

ОЦЕНКА ОПАСНОСТИ АКРОЛЕИНА, СИНИЛЬНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЖАРЕ³

Пузач С.В.*, д.т.н., профессор, Лебедченко О.С.*, к.юр.н., доцент, Смагин А.В.*, к.т.н., Полевода И.И., к.т.н., доцент, Полоз Д.А., Осаяев В.А., Кузьмицкий В.А., д.ф.-м.н., ст.н.с.

*Академия Государственной противопожарной службы МЧС России

С использованием соотношений ГОСТ 12.1.004-91 и литературных данных произведены сравнительные оценки воздействия ранее, как правило, не учитывавшихся продуктов горения как опасных факторов пожара (ОФП): синильной кислоты, соляной кислоты и акролеина. Данные сравнены с критической продолжительностью пожара по температуре. Показано определяющее воздействие этих ОФП, не учтенных в нормативных документах. Подчеркнуто также, что опасность воздействия оксида углерода при пожаре преувеличена.*

(Поступила в редакцию 9 июня 2008 г.)

Точность расчета динамики опасных факторов пожара (ОФП) является ключевой в обеспечении безопасности людей. Для определения ОФП в помещениях используются соотношения ГОСТ 12.1.004-91* [1], которые представляют собой аналитические решения интегральной модели, учитывающей только «выброс» смеси продуктов горения и воздуха через проемы наружу. Однако такие расчеты зачастую неадекватны реальной термогазодинамической картине пожара и могут приводить к завышению необходимого времени эвакуации людей в 2–3 раза [2, 3].

Воздействие продуктов горения (ПГ) на организм человека при пожаре является одним из ОФП, который может вызвать гибель или существенно ухудшить состояние здоровья человека. Для снижения опасности воздействия ПГ и выбора методов и средств защиты человека необходимо, в первую очередь, знать состав ПГ и время наступления соответствующих опасных концентраций в помещении.

Необходимо подчеркнуть, что согласно последним данным, в том числе результатам патологоанатомических исследований [4–7], во многих случаях гибель людей вызывается воздействием при вдыхании синильной кислоты, соляной кислоты и акролеина. Это позволяет сделать вывод о том, что предельные концентрации именно этих веществ в помещении достигаются первыми. Между тем ни нормативные документы (ГОСТ 12.1.004-91*) [1], ни базы данных параметров горючей нагрузки [8] не рассматривают указанные соединения как ОФП и, соответственно, не учитываются при расчетах необходимого времени эвакуации.

В таблице представлены результаты сравнительной оценки опасности отдельных ПГ с использованием базы данных параметров горючей нагрузки [8] и анализа материала монографии [9]. Критическая продолжительность пожара по отдельным ПГ в таблице сравнивается с критической продолжительностью пожара по температуре. Сопоставление с критической продолжительностью пожара по потере видимости не проводилось, так как она, хотя и выступает во всех случаях как первый ОФП, не приводит непосредственно к ухудшению здоровья и гибели людей.

Существенно, что расчеты необходимого времени эвакуации даже по формулам ГОСТ 12.1.004-91* [1] для горючих нагрузок [8] и с учетом возможного образования синильной и соляной кислоты и акролеина показывают, что опасная концентрация

³ Материал статьи был доложен на Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии защиты от чрезвычайных ситуаций», Минск, 2–3 октября 2008 г.

акролеина (где он выделяется) в помещении наступает ранее предельного значения температуры.

