

bryg. dr hab. inż. Andrzej MIZERSKI
Katedra Podstaw Rozwoju i Gaszenia Pożarów, Zakład Środków Gaśniczych, SGSP
mł. kpt. inż. Łukasz SKAŁA
Komenda Powiatowa PSP w Kolbuszowej
mł. kpt. inż. Grzegorz TYMOSZUK
JRG Międzyrzec Podlaski

BADANIA PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W MIESZANINACH PROSZKÓW GAŚNICZYCH

Autorzy przedstawili wyniki badań właściwości proszków gaśniczych pochodzących z różnych źródeł: bezpośrednio od producentów proszków lub gaśnic proszkowych oraz z firm zajmujących się konserwacją gaśnic. Badano zmiany zachodzące w proszkach oraz ich mieszaninach przy różnej wilgotności początkowej. Stwierdzono nieprawidłowości w zakresie jakości proszków umieszczanych w gaśnicach oraz błędy w opisach gaśnic. Właściwości mieszanin proszków o wyższej wilgotności początkowej zmieniały się szybciej – wzrastała zawartość wilgoci i zmniejszała się masa badanych próbek. Próbki ulegały zbryleniu.

The authors presented the results of research on the properties of extinguishing powders from different sources: the powders coming directly from powders manufacturers or fire extinguishers and from the companies dealing with the maintenance of fire extinguishers. The authors examined the changes in mixtures of ABC and BC powder with varied initial moisture content. The authors found irregularities in the filling of fire extinguishers and the quality of powders used there as well as faulty descriptions. The properties of the powders' mixtures with higher moisture content were changing rapidly – moisture content was increasing and the weight of the samples was decreasing. The samples were caking.

Wstęp

Gaśnice proszkowe są obecnie najpopularniejszym podręcznym sprzętem gaśniczym. Stanowią obowiązkowe wyposażenie samochodów i innych środków komunikacji, budynków użyteczności publicznej oraz instalacji stwarzających zagrożenia pożarowe. O ile jednak obsługa gaśnic jest wyjaśniona w sposób niebudzący wątpliwości przy pomocy napisów i piktogramów na korpusach gaśnic, o tyle rozpowszechnieniu gaśnic proszkowych nie towarzyszy wzrost poziomu wiedzy na ich temat. Niestety dotyczy to nie tylko użytkowników, lecz także producentów gaśnic i osób zajmujących się ich konserwacją. W ciągu wielu lat obecności gaśnic proszkowych w życiu codziennym przyzwyczajono się do kilku obiegowych opinii:

- sprzęt proszkowy bywa zawodny,
- właściwości proszków z upływem czasu ulegają niekorzystnym zmianom,
- obsługa i konserwacja gaśnic proszkowych jest prosta i nie wymaga specjalnych kwalifikacji,
- prawidłowe działanie gaśnicy nie zależy od rodzaju umieszczonego w niej proszku.

Dwa pierwsze stwierdzenia mogą prowadzić do sytuacji, w których mniejszą wagę przywiązuje się do jakości proszku. Brak efektu gaśniczego można wytłumaczyć nieumiejętnością obsługi gaśnicy, częściowym pogorszeniem jakości proszku lub zakłóceniami podczas wypływu proszku z gaśnicy. W zasadzie nie słyszy się o przypadkach reklamowania niesprawnego sprzętu u producentów lub konserwatorów. Nie sprzyja to utrzymywaniu wysokiej jakości produkcji i usług. Tymczasem jedną z głównych przyczyn nieprawidłowego działania lub awarii gaśnic jest jakość umieszczanych w nich proszków.

W świadectwie dopuszczenia gaśnicy do użytkowania wskazana jest wielkość pożaru testowego, który można tą gaśnicą ugasić, oraz przeznaczenie i nazwa proszku gaśniczego. Nazwa proszku musi się także znajdować w odpowiednim polu opisowym na korpusie gaśnicy. Mogą być także wskazane nazwy alternatywnych proszków, które zapewnią taką samą minimalną skuteczność gaśniczą. Producenci gaśnic nie wytwarzają proszków, lecz kupują je bezpośrednio od zakładów wytwarzających proszki lub od firm handlowych. W celu obniżenia kosztów produkcji poszukiwani są tani dostawcy, a niska cena produktu wiąże się często z jego niską jakością. W przypadku proszków gaśniczych ich jakość jest sprawą kluczową.

Gaśnice opróżnione lub poddawane okresowej konserwacji powinny być napełniane proszkiem wskazanym na korpusie gaśnicy lub jego dopuszczonym zamiennikiem. Ta zasada często nie jest przestrzegana. Wysypywane z gaśnic proszki miesza się z innymi i (po regeneracji polegającej zwykle na przesiewaniu)

umieszcza się je ponownie w gaśnicach. W 2009 r. prowadzono prace, w ramach których badano właściwości proszków gaśniczych pochodzących bezpośrednio od producentów oraz pozyskanych od firm zajmujących się konserwacją gaśnic [5]. O ile jakość proszków oryginalnych nie budziła zastrzeżeń, o tyle proszki stosowane do ponownego napełniania gaśnic często nie spełniały podstawowych wymagań.

W ostatnich latach zgłaszano liczne uwagi na temat wzrostu ciśnienia w gaśnicach proszkowych. W Zakładzie Środków Gaśniczych SGSP badano proszki wysypane z tych gaśnic. Uproszczone próby analityczne wskazywały, że były to mieszaniny proszków BC i ABC. Miały też miejsce przypadki samoczynnego rozładowania gaśnic proszkowych, w tym z poważnymi następstwami. W gaśnicach tych stwierdzono obecność składników proszków ABC i BC.

