

- обучение населения способам защиты и действиям в чрезвычайных ситуациях;
- обеспечение готовности субъектов к восстановлению после чрезвычайных ситуаций;
- обеспечение постоянного мониторинга чрезвычайных ситуаций;
- определение численности и дислокации специальных подразделений МЧС.

Вывод. В Республике Беларусь фактически создана определенная нормативная база для обеспечения защиты населения и территорий в чрезвычайных ситуациях, однако для повышения качества проводимых мероприятий необходимо:

- 1) разработать и нормативно утвердить классификацию природных чрезвычайных ситуаций по характеру их источника;
- 2) привести в соответствие с законодательством действующие документы в области нормирования и стандартизации;
- 3) разработать методику комплексных оценок потенциального, индивидуального и приемлемого риска природных чрезвычайных ситуаций и зонирования территорий по степени их риска;
- 4) разработать республиканский атлас опасностей и степени риска природных ЧС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закон Республики Беларусь "О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера" // Вестник Национального собрания Республики Беларусь. – 1998. №19 (273). – С.51-70.
2. ГОСТ 22.0.03-97. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Природные чрезвычайные ситуации. Термины и определения.
3. Лисанов М., Мартынюк В., Печеркин А., Сидоров В. Анализ риска промышленных объектов // Гражданская защита. – 1998. №5. – С.71-73.
4. Касперов Г., Полевода И., Челноков А. Нормативное обеспечение защиты от чрезвычайных ситуаций // Промышленная безопасность. – 2000. №3. – С.10-11.
5. Аварии и катастрофы. Предупреждение и ликвидация последствий: Учебное пособие для студентов, обуч. по спец. "Пром. и гр. стр-во": В 3 кн. – М.: АСВ, 1998.

УДК 678.7:678.029

В. Т. Липик, аспирант; В. Н. Марцуль, доцент;
М. Абади, профессор (Университет Монпелье-2, Франция)

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

In article the research results of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons represented during pyrolysis of wastes of a PVC. The influence of the additives of plasticizer and filler on the process of derivation of polycyclic hydrocarbons and toxicity of products of pyrolysis is investigated.

С каждым годом в бытовых отходах растет содержание полимерных материалов. Количество пластмасс в бытовых отходах в Республике Беларусь колеблется в пределах 3-7%. Пластмассовые отходы, образующиеся в сфере потребления, можно использовать повторно, но в силу экономических и технических причин значительная часть загрязненных пластмассовых отходов размещается на свалках или сжигается. Пластмассы по сравнению с древесиной и бумагой обладают повышенными теплотами и

скоростями горения. Поэтому при совокупном сжигании отходов в зоне горения могут протекать реакции пиролиза полимеров. Поливинилхлорид выделяется среди остальных пластмасс высокими темпами роста объемов производства (24,9 млн.т. в 1999 году, второе место по объему продаж после полиэтилена [1]). Полагают, что к 2002 году производство ПВХ достигнет 35 млн.т в мире и 7 млн.т в Европе. Переработка и утилизация отходов ПВХ связана с трудностями. При сжигании отходов ПВХ образуется около 170 соединений [2], обладающих значительной токсичностью. Кроме того, при производстве ПВХ используют большой спектр добавок, придающих материалу специфические свойства. Наполнители, антистарители, стабилизаторы, красители оказывают значительное влияние на состав продуктов термодеструкции ПВХ. При сжигании бытовых отходов в атмосферу выделяются такие токсичные вещества, как полихлорированные диоксины, фураны, бифенилы, хлорированные ароматические углеводороды. Поскольку на долю ПВХ приходится до 50% хлора, содержащегося в бытовых отходах, то существует мнение, что именно ПВХ участвует в образовании таких супертоксикантов, как полихлорированные диоксины и фураны.

Диоксины и фураны являются чрезвычайно опасными соединениями. Диоксины и фураны обладают кумулятивным действием, приводят к поражению иммунной системы организма. По последним официальным данным в США доза допустимого суточного поступления диоксинов в организм не должна превышать 0,1 пг/кг массы человека [3]. Поскольку концентрация диоксинов в потоках рассеяния, попадающих в окружающую среду, измеряется нанограммами, то для определения их содержания в природных средах необходимо специальное оборудование и квалифицированные специалисты. Это затрудняет проведение исследований механизма образования диоксинов, влияния состава сжигаемых отходов на диоксинообразование. Поэтому результаты исследований по эмиссии диоксинов при горении часто носят противоречивый характер.

