



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE
DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Nowoczesne środki gaśnicze i ich skuteczność działania

Autor: Mateusz Mikołaj Biel

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Piotr Izak
Promotor pomocniczy: st. bryg. dr inż. Paweł Janik

Praca wykonana:
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

Kraków, 2022



FIELD OF SCIENCE: ENGINEERING AND TECHNOLOGY
SCIENTIFIC DISCIPLINE: CHEMICAL ENGINEERING

DOCTORAL THESIS

Modern fire extinguishing agents and their effectiveness

Author: Mateusz Mikołaj Biel

First supervisor: prof. dr hab. inż. Piotr Izak
Assisting supervisor: st. bryg. dr inż. Paweł Janik

Completed in:
AGH University of Science and Technology
Faculty of Material Science and Ceramics
Department of Ceramics and Refractories

Krakow, 2022

Spis treści

Podziękowania	5
Spis treści	6
Spis ilustracji.....	8
Spis tabel	11
Streszczenie.....	12
Abstract	13
I. Wprowadzenie	14
1. Wstęp teoretyczny.....	15
1.1. Mechanizm spalania	15
1.2. Inhibitory reakcji spalania.....	16
1.3. Udział wody w procesie spalania	17
2. Związki chemiczne stosowane w środkach gaśniczych	19
2.1. Diwodorofosforan (V) amonu.....	19
2.2. Wodorowęglan sodu	21
2.3. Wodorotlenek magnezu	22
2.4. Mocznik	24
2.5. Chlorek amonu	27
3. Środki gaśnicze	28
3.1. Proszki gaśnicze	28
3.1.1 Proszki gaśnicze typu ABC.....	29
3.1.2 Proszki gaśnicze typu BC	29
3.2. Generatory aerozoli gaśniczych.....	29
II. Cel i zakres pracy	31
III. Część doświadczalna.....	32
4. Opis ogólny.....	32
4.1. Aerozole gaśnicze	32
4.2. Proszki gaśnicze	32
4.3. Płyny gaśnicze.....	33
5. Wpływ wilgotności powietrza na proces atomizacji i strukturę nano- i mikroproszku gaśniczego.....	33
5.1. Zastosowane metody pomiarowe	35
5.2. Wyniki pomiarów.....	37
5.3. Dyskusja wyników.....	44
6. Wpływ dodatku wodorotlenku magnezu na skuteczność gaśniczą proszku gaśniczego zawierającego wodorowęglan sodu	46
6.1. Opis metodologii badawczej.....	46
6.2. Wyniki badań	48
6.3. Termograwimetria i kalorymetria różnicowa.....	53

6.4. Mikroskopia elektronowa	58
6.5. Granulometria	60
4.1. Pożar testowy grupy B	69
7. Opracowanie receptury ekologicznego dodatku do gaśnic wodnych zwiększającego skuteczność gaśniczą	75
7.1. Sporządzenie roztworów soli do zastosowań gaśniczych	76
7.2. Pomiary parametrów fizykochemicznych roztworów wodnych	76
7.3. Fluorescencja rentgenowska mieszanin	81
7.4. Dyfrakcja promieni rentgenowskich	83
7.5. Termograwimetria i kalorymetria różnicowa.....	86
7.6. Testy pożarowe według normy EN 3-7	90
7.7. Ogólne parametry płynu gaśniczego	94
7.8. Dyskusja wyników	95
8. Podsumowanie	97
IV. Wnioski	98
Bibliografia.....	100

Spis ilustracji

Rysunek 1.	Czworościan reakcji spalania	15
Rysunek 2.	Kinetyka spalania ciała stałego.....	16
Rysunek 3.	Przykładowa struktura wody w stanie ciekłym [18].	18
Rysunek 4.	Wzór cząsteczki kwasu cyjanurowego (CYA).....	25
Rysunek 5.	Wzór cząsteczki 6-amino-2,4-dihydroksy-1,3,5-triazyny (ang. <i>ammelide</i>)	26
Rysunek 6.	Wzór cząsteczki 4,6-diamino-2-hydroksy-1,3,5-triazyny.....	27
Rysunek 7.	Poglądowe zdjęcie generatora aerozolu gaśniczego.....	30
Rysunek 8.	Test gaszenia (a) i widoczności aerozolu po 5 (b) i 15 s (c) po próbie gaśniczej w komorze	34
Rysunek 9.	Spektrometry SMPS i APS stosowane do pomiarów	36
Rysunek 10.	Klasyfikator cząstek. Model klasyfikatora elektrostatycznego 3080 (Q-przepływ ciepła, T-temperatura, P-ciśnienie)	37
Rysunek 11.	Rozkład ziarnowy nanoaerozolu 2 min po uruchomieniu	38
Rysunek 12.	Rozkład ziarnowy nanoaerozolu 4,5 min po uruchomieniu	38
Rysunek 13.	Rozkład ziarnowy nanoaerozolu 7,5 min po uruchomieniu	39
Rysunek 14.	Rozkład ziarnowy nanoaerozolu 10,5 min po uruchomieniu	39
Rysunek 15.	Rozkład ziarnowy nanoaerozolu 13,5 min po uruchomieniu	40
Rysunek 16.	Średnia średnica ziarna w funkcji wilgotności.....	41
Rysunek 17.	Aktywność atomizacji aerozolu w funkcji wilgotności i czasu	42
Rysunek 18.	Współczynniki kierunkowe prostych w wyniku podwójnie zlogarytmowanej funkcji częstości RRSB.....	43
Rysunek 19.	Współczynnik korelacji w funkcji czasu dla różnych wilgotności środowiska.....	43
Rysunek 20.	Aglomeraty nanoziaren aerozolu gaśniczego i pojedyncze ziarna (wilgotność: 70%)	45
Rysunek 21.	Aglomeraty nanoziaren uzyskane w suchym środowisku (wilgotność: 30%)	45
Rysunek 22.	Schemat układu pomiarowego do mierzenia temperatur podczas pożaru testowego	47
Rysunek 23.	Funkcje płynięcia poszczególnych próbek proszków	50
Rysunek 24.	Zmienność wartości $t_{g\alpha}$ w funkcji zawartości $Mg(OH)_2$	51
Rysunek 25.	Zależność gęstości od naprężenia normalnego dla badanych próbek proszków	52
Rysunek 26.	Zmienność parametru Δ w funkcji zawartości wodorotlenku magnezu.....	53
Rysunek 27.	Krzywa TG/DSC próbki proszku zawierającej 5% wodorotlenku magnezu	54

Rysunek 28. Krzywa TG/DSC próbki proszku zawierającej 10% wodorotlenku magnezu	55
Rysunek 29. Krzywa TG/DSC próbki proszku zawierającej 15% wodorotlenku magnezu	55
Rysunek 30. Krzywa TG/DSC próbki proszku zawierającej 20% wodorotlenku magnezu	56
Rysunek 31. Porównanie efektów endoenergetycznych rozkładu termicznego NaHCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$	57
Rysunek 32. Sumaryczny efekt energetyczny próbek proszków w zależności od zawartości wodorotlenku magnezu	57
Rysunek 33. Mikrofotografia SEM proszku zawierającego 5% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	58
Rysunek 34. Mikrofotografia SEM proszku zawierającego 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	59
Rysunek 35. Mikrofotografia SEM proszku zawierającego 15% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	59
Rysunek 36. Mikrofotografia SEM proszku zawierającego 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	60
Rysunek 37. Rozkład ziarnowy proszku zawierającego 5% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	61
Rysunek 38. Rozkład ziarnowy proszku zawierającego 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	61
Rysunek 39. Rozkład ziarnowy proszku zawierającego 15% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	62
Rysunek 40. Rozkład ziarnowy proszku zawierającego 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	62
Rysunek 41. Pierwsza moda rozkładu ziarnowego w funkcji zawartości $\text{Mg}(\text{OH})_2$	63
Rysunek 42. Druga moda rozkładu ziarnowego w funkcji zawartości $\text{Mg}(\text{OH})_2$	63
Rysunek 43. Mediana rozkładu ziarnowego w funkcji zawartości $\text{Mg}(\text{OH})_2$	64
Rysunek 44. Średnia średnica ziarna w funkcji zawartości $\text{Mg}(\text{OH})_2$	65
Rysunek 45. Rozkład ziarnowy wg modelu Rosina-Rammlera-Benetta dla proszku zawierającego 5% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	66
Rysunek 46. Rozkład ziarnowy wg modelu Rosina-Rammlera-Benetta dla proszku zawierającego 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	66
Rysunek 47. Rozkład ziarnowy wg modelu Rosina-Rammlera-Benetta dla proszku zawierającego 15% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	67
Rysunek 48. Rozkład ziarnowy wg modelu Rosina-Rammlera-Benetta dla proszku zawierającego 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	67
Rysunek 49. Współczynnik kierunkowy prostych regresji w funkcji zawartości $\text{Mg}(\text{OH})_2$	68
Rysunek 50. Współczynnik korelacji w funkcji zawartości $\text{Mg}(\text{OH})_2$	69
Rysunek 51. Przebieg gaszenia pożaru testowego. (a) 60 s, (b) 60.5 s, (c) 61 s, (d) 61.5 s, (e) 62 s po podpaleniu tacy	69
Rysunek 52. Temperatury pożaru na poszczególnych wysokościach ponad tacą	70
Rysunek 53. Szybkość chłodzenia na poszczególnych wysokościach nad pożarem – proszek zawierający 5% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	71
Rysunek 54. Szybkość chłodzenia na poszczególnych wysokościach nad pożarem – proszek zawierający 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	71
Rysunek 55. Szybkość chłodzenia na poszczególnych wysokościach nad pożarem – proszek zawierający 15% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	72