Zakaz mieszania proszków gaśniczych różnych typów jest znany od dawna. Dotyczy to przede wszystkim proszków ABC i BC, których składniki mogą ze sobą reagować. Reakcje takie łatwo zachodzą w środowisku wodnym. Proszki są sypkimi ciałami stałymi, które dzięki dodatkom substancji hydrofobizujących nie wchłaniają wody. W powszechnym przekonaniu taki sposób spreparowania proszków uniemożliwia przebieg reakcji chemicznych, dla których niezbędna jest obecność wody.

Reakcje w fazie stałej

W fazie stałej reakcje zachodzą na skutek dyfuzji jonów (najczęściej kationów). Czynniki determinującymi reakcje w fazie stałej są: dyfuzja, kontakt między reagentami i szybkość zarodkowania nowej fazy [4].

Reakcje w fazie stałej mogą zachodzić w różnoraki sposób:

1. rozkład ciała stałego katalizowany przez inne ciało stałe,
2. tworzenie związku podwójnego: $A_{(s)} + B_{(s)} = AB_{(s)}$ (jeden związek w fazie stałej),
3. tworzenie podwójnego związku z wydzieleniem gazu: $A_{(s)} + B_{(s)} = AC_{(s)} + D_{(g)}$,
4. inne reakcje.

W przypadku mieszanin proszków gaśniczych BC i ABC mogą przebiegać reakcje typu „3”. Sprzyjającymi warunkami są wysoki stopień rozdrobnienia reagentów oraz obecność pewnych ilości pary wodnej. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 615 proszki mogą zawierać do 0,25% wag. wody. Jest to przede wszystkim para wodna zaadsorbowana na powierzchni proszku, której obecność może ułatwiać reakcje jonowe.

Skład i właściwości proszków gaśniczych

Składniki proszków BC i ABC

Głównymi składnikami proszków gaśniczych BC mogą być: wodorowęglan sodu lub potasu, węglan sodu, węglan wapnia i siarczan potasu. Wodorowęglany występują zwykle jako pojedyncze składniki aktywne. Ich udział w całkowitej masie proszku wynosi $90 \div 95\%$. Siarczan potasu występuje zarówno jako pojedynczy składnik, jak i w mieszaninie z węglanem wapnia lub sodu. Chlorek potasu może być składnikiem głównym. Chlorki są słabszymi inhibitorami reakcji płomieniowych niż wodorowęglany, węglany i siarczany, ale atom potasu jest znacznie efektywniejszym inhibitorem niż atomu sodu.

Proszki ABC zawierają ortofosforany amonu. Jest to przede wszystkim ortofosforan monoamonu, który bywa stosowany jako składnik samodzielny lub w mieszaninie z siarczanem lub wodorosiarczanem amonu. Możliwa jest też obecność fosforanu di-amonu, jednak ze względu na wyższą cenę, raczej nie jako podstawowego składnika, ale jako znaczącej domieszki.

Aby zapobiec zbrylaniu i zapewnić niezmiennosc właściwości użytkowych w trakcie przechowywania, każdy proszek gaśniczy musi zawierać dodatki nadające mu właściwości hydrofobowe. Są to stearyniany metali dwuwartościowych lub związki krzemoorganiczne – silany lub siloksany, które w odpowiedniej formie użytkowej są mieszane z głównymi składnikami. Innymi dodatkami mogą być krzemiany, np. serpentyn lub talk.

Wymienione główne składniki proszków dobrze rozpuszczają się w wodzie (z wyjątkiem węglanu wapnia) i są higroskopijne. Różnią się gęstością, co może być podstawą wstępnej identyfikacji proszku. Ich roztwory wodne wykazują zróżnicowaną kwasowość (pH). Właściwości te przedstawiono w tabeli 1.

Wodorowęglany i węglan sodu mają charakter wyraźnie zasadowy, natomiast fosforany – kwasowy. Roztwór węglanu sodu o stężeniu 0,5 M ma taki sam odczyn jak roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Odczyn roztworu wodorosiarczanu amonu o stężeniu 1 mol/dm^3 odpowiada roztworowi chlorowodoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

W przypadku zmieszania proszku ABC zawierającego ortofosforan monoamonu i BC zawierającego wodorowęglan sodu mogłoby dojść do reakcji w fazie stałej, której formalny zapis dla wodorowęglanu sodu można przedstawić następująco:



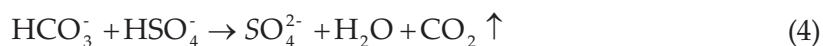
Tabela 1. Główne składniki proszków gaśniczych

Rodzaj proszku	Składnik		Gęstość [g/cm ³]	pH (stężenie roztworu)
	nazwa	wzór chemiczny		
BC	wodorowęglan sodu	NaHCO ₃	2,16	8,5 / 1 M
	wodorowęglan potasu	KHCO ₃	2,17	9,0 / 1 M
	siarczan potasu	K ₂ SO ₄	2,66	7,0 / 0,5 M
	węglan sodu	Na ₂ CO ₃	2,53	~12 / 0,5 M
		Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	2,25	
		Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	1,46	
węglan wapnia	CaCO ₃	2,93	nie rozpuszcza się	
ABC	fosforan monoamonowy	NH ₄ H ₂ PO ₄	1,8	4,1 / 5%
	fosforan di-amonowy	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1,62	7,9 / 5%
	wodorosiarczan amonu	NH ₄ HSO ₄	1,78	1,1 / 1 M
	siarczan amonu	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,77	7,0 / 5%

Gdy proszek ABC zawiera dodatek wodorosiarczanu amonu zajdzie także reakcja:



Obecność niewielkich ilości pary wodnej może sprzyjać dysocjacji soli i przez to ułatwiać przebieg reakcji, które można zapisać jako:



Analiza składu proszków typu ABC i BC, pokazanych w tabeli 1 wskazuje na prosty sposób identyfikacji rodzaju proszku. Jeżeli w reakcji próbki proszku z kwasem obserwuje się intensywne wydzielanie gazu, oznacza to, że próbka jest proszkiem typu BC. Brak reakcji może wskazywać na proszek ABC, ale także na proszek BC siarczanowy. W takim przypadku wątpliwości może rozstrzygnąć reakcja z wodorotlenkiem sodu (lub potasu) – zapach amoniaku jednoznacznie wskazuje na proszek ABC. Jest to reakcja analityczna służąca do wykrywania jonów amonowych, bowiem sole amonowe występują tylko w proszkach ABC.

