

HODNOTENIE RIZIKA CHEMICKÝCH LÁTOK POUŽÍVANÝCH NA HASENIE CUP BURNER TESTOM

**evaluation of risks of chemical substances used on extinguishing
by cup burner test**

Iveta Marková

doc. RNDr. Iveta Marková, PhD., Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Katedra životného prostredia, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: iveta.markova@umb.sk

Abstrakt: Plynné hasiace látky (FE 36, CO₂, N₂ a Ar) sú moderné hasiace prostriedky, ktoré v prípade likvidácie požiaru nespôsobujú sekundárne škody na hasenom objekte. Uvedená vlastnosť hasiacej látky je požadovaná hlavne pri chránení drahých technologických celkov. Výrobca FE 36 deklaruje výbornú hasiacu účinnosť, čo je, pri výpočte potreby hasiacej látky, veľmi dobrý ekonomický aspekt. Cieľom príspevku je stanovenie hasiacej účinnosti na referenčnej horľavej látke heptán. Testovanie hasiacej účinnosti FE 36 je vykonané laboratórnym testom, metódou cup burner test.

Kľúčové slová: hasiace plyny, hasiaca koncentrácia, heptán

Abstract: Gaseous extinguishing agents (FE 36, CO₂, N₂ a Ar) are modern fire-fighting agents that in the event of extinguishing do not cause secondary damage to the objects. This property of extinguishing agent is required to protect technological units. Manufacturer FE 36 declares an excellent extinguishing force, which is very good economical aspect if an amount of extinguishing agent is calculating. The goal of contribution is experimentally determined by manufacturer and test of extinguishing force for selected flammable substance - heptane. Test of extinguishing force of FE 36 is carried out by laboratory method, called cup burner test.

Key words: FE 36, extinguishing effect, heptane

Úvod

Hasenie je prerušenie procesu horenia. Všeobecne používané hasiace látky, pre účely hasenia požiaru sú: voda, hasiace látky na báze vody, hasiace prášky, plynne hasiace látky s fyzikálnym princípom hasenia, plynne hasiace látky s chemickým princípom hasenia (Orlíková, Štroch, 2002, Marková, 2008, Coneva, 2009, Tureková et al., 2011).

Plynne hasiace látky s chemickým princípom hasenia sú plyny, ktoré z chemického hľadiska predstavujú halogén derivát uhlíkovodíka. V podstate je to zlúčenina uhlíka s vodíkom, kde sú atómy vodíka čiastočne alebo úplne nahradené halogénom. Halogénové atómy, využívané pre účely prípravy halogenderivátov sú fluór (F), chlór (Cl) a bróm (Br) (Balog, 2004).

Plynná halónová hasiaca látka sa správa ako antikatalyzátor (inhibitor), teda vlastne ako spomaľovač chemickej reakcie. Halogén uhlíkovodíkový plyn sa vplyvom tepla začne štiepiť na halogénové radikály, ktoré reagujú s radikálmi horenia, za vzniku energeticky chudobnejších radikálov ako CHBr_2^+ , CH_2Br^+ a podobne tepelne stále produkty ako HF, HBr, HCl čím sa zároveň znižuje tvorba OH^+ a CH_3^+ . Podmienkou hasenia je vlastne to, že halogénové radikály majú vyššiu reakčnú rýchlosť ako radikály vytvorené horením. Tento princíp hasenia sa nazýva antikatalycký, respektíve o hasiacej látke hovoríme, že má antikatalycký efekt (Mózer, Marková, 2008).

Pri hodnotení plynnej halónovej hasiacej látke je anti -katalytický efekt primárny, ale nie jediný. Hasiaca látka má vlastnú hodnotu tepelnej kapacity, takže môžeme predpokladať aj uplatnenie ochladzovacieho efektu a produkty samozrejme vytlačajú z priestoru kyslík a teda dochádza aj k dusiacemu (zried'ovaciemu) efektu. Práve Mózer (2009) sledoval vplyv tepelnej kapacity vybraných plyných hasiacich látok na konečný hasiaci efekt.

