

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛІВ (Частина 2)

*Левченко О. Г., д.т.н., проф. (каф. ОППЦБ КПІ ім. Ігоря Сікорського);
Явдоцин І. Р., канд. техн. наук, Степанюк С. М., канд. техн. наук
(Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України)*

Анотація. Наведено результати дослідження розчинності зварювальних аерозолів (ЗА), що утворюються при застосуванні електродів з рутиловим покриттям, в біологічних середовищах. Встановлено, що при збільшенні кислотності рутилового покриття і, відповідно, при збільшенні сполук кремнію в ЗА їх розчинність знижується. Для електродів з більш високою основністю шлаку зі збільшенням у складі електродного покриття вмісту сполук калію розчинність ЗА у дистильованій воді та в імітаторі шлункового соку зростає. Розчиняються переважно сполуки калію і натрію.

Ключові слова: зварювальні аерозолі, хімічний склад, токсичність, розчинність, біологічне середовище.

Abstract. The results of the solubility research of welding aerosols (WA), which are formed with the use of electrodes with rutile coating in biological environment, are presented. It is determined that when the acidity of the rutile coating increases and, i.e. the amount of silicon compounds in the WA is also increased, the WA solubility decreases. Electrodes with a higher basicity of slag with the increase of potassium compounds content in their coating have increased solubility of WA in distilled water and in the simulant of gastric acid. Potassium and sodium compounds are dissolved predominantly.

Keywords: welding aerosols, chemical composition, toxicity, solubility, biological environment.

Токсична дія зварювальних аерозолів (ЗА) залежить від їх хімічного складу і визначається переважно складом електродного покриття. В свою чергу токсична дія ЗА на організм людини залежить від розчинності хімічних сполук, що входять до складу аерозолів [1]. Для отримання інформації про біологічний і токсичний вплив хімічних сполук, що входять до складу ЗА, на організм зварників, взаємозв'язок їх токсичності з фізико-хімічними властивостями ЗА необхідні дослідження розчинності ЗА в біологічних середовищах. У попередніх дослідженнях [2] було показано як розчинність ЗА залежить від вмісту в них та у покритті електродів, при зварюванні якими ці ЗА утворюються, фторидів та сполук лужних металів як обов'язкових компонентів покриття електродів.

Дослідження впливу основності покриття рутилового виду і вмісту в ньому сполук лужних металів на розчинність зварювальних аерозолів

Наступним етапом даної роботи було дослідження біологічної активності ЗА на основі впливу основності електродного покриття рутилового виду і

вмісту в ньому сполук лужних металів на розчинність ЗА в біологічних середовищах.

Для дослідження розчинності ЗА використовували дистильовану воду та 0,3 % розчин HCl в якості аналога шлункового соку, як було показано в попередній роботі [2]. Для цього було розроблено та відпрацьовано спеціальну методику [3] порівняльних досліджень біологічної активності зварювальних аерозолів на організм людини шляхом визначення їх розчинності.

Дослідними електродами проводили зварювання і відбирали проби ЗА за стандартною методикою [4] на паперовий фільтр. Розчинність вивчали в імітаторі шлункового соку (0,3% HCl) та дистильованій воді при 37 °C на протязі 4 годин.

Для дослідження впливу складу електродного покриття рутилового виду на розчинність ЗА по аналогії з попередніми експериментами [2] було також підготовлено дві серії електродів з різною основністю і різним вмістом калію та натрію. Склад покриття дослідних електродів рутилового виду представлено в таблиці 1. Основність шлаку [5] регулювали за рахунок зміни вмісту в покритті електродів мармуру (CaCO₃) та кварцового піску (SiO₂).

Таблиця 1

Склад покриття дослідних електродів рутилового виду з різним вмістом калію та натрію

Компоненти покриття	Масова частка, %							
	З мармуром				З кварцовим піском			
	РК-1	РК-2	РК-3	РК-4	РС-1	РС-2	РС-3	РС-3
Мармур	17	17	17	17	-	-	-	-
Рутил	50	50	50	50	50	50	50	50
Кварцовий пісок	-	-	-	-	17	17	17	17
Fe-Mn	15	15	15	15	15	15	15	15
Слюда	6	6	6	6	6	6	6	6
Fe-порошок	10	6	2	6	10	6	2	6
Целюлоза	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
КМЦ	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Поташ	-	4	8	-	-	4	8	-
Сода	-	-	-	4	-	-	-	4
Тип рідкого скла	K	K	K	Na	K	K	K	Na