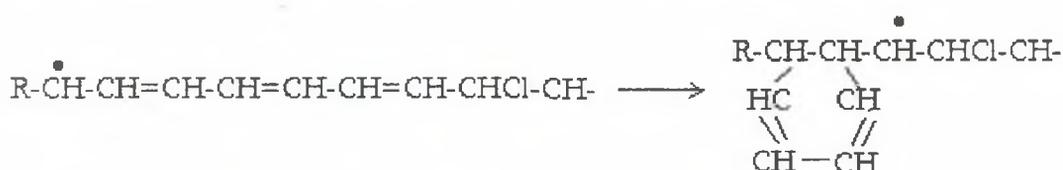
Помимо диоксинов и фуранов при горении отходов пластмасс в значительных количествах образуются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), обладающие канцерогенными свойствами. Их токсичность зависит от структуры молекулы и положения заместителей. Например, метильные группы, введенные в ароматическое ядро в определенные положения, могут увеличить канцерогенную активность [4]. При горении полимерных материалов возможно образование бифенилов. Для них, а также для их производных (особенно полихлорированных бифенилов, ПХБ) характерен продолжительный токсический эффект. Хроническое действие ПХБ на организм приводит к нарушению гормональной регуляции репродуктивного процесса млекопитающих [5]. Особая опасность ПХБ заключается в том, что они служат исходным источником для образования полихлордибензодиоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ).

Целью данных исследований было изучение влияния состава поливинилхлорида на образование полициклических ароматических соединений при пиролизе ПВХ. Процессы циклизации полимерной цепи, происходящие при термическом воздействии на ПВХ, приводят к образованию ароматических и полициклических ароматических соединений, обуславливающих канцерогенные свойства продуктов термодеструкции отходов ПВХ. Полимерные образцы, применяемые для исследований, были изготовлены методом прессования из ПВХ, произведенного на химическом заводе фирмы ATOchem (Франция). Исследуемые образцы содержали пластификатор дибутилфталат в количестве 25% мас. и наполнитель карбонат кальция в количестве 25% мас., как одни из наиболее употребляемых добавок при производстве ПВХ. Исследования проводились с использованием хроматографического и масс-спектрометрического методов на хрома-

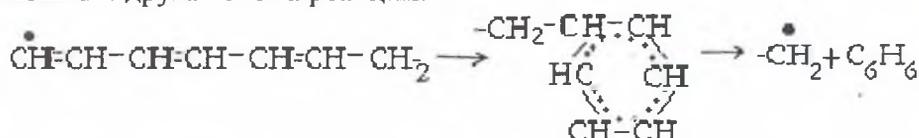
тографе HP 5890A series II с масс-спектрометром в качестве детектора. Аппарат был оснащен динамической пиролитической ячейкой с температурой нагрева до 1000°C. В качестве газоносителя использовался азот.

В результате экспериментов установлено, что разложение ПВХ при температурах до 600°C сопровождается выходом HCl 96-99% молярных. [2] и выделением ряда углеводородов, 50 объёмных процентов которых приходится на бензол. Помимо ароматических соединений в продуктах пиролиза поливинилхлорида идентифицированы непредельные углеводороды, содержащие одну или две двойные связи. В небольших количествах обнаружен ацетилен.

Образование углеводородов протекает, вероятно, по свободно-радикальному механизму. Одна из предполагаемых схем изомеризации макрорадикала за счет миграции атомов водорода по цепи к месту свободной валентности представлена ниже.



Возможна и другая схема реакции:



Реакции циклизации, протекающие при горении и пиролизе ПВХ, являются основным источником образования полициклических ароматических углеводородов. Кроме того, полициклические ароматические углеводороды могут образовываться также в результате реакций конденсации, присоединения. В результате исследований в продуктах пиролиза чистого поливинилхлорида были обнаружены полициклические ароматические углеводороды, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Образование ПАУ при пиролизе чистого ПВХ

Вещества	Содержание, % мас.	Вещества	Содержание, % мас.
инден	0,3	флуорен	0,66
нафталин	3,36	антрацен	0,95
1-метилнафталин	0,54	фенантрен	0,46
2-метилнафталин	0,45	бифенил	1,1

Выход бензола в продуктах пиролиза составил 16% мас.

При добавке пластификатора дибутилфталата можно ожидать повышение выхода ПАУ, поскольку фталат при термодеструкции способен давать бензильный радикал, который участвует в реакциях полициклизации. Результаты анализа не подтверждают данное предположение. В продуктах пиролиза были обнаружены в % мас. нафталин 0,31, 1-метилнафталин 0,21 и бифенил 0,23. Количество бензола при пиролизе пластифицированного образца составило 5,45% мас. Одновременно с этим наблюдался повы-

шенный выход ароматических углеводородов – толуола, ксилолы, пропилбензола, сти-рола, хлорированных ароматических соединений. Основываясь на этом, можно предпо-ложить, что фталат стерически затрудняет взаимодействие между макромолекулами ПВХ, приводя к уменьшению образования сшитых структур.