Rysunek 56. Szybkość chłodzenia na poszczególnych wysokościach nad pożarem – proszek zawierający 20% $Mg(OH)_2$	72
Rysunek 57. Szybkość chłodzenia na wysokości 25 cm nad pożarem w funkcji zawartości $Mg(OH)_2$	73
Rysunek 58. Szybkość chłodzenia na wysokości 50 cm nad pożarem w funkcji zawartości $Mg(OH)_2$	74
Rysunek 59. Szybkość chłodzenia na wysokości 100 cm nad pożarem w funkcji zawartości $Mg(OH)_2$	74
Rysunek 60. Pożar testowy grupy A po ugaszeniu	75
Rysunek 61. Zależność gęstości roztworu od zawartości $NH_4H_2PO_4$ i mocznika	77
Rysunek 62. Zależność pH roztworu od zawartości $NH_4H_2PO_4$ i mocznika	78
Rysunek 63. Zależność przewodnictwa roztworu od stężenia $NH_4H_2PO_4$ i mocznika	79
Rysunek 64. Zależność współczynnika załamania światła od stężenia $NH_4H_2PO_4$ i mocznika	80
Rysunek 65. Schemat aparatury fluorescencji rentgenowskiej	82
Rysunek 66. Teoretyczna i zmierzona zawartość fosforu w próbkach czterech roztworów poddanych analizie XRF	83
Rysunek 67. Dyfraktogram próbki M2,5U1	84
Rysunek 68. Dyfraktogram próbki M1U1	84
Rysunek 69. Dyfraktogram próbki M1U2	85
Rysunek 70. Dyfraktogram próbki M1U4	85
Rysunek 71. Krzywa TG/DSC próbki zawierającej $NH_4H_2PO_4$	86
Rysunek 72. Krzywa TG/DSC próbki zawierającej $NH_4H_2PO_4$ i mocznik w stosunku masowym 2,5:1	87
Rysunek 73. Krzywa TG/DSC próbki zawierającej $NH_4H_2PO_4$ i mocznik w stosunku masowym 1:1	87
Rysunek 74. Krzywa TG/DSC próbki zawierającej $NH_4H_2PO_4$ i mocznik w stosunku masowym 1:2	88
Rysunek 75. Krzywa TG/DSC próbki zawierającej $NH_4H_2PO_4$ i mocznik w stosunku masowym 1:4	88
Rysunek 76. Krzywa TG/DSC próbki zawierającej mocznik	89
Rysunek 77. Zależność ciepła reakcji rozkładu od zawartości mocznika w próbce (zakres 0–400°C)	89
Rysunek 78. Przykład pożaru testowego grupy A – widok z przodu [24]	91
Rysunek 79. Przykład pożaru testowego grupy A (pożar 13A) – widok z boku [24]	91
Rysunek 80. Pożar testowy 34A na 5 sekund przed rozpoczęciem gaszenia	92
Rysunek 81. Przebieg pożaru testowego 34A	93
Rysunek 82. Pożar 34A po ugaszeniu	94
Rysunek 83. Widmo spektroskopii w podczerwieni (FTIR) koncentratu środka gaśniczego (koncentrat 2)	95

Spis tabel

Tabela 1.	Skład badanych mieszanin proszków	47
Tabela 2.	Klasyfikacja proszków z punktu widzenia funkcji płynięcia	49
Tabela 3.	Klasyfikacja badanych próbek proszków	50
Tabela 4.	Wartości parametru Δ dla poszczególnych próbek proszków	52
Tabela 5.	Wartości charakterystyczne pochodzące z pomiarów TG/DSC dla badanych próbek proszków	56
Tabela 6.	Zależność gęstości roztworu od zawartości $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i mocznika.....	77
Tabela 7.	Zależność pH roztworu od zawartości $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i mocznika	78
Tabela 8.	Zależność przewodności roztworu od zawartości $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i mocznika	79
Tabela 9.	Zależność współczynnika załamania światła od stężenia $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i mocznika	80
Tabela 10.	Wyniki pomiarów fluorescencji rentgenowskiej 4 mieszanin wytypowanych do badań	82
Tabela 11.	Pomiary ogólnych parametrów płynu gaśniczego.....	94

Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przeanalizowano trzy różne typy środków gaśniczych: generatory nanoaerozoli gaśniczych, przenośne gaśnice proszkowe oraz przenośne gaśnice płynowe.

W przypadku generatorów nanoaerozoli gaśniczych skupiono się na zjawisku atomizacji (i kinetyce tego zjawiska) w różnych warunkach wilgotności powietrza. Otrzymane wyniki pozwoliły na wysunięcie wniosku, że środowisko, w którym zachodzi uruchomienie generatora aerozolu gaśniczego, ma wpływ na proces atomizacji nanoziaren i – co za tym idzie – na skuteczność gaśniczą.

W ramach badań nad tradycyjnymi mikroproszkami gaśniczymi podjęto próbę zmodyfikowania składu klasycznego proszku nadającego się do gaszenia pożarów cieczy palnych i gazów. Badania wykazały, że zamiana wodorowęglanu sodu na wodorotlenek magnezu, w pewnej określonej ilości, pozwala na szybsze ochłodzenie pożaru w pierwszych sekundach gaszenia. Jednakże pod koniec procesu gaszenia kluczowe stają się właściwości wodorowęglanu sodu.

W ramach niniejszej rozpraw doktorskiej opracowano autorską recepturę płynnego środka gaśniczego, którego 20% roztwór pozwala na uzyskanie skuteczności gaśniczej o 160% większej od wody demineralizowanej. Roztwór ten, powstały na bazie ekologicznych nawozów, być może będzie również pozwalał na szybsze odnowienie środowiska popożarowego np. w przypadku pożarów lasów.

Opublikowane w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki pozwalają stwierdzić, że cel pracy został spełniony, a jej wyniki mają praktyczne zastosowanie w przemyśle gaśniczym przy produkcji nowych środków gaśniczych – zarówno proszkowych, jak i płynowych.

Abstract

This dissertation examines three different types of fire extinguishing agents: fire extinguishing nanoaerosol generators, portable powder extinguishers and portable liquid extinguishers.

In the case of extinguishing nanoaerosol generators, the focus was on the phenomenon of atomization and its kinetics under different air humidity conditions. The results obtained allowed the conclusion that the environment in which the launch of the extinguishing aerosol generator takes place influences the process of atomization of nano-grains – and, consequently, the extinguishing efficiency.

As part of the research on traditional firefighting micropowders, an attempt was made to modify the composition of the classic powder suitable for extinguishing fires of flammable liquids and gases. The research showed that replacing sodium bicarbonate with magnesium hydroxide, in a certain amount, allows the fire to cool down faster in the first seconds of extinguishing. However, towards the end of the extinguishing process, the properties of sodium bicarbonate become crucial.

As part of this doctoral dissertation, an author's formulation of a liquid extinguishing agent was developed, a 20% solution of which allows the extinguishing efficiency to be 160% higher than demineralized water. This solution, created on the basis of ecological fertilizers, may also allow faster restoration of the post-fire environment, for example, in the case of forest fires.

The results published in this dissertation allow us to conclude that the purpose of the work has been fulfilled, and its results have practical applications in the firefighting industry for the production of new firefighting agents – both powder and liquid.

I. Wprowadzenie

Każdego roku Komenda Główna Państwowej Straży Pożarnej przekazuje do Głównego Urzędu Statystycznego informacje na temat liczby pożarów, a także pory dnia, w których podejmowane są interwencje. Z roku na rok rośnie liczba tego typu wydarzeń w Polsce. W 2016 roku strażacy wyjeżdżali do 126 228 interwencji związanych z pożarem, a w 2019 roku było to już 153 520 pożarów, co oznacza średnio kilkuprocentowy wzrost rok do roku. Przytłaczająca większość pożarów (około 70%) wybucha w ciągu dnia (między 9:00, a 20:00). Te dane, rosnący postęp technologiczny i zwiększona świadomość społeczeństwa w kontekście bezpieczeństwa swoich domów i bliskich stawia wyzwanie przed producentami podręcznego sprzętu gaśniczego. Coraz częściej w domach pojawiają się podręczne urządzenia gaśnicze zdolne do ugaszenia zarzewia oraz małych pożarów ciał stałych i tłuszczu jadalnych.

Gaśnice proszkowe są najpowszechniej stosowanym podręcznym sprzętem gaśniczym. Łatwa dostępność, korzystna cena i stosunkowo wysoka skuteczność gaśnicza sprawiają, że dość łatwo można zaspokoić potrzebę zapewnienia bezpieczeństwa swojego dobytku. Gaśnice proszkowe, stosowane od wielu lat, ciągle są udoskonalane. Potwierdzić to może choćby fakt, że największy przewidziany przez normę pożar testowy 55A jest możliwy do ugaszenia już przy pomocy gaśnicy 6 kg. Jednakże wadą klasycznych gaśnic proszkowych jest zanieczyszczenie popożarowe. Osadzona na powierzchniach pozostałość proszku gaśniczego po pożarze jest dość trudna do oczyszczenia.

Coraz popularniejsze stają się także generatory aerozoli gaśniczych, działające na podobnej zasadzie, jak samoczynne urządzenia gaśnicze (SUG) z innymi środkami gaśniczymi np. stałe instalacje mgły wodnej. W momencie uruchomienia alarmu generator aerozolu gaśniczego bardzo szybko lokalizuje pożar. Instalacje te są bardzo skuteczne przede wszystkim z uwagi na szczególne właściwości aerozolu. W tym przypadku średnica ziaren aerozolu jest kilkudziesięciokrotnie mniejsza w porównaniu do klasycznych gaśnic proszkowych czy samoczynnych urządzeń gaśniczych.

