

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

Руководство по применению

Содержание

Глава 1. Введение

Глава 2. Измерение и контроль выбросов стирола

Глава 3. Снижение концентрации стирола на рабочем месте

Глава 4. Очистка воздуха от стирола перед выбросом в атмосферу

Введение

Предлагаемая брошюра имеет целью предложить европейским переработчикам ненасыщенных полиэфирных смол технические методы снижения концентрации стирола на рабочих местах и поддержания его содержания в отходящих газах в рамках законодательно определенных граничных величин.

Одновременно эта брошюра содержит полезную информацию для служб наблюдения и контроля, информируя их о желательной замене законодательных актов по результатам практического опыта.

Кроме того, предлагаются практические методы измерения и контроля концентрации стирола на рабочих местах.

Таким образом, брошюра подразделяется на следующие разделы:

- Введение
- Измерение и контроль выбросов стирола
- Снижение концентрации стирола на рабочем месте
- Очистка воздуха от стирола перед выбросом в атмосферу

Коллективным издателем этой брошюры является - сектор Группа ненасыщенных полиэфиров” CEFIC (Европейского Совета химической индустрии) при участии объединения производителей смол из ненасыщенных полиэфиров и GPRMC (Европейской организации армированных пластмасс/ композиционных материалов), которая представляет европейские национальные союзы производителей изделий из стеклопластиков.

Стирол является основным мономером для смол из ненасыщенных полиэфиров. Он представляет собой хороший растворитель для ненасыщенных полиэфиров. Стирол реагирует с полиэфиром путем полимеризации, используя ненасыщенные химические связи, и образует полимеросетчатые, неплавящиеся и нерастворимые продукты, что в основном, определяет хорошие механические и термические свойства готовых изделий из смол, полученных из ненасыщенных полиэфиров. Только комбинация сложного полиэфира и стирола дает типичные для этих смол свойства.

Ненасыщенные полиэфирные смолы обычно содержат от 30% до 50% стирола. При производстве ненасыщенных полиэфирных смол в Западной Европе используется около 250 тонн стирола в год, что составляет приблизительно 7% всего потребления стирола. Но при этом наиболее вредное воздействие стирола наблюдается именно при применении ненасыщенных полиэфирных смол, так как самым распространенным способом их переработки является открытое формование изделий. Именно поэтому применение ненасыщенных полиэфирных смол привлекает внимание специалистов по уменьшению вредного воздействия стирола.

Необходимы решительные мероприятия по снижению выброса стирола. Во всех европейских странах четко определены предельные величины содержания стирола в воздухе рабочей зоны. Кроме этих величин МКР (максимальной концентрации на рабочем месте), определяющих среднее содержание в течение восьмичасовой смены, были определены и введены краткосрочные по длительности и величине значения. В нижеприведенной таблице приведены значения, действующие в настоящее время.

Исходные данные и рекомендации, приведенные в настоящей брошюре, базируются на современных знаниях и опыте. Однако они не освобождают пользователя от необходимости проведения собственных испытаний и исследований по применению

МАКСИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СТИРОЛА НА РАБОЧЕМ МЕСТЕ (МКР) В НЕКОТОРЫХ ЕВРОПЕЙСКИХ СТРАНАХ:

| СТРАНА | Величина МКР (ppm) | Краткосрочная величина (ppm) |
|----------------|--------------------|------------------------------|
| Австрия | 40 | 80 (30 мин) |
| Бельгия | 50 | 100 (15 мин) |
| Великобритания | 100 (4) | 250 (10 мин) |
| Германия | 20 | 40 (30 мин) |
| Дания | 25 (1) | |
| Испания | 50 | 100 (15 мин) |
| Италия | 50 | 100 (15 мин) |
| Люксембург | 20 | 40 (30 мин) |
| Нидерланды | 100 (2) | |
| Норвегия | 25 | 37,5 (15 мин) |
| США | 50 (5) | 100 (15 мин) |
| Финляндия | 20 | 100 (15 мин) |
| Франция | 50 | |
| Швейцария | 50 | 100 (4x10 мин) |
| Швеция | 20 (3) | 50 (15 мин) |

(1) Предельная величина

(2) Новая предельная величина с 01.06.1994:50 ppm; с 01.06.1996:25 ppm

(3) Новые содержания должны отвечать предельному значению 10 ppm.

(4) Максимальное значение, самостоятельно принятое обязательство по снижению выбросов

Исходя из полученных на настоящее время данных, воздействие стирола в концентрациях ниже 50 ppm не наносит вреда здоровью работающего. При концентрациях ниже 50 ppm на нервную систему действуют такие обратимые явления, как усталость или ослабление внимания. При более высоких концентрациях, около 200 ppm, может наступить раздражение слизистой оболочки. Такие же явления наблюдаются при воздействии растворителя, при недостаточной вентиляции или чрезмерном потреблении алкоголя.

В соответствии с исследованием, проведенным ЕСЕТОС (Европейский центр экотоксикологии и токсикологии химикатов), канцерогенность стирола, даже если таковая присутствует, настолько мала, что наличие стирола на рабочем месте или в окружающей среде не представляет опасности заболевания раком для человека.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТИРОЛА

- Формула $C_6H_5 - CH = CH_2$
- Плотность 0,906 г/мл
- Температура кипения 145,20С
- Температура вспышки 320С
- Температура воспламенения 4800С
- Предел взрывоопасности 1,2 - 8,9% объемных
- Порог запаха типично: 0,1 ppm (0,42 мг/М3)
- Давление пара (при 200С) 6 Мбар
- Относительная плотность пара 3,6 (воздух = 1)

Стирол - бесцветная жидкость с характерным запахом и низким порогом запаха. Пары стирола тяжелее воздуха и могут образовывать взрывоопасные смеси.

Измерение и контроль выбросов стирола

1. ТРЕБОВАНИЯ К МЕСТАМ ИЗМЕРЕНИЙ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫМ ПРИБОРАМ

Из-за снижения значений МКР для стирола во многих странах возникла острая потребность в реальной возможности точно измерить эту концентрацию. Требования к проведению измерений содержатся в различных нормах CEN или проектах норм CEN. Они касаются замеров атмосферы на рабочем месте и воздействия химикатов (стирол, пыль) на рабочего:

- CEN/TC 137 N90. Атмосфера рабочего места - насосы для забора химических веществ вблизи работающего - Требования и методы испытаний.
- CEN/TC 137 WG 2 N98. Атмосфера рабочего места - Определение газов и паров в абсорбционной трубке - Требования и методы испытаний.
- CEN/TC 137 WG 2 N137. Атмосфера рабочего места - Общие требования для проведения замеров содержания химических веществ.
- CEN/TC 137 N96. Атмосфера рабочего места - Измерительные системы с кратковременными измерительными трубками - Требования и методы испытаний.
- pr EN 481. Атмосфера рабочего места - определение размеров аэрозольных частиц.
- pr EN 838. Воздух на рабочем месте - Диффузионный аккумулятор для определения содержания газов и паров - Предписания и методы испытаний.
- pr EN 689. Атмосфера рабочего места - Предложения по оценке химических веществ - Установление предельных величин и соответствующие методы измерений.

Согласно действующим предписаниям, измерение и контроль концентрации вредных веществ на рабочих местах - задача работодателей. Измерения могут производиться самим предприятием при условии, что оно располагает необходимыми знаниями и оборудованием. В случае контроля состояния рабочих мест качество оценки содержания вредных веществ в первую очередь зависит от качества отбора проб. Поэтому при отборе проб следует действовать весьма тщательно. На измерения влияют такие характеристики окружающей среды, как вид источника вредных веществ, воздушные потоки, условия вентиляции, время дня, температура и т.д.

Определение концентраций вредных веществ на рабочих местах не означает обязательного проведения замеров. Концентрация стирола также может быть определена и расчетным путем. Это особенно важно для контроля фактических условий на старых предприятиях. Например, в условиях открытой еще не отвердевшей поверхности ламината рассчитывается средняя величина испарения (эмиссии) стирола с 1 м² поверхности ламината.

На основе количества испарений стирола, учитывая поток воздуха приточной вытяжной вентиляции, рассчитывают, можно ли уложиться в заданные законодательством нормы содержания стирола на рабочих местах и в отводимом воздухе. Чисто расчетным путем можно определить, что при оптимально расположенных приточных и вытяжных вентиляциях, и при величине МКР 20 ppm в отводимом воздухе содержится 84 мг/м³ стирола. Это означает, что для отвода 1 кг паров стирола потребуется приблизительно 12,000 м³/ час отводимого воздуха.

Следующие цифры испарения стирола на каждый 1 м² слоя ламината при температуре 20оС могут быть взяты за основу для расчета.

| МЕТОД ОБРАБОТКИ | Стандартная смола г/м ² | LSE* смола г/м ² |
|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Гелькоут, нанесенный кистью | 70-80 | 30-40 |
| Гелькоут, нанесенный напылением | 80-90 | 40-50 |
| Ручное нанесение | 60-80 | 20-30 |
| Формование напылением | 70-90 | 30-40 |
| Непрерывная намотка (толщина - 8 мм) | около 200 | около 100 |

*Смола с пониженной эмиссией стирола

2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ

Для практических замеров концентрации стирола на рабочих местах и в отводимом воздухе существует несколько способов отбора проб и методов анализа. Здесь будут описаны только те, которые относительно просты в реализации и дают достоверные результаты.

О смесях веществ здесь речь не идет, но они также должны приниматься во внимание. Наиболее часто на предприятиях, перерабатывающих ненасыщенные полиэфирные смолы, в рабочих помещениях кроме стирола могут присутствовать ацетон или другие компоненты.

2. 1. КОНТРОЛЬНАЯ ТРУБКА С РУЧНЫМ НАСОСОМ ИЛИ НАСОСОМ С ЭЛЕКТРОПРИВОДОМ

Определенный объем исследуемого воздуха засасывается с помощью специального ручного насоса или насоса с приводом от аккумулятора через открытую трубку, концентрация стирола определяется по степени окрашивания заполняющего ее вещества. Существуют контрольные трубки кратковременного и долговременного действия. Трубки кратковременного действия применяются для специальных измерений; с их помощью удобно, например, определять пиковые концентрации. Трубки долговременного действия служат для определения средних концентраций вредных веществ; при этом возможны измерения длительностью до двух часов.

Оценка:

Легкость обращения, быстрота получения показаний, приспособленность для ориентировочных измерений, небольшие финансовые затраты. Достижимая точность измерения ограничивает рамки применения метода. Метод предназначен только для внутренних измерений. При измерении смеси веществ (стирол, ацетон и т.д.) следует соблюдать указания, содержащиеся в инструкциях поставщиков.

