

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ, ПРИ ВОЗГОРАНИИ КОТОРЫХ ОБРАЗУЮТСЯ ОПАСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

**О.Н. Савчук, кандидат технических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;
П.А. Егоров.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Представлены материалы выполнения экспериментального исследования по уточнению и обоснованию токсичной опасности ингредиентов технологического процесса предприятий по производству средств защиты растений, при возгорании которых образуются опасные химические вещества.

Ключевые слова: эксперимент, средства защиты растений, опасные химические вещества

PILOT STUDIES BY DEFINITION OF PRODUCTS OF BURNING OF INGREDIENTS OF TECHNOLOGICAL PROCESS OF THE ENTERPRISES FOR PRODUCTION OF MEANS OF PROTECTION OF PLANTS AT WHICH IGNITION DANGEROUS CHEMICALS ARE FORMED

O.N. Savchuk; P.A. Egorov.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Materials of performance of a pilot study on specification and justification of toxic danger of ingredients of technological process of the enterprises for production of means of protection of plants at which ignition dangerous chemicals are formed are presented.

Keywords: experiment, means of protection of the plants, dangerous chemicals

Современное промышленное производство, стихийные бедствия и террористические акции стали постоянным источником техногенной опасности и возникновения чрезвычайных ситуаций (ЧС).

Среди многообразия ЧС техногенного характера значительную долю занимают пожары.

Актуальность проблемы обеспечения химической безопасности, совершенствования прогнозирования последствий пожаров на объектах, содержащих материалы, при возгорании которых образуются опасные химические вещества (ОХВ), подтолкнула нас к проведению научного исследования, в котором рассмотрены современные угрозы и опасности химического характера, проблемы достоверного и своевременного прогноза химического заражения при пожаре, анализ современного состояния прогнозирования возможных последствий на такого рода объектах.

В настоящее время сложились три основных подхода для количественного описания процесса рассеивания выброса газообразных веществ в атмосфере [1, 2]:

- гауссовские модели (дисперсионные) рассеивания;
- модели рассеивания, базирующиеся на интегральных законах сохранения либо в облаке в целом, либо в поперечном режиме;

– модели, построенные на численном решении системы уравнений сохранения в их оригинальном виде, именуемые моделями или методами численного моделирования.

Использование методов численного моделирования позволяют учесть рельеф местности и наличие застройки, что не могут учесть гауссовские модели и модели рассеивания. Основанный на процессах обмена, данный метод позволяет учесть практически все существенные факторы, а потому метод численного моделирования является самым точным и одновременно самым трудоёмким способом для решения задач, связанных с моделированием процесса рассеивания газообразных веществ [3].

Для оценки поражающего действия выделяющихся при горении опасных химических веществ требовалась количественная оценка массы выбрасываемого опасного химического вещества, которая формирует глубину заражения. Один из подходов определения максимального значения приземной концентрации опасных химических веществ, образующихся при сгорании различных материалов, рассчитывается по формуле [4]:

$$C_m = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta}{H^2 \cdot \sqrt[3]{V_1 \cdot \Delta T}},$$

где A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы; M – масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени; F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседающих вредных веществ в атмосферном воздухе; m и n – коэффициенты, учитывающие условия выхода газовой смеси из устья источника выброса; H – высота источника выброса над уровнем земли; η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности; ΔT – разность между температурой выбрасываемой газовой смеси и температурой окружающего атмосферного воздуха; V_1 – расход газовой смеси.

При проведении расчётов определяющее значение имеет M – масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени и ΔT – разность между температурой выбрасываемой газовой смеси и температурой окружающего атмосферного воздуха, которые были получены в ходе проведения эксперимента.

Данных по характеристике и количественному выходу опасных химических веществ при горении для продукции и ингредиентов технологического процесса производства средств защиты растений не имеется, учитывая масштаб такого рода предприятия и важность обеспечения химической безопасности необходимо было провести эксперимент.