Перша серія (умовна назва РК) не містила кварцовий пісок, а частка мармуру становила 17 %. Друга серія (умовна назва РС) навпаки – не містила мармуру, а частка кварцового піску становила 17 %. Сполуки калію в кожній серії електродів вводили в покриття у вигляді карбонату калію (K_2CO_3) в кількості 0, 4 та 8 % мас.: РК-1, РК-2, РК-3 для першої серії та РС-1, РС-2, РС-3 для другої серії, відповідно. Для кожної серії також підготували дослідний зварювальний електрод без карбонату калію, але з додаванням в покриття 4 % соди: РК-4 і РС-4, відповідно.

Хімічний склад шлаків, що утворювались при зварюванні дослідними електродами обох серій (РК і РС) з покриттям рутилового виду (за результатами рентгенфлуоресцентного аналізу) та показник їх основності наведено в таблиці 2.

Як видно з таблиці, основність шлаку електродів серії РК знаходиться в межах 0,70...0,80, а електродів серії РС – в межах 0,39...0,50.

Отримані дані елементного складу фільтратів для серії РК наведено на рис. 1, а для серії РС – на рис. 2. Встановлено, що, як і у випадку з покриттям основного виду [2], розчинність ЗА електродів з покриттям рутилового виду в імітаторі шлункового соку значно вища, ніж у дистильованій воді і вона також суттєво залежить від вмісту сполук калію і зростає зі збільшенням частки поташу в покритті.

Таблиця 2

Характеристика шлаків дослідних електродів з покриттям рутилового виду

Серія електродів	Масова частка, %									Основність шлаку
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO	
РК-1	1,20	0,09	2,36	12,98	2,48	48,70	12,02	8,17	12,01	0,70
РК -2	2,03	0,17	3,18	14,48	5,38	44,15	11,18	8,91	10,48	0,77
РК -3	0,86	0,06	2,04	14,22	7,69	41,97	12,94	11,03	9,48	0,80
РК -4	1,48	0,09	2,6	14,88	0,81	45,41	10,87	12,64	11,18	0,74
РС-1	0,81	0,04	2,06	24,03	2,09	45,89	12,02	12,11	0,92	0,46
РС -2	1,14	0,06	2,47	26,52	4,70	43,86	11,01	9,27	0,92	0,44
РС -3	1,32	0,09	2,77	26,41	6,71	41,44	11,68	9,01	0,78	0,50
РС -4	1,48	0,10	2,75	25,79	0,88	46,25	11,59	9,51	0,90	0,39

Встановлено, що для електродів варіантів РК-3 (8 % поташу) та РК-4 (4 % соди) фільтрати знаходяться в колоїдному стані. Це унеможливорює точне визначення величини розчинності. Для серії РС (з додаванням кварцового піску) ситуація ще складніша, оскільки у всіх дослідах з дистильованою водою фільтрати колоїдні з осадом, а в той же час у всіх дослідах з 0,3 % розчином HCl фільтрати прозорі, тобто розчинні. При цьому розчинність ЗА в імітаторі

шлункового соку для електродів серії РС (з кварцовим піском) майже в два рази нижча, ніж для електродів серії РК (з додаванням мармуру).

Слід також відмітити, що взагалі розчинність ЗА електродів з покриттям рутилового виду в обох середовищах дещо нижча, ніж у електродів основного виду [2], особливо в імітаторі шлункового соку.