Halónová hasiaca látka hasí plameň takmer okamžite, čiže je vhodná na hasenie homogenného horenia, požiarov horľavých kvapalín (trieda požiaru B) a horľavých plynov (trieda požiaru C). Nakoľko je jej chladiaci efekt minoritný, nie je veľmi vhodná pre pevné horľavé látky, kde dochádza k pyrolýze (požiar triedy A). Pevné látky sú totiž schopné naakumulovať množstvo tepla, ktoré aj po uhasení plameňa môže pevnú horľavú látku opätovne iniciovať a zahájiť novú reťazovú reakciu. Halónový plyn nie je vhodný na hasenie látok, ktoré horia bezplameňovo.

Hasiaca účinnosť sa hodnotí parametrom MEC – minimal exinquishinf concentration – minimálna hasiaca koncentrácia príslušného hasiaceho plynu potrebného na uhasenie plameňového horenia.

V minulosti sa niektorí výrobcovia pokúšali vyvinúť hasiacu látku na báze halónov, určenú primárne pre pevné horľavé látky. Napríklad Pyrogel, čo je v podstate hybrid hasiaceho prášku a halónového plynu CHF_2Br (FM 100). Pri hasení má táto látka formu emulzie, ktorá príľne na hasenú látku. So zákazom výroby plynu FM 100, však došlo aj k ukončeniu výroby pyrogelu a z moderných takzvaných čistých halónových plyných hasiacich látok, doposiaľ nikto nevyvinul podobný hybrid.

Halóny a halónové alternatívy používané pred FE 36 mali veľmi nepriaznivý vplyv hlavne na ozón. Je všeobecne známe, že ozónová vrstva nás chráni pred nebezpečným ultrafialovým žiarením, hlavne pred typom UV – B. Práve kvôli vysokému významu ozónu sa pre dané látky zaviedol koeficient – ODP (ozone depletion potential), ktorý charakterizuje schopnosť látky odbúrať ozón. Ako referenčná látka sa zvolila trichlórfuórmetán, ktorá má $\text{ODP} = 1$. Nevýhodou plyných halónových hasiacich látok s výborným hasiacim účinkom je ich výrazný vplyv na ozón (Orlíková-Štroch, 2002, Balog, 2004).

Cieľom príspevku je hodnotenie rizika chemických látok používaných na hasenie (CO_2 , N_2 a Ar). Hodnotenie rizika vychádza zo skutočností, do akej miery sa uvedené látky dostávajú pri

aplikácií do ovzdušia, preto sa sleduje stanovenie hasiacej účinnosti referenčnej horľavej látky heptánu. Testovanie hasiacej účinnosti FE 36 je vykonané laboratórnym testom, metódou cup burner test.

Experimentálna časť

Hasiace látky

V súčasnosti používané plynné hasiace látky oxid uhličitý, dusík, argón pracujú na fyzikálnom princípe hasenia. FE 36 je typ plynnej hasiacej látky, pracujúcej na chemickom princípe hasenia a nahradila halón 1211 v hasiacich prístrojoch a hasiacich systémoch. Hasiacu látku vyvinula a vyrába firma DuPont so sídlom v USA (tab. 1). K vývinu tejto hasiacej látky viedol prirodzený proces v oblasti environmentálnej bezpečnosti, teda vyvinutie halogénu, ktorého ODP sa rovná 0.

Tab. 1. Konkrétne informácie o testovaných plynných hasiacich látkach.

Tab. 1 Specific information about test gaseous extinguishing agents.

Obchodný názov	FE 36	Oxid uhličitý	Dusík (IG + číslo)	Argón (IG + číslo)
Názov produktu	HFC – 236 fa	CO ₂	N ₂	Ar
Chemický vzorec	CF ₃ CH ₂ CF ₃ 1,1,1,3,3,3 hexafluórpropán	CO ₂	N ₂	Ar
CAS	690-39-1	000124-38-9 	007727-37-9 	007440-37-1 
EC	425 – 320 – 1	204-696-9	231-783-9	231-147-0
Molekulová hmotnosť	152,04	44	28	
Doprava číslo OSN (UN kód)	3163	1013 	1977 	1006 

Snahou každého výrobcu hasiacej látky by mal byť vývoj takej hasiacej látky, ktorá by nemala negatívny vplyv na hasené zariadenie a zariadenia nachádzajúce sa v dosahu látky, hoci nie sú priamo zasiahnuté požiarom. Uvedenú podmienku spĺňajú hasiace látky plynného skupenstva.