Таблица – Оценка опасности ПГ при пожаре

№	Горючий материал	Теплота сгорания, кДж/кг	ОФП [4,6]				
			HCN	Акролеин	CO ₂	CO	HCl
1	Мебель + бытовые изделия (здание I-II CO (степени огнестойкости))	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	+/н.д.
2	Мебель + ткани (здание I-II CO)	14700	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	+/н.д.
3	Мебель + бытовые изделия (здание III-IV CO)	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	+/н.д.
4	Мебель + ткани (здание III-IV CO)	14700	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	+/н.д.
5	Мебель + ткани (здание I CO (0,75 + 0,25))	14900	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
6	Мебель + ткани (здание III CO (0,75 + 0,25))	14900	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
7	Кабинет: мебель + бумага (0,75 + 0,25)	14002	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
8	Помещение облицованное панелями ДВП	18100	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
9	Административное помещение: мебель + бумага (0,75 + 0,25)	14002	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
10	Лекарствен. препараты: этил. спирт + глицерин (0,95 + 0,05)	26600	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	+/н.д.	0/н.д.
11	Общественные здания: мебель + линолеум ПВХ (0,9 + 0,1)	14000	н.д./н.д.	н.д./ +	-/н.д.	-/н.д.	+/+
12	Библиотеки, архивы: книги, журналы на стеллажах	14500	н.д./н.д.	н.д./ +	-/н.д.	-/н.д.	0/-
13	Сценическая часть зрительного зала: древесина	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
14	Верхняя одежда: ворс, ткани (шерсть + нейлон)	23300	н.д./ +.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
15	Резинотехнические изделия: резина, изделия из нее	36000	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	-/н.д.
16	Окрашенные полы, стены: дерево + краска РХО (0,9 + 0,1)	14100	н.д./ +	н.д./ +	-/-	-/+	-/н.д.
17	Выставочный зал, мастерская: дерево + ткани + краски (0,9 + 0,09 + 0,01)	14000	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	-/н.д.
18	Издательства, типографии	15400	н.д./н.д.	н.д./ +	-/н.д.	+/н.д.	0/-
19	Каюты с синтетической отделкой: дерево + ткани +отделка	15800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	+/н.д.
20	Мебель: дерево + облицовка (0,9 + 0,1)	14400	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	+/н.д.
21	Промтовары: текстильные изделия	16700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
22	Кабельный подвал: кабели АВВГ + АПВГ	30700	н.д./ -	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
23	Химическое вещество: толуол	40900	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
24	Химическое вещество: ксиол	41200	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
25	Бензин А-76	43200	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
26	Керосин	43300	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
27	Дизельное топливо: соляр	45400	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
28	Радиоматериалы: поли (этилен, стирол, пропил), гетинакс	34800	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
29	Электротехнические материалы: текстолит, карболит	20900	н.д./ -	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
30	Теплоноситель: турбинное масло ТП-22	41900	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
31	Электрокабель АВВГ: ПВХ оболочка + изоляция	25000	н.д./ -	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
32	Электрокабель АПВГ: ПВХ оболочка + полиэтилен	36400	н.д./ -	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
33	Телефонный кабель ТПВ: ПВХ + полиэтилен	34600	н.д./ -	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/-
34	Сырье для нефтехимии: нефть	44200	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
35	Химическое вещество: ацетон	29000	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	+/н.д.	0/н.д.
36	Химическое вещество: этиловый спирт	27500	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	+/н.д.	0/н.д.
37	Лесопильный цех I-III CO: древесина	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
38	Лесопильный цех IV-V CO: древесина	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
39	Цех деревообработки: древесина	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
40	Цех сушки древесины: древесина	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
41	Производство фанеры: древесина +фанера (0,5+0,5)	16100	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
42	Штабель древесины: хвойный + лиственный лес	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
43	Хвойные древесные материалы: штабель	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.
44	Листственные древесные материалы: штабель	13800	н.д./н.д.	н.д./ +	-/-	-/+	0/н.д.

Окончание таблицы

№	Горючий материал	Теплота сгорания, кДж/кг	ОФП [4,6]				
			HCN	Акролеин	CO ₂	CO	HCl
45	Клееные стройматериалы: фанера	18400	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
46	Сырье для легкой промышленности: хлопок	16400	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
47	Сырье для легкой промышленности: лен разрыхленный	15700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
48	Сырье для легкой промышленности: хлопок + капрон (0,75+0,25)	15700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
49	Сырье для легкой промышленности: шерсть	21800	н.д./+	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0
50	Пищевая промышленность: пшеница, гречиха и мука	17000	н.д./н.д.	н.д./+	-/-	+/+	0/н.д.
51	Сырье и изделия из синтетического каучука	43000	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
52	Склад льноволокна	15700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
53	Склад хлопка в тюках	16700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
54	Склад бумаги в рулонах	15100	н.д./н.д.	н.д./+	-/н.д.	-/н.д.	0/-
55	Провода в резиновой изоляции типа КПРТ, ПГ, ВПРС	37800	н.д./-	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
56	Склад оргстекла (ППМА)	26400	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
57	Кабели + провода: 0,75*(АВВГ, АПВГ, ТПВ)+0,25*(КПРТ, ПР, ШПРС)	33500	н.д./-	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
58	Дерево + лак. покрытие: 0,95* древесина + 0,05*(ФЛ + РХО)	13900	н.д.	н.д./+	-/-	-/+	-/н.д.
59	Автомобиль: 0,3*(резина, бензин) + 0,15*(ППУ, кожа ПВХ) + 0,1* эмаль	31700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
60	Зал: 0,5*ДВП + 0,1*(ткань, кожа ПВХ, ППУ) + 0,2*дерево с покрытием	16200	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	+/н.д.
61	Тара: древесина + картон + полистирол (0,5+0,25+0,25)	20710	н.д./н.д.	н.д./+	-/-	-/+	+/н.д.
62	Упаковка: бумага + картон + поли (этилен + стирол) (0,4+0,3+0,15+0,15)	23540	н.д./н.д.	н.д./+	-/н.д.	-/н.д.	-/-
63	Индустриальное масло	42700	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0
64	Вешалка текстильных изделий	16720	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.
65	Отделка: ковролин	15397	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	+/н.д.	+/н.д.
66	Мебель + бумага (0,8) + ковровое покрытие (0,2)	14280	н.д./н.д.	н.д./+	-/н.д.	-/н.д.	-/-
67	Занавес зрительного зала кинотеатра	13800	н.д./н.д.	н.д./н.д.	-/н.д.	-/н.д.	0/н.д.