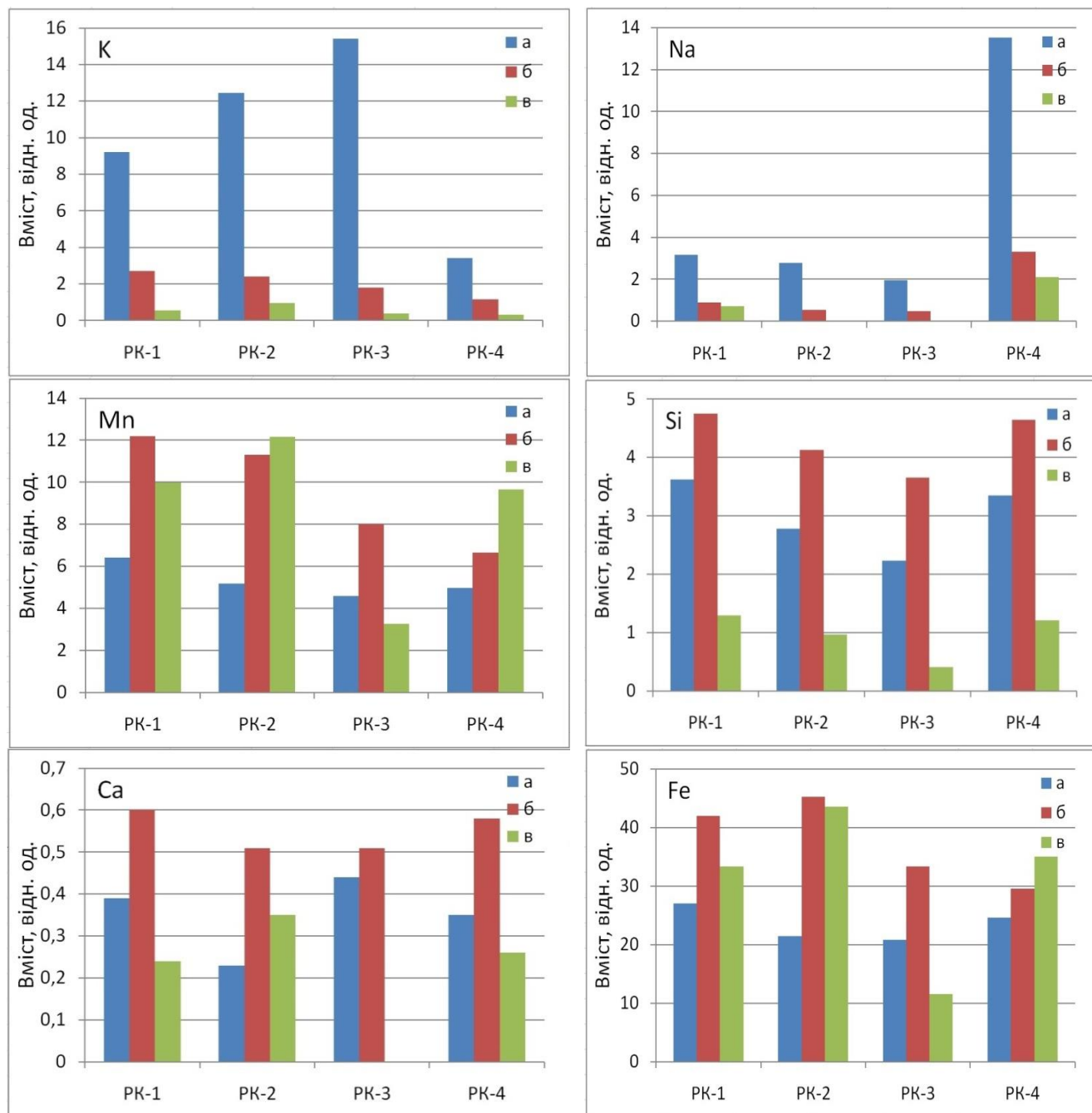
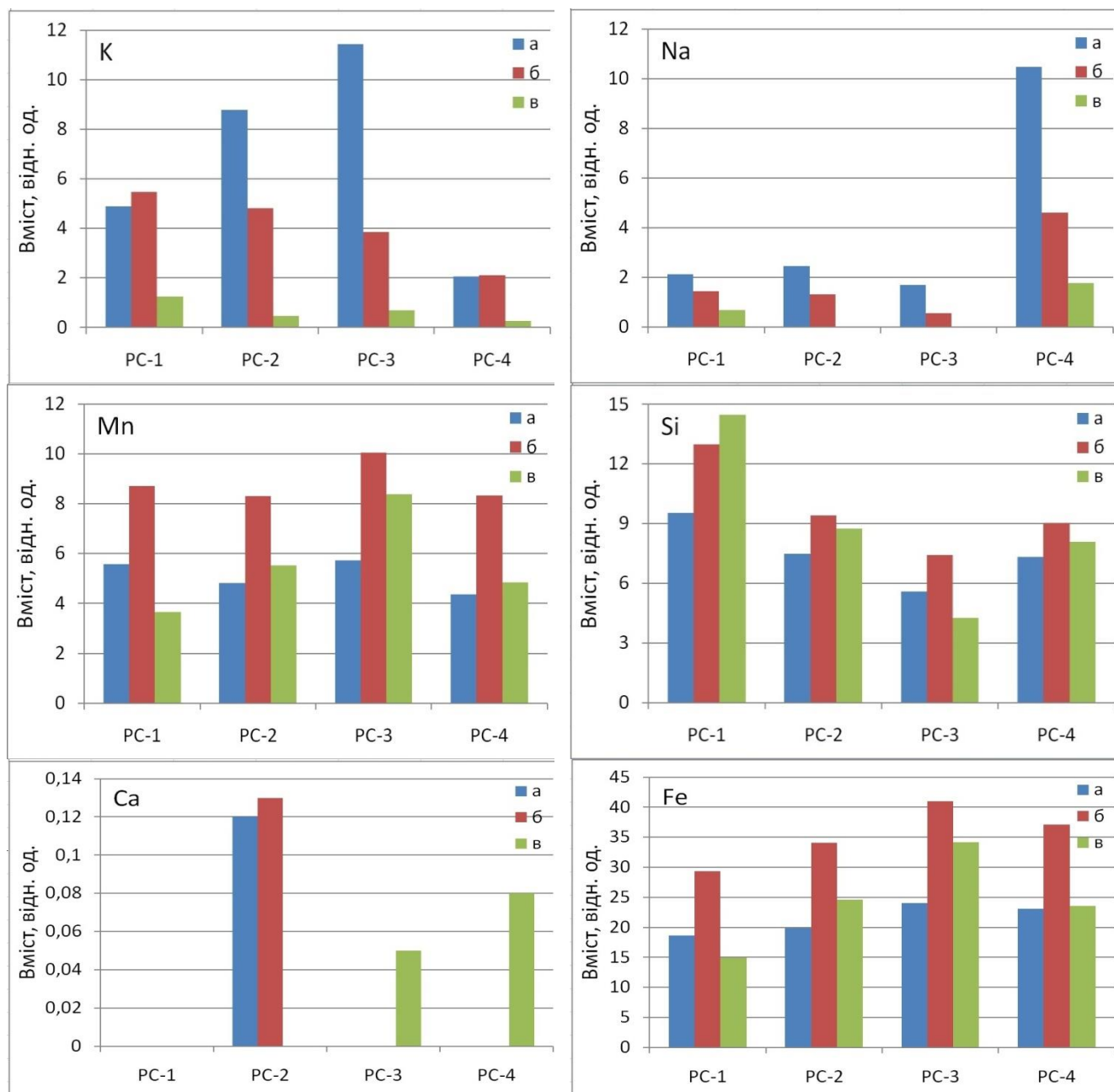


