

УДК 661.665.2:662.613

ВКЛАД ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТОКСИЧНОСТЬ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Большой Д.В., Пыхтеева Е.Г.

УкрНИИ медицины транспорта, Одесса

Впервые поступила в редакцию 11.10.2006 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 7 от 18.11.2006 г.).

На первый взгляд, проблемы токсичности продуктов горения и тяжёлых металлов имеют мало точек пересечения. В самом деле, металлы, как правило, не горят, их соединения — тоже. Трудно, наверное, отыскать в мировой истории случай, когда бы при пожаре люди отравились тяжёлыми металлами.

Однако при вдумчивом рассмотрении вопроса становится очевидным, что на самом деле легкомысленный подход к проблеме не имеет оснований. Сплошь и рядом приходится сталкиваться с ситуациями, когда процесс горения сам непосредственно создаёт проблемы экологической опасности тяжёлых металлов либо интенсифицирует, усугубляет существующие экологические проблемы, связанные с тяжёлыми металлами.

Загрязнению подвергаются главным образом почва и воздух. Пути проникновения тяжёлых металлов в эти сферы при горении могут быть различными, степень реальной опасности этих путей неравнозначна. Рассмотрим их подробнее.

Во-первых, контаминация почвы.

Наиболее значимым фактором в этом отношении является горение полимеров. Полимеры горят повсеместно: при сжигании бытовых отходов, при пожарах, при утилизации производственных пластиковых отходов. Объёмы сжигаемых пластиков колоссальны. Дело в том, что большинство пластиков не подвержено биодegradации или иной деструкции в естественных условиях, и сжигание — фактически единственный способ утилизации отработанных пластмассовых изделий. Лишь полиэтилен и неко-

торые его гомологи могут быть подвержены вторичной переработке, но и их чаще всего оказывается выгоднее сжигать. В конце концов, почти весь объём произведённых в мире пластических масс (одного только поливинилхлорида выпускается более 30 миллионов тонн в год) оказывается сожжённым.

Между тем, полимерные материалы — это не только органические высокомолекулярные соединения. Полимерные материалы содержат в своём составе тяжёлые металлы, которые вводятся для стабилизации материала, в качестве инициатора полимеризации как кислоты Льюиса, а также в качестве наполнителей для улучшения потребительских свойств полимеров.

Сколько металла может содержать пластмасса? И какие металлы могут входить в состав полимера? Оказывается, что для добавок в полимеры применяются самые различные металлы — от безобидного кальция до свинца и кадмия. В последнее время, правда, наметился сдвиг в сторону использования менее токсичных компонентов, но доля пластиков с высокотоксичными наполнителями всё ещё достаточно велика. Так, недавно по просьбе кабельного завода мы анализировали семь видов ПВХ пластикатов, из них два содержали свинец. Что касается количественной стороны вопроса, содержание металлов в твердом ПВХ пластике измеряется целыми процентами. Наиболее качественные и дорогие пластики (например, используемые для производства пластиковых окон), содержат до 5 процентов свинца.

Когда нам в первый раз попался на анализ такой пластик, мы, не зная ещё

его состава, озолили навеску, золу растворили в кислоте и попытались проанализировать содержание металлов атомно-абсорбционным методом. Оказалось, что практически вся зола представляла собой окись свинца. Раствор получился настолько насыщенным, что мы испортили прибор. Несколько дней нам понадобилось впоследствии для того, чтобы очистить прибор от свинца.

Следует представлять себе, что тяжёлый металл в зольном остатке полимера — это совсем не то, что в самом полимере. Металл внутри полимерной матрицы безвреден: он накрепко связан, впечатан, вмурован в толщу полимерной массы, он инертен, он неподвижен, он практически неспособен мигрировать во внешнюю среду. После сжигания полимера остаётся зола, состоящая в основном из оксидов и солей металла (поскольку органика вся сгорела, остался только металл), причём в самом активном, опасном состоянии — в лабильной ионогенной форме, то есть металл подвижен, легко вымывается водой, несвязан в какие-либо органические комплексы.

Таким образом, при сжигании полимеров происходит мобилизация металлов. Другой путь подобной мобилизации (хотя и далеко не столь масштабный) — термическое окисление металлов при пожарах или сжигании твёрдых бытовых либо промышленных отходов. Здесь также из компактного, инертного состояния тяжёлые металлы переходят в подвижную ионогенную форму.

Вторая сфера окружающей среды, подвергающаяся контаминации тяжёлыми металлами при процессах горения — это атмосферный воздух. И здесь тоже всё не просто.

Первое, что приходит в голову по этому поводу — а насколько интенсивно происходит испарение металлов при нагревании? Если человек находится рядом с раскалённой металлической конструкцией, то может ли он отравиться парами металла?

