

mł. bryg. dr inż. Andrzej MIZERSKI
bryg. mgr inż. Mirosław SOBOLEWSKI
Katedra Podstaw Rozwoju i Gaszenia Pożarów
Zakład Środków Gaśniczych

ROZSZERZONA CHARAKTERYSTYKA ŚRODKÓW PIANOTWÓRCZYCH STOSOWANYCH W POŻARNICTWIE I RATOWNICTWIE CHEMICZNYM

Przedstawiono propozycje dotyczące dodatkowych, niezależnych badań oceniających jakość środków pianotwórczych. Standardowe parametry środków pianotwórczych osiągalne w materiałach informacyjnych producentów nie są w wielu przypadkach wystarczające dla użytkowników. Dodatkowe dane byłyby szczególnie użyteczne w przypadku środków typu S i A, najczęściej stosowanych w działaniach gaśniczych i ratowniczych PSP. Takimi ważnymi dodatkowymi informacjami są: zdolności pianotwórcze i właściwości pian w niskich temperaturach wody (w pobliżu 0 °C) i wysokich (ok. 35 °C), zdolności zwilżające, wpływ na środowisko, właściwości myjące, emulgujące oraz przydatność do wytwarzania pian dekontaminacyjnych.

The article presents proposal concerning additional, independent evaluation of foaming agents. Standard specifications for foam concentrates and available manufacturer's information could be, in many cases, insufficient for user. Additional data on foaming agent would be useful especially for class S and A agents, which may be used in wide variety of firefighting and rescue operations. These important, additional evaluations are as follows: foaming ability and foam performance at low (near 0 °C) and high (35 °C) water temperatures, wetting capability of solutions, environmental impact parameters (COD and BOD), cleaning and emulsifying capability.

Wstęp

Piany gaśnicze są we współczesnej ochronie przeciwpożarowej niezbędnym, wymaganym przez przepisy środkiem stosowanym do walki z pożarami paliw nadtowych i innych cieczy palnych oraz do zabezpieczeń obiektów magazynowych z cieczami palnymi [1]. Do tych zastosowań przeznaczone są przede wszystkim środki pianotwórcze fluoroproteinowe (FP), fluoroproteinowe tworzące film wodny (FFFP) oraz syntetyczne tworzące film wodny (AFFF). Można więc uznać, że klasyczne środki pianotwórcze są środkami klasy B. Poza tym podstawowym, rozwijającym się od lat 30. XX wieku obszarem zastosowań, piany gaśnicze stają się

obecnie ważnym środkiem gaśniczym stosowanym w działaniach ratowniczo-gaśniczych prowadzonych przez straże pożarne. Piany stosuje się w ratownictwie lotniczym i drogowym do gaszenia pożarów grupy A (w tym także pożarów w budynkach i pomieszczeniach), zabezpieczania materiałów palnych przed nagrzewaniem, zabezpieczania rozlewisk cieczy. Piany mogą być także podawane przy użyciu gaśnic przenośnych i przewoźnych [2]. W przypadkach zagrożeń związanych z cieczami palnymi najlepsze efekty daje tu zastosowanie środków pianotwórczych typu AFFF, w pozostałych przypadkach w działaniach straży pożarnych oraz w sprzęcie podręcznym stosuje się środki pianotwórcze syntetyczne typów S i A. Wszystkie środki pianotwórcze wprowadzane do użycia w ochronie przeciwpożarowej w Polsce muszą mieć świadectwa dopuszczenia do użytkowania, wydawane przez Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwożarowej, na podstawie odpowiedniego Rozporządzenia Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji [3]. Warunkiem uzyskania dopuszczenia jest spełnienie wymagań określonych w Polskich Normach oraz Wymagań Techniczno-Użytkowych (WTU), przedstawionych w Załączniku nr 2 do Rozporządzenia. Wymagania dla środków pianotwórczych przedstawione są obecnie w Polskich Normach PN-EN 1568 (część 1:2002, część 2:2002, część 3:2003, część 4:2003) [4, 5, 6, 7], które zastąpiły dotychczasowe normy z grupy C- 83603, w tym także arkusz, określający wymagane parametry środków: PN-92/C-83603/20. Wymienione normy dotyczą **wyłącznie** środków pianotwórczych przeznaczonych do wytwarzania pian do gaszenia pożarów cieczy, co sprawia, że środki pianotwórcze, które miałyby służyć do gaszenia tylko pożarów grupy A także muszą być dopuszczane do stosowania na podstawie norm dla środków klasy B.

Uzyskanie dopuszczenia do użytkowania zgodnie z opublikowanymi WTU oznacza, że dany środek pianotwórczy spełnia pewne przyjęte minimum wymagań dotyczących jakości pian ciężkich i ich skuteczności gaśniczej. Spełnienie wymagań PN-EN 1568 potwierdza dodatkowo odporność środka na przechowywanie w warunkach zmiennych temperatur oraz możliwość wytwarzania dobrych pian średnich lekkich (części 1. i 2. normy). Źródłem innych informacji o środkach pianotwórczych, umożliwiających ich porównanie i dobór do planowanych zastosowań mogą być obecnie tylko materiały informacyjne producentów.

Brak rozszerzonych informacji o właściwościach środków pianotwórczych jest szczególnie odczuwalny w przypadku środków typów S i A, których zastosowania wykraczają poza gaszenie pożarów grupy B [8].

Dostępne informacje o środkach pianotwórczych

Przy zakupie większej partii środka pianotwórczego należy sformułować stawiane mu wymagania, zależne od jego przeznaczenia, a następnie dokonać wyboru po rozpoznaniu oferty rynkowej. Służby ochrony przeciwpożarowej obiektów przemysłu rafineryjnego, petrochemicznego i chemicznego zainteresowane są

przede wszystkim skutecznymi środkami bezpośredniego gaszenia pożarów cieczy typu FFFP, AFFF, bądź też ich alkoholoodpornymi wersjami. Jednocześnie w obiektach takich powinny znajdować się też środki pianotwórcze służące do zwalczania niewielkich pożarów lub zabezpieczania prac stwarzających zagrożenie pożarowe. Do takich celów służyć mogą środki typu FP, P lub S. W przypadku, gdy w instalacji gaśniczej musi znajdować się roztwór środka pianotwórczego, wybrać trzeba środek, którego roztwory nie będą zmieniały z czasem swoich właściwości, co z reguły wyklucza stosowanie środków typu S, zawierających wrażliwe na takie warunki surfaktanty¹ anionowe. Z kolei do zastosowań w codziennych działaniach ratowniczych straży pożarnych odpowiednie są środki typu S, z których można wytworzyć piany od ciężkich do lekkich, nadające się do stosowania w charakterze zwilżaczy, które mogą też być z powodzeniem stosowane w ratownictwie chemicznym i drogowym, w razie braku specjalnych emulgatorów, czy też środków do zmywania zanieczyszczeń olejowych [9].