На практике анализ опасностей начинают с грубого исследования, позволяющего идентифицировать в основном источники опасностей. Затем при необходимости исследования может быть проведён детальный качественный анализ. Выбор того или иного качественного метода анализа зависит от преследуемой цели, предназначения объекта и его сложности. Методы расчёта вероятностей и статистический анализ являются составными частями количественного анализа опасностей. При анализе опасностей всегда принимают во внимание используемые материалы, рабочие параметры системы, наличие и состояние контрольно-измерительных средств.

Информацию о газовой фазе можно получить путём совмещения приборов термического анализа с дополнительными устройствами или газовыми анализаторами (газовый хроматограф, ИК-спектрометр и др.).

Сочетание с методами комплексного термического анализа методов ИК-спектроскопии для исследования остатков разной степени превращения исходного материала и состава газообразных продуктов пиролиза, выделяющихся при определённой степени разложения совместно с методами газовой хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии, позволили оценить также динамику выделения токсичных газов на разных этапах пиролиза и её связь с пиролизуемой твёрдой частью, включающей понижающие горючесть добавки.

Анализ газообразных продуктов разложения необходим для изучения кинетики и механизма реакций при термическом разложении. Одновременное проведение термического анализа и анализ выделяющихся газов позволяет провести более тщательное исследование, чем при обычном исследовании пиролиза.

Исследования могут быть проведены с помощью достаточно простой системы термического анализа и анализа выделенных газов, такая схема использована с учётом работ [5, 6].

В таком приборе газ-носитель вытесняет выделенный газ из камеры печи и переносит его в водный поглотительный раствор. Методом титрования количественно определяется содержание хлористого водорода, аммиака, двуокиси серы, двуокиси углерода и хлора.

Обнаружение и идентификация целевых соединений на уровне следовых количеств в образцах проб, содержащих множество примесей, является трудоёмкой задачей. Газовая хроматография с масс-селективным детектированием является высокоэффективным аналитическим решением этой проблемы.

Обычно для пробоподготовки образца к газохроматографическому разделению используют методы жидко-жидкостной, твёрдофазной экстракции, статического и динамического пробоотбора.

Экспериментальное изучение поведения материалов, при возгорании которых образуются опасные химические вещества в условиях реального пожара, имело очень важное значение, так как оно позволило проверить адекватность полученных результатов и установить корреляционные соотношения, разработать надёжные противопожарные требования.

Целью исследования являлось обнаружение и идентификация возможных опасных химических веществ, образующихся при возгорании ингредиентов технологического процесса производства средств защиты растений:

- 2,4-Д кислота техническая;
- Зерномакс, КЭ (500 г/л 2,4-Д кислоты);
- Биолан-Супер, ВР (447 г/л 2,4-Д кислоты+156 г/л дикамбы кислоты);
- Диален Супер, ВР (344 г/л 2,4-Д кислоты+120 г/л дикамбы кислоты);
- Диметоат технический;
- Данадим, КЭ (400 г/л диметоата).

В эксперименте по определению продуктов горения (рисунок) при сгорании ингредиентов технологического процесса производства средств защиты растений использовано следующее лабораторно-стендовое оборудование:

- газоанализатор стационарный «Палладий-3»;
- фотоколориметр «КФК-3»;
- электроаспиратор модель 822;
- газоанализатор фотоионизационный ФГ-1;
- хроматограф газовый портативный ФГХ-1;
- универсальный газоанализатор УГ-2 с индикаторными трубками.



Рис. Оборудование площадки для проведения эксперимента

Для определения концентраций ряда газообразных веществ использовались две методики. Одна предусматривает отбор проб на плёночный сорбент, другая – в раствор, находящийся в барботёре. Так как поглотительные приборы, заполненные плёночным сорбентом (сорбционные трубки), имеют ряд преимуществ по сравнению с поглотительными приборами барботажного типа (малые массу и габариты, относительно высокую прочность, высокую эффективность улавливания при меньшем расходе реактива, возможность отбора проб при отрицательной температуре воздуха и др.), то предпочтительны методы с их применением.