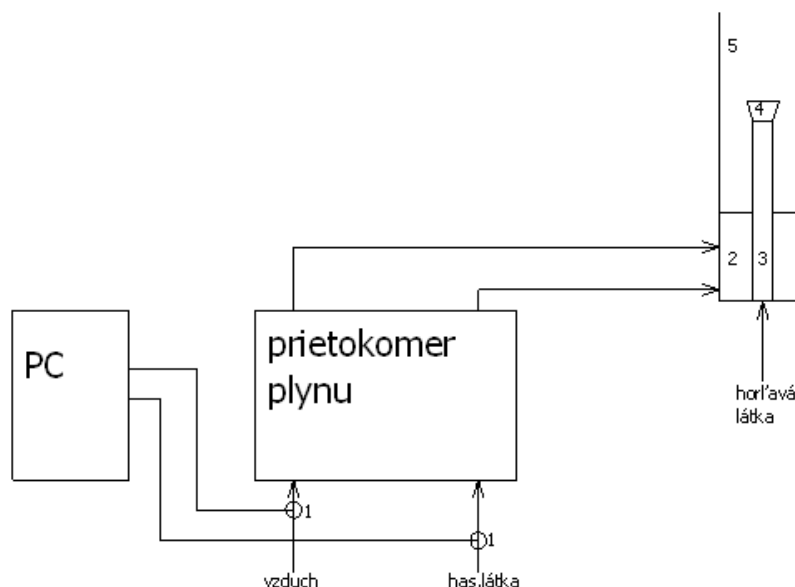
Inhalácia vysokej koncentrácie FE 36, ktorá by sa mohla vytvoriť pri zneužití látky, alebo pri neopatrnnej manipulácii s látkou, môže mať negatívny účinok na centrálny nervový systém a kardiosystém človeka. Vysoká koncentrácia FE 36 môže spôsobiť nevoľnosť, bolesti hlavy a zmätenosť. V extrémnych prípadoch môže spôsobiť citlivosť srdca na epinefrín a smrť bez predchádzajúcich príznakov.

FE 36 môže spôsobiť omrzliny, ak sa pokožka dostane do kontaktu s kvapalným FE 36, alebo jeho výparmi. Užitie (prehltnutie) látky, nie je pravdepodobná cesta expozície (http://www2.dupont.com/FE/en_US/assets/-downloads/pdf/h77974.pdf). Pri styku FE 36 s plameňom sa vo zvýšenej miere tvorí fluorovodík, čo bolo citel'né aj pri laboratórnym teste.

Experiemtnálna metóda

Na overenie deklarovanej hasiacej účinnosti sa použije ako palivo horľavá kvapalina n – heptán. Na testovanie hasiacej účinnosti ďalších horľavých látok sa ako palivo použila základná rada alkoholov.

Overenie a ďalšie testovanie hasiacej účinnosti FE 36 sa vykoná laboratórnou metódou cup – burner (obr. 1.) a následným prepočtom objemovej hasiacej molovej koncentrácie na skutočnú molovú hasiacu koncentráciu (Mózer, 2009).



Obr. 1 Bloková schéma testovacieho zariadenia cup - burner

Fig. 1 Block diagram of the test facility cup - burner

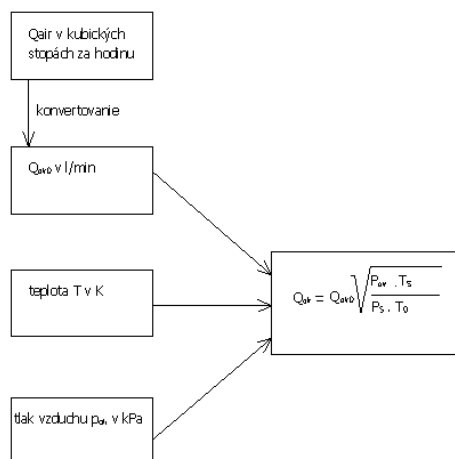
Legenda/ Legend:

- 1 – snímače teploty, temperature,
- 2 – difúzor, diffuser
- 3 – privodná trubica horľavej kvapaliny, flammable liquid inlet tube,
- 4 – hrnčekový horák (cup burner), cup-burner (burner cup)
- 5 – valec z ohňovzdorného skla, pyrex glass cylinder,

Princíp činnosti:

Vzduch sa zo zdroja stlačeného vzduchu, cez tlakový redukčný ventil privedie na vstup do prietokomera. Plynná hasiaca látka sa zo zdroja (tlaková nádoba) cez tlakový redukčný ventil privedie na vstup do prietokomera. Následne vzduch i hasiaca látka prúdi cez prietokomer, každý plyn po svojej vetve. Prúdenie, respektíve prietok, možno v prietokomere regulovať od 0 do 100 kubických stôp (americká jednotka, pretože vychádzame z americkej normy) za hodinu pre každý plyn zvlášť. Regulované množstvá plynov potom prúdia do difúzora, ktorý zabezpečí zmiešanie uvedených plynov. Zmes hasiacej látky a vzduchu v regulovanom prietoku prúdi do skleneného valca, vyrobeného z ohňovzdorného skla, pričom obteká privodnú trubicu horľavej kvapaliny a hrnčekový horák (cup burner), ktorý je umiestnený približne v jednej tretine valca. V hrnčekovom horáku je umiestnená vzorka horľavej látky n-heptánu, ktorá vytvára homogénny plameň

Pre účely vyhodnotenia testu sa využívajú dva programy. Algoritmus testovacieho softvéru pre vzduch je znázornený na obr. 2. a algoritmus softvéru pre hasiacu látku na obr. 3.



Obr. 2. Algoritmus softvéru pre vzduch

Fig. 2 Algorithm software for air

Legenda/Legend:

Prietok Q_{phm} v kubických stopách za hodinu sa konvertuje na litre za minútu/ flow in cubic feet per hour is converted to liters per minute

$Q_{phm} \cdot 0,47195$,

P_{phm} – tlak privádzanej hasiacej látky približne zhodný s atmosférickým tlakom, supply pressure of the extinguishing agent about the same as the atmospheric pressure,

P_S – atmosférický tlak vzduchu, atmospheric pressure,

T_{phm} – teplota privádzanej hasiacej látky, inlet temperature of the extinguishing agent,

T_S – teplota okolia, ambient temperature,

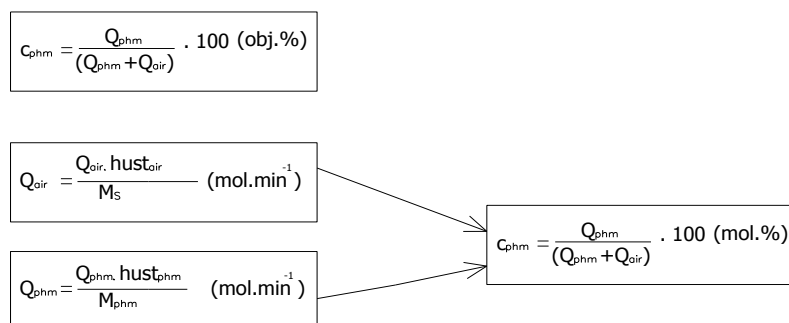
M_S – relatívna molekulová hmotnosť vzduchu, molecular weight of air,

M_{phm} – relatívna molekulová hmotnosť hasiacej látky, molecular weight of the extinguishing agent,

Následne získaná rovnica, použitá pre konečný výsledok:

$$Q_{phm} = Q_{phm0} \sqrt{\frac{P_{phm} \cdot T_S \cdot M_S}{P_S \cdot T_{phm} \cdot M_{phm}}}$$

je v podstate konfiguráciou nameraného prietoku v závislosti na teplote a tlaku.



Obr. 3 Algoritmus softvéru pre výpočet koncentrácií

Fig. 3 Software algorithm to calculate the concentrations

Legenda/Legend:

C_{phm} – objemová alebo molárna koncentrácia, volume or molar concentration,

Q_{air} – vo vzorci – konfigurovaný prietok vzduchu, in the formula - configured airflow

Q_{phm} – vo vzorci – konfigurovaný prietok hasiacej látky, in the formula - configured flow of extinguishing agent,

Q_{air} – výsledné v mol.min^{-1} – molárny prietok vzduchu, resulting in mol min^{-1} - molar flow rate,

Q_{phm} – výsledné v mol.min^{-1} – molárny prietok hasiacej látky, resulting in mol min^{-1} - molar flow rate of the extinguishing agent,

M_s – relatívna molekulová hmotnosť vzduchu, molecular weight of air,

M_{phm} – relatívna molekulová hmotnosť hasiacej látky, molecular weight of the extinguishing agent,

$hust_{air} = \rho$ – hustota vzduchu pri 20 °C, density of air at 20 °C,

$hust_{phm} = \rho$ – hustota pár hasiacej látky pri 20 °C, density of a few fire-extinguishing medium at 20 °C.