2. 2. ОБОГАЩЕНИЕ НА АБСОРБИРУЮЩЕМ МАТЕРИАЛЕ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ ОТБОРА ПРОБ

Проба воздуха засасывается с помощью электронасоса через специально приспособленные абсорбционные трубки. Количественные и качественные исследования отобранных проб осуществляются на газовом хроматографе. Для определения содержания стирола годятся трубки с активированным углем и силикагелем. Поглощающая способность абсорбента при этом должна быть достаточно велика. При этом она зависит от концентрации вредного вещества, продолжительности отбора пробы и скорости потока. Насосы для отбора проб должны быть портативными, легкими, с автоматически регулируемой скоростью потока, во взрывобезопасном исполнении.

После отбора пробы трубку с активированным углем или силикагелем следует закрыть и до начала анализа хранить в холодном месте. Если на предприятии не имеется возможности газохроматографического контроля, можно воспользоваться услугами службы аналитического сервиса признанных измерительных лабораторий.

Оценка:

Дифференцированные анализы образца, простота отбора проб, но высокая стоимость и длительная процедура определения. Метод удобен для контроля рабочего места до 8 часов (средняя продолжительность рабочей смены).

2. 3. ДИФФУЗИОННЫЙ КОЛЛЕКТОР

С помощью диффузионного коллектора (сборника) можно выполнять отбор проб без насоса непосредственно с рабочего места. Принцип измерения основывается на постоянной диффузии стирола через мембрану. В процессе измерения следует фиксировать время, давление воздуха и температуру. Определение содержания стирола производится, аналогично описанному в пп. 2.2.

Оценка:

Простота отбора проб, но высокая стоимость и длительность определения. Способ пригоден для внутренних замеров.

2. 4. ИЗМЕРЕНИЕ "ФИД" (ФОТОИОНИЗАЦИОННЫМ ДЕТЕКТОРОМ)

В этом случае засасываемый воздух ионизируется ультрафиолетовой лампой высокой мощности. Генерируемый поток ионов измеряется, напрямую определяя концентрацию стирола.

Оценка:

Портативные приборы на аккумуляторных батареях, удобные в обслуживании и эксплуатации. В зависимости от оснащения могут проводиться кратковременные и долговременные измерения. Непосредственно показываемое измеряемое значение имеет высокую точность.

2. 5. ИК - ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Инфракрасные газовые анализаторы применяются как для замера на одном конкретном рабочем месте, так и для стационарных многопостовых контрольных установок для постоянных измерений. Преимущества этих приборов - в непосредственном показе концентрации и определении пиков концентрации. Далее измеряемые величины могут непрерывно регистрироваться с помощью аналогового регистратора. Кроме того данные можно записывать через буферное устройство (накопитель данных) и затем обработать на персональном компьютере.

Оценка:

Портативный и удобный в обращении прибор, имеющий питание от аккумуляторной батареи. Замеры можно производить в любых местах. Прямая точная индикация измеряемых величин с их последующей регистрацией. Высокая стоимость.

ИК-анализаторы уже помогают пользователям во многих практических измерениях; после проведения проверки измерений их результаты были признаны властями.

3. ПОСТАВЩИКИ ВЫШЕУПОМЯНУТЫХ УСТРОЙСТВ

Список поставщиков вышеупомянутых устройств может быть получен от национальной организации армированных пластиков (FRP).

Снижение концентрации стирола на рабочем месте

ОСНОВНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ

Стирол выделяется посредством испарения во время нанесения жидкой смолы и во время перемешивания жидкой поверхности при раскатывании материала. Для того чтобы вредное воздействие стирола на персонал завода отвечало установленным пределам, нужно следовать основному принципу техники его снижения. Этот принцип состоит из четырех этапов, следующих в порядке их значимости. Европейское Экономическое Сообщество (ЕЭС) готовит в настоящее время директиву по защите здоровья и безопасности, работающих от риска воздействия химических веществ на рабочих местах*. Как только эта директива вступит в силу, правительства стран-членов ЕЭС должны будут ввести эти положения в свои национальные законодательства.

Эти четыре этапа заключаются в следующем:

1. Предотвращение испарения стирола

Это приоритетный этап. Он включает в себя:

- предотвращение испарения возникновения
- отделение источника испарения.

2. Промышленная вентиляция

Местная вентиляция, в задачу которой входит улавливание загрязнителя непосредственно у источника эмиссии, имеет высший приоритет, тогда как общезаводская вентиляция стоит в конце списка приоритетов. Кроме удаления воздуха, загрязненного стиролом, должен быть также обеспечен приток свежего воздуха.

3. Изоляция персонала

Основной принцип заключается в том, чтобы уменьшить число работающих, подвергающихся воздействию стирола. Эта цель достигается проведением организационных мероприятий или постройкой отдельных помещений.

4. Индивидуальная защита

Индивидуальная защита с помощью респираторных масок занимает последнее место в списке приоритетов. В принципе этот вид защиты может быть использован в течение короткого периода времени, но не может рассматриваться в качестве серьезного структурного решения.

Следует подчеркнуть, что меры должны применяться всегда в соответствии с приведенным списком и в указанном порядке их приоритетности. Только после того, как, несмотря на максимальные усилия, Вам не удалось снизить концентрацию стирола до допустимых пределов, допускается применять дополнительные меры следующего, более низкого уровня приоритетности. Для процессов открытого формования, таких как напыление, намотка и ручная укладка, где смола наносится в постоянном контакте с окружающим воздухом, требуется гораздо больше усилий по снижению концентрации стирола, чем для закрытых процессов формования.

В этой главе разъясняются четыре приоритета действия и представляются практические технологии. Практическая польза отдельных методов зависит от различных факторов, таких как технологии производства, объема продукции, размеров изделия, планировки завода и т.д. Приводимые методы в настоящий момент могут быть представлены как пути решения проблемы, и их перечень не следует понимать как полностью законченный список. Может быть рекомендовано, комбинировать между собой различные способы с целью достижения наименьшей концентрации вредных веществ.

Предложения направлены на то, чтобы помочь читателю выработать конкретные пути решения применительно к его собственной ситуации. Идеальная модель установки существует только на бумаге и в зависимости от обстоятельств может меняться. Рациональная планировка рабочего места с техническим надзором предписанной технологии и оснащением по персональной защите может существенно снизить воздействие стирола. Но не следует забывать, что даже лучшее техническое оснащение не дает желаемых результатов, если у работающих не имеется необходимых навыков при работе.

1. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ВЫБРОСА СТИРОЛА

Первостепенным является предотвращение выбросов у существующего источника. Вслед за этим следуют мероприятия, относящиеся к переработке смол, наличию рабочих навыков, качественному производственному контролю, а также аппаратуре и самому процессу.

СМОЛА

Наиболее эффективным способом уменьшения выделения стирола является предотвращение его выхода из смолы. Это легче всего реализовать, используя формование в закрытой форме. Вся промышленность полиэфирных смол по возможности стремится перейти к закрытому формованию. К этой технологии стремятся не только для того, чтобы снизить уровень нагрузки на работающего, но и для того, чтобы избежать необходимости установки дорогих отсасывающих вентиляционных устройств для очистки загрязненного воздуха перед выпуском его в атмосферу.

Использование специальных невредных для окружающей среды смол на основе ненасыщенных полиэфиров значительно уменьшает выброс стирола при открытом формовании. Эти смолы содержат воскообразные добавки, имеющие низкую совместимость со смолой. Начиная с момента, когда нанесенная смола больше не перемешивается, эта добавка мигрирует из объема к поверхности и там, в течение нескольких минут образует тонкую барьерную пленку, препятствующую выделению стирола в процессе отверждения и постотверждения. При этом не следует забывать, что эта добавка при нанесении, т.е. в фазе, при которой выброс стирола самый интенсивный, оказывает малое влияние. Несмотря на это, общее выделение стирола может быть значительно снижено: например

- при ручном формовании - на 66%;
- при напылении - на 50%;
- при непрерывной намотке - на 25%.

Если придерживаться указаний фирмы-поставщика, то прочность на разрыв между слоями будет достаточной. В отдельных северо-европейских странах невредные для окружающей среды, называемые также LSE-смолы (смолы с пониженной эмиссией стирола), составляют уже более 50% всего потребления смол на основе ненасыщенных полиэфиров.

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ПРАКТИКА И ПРАВИЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОЧЕГО ПОМЕЩЕНИЯ

Поддерживайте температуры цеха и смолы, согласно рекомендациям производителя особенно летом. Повышение температуры на 1°C повышает скорость испарения стирола примерно на 5 г/м²; скорость испарения увеличивается линейно с ростом температуры. При 18°C испаряется примерно 40г/м², тогда как при 30°C, - почти 100 г/м². При работе со стекловолокном при низкой температуре следует быть внимательным ввиду возможной конденсации или электростатики. Необходимо наносить как можно больше слоев (мокрое - на мокрое), так как 80% испарения стирола приходится на самый верхний слой. Работайте быстро, согласовывая скорость нанесения смолы со скоростью прикатывания,

удаляя газы и уплотняя нанесенные слои. Катализатор в смолу следует добавлять таким образом, чтобы процесс желирования начинался сразу после окончания формовки.

Испарение стирола при отверждении может также быть уменьшено путем покрытия нанесенной смолы, например, полиэфирной пленкой. Перед покрытием пленкой следует удалить воздух из ламината и уплотнить его. Этот метод оказался эффективным для плоских изделий или изделий небольшой толщины, а также при непрерывной намотке.

Улучшенные методы содержания помещений могут сэкономить значительные средства, так как потерянный стирол входил в стоимость купленной смолы. Закрывайте герметично такие источники испарения стирола, как открытые бочки и ведра. Сводите до минимума присутствие стиролосодержащего вещества в рабочей зоне. Уменьшайте потери материала при распылении, быстро удаляйте стиролосодержащие отходы с пола. Этот материал, а также неотвержденные обрезки краев должны храниться в (автоматически) закрывающемся ведре для отходов вблизи рабочего места.

Грязные инструменты, валики и кисти должны храниться в автоматически закрывающемся контейнере, содержащем чистящий растворитель.

ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

Закачивайте смолу (с катализатором) по трубопроводам непосредственно из тары в устройство для нанесения. Для изготовления изделий с большими поверхностями пригодны длинномерные валики и пропиточные устройства, чтобы смачивать слой стеклонеполнителей перед механической загрузкой в форму или на сердечник при непрерывной намотке.

Самым простым образом можно снизить испарение стирола при раскатке путем установки защиты от разбрызгивания на валики. Такое приспособление уменьшает образование облака паров и тем самым значительно снижает эмиссию. Чтобы увеличить расстояние от лица рабочего до ламината, рукоятки валиков должны быть по возможности длинными.

Используйте безвоздушные распылители низкого давления. Размер капли у распылителя низкого давления приблизительно в 10 раз больше чем у пневматического распылителя. Тем самым уменьшаются потери из-за образования тумана и испарения в тот короткий промежуток времени, когда смола достигает формируемой поверхности. Новые напыляющие системы, разбрызгивающие струи смолы наподобие душевой головки, уменьшают эмиссию при напылении почти на 90%. Это особенно эффективно при работе на близком расстоянии от ламината.