Wybór typu środka pianotwórczego dla konkretnych zastosowań nie sprawia trudności działającemu w branży fachowcowi. Zwykle należy jednak jeszcze zastanowić się nad dodatkowymi wymaganiami związanymi ze specyfiką zastosowań i stosowanym sprzętem pianowym. Do ważnych parametrów należą stężenie robocze roztworu pianotwórczego i minimalna temperatura stosowania (temperatura krzepnięcia). Kryterium decydującym o zakupie środka jest już następnie przede wszystkim cena i dodatkowe informacje uzyskane od producentów. Jednak korzystanie z folderów reklamowych wymaga pewnej wiedzy niezbędnej dla odróżnienia danych, sformułowań i zabiegów czysto marketingowych od rzeczywiście przydatnych i obiektywnych informacji.

W firmowych materiałach informacyjnych o środkach pianotwórczych występują zwykle następujące dane:

- ❖ Ogólny skład jakościowy koncentratu;
- ❖ Przeznaczenie;
- ❖ Stężenie (lub stężenia w przypadku tzw. środków wielozakresowych) pianotwórczego roztworu roboczego;
- ❖ Możliwość stosowania z wodami o podwyższonym zasoleniu;
- ❖ Gęstość koncentratu;
- ❖ Lepkość koncentratu;
- ❖ Temperatura krzepnięcia lub minimalna temperatura stosowania koncentratu;
- ❖ pH koncentratu, a niekiedy także roztworu roboczego;
- ❖ Dopuszczalna zawartość osadu w koncentracie;
- ❖ Odporność na zamrażanie i rozmrażanie;
- ❖ Właściwości pian, a w tym:

¹ Surfaktanty – związki powierzchniowo czynne, są głównymi składnikami środków pianotwórczych.

- Liczba spienienia (L_s)² (podawana jako minimalna liczba spienienia piany ciężkiej);
 - Wartość pięciominutowa piany (W_5)³ (nieprzekraczalna wartość maksymalna dla piany ciężkiej);
 - Wartość połówkowa lub dwudziestopięcioprocentowa ($W_{50\%}$; $W_{25\%}$)⁴ (jako minimalna wartość dla piany ciężkiej);
- ❖ Zdolność do ulegania biodegradacji.

Kilka z wymienionych informacji jest dla przeciętnego odbiorcy nieprzydatnych. Właściwie tylko przeznaczenie, stężenie roztworu roboczego, minimalna temperatura stosowania i możliwość stosowania z wodami o podwyższonym zasoleniu, mają dla niego znaczenie praktyczne. Ten ostatni parametr wymaga jednak komentarza. Odporność na wody o większym zasoleniu oznacza, przy braku dodatkowego komentarza, jednakowe właściwości pian wytworzonych przy użyciu wody wodociągowej i np. oceanicznej lub kopalnianej. W zasadzie jest to możliwe, mimo iż właściwości wodnych roztworów surfaktantów silnie zależą od obecności elektrolitów. Może to jednak dotyczyć wody zasolonej o ściśle określonym składzie, którą w badaniach laboratoryjnych jest tzw. *zastępcza woda morska*, ale już nie wód kopalnianych, których skład jest zróżnicowany. Wody o mniejszym ogólnym zasoleniu, ale zawierające więcej kationów dwu- i trójwartościowych mogą znacznie silniej wpływać na zdolności pianotwórcze i właściwości pian.

Gęstość, lepkość, pH i zawartość osadu są parametrami ważnymi tylko z punktu widzenia bieżącej i okresowej kontroli jakości. Dwa pierwsze parametry mogą być pomocne w rozpoznawaniu środka przy założeniu, że niezmiennie są receptura i reżim technologiczny. Wartości pH nie mogą być podstawą do prognozowania właściwości korozyjnych koncentratów. Norma PN-EN 1568 ogranicza zmienność pH środków pianotwórczych do zakresu 6,0÷9,5. Dzięki dobrze dobranym inhibitorom korozji koncentrat o odczynie zasadowym może mieć dużo mniejszą korozyjność niż koncentrat o odczynie obojętnym. Producenci rzadko jednak podają dokładną wartość tego parametru, zwykle jest to zakres, np. 7÷8. Zmiana pH w czasie może świadczyć o zachodzących w koncentracie niekorzystnych procesach chemicznych.

Wielu producentów podaje informację, że określony środek pianotwórczy może ulegać zamarzaniu, a po rozmrożeniu jego właściwości nie ulegają zmianie. W ujęciu normy PN-EN 1568 oznacza to brak negatywnych zmian w zakresie wszystkich parametrów pian po odpowiednim cyklu zamrażania i rozmrażania. Nie wszystkie środki pianotwórcze przejdą pomyślnie taką próbę. Spotyka się tak-

² Stosunek objętości piany do objętości zawartego w niej roztworu.

³ Ułamek objętościowy (wyrażony w procentach) wydzielonego z piany w ciągu 5 minut od momentu wytworzenia.

⁴ Czas (wyrażony w minutach) wydzielenia się z piany 50 lub 25% początkowej objętości zawartego w niej roztworu.

że środki mało stabilne nawet w warunkach magazynowania w temperaturach ok. 20 °C, co już wymaga reklamacji u dostawcy lub producenta.

Deklarowane przez producentów właściwości pian są mało przydatnymi informacjami. Jeżeli np. dowiadujemy się, że piana ciężka wytworzona z danego środka ma liczbę spienienia nie mniejszą niż 8, a jej wartość połówkowa wynosi przynajmniej 15 minut, to oznacza jedynie, że środek ten spełnia wymagania przedstawione w WTU [3], bo takie są w nich wymienione graniczne wartości tych parametrów. Nie wiemy, czym różnią się piany wytworzone z dwóch środków tej samej klasy, które charakteryzowane są w materiałach informacyjnych takimi samymi, wyżej przytoczonymi parametrami. A różnice takie istnieją, jednak wiadomości te są z reguły nieosiągalne dla nabywcy środka pianotwórczego.

Informacje o wpływie środków pianotwórczych na środowisko są z reguły szczątkowe. Ograniczają się do lakonicznych stwierdzeń o dobrym rozkładzie w środowisku (nie spotyka się informacji o złych właściwościach ekologicznych). Dla nie zorientowanego w temacie użytkownika są to wiadomości uspokajające, ale dalece niewystarczające dla oceny wpływu danego środka na środowisko w warunkach realnych działań. Zdolność do ulegania biodegradacji jest określana dla roztworów wodnych o bardzo niskich stężeniach – niższych o dwa lub trzy rzędy wielkości od typowych stężeń roboczych stosowanych przy wytwarzaniu pian. Ponadto zwykle nie jest podawana wielkość tzw. chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), która także może być wskaźnikiem skażenia środowiska w wyniku działań ze środkami pianotwórczymi. Istotne są także informacje o szybkości rozkładu biochemicznego. W pewnych przypadkach szybki rozkład jest korzystny, ale niekiedy może być powodem lokalnej (w małej skali) katastrofy ekologicznej [10].

Co warto wiedzieć o posiadanym środku pianotwórczym?

