

# Emisja gazów toksycznych wydzielanych w trakcie spalania materiałów

Informację opracowała Danuta MILCZAREK<sup>1</sup>

## Streszczenie

W informacji przedstawiono założenia projektu badawczego realizowanego w Instytucie Kolejnictwa, dotyczącego badania wpływu natężenia promieniowania cieplnego na emisję gazów toksycznych wydzielanych w trakcie spalania. Opisano technikę spektroskopii podczerwieni FTIR oraz aparaturę pomiarową i zakres badań.

**Słowa kluczowe:** transport kolejowy, ochrona przeciwpożarowa, właściwości ogniowe, metodyki badawcze, toksyczność, FTIR

## 1. Wstęp

Budowa nowoczesnych pojazdów taboru szynowego wymaga stosowania coraz nowszych rozwiązań technicznych i materiałowych, co jest związane z koniecznością zapewnienia bezpieczeństwa, w tym bezpieczeństwa pożarowego. Mimo małej częstotliwości występowania pożarów w taborze szynowym, istnieje duże ryzyko, przy braku odpowiednich środków zapobiegawczych, że ich skutki mogą być bardzo dotkliwe ze względu na dużą liczbę narażonych pasażerów i utrudnione warunki ewakuacji oraz ratowania. Istotnym skutkiem zaistniałego pożaru jest emisja toksycznych gazów, które stanowią śmiertelne zagrożenie dla pasażerów i utrudniają lub wręcz uniemożliwiają ewakuację. W związku z tym, materiałom użytym do budowy taboru, poza wymaganiami dotyczącymi właściwości ogniowych, m.in. takich jak:

- rozprzestrzenianie się płomienia (długość i prędkość przesuwu czoła płomienia po próbce materiału po zainicjowaniu jej spalania),
  - szybkość wydzielanego ciepła (ilość ciepła powstająca w jednostce czasu podczas spalania próbki),
  - intensywność wydzielanego dymu (gęstość optyczna powietrza w otoczeniu palącej się próbki),
- stawia się przede wszystkim wymagania w zakresie emisji toksycznych gazów.

## 2. Metoda badawcza i przedmiot badań

Do zapewnienia bezpieczeństwa związanego z ograniczeniem emisji toksycznych gazów powstałych podczas pożaru taboru szynowego, obecnie stosuje się wymagania zawarte

w normie PN-EN 45545-2:2013+A:2015 [1]. Powszechnie stosowana metoda do oznaczania gazów toksycznych powstałych podczas pożaru wykorzystuje technikę spektroskopii podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* FTIR). Jest to rodzaj spektroskopii oscylacyjnej, w której próbka jest naświetlana promieniowaniem z zakresu podczerwieni. Jeśli energia promieniowania odpowiada różnicy pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym cząsteczki, foton ulega absorpcji, a cząsteczka przechodzi w stan wzbudzony o wyższej energii. Tę właśnie różnicę energii mierzy się w spektroskopii w podczerwieni, przez rejestrację spadku energii wiązki przechodzącej przez próbkę. Powstałe w ten sposób widma oscylacyjne są bardzo charakterystyczne dla konkretnych molekuł i służą do analizy jakościowej związków chemicznych [2].

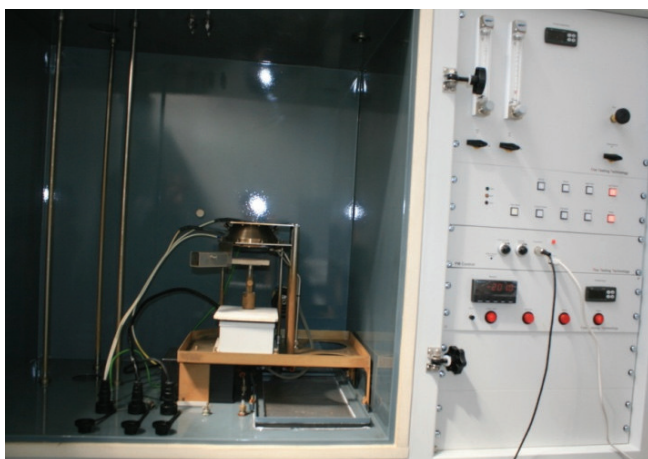
Ta metoda nie uwzględnia jednak wpływu natężenia promieniowania na rozkład termiczny wyrobów podczas pożaru, chociaż natężenie to ma kluczowy wpływ na powstające produkty spalania i szybkość emisji. Mając to na uwadze, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa, planuje przeprowadzić badania toksyczności za pomocą spektrometru FTIR dla strategicznych (najważniejszych) materiałów stosowanych do budowy taboru kolejowego. Badaniom będą podlegały:

- elementy wyłożeniowe ścian i sufitów:
  - materiał termoplastyczny,
  - sklejka,
  - laminat poliestrowo-szklany;
- kable elektryczne,
- powłoka malarska,
- pianka izolacyjna,
- układ tapicerski.