Рис. 1. Вміст елементів в нерозчинному залишку ЗА в залежності від виду використаного розчинника для електродів серії РК-1...РК-4: а – вихідний стан, б – дистильована вода, в – 0,3 % розчин HCl



**Рис. 2. Вміст елементів в нерозчинному залишку ЗА в залежності від виду використаного розчинника для електродів серії PC-1...PC-4:
а – вихідний стан, б – дистильована вода, в – 0,3 % розчин HCl**

Для обох серій електродів також характерні наступні результати:

- в електродах з більш високою основністю шлаку (серія РК) з ростом вмісту сполук калію в ЗА (з 9,2 до 15,4 %) розчинність зростає як в дистильованій воді (з 29-30 % до 53-56 %), так і в імітаторі шлункового соку (з 66-67 % до 90-92 %);
- при зменшенні рівня основності (серія РС) з ростом вмісту сполук калію в ЗА (з 4,89 до 11,43 %) розчинність нижча, хоча зростає також з 23-24 % до 39-44 % в дистильованій воді, а в імітаторі шлункового соку з 26-39 % до 67-72 %;

- розчиняються переважно сполуки калію і натрію;
- збільшення сполук натрію в ЗА підвищує розчинність у дистильованій воді і трохи знижує в імітаторі шлункового соку;
- при збільшенні кислотності рутилового покриття (звідси і при збільшенні сполук кремнію в ЗА) розчинність в дистильованій воді та імітатор шлункового соку дещо знижується, хоча при цьому зберігаються закономірності, наведені вище.