Wpływ stężenia roztworu pianotwórczego na właściwości pian

Każda charakterystyka środka pianotwórczego zawiera informację o stężeniach roboczych roztworów, jakie trzeba stosować w celu wytworzenia pian ciężkich, średnich i lekkich. Dla pian ciężkich są to na ogół stężenia 3 i 6%, zależnie od wersji stężeniowej koncentratu pianotwórczego. Znaczna większość stosowanych w PSP dozowników działa na zasadzie inżektora. Ich wydajność uzależniona jest od przepływu wody. Stężenie środka pianotwórczego w linii może podlegać znacznym wahaniom. Zwykle bezpośrednio po uruchomieniu inżektorowego dozownika samochodowego stężenie jest znacznie wyższe od założonego, a po ustabilizowaniu przepływów w urządzeniu powinno osiągnąć wartość nominalną – zgodną z ustawieniem. Jednak dokładność regulacji jest mała i operatorzy sprzętu nie są w stanie zapewnić określonego stężenia. Ważne jest więc, by ze środka pianotwórczego można było wytworzyć pianę także przy stężeniach niższych od no-

minalnego, a jej właściwości zapewniały jeszcze wystarczającą skuteczność gaśniczą lub inne oczekiwane właściwości, gdy pianę stosujemy na przykład w celach profilaktycznych. W tabeli 1. przedstawiono właściwości pian wytworzonych z trzech różnych środków pianotwórczych typu S, których nominalne stężenia robocze wynoszą 3%, za pomocą prądownicy normatywnej [6]. Badania te, a także pozostałe prezentowane w dalszej części, wykonano w Zakładzie Środków Gaśniczych Szkoły Głównej Służby Pożarniczej.

Tabela 1.

**Zależność właściwości pian ciężkich typu S
od stężenia roztworu pianotwórczego, w temp. 20 ± 2 °C**

Parametr	Stężenie roztworu [%]	S-1	S-2	S-3
L_s	2	8,6	9,5	7,4
	4	10,0	10,5	8,5
	8	9,6	10,3	8,6
W₅ [%]	2	13,2	12,0	21,3
	4	5,1	7,3	12,0
	8	2,1	4,8	6,1
W_{25%} [min]	2	8,6	8,1	5,6
	4	11,4	9,5	8,1
	8	12,1	10,5	10,6
W_{50%} [min]	2	15,3	14,7	10,3
	4	19,5	15,9	13,3
	8	21,3	18,2	17,7

Jak widać, tylko środek S-1 zapewnia wytworzenie z roztworu o stężeniu 2%, pian spełniających wymagania WTU [3]. Środek S-2 wykazuje przy tym stężeniu niewielkie odchylenie od wymagań, natomiast piana wytworzona ze środka S-3 z roztworu o stężeniu 2% nie spełnia wymagań Normy dla wszystkich parametrów.

Urządzenia typu CAFS pozwalają na wytwarzanie pian przy stężeniach roztworów pianotwórczych znacznie niższych niż stosowane przy tradycyjnych metodach wytwarzania (prądownice, wytwornice) [11]. Wraz z rozpowszechnieniem się tych urządzeń pojawiły się tzw. środki pianotwórcze klasy A. Można z nich wytwarzać w urządzeniach CAFS piany z roztworów o stężeniach 0,3÷1,0%, otrzymując piany o różnych właściwościach, zależnie od stężenia i stosunku strumieni roztworu i powietrza. Z roztworów o niskich stężeniach otrzymuje się tzw. „piany mokre”, o małej trwałości i dużej płynności, natomiast z roztworów o stężeniach 0,8÷1,0% – tzw. „piany suche” o wysokiej stabilności, małej płynności i dobrej przyczepności do powierzchni pionowych, ukośnych i stropów. Środki

pianotwórcze klasy A można stosować także w urządzeniach pianowych zasysających powietrze. Nie zawsze jednak wiadomo, jakie powinny być w takich przypadkach stężenia robocze takich środków pianotwórczych, aby otrzymane piany mogły zapewnić skuteczne gaszenie także pożarów cieczy palnych. Nie wydaje się to możliwe przy stężeniach niższych niż 1%. Jeśli producent środka pianotwórczego nie informuje o stężeniach roboczych środków pianotwórczych klasy A dla tradycyjnych systemów pianowych, można to ustalić doświadczalnie. Wyniki takich prób dla dwóch środków tej klasy przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Zależność właściwości pian ciężkich wytworzonych z roztworów środków pianotwórczych klasy A przy pomocy prądownicy według [6] ($t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Parametr	Stężenie roztworu [%]	A-1	A-2
L _s	1	8,5	8,4
	2	8,7	9,4
	4	9,3	9,5
W ₅ [%]	1	14,7	15,6
	2	12,0	10,2
	4	5,8	4,3
W _{25%} [min]	1	7,2	7,0
	2	7,6	9,0
	4	10,6	10,0
W _{50%} [min]	1	12,7	12,1
	2	13,3	15,7
	4	16,8	17,1

Prezentowane w tabeli 2. wyniki uzyskano dla znanych na rynku środków pianotwórczych klasy A. Często jednak spotykamy się z sytuacją, gdy do kupowanego urządzenia CAFS dołączany jest specjalnie dla niego przeznaczony środek pianotwórczy. Środek taki nie ma zwykle własnej nazwy. Wiadomo, że dostawca urządzenia nie jest producentem środków pianotwórczych, zatem zakupił go do własnych celów z innego źródła. Takie środki nie mają zwykle atestów, opis ich właściwości jest szczątkowy. Sytuacja taka nie powinna mieć miejsca. Doświadczony użytkownik markowych środków pianotwórczych klasy A zna ich właściwości. Mógłby więc oczekiwać od środków anonimowych podobnych cech. Może być jednak inaczej. Przeprowadzono próby wytwarzania pian ze środka bez nazwy, dołączonego do urządzenia CAFS, używając prądownicy wg [6].

Dla roztworu o stężeniu 1% uzyskano pianę o parametrach: L_s = 4,4; W₅ = 59%; W_{0,5} = 3,6 min, a dla roztworu o stężeniu 3%: L_s = 8,6; W₅ = 15,6%;

$W_{0,5} = 12,1$ min. Wszystkie próby przeprowadzono w temperaturze 20 ± 2 °C. Jak widać, nawet przy stężeniu 3% piany wytworzone z tego środka nie spełniają WTU [3].

Dystrybutorzy urządzeń CAFS zalecają do ich obsługi środki pianotwórcze klasy A, zwykle w stężeniach $0,3 \div 1\%$, podkreślają zalety ekologiczne takich rozwiązań, ale nie wspominają o możliwości stosowania innych typów środków pianotwórczych. W rzeczywistości nie ma żadnych przeciwwskazań dla wykorzystywania środków pianotwórczych różnych typów w takich urządzeniach, a stężenia roztworów pianotwórczych można znacznie obniżyć w stosunku do ich stężeń roboczych, jakie są wymagane przy tradycyjnych metodach wytwarzania pian. Oczywiście graniczne stężenia roztworów, z których można wytwarzać piany w urządzeniach CAFS są różne dla poszczególnych środków, jednak w ramach tego samego typu środka i jego wersji stężeniowej, będą to wartości zbliżone. W tabeli 3. przedstawiono właściwości pian wytworzonych w urządzeniu CAFS z roztworów o zalecanych stężeniach roboczych w systemach tradycyjnych i roztworów o stężeniach trzykrotnie niższych (dwukrotnie dla środka klasy A).

