

## ШКІДЛИВІ РЕЧОВИНИ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛІВ (Огляд)

*Левченко О. Г., д.т.н., проф., зав. каф. ОППЦБ КПІ ім. Ігоря Сікорського*

**Анотація.** Виконано літературний огляд процесів утворення та гігієнічних характеристик шкідливих для організму працюючих речовин (аерозолів і газів), які утворюються під час термічної обробки металів та забруднюють повітря робочої зони. Охарактеризовано вплив цих речовин на організм людини та наведено симптоми й наслідки отруєння шкідливими речовинами.

**Ключові слова:** термічна обробка металів, аерозолі, гази, дисперсний склад, токсичність, вплив на організм

**Abstract.** A literary review of the processes of formation and hygienic characteristics of harmful substances (aerosols and gases), which are formed during heat treatment of metals and pollute the air in the working area, has been performed. The effect of these substances on the human body is characterized and the symptoms and effects of poisoning by harmful substances are given.

**Keywords:** metal heat treatment, aerosols, gases, dispersed composition, toxicity, impact on the body

Для отримання металів і сплавів застосовують ливарні процеси, плавлення металів та інші металургійні процеси. Для обробки металів і матеріалів широко використовують такі термічні процеси (технології), як електродугова металізація, газополуменеве напилювання, плазмове напилювання, детонаційно-газове напилювання, газодинамічне напилювання, електродугові технології тощо [1]. Ці технології характеризуються утворенням і виділенням у повітря робочої зони низки шкідливих речовин у формі аерозолів та газів [2].

Під час електродугового, плазмового чи газополуменевого процесу внаслідок впливу на метал тепла дуги виникає його плавлення й часткове випаровування. Пари, що утворюються у високотемпературній зоні, виділяються в повітря навколишнього середовища, яке має більш низьку температуру, де, конденсуючись у тверді частки, утворюють у повітрі зважені дрібнодисперсні частки з розмірами від тисячних мкм до 10 мкм, які за рахунок аеродинамічних сил тривалий час можуть знаходитися у зваженому стані. Так утворюються аерозолі конденсації, які являють собою дисперсну систему, в якій дисперсною фазою є дрібні частки твердої речовини (власне аерозоль), а дисперсійним середовищем – суміш газів. За певних умов аерозолі осідають і повітря очищується [3].

У процесі термічної обробки металів в аерозоль можуть переходити елементи, що входять до складу цих матеріалів: залізо, марганець, кремній, кальцій, калій, магній, натрій, титан, алюміній, хром, нікель, фтор тощо. У результаті окиснення та конденсації цих елементів утворюються тверді частки

у формі таких хімічних сполук, як оксиди, шпінелі, силікати, фториди та інші складні сполуки (наприклад,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ), які визначають токсичність аерозолів [3].

Дисперсний склад аерозолів характеризується розміром твердих часток і значною мірою обумовлює їх властивості [4]. Частки аерозолів більші 10 мкм повністю осідають у порожнині носа, а при диханні через рот не проникають далі верхніх бронхів. У носі та в бронхіолах внаслідок седиментації також затримується більшість часток з розмірами більшими 5 мкм та незначна кількість часток дрібніших 5 мкм і тільки незначна їх частина проникає в альвеоли легень. Максимальну проникаючу здатність мають частки діаметром 0,8...1,6 мкм, які осідають в тонких бронхіолах та альвеолах легень. Зі зменшенням розмірів часток відсоток їх осадження в альвеолах зменшується. Так, близько 80 % часток діаметром 0,2...0,3 мкм видихаються з легенів назад у повітря. Частки аерозолу менші 0,2 мкм також осідають в бронхах та легенях, причому їх осідання збільшується при зменшенні розмірів часток внаслідок броунівського руху. Для людини найбільш небезпечний аерозоль, що складається з часток розміром 0,015 мкм, оскільки він погано затримується слизовими оболонками верхніх дихальних шляхів і потрапляє далеко в легеневу тканину.