Дослідження впливу складу зв'язуючого електродного покриття на розчинність зварювальних аерозолів

Якщо раніше при виробництві електродів з покриттям основного виду використовувалось переважно натрієве рідке скло, яке забезпечувало його меншу гігроскопічність, тобто схильність до поглинання вологи із навколишньої атмосфери, то в останні роки все частіше використовуються комбіновані розчинні силікати – натрієво-калієві, натрієво-літієві, натрієво-калієво-літієві, які забезпечують цілий ряд вельми корисних показників – покращення санітарно-гігієнічних показників, зменшення гігроскопічності покриття, зниження вмісту дифузійного водню в метал зварних швів та ін. В зв'язку з цим стає актуальним питання вивчення впливу складу зв'язуючого, тобто водорозчинного силікату, на склад та розчинність ЗА, які визначають його токсичність. На першому етапі досліджень ми вивчали вплив ординарних водорозчинних силікатів – натрієвого, калієвого та літієвого, на хімічний склад та розчинність ЗА. Для проведення досліджень було підготовлено три варіанти електродів: УОНИ-13/55 діаметром 4,0 мм, виготовлених на основі калієвого рідкого скла (варіант 11-58), натрієвого рідкого скла (варіант 11-57) та літієвого рідкого скла (варіант 11-66).

Дослідними електродами проводили зварювання і відбирали проби ЗА за стандартною методикою на паперовий фільтр. Розчинність вивчали в імітаторі шлункового соку (0,3% HCl) та дистильованій воді при 37°C впродовж 4 годин.

Отримані дані про хімічний склад ЗА, масову частку нерозчинного залишку (X, %), його елементного складу та якості фільтратів наведено в таблиці 3 та на рисунку 3.

Аналіз вихідного аерозолію (склад його ЗА) показав, що водорозчинний силікат впливає головним чином на вміст в ЗА лужного елементу, який входить до складу зв'язуючого. Тобто при використанні калієвого рідкого скла у складі ЗА із лужних металів превалює вміст калію (16,55 % проти 4,1 % і 1,84 % у варіантах 11-57 та 11-66 відповідно).

При використанні натрієвого рідкого скла превалює вміст натрію (11,71 % проти 1,49 % і 0,80 % відповідно у варіантах 11-58 та 11-66). На жаль, в наших експериментах ми не мали можливості визначити вміст літію у складі ЗА, оскільки детектор нашого аналізатора міг фіксувати лише починаючи з бору. Щодо впливу складу зв'язуючого на розчинність ЗА, базуючись на результатах даних, приведених в таблиці 3, можна зробити наступні висновки:

Таблиця 3

Результати розчинності ЗА електроду з покриттям основного виду з різними зв'язуючими в імітаторі шлункового соку та дистильованій воді при 37°C впродовж 4 годин

Елементний склад ЗА у вихідному стані та його нерозчинного осаду у відповідних умовах													X, %	фільтрати
	O	F	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn		
Варіант 11-57: з Na склом														
вихід.стан.	28,68	25,33	11,71	0,49	2,60	0,41	4,10	7,19	0,51	4,33	14,12	0,53		
дист. вода	37,08	14,59	1,92	0,48	3,20	0	0,86	10,94	0,47	7,04	22,97	0,45	61-64	колоїдні + осад
0,3% HCl	48,26	0	1,46	0,08	0,99	0	0,27	1,48	2,07	16,83	27,85	0,71	11-13	прозорі
Варіант 11-58: з K склом														
вихід.стан.	26,62	27,44	1,49	0,30	2,49	0	16,55	6,40	0,52	4,02	13,98	0,19		
дист. вода	27,14	17,16	0,28	0,64	3,41	0	0,80	12,61	0,51	8,41	28,67	0,38	50-51	прозорі + осад
0,3% HCl	49,42	0	0	0	0,85	0	0,61	1,07	0,82	18,43	27,88	0,85	6-7	прозорі
Варіант 11-66: з Li склом														
вихід.стан.	28,96	30,82	0,80	0,32	3,31	0,11	1,84	8,77	0,56	5,43	18,35	0,73		
дист. вода	25,52	16,29	0,27	0,65	3,49	0	0,59	12,81	0,37	9,48	30,34	0,20	73-77	колоїдні + осад
0,3% HCl	53,84	0	0,24	0,19	1,25	0	0	1,26	0,56	11,95	30,38	0,29	24-27	прозорі

