

УДК 613.557.4.615.9.662.613

## МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ИСТОЧНИКА ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*Пономаренко А.Н. \*, Басалаева Л.В. \*\*, Лобуренко А.П. \*\*, Пресняк И.С. \*\**

*\*Министерство здравоохранения Украины, г. Киев*

*\*\*Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса*

Проблема отходов на Украине является одной из жизненно важных и болезненных в связи с накоплением на территории страны огромного количества производственных и бытовых отходов, которые не могут быть использованы и оказывают определенное отрицательное воздействие на экологическое благополучие окружающей природной среды (ОПС) и здоровье населения. Основными принципами государственной политики в сфере обращения с отходами являются защита окружающей среды и здоровья человека от негативного воздействия отходов [1,2].

Значительный удельный вес в огромной массе ежегодно увеличивающихся производственных и бытовых отходов занимают полимерные материалы (ПМ). ПМ не подвергаются гниению, коррозии, поэтому проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер. Универсального решения данной проблемы пока не найдено [3, 4].

Промышленность мира выпускает поливинилхлорид (ПВХ) уже 75 лет. За последние годы мощности по выпуску ПВХ выросли на 15% до 31 млн. тонн в год [5]. Производство и потребление ПВХ продолжает расти. В России производство ПВХ в 2004 г. возросло по сравнению с 2003 г. на 3,1% [6]. В Украине за 1-е полугодие 2005 г. их производство пластика возросло на 24%. Только концерн «Стирол» за 1 полугодие 2007 г. увеличил производство полистирола 2,1 раза (3,524 тыс.т.) по сравнению с аналогичным периодом 2006 г. [7]. Такой бурный рост обусловлен выгодным соотношением цены к мощности, высокими

механическими свойствами, атмосферостойкостью, легкостью переработки.

В мировой практике существуют несколько путей дальнейшего использования полимерных отходов, такие как уничтожение и утилизация. Уничтожение производится при помощи захоронения или вывоза на свалку, а также сжигания. Метод сжигания требует значительных финансовых вложений для сооружения специальных термокамер, немалых энергетических затрат. Под утилизацией отходов понимается повторное использование и рециклинг - переплавление с получением новых продуктов. Уничтожение и утилизация полимерных отходов связаны с использованием различных температурных режимов, при которых происходят процессы диффузии токсических компонентов из массы полимера, а также процессы термоокислительной деструкции и пиролиза (термического разложения без доступа кислорода) [8]. При обращении с отходами всегда присутствует возможность возникновения нештатных ситуаций, вызванных воздействием экстремальных природных и техногенных явлений. В результате этого может выделяться широкий спектр химических веществ, а также шлаков, которые способны оказывать негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [9].

Переработка ПВХ производится при 140-180°C. Но уже при нагревании выше 140°C начинается разложение ПВХ, сопровождающееся выделением хлороводорода [10,11,12]. Сжигание отходов осуществляется при 800-1200°C. Поэтому представляет интерес изучить состав

продуктов деструкции ПВХ материалов при различных температурах в условиях термоокислительной деструкции, пламенного горения и пиролиза и оценить их опасность для человека и окружающей среды.