Использование закрытых форм позволяет достичь не более 0,5% эмиссии стирола. Имеется множество методов, например, холодное и горячее формование под давлением (прессование SMC/BMC), литье с использованием вакуумного впрыскивания или впрыскивания под давлением (RTM), вакуумное формование с пленкой и т.д. Возможность применения этих формовочных процессов зависит от размера, формы изделия, а также от финансовых аспектов. Для некоторых изделий можно было бы снизить добавочные расходы путем склеивания стандартизированных элементов, полученных закрытым формованием.

2. ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЕНТИЛЯЦИЯ

Наряду с хорошими справочниками по производственной вентиляции имеются также публикации с указаниями и предложениями, предназначенными специально для вентиляции производственных помещений полиэфирных производств. Для правильного расчета и установки хорошо функционирующих систем вентиляции необходим профессиональный опыт. По этой причине необходимо обратиться к специалистам. Предлагая вентиляционную систему, подходящую к основной установке (учитывая ее расположение и прохождение потока изделий), специалисты консультируются у производителей стеклопластиков.

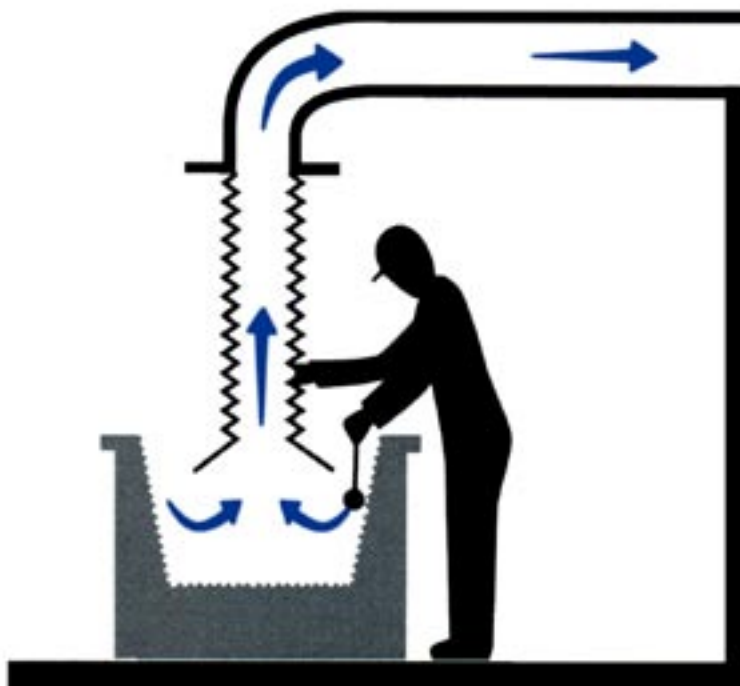
В таблице на стр. 5 приведены ориентировочные значения для грубого расчета количества испаряющегося стирола на 1 м² для каждого слоя ламината. Более точно можно определить количество испарившегося стирола замером потери в весе.

Является общим заблуждением мнение о том, что пары стирола сразу же опускаются вниз, так как они тяжелее воздуха. Хотя плотность паров стирола в 3,6 раза больше, чем плотность воздуха, плотность воздуха с концентрацией стирола 500 ppm только на 0,13% выше плотности незагрязненного воздуха. Поэтому при слабых конвекционных потоках воздуха существует опасность распространения стирола по всему цеху. Только по ночам и выходным дням пары стирола заметно оседают. По этой причине вентиляция должна включаться задолго до начала рабочего дня, чтобы работу можно было начать в чистой атмосфере.

МЕСТНЫЙ ОТСОС

На многих предприятиях эффективность отсасывающих установок местного отсоса переоценивается. Устранение эмиссии стирола у его источника путем отсоса загрязненного воздуха вблизи рабочего места может стать достаточно дорогостоящим процессом. Кроме того эффективность установленного отсоса уменьшается в 4 раза, если расстояние до изделия удваивается. Область отсоса ограничивается расстоянием, соответствующим диаметру отсасывающего патрубка (кожуха). Поэтому местный отсос (рис. 1) целесообразен для изделий с глубокой и сложной формой.

Рис. 1. Местный отсос с гибким шлангом



Приточно-вытяжная вентиляция - самый производительный и наиболее экономичный метод отвода испаряющегося стирола. Нацеленный поток приточного воздуха значительно повышает мощность отсасывающей установки. Суть данного метода состоит в том, чтобы сильно загрязненный стиролом воздух выталкивать небольшим напором чистого воздуха в направлении кожуха всасывающего вентилятора. На рис. 2 и 3 показаны установки в форме и вне формы а также распределение концентраций стирола. После напыления смолы со скоростью 5 кг/мин замеренная величина эмиссии стирола с поверхности составила 2.500 мг/сек. с концентрацией 600 ppm (2.520 мг/м³). Чтобы снизить загрязненность до 85 мг/м³ (20 ppm), следует разбавить 2.500 мг/сек. объемом воздуха 30 м³/сек. (2.500: 85). Однако при сдувании этого сильнозагрязненного воздуха с поверхности в зону отсасывания направленной струей чистого воздуха достаточно всего 1 м³/сек. (2.500 : 2.520). Таким образом, если отсасываемые пары не разбавлять, стоимость инвестиций а также расходы на электричество и отопление снизятся.