Właściwości fizyczne i użytkowe proszków gaśniczych

Z wyjątkiem gaszenia metali proszek podawany jest do strefy pożaru w formie obłoku. Musi mieć on takie właściwości, które zapewnią mu wydostanie się z gaśnicy pod ciśnieniem gazu, przepływ w mieszaninie z gazem przez pewien odcinek przewodu rurowego (od ok. 50 cm do kilku metrów) i uformowanie po wylocie z prądownicy w postać obłoku gazowo-proszkowego, który po dotarciu do strefy płomienia zapewnia ugaszenie. Skuteczność inhibicyjnego działania obłoku proszkowego zależy od składu jakościowego i ilościowego proszku, jego granulacji i stężenia w strefie płomienia. Możliwość uformowania obłoku proszku zależy ponadto od takich parametrów, jak: zawartość wilgoci, odporność na zbrylanie, płynność (sypkość) i właściwości hydrofobowe.

Do 1999 r. obowiązywały normy z grupy PN/C-83602. Stawiały one proszkom wymagania w zakresie właściwości fizycznych i użytkowych oraz opisywały metody ich badania. W programie badań znalazły się następujące parametry: gęstość rzeczywista, gęstość przy swobodnym wypływie, gęstość nasypowa, zawartość wilgoci, higroskopijność, zagęszczalność, sypkość, repelencja, odporność na zbrylanie, odporność na niską temperaturę, skład ziarnowy, powierzchnia właściwa oraz skuteczność gaśnicza.

W obowiązującej obecnie normie PN-EN 615 z 1999 r. z późniejszymi zmianami brak jest takich parametrów, jak: gęstość przy swobodnym wypływie, higroskopijność, zagęszczalność, sypkość, repelencja, odporność na niską temperaturę i skuteczność gaśnicza. Repelencja została zastąpiona badaniem niezwilżalności wodą. Odporność na zbrylanie mierzona jest inną metodą niż w poprzedniej normie. Obiektywnym, ilościowym parametrem jest zawartość wilgoci – nie może ona przekraczać 0,25% wagowych. Opisano zachowanie się proszku w teście na niezwilżalność wodą, która w dawnej normie nazywana była repelencją. Sformułowano wymaganie w zakresie odporności na zbrylanie, choć można mieć zastrzeżenia do obiektywności przyjętej metody pomiaru. Pozostałe właściwości powinny być zgodne, przy zachowaniu odpowiedniej tolerancji, z danymi deklarowanymi przez producenta proszku. Spełnienie normatywnych wymagań powinno zapewnić trwałość proszku w sprzęcie gaśniczym oraz odpowiednią skuteczność gaśniczą. W przypadku gaśnic proszkowych skuteczność gaśnicza badana jest na pożarze testowym odpowiadającym wielkości gaśnicy.

W programie badań normy PN/C-83602 były dwa ważne parametry – zagęszczalność i higroskopijność, których nie zawiera norma PN-EN 615. Zagęszczalność jest miarą zmiany objętości warstwy proszku z upływem czasu. Gdy jest ona zbyt duża, mogą wystąpić problemy ze spulchnieniem warstwy proszku w gaśnicy. Dopuszczalna wartość zagęszczalności nie była wprawdzie określona, ale niektóre normy zakładowe stawiały ją na poziomie 30%. Większość proszków nie przekracza tej wartości, choć zdarzały się przypadki zagęszczalności bliskiej 40%. Higroskopijność proszku jest miarą jego zdolności do pochłaniania

pary wodnej z otoczenia. Norma PN-EN 615 nie przewiduje pomiaru tego parametru. Autorzy normy wychodzili prawdopodobnie z założenia, że w gaśnicy proszek nie ulega wpływowi atmosfery zewnętrznej. Nie pomyślano jednak o tym, co się z nim dzieje na etapie konserwacji i kontroli gaśnicy oraz przy wymianie ładunku proszkowego. Wykonywanie tych czynności w atmosferze o podwyższonej wilgotności może sprzyjać pochłanianiu pary wodnej przez proszek, co z kolei sprzyja jego zbrylaniu w gaśnicy. Różne proszki będą się odmiennie zachowywały w takich warunkach. Powszechne jest przekonanie, że proszki gaśnicze nie są higroskopijne. Jeszcze 20 lat temu takie opinie były uzasadnione, jednak niektóre współcześnie produkowane proszki mają stosunkowo wysoką zdolność wchłaniania pary wodnej.