#### **Материалы в методы исследования**

Моделирование процесса горения ПМ проводилось на установке по испытанию токсичности продуктов горения согласно требованиям ГОСТ 12.1.044-89 при температурах 200-450°C (термоокислительная деструкция), 750°C (пламенное горение) [13,14]. Пиролиз осуществляли в пиролизере печного типа постоянного нагрева, в котором заданная температура в зоне пиролиза поддерживается постоянной с помощью внешнего обогрева. Исследуемый образец, находящийся первоначально при комнатной температуре, вводят с помощью специального устройства в заранее нагретую до заданной температуры зону пиролиза. Пиролизер представляет собой горизонтально расположенную электропечь, внутри которой находится трубчатый реактор. Максимальная температура внутри реактора – 900-1000°C. Пиролизер снабжен шлюзовым устройством для подачи пробы, помещенной в лодочку, которое позволяет удалять лодочку из пиролизера без прерывания потока газ-носителя. Температуру печи пиролиза можно изменять в пределах 100° – 1000° С, погрешность поддержания температуры ± 5° С. Пиролиз проводили при следующих температурах печи: 200°, 400° и 600° С. В качестве газа-носителя применяли азот. Время пиролиза устанавливали экспериментально, оно составило от 10 до 30 мин. Навески образцов материалов - от 0,04 до 0,08 г. Образующиеся при этом летучие продукты идентифицировали методом газовой хроматографии. Идентификацию продуктов горения проводили на газовых хроматографах «Кристаллюкс-2000» и «Кристаллюкс-4000» с использованием модуля детекторов (ДИП, ЭЗД, ПФ). Разделение продуктов пиролиза проводили с использовани-

ем хроматографических колонок: 2м г 3мм с 15% трикрезилфосфата на хроматоне N-AW-DMCS (0,316 – 0,4 мм) в режиме программирования температуры хроматографической колонки (50° С в течение 4 мин., затем подъем температуры до 95° С со скоростью 5° в минуту), газ-носитель – азот (25 – 30 л/мин.) и колонка 2мг3мм с SE-30 в стационарном температурном режиме при температуре 80° С, газ-носитель – азот (25 – 30 л/мин).

Объекты исследования: 17 материалов на основе ПВХ: винилискожи, кабельная продукция, линолеум, профиль отделочный, оконный профиль и 15 образцов изделий из полистирола: элементы опалубки для стен, перекрытий, система наружной теплоизоляции домов и сооружений с использованием плиточного утеплителя из пенополистирола, плиты для подвесных стен.

#### **Результаты исследований**

При температуре пиролиза 200°C в атмосфере азота потеря массы для ПВХ материалов в течение 30 мин. составила 0,8-3,6%. Основными продуктами пиролиза является хлороводород и диффундирующие из полимера фталатные пластификаторы. При температуре 400°C и выше основными продуктами пиролиза ПВХ материалов являются алифатические углеводороды, бензол и продукты характерные для матрицы ПВХ и фталатных пластификаторов [15], что нами было подтверждено при изучении пиролиза пластифицированных ПВХ материалов. Усредненные данные хроматографического анализа состава продуктов пиролиза ПВХ материалов при температурах 400° и 600°C приведены в табл. 1.

Данные таблицы иллюстрируют, что при исследуемых температурах наряду с процессами деструкции полимера осуществляются последующие процессы ресинтеза продуктов реакции с образованием алифатических и ароматических углеводородов. Соединения с кратными связями обнаруживаются в незначительной степени, так как являются реакцион-

Таблица 1

Нормативы на ВХ, которыми пользуется санэпидслужба в Украине

Объект исследования	Нормативный документ	Допустимые количества в рецептуре, % масс.	Особенности действия на организм	Допустимые количества несвязанных соединений, мг/кг	Допустимые уровни (ДУ) миграции в контактирующие среды (или ПДК)
Игры и игрушки	ДСанПиН 5.5.6.012-98	0,001	–	1,0	0,01 мг/дм 0,015 мг/м <sup>3</sup> 1,0 мг/кг
Одежда, обувь и материалы для их изготовления	МУ 1353-76	–	К	–	0,005 мг/м <sup>3</sup> (ОБУВ)
Вода водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	Сборник ПДК, 1994 г.	–	К	–	0,05 мг/м <sup>3</sup>
Полимеры, контактирующие с пищевыми продуктами	СанПин 42-123-4240-86	–	–	–	0,01 мг/л 1,0 мг/кг
Воздух производственных помещений и населенных мест	МР №30-15-82	–	–	–	5/1 мг/м <sup>3</sup> 0,005 мг/м <sup>3</sup> (ОБУВ)
ДУ выделения из полимерных строительных материалов	МР №30-15-82	–	–	–	0,02 мг/м <sup>3</sup>

носпособными и в среде хлороводорода образуют хлорорганические соединения.