Рис. 2 Приточно-вытяжная вентиляция изнутри формы

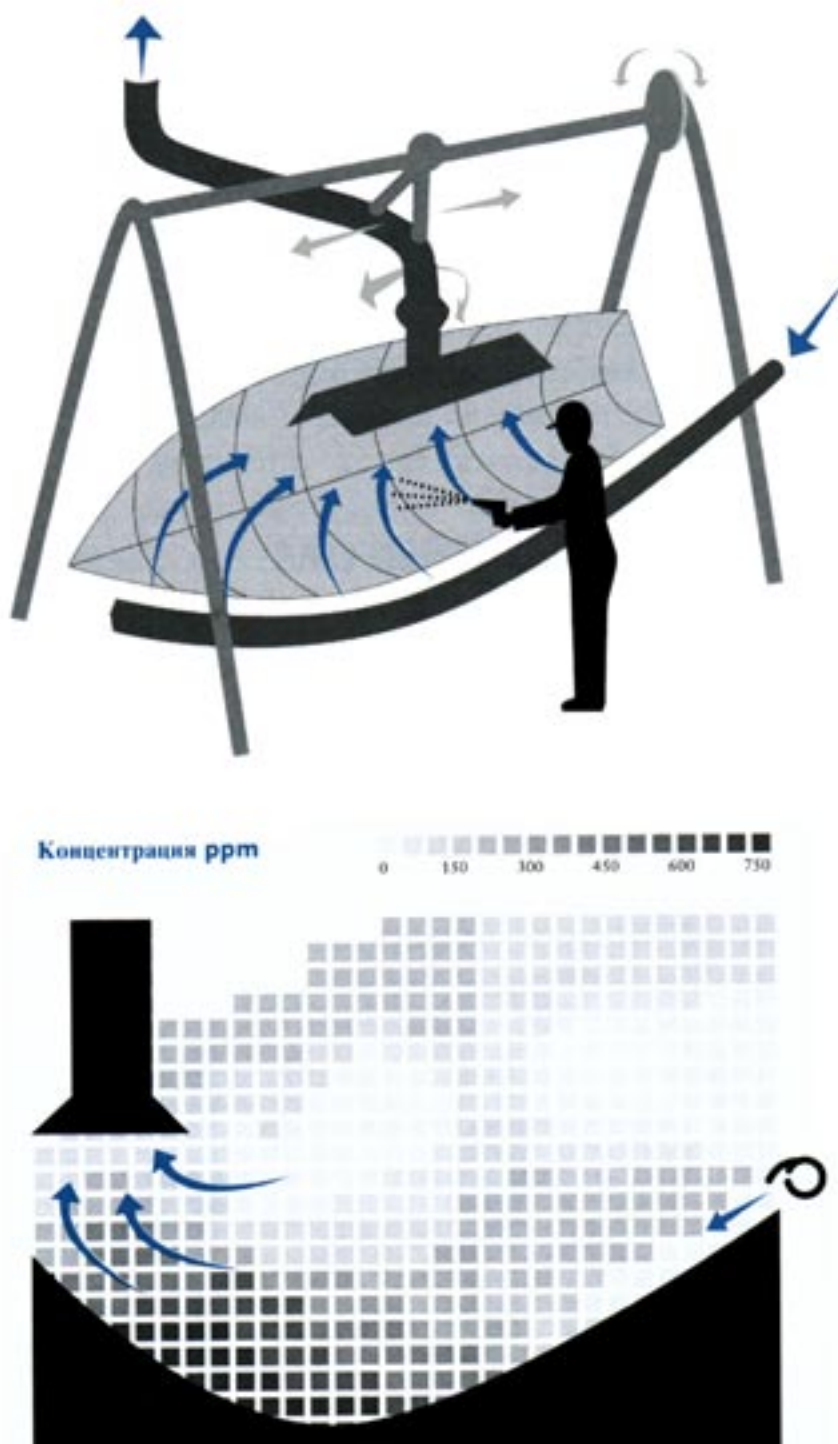
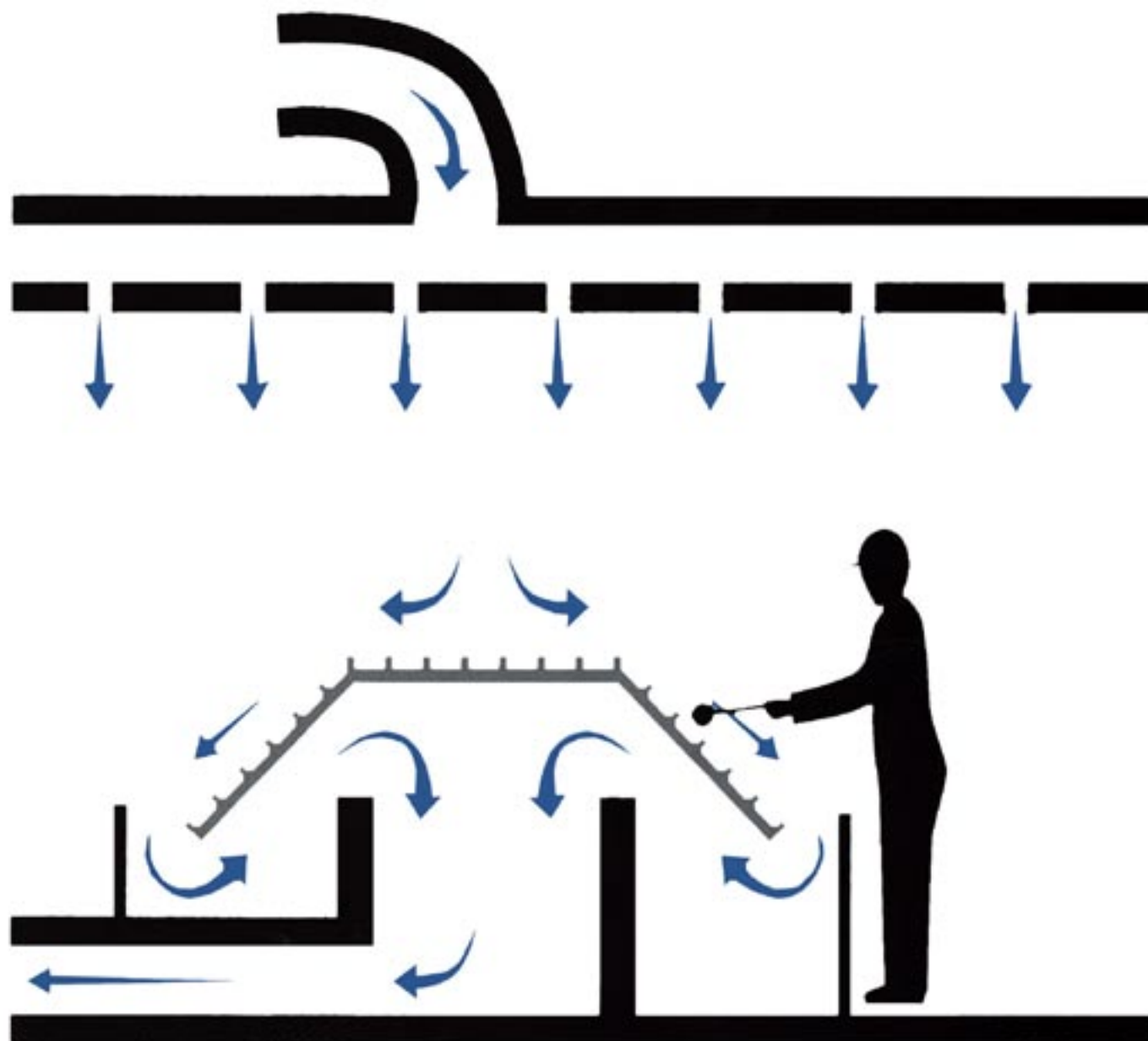
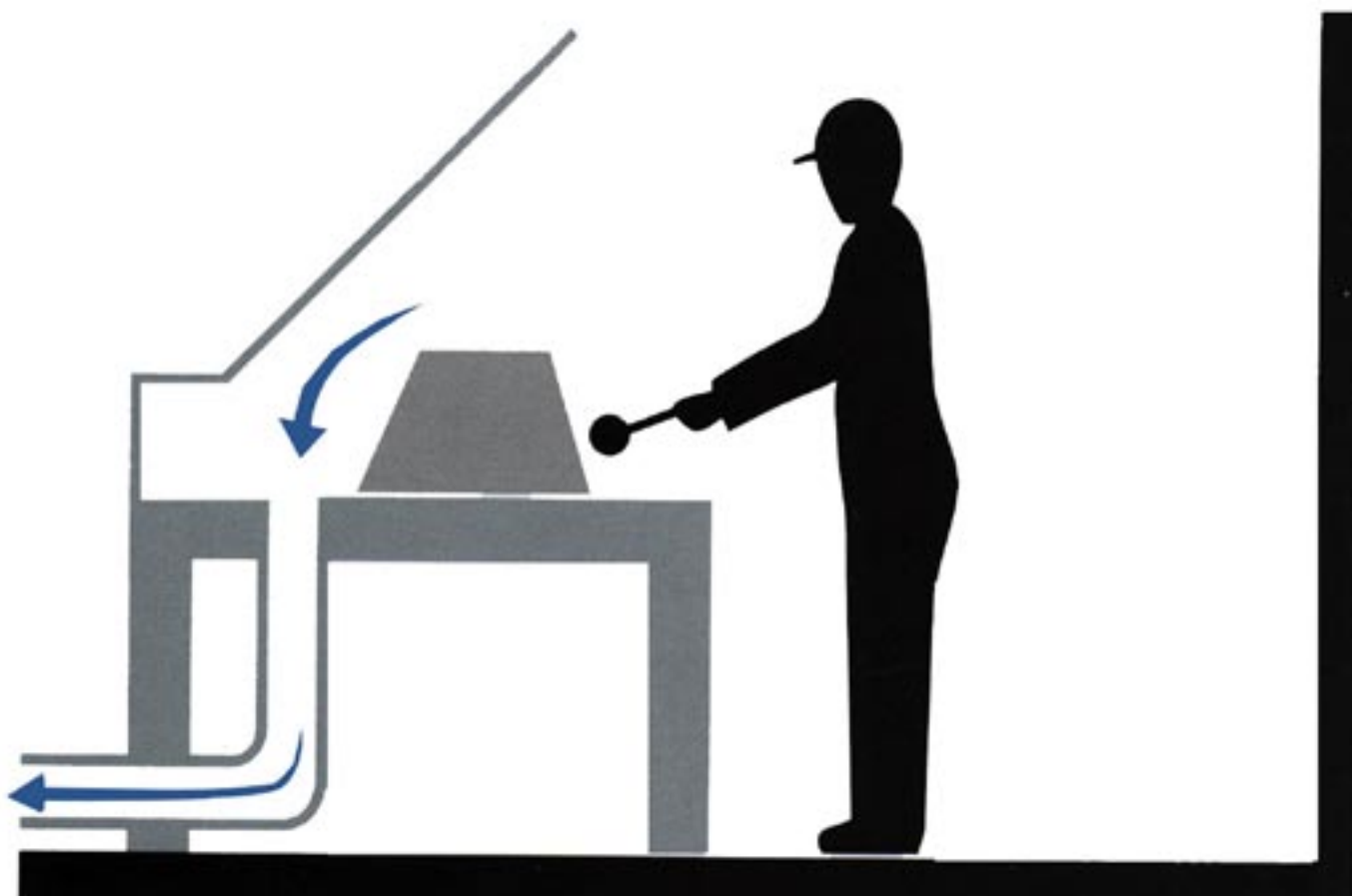


Рис. 3 Приточно-вытяжная вентиляция снаружи формы



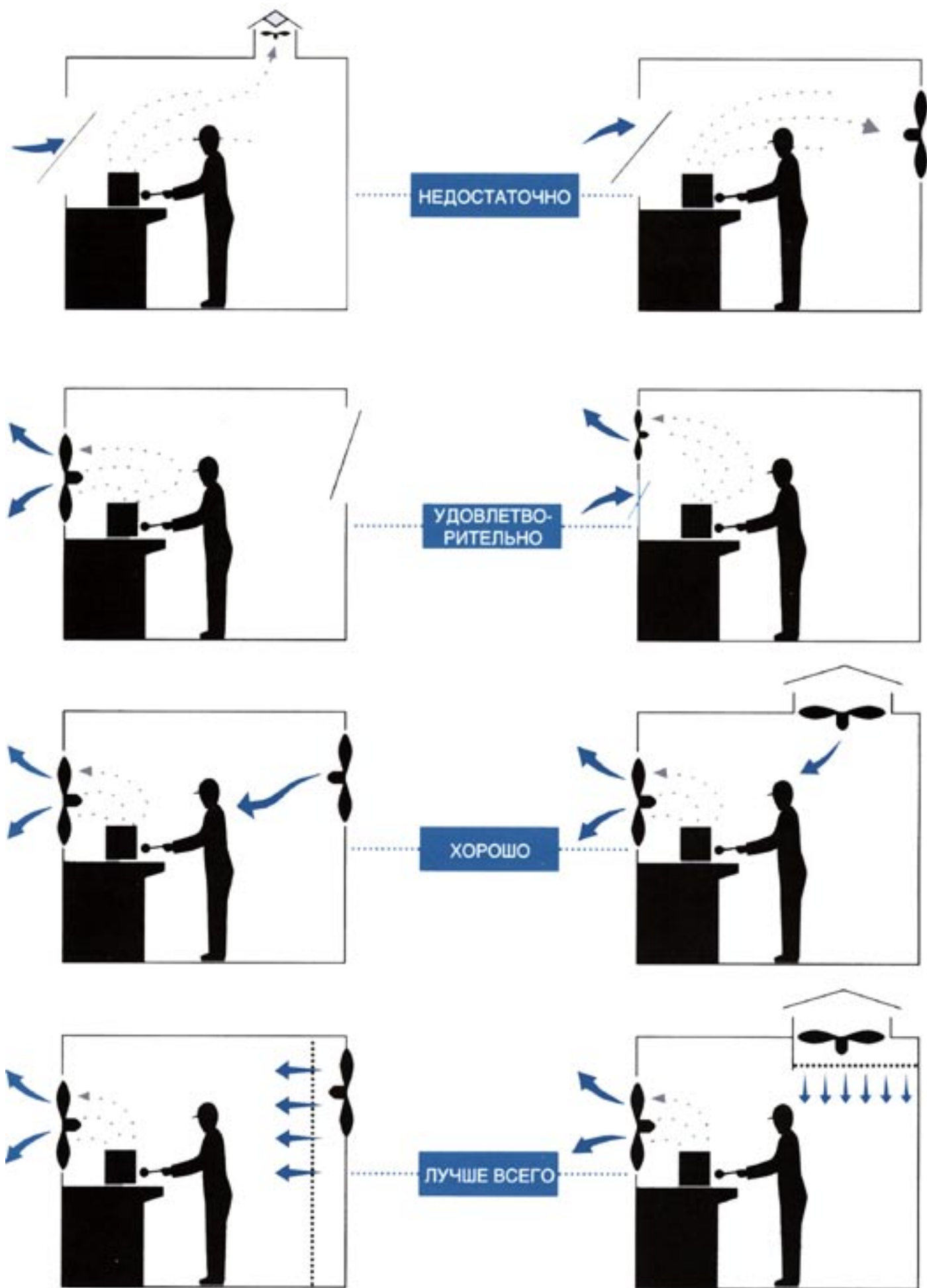
При изготовлении небольших изделий достаточно наличия переносного стола, имеющего отверстие в столешнице, через которое воздух засасывается вниз. Это приспособление сочетается с полузакрытым вытяжным кожухом, имеющим заднюю и боковые стенки, снабженным воздушными соплами. (Рис. 4)

Рис. 4 Переносное рабочее место



На изолированных рабочих местах (Рис. 5) ограничивающее отверстие задает воздушному потоку определенное направление. Достаточно важным является достижение равномерного распределения скорости воздуха, достигаемое с помощью направляющих панелей, занавесей, шторок, снижением высоты потолка.