Оказывается, в общем случае не

может. Даже при очень высоких температурах (порядка тысячи градусов) испарение металлов происходит крайне незначительно. Давление паров свинца при 900 °С составляет всего 0,12 Па, кадмия — 0,084 Па, меди, никеля, марганца, хрома и т.д. — ещё меньше. Исключением может служить ртуть. Она действительно легко испаряется при нагревании, однако в связи с весьма ограниченным применением ртути в практике эту проблему нельзя назвать актуальной.

Однако ситуация коренным образом меняется в случае присутствия в очаге горения галоген-содержащих веществ, в первую очередь органических хлорпроизводных (например, всё того же поливинилхлорида). Дело в том, что горячий металл в указанных условиях легко образует летучие хлориды, которые возгоняются уже при 260-300 °С. Лёгкость, с которой испаряются металлы в присутствии соединений хлора, поражает воображение. Можно провести простой опыт: прикоснуться на одно мгновение горячей медной проволокой к любому изделию из ПВХ и внести проволоку в пламя — моментально пламя окрасится в насыщенный зелёный цвет. Окраску пламени придают пары меди. Температура возгонки хлорида алюминия — 180 °С, хлорида титана — 136 °С. Почти все хлориды тяжёлых металлов начинают возгоняться задолго до достижения температуры кипения. Так, хлорид цинка кипит при 732 °С, а заметная возгонка наблюдается уже при 350 °С.

Показателен эксперимент, который мы провели у себя в лаборатории: в комнате объёмом 27 м³ сожгли на ацетиленовой горелке 50 см медного провода в поливинилхлоридной изоляции и сразу же замерили содержание меди в воздухе. Оно оказалось равным 21 мкг/м³, что в 10,5 раз превышает среднесуточную ПДК.

Таким образом, совместное присутствие в зоне огня металлических конструкций и хлорсодержащих полимеров приводит к массивному выбросу в

атмосферу хлоридов тяжёлых металлов. Например, если в комнате, обшитой пластиковой вагонкой, и с пластиковыми окнами начнётся пожар, то газообразные продукты горения будут содержать не только угарный газ, хлороводород, фосген и т.д., но и соединения тяжёлых металлов. Сжигание бытового и промышленного мусора, содержащего, к примеру, металлические предметы и отработанную пластиковую упаковку, даст не только дым, но и металлы в атмосферном воздухе.

Однако есть ещё один аспект, на который редко обращается внимание. Дело в том, что многие тяжёлые металлы (никель, хром, марганец, железо, кобальт) легко взаимодействуют с монооксидом углерода (угарным газом), который образуется при горении в условиях недостатка кислорода. В результате получают карбонилы металлов. Карбонилы — это легколетучие жидкие или газообразные вещества. Пример карбонилы: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Cr(CO)_6$. Все они чрезвычайно токсичны. Образование карбонилы происходит уже при 50-60 °С при нормальном атмосферном давлении.

К счастью, большинство из них не отличается термоустойчивостью: при попадании в зону горячего пламени молекулы карбонилы распадаются так же легко, как и образовались. При этом содержащиеся в них атомы металла оказываются в атмосфере в виде металлического пара. Однако не все молекулы карбонилы распадаются — часть вещества не попадает в горячую зону, часть не успевает распасться даже в пламени. И пусть в атмосферу выбрасывается далеко не всё количество образовавшихся карбонилы, всё равно это представляет опасность из-за их чрезвычайной ядовитости. Например, известно, что ПДК такого яда как фосген в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 мг/м³, ПДК хлора — 1,0 мг/м³, а ПДК карбонила никеля — 0,0005 мг/м³. В тысячу раз меньше!

Таким образом, из написанного выше можно сделать следующие **ВЫВОДЫ**:

1. Процессы горения вносят свой вклад в загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами. Основной мишенью контаминации при этом служат почва и атмосферный воздух.
2. Загрязнение осуществляется следующими путями:
 - Мобилизация металлов при сжигании полимеров.
 - Мобилизация металлов при термическом окислении.
 - Возгонка галогенидов металлов (особенно хлоридов).
 - Образование карбонилы (взаимодействие металлов с угарным газом).
3. Из-за различий в масштабах и природе происходящих процессов опасность названных путей контаминации неравнозначна. Наибольший вклад в загрязнение окружающей среды вносит сжигание полимерных материалов.

Резюме

ВНЕСОК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ТОКСИЧНІСТЬ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ

Большой Д.В., Пихтеева О.Г.

Горіння полімерних матеріалів є причиною екологічної небезпеки забруднення навколишнього середовища (грунт, вода, повітря) важкими металами. Забруднення відбувається при спалюванні полімерів, при термічному окисленні, возгонці галогені дів (хлоридів), утворенні карбонілів при взаємодії з СО.

Summary

THE HEAVY METALS CONTRIBUTION TO TOXICITY OF COMBUSTION GASES

Bolshoy D.V., Pykhteyeva E.G.

Burning of polymers is the cause of ecological danger of environmental (a soil, water, air) by heavy metals. Contamination descends at combustion and thermal oxidation of polymers, at sublimation of halogenides of metals (it is especial chlorides), at formation of carbonyls (interaction of metals with carbonic oxide).