Tabela 3.

**Właściwości pian różnych typów
wytwarzanych za pomocą urządzenia CAFS ($t = 20 \pm 2$ °C)**

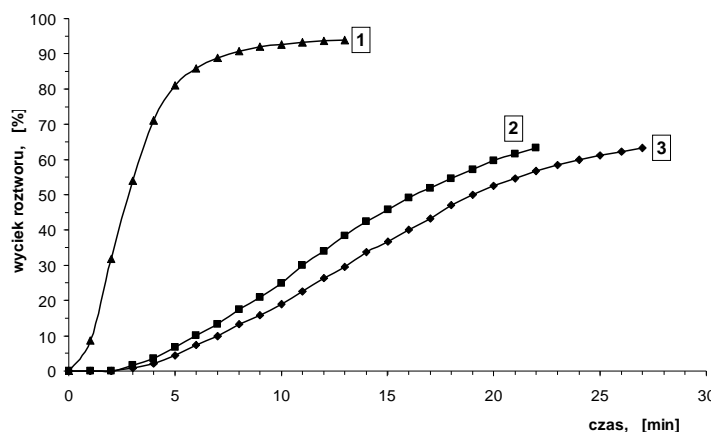
Środek pianotwórczy	c [%]	Ls	W_5 [%]	$W_{25\%}$ [min]	$W_{50\%}$ [min]
A	1	19,3	0	20	30
	0,5	10,0	3,1	14	24
S (3%)	3	23,0	0	31	45
	1	17,6	1,1	15	25
P (6%)	6	17,0	0	19	29
	2	9,3	4,0	11	18
FP (6%)	6	17,0	0	24	40
	2	13,1	6,5	9	14
AFFF (6%)	6	18,9	5,8	8	13
	2	7,1	27,3	4,5	7,5
AFFF-AR (6%)	6	18,4	0	14	19
	2	15,1	12,1	7	10

Przy stężeniach trzykrotnie niższych od roboczego wszystkie piany „ciśnieńowe” mają trwałość wyższą od trwałości pian wytwarzanych metodami tradycyjnymi z roztworów o stężeniach roboczych (za wyjątkiem środka typu FP). We wszystkich przypadkach liczby spienienia są wyższe w porównaniu z wielkościami uzyskanymi metodami tradycyjnymi. Piany powinny więc się nadawać do gaszenia pożarów grupy B.

Wpływ temperatury roztworu pianotwórczego na właściwości pian

Właściwości pian (oraz wymagania) określane są w warunkach normatywnych w temperaturze 20 ± 2 °C. W warunkach rzeczywistych działań temperatura wody może wahać się od 0 °C w warunkach zimowych do 35 °C latem w dniach słonecznych, gdy woda czerpana jest z płytkich, nie zacienionych zbiorników wody pożarowej. Należy więc liczyć się ze znacznymi różnicami właściwości pian, a tym samym skuteczności gaśniczej w przypadku skrajnych temperatur.

W niskich temperaturach można spodziewać się zmniejszonej zdolności pianotwórczej, czyli niższej liczby spienienia. Przy niskich temperaturach nie musi to oznaczać zmniejszonej trwałości piany. Taka sytuacja miałaby miejsce dla pian o różnej liczbie spienienia i jednakowej temperaturze roztworu pianotwórczego. Jednak z dwu pian o takiej samej liczbie spienienia większą trwałość będzie miała piana wytworzona z roztworu o niższej temperaturze. Tak więc, na podstawie ogólnych teoretycznych zależności nie jesteśmy w stanie przewidzieć przybliżonych właściwości pian wytworzonych z roztworów o niskich temperaturach. Są jednak środki pianotwórcze szczególnie wrażliwe na niskie temperatury. Spadek zdolności pianotwórczych przy stężeniach nominalnych może być tak znaczny, że przy typowych działaniach można nie uzyskać efektu gaśniczego. Poprawę skuteczności może przynieść w takich przypadkach zwiększenie stężenia roztworu pianotwórczego. Ze wzrostem temperatury wody rosną zdolności pianotwórcze, jednak w sposób znaczący zmniejsza się stabilność pian. Tego efektu nie można w prosty sposób zminimalizować. Niektóre środki pianotwórcze typu S i A są szczególnie wrażliwe na wzrost temperatury wody. Przy temperaturze 30 °C można nie osiągnąć odpowiedniej skuteczności gaśniczej przy typowych intensywnościach podawania piany. Wizualnie piana taka nie różni się niczym od piany wytworzonej z roztworu o temperaturze 20 °C. Zależność właściwości pian od temperatury roztworów przedstawiono w tab. 4. i na rys. 1.



Rys. 1. Przebieg wyciekania roztworów z piany typu S o różnych temperaturach

1 – $t = 30$ °C, $L_s = 9,6$; 2 – $t = 20$ °C, $L_s = 8,8$; 3 – $t = 8$ °C, $L_s = 8,2$

Tabela 4.

Zależność właściwości pian ciężkich typu S i A od temperatury roztworów

Parametr	Środek pianotwórczy	Temperatura roztworu, [°C]		
		10	20	30
L_s	S-1 (3%)	8,7	8,7	8,8
	S-2 (6%)	8,2	8,8	9,6
	A-1 (2%)	8,5	8,7	8,3
	A-2 (2%)	8,6	9,4	10,9
W₅ [%]	S-1 (3%)	7,8	9,2	67,0
	S-2 (6%)	4,5	6,8	81,0
	A-1 (2%)	4,4	12,0	43,0
	A-2 (2%)	2,9	6,6	60,0
W_{25%} [min]	S-1 (3%)	10,3	8,8	2,3
	S-2 (6%)	11,6	10,0	1,7
	A-1 (2%)	10,8	7,7	2,7
	A-2 (2%)	12,3	9,9	2,7
W_{50%} [min]	S-1 (3%)	17,1	15,0	3,7
	S-2 (6%)	19,0	16,2	2,9
	A-1 (2%)	18,9	13,4	4,4
	A-2 (2%)	21,1	16,7	4,1

Piany wytwarzano za pomocą prądownicy laboratoryjnej według [6] z roztworów środków typu S o stężeniach 3% i środków klasy A o stężeniach 2%.

Jak widać, spadek temperatury wody do 10 °C powoduje wprawdzie niewielkie zmniejszenie liczb spienienia, ale wytworzone piany mają znacznie większą trwałość niż powstałe przy użyciu wody o temperaturze 20 °C. Piany wytworzone z wody o temperaturze 30 °C mają na ogół wyższe liczby spienienia. Wyglądem nie różnią się od pian wytworzonych przy niższych temperaturach, jednak ich trwałość jest niewielka. Przy gaszeniu pożarów grupy A nie jest to szczególnie istotne, jednak przy pożarach cieczy piany takie nie zapewnią skutecznego gaszenia. Nie będą także nadawały się do tworzenia warstw izolacyjnych na cieczach palnych, gdyż w szybkim tempie zmniejszać się będzie ich odporność na przebicie parami cieczy [12].