При 600°C процессы деструкции проходят более глубоко, чем при 400°C, количество образуемых соединений и доля образования хлорорганических соединений уменьшается, но растет доля присутствующих ресинтезированных

алифатических углеводородов, бензола и хлороводорода.

При моделировании процесса горения ПВХ в установке по изучению токсичности продуктов горения выделяется ряд токсичных продуктов горения. Результаты испытания ПВХ материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические методы и основные определяемые компоненты

Метод определения	Определяемые компоненты
Газовая хроматография с применением различных детекторов (газовые хроматографы КристаллЛюкс-4000, КристаллЛюкс-2000, газовые хроматографы «Цвет-100», ЛХМ 80)	Углеводороды предельные C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> и непредельные, углеводороды ароматические (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, мезитилен, псевдокумол), хлорированные углеводороды (хлорбензол, углерод четыреххлористый, хлороформ, дихлорэтан, метилен хлористый), спирты, альдегиды, кетоны.)
Фотоэлектроколориметрия (КФК-2 МП)	Аммиак, азота оксиды, акролеин, альдегид уксусный, водород хлористый, водород цианистый, кислота уксусная, фосген, хлор, формальдегид, фенол, углерода оксид, озон
Экспресс-методы: (электронный газоанализатор «Multiwarn II» фирмы Дрегер)	Углерода оксид (2), углерода оксид (4), водород цианистый, кислород
Спектрофотометрия (СФ-46)	Карбоксигемоглобин, метгемоглобин
Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия (ААС-3, Сатурн, ЭМАС-200 ССД))	Свинец, ртуть, кадмий, олово, цинк, мышьяк

Таблица 3

Состав продуктов пиролиза ПВХ при температуре пиролизера 400 °С

№	Масса навески	Потеря массы, %	Общее к-во пиков на пирамме	К-во идентифицир. пиков	Общая площадь пиков, мв/мин.	Содержание алифатических соединений (C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> ), %	Содержание бензола, %	Содержание прочих ароматических углеводов, %	Содержание галоидопроизводных углеводов, %
1	0,052	39,7	17	10	476,2	35,4	20,57	22,38	6,77
2	0,082	41,4	26	15	736,0	36,51	21,51	24,52	6,53
3	0,043	43,8	19	13	495,9	38,35	19,53	18,95	9,18
4	0,072	43,3	20	17	517,8	8,47	65,29	1,42	19,45
5	0,064	42,6	16	11	464,4	7,56	65,54	1,31	12,88
6	0,065	47,8	23	12	562,3	13,19	60,98	1,68	14,15
7	0,056	52,7	24	16	650,5	14,12	10,10	1,52	37,72
8	0,062	57,5	23	14	713,8	10,48	10,99	1,25	42,43
9	0,052	53,1	28	17	599,8	9,49	8,18	1,03	45,91
10	0,055	49,1	23	12	601,8	54,22	8,11	0,83	19,75

Нами обнаружены вещества: 1-го класса опасности - водорода цианид, 2-го класса опасности - бензол, водорода хлорид, дибутилфталат, диоктилфталат, дихлорэтан, углерод четырех-хлористый, формальдегид, фосген; 3-го класса опасности - бутанол, ксилолы, оксиды азота, стирол, толуол, уксусная кислота, уксусный альдегид, хлорбензол; 4-го класса опасности - ацетон, бутилен, дихлорметан, окси-

ды углерода (II) и (IV), предельные углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, пропилен. Однако токсичность продуктов горения обусловлена, в основном, присутствием оксида углерода (11) и водорода хлорида.

Массовая доля хлора в ПВХ материалах составляет примерно 56,8%. Сравнительно низкая концентрация водорода хлористого в газообразных продуктах горения обусловлена обра-

Таблица 4.

