dr hab. inż. Piotr Izak, prof. AGH[a)*], mgr inż. Artur Kidoń[b)], dr Joanna Mastalska-Popławska[a)]

[a)]*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza / AGH University of Science and Technology*
[b)]*LV Project Artur Kidoń – konsulting i projektowanie / LV Project Artur Kidoń – consulting and design*
**Autor korespondencyjny / Corresponding author: izak@agh.edu.pl*

Mechanizm działania aerozolu gaśniczego

Mechanism of Fire-extinguishing Aerosol's Action

Механизм действия огнетушащего аэрозоля

ABSTRAKT

Cel: Celem artykułu jest dyskusyjne omówienie reakcji fizykochemicznych zachodzących w trakcie pożaru oraz przedstawienie mechanizmu działania inhibitorów palenia stosowanych w aerozolowych środkach gaśniczych. W artykule opisano również wyniki badań wpływu aerozolu gaśniczego na przedmioty muzealne.

Wprowadzenie: Zazwyczaj w środkach gaśniczych wykorzystywany jest jeden z dwóch mechanizmów działania – obniżenie temperatury źródła pożaru (np. poprzez zastosowanie wody, proszków) albo odcięcie dostępu tlenu lub znaczne obniżenie jego ilości (np. za pomocą pian gaśniczych, z wyjątkiem tzw. gazów chlorowcopochodnych). Jednak w przypadku aerozoli gaśniczych zasada działania jest inna. Opiera się ona na przerwaniu reakcji fizykochemicznych zachodzących podczas spalania poprzez związanie wolnych rodników palenia prawdopodobnie powstałych z przekształcenia cząsteczek wody. Odbywa się to przy udziale aktywnych powierzchni nanoziaren aerozolu, który, w zależności od sposobu wyzwalania generatorów, może działać miejscowo lub objętościowo. Metoda ta jest bardzo efektywna. Mimo że nie zmniejsza poziomu tlenu w przestrzeni objętej pożarem, to w przeciwieństwie do proszków gaśniczych pozostawia śladową ilość zanieczyszczeń. Przede wszystkim nie wpływa negatywnie na środowisko poprzez zubożanie warstwy ozonowej i wzmożenie efektów cieplarnianych, gdyż w nowych aerozolach gaśniczych nie stosuje się halogenowych retardantów palenia.

Metodologia: W pierwszej części artykułu dokonano przeglądu literatury z zakresu mechanizmów reakcji spalania, z uwzględnieniem udziału wody w tego typu procesach. W drugiej części artykułu skupiono się na przedstawieniu dyskusyjnego mechanizmu działania aerozolu gaśniczego, popierając te rozważania analizą wstępnych wyników badań dotyczących wykorzystania aerozolowych środków gaśniczych typu AGS 11/1 w celach ochrony eksponatów muzealnych, tj. figur drewnianych oraz starodruków.

Wnioski: Przeprowadzona analiza literatury z zakresu mechanizmów reakcji spalania oraz działania aerozoli gaśniczych, a także wstępne wyniki badań pozwoliły na sformułowanie poniższych tez:

– w początkowej fazie pożaru woda stanowi efektywny inhibitor palenia, jednak w późniejszych etapach aktywne rodniki powstałe na skutek jej rozkładu mogą podtrzymywać reakcję spalania płomieniowego,
– aerozole gaśnicze nie wpływają na zmianę barwy figur drewnianych, ani nie zmieniają właściwości starodruków, przez co z powodzeniem mogą być stosowane w muzeach i budowlach zabytkowych.