При метрологическом исследовании были оценены систематическая и случайная составляющие погрешности. Для разных методик соотношения между этими составляющими различаются, однако для всех аттестованных методик результирующая погрешность не превышает $\pm 25\%$, что соответствует требованиям ГОСТ 17.2.4.02-81 [7].

В работе использованы методики, основанные на использовании следующих физико-химических и физических методов: фотоколориметрии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии, рентгенофлуоресцентный, квазилинейчатых спектров люминесценции, потенциометрии, газовой хроматографии (ГХ).

Большая часть приведённых методик определения концентраций неорганических веществ и некоторых органических основана на фотометрическом методе анализа, включающем химическое преобразование определяемого вещества в окрашенное соединение и измерение оптической плотности его раствора. Наличие большого количества достаточно избирательных химических реакций, простота, доступность и надёжность требуемой аппаратуры, высокая чувствительность и производительность делают этот метод особенно удобным для широкого использования при проведении серийных анализов проб, отобранных из воздуха.

Для правильного определения концентрации ОХВ при отборе разовых проб воздуха должно выполняться условие изокINETичности, то есть скорость пропускаемого через фильтр воздуха должна быть равна скорости набегающего потока; выравнивание скоростей осуществляется за счёт применения конусных насадок, выбор которых зависит от скорости ветра. Фильтродержатель должен быть ориентирован навстречу ветровому потоку.

Поглощение газов может происходить путём растворения их в жидкой среде или в результате взаимодействия токсического вещества с поглотительным раствором. Если

поглощение основано на растворении вещества в растворителе, то такое поглощение может быть отнесено к малоэффективным. Обычно поглощение токсического вещества происходит при малых скоростях протягивания исследуемого воздуха и интенсивном охлаждении. Если поглощение токсических веществ проводят в поглотительные растворы, содержащие соответствующие реактивы, то в процессе поглощения происходит реакция взаимодействия его с реактивом, обычно с образованием нелетучего соединения, чем обеспечивается более полное поглощение.

Следует учитывать, что во время отбора проб происходит испарение растворителя, при этом объём поглотительной среды уменьшается. Во избежание изменения объёма пробы периодически в процессе отбора пробы объём поглотительной жидкости доводят до первоначального уровня растворителем, используемым при анализе.

Эффективность поглощения вещества достигается возможно большим контактом его с поглощающей жидкой средой. С этой целью употребляются поглотительные приборы различных конструкций.

Для определения опасных химических веществ при сгорании материалов использовались индикаторные трубки на окись углерода, цианистый водород, формальдегид, двуокись углерода, хлористый водород, хлор.

В результате эксперимента с ингредиентами технологического процесса предприятия по производству средств защиты растений получены результаты характеристики и массовые значения выхода опасных химических веществ, представленные в таблице.

При проведении эксперимента соблюдалась техника безопасности в связи с имеющейся опасностью получения химических ожогов при выполнении операций с концентрированными веществами, опасностью отравления продуктами горения и газообразными веществами.

Большая роль в предупреждении и ликвидации последствий такого рода аварий принадлежит заблаговременному и оперативному прогнозированию последствий химических аварий, по результатам которых проводится планирование и осуществление комплекса мероприятий, направленных на исключение или минимизацию ущерба от пожара.