Содержание компонентов, полученных при хроматографировании продуктов горения полистирольных материалов при 400°

№ п/п	Количество пиков	Идентифицированные пики	Содержание компонентов, %											
			Алифатические углеводороды	Бензол	Толуол	Ксилолы	Стирол	Псевдокумол	Метанол	Пропанол	Бутанол	Ацетон	Формальдегид	Метилметакрилат
1	21	18	7,4	1,97	1,27	1,08	76,7	1,14	0,1	0,03	0,69	0,7	2,7	0,19
2	14	12	3,55	1,03	2,76	17,0	57,8	11,2	0,06	--	--	0,12	--	--
3	30	19	2,87	2,81	1,44	8,06	64,4	4,92	0,09	0,47	0,05	0,44	0,01	0,02
4	15	11	4,32	7,52	0,75	0,31	75,1	1,08	--	--	--	0,41	--	--

1.-Теплоизоляционная система "Ceresit" 2. Теплозвукоизоляционный материал "Polifoam", 3. Экструзионный пенополистирол 4. Изделия цементно-полистирольные с использованием наполнителя «Политерм»

зованием аэрозоля соляной кислоты, который конденсируется на стенках установки, присутствием в несгоревшем остатке солей соляной кислоты.

При пиролизе полистирольных пластиков при температурах 200-400°C практически основным продуктом является стирол, количество которого увеличивается при 600 и 750°C, при этом образуется ряд идентифицированных продуктов разложения, в основном, ароматические углеводороды (табл. 3).

Изучение процесса термоокислительной деструкции показало, что этот процесс сопровождается выделением ароматических углеводородов, а также продуктов окисления (спиртов, кетонов, альдегидов) (табл. 4).

Количество мономерного стирола в продуктах горения полистирольных материалов также возрастает с повышением температуры.

#### Выводы

1. Полученные данные способствуют проведению комплексного изучения и эколого-гигиенического обоснования безопасной утилизации отходов полимерных материалов на основе ПВХ и полистирола.
2. Токсичность продуктов горения ПВХ в преобладающей степени обусловлена оксидом углерода(П) и хлоридом водорода.
3. Наибольшая доля в составе продуктов горения ПВХ при-надлежит хлориду водорода, который необходимо поглощать при утилизации отходов.
4. В продуктах горения полистирола как при сжигании при 400° так и при 750°C присутствует мономерный стирол, а также ароматические углеводороды, которые при утилизации будут загрязнять окружающую среду.
5. Так как в продуктах горения исследуемых материалов присутствуют вещества 1-го и 2-го классов опасности, при переработке материалов, утилизации и уничтожении отходов необходима обязательная экспертиза состава

ва выделяющихся токсичных веществ и их количественная оценка.

#### Литература

1. Порякель Л.И., Вершелис И.М. Вопросы медицинской и экологической безопасности в системе управления отходами в Украине // Сборник научных статей международного Форума "WASMA-2004: управление отходами", 23 - 26 ноября 2004 г., Москва.
2. Порякель Л.И., Бобылева О.А., Вершелис И.М.. Законодательные и нормативные основы проведения санитарно-эпидемиологической экспертизы при обращении с отходами производства и потребления // Материалы международной конференции "Отходы производства и потребления, медико-экологические и экономические аспекты", 17-21.05.05 г., г. Ялта.
3. Лозанский В., Мищенко В. Управление промышленными отходами. Книга 1, часть 3, Харьков, 2000, - 85 с.
4. Абрамов В.В., Чалая Н.М., Абрамушкина О.И. Пути утилизации пластмассовых отходов. // В сб. Тезисы докладов 2-ого Международного конгресса по управлению отходами. Москва. 2001г. - С.201-202.
5. Юдин А.Г., Милицкова Е.А. Переработка отходов поливинилхлорида. // В сб. Тезисы докладов 2-ого Международного конгресса по управлению отходами. М.: 2001г.-С.214 - 215.
6. Полимерные материалы. Специализированный информационный бюллетень No 03 (70), 2005, с.3-11
7. <http://rcc.ru/Rus/Plastics/>
8. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. - Химия, 1985.- 256 с
9. Порякель Л.И., Бобылева О.А., Лобода Ю.И. Отходы как источник возникновения чрезвычайных экологических ситуаций химического происхождения. Тез. Докл. II съезда Токсикологов Украины 12-14 октября 2004 г, Киев, 2004, с. 25-26.

