

Migration of metals in the environment during combustion of polymeric materials

Elena Shytko, Dmitry Bolshoy,
Elena Pykhtieieva

Ukrainian Research Institute of Transport Medicine,
UKRAINE, Odessa, Kanatnaya street 92,
E-mail: shytko.od@yandex.ua

Modern plastics – a complex composite formation, which meet various requirements (strength, durability, color, light, temperature softening, longevity, or conversely, the ability to biodegradable, elasticity, hygienic and organoleptic properties, the tendency to accumulate static electricity and etc.). Most of these indicators is regulated and determined by metal compounds.

Our research has shown that polymer compositions really contain metals of various groups and varying degrees of toxicity (Table 1).

Polymeric materials are the main source of danger during a fire because of the formation of toxic products of combustion.

The range of chemicals that migrate into the environment is very diverse. Our research has shown that products of combustion polymeric materials are contain heavy metals (HM), which are part of the air in the form of solids (high concentration) and vapor (low concentration).

Migration of heavy metals is possible through:

1) formation of ash residue, which largely consists of metal compounds which are in the most labile and reactive form.

2) formation of aerosol phase (smoke), which consists of the condensed parts of the polymer residue.

3) formation of volatile chlorides because of the presence of halogen compounds, especially organic halogen compounds (at first, polyvinyl chloride) during combustion. Almost all chlorides of heavy metals have a lower sublimation point than the boiling point. Thus, $T_{\text{boil}}(\text{ZnCl}_2) = 732 \text{ }^\circ\text{C}$ and sublimation takes place at $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} \text{AlCl}_3 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TiCl}_4 - 136 \text{ }^\circ\text{C}$.

4) formation of metal carbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$) due to interaction with carbon monoxide (carbon monoxide), which is formed during combustion in a lack of oxygen. Carbonyl formation occurs at $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$. However, most of them are not stable: carbonyl molecules break up if it enters the hot zone of the flame. Metal atoms contained in them, find themselves in the atmosphere in the form of a metal vapor.

Міграція металів у навколишнє середовище при термодеструкції полімерних матеріалів

Олена Шитко, Дмитро Большой,
Олена Пихтєєва

ДП «УНДІ медицини транспорту» МОЗ України,
УКРАЇНА, м. Одеса, вул. Канатна, 92,
E-mail: shytko.od@yandex.ua

Горіння полімерних матеріалів вносить істотний внесок у забруднення навколишнього середовища важкими металами. Забруднення відбувається під час пожеж, при спалюванні полімерних відходів. Досліджено вміст металів у полімерах. Проведено аналіз джерел та механізмів міграції важких металів.

Ключові слова – полімерні матеріали, важкі метали, навколишнє середовище, термодеструкція, токсичність.

I. Вступ

Сучасні полімерні вироби – це складні композитні утворення, як правило, неоднорідного складу, що задовольняють найрізноманітнішим вимогам (міцність, зносостійкість, забарвлення, світлостійкість, температура пом'якшення, довговічність або, навпаки, здатність до біорозкладу і самоутилізації, еластичність, гігієнічні та органолептичні показники, схильність до накопичення статичної електрики і т.д.). Значна частина цих показників регулюється і визначається сполуками металів [1, 2].

II. Важкі метали у складі полімерних матеріалів

Згідно з літературними даними, для виготовлення термостабілізаторів полімерних матеріалів (ПМ) використовують 10% видобутого в світі кадмію, більше 3,5% світового видобутку олова, 14% свинцю. Слід зазначити, що ще 10% видобутого свинцю використовується для виготовлення пігментів, фарб і компаундів, які також використовуються в якості компонентів полімерних матеріалів [3].

Проведені нами дослідження показали, що в полімерних композиціях дійсно присутні метали різних груп і різного ступеня токсичності (Таблиця).