W 2009 r. zrealizowano pracę polegającą na badaniu właściwości proszków gaśniczych pochodzących z różnych źródeł [5]. Zbadano 5 proszków oryginalnych, pochodzących bezpośrednio od ich producentów, 2 proszki pochodzące od producentów gaśnic proszkowych oraz 4 proszki pozyskane od firm zajmujących się konserwacją i napełnianiem gaśnic. Zbadano następujące właściwości: gęstość rzeczywistą, gęstość nasypową, skład ziarnowy, sypkość, zawartość wilgoci, higroskopijność i repelencję. Parametry te oznaczono zgodnie z odpowiednimi arkuszami normy PN/C-83602. Najbardziej charakterystyczne parametry badanych proszków zostały przedstawione w tabeli 2. Dla wilgotności i higroskopijności proszków nie podano porównawczych danych firmowych, gdyż są one niekompletne. Zgodnie z wymaganiami normy PN/C-83602 wilgotność powinna być mniejsza niż 0,2%, a higroskopijność – poniżej 0,3%. Norma PN-EN 615 wymaga natomiast, by wilgotność była nie większa niż 0,25%, a parametru higroskopijności nie ujęto w wymaganiach normatywnych.

Wśród danych zamieszczonych w tabeli 2 wątpliwości nasuwają się w przypadku dwóch proszków BC, oznaczonych jako 2 i 3. W pierwszym przypadku proszek był wysypany z gaśnicy BC, w drugim – pobrany z urządzenia dozującego proszek do gaśnic. Na gaśnicach umieszczone były opisy (nazwy) proszków. Gęstości rzeczywiste obu proszków znacznie odbiegają od wartości deklarowanych przez producentów, co wskazuje, że proszki te nie są tymi, za jakie są podawane. Gęstość próbki 2 wskazuje na proszek BC siarczanowy lub zawierający mieszaninę siarczanów wapnia i potasu. Gęstość próbki 3 jest charakterystyczna dla proszków ABC. Dla potwierdzenia tych hipotez przeprowadzono proste, jakościowe próby identyfikacyjne. Po zadaniu obu próbek niewielką ilością etanolu, w celu ułatwienia rozpuszczenia ich w wodzie, dodano następnie 5% roztworu kwasu siarkowego. W obu przypadkach zaobserwowano wydzielanie się gazu. W przypadku próbki 2 wynik tej próby w powiązaniu z wartością gęstości może wskazywać, że jest to proszek BC zawierający mieszaninę węglanu wapnia i siarczanu potasu. Na polskim rynku nie ma obecnie proszków zawierających sam węgiel wapnia. W przypadku próbki 3 wydzielanie się gazu było wynikiem nieoczekiwanym. Proszki węglanowe mają gęstości powy-

żej $2,15 \text{ g/cm}^3$, a badana próbka osiągnęła zaledwie wartość $1,71 \text{ g/cm}^3$, co raczej wskazywałoby na proszek fosforanowy. W związku z tym przeprowadzono dodatkową próbę, polegającą na dodaniu 5% roztworu wodorotlenku sodu do wodno-alkoholowej zawiesiny proszku. Nie stwierdzono zapachu amoniaku, co pozwala wykluczyć obecność w próbce proszku ABC. Na podstawie analizy danych literaturowych i własnych doświadczeń uznano, że badana próbka jest proszkiem BC o nazwie Monnex. Proszek ten zawiera stop mocznika i wodorowęglanu potasu. Obecność wodorowęglanu potasu tłumaczy wydzielanie się gazu (dwutlenku węgla). Jednocześnie zmierzona gęstość rzeczywista – $1,71 \text{ g/cm}^3$ jest niemal identyczna z gęstością deklarowaną przez producenta proszku Monnex – $1,73 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 2. Właściwości proszków gaśniczych pochodzących z różnych źródeł
 ρ – gęstość rzeczywista; W – wilgotność; H – higroskopijność

Próbka	Typ	Główny składnik	ρ , [g/cm^3]		W [% wag.]	H [% wag.]	Pochodzenie proszku
			pomiar	dane			
1	ABC	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$1,82 \pm 0,03$	$1,7 \div 1,9$	0,65	0,57	Konservator gaśnic
2	BC	NaHCO_3	$2,61 \pm 0,05$	2,2	0,3	0,59	
3	BC	NaHCO_3	$1,71 \pm 0,03$	2,2	0,33	14,6	
4	ABC	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$1,75 \pm 0,03$	1,8	0,57	1,30	
5	BC	$\text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	$2,52 \pm 0,05$	ok. 2,5	0,19	3,85	Producent gaśnic
6	ABC	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$1,76 \pm 0,03$	ok. 1,8	0,27	4,32	
7	ABC	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$1,81 \pm 0,03$	1,8	0,19	0,68	Producent proszków
8	BC	NaHCO_3	$2,19 \pm 0,04$	2,2	0,15	0,32	
9	BC	K_2SO_4	$2,58 \pm 0,05$	2,6	0,18	2,29	
10	ABC	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$1,78 \pm 0,03$	1,8	0,1	0,15	
11	ABC	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$1,79 \pm 0,03$	1,8	0,11	0,77	

Warto zwrócić uwagę na zawartość wilgoci w badanych próbkach proszków. Próbki pochodzące bezpośrednio od producentów proszków i gaśnic spełniają wymagania normy PN-EN 615 ($W \leq 0,25\%$). Natomiast wszystkie próbki proszków pozyskanych z firm zajmujących się konserwacją gaśnic miały wilgotność przekraczającą dopuszczalną wartość. Może to świadczyć o niewłaściwych warunkach przechowywania lub o tym, że proszki te nie pochodzą bezpośrednio od

