

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЖАРЕ В Г. ШЕЛЕХОВЕ

Клюев Н.А., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Соيفер В.С.,
Грошева Е.И.¹, Юфит С.С.²

*Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
117071 Москва, Ленинский пр-т, 33.*

Тел/факс (+7) 095-135-1380. E-mail kluuyv@online.ru

*Институт экологической токсикологии им. А.М. Бейма,
665932, Иркутская обл., Слюдянский р-н, г. Байкальск, а/я 78.*

Тел. (+7) 395-420-2938, факс (+7) 395-420-2204.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119992 Москва, Ленинский пр-т, 47. Тел/факс (095) 135-5328*

Продукты неполного сгорания, образующиеся при неконтролируемом горении органических веществ и материалов, в частности, при сжигании мусора, на свалках, пожарах и других возгораниях, как известно, содержат ряд токсичных для экосферы соединений, таких как ПАУ, ПХБ, ПХДД/ПХДФ и др. [1-3]. Большие пожары могут приводить к выделению в окружающую среду значительных количеств названных веществ. Известен ряд крупных пожаров, когда было зафиксировано выделение больших количеств ПХДД/ПХДФ, например пожар трансформатора в Бингхемтоне (Binghamton) (США, 1981) [4] и пожар в аэропорту Дюссельдорфа (Германия, 1996) [5].

Достоверная оценка риска при крупных пожарах очень важна для определения финансовых затрат на проведение профилактических и реабилитационных мероприятий. Поэтому предпринимаются попытки смоделировать условия горения в лабораторных условиях, когда есть возможность количественно уловить продукты горения, находящиеся как в газовой фазе, так и сорбированных на частицах сажи. В работе [3] изучены профили конгенов образцов материалов, взятых после реальных пожаров и профили, полученные при лабораторном сжигании различных образцов ПВХ. Было отмечено, что реальные образцы

действительно содержали ПХДД/ПХДФ на уровне ррб, лабораторные - ррт, при этом не указывалась методика расчета выбросов в реальных условиях, что не позволяло судить о достоверности такого несоответствия. В работе [2] при изучении продуктов горения и пиролиза найдено, что при пиролизе ПВХ образуются преимущественно окта- и гептахлорфураны, а при горении - фураны с меньшей степенью хлорирования [2].

24 декабря 1992 г. на АО «Иркутсккабель» произошел пожар, имевший катастрофический характер. Он охватил территорию 20 тыс. м² и продолжался 10 суток. Высота выбросов в первые часы пожара достигала 100 м. Из-за опасения взрыва кислорода пожарными не применялись кислородные изолирующие маски, а также другие защитные средства (из-за отсутствия или нехватки последних). Всего в тушении пожара приняло участие 740 человек, в том числе 229 курсантов Высшего инженерного пожарно-технического училища в возрасте от 18 до 20 лет. После пожара было госпитализировано 11 человек, амбулаторно лечились 59. С 1994 г. наблюдалось ухудшение здоровья пожарных, принимавших участие в тушении пожара, и в настоящее время токсическое поражение по типу нейропатии выявлено более чем у 200 человек, у 77 установлены профессиональные заболевания, связанные с пожаром. Шестнадцать ликвидаторов, в основном, молодого возраста, скончались. Пожаром было уничтожено сотни тонн материалов из ПВХ, кабельной бумаги, десятки тонн трансформаторных масел, красителей, битума, растворителей, полиэтиленовой и лавсановой пленки и др. материалов.

Поскольку среди сгоревших материалов был ряд хлорсодержащих полимеров, то среди продуктов горения следует ожидать наличие диоксинов, т.к. известно, что горение ПВХ является важным источником поступления в окружающую среду хлорсодержащих соединений, в том числе ПХДД/ПХДФ [2,3,6]. По ранее полученным данным [8] (анализировались ткани пожарных) невозможно утверждать, что причиной заболеваний стали именно диоксины, однако здоровью пожарных и экологии был нанесен существенный ущерб.

Для оценки количества выделившихся при этом пожаре диоксинов было проведено моделирование горения материалов, аналогичных уничтоженным пожаром. Для чего использована установка, созданная в лаборатории аналитической экотоксикологии института проблем экологии им. А.Н. Северцова РАН, позволяющая проводить сжигание