Słowa kluczowe: reakcje spalania, inhibitory palenia, aktywne rodniki wody, środki gaśnicze, aerozol gaśniczy, ochrona pożarowa eksponatów muzealnych
Typ artykułu: artykuł przeglądowy

Przyjęty: 12.06.2016; Zrecenzowany: 10.02.2017; Opublikowany: 30.06.2017;
Autorzy wnieśli równy wkład merytoryczny w powstanie artykułu;
Proszę cytować: BiTP Vol. 46 Issue 2, 2017, pp. 56–71, doi: 10.12845/bitp.46.2.2017.4;
Artykuł udostępniany na licencji CC BY-NC-SA 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

ABSTRACT

Aim: The aim of this article is to discuss the physicochemical reactions which occur during a fire and to present the mechanism of action of fire inhibitors used in fire-extinguishing aerosols. The article also presents the results of research into the impact of fire-extinguishing aerosols on museum items.

Introduction: Typically, there are two mechanisms used to extinguish fire, i.e. by lowering the temperature of the fire (e.g. by applying water or powders) or by cutting off the supply of oxygen or its significant reduction (with the exception of so-called chlorinated gases) by blanketing it with fire-extinguishing foams. However, in the case of fire-extinguishing aerosols, their action principle is different. It is based on the stopping of combustion reactions by binding active radicals which probably result from the conversion of water molecules through the active surface effect (whether local or by volume) of aerosol nanograins. This method is very efficacious. It does not reduce the level of oxygen in the air but, in contrast to the powders, leaves a trace amount of impurities.

Most of all, however, it does not adversely affect the environment by ozone depletion or enhance the greenhouse effect due to there being no release of halogen-based fire retardants (in the latest type of aerosols).

Methodology: The first part of the article includes a review of the literature on fire mechanisms, with the involvement of water in these processes. The second part focuses on the presentation of the mechanism of action of fire-extinguishing aerosols. This presentation is supported by an analysis of the preliminary research results concerning the use of aerosols type AGS 11/1 for the purposes of museum exhibits protection, i.e. wooden figures and old prints.

Conclusions: The literature analysis in the field of combustion reactions mechanisms and action of fire-extinguishing aerosols, as well as the preliminary results of the research, allowed us to draw the following conclusions:

– water is an effective inhibitor of combustion at the initial stage of the fire, but at later stages, active radicals generated by its decomposition can maintain the flame combustion reaction;
– fire-extinguishing aerosols do not affect the colour of wooden figures, nor change the properties of old prints, which is why they can be successfully used in museums and historical buildings.

Keywords: combustion reactions, fire retardants, active radicals of water, extinguishing agents, fire-extinguishing aerosol, fire protection of museum exhibits

Type of article: review article

Received: 12.06.2016; Reviewed: 10.02.2017; Published: 30.06.2017;

The authors contributed equally to this article;

Please cite as: BiTP Vol. 46 Issue 2, 2017, pp. 56–71, doi: 10.12845/bitp.46.2.2017.4;

This is an open access article under the CC BY-NC-SA 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

АННОТАЦИЯ

Цель: Целью статьи является обсуждение физико-химических реакций, происходяших во время пожара, а также представление механизмов воздействия ингибиторов горения, используемых в аэрозольных огнетушаших составах. В статье описаны также результаты исследований влияния огнетушашего аэрозоля на музейные предметы.

Введение: Обычно в гасяших средствах применяется один из двух механизмов действия – снижение температуры источника пожара (например, посредством подачи воды, порошка) либо ограничение доступа кислорода или его значительное сокрашение (например, при использовании огнетушаших пен, за исключением так называемых галогенопроизводных. Однако, в случае огнетушаших аэрозолей принцип действия есть иной. Он основан на прекрашении физико-химических реакций, происходяших во время горения путем связывания свободных радикалов горения, которые, вероятнее всего, могли быть сформированы вследствие преобразования частиц воды при участии активных поверхностей нанозерен аэрозоля, который, в зависимости от способа запуска генераторов, может действовать местно или на большой поверхности. Этот метод является очень эффективным. Не смотря на то, что он не снижает содержания кислорода в пространстве, которое охвачено огнем, в отличие от гасяших порошков, он создает минимальное количество загрязнений. В основном он не вредит окружаюшей среде за счёт истошения озонового слоя и усиления парникового эффекта, потому что в новых гасяших аэрозолях не используются галонопроизводные антипирены.