<sup>1</sup> Mgr; Instytut Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji; e-mail: dmilczarek@ikolej.pl.

Do realizacji projektu przewiduje się wykorzystać analizator FTIR zgodnie z wytycznymi norm PN-PN-EN 45545-2:2013+A:2015 Annex C [1] oraz ISO 19702:2006 [3] wraz z komorą dymową zgodną z normą PN-EN ISO 5659-2:2017 [4]. Laboratorium ma akredytację na taką metodę badawczą, a nadzór nad aparaturą utrzymuje spójność pomiarową zapewnianą przez akredytowane laboratoria, co jest wymagane przez PCA.

Metoda wyznaczania gęstości optycznej dymu według PN-EN ISO 5659-2 [4] polega na pomiarze produkcji dymu z odsłoniętej powierzchni próbki materiału lub kompozytu. Ma ona zastosowanie do próbek o grubości nie przekraczającej 25 mm, umieszczonych w pozycji poziomej i poddanych określonemu poziomowi promieniowania termicznego w zamkniętej komorze z zastosowaniem płomienia pilotowego lub bez tego płomienia (rys. 1).



Rys. 1. Stanowisko do oznaczania gęstości optycznej dymu metodą testu jednokomorowego według PN-EN ISO 5659-2 [fot. archiwum Laboratorium]

Do oceny toksycznych produktów spalania, które powstają podczas spalania gazów w komorze dymowej, stosuje się standardowy indeks toksyczności ( $CIT_G$  – *Conventional Index of Toxicity*), obliczany na podstawie wyników z badań. Analizie są poddawane stężenia ośmiu następujących gazów: tlenek węgla (IV)  $CO_2$ , tlenek węgla (II) CO,

bromowodór HBr, chlorowodór HCl, cyjanowodór HCN, fluorowodór HF, tlenek azotu (IV)  $NO_2$ , tlenek azotu (II) NO oraz tlenek siarki (IV)  $SO_2$ . Standardowy indeks toksyczności  $CIT_G$  określa się ze wzoru:

$$CIT_G = \frac{0,51 \text{ m}^3 \cdot 0,1 \text{ m}^2}{150 \text{ m}^3 \cdot 0,004225 \text{ m}^2} \sum_{i=1}^{i=8} \frac{c_i}{C_i} \quad (1)$$

gdzie modelem odniesienia jest:

- palenie się 0,1 m<sup>2</sup> eksponowanego wyrobu,
- gazowe lotne produkty spalania rozpraszają się w 150 m<sup>3</sup>,
- objętość komory badawczej wynosi 0,51 m<sup>3</sup>,
- eksponowany obszar powierzchni badanej próbki wynosi 0,004225 m<sup>2</sup>,
- $c_i$  stężenie i-tego gazu, mierzone w mg/m<sup>3</sup> w komorze dymowej według PN-EN ISO 5659-2 [4],
- $C_i$  – referencyjne stężenie i-tego gazu, mierzone w mg/m<sup>3</sup> według tablicy 1.

Wyrażenie to uprasza się do:

$$CIT_G = 0,0805 \sum_{i=1}^{i=8} \frac{c_i}{C_i} \quad (2)$$

Tablica 1

Stężenia referencyjne składników gazowych

Składnik gazowy	Stężenie referencyjne [mg/m <sup>3</sup> ]
CO <sub>2</sub>	72000
CO	1380
HF	99
HCl	75
HBr	55
HCN	25
SO <sub>2</sub>	38
NOx	262

Wartości referencyjne są oparte na wartościach IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health* – bezpośrednio niebezpieczne dla życia i zdrowia), uznanych przez NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) jako limity narażenia osoby na działanie składników gazowych (wersja z 1997 r.). Gazy są pobierane w czwartej i ósmej minucie badania w trakcie pomiaru emisji gęstości optycznej dymu w komorze dymowej według PN-EN ISO 5659-2 [4]. Stanowisko badawcze do określania toksyczności gazów, zbudowane w Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa, przedstawia rysunek 2.