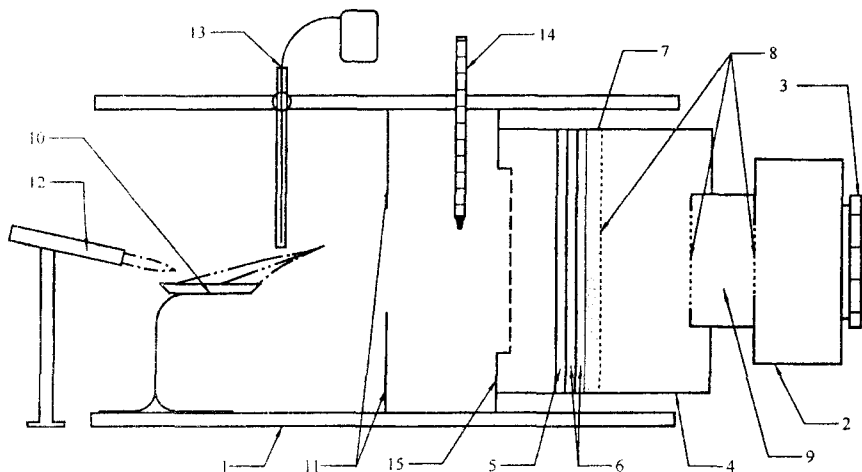


Рис. 1. Установка для определения в продуктах горения средне- и малолетучих веществ.

- | | |
|--|---|
| 1. Кожух, $d = 25$ см | 9. Емкость для ХАД-2 |
| 2. Пробоотборник Staplex TFIA-2 | 10. Кювета из нержавеющей стальной сетки для образца |
| 3. Ротаметр | 11. Диафрагма |
| 4. Корпус блока фильтров, $d = 20$ см | 12. Газовая горелка, работающая на парах гексана (ХЧ) |
| 5. Кварцевый фильтр, толщина 8 мм, диаметр волокна 2 мкм | 13. Термопара на шаровом шарнире |
| 6. Импрегнированные кварцевые фильтры | 14. Термометр |
| 7. Нейтрализатор паров кислот | 15. Уплотняющий диск |
| 8. Сетки | |

образца при заданной и контролируемой температуре, с последующим улавливанием образующихся диоксинов и других средне- и малолетучих веществ, сорбированных на частицах и находящихся в газовой фазе, рис. 1.

Экспериментальная часть

Сжигание образца

Сжигание образца производится в кювете (10) при температуре, контролируемой в различных частях пламени термопарой (13), которая задается с помощью горелки (12). Продукты горения откачиваются пробоотборником (2) со скоростью 0,5-1,8 м³/мин. Твердые частицы, образующиеся при горении, улавливаются на фильтре (5), на который до отбора наносят смесь внутренних стандартов (surrogat). Для поглощения веществ из газовой фазы используются два импрегнированных

вазелином кварцевых фильтра (6) или ХАД-2 (9). Температура на фильтрах не превышает 100°C.

Перед проведением эксперимента предварительно контролировалось отсутствие хлорорганических веществ в топливе для горелки и в воздухе помещения, поступающем в зону горения.

Эксперимент проводили при температуре в зоне горения около 800°C, на периферии пламени - 650°C, температура пламени горелки 1100°C. В качестве внутренних стандартов использовали смесь меченных $^{13}\text{C}_{12}$ диоксинов, со степенями хлорирования от тетра- до окта-. Для улавливания продуктов горения использовали один не импрегнированный и два импрегнированных вазелином фильтра.

Модельные эксперименты были выполнены для смеси материалов, составленной в пропорциональных количествах по описи материалов сгоревших при пожаре общей массой 5,0 г (табл. 1), пленки ПВХ (1,4744 г) и пластика ПВХ (1,1250 г). Материалы были получены с завода в Шелехове и соответствовали тем, которые сгорели при пожаре.

Таблица 1. Опись основных материалов, сгоревших при Иркутском кабельном заводе (г. Шелехов) в декабре 1992 г.

Наименование материала	Сгорело при пожаре, г	Взято для сжигания, г
Пленка ПВХ	125	0,6883
Пластикат ПВХ	320	1,7620
Пленка лавсан	19	0,1046
Полиэтилен ВД	30	0,1652
Пряжа кабельная	20	0,1013
Стеклопряжа	364	0,2004
Канифоль	5	0,0275
Воск	25	0,1377
Кабельная бумага	300, образец не получен	
Красители	до 50, образец не получен	

Также была проанализирована почва, отобранная летом 1999 г. (глубина отбора 5 см), в парке, находящимся на расстоянии 2-3 км от сгоревшего завода и на расстоянии 4-5 км от действующего алюминиевого завода.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты представлены в табл. 2, относительное распределение 2,3,7,8-замещенных конгенов на рис. 2.

Таблица 2. Содержание ПХДД и ПХДФ в летучих продуктах сжигания смеси материалов, сгоревших на Иркутском кабельном заводе.