producentów. Wymaganie stawiane wilgotności proszku ma swoje uzasadnienie. Proszki są wprawdzie, poprzez dodatki substancji hydrofobizujących, zabezpieczone przed oddziaływaniem wilgoci, ale w gaśnicach znajdują się w trudnych dla nich warunkach. Proszek znajdujący się w dolnej części gaśnicy poddawany jest naciskowi górnych warstw proszku, a w gaśnicach pod stałym ciśnieniem działa na proszek ciśnienie $15 \div 16$ atm. Jeżeli umieszczony w gaśnicy proszek ma normatywną zawartość wilgoci, nie powinien on ulegać zbrylaniu powodowanemu obecnością pary wodnej lub ewentualne zmiany właściwości proszku będą miały znaczenie dla prawidłowego działania gaśnicy. Aby tak istotnie było, gaśnice muszą być napełniane w suchej atmosferze, a otwarte pojemniki z proszkami chronione przed dostępem wilgotnego powietrza. Producenci gaśnic zwykle są w stanie spełnić takie warunki. Nie ma natomiast tej pewności w przypadku operacji związanych z konserwacją gaśnic. W czasach przed obowiązywaniem normy PN-EN 615, wskaźnikiem odporności proszków na niewłaściwe warunki eksploatacji była higroskopijność. Proszki były badane pod względem zdolności do wchłaniania pary wodnej z otoczenia. W latach 70. ubiegłego wieku deklarowana higroskopijność większości proszków nie przekraczała 0,5%, a niekiedy było to 0,8%. Wśród próbek proszków opisanych w tabeli 2 tylko dwie mają higroskopijność poniżej 0,5%, 4 próbki w zakresie $0,5 \div 1,0\%$, a 5 próbek powyżej 1%, w tym cztery – znacznie powyżej. W przypadku proszku opisanego jako próbka 3 zmierzona higroskopijność wynosiła 14,6%. Proszek chłony tak duże ilości pary wodnej z otoczenia będzie bardzo wrażliwy na niekorzystne warunki eksploatacji, co może się przekładać na dużą zawodność napełnianych nim gaśnic.

Badanie właściwości mieszanin proszków BC i ABC

Z analizy przedstawionych wyżej faktów można wysnuć wniosek, że poziom wiedzy na temat podstawowych właściwości proszków, stawianych im wymagań i skutków nieprzestrzegania podstawowych zaleceń dotyczących eksploatacji gaśnic proszkowych jest niezadowalający. Wynika to zarówno z niedostatków szkolenia, jak i braku aktualnych publikacji w literaturze naukowej, technicznej i branżowej.

W Zakładzie Środków Gaśniczych SGSP przeprowadzono badania nad zmianami, jakie zachodzą w mieszaninach proszków gaśniczych BC i ABC [6]. Do badań wybrano po 5 proszków obu typów. Ich oznaczenia i skróconą charakterystykę zamieszczono w tabeli 3.

Używane w badaniach proszki 1 i A nie mają ściśle udokumentowanego pochodzenia. Uzyskano je w latach 80. ubiegłego wieku. W związku z upływem

terminu gwarantowanej jakości zostały przekazane do zbadania ich przydatności do stosowania w ochronie przeciwpożarowej. Od tego czasu przechowywane były w szczelnie zamkniętych, szklanych pojemnikach. Próbka 2 pochodziła również z lat 80. i została pobrana z samochodu proszkowego w celu zbadania przydatności proszku do dalszego stosowania w ochronie przeciwpożarowej. Próbka nr 5 pochodziła również z gaśniczego samochodu proszkowego i przechowywana była przez około 20 lat. Próbkę B otrzymano w 2009 r. od firmy zajmującej się konserwacją gaśnic. Pozostałe próbki pochodziły bezpośrednio od producentów proszków. Znajdowały się one w szczelnych workach polietylenowych, które otwarto bezpośrednio przed badaniami.

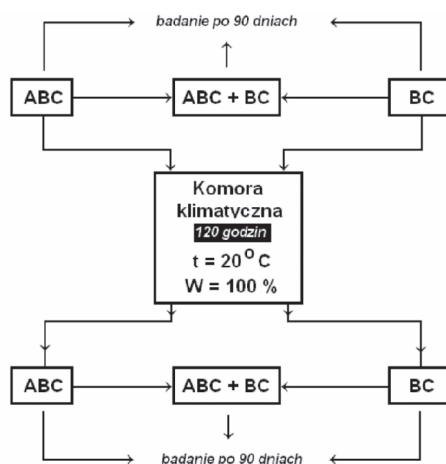
Tabela 3. Proszki gaśnicze użyte w badaniach

Typ	Oznaczenie	Główny składnik	Producent
BC	1	NaHCO ₃	Proszek obecnie nie produkowany, przechowywany przez 15 lat
	2	NaHCO ₃	Próbka pochodząca sprzed 15 lat
	3	NaHCO ₃	Proszek przekazany do badań przez producenta
	4	KHCO ₃	Proszek przekazany do badań przez producenta
	5	KHCO ₃ ·CO(NH ₂) ₂	Proszek przechowywany w SGSP od 20 lat
ABC	A	NH ₄ H ₂ PO ₄	Proszek obecnie nie produkowany, przechowywany przez 20 lat
	B	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	Proszek uzyskany od firmy zajmującej się konserwacją gaśnic
	C	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	Proszek przekazany do badań przez producenta
	D	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	Proszek przekazany do badań przez producenta
	E	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	Proszek przekazany do badań przez producenta

Cykl pomiarowy przedstawiono schematycznie na rys. 1.