Рис. 5 Оптимизация отдельного рабочего места



В отдельных случаях следует также медленно подводить большие объемы свежего воздуха. Испытания с использованием дыма позволяют создать видимые воздушные потоки и выявить нежелательные обратные потоки (Рис. 6, 7, 8). Важно получить ламинарный (равномерный плоский) воздушный поток (обычно - 0,5 м/сек) и избежать неконтролируемой турбулентности в потоках загрязненного воздуха. Следует избегать также нежелательного сквозняка, так как у рабочих возникает необходимость отключить вентиляцию. На рис. 6 показан объем воздуха при впуске на уровне ног работающего $5 \times 1 \times 0.5 = 2,5 \text{ м}^3/\text{сек.}$ Из потолка подаются дополнительно $0,8 \text{ м}^3/\text{сек.}$, что вместе дает эффективную мощность воздухоотвода $Q = 3,3 \text{ м}^3/\text{сек.} = 12.000 \text{ м}^3/\text{час.}$

Рис. 6 Последовательные шаги для оптимизации рабочего места

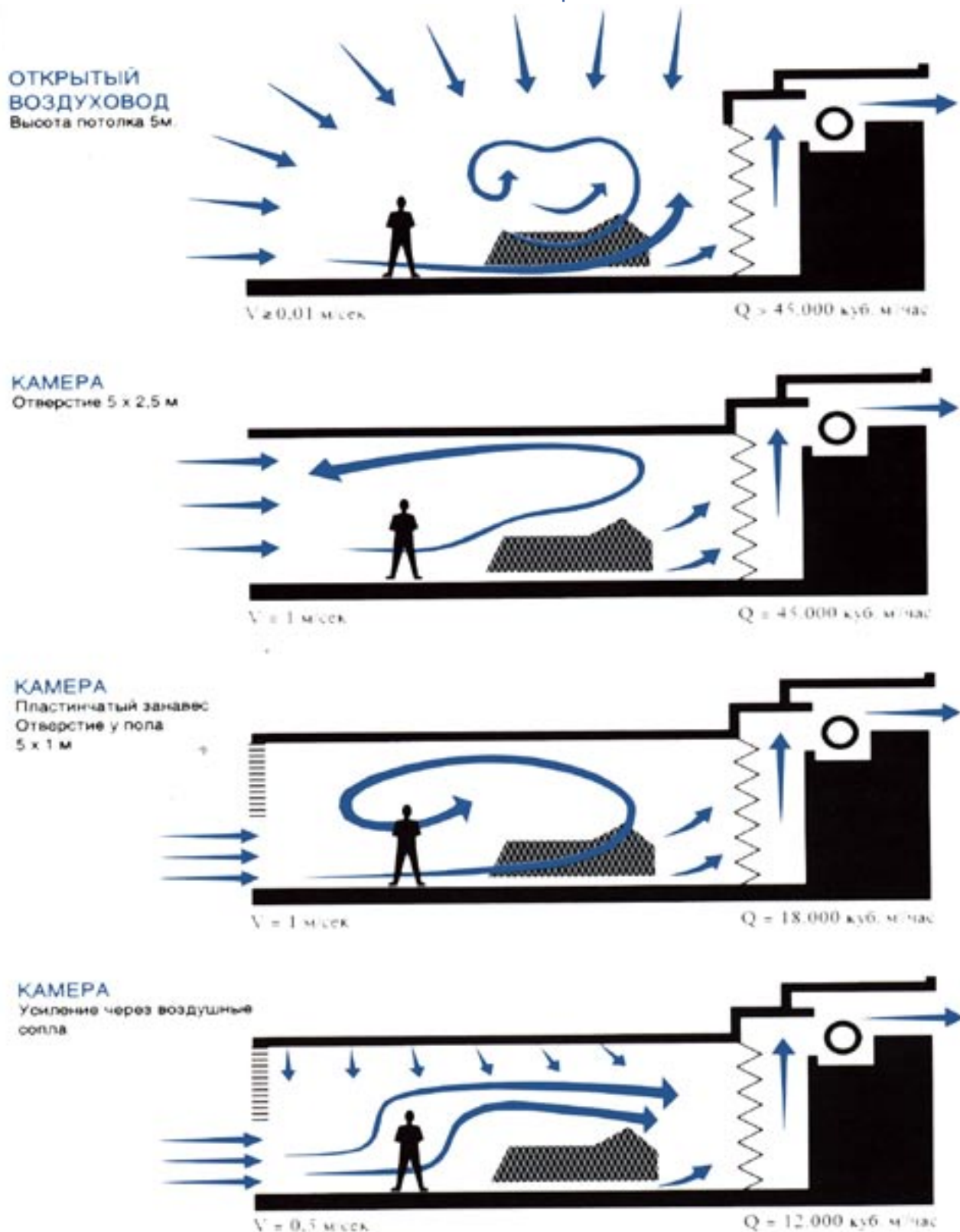
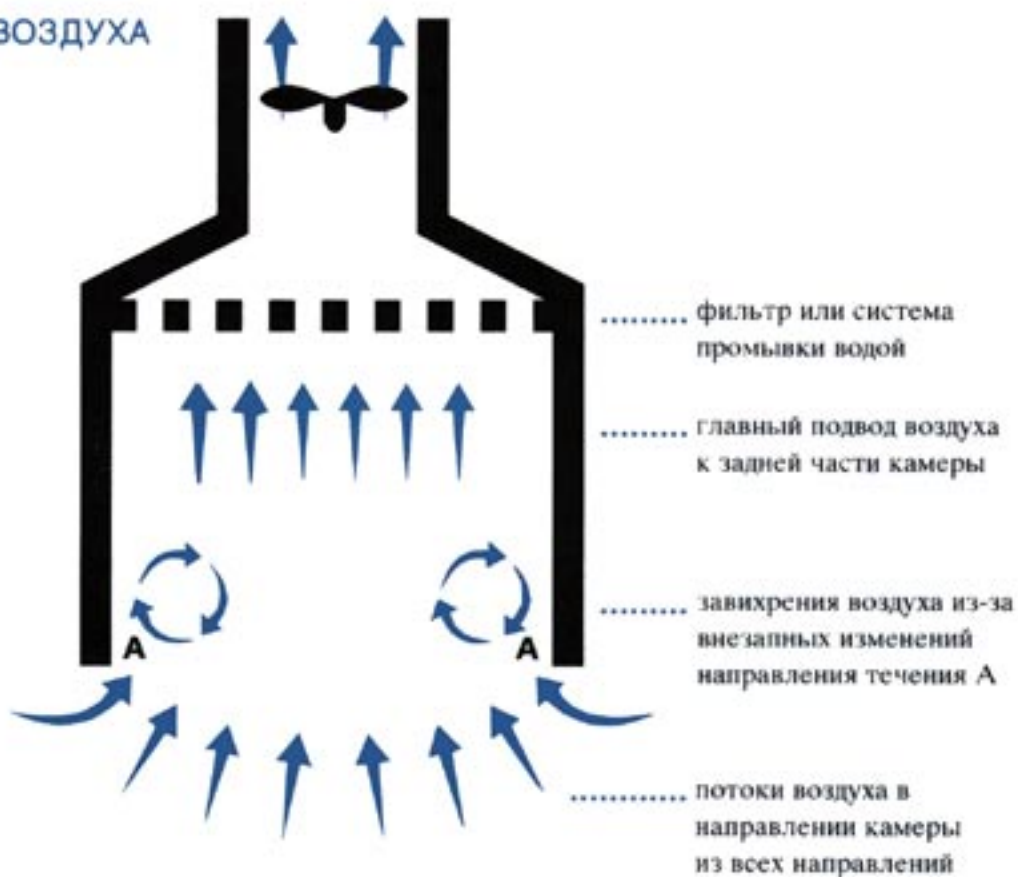


Рис. 7 Влияние конической формы кожуха

ПРОСТОЙ ПОДВОД ВОЗДУХА
Вид в плане



КОНИЧЕСКАЯ ФОРМА СРЕЗА КОЖУХА
Вид в плане

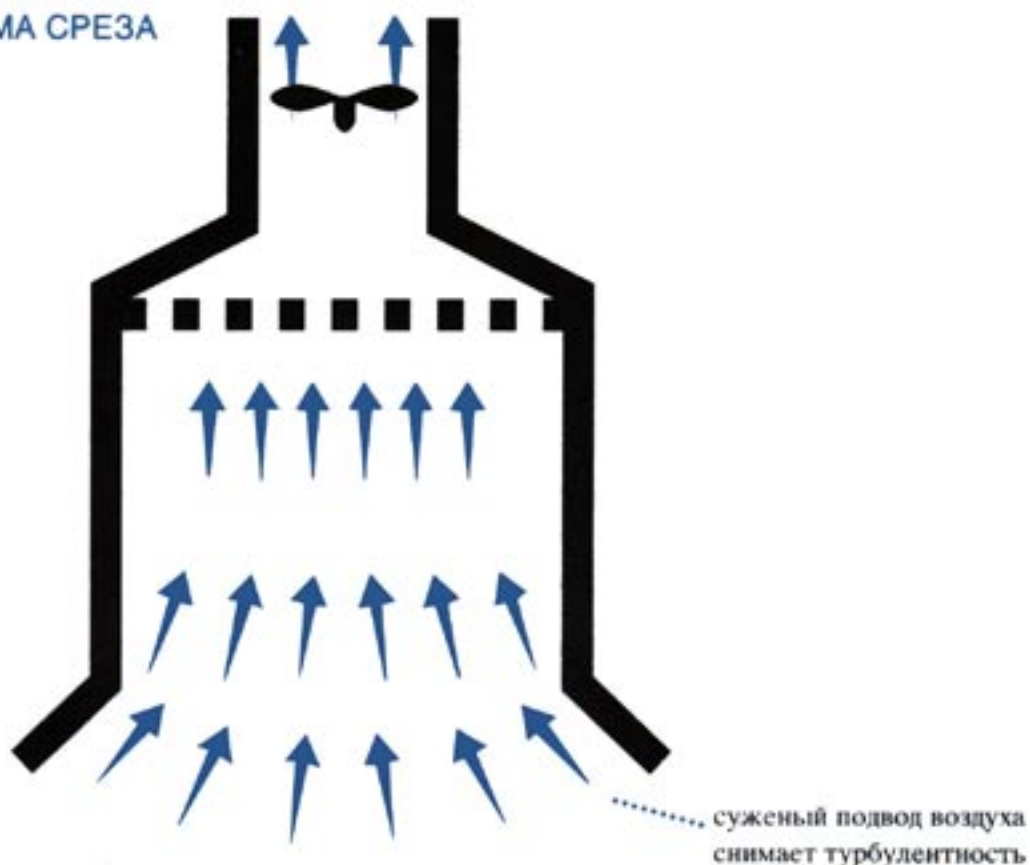
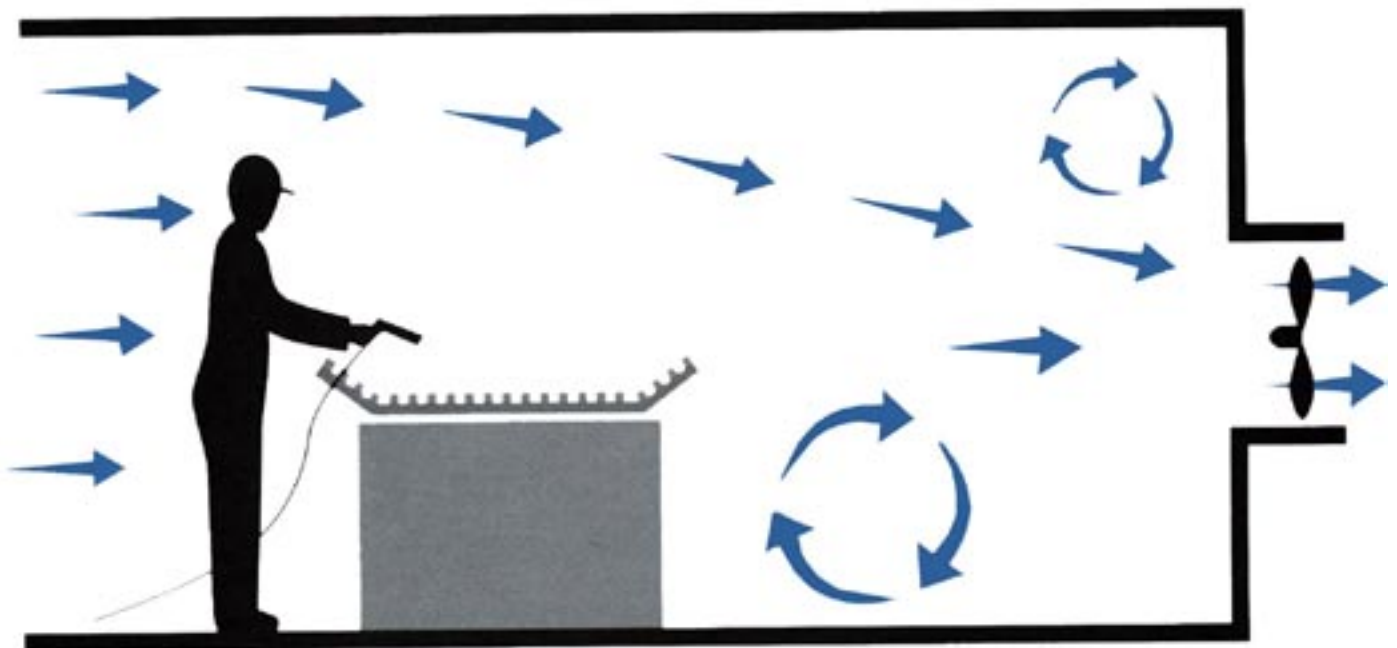


