быховская М.С., Гинзбург С.А., Хализова О.Д. Методы определения вредных веществ в воздухе. М., 1996.
4. Литейные связующие в массовом производстве: Каталог. Свердловск, 1987.
5. ТУ 13-0281036–91. Материал литейный связующий. Краснокамск, 1992.