Zdolności zwilżające środków pianotwórczych

Środki pianotwórcze różnią się właściwościami, ważnymi z punktu widzenia ich zastosowań, zarówno typowych gaśniczych, jak i w innych dziedzinach ratownictwa. Można tu wymienić przede wszystkim: zdolności zwilżające, myjące, emulgujące, odporność na zmienność warunków magazynowania, trwałość roz-

tworów wodnych, zdolność do tworzenia pian dekontaminacyjnych [13]. W większości przypadków nie są to parametry normatywne, choć część z nich można określić znanymi już metodami, bądź wykorzystać metody stosowane w innych dziedzinach.

Ważną właściwością użytkową środków pianotwórczych typu S i klasy A jest zdolność zwilżająca w stosunku do materiałów hydrofobowych. Jest to obecnie parametr nie normowany, ale wcześniej istniały wymagania, jakie musiał spełniać środek pianotwórczy lub inny ciekły koncentrat, aby można go było stosować w charakterze zwilżacza pożarniczego. Zalecana była specjalna metoda oceny zdolności zwilżającej, wzorowana na metodzie normatywnej (PN-74/C-04800), służącej ocenie zdolności zwilżających preparatów stosowanych w przemyśle włókienniczym. Miarą zdolności zwilżających było stężenie roztworu, w którym czas tonięcia krążka bawełnianej tkaniny technicznej (hydrofobowej) wynosił 15 s. W tabeli 5. zestawiono wyznaczone tą metodą zdolności zwilżające różnych środków typu S, A i AFFF oraz trzech zwilżaczy pożarniczych. Według wymagań (nie obowiązujących obecnie) zdolności zwilżające zwilżaczy pożarniczych nie powinny być wyższe niż 2%. Zgodnie z tym kryterium, jak wynika z danych w tabeli, nie należałoby stosować w charakterze zwilżaczy środków typu AFFF. Środki typu S różnią się pod względem zdolności zwilżających, nawet dwu-, trzykrotnie.

Tabela 5.

**Zdolności zwilżające środków pianotwórczych typu S, A i AFFF
oraz zwilżaczy pożarniczych ($t = 20 \pm 2$ °C)**

Typ środka	Stężenie robocze przy wytwarzaniu pian ciężkich [%]	Liczba badanych środków	Zdolność zwilżająca [%]
S	1	1	0,5
	3	4	0,9÷1,6
	6	1	1,9
A	1	6	0,4÷0,9
AFFF	3	6	2,3÷4,3
zwilżacze		3	0,3; 0,8; 5,5

Zdolność zwilżająca określona powyższą metodą jest w pewnym sensie wypadkową zdolności do rozpylania i zdolności wnikania w przestrzeń porowate. Zdolność rozpylania można określić metodami instrumentalnymi poprzez pomiar tzw. *kąta granicznego zwilżania* powierzchni materiału wzorcowego. Jednak w warunkach dynamicznych zdolność rozpylania zwykle rośnie wraz ze zmniejszeniem napięcia powierzchniowego cieczy, więc wystarczająco dobrym wskaźnikiem byłoby napięcie powierzchniowe roztworu roboczego. Zdolność wnikania

roztworów surfaktantów w warstwy materiałów porowatych jest bardzo trudna do oceny, zależy bowiem od wielu czynników, a w tym:

- charakteru powierzchni materiału stałego (hydrofilowy, hydrofobowy);
- porowatości warstwy;
- średniego rozmiaru porów;
- rodzaju surfaktantu (wielkość cząsteczki, rozpuszczalność w wodzie, zdolność adsorpcji na powierzchni materiału);
- stężenia roztworu.

Poza tym w przypadku warstw materiałów hydrofobowych szybkość nasycania zmienia się w czasie, a w przypadku struktur drobnoporowatych może dojść do zahamowania nasycania warstwy.

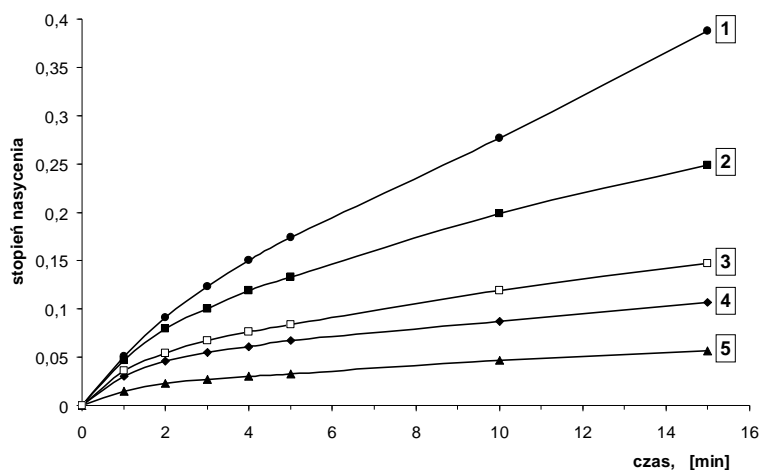
W badaniach porównawczych szybkości zwilżania warstw należałoby stosować metodę nasycania kapilarnego, z przepływem roztworu do góry. Dzięki temu eliminuje się zakłócenia związane z grawitacyjnym przepływem cieczy dużymi przestrzeniami międzyziarnowymi, jakich nie można całkowicie wyeliminować przy sporządzaniu warstw. Z punktu widzenia praktycznych zastosowań zwilżaczy nie ma potrzeby badania materiałów hydrofilowych. Natomiast sypkie materiały hydrofobowe stosowane do badań porównawczych powinny mieć nieporowate ziarna (bez porów otwartych), aby porowatość warstwy tworzyła tylko przestrzenie międzyziarnowe. Pozwala to ograniczyć wpływ adsorpcji związków powierzchniowo czynnych z roztworów na przebieg nasycania. Wiadomo, że wpływ surfaktantów na zwilżanie wodą silnie porowatych materiałów hydrofobowych jest niewielki [14].

Na rys. 2. i 3. przedstawiono wykresy kinetyki nasycania warstw grafitu cejlońskiego i hydrofobizowanego pyłu miedzi 1% roztworami środków pianotwórczych. Wyraźnie widoczne są różnice zdolności zwilżających poszczególnych środków, przy czym kolejność jest różna dla obu materiałów. Dla grafitu zdolności zwilżające można uszeregować następująco: A, S (1%), AFFF, wzorzec, S (3%), natomiast dla miedzi: S (1%), A, wzorzec, S (3%), AFFF, woda.