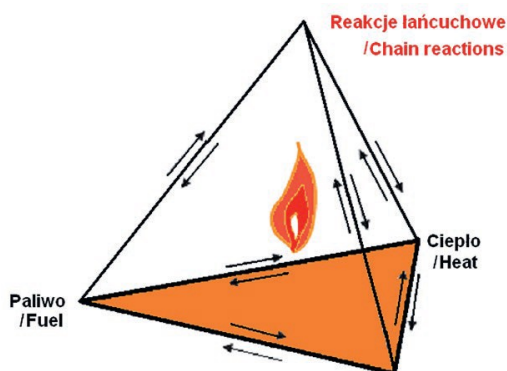
W ostatnich latach zdecydowanie rośnie jednak udział gaśnic płynowych. Na niektórych rynkach europejskich obserwuje się nawet kilkudziesięcioprocentowy wzrost zapotrzebowania na tego rodzaju gaśnice. Wiąże się to z większą świadomością w aspekcie skuteczności gaszenia, a także z aspektami ekologicznymi. Wśród wymagań klienta końcowego coraz wyższą pozycję zajmuje ekologiczność danego środka gaśniczego. W tym zakresie nie bez znaczenia są kolejne wydania Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczące substancji niebezpiecznych, które zabraniają stosowania w przemyśle coraz

większej liczby substancji niebezpiecznych, w tym stosowanych w gaśnicach kwasów perfluorowych i ich pochodnych (ang. *Perfluoroacids*).

1. Wstęp teoretyczny

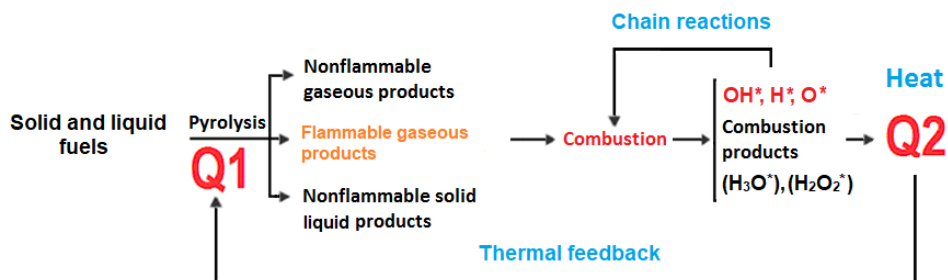
1.1 Mechanizm spalania

Mechanizm procesu gaszenia pożarów, mimo wielu lat badań, nie jest dokładnie przeanalizowany. Powszechnie zakłada się, że proces gaszenia związany jest ze spowolnieniem (inhibicją) reakcji spalania – utleniania paliwa. Aby powstał pożar, potrzebna jest obecność czterech czynników: tlenu, ciepła, paliwa i reakcji łańcuchowych. Proces spalania z reguły przedstawia się w postaci czworościanu spalania (Rysunek 1) [1].



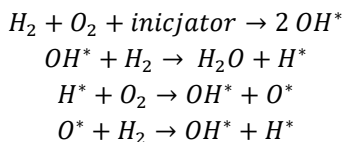
Rysunek 1. Czworościan reakcji spalania

Wyjaśnienie mechanizmu spalania zależy od formy występowania zarówno paliwa, jak i wpływu tlenu oraz środowiska, w którym zachodzą wspomniane wcześniej reakcje łańcuchowe. Najczęściej uznaje się, że paliwem w naturalnym środowisku jest wodór [5]. Innymi rodzajami paliwa są pochodne siarki, węgla lub inne, które nie występują w naturalnym środowisku. W przypadku spalania płomieniowego jedynym stanem skupienia, w którym zachodzi reakcja, jest stan gazowy. Zakłada się więc, że paliwem w przypadku spalania płomieniowego jest wodór. Schemat spalania płomieniowego przedstawiono poniżej (Rysunek 2). Do inicjacji i podtrzymania pirolizy lub parowania paliwa konieczne jest ciepło. Aby następowało sprzężenie zwrotne, niezbędna jest obecność reakcji łańcuchowych zachodzących w czasie spalania.

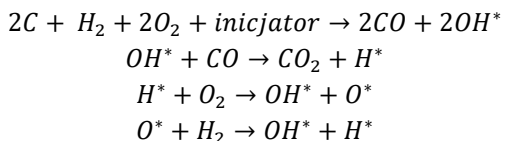


Rysunek 2. Kinetyka spalania ciała stałego

Reakcje łańcuchowe utleniania wodoru łatwo zachodzą w środowisku wody. Jest to spowodowane tym, że woda może wytwarzać aktywne rodniki utleniające OH^* , H^* , H_3O^* , O^* , H_2O_2^* , które podtrzymują spalanie. Dzięki rekombinacji rodników pożar podtrzymywany jest do wyczerpania się paliwa. Kolejne reakcje rekombinacji rodników mogą wyglądać jak poniżej:



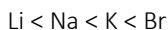
Z kolei w przypadku węgla mogą powstać związki pośrednie, które ulegają dalszemu spalaniu płomieniowemu według ogólnych reakcji:



W powyższych reakcjach gwiazdką (*) oznaczono rodniki, które w środowisku naturalnym występują w czasie rzędu pikosekund lub nie występują wcale. Uznaje się, że trwałe związanie lub usunięcie choćby jednego rodzaju rodników powinno spowodować przerwanie reakcji spalania. Jednym z najlepszych inhibitorów reakcji spalania są sole metali alkalicznych.

1.2 Inhibitory reakcji spalania

W kontekście inhibicji reakcji łańcuchowej aktywność soli metali alkalicznych z tym samym anionem rośnie w następującej kolejności:



Z kolei w przypadku związków tego samego metalu z różnymi anionami kolejność jest następująca:

forsforan < siarczan < chlorek < bromek < jodek < węglan < cyjanek < szczawian

Według powyższego schematu najlepszym środkiem gaśniczym byłby ten, który zawiera jony szczawianowe. Nie jest to jednak sól stosowana w pożarnictwie powszechnie z uwagi na silnie toksyczne właściwości szczawianów. Cyjanki także są toksyczne i szkodliwe dla zdrowia. Jon cyjanekowy w połączeniu z kationem występującym jako drugi w szeregu kationów – jodem potasowym tworzy cyjanek potasu.

Z uwagi na dostępność oraz korzystną cenę jako środki gaśnicze najczęściej stosuje się sole sodu i potasu w postaci węglanów, chlorków i fosforanów. Jednak najskuteczniejszymi inhibitorami reakcji spalania są halogenki związków organicznych (fluorki, chlorki, jodki i bromki), freony i jego fluorowcopochodne. Związki te, należące do VII grupy układu okresowego, natychmiast reagują z rodnikami w procesie spalania. Często wykorzystuje się je do uniepalniania materiałów palnych takich jak np. polimery organiczne.

Największą wadą tych związków jest dość znaczący wpływ na ziemską warstwę ozonową, przez co zostały one znacząco ograniczone lub zamienione na mocy przepisów europejskich i krajowych [6] [7]. W chwili obecnej zamienniki freonów i chlorowców mają niewielki wpływ na tzw. dziurę ozonową.

1.3 Udział wody w procesie spalania

W procesie rozpadu pirolitycznego cząstek wody powstają rodniki reakcji spalania. Sama woda jest jedyną substancją chemiczną, która występuje w przyrodzie w trzech stanach skupienia. Jako jedyna zmniejsza swoją gęstość (o ok. 9%) w procesie krzepnięcia. Charakteryzuje się dużą wartością ciepła parowania i ciepła właściwego. Te właściwości z powodzeniem wykorzystywane są do gaszenia pożaru od wielu lat. Wszystkie te właściwości, w połączeniu z niespotykaną wysoką dla cząsteczek tej wielkości temperaturą wrzenia (100°C) wynikają z jej budowy atomowej.

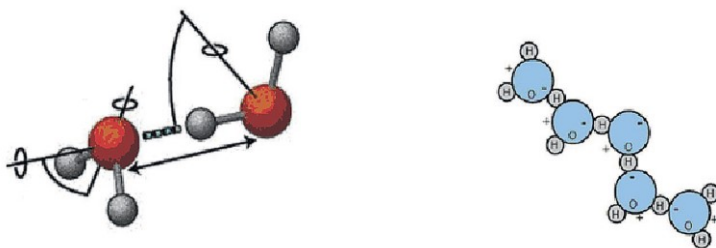
Cząsteczka wody składa się z dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu połączonych wiązaniami kowalencyjnymi. Do wiązań międzycząsteczkowych cząsteczka wody może także wykorzystać pozostałe dwie wolne pary elektronowe pochodzące od atomu tlenu. Wiązania te z natury są słabymi wiązaniami wodorowymi. W procesie tworzenia wiązań wodorowych biorą udział oddziaływania indukcyjne, dyspersyjne, elektrostatyczne i donorowo-akceptorowe. Z tego powodu domyślny tetragonalny kształt cząsteczki może zostać zaburzony. Przez fakt, że oddziaływania między cząsteczkami wody są słabe, praktycznie do dnia dzisiejszego nie jest znana dokładna struktura wody ciekłej, mimo że heksagonalna struktura lodu jest znana od 100 lat. Jednakże za pomocą znanych metod

badawczych takich jak metody rentgenowskie czy rejestracja widma podczerwieni i widm ramanowskich nie jest możliwe poznanie konfiguracji atomów z wiązaniami wodorowymi [1].

W przeszłości zakładano, że poddając badaniom małe, związane ze sobą cząsteczki wody w postaci tzw. klastrów $(\text{H}_2\text{O})_n$ będzie można zrozumieć ich naturę. Skorzystano w tym przypadku z symulacji Monte Carlo (symulacji elementów skończonych) i dynamiki molekularnej wykorzystując w tym aspekcie potencjały kwantowe. Badania te przyczyniły się do określenia struktur m. in. wody biologicznej $(\text{H}_2\text{O})_{37}$, wody zjonizowanej $(\text{H}_2\text{O})_6$ czy wody zwykłej $(\text{H}_2\text{O})_{12-18}$. W przypadku badań wody w stanie ciekłym ważny jest okres trwałości wiązań wodorowych i to z tym związany jest największy problem.