У залежності від розміру часток аерозолу вони можуть осідати в трахеї, бронхах та бронхіолах, а потім видалятися з цих органів за допомогою волосків. Якщо осілий аерозоль (пил) погано розчиняється в слизовій оболонці та тканинах органів дихання, то він не викликає пневмоконіозу. Якщо ж осілі частки пилу розчинні, то їх загальна токсична дія на організм може виявлятися в залежності від хімічного складу цього пилу.

Також має значення форма часток пилу [5]. Частки зазубреної колючої форми небезпечніші за сферичні, бо подразнюють шкіру, легеневі тканини та слизові оболонки, даючи змогу просмоктуватися в організм інфекційним мікроорганізмам, що супроводжують аерозоль або знаходяться в повітрі. Це призводить до атрофічних, гіпертрофічних, гнійних, виразкових та інших змін слизових оболонок, бронхів, легень, шкіри, що веде до катару верхніх дихальних шляхів, виразкового захворювання носової перетинки, бронхіту, пневмонії, кон'юнктивіту, дерматиту та інших захворювань. Довгострокове вдихання аерозолу, що попадає в легені, викликає пневмоконіоз. Найбільш небезпечна його форма – силікоз, який розвивається при систематичному вдиханні аерозолу, що містить вільний діоксид кремнію  $\text{SiO}_2$ . Металевий аерозоль може викликати іншу форму пневмоконіозу – сидероз, а також хронічний бронхіт.

Деякі види аерозолів (свинцевий, миш'яковий, марганцевий і т.п.) обумовлюють отруєння і ведуть до функціональних змін ряду органів і систем. Отрути, що надходять до організму через дихальні шляхи, створюють підвищену небезпеку, тому що потрапляють безпосередньо у кров.

Тверді частки аерозолу здатні сприймати електричний заряд як

безпосередньо з газового середовища (пряма адсорбція іонів із повітря), так і в результаті тертя часток аерозолі між собою або безпосереднього контакту з якою-небудь зарядженою поверхнею. Так, аерозолі, що утворюються при електродугових технологіях, отримують електричний заряд ще в зоні дуги. Із загальної кількості аерозольних часток, які заносяться з повітрям у дихальні шляхи, затримуються слизовими оболонками переважно заряджені частки [3].

При застосуванні різноманітних термічних технологій обробки матеріалів (наприклад, електродугової металізації, газополуменевого напилювання, плазмового напилювання, детонаційно-газового напилювання, газодинамічного напилювання тощо) у зону дихання працюючих разом з аерозолями також можуть потрапляти токсичні гази (оксид вуглецю, оксиди азоту, озон, фтористий водень, тетрафтористий кремній та інші) [7-10]. Кількість, склад і токсичність цих газів залежать від виду технологічного процесу та хімічного складу матеріалів, що використовуються в ньому. Концентрації цих речовин у повітрі робочої зони може перевищувати ГДК у десятки разів.

За певних умов ці гази можуть призвести до раптового отруєння людей. Як правило, вони не визначаються візуально і в багатьох випадках не мають запаху – тому є небезпечними. Деякі досить поширені у виробничому процесі гази (аргон, діоксид вуглецю) мають питому вагу більшу за питому вагу повітря і накопичуються в низьких ділянках приміщень (підвалах, шахтах та ін.), досягаючи значних концентрацій. Це дуже небезпечно, бо може призвести до отруєння, а в разі горючого чи вибухового газу (наприклад, ацетилену) – до вибуху або пожежі.

Гігієнічні характеристики найбільш поширених і шкідливих хімічних речовини у вигляді аерозолів та газів, що утворюються при електродугових та плазмових технологіях обробки металів, наведено в таблиці 2.1.

### **Токсичність компонентів аерозолів**

**Марганець**, який під час термічної обробки металів потрапляє в організм через дихальні шляхи, має властивість відкладатися в мозку та печінці. Його сполуки є сильною протоплазматичною отрутою, що діє на центральну нервову систему. Отруєння марганцем має хронічний характер і може призводити до розвитку професійної марганцевої пневмонії. Захворювання починається скаргами на слабкість в ногах, тремтіння рук, печію, сонливість. Може наступати розлад ходи, зниження здатності говорити, виникнення болю в кінцівках, ураження центральної нервової системи [6].