Z próbek proszków BC i ABC o masie początkowej 300 g pobierano po 50 g, umieszczano w pojemnikach z polietylenu o pojemności 120 cm³ i całość dokładnie mieszano. Z pozostałości proszków BC i ABC pobierano po 150 g, nasypywano na szalki Petriego i umieszczano w komorze klimatycznej, w której utrzymywana była atmosfera o wilgotności względnej 100% w temperaturze 20 ± 2°C. Pozostałe 100 g wyjściowych próbek proszków, po pomiarze ich wilgotności

początkowej, umieszczano w pojemnikach o pojemności 120 cm³. Pojemniki z próbkami proszków i mieszaniną zamykano i wstawiano na 90 dni do szafki, gdzie nie były wystawione na działanie światła. Próbki znajdujące się w komorze klimatycznej wyjmowano po 120 godzinach i po oznaczeniu ich wilgotności dzielono w taki sposób, że 50 g przeznaczano na sporządzenie mieszaniny, a pozostałe 100 g umieszczano w pojemnikach, podobnie jak w przypadku próbek nieklimatyzowanych. Pojemniki wstawiano do szafki pozbawionej dostępu światła na okres 90 dni. Po tym czasie dla wszystkich próbek przeprowadzano pomiar ich końcowej masy i wilgotności. Dokonywano także wizualnej oceny stanu proszku.



Rys. 1. Cykl badań mieszanin proszków (*W* – wilgotność powietrza w komorze)

Wybór warunków klimatyzowania podyktowany był chęcią osiągnięcia w krótkim czasie wyższej wilgotności próbek, aby stworzyć dobre warunki początkowe dla reakcji między składnikami proszków. Jednocześnie pomiar wilgotności po okresie klimatyzowania pozwolił na porównanie higroskopijności proszków w stworzonych warunkach. W porównaniu z metodą opisaną w normie PN/C-83602, w zastosowanej metodzie wilgotność względna powietrza była wyższa, ale krótszy był czas ekspozycji proszków.

Wilgotność proszków mierzono za pomocą wagosuszarki firmy RADWAG, stosując temperaturę grzania 70°C i czas próbkowania 10 s. Dla każdego proszku i mieszanin pomiar przeprowadzano trzykrotnie, a wynik był wartością średnią.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4. Ubytek masy opisany w tabeli jako 0% oznacza rzeczywistą zmianę masy poniżej 0,01 g, przy masie proszku około 100 g.

Tabela 4. Zmiany właściwości proszków i ich mieszanin podczas badań

Próbka	Wilgotność [% wag.]			Ubytek masy [% wag.]	Końcowy stan proszku
	początkowa	po 120 h w atmosferze W = 100%	końcowa		
1	0,27	0,32	nie mierzono	0	bez zmian
A	0,34	1,18	nie mierzono	0	bez zmian
1 + A	0,35	nie mierzono	0,37	0,23	bez zmian
		0,72	1,79	0,98	zbrylenia
2	0,31	0,31	nie mierzono	0	bez zmian
B	0,41	1,97	nie mierzono	0	bez zmian
2 + B	0,36	nie mierzono	0,4	0,09	bez zmian
		1,14	1,61	0,71	zbrylenia
3	0,25	0,25	nie mierzono	0	bez zmian
C	0,45	4,07	nie mierzono	0	bez zmian
3 + C	0,35	nie mierzono	0,34	0,08	bez zmian
		2,16	4,17	1,09	zbrylenia
4	0,32	4,89	nie mierzono	0	bez zmian
D	0,33	1,17	nie mierzono	0	bez zmian
4 + D	0,33	nie mierzono	0,32	0,01	bez zmian
		3,03	5,91	1,32	zbrylenia
5	0,39	3,98	nie mierzono	0	bez zmian
E	0,52	3,27	nie mierzono	0	bez zmian
5 + E	0,46	nie mierzono	0,42	0,06	bez zmian
		3,63	4,6	8,77	całkowite zbrylenie

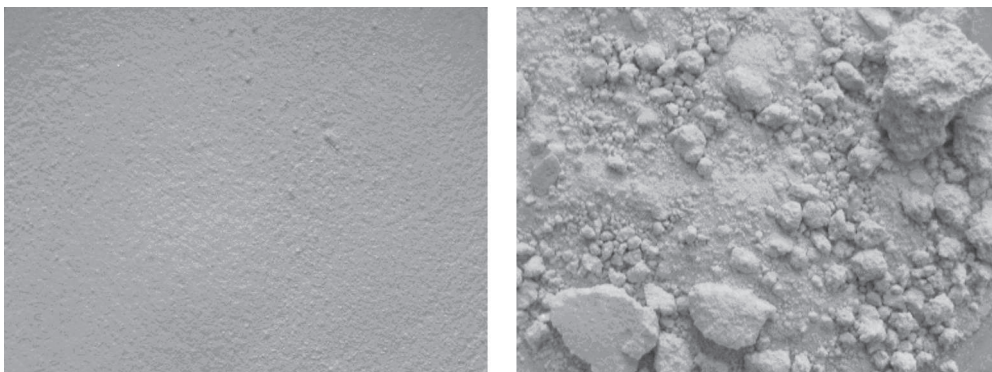
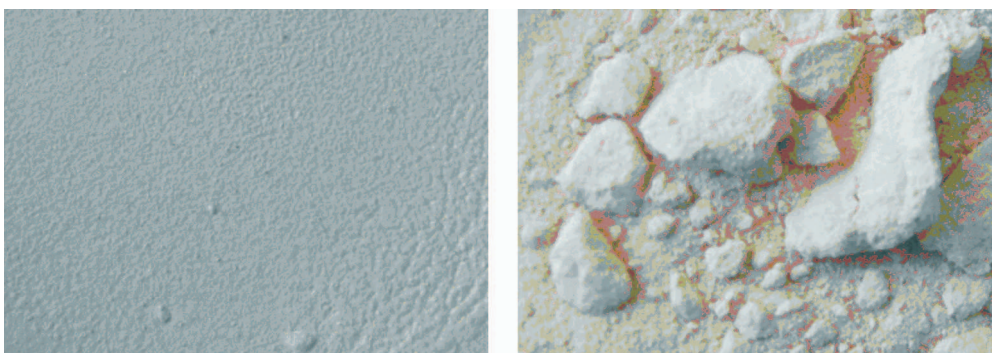
Analiza wyników pomiarów