Wykorzystując metodę rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej (ang. *X-ray Emission Spectroscopy*) można obserwować cząsteczki istniejące przez czas rzędu femtosekund (10^{-15} s). Dzięki tej metodzie wykazano, że cząsteczki wody, przy pomocy wiązań wodorowych, powiązane są tylko z dwiema cząsteczkami wody, a nie z czterema jak np. w przypadku lodu [18].

Bazując na powyższych badaniach postawiono tezę, która mówi, że w wodzie możliwe jest istnienie dwóch różnych struktur: w konfiguracji tetraedrycznej o niższej gęstości i zdeformowaną strukturę cząsteczek w postaci dimerów. Wobec powyższego powstałe pierścienie i łańcuchy są prawdopodobnie najczęściej występującymi strukturami w wodzie ciekłej w przedziale temperatur od 7 do 100°C . Przykładową strukturę przedstawiono poniżej (Rysunek 3).

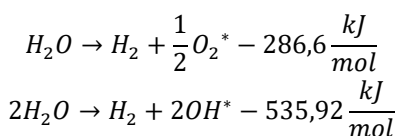


Rysunek 3. Przykładowa struktura wody w stanie ciekłym [18].

Powyższe analizy prowadzą również do wniosku, że w wodzie ciekłej znajduje się jon oksoniowy (zwany inaczej hydroniowym) o wzorze ogólnym H_3O^+ , który w warunkach podwyższonej temperatury dość łatwo ulega rozpadowi na cząsteczkę wody H_2O i jon H^+ . Powstaje on dzięki wiązaniu wodorowemu, które tworzy się między jedną z wolnych par elektronowych atomu tlenu i protonem. Jon ten ma strukturę przestrzenną w kształcie ostrosłupa prawidłowego trójkątnego, w którego wierzchołkach znajdują się trzy atomy wodoru i jeden atom tlenu. W jonie oksoniowym ładunek dodatni jest zdelokalizowany pomiędzy wszystkimi atomami wodoru. W następnym etapie (hydratacji) następuje wytworzenie przez jon hydroniowy silnych wiązań wodorowych, które łączą go z trzema

innymi cząsteczkami wody. Cząsteczki te tworzą sferę koordynacyjną o budowie tetraedrycznej. Powstały w ten sposób jon $H_9O_4^+$ jest już słabszy i ulega znacznym przemianom w przedziale temperatur od 0 do 100°C.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w niewidocznej dla oka fazie gazowej woda formuje się w postaci nanokropel tworzonych przez ok. 100 cząsteczek wody. Nanokrople o wielkości rzędu 30-100 nm w początkowym etapie będą bardzo efektywne w procesie gaszenia pożaru, ponieważ będą pobierały ciepło (energię) na zerwanie wiązań wodorowych. W dalszym etapie, w temperaturze powyżej 100°C woda występuje w postaci albo pojedynczej cząsteczki, albo dimeru. Ostatecznie cząsteczka wody dysocjuje w wysokiej temperaturze do aktywnych form rodnikowych biorących udział w reakcji spalania według schematów:



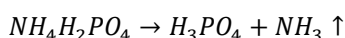
Co prawda dysocjacja termiczna wody zachodzi w jeszcze wyższej temperaturze (ok. 2000°C) natomiast w zjonizowanym, katalitycznym środowisku (np. w obecności soli) termoliza może zacząć zachodzić już w niższych temperaturach. Ponadto, jeśli istniałaby możliwość usunięcia jednego z produktów termolizy wody z udziałem rodników wodorotlenowych, dla zachowania równowagi reakcji cząsteczka wody będzie dążyła do jego uzupełnienia. Praktyczne podejście przedstawia wiązanie tlenu przy pomocy reduktora (np. sodu lub potasu, które reagują w temperaturze pokojowej) [19].

2. Związki chemiczne stosowane w środkach gaśniczych

2.1 Diwodorofosforan (V) amonu

Diwodorofosforan (V) amonu (ang. *Ammonium dihydrogen phosphate* – ADP), znany także jako fosforan jednoamonowy (ang. *Monoammonium phosphate* – MAP) jest związkiem chemicznym o wzorze ogólnym $NH_4H_2PO_4$. Jest głównym składnikiem nawozów rolniczych jak i środków gaśniczych. Pełni także ważną rolę w optyce i elektronice.

Diwodorofosforan (V) amonu jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i po przekroczeniu stałej rozpuszczalności krystalizuje z niej w postaci soli w układzie tetragonalnym jako białe lub przezroczyste graniastopy lub igiełki [15]. Jest praktycznie nierozpuszczalny w etanolu i acetonie [12]. Stały diwodorofosforan (V) amonu zaczyna rozkładać się w temperaturze ok. 210 – 250°C z wydzieleniem amoniaku. Drugim produktem tej reakcji jest stopiony kwas ortofosforowy (V).



W miarę wzrostu temperatury kwas ortofosforowy (V) przechodzi przemianę w kwas pirofosforowy (V) z wydzielaniem wody:



W toku dalszej przemiany kwas pirofosforowy (V) przechodzi w kwas metafosforowy (V), również z wydzielaniem wody.



Stechiometryczny roztwór diwodorofosforanu (V) amonu ma odczyn kwaśny (pH roztworu o stężeniu 0,1% wynosi 4,7, natomiast pH roztworu o stężeniu 5% wynosi 4,2).

Diwodorofosforan (V) amonu produkowany jest w przemyśle poprzez reakcję egzotermiczną kwasu ortofosforowego (V) z amoniakiem w odpowiednich proporcjach. Produktem reakcji jest sól w postaci krystalicznej.

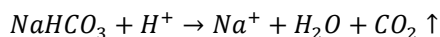
Największe światowe zapotrzebowanie na diwodorofosforan (V) amonu występuje w branży rolniczej. Sól ta jest składnikiem nawozów, które wzbogacają glebę w związek azotu i fosforu w formie przyswajalnej dla roślin. Według nomenklatury NPK (azot–fosfor–potas) tzw. nawóz MAP opisuje się jako 12–61–0 lub 12–27–0 co oznacza, że zawiera on 12% wagowych azotu pierwiastkowego oraz 61% tlenku fosforu P_2O_5 lub 27% fosforu pierwiastkowego. Fosforan jednoamonowy jest także często używany w optyce w postaci krystalicznej ze względu na jego dwójłomność. Ze względu na swoją tetragonalną strukturę sieci krystalicznej materiał ten posiada ujemną jednoosiową symetrię optyczną o charakterystycznych współczynnikach załamania światła $n_o = 1,522$ i $n_e = 1,478$ przy optycznej długości fali [15]. Kryształy fosforanu jednoamonowego znajdują także zastosowanie w piezoelektryce, co jest szczególnie ważną właściwością wymaganą w niektórych aktywnych przetwornikach sonarowych wykorzystujących magnetostrykcję (zjawisko powstawania odkształceń w ferromagnetykach pod wpływem pola magnetycznego).

W latach 50. kryształy $NH_4H_2PO_4$ w dużej mierze zastąpiły kryształy kwarcu i soli Rochelle (winian potasu i sodu $NaKC_4H_4O_6$) w przetwornikach, ponieważ są zdecydowanie łatwiejsze w obróbce niż kwarc i – w przeciwieństwie do soli Rochelle – nie rozplývają się [16]. W naturalnym środowisku fosforan jednoamonowy występuje jako rzadki minerał bifosfomit. W szczególności złoża te można spotkać na zachodnim wybrzeżu Chile i Peru oraz sąsiednich wyspach. Zarówno poprzez wydobywanie, jak i syntezę diwodorofosforanu (V) amonu rocznie produkuje się ok. 7,28 mln ton tego związku (2019) [17]. Największym producentem fosforanu jednoamonowego są Stany Zjednoczone (5 014 tys. ton w 2019 roku), Rosja (959 tys. ton w 2019 roku), Brazylia (898 tys. ton w 2019 roku), Uzbekistan (129 tys. ton w 2019 roku) i Polska (113 tys. ton w 2019 roku). 5 największych światowych producentów produkuje łącznie niemal 98% światowej produkcji tego surowca.

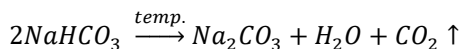
2.2 Wodorowęglan sodu

Wodorowęglan sodu (ang. *Sodium bicarbonate* lub *sodium hydrogen carbonate*) jest związkiem o wzorze sumarycznym NaHCO_3 znanym powszechnie jako soda oczyszczona. Jest to sól składająca się z kationu sodu Na^+ i anionu wodorowęglanowego HCO_3^- . Wodorowęglan sodu jest białym, krystalicznym ciałem stałym często występującym w postaci drobnego proszku. Naturalnym minerałem o tym składzie chemicznym jest termokalit. Spotykany jest także w złożach natronu (mieszaniny uwodnionego węglanu sodu i wodorowęglanu sodu) i często jest spotykany w wielu złożach mineralnych [20]. Z racji tego, że sól ta jest od dawna znana i ma szerokie zastosowanie, nabyła przez ten czas wiele różnych nazw takich jak soda oczyszczona, soda chlebowa czy soda kuchenna. Z kolei określenie pochodzące z łaciny *saleratus* oznaczające „sól gazowana” było szeroko stosowane w XIX wieku zarówno dla wodorowęglanu sodu, jak i wodorowęglanu potasu.