Конгенер	Образовалось ПХДД/ПХДФ, нг/г			почва из парка возле завода, нг/г
	смесь материалов	пленка ПВХ	пластикат ПВХ	
2,3,7,8-ТХДД	<п.о.	<п.о.	<п.о.	7,94
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,10	2,67	0,36	16,0
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,00	3,45	0,78	<п.о.
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	2,03	3,53	0,50	<п.о.
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	1,68	3,07	0,61	<п.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	3,96	10,20	1,25	13,29
ОХДД	9,43	4,62	1,78	69,19
2,3,7,8-ТХДФ	0,057	0,074	0,021	2,07
1,2,3,7,8-ПеХДФ	21,29	40,69	11,54	<п.о.
2,3,4,7,8-ПеХДФ	25,86	53,83	103,9	<п.о.
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	24,54	59,62	17,01	15,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	26,81	66,33	20,29	16,11
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	21,37	31,00	18,83	<п.о.
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	11,35	19,83	12,07	<п.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	50,59	101,6	50,73	94,95
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	10,25	18,04	12,09	<п.о.
ОХДФ	13,14	13,19	17,85	285,0
Σ ТХДД	11,17	19,16	5,53	45,22
Σ ПеХДД	9,67	39,52	2,77	<п.о.
Σ ГкХДД	13,94	25,13	4,36	<п.о.
Σ ГпХДД	3,49	7,03	0,94	12,26
Σ ТХДФ	0,27	0,68	0,32	17,34
Σ ПеХДФ	74,04	162,3	160,9	<п.о.
Σ ГкХДФ	82,95	211,3	90,00	<п.о.
Σ ГпХДФ	25,82	43,00	29,91	47,57
1-TEQ_{DF}	24,1	50,31	60,38	20,705

В продуктах горения преобладают пента-, гекса- и гептафураны. Диоксиновый эквивалент (1-TEQDF), выделившихся ПХДД и ПХДФ при сжигании пленки пластика ПВХ, составляет 50,3 и 60,4 нг/г, соответственно. Добавление других материалов, сгоревших при пожаре, не внесло существенного изменения ни в общую токсичность, образовавшихся диоксинов, ни в профиль распределения конгенеров. В этом случае выделилось 49,2 нг 1-TEQ_{DF} на грамм материалов из ПВХ или 24,1 нг/г смеси.

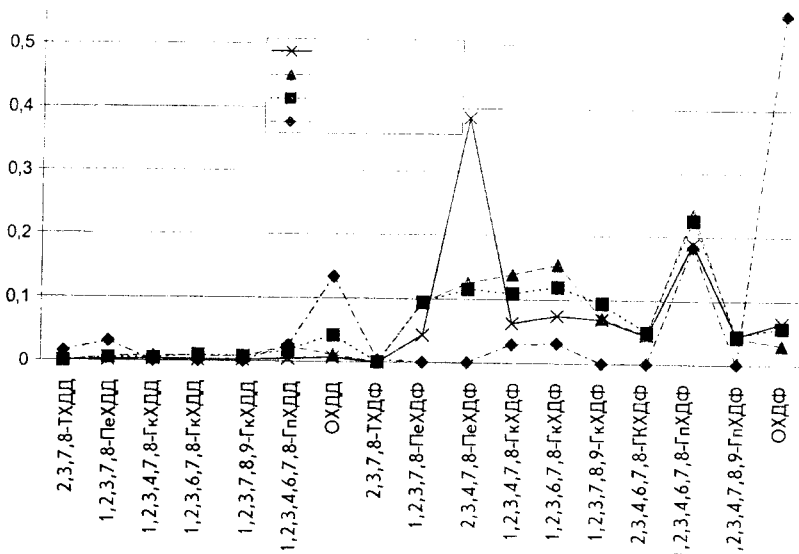


Рис. 2. Относительное распределение 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД и ПХДФ при модельном сжигании и в почве из парка возле завода.

Известно, что добавки и вид материала из ПВХ могут существенно менять выход и профиль продуктов горения [2,3,6]. По сравнению с опытами по сжиганию чистого ПВХ и ПВХ с добавками [2,6], продукты горения, в проведенных нами в модельных опытах, содержали значительно меньше ТХДФ (в том числе 2,3,7,8-ТХДФ), больше ПеХДФ и ГкХДФ, но меньше ГлХДФ. В остальном распределения конгенов ПХДД/ПХДФ близки.

Более высокие относительные концентрации для гепта- и октазамещенных конгенов, обнаруженных в почве, можно интерпретировать либо спецификой распределения конгенов между газом и частицами разного размера, а следовательно различным переносом [9], либо недостаточно полным моделированием условий для пиролиза, который может происходить в зоне пожара при недостатке кислорода [2], а также выбросами алюминиевого завода [12].