Методология: В первой части статьи проведен обзор литературы в области механизмов реакции горения с учетом участия воды в таких процессах. Во второй части авторы сосредоточились на представлении обсуждаемого механизма действия огнетушашего аэрозоля, подтверждая свои размышления анализом предварительных результатов исследований по использованию аэрозольных гасяших составов типа AGS 11/1 в целях зашиты музейных экспонатов, т.е. деревянных статуй и старинных книг.

Выводы: Проведенный анализ литературы в области механизмов реакции горения и действия огнетушаших аэрозолей, а также предварительные результаты исследований позволили сформулировать следуюшие тезисы:

– в начальной стадии пожара вода является эффективным ингибитором горения, однако в следуюших стадиях активные радикалы, появившиеся вследствие ее распада, могут поддерживать реакцию пламенного горения,
– огнетушашие аэрозоли не влияют на цвет деревянных статуй и не изменяют свойств старинных книг. Поэтому они могут успешно применяться в музеях и исторических зданиях.

Ключевые слова: реакции горения, ингибиторы горения, активные радикалы воды, гасяшие средства, гасяший аэрозоль, пожарная зашита музейных экспонатов

Вид статьи: обзорная статья

Принята: 12.06.2016; Рецензирована: 10.02.2017; Опубликована: 30.06.2017;

Авторы внесли одинаковый вклад в создание этой статьи;

Просим ссылаться на статью следуюшим образом: BiTP Vol. 46 Issue 2, 2017, pp. 56–71, doi: 10.12845/bitp.46.2.2017.4;

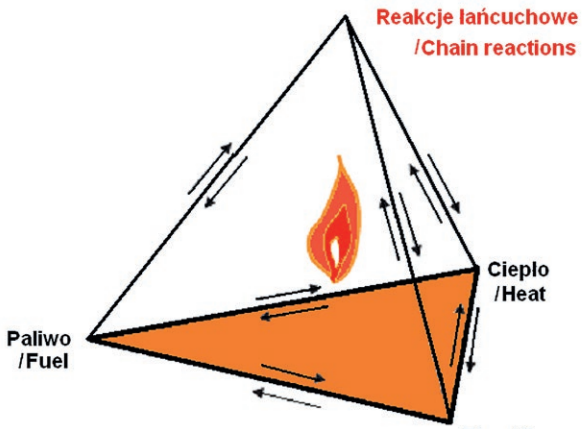
Настояшая статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией CC BY-NC-SA 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Wprowadzenie

Mechanizm działania aerozolu gaśniczego nie jest dokładnie poznany. Przyjmuje się, że związany jest z inhibicją reakcji spalania – czyli szybkiego utleniania paliwa. Aby jednak powstał ogień (pożar), konieczna jest jednoczesna obecność czterech czynników: tlenu, substancji palnej, ciepła i chemicznych reakcji łańcuchowych. Spalanie zwykle przedstawia się w postaci czworościanu ognia, który zobrazowano na rycinie 1.

Introduction

The mechanism of action of fire extinguishing aerosols is not well known. It is understood that it is associated with the inhibition of combustion reactions, i.e. quick oxidation of a fuel. However, in order to create fire, four factors must be met at the same time: the presence of oxygen, flammable substances, heat and chemical chain reactions. Usually, combustion is presented in the form of a fire tetrahedron, which is illustrated in Fig.1.



Rycina 1. Czworościan reakcji spalania
Figure 1. Tetrahedron of combustion
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [1–2].
Source: Own elaboration based on [1-2].