Таблица. Характеристики и массовые значения выхода опасных химических веществ при сгорании продукции и ингредиентов технологического процесса производства средств защиты растений

| Материал | Плотность материала, кг/м ³ | Количественный выход вещества, мг/г | | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------------|---|--------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|------------------|---------|
| | | оксид углерода CO | цианистый водород (синильная кислота) HCN | формальдегид CH ₂ O | углеводород СН | углекислый газ CO ₂ | бензол C ₆ H ₆ | метан CH ₄ | пропилен C ₃ H ₆ | Хлор-водород HCL | хлор Cl |
| 2,4-Д кислота техническая | 700 | 47,6 | – | – | 1,0 | 2564,6 | – | – | – | – | – |
| Зерномакс, КЭ (500 г/л 2,4-Д к-ты) | 1060 | 28,9 | – | – | 0,8 | 1667,0 | – | – | – | – | – |
| Биолан-Супер, ВР (447 г/л 2,4-Д к-ты+156 г/л дикамбы к-ты) | 1190 | 22,6 | – | – | 1,1 | 1146,4 | – | – | – | – | – |

| | | | | | | | | | | | |
|---|------|-------|---|-----|--------|---------|---|---|---|---|---|
| Диален Супер, ВР (344 г/л 2,4-Д к-ты+120 г/л дикамбы к-ты) | 1150 | 17,4 | – | – | 0,8 | 905,0 | – | – | – | – | – |
| Диметоат технический | 1051 | 153,9 | – | 1,5 | 1142,3 | 21542,9 | – | – | – | – | – |
| Данадим, КЭ (400 г/л диметоата) | 1051 | 69,1 | – | 0,5 | 471,9 | 9148,5 | – | – | – | – | – |

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвящённых проблеме прогнозирования и оценке риска химических аварий, в практической части её осуществления имеется ряд недостатков: недостаточно обоснованное и мало достоверное ограниченное количество алгоритмов прогнозирования последствий химических аварий с привлечением средств вычислительной техники, что актуально для оперативной оценки последствий ЧС в современных условиях; отсутствие до настоящего времени методики оценки токсической опасности объектов, содержащих материалы, при возгорании которых образуются токсические вещества.

Итогом проведения эксперимента ставилась цель определения параметров образующихся ОХВ при сгорании материалов, используемых на производстве средств защиты растений для разработки упрощённой методики прогнозирования последствий химических аварий, устраняющих пробелы по указанным выше недостаткам существующих методик прогнозирования последствий пожаров на объектах.

Рассмотрение этих вопросов заслуживает пристального внимания со стороны учёных и специалистов, а также органов управления, надзора и контроля МЧС России. Дальнейшее проведение теоретических исследований и выработка необходимых практических рекомендаций по использованию упрощённых методик оперативного прогнозирования последствий химических аварий с учётом особенностей различного рода сценариев развития аварий на объектах, содержащих материалы, при возгорании которых образуются токсические вещества, будет достойным вкладом в дополнение и совершенствование существующего арсенала методик прогнозирования последствий химических аварий, позволяющих провести оценку ущерба (риска), осуществить практическую деятельность по планированию, разработке нормативных документов, обеспечению химической безопасности.

Литература

- 1 Защита атмосферы от промышленных загрязнений: справ.: в 2-х ч.: пер с англ.; под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. М.: Металлургия, 1988. Ч. 2.
2. Методика расчёта распространения аварийных выбросов, основанная на модели рассеивания тяжёлого газа // Безопасность труда в промышленности. 2004. № 9.
3. Методика расчёта распространения аварийных выбросов, основанная на модели рассеивания тяжёлого газа. С. 38–42.
4. Егоров П.А., Савчук О.Н. Способы снижения токсических последствий пожаров на объектах, содержащих материалы, при возгорании которых образуются опасные химические вещества // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петерб. ун-та ГПС МЧС России». 2011. № 4.
5. Chin J.A. Combined. TG-GC-MS System for Materials Characterization. Analytical Calorimetry. New York: Plenum Press, 1984. Vol. 5.
6. McEwen D., Lee W. Combined TGA and Infrared Analysis of Polymers // Thermochimica acta. 1985. Vol. 86.

7. ГОСТ 17.2.4.02–81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ» // Библиотека ГОСТов, Стандартов и Нормативов.
URL: <http://www.standartov.ru> (дата обращения: 29.10.2013).