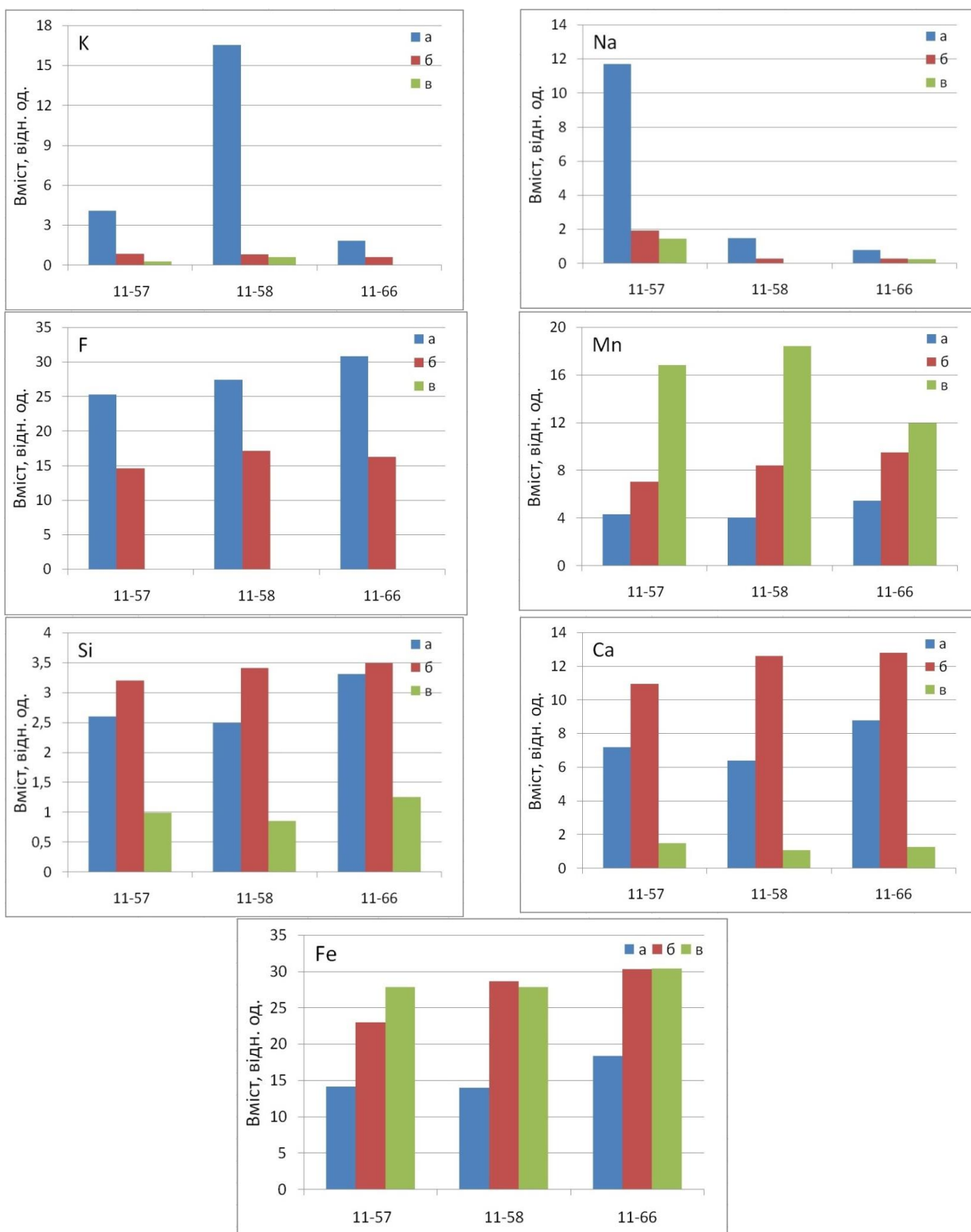


Рис. 3. Вміст елементів у нерозчинному залишку 3А в залежності від виду використаного розчинника для електродів серії 11-57 (Na скло), 11-58 (K скло), 11-66 (Li скло): а – вихідний стан, б – дистильована вода, в – 0,3 % розчин HCl

- найменшу розчинність ЗА як в дистильованій воді, так і в імітаторі шлункового соку забезпечує літєве скло (23-27% та 73-76 % відповідно), найбільшу – калієве скло (49-50 % та 93-94 % відповідно);

- розчинність ЗА в імітаторі шлункового соку набагато вища порівняно з дистильованою водою;

- сполуки фтору частково розчиняються в дистильованій воді і повністю в імітаторі шлункового соку;

- як у воді, так і в імітаторі шлункового соку, відмічається високий ступінь розчинності сполук, які містять натрій та калій;

- в імітаторі шлункового соку добре розчиняються також сполуки, що містять кремній та кальцій.