10. Николаев А.Ф. Технология пластических масс, Л.: «Химия», Ленинградское отделение, 1977.-367 с.
11. Басалаева Л.В., Копя М.Р., Леонова Д.И. Шафран Л.М. Применение метода пиролизической газовой хроматографии для эколого-гигиенических исследований полимерных материалов на основе поливинилхлорида // Гигиена населенных мест: Сборник научных работ.- К., 2005. – Вып. 45. - С. 201-206.
12. Шафран Л.М., Харченко И.А., Селиваненко Н.Г. К методике оценки токсичности продуктов горения веществ, материалов и отходов в лабораторном эксперименте // Гигиена населенных мест: Сборник научных работ.- К., 2003. – Вып. 42. - С. 173-179.
13. ГОСТ 12.1044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. - М: Изд. Стандартов, 1985.
14. Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів. Методичні вказівки МВ 8.8.2.4-127-2006. Видання офіційне / Ред.: Л.М. Шафран, Д.П. Тімошина, І.О. Харченко. – К.: ДМП «Полімед», 2006. – 128 с.
15. Кромптон Т. Анализ пластиков: Пер с англ.-М.:«Мир», 1988.-679 с.

#### Резюме

#### МЕТОДИКА ОЦІНКИ ТОКСИЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ЯК ДЖЕРЕЛА ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН В ЕКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

Пономаренко А.Н., Басалаева Л.В., Лобуренко А.П., І.С Пресняк

Основними принципами державної політики у сфері поводження з відходами є захист навколишнього середовища і здоров'я людини від негативної дії відходів. На основі комплексного вивчення продуктів горіння типових полімерних матеріалів (ПВХ і полістиролу) проведено еколого-гігієнічне обґрунтування безпечної утилі-

зації відходів полімерних матеріалів. Найбільша частка у складі продуктів горіння ПВХ належить хлориду водню, який необхідно поглинати при утилізації відходів. В продуктах горіння полістиролу як при спалюванні при 400° так і при 750°С присутній мономерний стирол, а також ароматичні вуглеводні. Оскільки в продуктах горіння досліджуваних матеріалів присутні речовини 1-го і 2-го класів небезпеки, при переробці матеріалів, утилізації і знищенні відходів необхідна обов'язкова експертиза складу токсичних речовин, що виділяються, і їх кількісна оцінка.

#### Summary

#### THE ESTIMATION OF COMBUSTIBLE PRODUCTS TOXICITY TECHNIQUE IN THE WASTE PRODUCTS OF POLYMERIC MATERIALS AS SOURCE OF TOXIC SUBSTANCES IN ECOLOGICAL AND HYGIENIC RESEARCHES

*Ponomarenko A.N., Basalaeva L.V., Loburenko A.P., Presniak I.S.*

Main principles of a state policy in sphere of the waste products reference are the human health and environment protection. On the basis of combustive products of typical polymeric materials (PVC and polystyrene) complex studying the ecological and hygienic substantiation of safe recycling of waste products is carried out. The greatest share in the PVC combustibile products structure belongs to hydrogen chloride of which is necessary for absorbing at recycling waste products. At the polystyrene combustibile products both at burning at 400 and 750 °C there is a monomer of styrene, and also aromatic hydrocarbons. As at combustibile products of researched materials there are substances of 1-st and 2-nd classes of danger, at processing materials, and destruction of waste products obligatory examination of structure of allocated toxic substances and their quantitative estimation it is necessary for recycling.

*Впервые поступила в редакцию 17.12.2007 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 1 от 18.01.2008 г.).*