Stosowana w badaniach metoda pomiaru wilgotności za pomocą wagosuszarki nie jest zgodna z normą PN-EN 615, w której próbkę przetrzymuje się w eksykatorze w obecności stężonego kwasu siarkowego. Jednak wagosuszarka umożliwia wykonanie pomiaru w ciągu kilku minut, podczas gdy w metodzie normatywnej ubytek masy mierzy się po tygodniu. Problemem jest ustalenie temperatury ogrzewania w wagosuszarce, która musi być niższa od najniższej temperatury rozkładu jednego ze składników. Dla proszków bezpieczną wartością temperatury jest 60°C. Przy takiej temperaturze i odpowiednio długim czasie próbkowania (20 s) uzyskuje się takie same rezultaty jak w metodzie normatywnej. W prezentowanych badaniach stosowano temperaturę 70°C, aby szybciej osiągnąć wynik końcowy przy krótszym czasie próbkowania wynoszącym 15 s. Skrócenie czasu pomiaru było potrzebne szczególnie w przypadku próbek nawilżonych. Jednocześnie jest to temperatura niższa lub równa maksymalnej temperaturze magazynowania zalecanej przez producentów. Uzyskiwane wartości wilgotności początkowej wskazują na słusność takiego założenia. Tylko w jednym przypadku odnotowano wilgotność początkową wyższą niż 0,5%.

Wilgotność proszków po 5-dniowym przetrzymywaniu w atmosferze o wilgotności 100% może być miarą ich higroskopijności. Badane próbki wykazują pod tym względem bardzo zróżnicowane właściwości. Charakterystyczne jest, że proszki na bazie wodorowęglanu sodu praktycznie nie wchłaniają wilgoci. Bardzo higroskopijny jest natomiast proszek BC na bazie wodorowęglanu potasu – próbka nr 4. Jego higroskopijność – 4,89% – jest najwyższa z wszystkich badanych próbek. Wartość niższą o prawie 1% uzyskano dla próbki nr 5, która zawiera w swoim składzie także wodorowęglan potasu.

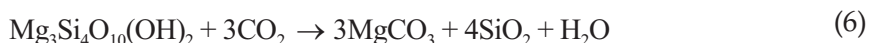
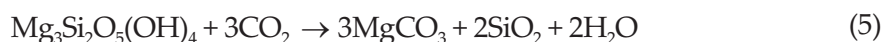
Wszystkie proszki ABC mają wysoką zdolność wchłaniania pary wodnej. Żaden z nich nie spełniłby wymagań starej normy PN/C-83602. Wartości higroskopijności mieszanin proszków BC i ABC są w przybliżeniu średnimi z wartości składników. Może to świadczyć o tym, że w ciągu 5 dni w mieszaninach proszków jeszcze nie zaszły istotne zmiany.

Wszystkie mieszaniny uległy zbryleniu, chociaż w różnym stopniu. Największe zmiany zaszły w mieszaninie proszków (5 + E), gdzie zawartość pojemnika uległa całkowitemu zbryleniu i trzeba było mechanicznie kruszyć proszek, aby wydobyć go z pojemnika. Silnie wyczuwalny był zapach amoniaku. Najmniej zbryleń stwierdzono w mieszaninie proszków (1 + A). Na rys. 2 i 3 pokazano fotografie wybranych mieszanin po przeprowadzanych próbach.

**A****B****Rys. 2.** Wygląd mieszanin proszków (5 + E)*A – próbka o wilgotności początkowej 0,4%**B – próbka o wilgotności początkowej 3,63% (po mechanicznym kruszeniu)***A****B****Rys. 3.** Wygląd mieszanin proszków (4 + D)*A – próbka o wilgotności początkowej 0,33%**B – próbka o wilgotności początkowej 3,03%*

Mieszaniny proszków, które nie były na wstępie przetrzymywane w wilgotnej atmosferze, nie uległy istotnym zmianom w ciągu 90 dni w porównaniu ze stanem wyjściowym, natomiast w mieszaninach o podwyższonej wilgotności początkowej zmiany były wyraźne i w różny sposób mierzalne. We wszystkich przypadkach nastąpił wzrost wilgotności i ubytek masy. Był to efekt reakcji (1) zachodzącej między składnikami obu proszków: węglanami i fosforanem monoamonu. Największy wzrost wilgotności proszków w stosunku do stanu początkowego, prawie o 150%, odnotowano w mieszaninie (1 + A), a najmniejszy dla mieszaniny (5 + E) – o około 27%. Jednocześnie w mieszaninie (5 + E) nastąpił najwyższy ubytek masy – o około 8,8%. Dla pozostałych, wstępnie nawilżonych mieszanin proszków ubytek masy po 90 dobach wyniósł od 0,7% do 1,3%.

Ubytek masy badanych próbek był spowodowany wydzieleniem się dwutlenku węgla będącego produktem reakcji (1), natomiast za przyrost wilgotności odpowiada drugi produkt tej reakcji – woda. Woda i dwutlenek węgla tworzą się w wyniku reakcji (1) w równomolowych ilościach. Nie znajduje to jednak potwierdzenia w wynikach pomiarów przyrostu wilgotności i ubytku masy. Jedynie w przypadku mieszaniny (5 + E) są to ilości porównywalne. Ta niezgodność może wynikać z faktu, że tworzący się dwutlenek węgla mógł się adsorbować na powierzchni proszków lub wiązać z substancjami dodawanymi do proszków w charakterze składników uszlachetniających. Takimi dodatkami są różnego rodzaju krzemiany (np. serpentyn, talk), glinokrzemiany i mika. Ich reakcje z dwutlenkiem węgla nazywane są karbonatyzacją. Reakcje takie dla serpentynu i talku przebiegają następująco [1, 2]:



Jednym z produktów obu reakcji jest woda. Potwierdza to przypuszczenie, że przyczyną różnic w opisywanych badaniach między ilością wydzielonej wody (rejestrowanej jako wzrost wilgotności) i dwutlenku węgla (ubytek masy próbki) mogą być powyższe reakcje.