Obecnie soda oczyszczona stosowana jest przede wszystkim w pieczeniu jako środek spulchniający. Wchodząc w reakcję z kwasem uwalniany jest dwutlenek węgla powodujący pęcznienie ciasta tworząc charakterystyczną teksturę i ziarnistość ciast, chleba sodowego i innych potraw. Reakcję kwasowo zasadową można ogólnie przedstawić w następujący sposób:



Wodorowęglan sodu ulega rozkładowi termicznemu uwalniając dwutlenek węgla już w temperaturze ok. 80°C według reakcji:



Jednak z punktu widzenia wykorzystywania CO_2 rozkład termiczny wodorowęglanu sodu jest mało korzystny, ponieważ wydzielą się tylko połowa dostępnego dwutlenku węgla. Ponadto powstaje wtedy silnie alkaliczny węglan sodu. Typowy wodorowęglan sodu w środowisku naturalnym (kwasowym i wilgotnym) aktywuje się i traci swoje właściwości tworzenia CO_2 .

Wodorowęglan sodu znalazł również zastosowanie w pirotechnice. Jest jednym z głównych składników fajerwerków, tzw. „czarnych węży”. Efekt ten spowodowany jest rozkładem termicznym powstałym w wyniku reakcji pirotechnicznej, w wyniku którego powstaje gazowy dwutlenek węgla wytwarzający długi, węzowaty produkt spalania drugiego składnika – zwykle sacharozy.

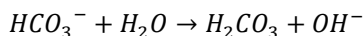
Kwaśny węglan sodu znalazł także zastosowanie jako środek gaśniczy w szczególności do gaszenia pożarów grup B i C, czyli pożarów cieczy palnych i gazów. Wrzucenie ziaren wodorowęglanu sodu do ognia powoduje w oczywisty sposób jego ogrzanie, pirolizę oraz wydzielenie się dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla jest gazem cięższym od powietrza, który utrzymując się na powierzchni płonącego materiału ogranicza dostęp tlenu. Jest także dobrą

alternatywą dla diwodorofosforanu (V) amonu, który jest zdecydowanie bardziej korozyjny z uwagi na swój odczyn, jednakże tylko w zakresie wspomnianych dwóch grup pożarowych.

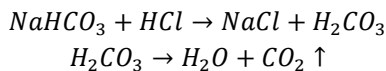
Związek ten w postaci proszku nie nadaje się do gaszenia tłuszczu i smarów, ponieważ wydzielający się dwutlenek węgla powoduje rozpryskiwanie się oleju oraz iniekcyjnie wprowadza dodatkową ilość tlenu. Na bazie tych doświadczeń zrezygnowano całkowicie z gaszenia pożarów tłuszczu i olejów jadalnych przy pomocy proszków gaśniczych [24].

Emisja dwutlenku węgla i wody w czasie rozkładu termicznego wodorowęglanu sodu eliminuje reakcje rodnikowe zachodzące w czasie pożaru płomieniowego. W ten sposób dodatkowo zachodzi gaszenie pożaru zgodnie z tzw. mechanizmem rodnikowym.

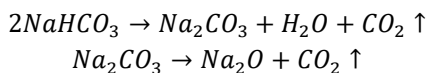
Jak wspomniano, wodorowęglan sodu jest związkiem chemicznym o charakterze amfoterycznym. Roztwory wodne są lekko zasadowe. Jon wodorowęglanowy ulega w roztworach wodnych hydrolizie według reakcji:



W aspekcie mechanizmu rodnikowego gaszenia pożaru płomieniowego, wodorowęglan sodu w materiałach gaśniczych jest często używany jako bezpieczniejsza alternatywa dla wodorotlenku sodu w celu usunięcia zanieczyszczeń kwasowych. W reakcji wodorowęglanu sodu z kwasem powstaje chlorek sodu i kwas węglowy, który praktycznie od razu rozkłada się na dwutlenek węgla i wodę:



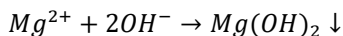
W trakcie pirolizy w zakresie temperatur od 80 do 100°C wodorowęglan sodu rozkłada się stopniowo na węglan sodu, wodę i dwutlenek węgla. Dalsze ogrzewanie przekształca węglan w tlenek. Reakcje te są kluczowe w przypadku zastosowania $NaHCO_3$ jako środka gaśniczego:



2.3 Wodorotlenek magnezu

Wodorotlenek magnezu jest nieorganicznym związkiem chemicznym o wzorze sumarycznym $Mg(OH)_2$. Występuje w przyrodzie jako minerał – brucyt. Jest białą substancją stałą o bardzo słabej rozpuszczalności w wodzie ($K_{sp} = 5,61 \cdot 10^{-12}$).

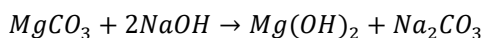
Połączenie roztworu różnych soli magnezowych z roztworem zasady prowadzi do wytrącenia osadu wodorotlenku magnezu według reakcji ogólnej:



Na skalę przemysłową wodorotlenek magnezu wytwarzany jest poprzez przemycanie wody morskiej wodą wapienną (wodnym roztworem wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Na jedną tonę $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zużywa się ok. 600 m³ wody wapiennej. W trakcie tego procesu z uwagi na znacznie lepszą rozpuszczalność wodorotlenku wapnia rzędu 10^{-6} ($K_{sp} = 5,02 \cdot 10^{-6}$) wytrąca się wodorotlenek magnezu.

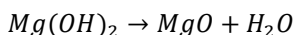
Większość wodorotlenku magnezu produkowanego przemysłowo (a także wydobywanego, choć w niewielkich ilościach) przekształcana jest w tlenek magnezu, który jest cennym związkiem chemicznym o słabym przewodnictwie elektrycznym i doskonałej termoprzewodności.

Brucyt, czyli mineralna postać wodorotlenku magnezu powszechnie występuje przede wszystkim w minerałach ilastych o strukturze typu 2:1 (np. w chlorycie), gdzie wypełnia przestrzeń międzywarstwową wraz z innymi jedno- i dwuwartościowymi kationami takimi jak Na^+ , K^+ czy Ca^{2+} . Brucyt, w którym część kationów podstawiono kationami glinu Al^{3+} otrzymuje ładunek dodatni stanowiąc składnik np. hydrotalcytu – minerału będącego uwodnionym zasadowym węglanem glinowo-magnezowym ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Hydrotalcyt jest z kolei silnym sorbentem anionowym, ale w przyrodzie występuje rzadko. Brucyt krystalizuje także w cemencie i betonie w kontakcie z wodą morską. Kation Mg^{2+} jest drugim najpowszechniej występującym kationem w wodzie morskiej zaraz za kationem sodowym Na^+ i przed kationem wapniowym Ca^{2+} . Brucyt, jako minerał pęczniący pod wpływem wody, powoduje lokalnie ekspansję objętościową odpowiedzialną za naprężenia rozciągające w betonie. Prowadzi to do powstawania pęknięć i szczelin w betonie przyspieszając jego degradację w wodzie morskiej. W podobny sposób reaguje dolomit, będący innym minerałem zawierającym jony magnezowe w postaci węglanu magnezu MgCO_3 i jest również stosowany jako kruszywo budowlane. Z wodorotlenkami alkalicznymi obecnymi w wodzie prowadzi do powstania ekspandującego brucytu według reakcji wymiany:



Naturalny wodorotlenek magnezu jest stosowany komercyjnie również jako środek uniepalniający. Większość przemysłowo stosowanego wodorotlenku magnezu pochodzi z syntezy wg wyżej wspomnianej reakcji.

Podobnie jak wodorotlenek glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ ma właściwości tłumiące dym i palność. Z dużym prawdopodobieństwem właściwość tę można przypisać rozkładowi termicznemu w temperaturze ok. 350°C o charakterze endoenergetycznym według reakcji:



Ciepło pochłonięte w czasie tej reakcji spowalnia proces palenia, a uwolniona woda rozcieńcza gazy spalinowe. Powszechne zastosowania wodorotlenku magnezu jako środka inhibującego tj. zmniejszającego palność obejmują dodatki do warstw izolacyjnych przewodów np. kable do samochodów klasy premium (Bugatti Veyron), samolotów (Airbus

A380), pokryć dachowych (np. London Olympic Stadium) czy też innych powłok ognioodpornych.

2.4 Mocznik

W XVI wieku flamandzki alchemik Johann Baptista van Helmont wprowadził pojęcie „siły życiowej” (łac. *Vis vitalis*). Do XIX wieku wierzono, że siła życiowa istniejąca w żywych organizmach pozwala na syntezę związków organicznych. W tamtych czasach nie potrafiono otrzymać żadnego związku organicznego za pomocą znanych substratów nieorganicznych. Dopiero w 1828 r. niemiecki chemik Friedrich Wöhler otrzymał mocznik jako pierwszy związek organiczny w procesie ogrzewania cyjanianu amonu. Dzięki temu odkryciu, zwanemu dzisiaj syntezą Wöhlera, rok 1828 r. i osobę Friedricha Wöhlera uznaje się za początek nowożytnej chemii organicznej.

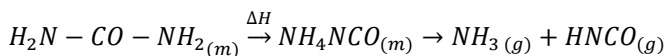
W przemyśle mocznik o wzorze sumarycznym $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji dwutlenku węgla z amoniakiem. Reakcja ta zachodzi w autoklawie w temperaturze 160–200°C pod ciśnieniem 100-200 atm. Mocznik tworzy bezbarwne kryształy w formie długich, bezbarwnych igieł. Jest higroskopijny i łatwo rozpuszczalny w wodzie. Topi się w temperaturze ok. 133°C, a przy dalszym ogrzewaniu ulega rozkładowi jeszcze przed osiągnięciem temperatury wrzenia.