W wyjaśnieniu dyskusyjnego mechanizmu spalania istotna jest znajomość formy występowania paliwa, tlenu i środowiska, w którym mogą zachodzić reakcje łańcuchowe. Pomocne będzie także stwierdzenie, że paliwem w środowisku naturalnym jest wodór [4]. Inne formy paliwa są pochodnymi np. węgla lub siarki bądź też nie występują w środowisku naturalnym. Paliwo może przybierać różne stany skupienia, jednakże w przypadku reakcji spalania płomieniowego występuje tylko stan gazowy niosący wspomniane atomy wodoru. Schemat spalania płomieniowego ciała stałego przedstawiono na rycinie 2.

When explaining the mechanism of combustion, it is important to know the form of the fuel, the oxygen and the environment in which the chain reactions can occur. It is also helpful to state that in the natural environment, hydrogen can be regarded as a fuel [4]. Other forms of fuel are derived from carbon and sulphur, or are not present naturally. Fuels can appear in various physical states. However, in the case of the flame combustion reaction, only the gaseous state carrying said hydrogen atoms occurs. A diagram of the flame combustion of a solid is shown in Figure 2.

Rycina 2. Kinetyka spalania ciała stałego
Figure 2. The kinetics of combustion of a solid
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [2-3].
Source: Own elaboration based on [2-3].

Podobny mechanizm występuje podczas spalania paliwa w stanie ciekłym. W tym przypadku najpierw następuje parowanie cieczy.

A similar mechanism occurs in the case of the combustion of fuel in a liquid state. In this case, we first observe the evaporation of the liquid.

ISSN 1895-8443

Ciepło jest niezbędne do inicjacji i podtrzymania zjawiska pirolizy lub parowania paliwa. Aby następowało sprzężenie zwrotne, jak na rycinie 2, niezbędne są reakcje łańcuchowe zachodzące podczas spalania.

Łańcuchowe reakcje utleniania wodoru mogą łatwo zachodzić w środowisku wody. Dzieje się tak, ponieważ woda może wytwarzać bardzo aktywne rodniki utleniające **$OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ ($H_3O^{\cdot}$), $O^{\cdot}$ ($H_2O_2^{\cdot}$)**, które podtrzymują reakcje spalania. Dzięki rekombinacjom rodników ewentualny pożar jest podtrzymywany aż do wyczerpania się paliwa.

W przypadku wodoru elementarne reakcje powstawania i rekombinacji rodników mogą przedstawiać się następująco:

$$H_2 + O_2 + \text{inicjator} = \mathbf{2\ OH^{\cdot}} \quad (1)$$

$$OH^{\cdot} + H_2 = H_2O + \mathbf{H^{\cdot}} \quad (2)$$

$$H^{\cdot} + O_2 = \mathbf{OH^{\cdot} + O^{\cdot}} \quad (3)$$

$$O^{\cdot} + H_2 = \mathbf{OH^{\cdot} + H^{\cdot}} \quad (4)$$

W przypadku pochodnych paliwa takiego jak np. węgiel mogą powstać pośrednie związki ulęgające dalszemu spalaniu płomieniowemu:

$$2C + H_2 + 2O_2 + \text{inicjator} = 2\ CO + \mathbf{2\ OH^{\cdot}} \quad (5)$$

$$\mathbf{OH^{\cdot}} + CO = CO_2 + \mathbf{H^{\cdot}} \quad (6)$$

$$\mathbf{H^{\cdot}} + O_2 = \mathbf{OH^{\cdot}} + \mathbf{O^{\cdot}} \quad (7)$$

$$\mathbf{O^{\cdot}} + H_2 = \mathbf{OH^{\cdot}} + \mathbf{H^{\cdot}} \quad (8)$$

Pogrubioną czcionką zaznaczono aktywne elementy wody (rodniki), które w warunkach naturalnych występują w bardzo krótkim czasie (rzędu pikosekund) lub nie występują wcale. Usunięcie lub trwałe związanie tylko jednego rodzaju rodników powinno przerwać łańcuchową reakcję spalania. Doskonale w tej roli spisują się sole metali alkalicznych, jako inhibitory reakcji spalania [1–6].