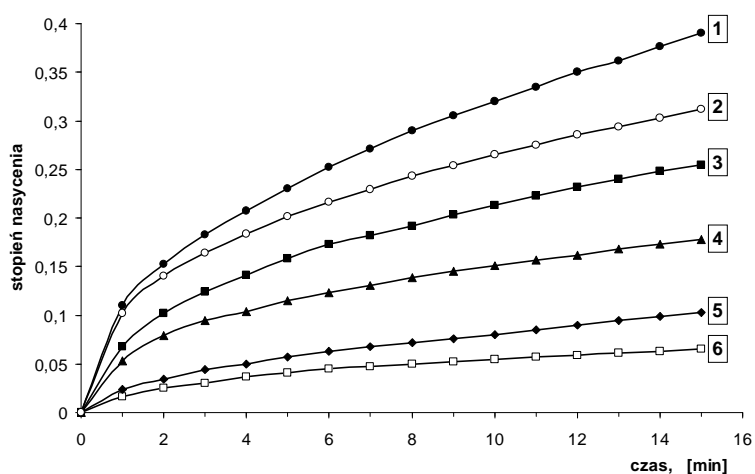
Jak widać, zdefiniowanie obiektywnej wartości zdolności zwilżających danego środka pianotwórczego lub zwilżacza w stosunku do warstw materiałów sypkich i porowatych jest trudne, a w wielu przypadkach niemożliwe. Zwilżanie jest efektem wzajemnych relacji między konkretnym ciałem stałym i cieczą. Środki pianotwórcze różnią się składem jakościowym i ilościowym, różne też są wymierne efekty oddziaływań zachodzących w warstwach powierzchniowych na granicach roztwór – ciało stałe. Roztwory perfluorowanych surfaktantów (AFFF) słabo zwilżają powierzchnie węglowodorowe pozbawione heteroatomów (np. parafina), natomiast będą dobrze zwilżały powierzchnie teflonu.

Biorąc pod uwagę omówione wyżej fakty, wydaje się, że metoda pomiaru czasu tonięcia krążka tkaniny technicznej w roztworze, mogłaby być, dzięki swej prostocie, godna polecenia do oceny realnych zdolności zwilżających środków piano-

twórczych i zwilzaczy. Należałoby tylko zapewnić powtarzalność właściwości używanej wzorcowej tkaniny. Dodatkowo można także badać zdolności zwilżające w stosunku do określonych materiałów hydrofobowych, stwarzających najczęściej zagrożenie pożarowe.

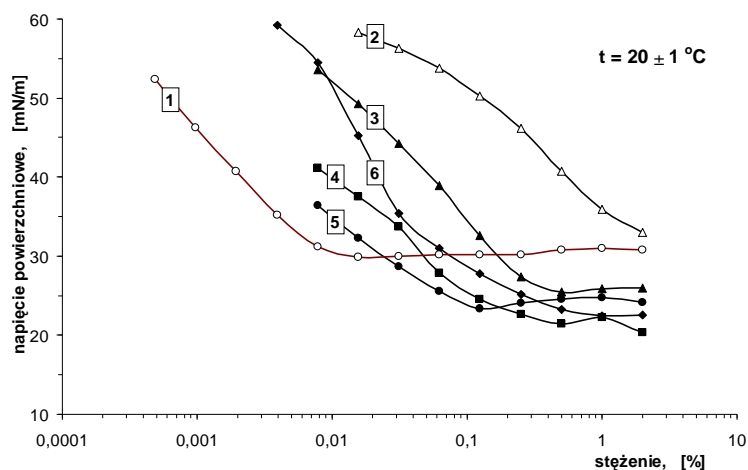


Rys. 2. Kinetyka nasycania warstw grafitu cejlońskiego 1% roztworami pożarniczych koncentratów pianotwórczych
1 – typ A; 2 – typ S (1%); 3 – typ AFFF (3%); 4 – wzorzec (3%); 5 – typ S (3%)



Rys. 3. Kinetyka nasycania warstw hydrofobizowanego pyłu miedzi wodą oraz 1% roztworami pożarniczych koncentratów pianotwórczych
1 – typ S (1%); 2 – typ A; 3 – wzorzec (3%); 4 – typ S (3%); 5 – typ AFFF (3%);
6 – woda

Jak już wyżej wspomniano, pewnych wskazówek odnośnie zdolności zwilżających w określonych sytuacjach może dostarczyć analiza przebiegu izoterm napięcia powierzchniowego. Niższe wartości napięć powierzchniowych świadczą o lepszej zdolności rozplývania. Z wykresu można odczytać wartość tzw. *krytycznego stężenia micelnarnego*⁵ (KSM) [8], które z kolei może być parametrem odróżniającym zdolności nasycania warstw materiałów hydrofobowych. Przykładowe przebiegi izoterm napięć powierzchniowych dla wybranych środków typu S, A i zwilżaczy przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Izotermę napięcia powierzchniowego środków pianotwórczych i zwilżaczy
1 – zwilżacz-1; 2 – zwilżacz-2; 3 – typ S-1; 4 – typ S-2; 5 – typ A-1; 6 – typ A-2

Najlepsze zdolności zwilżające miał w omawianych wcześniej badaniach zwilżacz 1, a najgorsze zwilżacz 2 (tab. 4.). Potwierdza to przebieg izoterm napięcia powierzchniowego na rys. 4. Wartość KSM środka pianotwórczego klasy A, oznaczony na rys. 2. jako A-1, jest niższa niż pozostałych środków pianotwórczych, przy stosunkowo niskiej wartości minimalnego napięcia powierzchniowego, więc powinien on mieć lepsze zdolności zwilżania materiałów porowatych. Potwierdziło się to w opisanych badaniach zdolności zwilżających. Jego zdolność zwilżająca wynosiła 0,4%. Pozostałe środki pianotwórcze różnią się od siebie wartościami KSM i minimalnego napięcia powierzchniowego, więc na podstawie przebiegu izoterm nie można prognozować ich wzajemnej relacji między zdolnościami zwilżającymi.

⁵ W dużym uproszczeniu, jest to stężenie, powyżej którego napięcie powierzchniowe rozтворów zmienia się już w niewielkim stopniu.

Inne właściwości użytkowe środków pianotwórczych

Zdolności myjące i emulgujące środków pianotwórczych ważne są w działaniach ratownictwa drogowego i chemicznego, gdy mamy do czynienia z usuwaniem z jezdni zanieczyszczeń olejowych (mamy tu na myśli wszelkie substancje organiczne nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie) lub dekontaminacją terenu, sprzętu lub ratowników. W tym zakresie nie ma opisanych metod pomiarowych zalecanych do badania takich właściwości użytkowych preparatów stosowanych w ratownictwie. Można jednak posłużyć się metodami stosowanymi w laboratoriach kontroli jakości w określonych dziedzinach przemysłu chemicznego i innych pokrewnych dziedzin, np. środków myjących i piorących.

Istnieje wiele opisanych w literaturze fachowej metod badania zdolności myjących i emulgujących surfaktantów oraz ich form użytkowych [15].