Mocznik ma bardzo szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Stosuje się go jako nawóz do wszystkich rodzajów gleb z wyjątkiem tych o granicznych wartościach pH (bardzo niskich lub bardzo wysokich). Sprawdza się także jako reduktor przy katalitycznej reakcji służącej oczyszczaniu spalin tj. do produkcji płynu AdBlue. Szerokie zastosowanie mocznika sprawia, że jego produkcja z roku na rok rośnie. W 2019 roku wyprodukowano łącznie ponad 72,4 mln ton tego surowca. Największymi światowymi producentami mocznika są Indie (24,5 mln ton), Rosja (8,6 mln ton), Indonezja (7,7 mln ton), Pakistan (6,2 mln ton) i Stany Zjednoczone (6,1 mln ton). Te 5 krajów odpowiada łącznie za ponad 73% światowej produkcji. Polska plasuje się na 10 miejscu z roczną produkcją rzędu 1,5 mln ton [17].

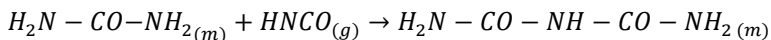
Rozkład termiczny mocznika jest dość skomplikowanym i trudnym procesem. Istnieje wiele zmiennych, które determinują faktyczny przebieg rozkładu termicznego mocznika. Przebieg ten zależy między innymi od atmosfery rozkładu termicznego, czyli gazów, który temu procesowi towarzyszy, szybkości ogrzewania, a także faktu, czy cały proces dzieje się w otwartym, czy zamkniętym układzie. Biorąc pod uwagę standardowy rozkład termiczny mocznika, przebiegający w atmosferze azotu (dominujący składnik powietrza) z szybkością ogrzewania 10°C/min oraz w otwartym zbiorniku proces ten można podzielić na 4 etapy [22].

W pierwszym etapie (do 190°C) mocznik zaczyna topić się w temperaturze ok. 133°C. Stopiony mocznik następnie przechodzi samorzutnie w izocyjanian amonu, który z kolei szybko endotermicznie rozkłada się do gazowego amoniaku i kwasu izocyjanowego według poniższej reakcji w zapisie półstrukturalnym. W kolejnych rozważaniach obok wzoru

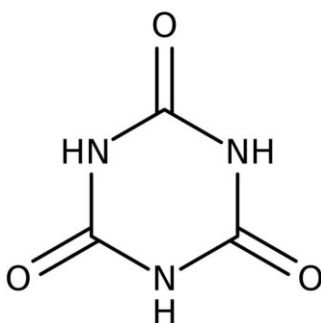
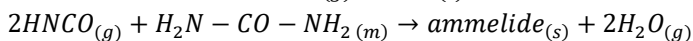
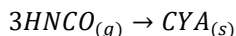
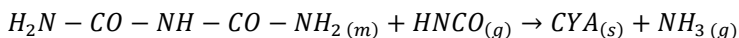
danej substancji oznaczenie (s), (m), (g) oznaczać będzie stany skupienia: stały (ang. *solid*), ciekły (ang. *melted*) i gazowy (ang. *Gaseous*).



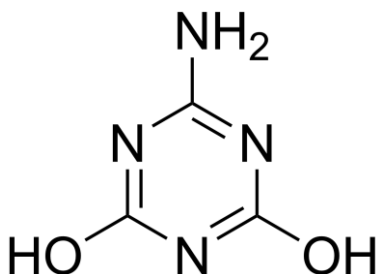
Dalsze ogrzewanie w tym etapie do temperatury ok. 160°C prowadzi do przyspieszenia rozkładu termicznego mocznika, a także innych reakcji endotermicznych pomiędzy stopionym mocznikiem, a gazowym kwasem izocyjanowym, w efekcie której powstaje biuret:



Pomiędzy 160°C, a 190°C mocznik nadal paruje i się rozkłada, a z kolei kwas izocyjanowy HCNO reaguje ze stopionym mocznikiem, w efekcie czego ponownie powstaje biuret. W tym zakresie temperatur pojawiają się także kolejne, równoległe biegnące reakcje endotermiczne. Niewielka na tym etapie ilość kwasu izocyjanowego zaczyna reagować z biuretem lub sama ze sobą tworząc kwas cyjanurowy (CYA) (Rysunek 4) lub z mocznikiem, w efekcie czego powstaje 6-amino-2,4-dihydroksy-1,3,5-triazyna (ang. *ammelide*) (Rysunek 5). W tym zakresie temperatur mogą więc, z różną intensywnością, zachodzić następujące reakcje:

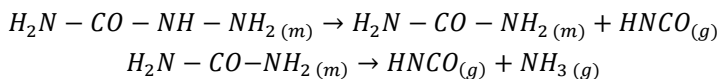


Rysunek 4. Wzór cząsteczki kwasu cyjanurowego (CYA)

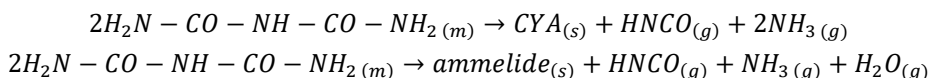


Rysunek 5. Wzór cząsteczki 6-amino-2,4-dihydroksy-1,3,5-triazyny (ang. *ammelide*)

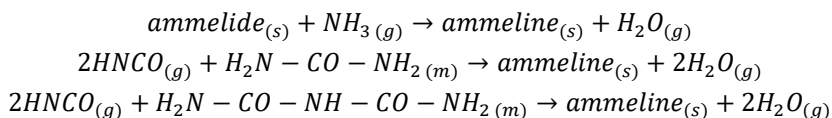
Drugi etap rozkładu termicznego mocznika (do 250°C) rozpoczyna się od rozkładu termicznego stopionego biuretu do kwasu izocyjanowego i niestabilnego w tym zakresie temperatur mocznika, który praktycznie od razu rozkłada się również do kwasu izocyjanowego i amoniaku. Reakcja ta zachodzi w około 193°C i można uznać że jest odwrotną w stosunku etapu pierwszego:

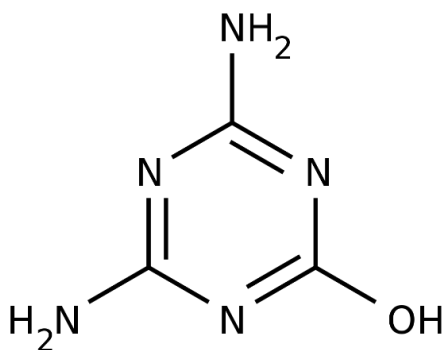


Równolegle zachodzą także reakcje, których produktami są kwas cyjanurowy i 6-amino-2,4-dihydroksy-1,3,5-triazyna:



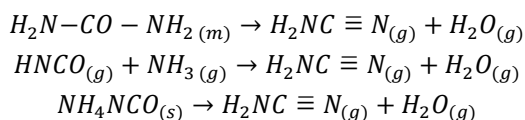
W miarę dalszego ogrzewania 6-amino-2,4-dihydroksy-1,3,5-triazyna reaguje z gazowym amoniakiem, przez co powstaje 4,6-diamino-2-hydroksy-1,3,5-triazyna (ang. *ammeline*) (Rysunek 6). Związek ten może także powstawać w wyniku bezpośredniej reakcji kwasu izocyjanowego z mocznikiem lub biuretem:



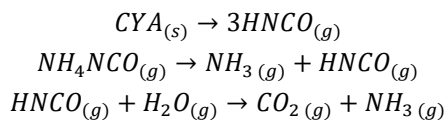


Rysunek 6. Wzór cząsteczki 4,6-diamino-2-hydroksy-1,3,5-triazyny

W wyniku powyższych reakcji cały układ wypełniony jest różnymi związkami, które – szczególnie w wysokiej temperaturze – reagują ze sobą tworząc kolejne, nowe związki. Kolejnym produktem reakcji rozkładu jest cyjanamid, który może powstać na 3 sposoby: Przez dehydratację mocznika, w wyniku reakcji kwasu cyjanowego z amoniakiem lub przez dehydratację izocyjanianu amonu:



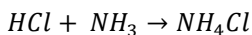
W trzecim etapie rozkładu termicznego (do 360°C) w układzie pozostaje około 5% początkowej masy mocznika. Na tym etapie dochodzi do rozkładu termicznego kwasu cyjanurowego, cyjanianu amoniaku oraz samego kwasu izocyjanowego do prostych związków w fazie gazowej, kończąc reakcję rozkładu termicznego mocznika:



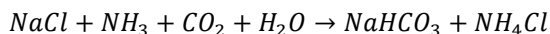
Całość procesu rozkładu termicznego mocznika i jego złożoność z racji endotermiczności nie pozostaje bez wpływu na możliwości odbioru ciepła przez ten związek w aspekcie gaszenia pożaru.

2.5 Chlorek amonu

Chlorek amonu, potocznie nazywany salmiakiem, jest najstarszą znaną solą amonową. Powstaje w reakcji kwasu solnego i amoniaku lub w reakcji gazowego chlorowodoru i amoniaku przy niewielkim udziale pary wodnej:



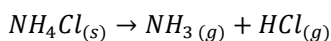
Jest także efektem ubocznym drugiego etapu produkcji sody metodą Solvaya:



Chlorek amonu jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, a wskutek hydrolizy tej soli odczyn wodnego roztworu jest lekko kwaśny. Krystalizuje w układzie regularnym o sieci przestrzennej typu chlorku cezu ($Pm\bar{3}m$). Istnieje także odmiana wysokotemperaturowa – powyżej 185°C chlorek amonu przechodzi w sieć krystaliczną o strukturze typu chlorku sodu ($Fm\bar{3}m$) [23]. W wyniku ogrzewania sublimuje, czego produktami jest amoniak i chlorowodór. Całkowita dysocjacja termiczna zachodzi w temperaturze ok. 345°C.