Примечания:

– ОФП наступает после достижения температурой ее критического значения (70 °C);

+ – ОФП наступает раньше достижения температурой ее критического значения;

н.д. – нет данных по выходу рассматриваемого ПГ при горении;

0 – не выделяется при горении.

Акролеин (акриловый альдегид) в нормальных условиях – бесцветная легколетучая жидкость. Обладает сильным раздражающим действием. Вызывает жжение в глазах, слезотечение, кашель, головокружение, приливы крови к голове, боли в животе, тошноту, рвоту, замедление пульса. Возможна потеря сознания и отек легких. Установлено, что концентрация акролеина в воздухе $13 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ переносима не более 1 мин в помещении, $2 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ – в течение 2–3 мин вызывает раздражение глаз и носа, через 5 мин раздражение становится нестерпимым [10]. Летальные концентрации при воздействии в течение 10 мин составляют $75 \cdot 10^{-6}$ – $350 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ [10].

Источниками выделения паров акролеина являются полиэтилен, полипропилен, древесина, полиметилметакрилат, бумага, нефтепродукты. При определенных условиях горения некоторых материалов (например, беспламенное при температуре 650 °C) акролеин может представлять даже большую опасность, чем оксид углерода [10]. Исследования проб газовоздушной среды, взятых в условиях реальных пожаров, позволили обнаружить в большинстве из них присутствие паров акролеина, причем его концентрации были

достаточно велики, чтобы вызвать раздражающее и общетоксическое действие, а в некоторых случаях привести к летальному исходу [10].

Как видно из таблицы, для ряда горючих нагрузок (№ 14, 16, 46) опасные концентрации сиnilьной кислоты наступают ранее достижения предельного значения температуры.

Сиnilьная кислота (цианистый водород, циановодород, HCN) – бесцветный газ с характерным запахом горького миндаля, плотность 0,688 г/см³, в нормальных условиях хорошо растворим в воде и этиловом спирте. Проникает в организм человека через органы дыхания и незащищенные кожные покровы. Вызывает нарушение тканевого дыхания вследствие блокирования переноса гемоглобином кислорода в крови. При воздействии сиnilьной кислоты на организм человека быстро наступает паралич нервных центров из-за чувствительности клеток центральной нервной системы к кислородному голоданию.

Сиnilьная кислота – чрезвычайно токсичное соединение. Если летальная концентрация СО для людей при 30-минутном воздействии составляет 0,4 %, то для HCN – 0,0135 % [10].

Сиnilьная кислота выделяется при термическом разложении и пламенном горении азотсодержащих материалов (шерсть, полиакрилонитрил, пенополиуретан, бумажно-слоистые пластики, полиамиды, и др.).

Хлороводород (хлористый водород, HCl) при нормальных условиях – бесцветный газ с резким запахом, плотность по воздуху 1,218. Хорошо растворим в воде. При поглощении влагой образуется туман, представляющий собой мельчайшие капельки разбавленной соляной кислоты.

Хлороводород обладает сильным раздражающим действием, которое появляется задолго до образования опасных концентраций. Воздействие хлороводорода сопровождается спазмами дыхательных путей, воспалительным отеком и вследствие этого нарушением дыхания. В условиях пожара хлороводород снижает способность человека к ориентации: соприкасаясь со слизистой оболочкой глаз, он превращается в соляную кислоту, что вызывает обильное выделение слез и резкую боль в глазах. Большие концентрации HCl вызывают появление химических ожогов слизистых оболочек, кожных покровов и отек легких.

Хлороводород образуется при горении хлорсодержащих полимеров (ПВХ) [10].

Таким образом, расчеты необходимого времени эвакуации по ГОСТ 12.1.004-91* указывают на необходимость учета как ОФП выделения при сгорании горючей нагрузки сиnilьной кислоты и акролеина. Недооценка присутствия среди продуктов горения этих веществ для весьма распространенных видов горючих нагрузок существенно снижает возможности безопасной эвакуации людей при пожаре в помещении.