Вміст важких металів у зразках полімерних матеріалів, мг/кг

Найменування зразків ПМ	Zn	Cd	Ba	Al	Sb	Pb
Полотно неткане ОГНЕТЕКС-А	930,7	25,3	8,75	107,5	255,7	295,2
Склопластик	331,6	4,63	3,11	1406,2	620,0	24,3
Вагонка ПВХ	58,5	36,9	85,0	1163,0	76,7	3579
Спецвзуття	2198	9,70	5,07	83,5	10,6	183,4
Ізоляція ПВХ DANVIL CI 7105	165,7	7,74	0,70	988,8	58,53	8458,2

Найменування зразків ПМ	Zn	Cd	Ba	Al	Sb	Pb
Оболонка ПВХ DANVIL CS 7207	301,5	1,19	3,73	109,7	399,7	7590,8
Вінілішкіра	224,8	246,8	34,86	831,3	9221,6	17,46
Оболонка кабелю AMP NETCONNECT	46,6	0,82	7,06	582,9	16,6	25,2
CONFill 6205 наповнювач кабелю	128,9	0,75	7,36	1691	63,8	97,1

III. Термодеструкція полімерних матеріалів як джерело забруднення важкими металами

ПМ представляють головне джерело небезпеки при пожежах за рахунок утворення токсичних продуктів термоокислювальної деструкції і піролізу [4]. Спектр хімічних речовин, що мігрують, дуже різноманітний [5-8]. Наші дослідження показали, що цей спектр включає також важкі метали (ВМ), які виявляються в повітрі у складі твердих компонентів (більша частина) і пари (в істотно більш низьких концентраціях).

Міграція ВМ в навколишнє середовище стає можливою завдяки:

1) утворенню зольного залишку, який в значній мірі складається із сполук металів, котрі знаходяться в найбільш лабільній і реакційноспроможній формі.

2) утворенню аерозольної фази (диму), яка складається з конденсованих частин залишку полімеру.

3) утворенню легких хлоридів у разі присутності в осередку горіння галогенвмісних речовин, в першу чергу органічних хлорпохідних (в першу чергу, ПВХ). Майже для всіх хлоридів ВМ температура сублимації набагато нижче за температуру кипіння. Так, $T_k(\text{ZnCl}_2) = 732^\circ\text{C}$, а помітна сублимація спостерігається вже при 350°C , $T_{\text{суб. AlCl}_3} = 180^\circ\text{C}$, $\text{TiCl}_4 = 136^\circ\text{C}$.

4) утворенню карбонілів металів $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ завдяки взаємодії з монооксидом вуглецю (чадним газом), який утворюється при горінні в умовах недолику кисню. Утворення карбонілів відбувається вже при $50-60^\circ\text{C}$. Проте, більшість з них не стійкі: при попаданні в зону гарячого полум'я молекули карбонілу розпадаються, атоми металу, що при цьому містяться в них, опиняються в атмосфері у вигляді металевої пари, що представляє велику небезпеку із-за високої токсичності металів [9].

Висновок

Процеси горіння полімерних матеріалів вносять свій внесок до забруднення оточуючого середовища важкими металами та потребують подальшого вивчення.

Література

- [1] Помогайло А.Д. и др. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. – М.: Химия, 1988. – С. 5, 8, 11, 83-87.
- [2] Карраер Ч., Шитс Дж., Питтмен Ч. Металло-органические полимеры. – М.: Мир, 1981. – С.90-96.
- [3] Al-Malack M.H. Migration of Lead from Unplasticized Polyvinyl Chloride Pipes //Journal of Hazardardous Materials. -2001. – V. 82. – Iss. 3. – P. 263-274.
- [4] Шафран Л.М., Пресняк И.С., Третьякова Е.В., Копа М.Р., Нехорошкова Ю.В., Леонова Д.И. Токсичные продукты горения полимеров как экогигиеническая проблема //Вестник Российской военно-медицинской академии. Приложение 2 (часть 1). – 2008. – №3. – Вып. 23. – С.96.
- [5] Жартовский С.В., Леонова Д.И. Исследование огнезащитных плит на горючесть и токсичность //Актуальные проблемы транспортной медицины.-№2(8).-2007.- С.79-83.
- [6] Сравнительная оценка методов испытания огнезащитных составов для древесины / Кривцов Ю.В., Кучеренко В.А., Аникин Н.И., Ламкин О.Б. и др // Пожарная безопасность. – №2. – 2008. – С.87-91
- [7] Баженов С.В. Оптимальные соотношения компонентов в бинарных синергических смесях антипиренов-наполнителей на основе оксидов и гидроксидов металлов //Пожарная безопасность.-№1. – 2007.- С.60-65.
- [8] Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Исследование возможности применения наполненных полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий // Пластические массы. – 2009. – №5. – С. 39-42.
- [9] Большой Д.В., Пыхтеева Е.Г. Вклад тяжелых металлов в токсичность продуктов горения // Актуальные проблемы транспортной медицины.-№1(7). – 2007. – С. 100-102.