Podobnie jak poprzednie związki chemiczne chlorek amonu ma bardzo szerokie zastosowanie. Jest używany w ogniach Leclanchego jako elektrolit oraz świetnie sprawdza się jako substancja pomocnicza przy lutowaniu czy cynkowaniu.

Reakcja rozkładu termicznego chlorku sodu przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie występuje efekt endoenergetyczny w temperaturze ok. 190°C. Jest to przemiana fazowa chlorku amonu powiązana ze zmianą konfiguracji przestrzennej z $Pm\bar{3}m$ do $Fm\bar{3}m$. W czasie tej przemiany nie rejestruje się spadku masy próbki. Następnie, w temperaturze ok. 200°C chlorek amonu zaczyna się rozkładać według reakcji:



Ciepło potrzebne do przeprowadzenia tej reakcji to aż 176 kJ/mol NH_4Cl (ok. 3 300 J/g). Zjawisko to jest wykorzystywane w kontekście projektowania środków gaśniczych na bazie chlorku amonu. Ponadto w przypadku gaszenia pożaru ciał stałych (grupy A) roztworem chlorku amonu nie stwierdzono zachodzenia żadnych reakcji pomiędzy środkiem gaśniczym, a płonącym materiałem (np. drewnem). Całość środka gaśniczego odparowuje, co znowu wiąże się z pobraniem ciepła. Tak więc jedynym mechanizmem gaszenia roztworem NH_4Cl jest odbiór ciepła z pożaru. Dokładna charakterystyka efektów cieplnych jest przedmiotem niniejszej rozprawy.

3. Środki gaśnicze

3.1 Proszki gaśnicze

Przez wiele lat prowadzono badania nad zależnością pomiędzy skutecznością gaśniczą, a stopniem rozdrobnienia proszku. Stwierdzono, że większe rozdrobnienie proszku poprawia skuteczność gaśniczą. Jest to spowodowane zwiększeniem sumarycznej powierzchni ziaren

proszku i idącą w parze energią powierzchniową. Większa powierzchnia kontaktu między płomieniem a ziarnami proszku pozwala na skuteczną neutralizację wolnych rodników i inhibicję procesu spalania. Jednakże zbyt duże rozdrobnienie proszku (nanoproszki) powoduje ich aglomerację.

Ponadto porywanie małych ziaren proszku w podręcznym sprzęcie gaśniczym w strumieniu konwekcyjnym (pionowym strumieniu gorącego powietrza) nad płomieniem również obniża skuteczność gaszenia. Badania wykazały, że w tym przypadku najkorzystniejszy zakres średnicy ziarnowej to przedział od 15 do 35 μm [10].

3.1.1 PROSZKI GAŚNICZE TYPU ABC

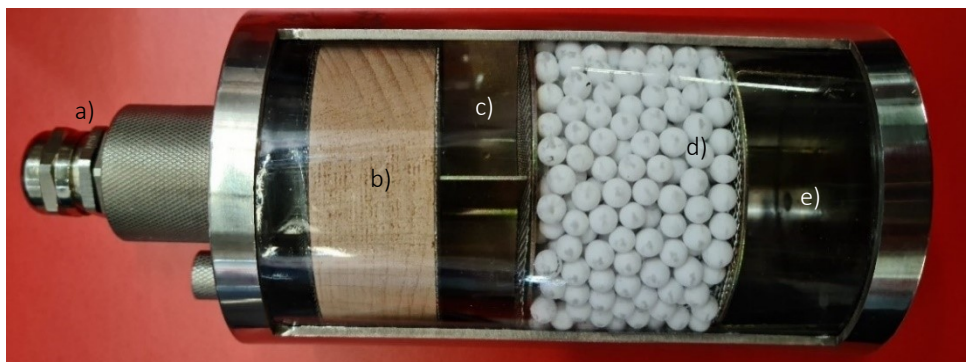
Obecnie w gaśnicach dostępnych na rynkach europejskich stosuje się mieszaninę składającą się w 10 ÷ 20% z diwodorofosforanu (V) amonu, 70 ÷ 80% z siarczanu (VI) amonu i innych dodatków mających na celu poprawę właściwości reologicznych i hydrofobowych. Ogólnie proszki zawierające diwodorofosforan (V) amonu nazywane są proszkami typu ABC.

3.1.2 PROSZKI GAŚNICZE TYPU BC

W gaśnicach dostępnych na rynku spotyka się różne mieszaniny. Najczęściej jest to siarczan (VI) potasu lub wodorowęglan sodu i węglan wapnia oraz inne dodatki poprawiające właściwości reologiczne i hydrofobowe. Są to bardzo skuteczne środki gaszące i często przeprowadza się ich modyfikację. Miedzy innymi jest to przedmiot niniejszej rozprawy.

3.2 Generatory aereozoli gaśniczych

Generator gaśniczy to urządzenie, w którym powstaje aerosol przeznaczony do gaszenia ognia. Wewnątrz generatora znajduje się wypraska składająca się z nieorganicznych związków potasu (głównie azotanów), które w ciągu kilku do kilkunastu sekund zostają rozbite na drobiny nano- i mikrometryczne, by mogły przez długi czas utrzymywać się w powietrzu. Powstały w ten sposób aerosol wychwytuje wolne rodniki obecne w procesie spalania płomieniowego prowadząc do inhibicji utleniania. Atomizacja nano- i mikroziaren czynnika gaszącego zachodzi poprzez gwałtowną przemianę fizykochemiczną przebiegającą w wysokiej temperaturze. Rosnąca temperatura powoduje zarazem wzrost ciśnienia w generatorze, który wyrzuca powstały aerosol. Aby uchronić cały generator przed przegrzaniem, stosuje się okładziny termoodporne oraz specjalny układ chłodzenia (chłodziwo ceramiczne) wewnątrz generatora. Zastosowanie tych rozwiązań pozwala na stworzenie takiego rozwiązania, że emitowany aerosol ma temperaturę ok. 60°C, która jest bezpieczna dla otoczenia. Poglądowe zdjęcie generatora przedstawia Rysunek 7.



Rysunek 7. Poglądowe zdjęcie generatora aerozolu gaśniczego

Na powyższym rysunku wyszczególnić można następujące elementy generatora:

- a) zapalnik – element uruchamiający generator w sposób elektryczny, termiczny lub manualny,
- b) wyrzask składająca się głównie z azotanów potasu,
- c) komora rozprężająca,
- d) chłodziwo,
- e) układ wyrzutowy – zestaw dysz wylotowych.

II. Cel i zakres pracy

W pracy przeanalizowano działanie oraz skuteczność gaśniczą różnych środków gaśniczych takich jak: aerozole gaśnicze (gaszenie proszkami o nanometrycznej wielkości ziaren), proszki gaśnicze o wymiarach mikrometrycznych stosowane do gaszenia pożarów grupy B (pożarów cieczy palnych) oraz C (pożarów gazów) z różnym udziałem dodatku wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$, a także wodne ekologiczne roztwory gaśnicze stosowane do gaszenia pożarów grupy A (pożary ciał stałych) i ewentualnie grupy F (pożary tłuszczu oraz olejów jadalnych) przy zastosowaniu systemów mgłowych.

Ustalono następujący zakres pracy:

- W przypadku generatorów aerozoli gaśniczych: rozkład i skład ziarnowy oraz ich aglomerację w funkcji czasu i wilgotności powietrza w aspekcie skuteczności atomizacji.
- W przypadku gaśnic przenośnych proszkowych: parametry reologiczne (funkcja płynięcia, krzywa zagęszczania), rozkład ziarnowy, zdolność do odbioru ciepła oraz szybkość ugaszenia pożaru i temperatury mierzone nad tacą w czasie gaszenia pożaru testowego grupy B. Określenie wpływu dodatku wodorotlenku magnezu w aspekcie skuteczności gaśniczej.
- W przypadku gaśnic przenośnych płynowych: skuteczność gaśniczą pożarów grupy A nowych roztworów wodnych wraz z ich charakterystyką fizykochemiczną.

Przyjęto następujące tezy:

- 1) Wilgotność środowiska pożaru ma istotny wpływ na atomizację nanoproszku.
- 2) Wodorotlenek magnezu wpływa dodatnio na skuteczność gaśniczą pożaru grupy B poprzez zmianę mechanizmu gaszenia.
- 3) Płynne środki gaśnicze na bazie mocznika mogą istotnie polepszać skuteczność gaśniczą gaśnic płynowych.

W niniejszej pracy zastosowano specyficzne metody dostosowane do rodzajów środków gaśniczych. Z tego względu ich opis i rodzaj urządzeń umieszczono w dalszej części opracowania w poszczególnych rozdziałach dotyczących analizowanych środków.

8. Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było przeanalizowanie mechanizmów gaszenia trzech popularnych rodzajów środków gaśniczych: nanoaerozoli, mikroproszków oraz płynów gaśniczych. Przedstawione w Rozdziale II tezy zostały pozytywnie zweryfikowane.

Generatory aerozoli gaśniczych to bardzo skuteczne urządzenia, które nadają się do gaszenia wszystkich pożarów z wyjątkiem pożarów grupy D. Głównym zadaniem aerozolu gaśniczego o wymiarach nanometrycznych jest spowolnienie reakcji utleniania i redukcji ognia poprzez heterogeniczne hamowanie wolnych rodników. Każda cząstka nanoproszku absorbuje wolne rodniki hamując rozprzestrzenianie się pożaru i ostatecznie doprowadzając do jego ugaszenia. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy wykazały, że wilgotność środowiska w czasie pożaru ma istotny wpływ na aglomerację ziaren nanoproszku gaśniczego. Dyspersja aerozoli jest najlepsza przy wilgotności względnej na poziomie ok. 70%.