Inhibitory reakcji spalania

Aktywność inhibicyjna reakcji łańcuchowej spalania z udziałem soli metali alkalicznych z tym samym anionem rośnie w następującej kolejności:

Li < Na < K < Rb

Aktywność inhibicyjna związków tego samego metalu alkalicznego z różnymi anionami rośnie z następującym szeregiem:

szczawian > cyjanek > węglan > jodek > bromek > chlorek > siarczan > fosforan

Aniony, które zostały podkreślone, są najczęściej stosowanymi inhibitorami palenia.

Heat is required to initiate and sustain pyrolysis or evaporation of the fuel. To allow feedback as in Figure 2, chain reactions must occur during the combustion process.

It turns out that chain hydrogen oxidation reactions can take place only in a water environment. Water, in fact, can produce highly active oxidizing radicals (**$OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ ($H_3O^{\cdot}$), $O^{\cdot}$ ($H_2O_2^{\cdot}$)**), which support combustion reactions. Due to radical recombinations, the possible fire is maintained until all the fuel is exhausted.

In the case of hydrogen, the elementary reactions of generation and recombination of radicals are as follows:

$$H_2 + O_2 + \text{initiator} = \mathbf{2\ OH^{\cdot}} \quad (1)$$

$$OH^{\cdot} + H_2 = H_2O + \mathbf{H^{\cdot}} \quad (2)$$

$$H^{\cdot} + O_2 = \mathbf{OH^{\cdot} + O^{\cdot}} \quad (3)$$

$$O^{\cdot} + H_2 = \mathbf{OH^{\cdot} + H^{\cdot}} \quad (4)$$

In the case of carbon derivatives, intermediates that are subject to further combustion may arise:

$$2C + H_2 + 2O_2 + \text{initiator} = 2\ CO + \mathbf{2\ OH^{\cdot}} \quad (5)$$

$$\mathbf{OH^{\cdot}} + CO = CO_2 + \mathbf{H^{\cdot}} \quad (6)$$

$$\mathbf{H^{\cdot}} + O_2 = \mathbf{OH^{\cdot}} + \mathbf{O^{\cdot}} \quad (7)$$

$$\mathbf{O^{\cdot}} + H_2 = \mathbf{OH^{\cdot}} + \mathbf{H^{\cdot}} \quad (8)$$

Active elements of water (the radicals) are indicated in bold. They do not exist in natural conditions, or exist for a very short period of time (picoseconds). Removing or permanent binding only one type of radical should stop the chain combustion reaction. Alkali metals salts, acting as reduction agents in the oxidation reaction, are excellent in this role [1-6].

Inhibitors of the combustion reaction

The inhibitory activity of the chain reaction of alkali metal salts with the same anion increases in the following order:

Li < Na < K < Rb

The inhibitory activity of the compounds of the same alkali metal with various anions increases in the following order:

oxalate > cyan > carbonate > iodide > bromide > chloride > sulphate > phosphate

The underlined anions are the most commonly used combustion inhibitors.

Jednak najbardziej skutecznymi inhibitorami reakcji spalania są związki organiczne zawierające halogeny – fluorowce (fluor, chlor, jod, brom), freony lub chlorowcopochodne. Są to związki zawierające pierwiastki VII grupy układu okresowego, które natychmiast reagują z rodnikami spalania. Związki te są najczęściej wykorzystywane do uniepalniania różnych materiałów palnych, np. polimerów organicznych (antypireny, retardanty itp.). Niestety, lotne związki organiczne zawierające chlorowcopochodne w większym lub mniejszym stopniu mogą zubożać warstwę ozonową. Wpływają one na efekt cieplarniany kuli ziemskiej i obecnie nie mogą być stosowane do gaszenia pożarów [6].