W przypadku mieszaniny (5 + E) stwierdzono odwrotną niż w pozostałych mieszaninach proporcję molową między wydzielonym dwutlenkiem węgla i wodą. Dwutlenku węgla wydzielono się dwukrotnie więcej niż wody, podczas gdy dla innych mieszanin było to 2÷5 razy mniej. Jednocześnie po otwarciu pojemnika czuło się intensywny zapach amoniaku, a próbka była całkowicie zbrylona. Przyczyną tego mogły być dwie reakcje [3]:

a) hydroliza mocznika



b) dimeryzacja mocznika



Hydroliza mocznika zachodzi w roztworach wodnych bardzo wolno i może być katalizowana przez enzymy. Szybkość reakcji wzrasta z podwyższeniem temperatury i obecnością silnych kwasów lub wodorotlenków. W prezentowanych badaniach nie ma środowiska wodnego. Można tylko mówić o obecności wody. Jednak przy obecności dysocjującego kwasowo ortofosforanu monoamonowego mogą istnieć warunki przebiegu takiej reakcji. Prawie 10-krotnie większy ubytek masy w tej próbie w porównaniu z pozostałymi

mieszaninami potwierdza prawdopodobieństwo hydrolizy mocznika, gdyż dwutlenek węgla będzie się wydzielał z masy proszku, natomiast amoniak w znacznej części może wiązać się z wodą będącą produktem reakcji wodorowęglanu potasu z fosforanem monoamonowym.

Dla czterech z pięciu badanych mieszanin średni ubytek masy oznaczał wydzielenie się około 0,02 mola dwutlenku węgla ze 100 g proszków. Dla gaśnicy 6-kilogramowej byłoby to 1,2 mola, co w temperaturze 20°C jest równoważne 28,8 litra. Objętość gazową napełnionej proszkiem, 6-kilogramowej gaśnicy można w przybliżeniu oszacować na 3 litry. Wydzielony dwutlenek węgla spowodowałby wzrost ciśnienia o 9,6 atm, co w przypadku gaśnic pod stałym ciśnieniem oznacza przekroczenie tzw. ciśnienia próbnego. Przy takich samych założeniach, gdyby w gaśnicy znajdowała się mieszanina (5 + E), wzrost ciśnienia spowodowany samą objętością wydzielonego gazu wyniósłby 96 atm. Ponieważ jednak gazem jest dwutlenek węgla, ulegnie on skropleniu przy ciśnieniu około 56,6 atm. w temperaturze 20°C. Mimo to w takiej sytuacji doszłoby prawdopodobnie do rozerwania gaśnicy lub jej awaryjnego rozładowania.

Wnioski

- Mieszanie proszków ABC ortofosforanowych i BC węglanowych prowadzi do niekorzystnych zmian ich właściwości i w efekcie do braku możliwości wydostania się z urządzenia gaśniczego – gaśnicy, samochodu proszkowego lub instalacji proszkowej.
- W gaśnicach zawierających mieszaniny proszków obu typów może dochodzić do wzrostu ciśnienia oraz wilgotności, czego efektem będzie zbrylenie proszku.
- Wyniki badań wskazują na to, że przy typowym dla proszków gaśniczych stopniu rozdrobnienia reakcje w fazie stałej są bardzo powolne. W ciągu 3 miesięcy właściwości mieszanin proszków o niskiej wilgotności początkowej w zasadzie się nie zmieniały. Niekorzystne zmiany w mieszaninach zachodziły tym szybciej, im większa była początkowa wilgotność proszków.
- Wyniki badań proszków pochodzących od producentów gaśnic i firm zajmujących się ich konserwacją wykazały rażące zaniedbania w procesach napełniania gaśnic. Wynikają one zarówno z braku wiedzy na temat proszków gaśniczych, jak i z braku kontroli jakości stosowanych proszków.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Uliasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z.: Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację. *Polityka Energetyczna*, 2004, nr 7, s. 541–554.
- [2] Koukouzas N., Gemeni V., Ziock H.J.: Sequestration of CO₂ in magnesium silicates, in Western Macedonia, Greece. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, nr 93, s. 179–186.
- [3] Piotrowski J., Koszałka A., Simka W.: Badanie kinetyki procesu hydrolizy mocznika. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, t. 10, nr S1, s. 123–130.
- [4] http://mif.duo.netstrefa.pl/inznow_files/INM_05_4.pdf (data dostępu 08.10.2010.)
- [5] Skąła Ł.: Badanie właściwości fizycznych i użytkowych wybranych proszków gaśniczych. Praca dyplomowa inżynierska SGSP, Warszawa, 2009.
- [6] Tymoszuik G.: Badanie zmian zachodzących w mieszaninach proszków BC i ABC. Praca dyplomowa inżynierska SGSP, Warszawa 2010.

S U M M A R Y

bryg. dr hab. inż. Andrzej MIZERSKI

mł. kpt. inż. Łukasz SKAŁA

mł. kpt. inż. Grzegorz TYMOSZUK

THE RESEARCH OF PROCESSES OCCURRING IN MIXTURES OF EXTINGUISHING POWDERS

The paper presents the results of the research on properties of extinguishing powders and their mixtures. The properties of the higher moisture powders' mixtures were changing rapidly – the moisture degree was increasing and the samples' weight was decreasing. The samples were caking.