Мы не можем однозначно объяснить наличие в почве относительно высоких концентраций 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ. Это может быть вызвано не только попаданием продуктов горения, но и выбросами завода при нормальной работе или фотолизом более хлорированных конгенов, который в газовой фазе и на поверхности частиц преиму-

щественно протекает с отрывом атомов хлора из положений 1,4,6,9 [10,11].

Выпадение 2,3,4,7,8-ПeXДФ для пластика ПВХ из общей закономерности распределения конгенов, скорее всего, является погрешностью анализа, которая при проведении диоксинового анализа составляет не менее 30%.

При анализе тканей, взятых при биопсии у пострадавших пожарных [8] отмечается преобладание ОХДД, 2,3,4,7,8-ПeXДФ, 1,2,3,4,7,8-ГкXДФ и 1,2,3,6,7,8-ГкXДФ, что хорошо согласуется с полученным нами результатами.

С учетом общего количества сгоревших материалов, взятых нами для составления смеси, количество выделившихся при пожаре ПХДД/ПХДФ можно оценить как 22 г, без учета не предоставленных нам образцов.

По другим сведениям, пожаром было уничтожено 551 тонн изоляционного пластика ПВХ, шлангов из ПВХ - 180 тонн, пленка ПВХ - 285 т, а также 300 т кабельной бумаги, десятки тонн трансформаторных масел, красителей, битума, растворителей, полиэтиленовой и лавсановой пленки и др. материалов. Исходя из этих данных, при пожаре могло образоваться до 57 г диоксинов в пересчете на I-TEQ_{DF}.

Заключение

Результаты модельного сжигания материалов, уничтоженных пожаром на заводе «Иркутсккабель», по распределению конгенов хорошо соответствуют результатам анализа почвы, отобранной в парке около завода, анализу тканей ликвидаторов и литературным данным, кроме высокохлорированных конгенов, которые могут образовываться при пиролизе, либо происходить из другого источника.

Образование диоксинов при горении индивидуальных ПВХ и в смеси с другими материалами происходит на уровне 24-60 нг/г.

Всего при пожаре, по нашим оценкам, образовалось от 22 до 57 г I-TEQ_{DF}.

Литература

1. Fiedler H., Lindert M. // Dusseldorf airport fire 1996: results and comparison with accidental fires. // Organohalogen compounds, 1998, v.36, pp. 69-72.

2. Christmann W, Kasiske D, Kloppel K D, Partscht H., Retard W. / Combustion of polyvinylchloride - an important source for the formation of PCDD/PCDF. // Chemosphere, 1989, v. 19, N. 1-6, pp. 387-392.
3. Thiesen J, Funcke W., Balfanz E., Konig J. // Determination of PCDFs and PCDDs in fire accidents and laboratory combustion tests involving PVC-containing materials. // Chemosphere, 1989, v. 19, N.1-6, pp. 423-428.
4. Schecter A., Charles K. // The Binghamton State Office Building Transformer Incident after One Decade. // Chemosphere, v. 23, N 8-10, pp. 1307-1321.
5. Fiedler H., Lindert M. // Dusseldorf Airport Fire 1996: Result and Comparison with Accidental Fires. // Organohalogen Compounds, 1998, v.36, pp. 69-72.
6. Klyuev N.A., Soyfer V.S., Korotkov M.G. Brodsky E.S. Gotlib E.M., Yufit S.S. // Investigation of PCDD, PCDF and PAH evolving from combustion of linoleum. // Organohalogen Compounds, 1998, v. 36, pp. 317-320.
7. Ключев Н.А., Соيفер В.С., Шелепчиков А.А., Руденко Б.А. // Вода в субкритических условиях - эффективный экстрагент для извлечения диоксинов из почв. // Экологическая химия, 1999, №8(4), с. 246-252.
8. Mamontova E.A., Mamontov A.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. // PCDD/Fs and PCB in human adipose tissue from the Irkutsk Oblast, Russia. // Organohalogen Compounds, 1998, v. 38, pp. 131-134.
9. Sehmel, G.A. // Particle and gas dry deposition: A review. // Atmospheric Environ., 1980, v. 14, pp. 983-1011.
10. Sivils, L.D.; Kapila, S.; Yan, Q.; Zhang, X.; Elseewi, A.A. // Studies on vapor phase phototransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs): effect of environmental parameters. // Organohalogen Compounds, 1995, v. 24, pp. 167-172.
11. Kieatiwong, S.; Nguyen, L.V.; Hebert, V.R.; Hackett, M.; Miller, G.C.; Miille, M.J.; Mitzel, R. // Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils. // Environ. Sci. Technol., 1990, v. 24(10), pp. 1575-1580.
12. U.S. Environmental Protection Agency (1995) Secondary aluminum plant emission test report: Rochester Aluminum Smelting Corporation. Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards. EMC Report 95-SAL-01.