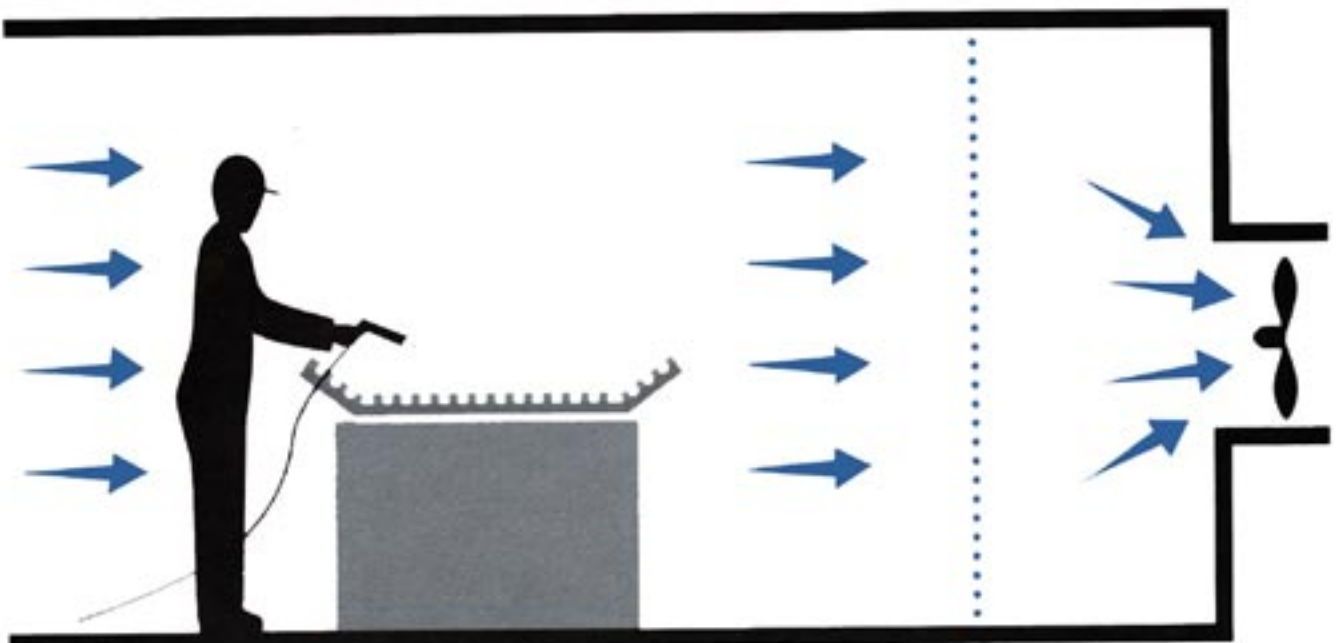
Рис. 8 Воздействие сухого фильтра

БЕЗ ФИЛЬТРА И ПОДДУВА



Турбулентное завихрение может создать проблемы в задней части камеры.

СУХОЙ ФИЛЬТР



Препятствия к протеканию воздуха улучшают однородность воздушного потока через все рабочие помещения.

При наличии форм большого размера можно варьировать воздушными душами, оmyвающими голову работающего (Рис. 9 и 10). Так, при минимальной скорости воздуха 0,3 м/сек рабочие жалуются на сквозняк, поэтому свежий воздух должен быть соответственно подогрет. Большим недостатком этой схемы является неконтролируемое распределение стирола в прилегающих помещениях.

Рис. 9 Подвод воздуха через фильтрующий мат
Камера с завесом и подвесным потолком

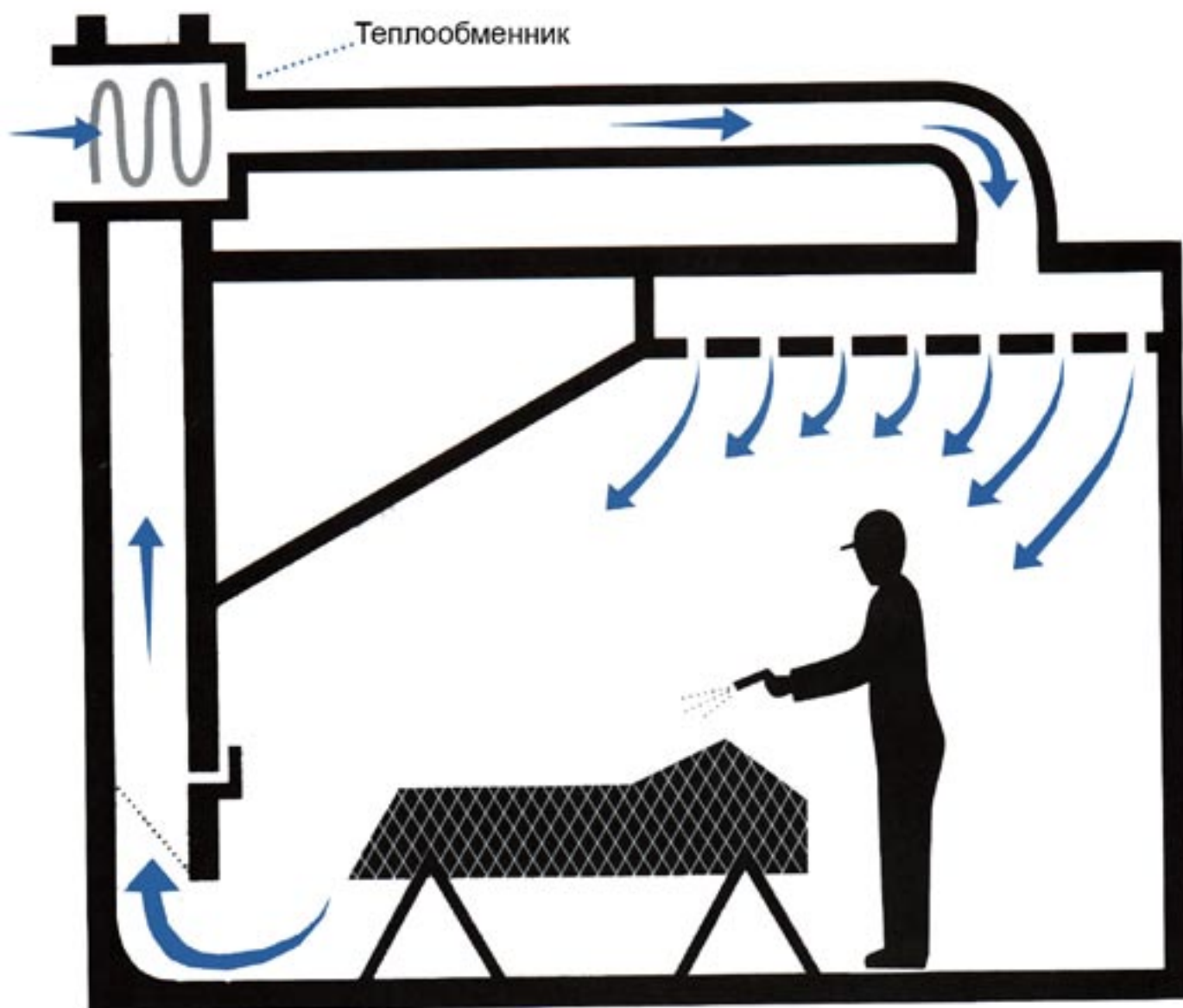
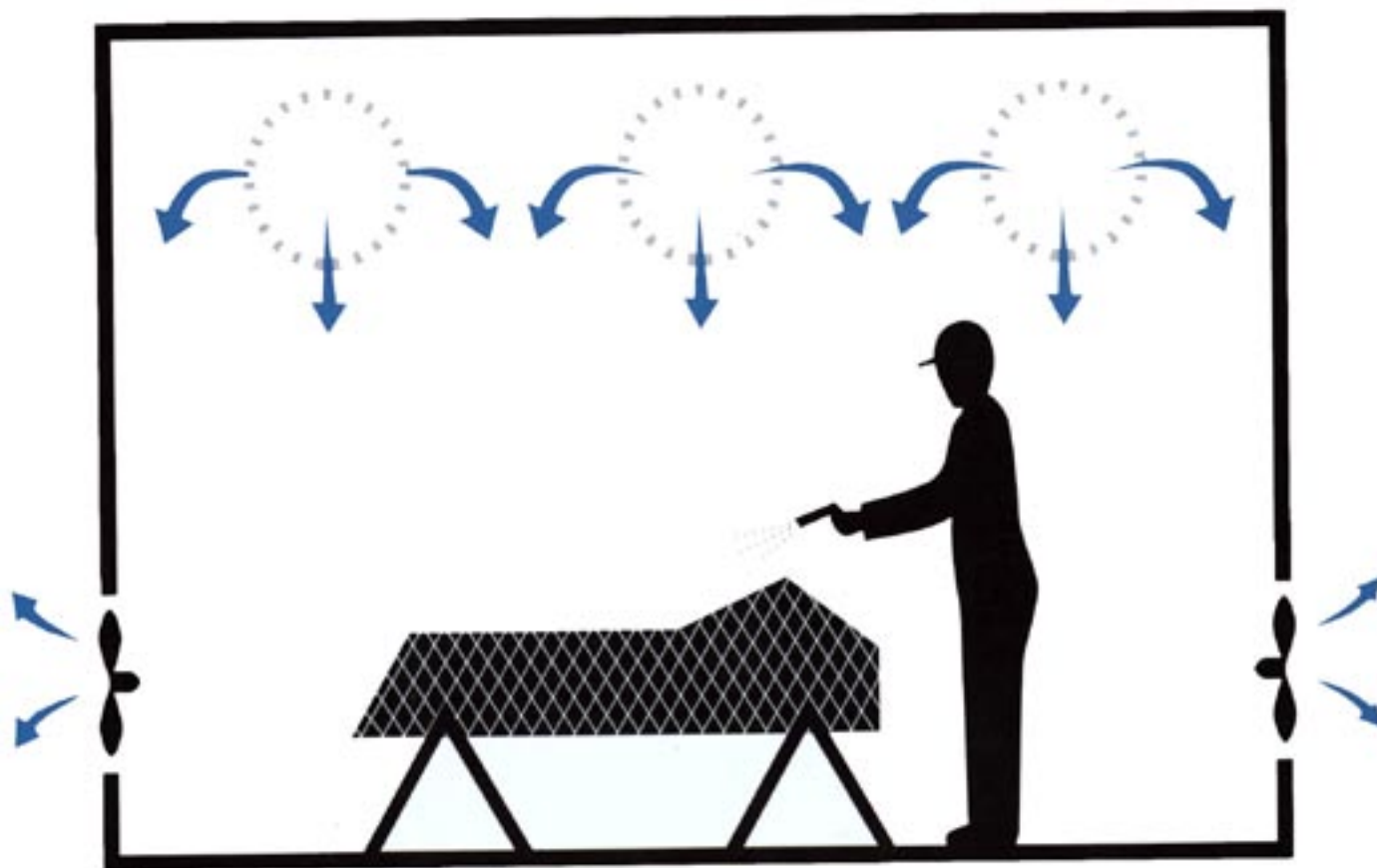