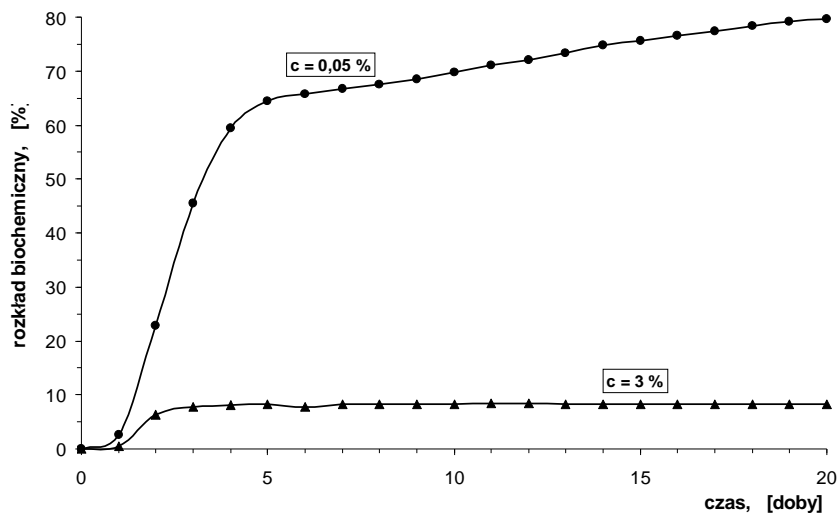
Producenci zwykle informują, w jakich warunkach należy magazynować środki pianotwórcze. Ważny jest przede wszystkim przedział temperatur, w jakim środek może być przechowywany, bez wpływu na jego właściwości użytkowe. Szczególnie ważna jest najwyższa dopuszczalna temperatura, gdyż powyżej niej składniki środka pianotwórczego mogłyby ulegać niekorzystnym procesom, np. rozkładowi lub wzajemnym reakcjom. Producenci deklarują zwykle, że środki pianotwórcze dobrze znoszą wielokrotne zamarzanie i rozmrażanie. Oznacza to, że właściwości takiego środka poddane określonemu w procedurach normy PN-EN - 1568 cyklowi zamarzania i rozmrażania nie ulegną pogorszeniu. W badaniach jakościowych każdy środek pianotwórczy powinien być, zdaniem autorów, poddany takiemu testowi.

Praktycznie żaden producent środka pianotwórczego typu S i A nie zaleca przechowywania go w postaci roztworów. Zawierają one bowiem surfaktanty anionowe, które w roztworach wodnych mogą ulegać hydrolizie, przechodząc w formy nieaktywne lub mniej aktywne.

W przypadku pianotwórczych środków gaśniczych z wodnych roztworów mogą z czasem wypadać w formie osadu najtrudniej rozpuszczalne w wodzie składniki, przede wszystkim stabilizatory pian. Mętnienie roztworów powoduje spadek ich zdolności pianotwórczych. Istnieje także inna przyczyna niestabilności roztworów środków pianotwórczych – biochemiczny rozkład składników roztworów. Jednak szybkość procesów biochemicznych zachodzących w roztworach zmniejsza się ze wzrostem stężenia substancji organicznych. Na rys. 5. przedstawiono przebieg biodegradacji dla roztworów środka pianotwórczego typu S: o stężeniu roboczym – 3% i 0,05%.

Jak widać, w roztworze o stężeniu roboczym 3% rozkład biochemiczny uległ zahamowaniu po 3 dniach. Dopiero znaczne rozcieńczenie powoduje przyspieszenie procesów rozkładu. Podobnie zachowują się inne środki pianotwórcze. Różnice wynikają tylko z zawartości substancji organicznych w koncentratkach, a więc różnych ich stężeń w roztworach roboczych. Najwyższy stopień rozkładu odnoto-

wano w przypadku środków pianotwórczych klasy A – ok. 25% dla roztworu o stężeniu 1%. Także i w tym przypadku po kilku dniach procesy rozkładu uległy zahamowaniu.

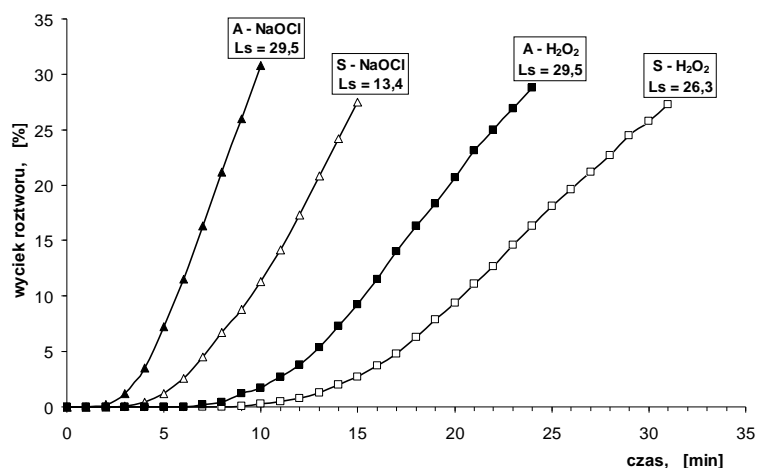


Rys. 5. Biodegradowalność roztworów środka pianotwórczego S-I ($t = 20 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Jeżeli nie zachodzi chemiczny rozkład składników roztworu pianotwórczego, spadek stężenia spowodowany procesami biochemicznymi nie powinien być tak duży, by w istotny sposób wpłynęło to na właściwości użytkowe zarówno roztworów, jak i wytworzonych z nich pian. Potwierdzono to w badaniach, które przeprowadzono dla roztworów środków typu S, A, AFFF, P i FP. Roztwory przechowywano przez 7 miesięcy, bez dodatków konserwantów i w żadnym przypadku parametry pian nie uległy pogorszeniu w stopniu większym niż 20%. Wydaje się więc, że niektóre środki pianotwórcze można byłoby stosować w postaci gotowych roztworów w stałych instalacjach gaśniczych. Wpływ na to będzie miała też jakość wody używanej do sporządzania roztworów.

Pianotwórcze środki gaśnicze mogłyby być stosowane także do wytwarzania tzw. pian dekontaminacyjnych, wykorzystywanych w określonych przypadkach podczas dużych akcji ratownictwa chemicznego związanych z usuwaniem skutków skażeń toksycznymi środkami przemysłowymi, bądź też bojowymi środkami trującymi (np. skażenia w efekcie aktów terrorystycznych). Środki typu S i A różnią się między sobą odpornością na stosowane w działaniach ratowniczych reagenty dekontaminacyjne. Na rys. 6. przedstawiono wykresy synerгии pian wytworzonych z wybranych środków typu S i klasy A z dodatkami utleniającymi.

Możliwości zastosowań określonego środka pianotwórczego do wytwarzania pian o właściwościach dekontaminacyjnych należy więc badać indywidualnie [13].