**Хром**, як легуюча добавка у складі нержавіючих металів при їх термічній обробці, потрапляє в організм через дихальні шляхи і починає діяти вже в ділянці верхніх дихальних шляхів, причому на слизовій оболонці носа під його впливом можуть розвиватися некротичні процеси, виразки верхніх

Таблиця 2.1

**Гігієнічні характеристики основних шкідливих речовин у формі аерозолів та газів, що утворюються під час електродугових та плазмових технологій обробки металів**

Речовина	ГДК у повітрі робочої зони, мг/м <sup>3</sup>	Клас безпеки	Агрегатний стан у повітрі
<b>Аерозолі</b>			
Алюмінію оксид з домішкою кремнію (IV) оксиду у вигляді аерозолу конденсації	2,0	3	А
Борний ангідрид	5,0	3	А
Ванадію оксид (дим)	0,1	1	А
Ванадію (III) оксид	0,5	2	А
Вольфрам	6,0	4	А
Залізо	10,0	4	А
Заліза оксиди (у перерахунку на залізо)	6,0	4	А
Кадмій та його неорганічні сполуки	0,1/0,01*	1	А
Кальцію оксид	Не встановлено	-	А
Кобальт металічний,	0,5	2	А
Кобальту оксид		3	А
Кремнію оксид аморфний у суміші з оксидами марганцю у вигляді аерозолу конденсації з вмістом кожного з них понад 10%	1,0	3	А
Магнію оксид	4,0	4	А
Марганець:			
До 20%	0,2	2	А
Від 20 до 30%	0,1	2	А
Мідь	1/0,5*	2	А
Молибден металічний	3/0,5*	3	А
Нікель, нікелю оксиди (за нікелем)	0,05	1	А
Олово**	Не встановлено	-	А
Свинець та його неорганічні сполуки (за свинцем)	0,01/0,005*	1	А
Титан, титану діоксин	10,0	4	А
Фтороводневої кислоти солі (за фтором):			
а) фториди натрію, калію, амонію, цинку, срібла, літію та барію, кріоліт, гідрофторид амонію	1/0,2*	2	А
б) фториди алюмінію, магнію, кальцію, стронцію, міді, хрому	2,5/0,5*	3	А
Хромати, біхромати (в перерахунку на CrO <sub>3</sub> )	0,01	1	А
Хрому оксид (за Cr <sup>3+</sup> )	1,0	3	А
Цинку оксид	0,5	2	А
Цирконій металічний	6	3	А
Цирконію діоксин	6	4	А
<b>Гази</b>			
Азоту діоксин	2	3	П
Азоту оксиди (у перерахунку на NO <sub>2</sub> )	5	3	П
Озон	0,1	1	П
Вуглецю оксид	20	4	П
Фтористий водень (у перерахунку на F)	0,5/0,1*	1	П

Умовні позначення: Аа – аерозоль; п – пара і/або газ.

\* Середньозмінна концентрація, \*\* ГДК олова за даними літератури – 2 мг/м<sup>3</sup>

дихальних шляхів, можливі пневмонії. Шестивалентний хром, як канцерогенна речовина, створює ризик розвитку віддалених в часі онкологічних наслідків.

**Фтор** у формі різних хімічних сполук (див. табл. 2.1) діє на працюючих при застосуванні флюсів у металургійних процесах та зварювальних матеріалів зі шлакоутворюючою основою фтористо-кальцієвого виду. Під впливом фтористих сполук розвиваються дерматити, іноді виразки. Ураження дихальних шляхів спричинює бронхіти, важкі випадки пневмонії. Хронічне отруєння спостерігається під час тривалого впливу малих концентрацій фтору. Внаслідок порушення обміну кальцію уповільнюється ріст кісток, зростає їх ламкість. Відзначаються також зміни в бронхах та легенях [6].