Рис. 10 Подвод воздуха через текстильные шланги



ОБЩАЯ ВЕНТИЛЯЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПОМЕЩЕНИЯ

Вентиляция всего цеха должна рассматриваться не как альтернатива для местного отсоса, но как дополнение. Хотя воздух, содержащий стирол, может быть разбавлен до приемлемой концентрации, этого будет не хватать, если формовщик работает рядом с источником эмиссии стирола. Поэтому не рекомендуется ограничиваться применением лишь общей вентиляции. Исключением могут являться только маленькие предприятия, поскольку трудно предугадать и отрегулировать желаемый поток воздуха (открывание дверей, подъем вверх теплого воздуха и т.д.), в результате чего загрязненный воздух часто может распространяться по всему заводу. Кроме того, такой метод работы требует больших объемов воздуха при воздухообмене, что также весьма энергоемко.

Общая вентиляция должна являться дополнительным мероприятием так как:

- необходим подвод свежего воздуха;
- летом необходимо удаление нагретого воздуха;
- местный отсос при всех обстоятельствах не дает 100% эффективности;
- небольшие источники эмиссии стирола могут быть распределены по всему заводу.

Регулируйте вентиляцию автоматически и многократно с помощью датчиков, постоянно фиксирующих значения концентрации стирола в наиболее опасных местах.

В случае общей вентиляции цеха используют диффузионно-втекающий свежий воздух, который подводят к установке в тех местах, где концентрация стирола самая низкая. Отсос отводимого воздуха должен производиться с помощью достаточного разряжения (10-20%), которого должно быть вполне достаточно, чтобы воспрепятствовать проникновению стирола в менее загрязненные помещения.

В зависимости от системы вентиляции потребляемая мощность общего отвода воздуха составляет:

- 0,5 - 2 м³/сек для форм, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией;
- 3 - 10 м³/сек для отдельных рабочих мест с воздушным душем;
- 20 - 60 м³/сек в случае общей вентиляции цеха.

Ввод свежего воздуха должен находиться на расстоянии не менее 25 м от места выброса отработанного воздуха в атмосферу.

РАБОЧИЕ НАВЫКИ

Работающие должны четко осознавать, что корректное использование установленного оборудования уменьшает воздействие вредных веществ на самих рабочих. Разъясните работающим, что нанесение смол или ламинирование должно происходить в пространстве между ними и отсосом. Не забывайте, что лица, проводящие работу по ламинированию, работают в непосредственном контакте с ламинатом, и поэтому подвержены воздействию высоких концентраций стирола. Возмущение поверхности, возникающее при раскатывании материала, дает выброс в воздух капелек смолы. Позаботьтесь о том, чтобы потоки свежего воздуха в первую очередь попадали в зону дыхания рабочего, а только потом двигались вдоль форм к месту отсоса. Время от времени проверяйте, чтобы рабочие выполняли вышеупомянутые инструкции. Форма должна быть расположена как можно ближе к месту отсоса. Желательно, чтобы рабочий мог изменять положение формы, поворачивая ее перед собой, и при этом оставался на одном месте. Если это невозможно, то следует начать работу по нанесению смолы со стороны, ближайшей к вытяжному отверстию, и продолжать работу, двигаясь навстречу потоку воздуха, чтобы все время иметь возможность дышать свежим воздухом.

При напылении вытяжные фильтры быстро загрязняются обрывками волокон, что повышает сопротивление потоку воздуха. Поэтому важно регулярно менять фильтры.

Рекомендуется устанавливать фильтр косо в трубопроводе у заднего конца разделительной стенки и расположить всасывающее отверстие вблизи пола (См. рис. 9).

Все двери (особенно широкие ворота) и окна должны оставаться закрытыми во избежание нарушения потоков вентиляции, а также бесконтрольно распространяющегося загрязненного стиролом воздуха, чтобы исключить жалобы со стороны соседней территории.

3. ИЗОЛЯЦИЯ ПЕРСОНАЛА

Основной принцип заключается в сведении к минимуму числа работников, подвергнутых воздействию паров стирола, и максимальном сокращении времени ламинирования.

РАЗДЕЛЕНИЕ УЧАСТКОВ ЛАМИНИРОВАНИЯ

Участки ламинирования (формования) как зоны повышенной концентрации стирола должны, по возможности, быть пространственно отделены от остальных производственных участков. Оптимальным было бы отдельное открытое здание или работа в правильно расположенных помещениях без дверей, ведущих в зону, где не ведется формование.

Все работы с жидкой смолой (смешивание, напыление, ручное формование, раскатка и отверждение) должны быть ограничены помещениями, кабинами или камерами. Такие меры приводят к эффективной и экономичной вентиляции, так как при уменьшенной мощности вентиляции снижаются инвестиционные затраты, расходы на электричество и отопление.

Цех должен быть скомпонован таким образом, чтобы операции с более низкой эмиссией производились вблизи подвода свежего воздуха, а операции с более высокой эмиссией - вблизи вытяжной вентиляции. Установите автоматически закрывающиеся двери, воздушные камеры-шлюзы или воздушные завесы, чтобы защитить от паров стирола другие помещения, в которых не работают с жидкой смолой.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

Запланируйте проведение операции с высокой эмиссией стирола, например, таких как нанесение гелькоута и формование изделий с большими наружными поверхностями, таким образом, чтобы они выполнялись в конце рабочего дня или даже после того, как персонал покинет цех. По возможности не проводите одновременно несколько операций с высокой эмиссией стирола.

Переместите отформованные изделия для отверждения в отдельно отапливаемое помещение. Если же изделие должно отвердевать в вентиляционной камере, закройте эту камеру с целью снижения необходимой вентиляции.

Организируйте сменную работу по рабочим местам, чтобы уменьшить среднесуточное воздействие паров стирола на организм. Работающие учатся и совершенствуются больше, если они изготавливают изделие от начала и до конца. Кроме того, при этом и распределение работ, например, в случае заболевания сотрудников, можно планировать более гибко.

4. ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ЗАЩИТА

Использование респираторов как аппаратов для защиты дыхания должно стать последней вынужденной мерой, если внешнюю защиту нельзя обеспечить вышеприведенными средствами. Это, может быть, случай формования в закрытых емкостях, таких как резервуары, корпуса судов, кузова грузовиков или же проведение специальных работ на больших объектах.

РЕСПИРАТОРЫ

Наилучшим решением является герметичная маска или полумаска со шлангом, через который подводится свежий воздух и вытесняется отработанный. В Германии и Скандинавских странах введена весьма удовлетворительная система жилета, в который свежий воздух подается через воротник, защищая голову формовщика. Этот жилет имеет шланговое соединение.

Из имеющихся автономных приспособлений можно упомянуть подвешиваемый к поясу воздушный циркуляционный насос с фильтром из активированного угля, соединяющийся с головной частью (маской или полумаской с фильтровальным картриджем из активированного угля). Так как степень насыщения активированного угля трудноопределима, замена картриджей требует особого внимания.

Известный простейший респиратор из нетканого материала не обеспечивает надлежащей защиты, так как практика показывает, что он недостаточно плотно прилегает к лицу.

РАБОЧИЕ НАВЫКИ

Формовщики обычно неохотно носят маски по причине дискомфорта (давление на лицо и затруднение при дыхании). Когда указания о применении респираторов уже даны, следует тщательно контролировать, чтобы выданные маски действительно использовались. Во многих странах имеются законодательные директивы об использовании респираторов.

Рабочие должны быть обучены и регулярно получать указания по правильному применению респираторов. То же самое относится и к контролю используемых масок. Респираторы должны храниться в чистом месте, удобно расположенном, отвечающем санитарным нормам.

Все технологические приемы будут эффективны только в том случае, когда рабочий умеет и хочет работать качественно, и когда содержание помещения в чистоте и порядке станет естественной необходимостью.

Очистка воздуха от стирола перед выбросом в атмосферу

1. ОЧИСТКА ВОЗДУХА: КОГДА И ПОЧЕМУ?

В предыдущей главе рассматривались условия удовлетворительной очистки воздуха в производственных помещениях. Загрязненный стиролом воздух может, отводиться в зависимости от размеров помещения, типа и интенсивности производственного процесса двумя различными способами:

- общая вытяжная вентиляция;
- местный отсос, расположенный как можно ближе к месту эмиссии.

Если при общей вытяжной вентиляции при небольших затратах содержание стирола в отходящем воздухе перед его выпуском в атмосферу находится в пределах норм, то в фильтрации отводимого воздуха нет необходимости.