Proszkowe gaśnice przenośne stanowią jeden z najpopularniejszych sprzętów gaśniczych, w szczególności w przypadku gaśnic jednokilogramowych typu BC, tak zwanych gaśnic samochodowych. Modyfikacja składu proszku gaśniczego poprzez zamianę wodorowęglanu sodu na wodorotlenek magnezu poprawia właściwości endoenergetyczne proszku gaśniczego w całym zakresie temperatur. Jednakże całkowita zamiana wodorowęglanu sodu na wodorotlenek magnezu nie przynosi pozytywnych skutków z uwagi na zbyt niską temperaturę pożaru pod koniec gaszenia. Zawartość 10-15% $Mg(OH)_2$ oraz 5-10% $NaHCO_3$ jest optymalnym składem proszku gaśniczego typu BC modyfikującym sam mechanizm gaszenia pożaru grupy B.

Coraz popularniejsze gaśnice płynowe stanowią coraz większe wyzwanie dla producentów sprzętu gaśniczego w szczególności z punktu widzenia ochrony środowiska. Opracowany w tej pracy nowy dodatek do gaśnic płynowych składający się z roztworu diwodorofosforanu (V) amonu oraz mocznika pozwala na podniesienie skuteczności gaśniczej o 160% w stosunku do gaśnicy o tej samej konstrukcji i zawierającej wyłącznie wodę demineralizowaną. Ponadto, z uwagi na zwyczajowe zastosowanie tych związków chemicznych jako nawozów, opracowany w niniejszej rozprawie środek gaśniczy pozwala na szybsze odtworzenie środowiska, np. po pożarze lasów.

IV. Wnioski

Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy sformułowano następujące wnioski:

- 1) W suchym (30% wilgotności) i bardzo wilgotnym (90% wilgotności) środowisku liczba cząstek aerozolu w funkcji czasu maleje z powodu aglomeracji i zbrylania.
- 2) Największy udział ziarnowy (moda), mediana i średnia wartość średnicy ziarnowej aerozolu wzrasta od 20 do 50 nm w zależności od wilgotności powietrza.
- 3) Najkorzystniejsze warunki atomizacji aerozolu gaśniczego występują w atmosferze o wilgotności około 70%, co może wiązać się z efektywniejszym wychwytywaniem rodników z łańcuchowych reakcji rodnikowych zachodzących w płomieniach.
- 4) Dodatek wodorotlenku magnezu do mikroproszku gaśniczego typu BC pogarsza właściwości reologiczne i zwiększa zdolność do samozagęszczania się. Tangens kąta nachylenia krzywej płynięcia rośnie z wartości 0,258 dla proszku zawierającego 5% $Mg(OH)_2$ do 0,330 dla proszku zawierającego 20% $Mg(OH)_2$. Jest to zjawisko niekorzystne. Jednakże – w warunkach naprężeń, jakie panują w zbiorniku gaśnicy – różnice te są nieistotne.
- 5) Dodatek wodorotlenku magnezu znacząco poprawia właściwości proszku z punktu widzenia odbioru ciepła (z $-47,27$ J/g dla proszku zawierającego wodorotlenku magnezu do $-213,6$ J/g dla proszku zawierającego 20% $Mg(OH)_2$). Biorąc pod uwagę cały zakres temperatur, zastosowanie wodorotlenku magnezu pozwala na szybszy i efektywniejszy odbiór ciepła z pożaru, a co za tym idzie – ugaszenie pożaru przy użyciu mniejszych ilości proszku gaśniczego.
- 6) Analiza chemiczna EDS potwierdziła, że proszki gaśnicze zawierają węglan wapnia, wodorowęglan sodu i wodorotlenek magnezu, a także glinokrzemian sodu i krzemionkę jako środki hydrofobowe.
- 7) Pożary testowe wykazały, że całkowita rezygnacja z wodorowęglanu sodu w składzie proszków gaśniczych utrudnia gaszenie pożaru grupy B. Gdy temperatura pożaru spada poniżej $350^{\circ}C$, wodorotlenek magnezu nie rozkłada się, przez co odbiór ciepła z pożaru jest utrudniony.
- 8) Zastosowanie proszków gaśniczych zawierających 10–15% wodorotlenku magnezu pozwala na lepsze właściwości odbioru ciepła, zarówno na początku, jak i na końcu procesu gaszenia pożaru. Na początku pożar gaszony jest poprzez rozkład termiczny wodorotlenku magnezu (tj. gdy temperatura wynosi powyżej $350^{\circ}C$), a następnie przez rozkład termiczny wodorowęglanu sodu.

- 9) Rozkład ziarnowy poszczególnych zestawów mikrometrycznego proszku nie ma istotnego wpływu na skuteczność gaśniczą, co potwierdzono analizą według modelu Rosina-Rammlera-Benetta.
- 10) Opracowany w niniejszej rozprawie dodatek do gaśnic płynowych ma duże zdolności do odbioru ciepła w zakresie temperatur 0–400°C. W przypadku suchych składników płynu, który pozytywnie zaliczył test pożarowy 34A, odbiór ciepła wynosi ponad 1 000 J/g.
- 11) Opracowana receptura dodatku do gaśnic płynowych pozwala na zwiększenie skuteczności gaśniczej o ponad 160% w stosunku do gaśnicy o takiej samej konstrukcji napełnionej wodą demineralizowaną.
- 12) Dodatek do gaśnic płynowych jest ekologicznym roztworem zawierającym nawozy stosowane powszechnie w rolnictwie.

Bibliografia

- [1] Izak P, Kidoń A., Mastalska-Popławska J. *Mechanizm działania aerozolu gaśniczego*, Bezpieczeństwo i technika pożarnicza, ISSN 1895-8443.
- [2] Mimani T., Fire synthesis, „Resonance” 2000, 2, 51.
- [3] Fire Safety Advance Centre *Information about the Fire Triangle/Tetrahedron and Combustion*, (dostęp elektroniczny) <http://www.firesafe.org.uk/information-about-the-fire-triangle-tetrahedron-and-combustion>.
- [4] Kowalewicz A., *Podstawy procesów spalania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, 243-247.
- [5] SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 2002, NFPA-Massachusetts.
- [6] Rozporządzenie WE nr 842/2006 z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych.
- [7] Ustawa z dnia 15 maja 2015 r. o substancjach zubożających warstwę ozonową oraz o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych (Dz. U. 2015 Nr 881).
- [8] Min, H.; Dayong, X.; Ru, Z.; Pan, X.; Renming, P. *Simulation Research of Superfine Powder Extinguishing Agent Movement*. Procedia Eng. 2012, 45, 1031–1038.
- [9] Zhao, J.; Lu, S.; Fu, Y.; Shahid, M.U.; Zhang, H. Application of ultra-fine dry chemicals modified by POTS/OBS for suppressing aviation kerosene pool fire. *Fire Saf. J.* 2020, 118, 103148.
- [10] Wilczkowski S. *Środki gaśnicze*, wyd. Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej w Krakowie, Kraków 1999.
- [11] Norma EN 1568-2:2018.
- [12] Dejun Xu, Xing Xiong, Lin Yang, Zhiye Zhang, and Xinlong Wang (2016): Determination of the Solubility of Ammonium Dihydrogen Phosphate in Water-Ethanol System at Different Temperatures from 283.2 to 343.2 K. *Journal of Chemical Engineering Data*, volume 61, issue 1, s. 78–82.
- [13] Wang Y., Zhu X., Huang Y., Zheng C., Gao X. New insights into catalytic pyrolysis mechanisms and reaction pathways of urea pyrolysis on V–Ti catalyst surfaces, *RSC Advances*, Issue 109, 2016.
- [14] Norma EN 615:2009.
- [15] Yariv A., Yeh P. *Optical waves in Crystals*. Wiley, Inc. 1984.
- [16] Hackmann W. *Seek and Strike: Sonar, Anti-Submarine Warfare and the Royal Navy, 1914-1954*. Her Majesty's Stationery Office, 1984..
- [17] World Data Atlas, <http://knoema.com> (dostęp: 6.10.2021).
- [18] Tokushima T. et al., High Resolution X-Ray emission spectroscopy of liquid water: the observation of two structural motif, *Chemical Physics Letters*, 2008, 460, 390.

- [19] Meng S. et al., Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture, *Nano Research* 2015, 10, 2085-3086.
- [20] Mineral Springs – an overview. ScienceDirect Topics (<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/mineral-springs>) – dostęp: 6.10.2021.
- [21] Consumer Medicine Information *Sodium Bicarbonate Intravenous Infusion* – dostęp: 6.10.2021.
- [22] Schaber P., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B., Brauer J. *Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel*, *Thermochemica Acta*, vol. 424, issues 1-2, str. 131-142, 2004.
- [23] H. G. Stewart, T. D. Humphries, D. Sheppard, M. Tortoza, M. Sofianos, S. Liu and C. Buckley, *J. Mater. Chem. A*, 2019, DOI: 10.1039/C9TA00192A.
- [24] Norma PN-EN 3-7:2004+A1:2008.
- [25] Skubacz K., Wojtecki Ł., Urban P. The influence of particle size distribution on dose conversion factors for radon progeny in the underground excavations of hard coal mine J. *Environ. Radioact.* 2016, 162-163, 68-79.
- [26] Kuang K., Huang X., Liao G. A comparison between superfine magnesium hydroxide powders and commercial dry powders on fire suppression effectiveness, *Process safety and environment protection* 86, 2008, 182-188.
- [27] Patent nr US3536620A Fire extinguishing compositions comprising the reaction products of urea and a bicarbonate, carbonate or hydroxide of sodium or potassium, 1967, <https://patents.google.com/patent/US3536620A/en>.
- [28] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 7 czerwca 2010 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów (Dz. U. 2010 nr 109 poz. 719).
- [29] Izak P. *Reologia w ceramice*, wydanie drugie poprawione i uzupełnione, wydawnictwo AGH, Kraków 2017.