Rys. 6. Przebieg synerazy pian typu S i A z dodatkami utleniającymi
 $H_2O_2 - c = 3\%$; $NaOCl - c = 0,5\%$

Podsumowanie

Przy zakupie środków gaśniczych odbiorca ma zwykle takie informacje o środku, jakie może uzyskać jedynie od producenta lub dostawcy. Nie istnieje żadna instytucjonalna forma weryfikacji danych firmowych, poza wydawanymi dla środków pianotwórczych atestami, które jednak odnoszą się tylko do badania klasy skuteczności gaśniczej, nawrotu palenia oraz nielicznych parametrów, w stosunku do których istnieją wymagania normatywne. Zdaniem autorów przydatne byłoby wprowadzenie badań jakościowych w znacznie szerszym zakresie. Nie obejmowałyby one skuteczności gaśniczej i odporności na nawrót palenia. Natomiast weryfikowałyby one wartości parametrów deklarowanych przez producenta, a także określały inne właściwości, normatywne oraz nienormatywne, ważne dla użytkowników, bądź pośrednio charakteryzujących inne cechy środka pianotwórczego. Uzupełniająca charakterystyka środka pianotwórczego powinna, naszym zdaniem, obejmować następujące właściwości koncentratów, ich roztworów wodnych i pian:

1. Właściwości koncentratów i roztworów:

- a) napięcie powierzchniowe:
 - roztworu roboczego,
 - roztworu o stężeniu równym krytycznemu stężeniu micelarnemu;
- b) współczynnik rozplywu (dla środków typu AFFF i FFFP);
- c) właściwości ekologiczne:
 - biodegradowalność,
 - czas połowicznego zaniku,
 - chemiczne zapotrzebowanie tlenu;

- d) zdolności zwilżające:
 - kąt graniczny zwilżania gładkiej powierzchni hydrofobowej (polietylen, teflon),
 - czas nasycania standardowej warstwy materiału hydrofobowego,
 - zdolność zwilżająca według PN-74/C-04800 (lub inny prosty test);
- e) zdolności zmywające;
- f) zdolności emulgujące.

2. Właściwości pian:

- a) zależność właściwości pian wytwarzanych za pomocą prądownicy wg [6] od stężenia roztworów w temperaturze 20 °C,
- b) zależność właściwości pian wytwarzanych za pomocą urządzeń CAFS od stężenia roztworów (określenie minimalnej wartości stężenia roboczego),
- c) właściwości pian przy niskich i wysokich temperaturach wody (5 i 30 °C),
- d) właściwości pian wytwarzanych przy użyciu zastępczej wody morskiej,
- e) możliwości wytwarzania pian dekontaminacyjnych.

Właściwości pian powinny być także określane dla próbki środka pianotwórczego, poddanej cyklowi zamarzania i rozmrażania.

Większość wymienionych procedur badawczych jest znana. Dla kilku parametrów należy wybrać metodykę, zbudować stanowiska pomiarowe i opracować szczegółowe procedury badawcze. Badaniom takim powinny być poddane wszystkie stosowane w praktyce i oferowane środki pianotwórcze. Istnienie takich obszernych charakterystyk ułatwiłoby dobór środka dla specyficznych zastosowań, w których szczególnie ważne są określone cechy. Przyczyniłoby się to także do pogłębienia wiedzy na temat różnych aspektów stosowania pian i środków pianotwórczych. Charakterystyka środków pianotwórczych będzie dla użytkownika wiarygodna, jeżeli zostanie opracowana przez instytucję niezależną od producenta. Patronować takim badaniom powinna, zdaniem autorów, Komenda Główna PSP lub instytucja niezależna, np. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Pożarnictwa.

S U M M A R Y

Andrzej MIZERSKI, Mirosław SOBOLEWSKI

WIDEN CHARACTERISTIC OF FOAMING AGENTS APPLIED IN FIRE FIGHTING AND CHEMICAL RESCUE OPERATIONS

The certificate, which is required for foaming agent, confirm its standardized foaming and extinguishing performance. Other important information on foaming agent should be available in manufacturer's specification. However, users of foaming agents would need more detailed information, for example on wetting capacity, environment impact or high water temperature foam performance.

In Author's opinion, these additional parameters of foaming agents should be measured by an independent institution, under the supervision of KG PSP (Polish State Service Headquarter) or SITP (Polish Association of Fire Engineers and Technicians).

PIŚMIENNICTWO

1. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 listopada 2005 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi przesyłowe dalekosiężne służące do transportu ropy naftowej i produktów naftowych i ich usytuowanie. Rozdział 6: Urządzenia gaśnicze i zraszaczowi. Dz. U. 2005, nr 243, poz. 2063.
2. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 21 kwietnia 2006 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów. Dz. U. 2006, nr 80, poz. 563.
3. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 20 czerwca 2007 r. w sprawie wykazu wyrobów służących zapewnieniu bezpieczeństwa publicznego lub ochronie zdrowia i życia oraz mienia, a także zasad wydawania dopuszczenia tych wyrobów do użytkowania. Dz. U. 2007, nr 143, poz. 1002.
4. PN-EN 1568-1:2002 Środki gaśnicze. Pianotwórcze środki gaśnicze. Część 1: Wymagania dotyczące środków pianotwórczych do wytwarzania piany średniej służącej do powierzchniowego gaszenia cieczy palnych nie mieszających się z wodą.
5. PN-EN 1568-2:2002 Środki gaśnicze. Pianotwórcze środki gaśnicze. Część 2: Wymagania dotyczące środków pianotwórczych do wytwarzania piany lekkiej służącej do powierzchniowego gaszenia cieczy palnych nie mieszających się z wodą.
6. PN-EN 1568-3:2003 Środki gaśnicze. Pianotwórcze środki gaśnicze. Część 3: Wymagania dotyczące środków pianotwórczych do wytwarzania piany ciężkiej służącej do powierzchniowego gaszenia cieczy palnych nie mieszających się z wodą.
7. PN-EN 1568-4:2003 Środki gaśnicze. Pianotwórcze środki gaśnicze. Część 4: Wymagania dotyczące środków pianotwórczych do wytwarzania piany ciężkiej służącej do powierzchniowego gaszenia cieczy palnych mieszających się z wodą.
8. Mizerski A., Sobolewski M., Król B.: Piany gaśnicze. SGSP, Warszawa 2006.
9. Sobolewski M.: Środki gaśnicze – kryteria wyboru. „Ochrona Przeciwożarowa” 2003, nr 3.
10. Mizerski A., Sobolewski M., Jabłonowski M.: Piana kontra środowisko. „Przeгляд Pożarniczy” 2006, nr 1.

11. Sobolewski M., Mizerski A.: Właściwości pian gaśniczych wytwarzanych różnymi metodami. „Fire Protection” 2003, Ostrava 2003.
12. Sobolewski M.: Środki gaśnicze do zwalczania pożarów zbiorników magazynowych. Konferencja nt. „Bazy i rurociągi przesyłowe surowej ropy naftowej oraz produktów naftowych – Baza 2004”. Zbiór referatów. wyd. PERN, Płock, czerwiec 2004.
13. Mizerski A., Sobolewski M.: Piany dekontaminacyjne. „Przegląd Pożarniczy” 2007, nr 1.
14. Mizerski A., Sobolewski M.: Pomiary kątów granicznych zwilżania materiałów porowatych i sypkich metodą Washburne’a. „Zeszyty Naukowe SGSP” 2003, nr 29.
15. Zieliński R.: Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2000.