Присутствие в полимере наполнителя карбоната кальция должно было уменьшить образование хлористого водорода и хлорорганических продуктов в результате образо-вания хлорида кальция. Кислород, содержащийся в молекуле карбоната кальция, а так-же в молекуле пластификатора, должен оказать влияние на протекание реакций дест-рукции. В условиях пиролиза в присутствии воды и оксида углерода возможно проте-кание ряда реакций, в результате которых образуются кислородсодержащие соедине-ния. В продуктах пиролиза пластифицированного ПВХ с наполнителем (25% карбоната кальция) были обнаружены следующие вещества (табл.2).

Таблица 2

Образование ПАУ при пиролизе ПВХ с наполнителем

Вещества	Содержание, % мас.	Вещества	Содержание, % мас.
инден	0,26	метилэтилнафталин	0,54
метилинден	0,65	метилбифенил	0,49
нафталин	6,24	фуран	0,41
1-метилнафталин	1,65	флуорен	1,12
2-метилнафталин	1,14	антрацен	0,32
бифенил	2,04	фенантрен	0,22

Выход бензола при этом составил 11,19% мас.

Добавка карбоната кальция способствует увеличению выхода ПАУ. Вероятно, что карбонат кальция затрудняет диффузию продуктов деструкции к поверхности полиме-ра, что связано с изменением структуры материала и возможным химическим взаимо-действием между наполнителем и продуктами распада полимера. Затруднение диффу-зии может привести к накоплению продуктов распада в полимере и провоцировать ре-акции взаимодействия между ароматическими соединениями, продуктами циклизации полимерной цепи и непредельными углеводородами. Это подтверждается повышенным выходом бифенилов и их гомологов. Затруднение диффузии может быть причиной бо-лее полного разложения пластификатора. При пиролизе пластифицированного ПВХ в газовой фазе было обнаружено 56,6% мас. неразложившегося дибутилфталата, а при добавке карбоната кальция количество дибутилфталата снизилось до 16,3% мас. Веро-ятно, значительное влияние на продукты пиролиза и механизм их образования оказы-вают идентифицированные в газовой фазе оксид углерода и вода, образующиеся при разложении наполнителя и пластификатора. Возможно, именно процессы с их участием приводят к появлению в продуктах пиролиза ПВХ фуранов. Следует также отметить, что при пиролизе ПВХ с наполнителем в продуктах распада было зафиксировано при-сутствие полихлорированных ПАУ, чего не наблюдалось при пиролизе чистого и пла-стифицированного ПВХ.

Очевидно, что добавки к ПВХ оказывают значительное влияние на состав про-дуктов деструкции полимера. Увеличение содержания кислорода в полимере, вносимо-го карбонатом кальция и дибутилфталатом усложняет состав продуктов пиролиза и приводит к образованию таких замещенных ПАУ, как фураны. Добавка наполнителя может затруднять диффузию продуктов пиролиза к поверхности полимера, вызывая

тем самым многочисленными реакциями изомеризации, присоединения, циклизации, что приводит к появлению в продуктах пиролиза нескольких изомеров ПАУ, ПХБ, фуранов и их хлорированных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сыркина И. Г., Трегер Ю. А. Поливинилхлорид: настоящее и будущее // Экология и промышленность России. – 2000. – №6. – С. 29-31.
2. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1979.
3. Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996.
4. Клар Э. Полициклические углеводороды. – М.: Химия, 1971.
5. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Переработка и обезвреживание полихлорбифенилов // Экология и промышленность России. – 1999. – №9. – С. 10-14.

СОДЕРЖАНИЕ

Н.В. Кузина, А.И. Ламоткин, А.Н. Проневич, Т.В. Чернышева. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИПЕНТЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ	3
Н.В. Кузина, А.И. Ламоткин. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДОВ	9
Н.В. Ламоткина, Н.В. Черная, Г.Г. Эмелло, Г.М. Горский. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ КЛЕЕВЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ	15
Е.Г. Шлык, Г.М. Горский, А.Д. Алексеев. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА	18
Е.Г. Шлык, А.Д. Алексеев, Г.М. Горский. ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ РАЗМОЛА	20
Д.В. Куземкин, Т.В. Соловьева, А.П. Проявко. ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ВЫСОКОГО ВЫХОДА НА ОСНОВЕ ДЕФИБРАТОРНОЙ МАССЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРТОНА	24
Д.В. Куземкин, Т.В. Соловьева, И.А. Хмызов. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОПАРИВАНИЯ ЩЕПЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВОГО ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ВЫСОКОГО ВЫХОДА	28
В.Л. Колесников, Г.С. Гридюшко, Н.В. Черная. КОАГУЛЯЦИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ ДОБАВОК ГИДРОДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА	32