### **Токсичність газів**

**Діоксид вуглецю** – наркотик, подразнює слизові оболонки, викликає шум у вухах, запаморочення. Не горить і не підтримує горіння.  $\text{CO}_2$  в півтора рази важчий за повітря – тому може накопичуватись в нижніх шарах приміщення, внаслідок цього знижувати вміст необхідного для дихання кисню в зоні дихання і призвести до отруєння людини. В середовищі чистого  $\text{CO}_2$  настає миттєва смерть внаслідок паралічу дихального центру, а його концентрація вище 60 % дуже небезпечна. Значення ГДК – 9000 мг/м<sup>3</sup>. Перевищення ГДК має місце в зачинених не вентильованих приміщеннях. Симптоми отруєння: млявість, нудота; повітря, що видихається містить 4..5% об.  $\text{CO}_2$ .

Велику небезпеку для людини становить **оксид вуглецю**. Це типовий представник промислових, транспортних та побутових забруднень повітря. Під час металургійних та зварювальних процесів він може накопичуватись в недостатньо вентильованих приміщеннях в значних концентраціях. Згідно з санітарними нормами ГДК  $\text{CO}$  становить 20 мг/м<sup>3</sup>. Він має специфічний запах. Отруюча дія  $\text{CO}$  базується на здатності створювати з гемоглобіном крові стійку комплексну сполуку – карбоксигемоглобін, що перевищує більше ніж у 200 разів здатність гемоглобіну приєднувати кисень. Тому 0,1%  $\text{CO}$  в повітрі зв'язує таку ж кількість гемоглобіну (50%), що й кисень повітря. Присутність  $\text{CO}$  призводить до кисневого голодування організму, що при значних концентраціях  $\text{CO}$  в повітрі і тривалому часі може спричинити серйозні захворювання або смертельний наслідок. Внаслідок кисневого голодування порушується головним чином функція центральної нервової системи. Коли потерпілого вивести на свіже повітря, то оксид вуглецю виділяється з організму з повітрям, що видихається. Симптоми гострого отруєння у легких випадках: биття та відчуття тиску у скронях, запаморочення, головний біль, стиснення в грудях, слабкість, позиви до блювоти. У випадках тяжких отруєнь спостерігається втрата спроможності до вільних рухів (прикутість до певного місця), затемнена свідомість, аж до її повної втрати. Це може супроводжуватись судомами, прикусуванням язика, мимовільним сечовипусканням. Пульс малий, частий, неправильний, тони серця глухі, дихання поверхневе. Мають місце

психічне збудження, слухові та зорові галюцинації, порушення кольорового бачення. Для попередження гострого отруєння важливо своєчасно розпізнати перші ознаки отруєння, яке може мати і хронічний характер. Хронічна інтоксикація оксидом вуглецю характеризується поступовими змінами нервової системи [7].

**Оксиди азоту** (ГДК в перерахунку на  $\text{NO}_2$  –  $5 \text{ мг/м}^3$ ) можуть викликати гостре отруєння. Симптоми: спочатку невелике подразнення слизових оболонок очей, носа, незначний кашель, головна біль. Проявлення швидко стихають, можуть пройти непоміченими. Через деякий час на фоні, начебто, нормального стану раптово розгортається токсичний набряк легень. При хронічних отруєннях відзначаються біль в грудях, кашель, біль в ділянці серця, головні болі [8].

**Озон** (ГДК –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ ), що утворюється під час електродугового процесу [9], чинить на організм переважно подразнюючу дію. При гострому отруєнні відзначається сухість у роті, подразливість слизових очей і носа, біль за грудьми, кашель. Більш висока концентрація (біля  $20 \text{ мг/м}^3$ ) може викликати запаморочення, почуття сильної втоми, серцево-судинні порушення. Працюючі в умовах хронічної дії озону скаржаться на головні болі, підвищену дратівливість, плаксивість, зниження пам'яті, поганий сон; відзначаються вегетативні порушення (схильність до брадикардії та гіпотонії, приглушення тонів серця); явища подразнення верхніх дихальних шляхів, хронічний бронхіт, іноді астмоїдного характеру; можливо розвинення пневмосклерозу.