При местном отсосе отводимый воздух во всех случаях должен подвергаться очистке, так как концентрация стирола в нем всегда будет на высоком уровне (от нескольких десятых долей до нескольких грамм на 1 м³).

2. ЗАКОНОДАТЕЛЬНО УСТАНОВЛЕННЫЕ ПРЕДЕЛЫ

Немногие действующие в настоящее время в Европе законодательные предписания ограничивают выброс летучих органических соединений в атмосферу концентрациями порядка 100 - 150 мг/м³ (по крайней мере, для стирола и других, имеющихся на наших предприятиях, летучих органических соединений).

Так как допустимые концентрации на рабочем месте выражаются в ppm (объемных миллионных долях, т.е. см³/м³), следует правильно пересчитывать эти значения. Для стирола при 20° С 1 ppm = 4,33 мг/м³. Таким образом, концентрация стирола перед выбросом, выраженная в ppm, должна лежать в пределах 24 - 34 ppm.

Дополнительно к этим нормам выброса в отдельных странах имеются специальные требования для летучих органических соединений с резким неприятным запахом (таких как стирол и большинство его соединений). При этом допустимый уровень возможного выброса паров стирола в атмосферу рассчитывается как функция выделяемого запаха из общего количества в м³/сек, умноженное на численное значение допустимого порога запаха.

3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОБЛЕМУ

Прежде чем рассмотреть некоторые типичные случаи, которые мы используем как основу для поиска возможных решений и определения затрат, дадим разъяснение факторам, которые мы будем учитывать.

Рассмотрим случай общей вентиляции большой мощности, чтобы потом сравнить его с использованием местного отсоса. В первом случае весь содержащийся в мастерской загрязненный воздух, т.е. 25 ppm должен быть выведен в атмосферу через трубу, высоту которой определяют нормы, касающиеся запаха. Численное значение допустимого порога запаха составляет в этом случае 150 (содержание, на выходе отнесенное к концентрации порога запаха, которое для стирола составляет 0,1 ppm).

Для случая местного отсоса мы выбрали два примера, соответствующие двум пределам концентрации:

- а) Серийное производство плит, профилей или труб. Так как при данных технологиях производство высоко механизировано, и присутствие человека сводится к минимуму, помещениеможетбытьхорошоизолировано. Вэтомслучае мывыбралипроизводительность отсоса 10000 м³/час (это соответствует отверстию площадью примерно 4 м², которое для данного производства уже довольно велико) и соответствующую концентрацию стирола 5 г/м³.
- б) Ручное изготовление деталей среднего и большого размера. В этом случае общая площадь вентиляционного отверстия, разделенного на несколько патрубков, должна составлять 12 м².

При производительности 35000 м³/час и содержании стирола 0,5 г/м³ это соответствует расходу стандартной смолы 150 кг/час.

Если использовать низкоэмиссионные смолы, вышеуказанные величины можно уменьшить вдвое. При этом отводимый воздух нельзя напрямую выводить в атмосферу, однако во втором случае возможно применение общей вентиляции цеха.

В рассмотренных примерах очистка отводимого воздуха должна обеспечить в первом случае удаление 98% стирола, а во втором - 80%.

4. МЕТОДЫ ФИЛЬТРАЦИИ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ

В настоящее время на немногих существующих в Европе фильтрационных установках применяют три типа процессов фильтрации:

- сжигание стирола с утилизацией энергии;
- адсорбция стирола;
- биофильтрация.

4.1. СЖИГАНИЕ

С помощью высокотемпературного сжигания или каталитического сжигания при более низких температурах утилизируется энергия и можно достичь высокой эффективности (порядка 99%).

Однако для достижения экономической эффективности этого метода необходима высокая концентрация стирола, позволяющая обеспечить автономное горение без участия горючих дополнительных веществ (за исключением начальной стадии воспламенения и коротких перерывов в горении). Такие минимальные концентрации в зависимости от применяемого способа лежат в пределах 1 - 2 г/м³.

4.2. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция дает эффективность очистки воздуха от 90 до 95%. При этом, чтобы достичь требуемой концентрации на выходе, концентрация стирола на входе должна оставаться ниже 2 г/м³.

Следовательно, диапазон концентраций в этом случае аналогичен диапазону концентраций при сжигании. Сложности могут возникнуть в том случае, если в качестве

адсорбента применяется активированный уголь. Адсорбированный стирол при катализе активированным углем может полимеризоваться. Избежать этих трудностей можно применением в качестве адсорбентов микропористых полимеров. Адсорбция не связана с преобразованием стирола, который в некоторых случаях может быть возвращен обратно.

4.3. БИОФИЛЬТРАЦИЯ

Основа биологической фильтрации - это бактериальное окисление органических веществ, ведущее, подобно сжиганию, к переходу органического вещества в газообразную двуокись углерода и водяные пары.

Низкая растворимость стирола в воде (которая необходима для жизни бактерий) требует создания буферного эффекта, которого можно достичь двумя путями:

- увеличение времени фильтрации в установках большого объема
Это достигается в биофильтре, где стирол, двигающийся вместе с воздухом через влажный и твердый биологический слой (как правило, торф или компост), адсорбируется и абсорбируется, а затем разлагается присутствующими там микроорганизмами.
- использованием жидкого промежуточного носителя, который может абсорбировать стирол

Для этого применяют биоскруббер, где моющей жидкостью может служить эмульсия, состоящая из воды и вспомогательной жидкости, хорошо растворяющей стирол. Стирол абсорбируется этой жидкостью и затем медленно переносится в воду, где вступает в контакт с микроорганизмами.

В настоящее время эти относительно новые способы очистки позволяют достичь следующих результатов:

- 60 - 70 % для биофильтра с длительным временем реакции;
- 80 - 90 % для биоскруббера с буферным действием.

Применение данных методов ограничивается концентрациями стирола менее чем:

- 1 г/м³ для биоскруббера;
- 0,35 г/м³ для биофильтра.

В дальнейшем можно ожидать развития этих методов. Однако оценка методов возможна только через несколько лет.

5. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В нижеприведенной таблице представлены инвестиционные и производственные затраты для каждого способа на двух выбранных примерах (цены 1993 года). В обоих случаях эти расходы сравниваются с аналогичными расходами на систему общей вентиляции, способной при одинаковых условиях эмиссии стирола достичь его концентрации при выбросе в атмосферу менее 100 мг/м³. Здесь учтены также дополнительные расходы на вентиляционную установку и отопление.

Приблизительные расходы, выраженные в ЭКЮ, получены для следующих условий:

- стоимость 1 кВт/час электричества: 0,07 ЭКЮ
- стоимость 1 кВт/час тепла: 0,042 ЭКЮ
- годовой фонд рабочего времени: 2.000 часов
- продолжительность отопительного периода 1.000 час/год при среднем перепаде температуры 25°C
- срок амортизации -10 лет.

Из таблицы и вышеприведенных данных следует, что при нынешнем уровне знаний каждый процесс экономически оправдан только для следующих диапазонов концентраций:

- выше 1 - 2 г/м³ для сжигания;
- от 0,5 до 1 г/м³ для адсорбции;
- от 0,3 до 1 г/м³ для биоскруббера;
- менее 0,3 г/м³ для биофилтра и общей вентиляции.

Ввиду ограниченного числа действующих систем и их сравнительно недавнего ввода в эксплуатацию, пока не представляется возможным получить реальные данные относительно стоимости их эксплуатации. Эти данные будут опубликованы позднее.

РАСХОДЫ (ТАБЛИЦА ЗАТРАТ)

Условия:

- Случай 1: отсос 10.000 м³/час, концентрация стирола 5 г/м³
- Случай 2: отсос 35.000 м³/час, концентрация стирола 0,5 г/м³

При расчете не учитывали энергию для запуска процесса

- Колонка 1: годовые инвестиционные вложения (срок амортизации -10 лет)
- Колонка 2; годовые производственные затраты
- Колонка 3: общие (совокупные) затраты
- Колонка 4: общие годовые затраты (инвестиционные и производственные), необходимые при общей вентиляции для обеспечения содержания стирола в выбрасываемом в атмосферу воздухе менее 0,1 г/м³.

| СПОСОБ | Случай 1 | | | |
|--------------------------------|---------------|--------------|---------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Сжигание | 25 000 | 5 000 | 30 000 | 240 000 |
| Каталитическое сжигание | 36 000 | 8 000 | 44 000 | 240 000 |
| Адсорбция | | | | |
| Биоскруббер | | | | |
| Биофилтр | | | | |

| СПОСОБ | Случай 2 | | | |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Сжигание | | | | |
| Каталитическое сжигание | | | | |
| Адсорбция | 64 000 | 20 000 | 84 000 | 85 000 |
| Биоскруббер | 68 000 | 9 000 | 77 000 | 85 000 |
| Биофилтр | 52 000 | 8 000 | 60 000 | 85 000 |

GPRMC была основана 14 ноября 1960 года как Организация Ассоциаций армированных Пластиков Общего рынка (Groupement des Plastiques Renforcés Marchés Commun).

Сегодня GPRMC известна как Европейская организация армированных пластиков / композиционных материалов (Groupement des Plastiques Renforcés / Matériaux Composites). Членами GPRMC являются национальные группы производителей армированных стеклопластиков.

Для учета многообразия аспектов проблемы стирола в промышленности армированных пластиков / композиционных материалов (FRP/C) GPRMC, уже много лет назад образовала рабочую группу "Здоровье и безопасность (Стирол)" для того, чтобы:

- изучить воздействия растворителей / стирола на здоровье и безопасность человека, а также на окружающую среду;
- следить за европейским и национальным законодательством по здоровью и безопасности, а также за установлением максимальной допустимой концентрации на рабочем месте и в окружающей среде;
- стимулировать исследования и эксперименты в университетах, научно-исследовательских институтах или в обществах-членах национальных объединений с целью нахождения оптимальных практических решений;
- искать и обмениваться информацией о наилучших практически применяемых технологиях с целью уменьшения воздействия на рабочих вредных веществ и загрязнения воздуха.

Отдельные фирмы информируются о работе GPRMC и могут также принимать участие в работе рабочих групп путем членства в их национальных объединениях при условии, что последние являются членами GPRMC .

ГРУППА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ ВНУТРИ ЦЕФИЦ

Сектор "Группа ненасыщенных полиэфиров" **CEFIC** представляет большинство западноевропейских производителей полиэфиров.

В области охраны здоровья и безопасности целями являются:

- контроль за рациональным использованием ненасыщенных полиэфиров в цел: уменьшения концентрации стирола на рабочем месте;
- достижение общего понимания европейской ситуации по стиролу;
- создание форума для производителей ненасыщенных полиэфиров по вопросам окружающей среды и токсикологии относительно их ассоциации продукции и рынка.

Членство в Секторе открыто для западноевропейских производителей полиэфиров, являющихся также членами соответствующей национальной ассоциации химической промышленности.