W fazie wstępnej projektu prace obejmą:

- przygotowanie próbek do badań,
- rozszerzenie kalibracji analizatora FTIR.

Dokładna analiza ilościowa wzorców wymaga zastosowania mieszanin o składzie zbliżonym do badanej próbki. Stężenie interesującego składnika jest odczytywane przez aparat z krzywej wzorcowej, sporządzonej na podstawie

wzorcowych mieszanin gazów, dlatego kalibracja przeprowadzona we właściwych zakresach stężeń ma kluczowe znaczenie dla dokładności tej metody.



Rys. 2. Stanowisko badawcze do określania toksyczności gazów według EN-EN 45 545 2:2013+A1:2015 [1] [fot. archiwum Laboratorium]

W następnej fazie realizacji projektu, będą wykonane badania toksyczności wytypowanych materiałów dla wybranych pięciu natężeń promieniowania. Źródłem promieniowania będzie stożek grzejny, którego moc będzie zmieniana w zakresie 20–60 kW/m<sup>2</sup>. Te warunki mają symulować różne etapy rozwoju pożaru, które charakteryzują się zmiennością składu i stężenia emitowanych gazów. W testach będzie przeprowadzona dokładna analiza jakościowa oraz ilościowa wydzielanych związków chemicznych, powstałych w trakcie spalania wybranych materiałów niemetalowych.

Następnym etapem będzie przeprowadzenie badań tych materiałów i sporządzenie, na podstawie analizy otrzymanych wyników, wykresów zależności stężeń poszczególnych gazów toksycznych w funkcji natężenia promieniowania cieplnego. Umożliwi to wyznaczenie strumienia cieplnego, przy którym stężenie wybranych gazów toksycznych będzie największe. Ze względu na różnorodność materiałów i różne poziomy energii cieplnej, może występować spalanie płomiennowe (homogeniczne), podczas którego substancje przechodzą w stan lotny, jak również spalanie bezpłomiennowe (heterogeniczne), które ma miejsce, gdy substancje nie przechodzą w stan lotny – w czasie spalania występuje żarzenie. Te dwa typy procesu palenia powodują różnice w rodzaju wydzielanych gazów i ich ilości podczas przeprowadzanych testów. Wyniki eksperymentów przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych posłużą do identyfikacji szczególnie niebezpiecznych substancji, które nawet w niewielkich ilościach stanowią zagrożenie dla zdrowia pasażerów.

### 3. Oczekiwane efekty projektu

Zrealizowane prace umożliwią zwiększenie możliwości badawczych i zakresu działania spektrometru FTIR. Dzięki temu będzie wyznaczony wpływ natężenia promieniowania na ilość i rodzaj substancji wydzielanych podczas spalania. Określone zostaną czasy najintensywniejszych emisji poszczególnych gazów, co umożliwi oszacowanie czasu bezpiecznej ewakuacji z uwzględnieniem materiałów wykorzystanych do zabudowy w taborze szynowym.

Wyniki testów będą również wykorzystane podczas realizacji projektu związanego z udziałem w grupie roboczej CEN/TC 256/WG 01 Toxicity, która ma na celu opracowanie odrębnej normy na badanie toksyczności i dopracowanie parametrów technicznych w niej zawartych.

### Bibliografia

1. PN-PN-EN 45545-2:2013+A:2015: Kolejnictwo. Ochrona przeciwpożarowa w pojazdach szynowych. Część 2: Wymagania dla materiałów i elementów w zakresie właściwości palnych.
2. Kęcki Z.: *Podstawy spektrofotometrii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998.
3. ISO 19702:2006: Toxicity testing of fire effluents. Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
4. PN-EN ISO 5659-2:2017: Tworzywa sztuczne. Wytwarzanie dymu. Część 2: Oznaczanie gęstości optycznej dymu metodą testu jednokomorowego.

*Informację opracowano na podstawie wniosku o finansowanie projektu własnego pt. „Emisja gazów toksycznych wydzielanych w trakcie spalania materiałów w funkcji natężenia promieniowania cieplnego z wykorzystaniem metody detekcji FTIR”; autorka: mgr Danuta Milczarek; Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa; 2018 r.*