Celkovú hmotnosť však nepoznáme a preto ju program ráta vzorcom pre hmotnosť a teda $m = V \cdot \rho$. Objem vzduchu i hasiacej látky je daný prietokom. Keďže testovanie prebieha pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote, pre zjednodušenie program používa štandardnú hustotu vzduchu $1,2 \text{ kg.m}^{-3}$. Hustota hasiacej látky sa do programu zadáva. Výrobca udáva hustotu pár pri 20 °C a tlaku 1 atm (teda približne 100 kPa, čo sa rovná približne atmosférickému tlaku) $6,5 \text{ kg.m}^{-3}$. Pri testovaní sa hodnoty tlaku a teploty pohybujú len minimálne a preto sa hodnoty hustôt zadávajú do programu ako konštanty

Stanovenie hasiacej účinnosti FE 36 (MEC) pri hasení n-heptánu

V tab. 2 sú uvedené merania pre sledovanie hasiacej účinnosti plynnej hasiacej látky FE 36 pre štandardné palivo n-heptán. Je nutné upozorniť na opakovateľnosť meraní a spríemerovanie výsledku a udanie smerodajnej odchýlky. Výsledky sú spracované podľa algoritmu uvedeného na obr. 2.

Tab.2 Meracia tabuľka softvéru pre výpočet objemovej koncentrácie FE 36 (MEC) pre hasenie plameňa n-heptánu.

Table 2 Measurement chart calculation software for 36 FE volume concentration (MEC) for extinguishing the flame of n-heptane.

FE 36 heptán

$Q_{air,o}$	$Q_{air,o}$	t	T_{air}	P_{air}	Q_{air}	$Q_{phm,o}$	$Q_{phm,o}$	t	T_{phm}	P_{phm}	M_{phm}	Q_{phm}	C_{phm}
SFCH	l.min^{-1}	°C	K	kPa	l.min^{-1}	SFCH	l.min^{-1}	°C	K	kPa	-	l.min^{-1}	obj%
86	40,5877	21,3	294,45	101,353	40,567	14	6,6073	22,3	295,45	101,353	152,04	2,877	6,624
86	40,5877	20,84	293,99	101,353	40,599	14	6,6073	21,4	294,55	101,353	152,04	2,8822	6,629
86	40,5877	20,63	293,78	101,353	40,613	14	6,6073	20,46	293,61	101,353	152,04	2,8868	6,636
85	40,11575	20,45	293,6	101,353	40,153	14	6,6073	19,73	292,88	101,353	152,04	2,890	6,715
86	40,5877	20,55	293,7	101,353	40,619	14	6,6073	19,27	292,42	101,353	152,04	2,8927	6,648
													6,650

Výsledná priemerná objemová koncentrácia je $6,7 \% \pm 0,0167 \text{ obj. \%}$. Pre účely overenia výslednej hodnoty je prezentovaný systém evidencie výsledkov podľa algoritmu na obr. 3, kde priemerná molárna koncentrácia po zaokrúhlení bola stanovená na hodnotu $6,7 \% \pm 0,009$ (Marková, 2011). Uvedená hodnota je v intervale, ktorý prezentuje výrobca 6-10 obj. % a ďalší odborníci (Balog, 2004, Marková, 2008). Senecal, et al. (2008) použil palivo n-heptán na štandardizáciu testovacieho zariadenia cup-burner. Mózer (2009) experimentálne stanovil

cup-burner testom hodnoty MEC pre heptán pre hasiace plyny oxid uhličitý, argón a dusík (tab.3).

Tab. 3. Množstvo hasiaceho plynu pre hasenie heptánu, stanovené Mózerom (2009).

Table 3 Amount of gas for fire extinguishing heptane, tested by Mozer (2009).

Palivo	Vzorec	Hasiaca koncentrácia		
		CO ₂	N ₂	Ar
		mol %		
Heptán	C ₇ H ₁₇	22,05	33,67	42,20

Získané rozdiely súvisia s podstatou hasiaceho efektu, čo u plynov CO₂, N₂, Ar je založené na dominantnom dusivom (zried'ovacom) efekte.