**Фтористий водень** (максимальна ГДК –  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , середньозмінна –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ ) чинить подразнюючу дію внаслідок утворення в організмі токсичного фтор-іона; уражає опорно-рухомий апарат, є протоплазматичною та ферментною отрутою багаторазової дії; порушує процеси мінерального обміну. Гостре отруєння фтористим воднем характеризується різким подразненням очей та верхніх дихальних шляхів, виразковим кон'юнктивітом, опуханням носа, важко заживляючою виразкою слизових очей, носа, ротової порожнини, носовими кровотечіями, кашлем, бронхітом, токсичним набряком легень та іншими проявленнями. При хронічному отруєнні виникають ранні признаки порушення чутливості зубів та ясел, зазубреність і стертість зубів, парадонтози, пекучі болі та опухання носа, астмоїдний бронхіт та інші захворювання; в виражених випадках – хронічна пневмонія, бронхіальна астма та інші захворювання [6].

Випадки отруєння **ацетиленом** бувають дуже рідко. Ацетилен – наркотична речовина, але причиною отруєння є не сам ацетилен, а присутні в ньому домішки: фосфористий водень ( $\text{PH}_3$ ), оксид вуглецю ( $\text{CO}$ ), діоксид азоту ( $\text{NO}_2$ ), аміак ( $\text{NH}_3$ ) та сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Ацетилен сприймається в легенях кров'ю, але на відміну від оксиду вуглецю, не здійснює в ній прямих змін. Його впливу головним чином підлягає нервова система. В результаті тривалої дії настає ураження центра дихання, яке стає неправильним, потім настає смерть [10].

**Аргон** – інертний газ, не засвоюється організмом; але при надходженні в легені, що можливо при аргоно-дуговому зварюванні, через більшу від повітря вагу може накопичуватись в нижній частині легень, що завдає труднощів при його виведенні з легень. Внаслідок цього присутність нетоксичного аргону в легенях призводить до зменшення в них необхідного для дихання кисню. Практика показала, що для повного видалення аргону з легень зварник має низько нахилитися, щоб аргон міг витікати з них.

Випадки отруєння комплексом газів були зафіксовані в практиці киснево-ацетиленового зварювання і різання в невеликих недостатньо вентильованих приміщеннях та всередині котлів, трубопроводів і т.п. Під дією наркотичного ацетилену на нервову систему зварник непритомнів, отримувач отруєння оксидом вуглецю, а дія оксидів азоту призводила до набряку легень. У багатьох випадках це призводило до смертельних наслідків [3].

Слід зазначити, що на організм зварника, який працює в загазованому приміщенні, також впливає інтенсивність праці та параметри мікроклімату. При цьому посилена дихальна діяльність призводить до поглинання підвищених доз повітря, а разом з ним – шкідливих речовин; високі температури повітря посилюють шкідливу дію отрут на організм людини.

## Література

1. Степанчук А. М., Білик І. І. Матеріали для напилювання покриттів: навчальний посібник. – Київ: Центр учбової літератури, 2016. 236 с.
2. Левченко О. Г., Полукаров О. І. Охорона праці у зварювальному виробництві: Навчальний посібник.– Київ: Основа, 2014. 352 с.
3. Левченко О. Г. Сварочные аэрозоли и газы: процессы образования, методы нейтрализации и средства защиты. – Киев: Наукова думка, 2015. 248 с.
4. Х. Грин, В. Лейн. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. – Л.: Химия, 1972. 214 с.
5. Voitkevich V. Welding fumes. Formasion, properties and biological effects. – Abington publishing, 1995. 120 p.
6. Справочник профпатолога. Под ред. Л.Н. Грацианской и В.Е. Ковшило. – Л: Медицина, 1977. 464.
7. Окись углерода: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. – Вып. 13. – Женева: Всемир. орг. здравоохранения, 1981. 132 с.
8. Окислы азота: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. – Вып. 4. – Женева: Всемир. орг. здравоохранения, 1981. 91 с.
9. Левченко О. Г. Классификация сварочных аэрозолей и выбор методов их нейтрализации // Автоматическая сварка. 1999. № 6. С. 38-41.
10. Миллер С.А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. – Л.: Химия, 1969. Т.1. 680 с.