Принято считать, что наиболее опасным компонентом продуктов горения является **оксид углерода**. Однако данные, приведенные в таблице, а также расчеты с использованием зонных и полевых методов [2] показывают, что опасность оксида углерода серьезно преувеличена. Расчеты проводились для основных помещений зданий с массовым пребыванием людей (торговые залы, атриумы, автостоянки), а также для существующих и проектируемых многофункциональных высотных зданий.

Анализ результатов численных экспериментов показывает [2, 3], что критическая для человека концентрация оксида углерода, равная 0,00116 кг/м³ [1], не наступила ранее времени критической продолжительности пожара по температуре для горючих нагрузок № 2, 25, 13, 42, 58 в таблице, а также для промышленных товаров (пожар на первом этаже двухсветного атриума, находящегося в центре торгового и культурно-развлекательного центра в г. Новосибирске [3]).

В то же время критическая продолжительность пожара по оксиду углерода наступала позже критической продолжительности по температуре: для нагрузки № 59 – на 3,17 мин, для № 62 – на 0,65 мин; для промышленных товаров (пожар на первом этаже двухсветного

атриума, находящегося в центре торгового и культурно-развлекательного центра в г. Новосибирске [3]) – на 0,45 мин на втором этаже и на 2,42–2,8 мин на третьем этаже.

Выводы

1. Полученные результаты свидетельствуют, что представления об опасности оксида углерода при пожаре в помещении завышены, так как в большинстве случаев предельные концентрации СО достигаются спустя значительный промежуток времени, к которому другие ОФП уже достигли предельных значений, а температура в помещении очень высока.

2. Опасность воздействия рассматриваемых токсичных веществ – акролеина, синильной и соляной кислоты недооценена; нормативная методика прогнозирования ОФП [1] нуждается в дополнительной модификации для их учета. По-видимому, это справедливо и для таких выделяющихся при пожаре токсичных веществ, как оксиды азота и серы, формальдегид, бензол.

3. Наиболее опасными, согласно проведенным расчетам, являются акролеин и циановодород, что подтверждается другими исследованиями [4–7]. Необходимо подчеркнуть, что достаточно часто акролеин достигает опасных концентраций в начальной стадии пожара в интервале температур 25–30 °C, когда другие ОФП еще не проявляют себя. Между тем для многих пожарных нагрузок сведения о выделении акролеина при горении отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пожарная безопасность. Общие требования: ГОСТ 12.1.004–91*. – Введ. 01.07.92. – М.: Гос. стандарт, 1992. – 78 с.
2. Пузач, С.В. Методы расчета тепломассообмена при пожаре в помещении и их применение при решении практических задач пожаровзрывобезопасности / С.В. Пузач. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2005. – 336 с.
3. Пузач, С.В. Некоторые особенности термогазодинамики пожара в атриумах высотных зданий / С.В. Пузач // Глобальная безопасность. – 2007. – № 4. – С. 40–45.
4. Белешников, И.Л. Судебно-медицинская оценка содержания цианидов в органах и тканях людей, погибших в условиях пожара: автореф. дис. ... канд. мед. наук / И.Л. Белешников. – СПб, 1996. – 24 с.
5. Петров, Л.В. Судебно-медицинская характеристика комбинированных отравлений в условиях пожара: автореф. дис. ... канд. мед. наук / Л.В. Петров. – СПб, 1993. – 24 с.
6. Мурзаев, А.М. Судебно-медицинская характеристика отравлений продуктами горения азотсодержащих полимерных материалов: автореф. дис. ... канд. мед. наук / А.М. Мурзаев. – СПб, 1998. – 24 с.
7. Гахнапетян, А.П. Судебно-медицинские аспекты отравлений продуктами горения полимерных материалов: автореф. дис. ... канд. мед. наук / А.П. Гахнапетян. – СПб, 1997. – 24 с.
8. Кошмаров, Ю.А. Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении / Ю.А. Кошмаров. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2000. – 118 с.
9. Пузач, С.В. Новые представления о расчете необходимого времени эвакуации людей и об эффективности использования портативных фильтрующих самоспасателей при эвакуации на пожарах / С.В. Пузач, А.В. Смагин, О.С. Лебедченко, Е.С. Абакумов. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2007. – 222 с.
10. Иличкин, В.С. Токсичность продуктов горения полимерных материалов. Принципы и методы определения / В.С. Иличкин. – М.: Химия, 1993. – 136 с.