Záver

Je dôležité upozorniť, že FE 36 sa vo všeobecnosti používa v malých množstvách, naše výsledky dokumentujú minimálne hasiace množstvo 6,7 obj. % pre n-heptán. Reklamné materiály prezentujú rozpätie 6-10 obj. %. Predbežné výsledky ďalších meraní (na palivách horľavých kvapalín) prezentujú rozdielne výsledky MEC.

N-heptán ako štandardné palivo, v rámci ISO 14520 A NFPA 2001 5.4.2.1 sa stal základom pre štandardizáciu skúšobného zariadenia cup-burner test.

Literatúra

- BALOG, K. 2004. *Hasiace látky a jejich technologie*. I. vyd. EDICE SPBI SPEKTRUM. 2004 : Ostrava, 171 s.
- CONEVA, I. 2009. *Plynné hasiace médiá a ich využitie v stabilných hasiacich zariadeniach*" str.: 55, na CD z konferencie. In: " Pozarní ochrana 2009" Ostrava VSB- TU, FBI, s. 55-60. ISBN: 978-80-7385-067-8.
- MARKOVÁ, I. 2008. *Hasiace látky – možnosti a spôsoby ich testovania*. Monografia vydaná pri príležitosti konania Firemného dňa „Hasiace látky a protipožiarne zariadenia“. Zvolen : 1. vyd. Bratia Sabovci 2008, s. 45 – 110. ISBN 978-80-89241-18-7.
- MARKOVÁ, I. 2011. *Hasiaca účinnosť plyných hasiacich látok stanovená cupburner testom*. In: SPEKTRUM roč.X., 2/2011. s. 37-40. ISSN 1211-6920
- MARKOVÁ, I. - SLOSIARIK, J. 1999. *Environmentálne charakteristiky vybraných druhov hasív médií*. In: Zborník referátov z medzinárodnej konferencie " 50 rokov vysokoškolského drevárskeho štúdia" TU Zvolen, 27. - 28. september 1999, s.55-59. [ISBN80-228-0846-6]
- MÓZER, V. - MARKOVÁ, I. 2008. *Physical and Chemical Effects of Inert gaseous Agents*. In.: 1st international scientific conference SAFETY ENGINEERING 2008 Novi Sad, october 7-11, 2008, P. 130-138. ISBN 978-86-84853-44-0.
- MÓZER, V., 2009. *Environmentálne akceptovateľné plyné hasiace látky homogénneho horenia*. Dizertačná práca. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, 2009. 119 s.
- ZAPLETAL, M., MURIN, I.. 2013. *Využití explanačního modelu a indikátorů pro hodnocení tradičních ekologických znalostí a činností na příkladě region Malohont (Slovensko)* / In : ACTA UNIVERSITATIS MATTHIAE BELII, Séria environmentálne manažérstvo ISSN 1338-449X, ISSN 1338-4430
- POLEDŇÁK, P., MAKOVICKÁ OSVALDOVÁ, L.: 2008. *Hazardous Materials Transportation Risk Managment*. In: Mechanics transport Communications. 18. medzinárodná konferencia, TRANSPORT 2008" – Sofia, 7th-8th November 2008. ISSN 1312-3823.
- SENECAL, J.A. – KIDDE-FENWAL., 2008. *Standardizing the Measurement of Minimum Extinguishing Concentrations of Gaseous Agents*. Fire Technology, 44, 207-220, 2008.
- SHIGEO KONDO, YOKUCHI URANO, KENJI TAKIZAWA, AKIFUMI TAKAHASHI, KAZUAKI TOKUHASHI, AKIRA SEKIYA: Flammability limits of multi-fluorinated compounds. Fire Safety Journal. www.elsevier.com/locate/firesaf.
- TUREKOVÁ, I. - BALOG, K. - RUSKO, M. 2011. *Fire Flaighting Foams and the Environment*. In: Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings, 23-26th November, 2011, Vienna, s. 1237-1238 . ISBN 978-3-901509-83-4.
- Zákona MH SR č. 67/2010 Z.z. o chemických látkach a chemických prípravkoch v znení neskorších predpisov. http://www2.dupont.com/FE/en_US/assets/downloads/pdf/h62428.pdf [cit. 10.12.2013].
- http://www2.dupont.com/FE/en_US/assets/downloads/pdf/h77974.pdf [cit. 10.12.2013].
- http://msds.dupont.com/msds/pdfs/EN/PEN_09004a35804fa7d5.pdf [cit. 17.6.2013].