- збільшення сполук натрію в ЗА підвищує розчинність у дистильованій воді внаслідок утворення розчинного луку NaOH в результаті його гідролізу $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH}$ і трохи знижує во імітаторі шлункового соку, оскільки додатково утворюється сода NaCl , яка може випадати в осадок.

Важко зробити висновки щодо розчинності сполук, що містять літій, враховуючи вищезгадані можливості апаратури стосовно аналізу літію.

Висновки

Для розроблення нових низькотоксичних покритих зварювальних електродів можна користуватись результатами досліджень розчинності ЗА в імітаторі шлункового соку та дистильованій воді як одним із показників токсичності ЗА.

Отримані результати показують, що розчинність ЗА, які утворюється при зварюванні електродами з покриттям рутилового та основного видів, коливається в широких межах в залежності від складу електродного покриття і від хімічного складу самого ЗА. При цьому необхідно враховувати, що з підвищенням вмісту сполук лужних металів у складі ЗА, особливо сполук калію, розчинність ЗА зростає як у воді, так і в імітаторі шлункового соку. Для електродів з більш високою основністю шлаку зі збільшенням у складі електродного покриття вмісту сполук калію, розчинність ЗА, що утворюються при застосуванні цих електродів, зростає як у дистильованій воді, так і в імітаторі шлункового соку. При зменшенні рівня основності покриття з ростом вмісту сполук калію в ЗА розчинність нижча, хоча також зростає в дистильованій воді та в імітаторі шлункового соку. Розчиняються переважно сполуки калію і натрію. Збільшення сполук натрію в ЗА підвищує розчинність у дистильованій воді і трохи знижує в імітаторі шлункового соку. При збільшенні кислотності рутилового покриття і, відповідно, при збільшенні сполук кремнію в ЗА розчинність в дистильованій воді та імітатор шлункового соку дещо знижується.

Помітний вплив на розчинність ЗА, що утворюються при зварюванні електродами з покриттям основного виду, чинить склад зв'язуючого – розчинного силікату. Найбільша розчинність ЗА зафіксована при використанні в якості зв'язуючого калієвого рідкого скла, найменша – при використанні літієвого рідкого скла. Можна прийти до висновку, що вельми цікаво було б використати отримані результати досліджень шляхом оцінки токсичності ЗА з різним рівнем розчинності на живих клітинах (цитотоксичність) або тваринах.

Література

1. Походня И. К., Супрун С. А., Оноприенко Е. Н. Зависимость токсичности сварочной пыли от содержания в ней фтора и марганца // Гигиена труда: Респ. междувед. сб. – 1983. – Вып. 19. – С. 20–24.
2. Левченко О. Г., Явдошин І. Р., Степанюк С. М. Дослідження впливу фторидів та сполук лужних металів у електродному покритті основного виду на розчинність зварювальних аерозолів // Проблеми охорони праці в Україні. – К.: ДУ «ННДПБОП», 2017. – Вип. 33. – С. 50-56.
3. Левченко О. Г., Степанюк С. М. Розроблення методики дослідження розчинності зварювальних аерозолів з метою зменшення професійної захворюваності // Проблеми охорони праці в Україні. – К.: ДУ «ННДПБОП», 2016, Вип. 31. – С. 120-127.
4. ДСТУ ISO 15011-1:2008. Охорона здоров'я та безпека у зварюванні та споріднених процесах. Лабораторний метод відбирання аерозолів і газів, утворюваних під час дугового зварювання. Частина 1. Визначення рівня виділень і відбір проб для аналізу мікрочастинок аерозолів. – [Чинний від 2008-08-15]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 8 с.
5. Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г. Сварочные шлаки. К.: Наукова думка, 1988. – 256 с.