Przykładowo freony, halony, gazy przemysłowe typu HFC, PFC, SF_6 (tzw. F-gazy) to związki, które nie występują naturalnie. Zostały stworzone przez człowieka dla celów przemysłowych. W krajach uprzemysłowionych stanowią one ok. 1,5% wszystkich uwalnianych do atmosfery gazów cieplarnianych. Są one niezwykle skuteczne w pochłanianiu ciepła – niektóre 22 tys. razy bardziej niż CO_2. Mogą pozostawać w atmosferze przez tysiące lat, przyczyniając się niekorzystnie do zmiany klimatu. Dlatego zgodnie z rozporządzeniem unijnym w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych [7] oraz ustawą o substancjach zubożających warstwę ozonową [8] substancje te są sukcesywnie z rynku eliminowane.

Rola wody w procesie spalania

Rodniki reakcji spalania są rezultatem rozkładu cząsteczek wody. Warto wspomnieć, że woda pokrywa ok. 70% Ziemi. Jest to jedyna substancja, która w przyrodzie występuje w trzech stanach skupienia. Uczestniczy ona praktycznie we wszystkich zjawiskach występujących warunkach naturalnych, np. zmianie klimatu, erozji skał, korozji materiałów, zlodowaceniach, wymywaniu (zjawiska krasowe), w budowie protein, fotokatalizie itp., a także w czasie zjawisk spalania lub gaszenia pożarów. Woda jest jedyną substancją rozszerzającą się przy zamarzaniu (o ok. 9%). Ma dużą wartość ciepła parowania i ciepła właściwego, które między innymi jest wykorzystywane do gaszenia pożaru lub stymulacji temperatury środowiska (klimatu). Mimo że jest stosunkowo małą cząsteczką (molekułą), to w warunkach normalnych jej temperatura wrzenia wynosi 100°C. W porównaniu do innych podobnych związków (o podobnej masie cząsteczkowej) temperatura wrzenia powinna wynosić około -70°C.

Wszystkie te niezwykłe właściwości wody wynikają z jej budowy i dlatego warto tę wiedzę przybliżyć. Cząsteczka wody składa się z atomu tlenu i dwóch atomów wodoru powiązanych kowalencyjnie (silne wiązania atomowe) jak na rycinie 3a. Jednakże może ona wykorzystywać do wiązań międzycząsteczkowych (asocjacja) dwie pary wolnych elektronów pochodzące od atomu tlenu (rycina 3b). Są to słabe, aczkolwiek ukierunkowane wiązania wodorowe, w odróżnieniu od energii oddziaływań van der Waalsa.

Cząsteczka wody może tworzyć ułożenie tetragonalne (rycina 3c). Niestety, słabe wiązanie wodorowe może się rozwidlać (bifurkacja) i tworzyć inne konfiguracje. Ogólnie, w tworzeniu wiązania wodorowego biorą udział oddziaływania elektrostatyczne, indukcyjne, dyspersyjne i donorowo-akceptorowe obu cząsteczek, przez co układ tetragonalny może być zaburzony.

However, the most effective inhibitors of combustion are organic compounds containing halogens (fluorine, chlorine, iodine, bromine), freons, or halogenated compounds. These compounds contain elements from group 7 of the periodic table, which immediately react with combustion radicals. These compounds are most commonly used for making flame-retardant certain combustible materials, for example organic polymers (flame retardants, retardants, etc.). Unfortunately, volatile organic compounds containing halogen derivatives deplete the ozone layer, exacerbate the greenhouse effect and can no longer be used in fire-fighting [6].

For example, CFCs, halons, industrial gases of HFC, PFC, SF_6 type (i.e. F-gases) are compounds which do not occur naturally. They have been created for industrial purposes. In industrialised countries, they represent approx. 1.5% of all greenhouse gases released into the atmosphere. They are extremely effective in terms of heat absorption – some up to 22 thousand times more than CO_2 – and they can remain in the atmosphere for thousands of years, having a detrimental effect on the climate. Therefore, pursuant to the EU Regulation on certain fluorinated greenhouse gases (No. 842/2006 as amended) [7] and the Act on substances that deplete the ozone layer [8], these substances are being gradually removed from the market.

The role of water in the combustion process

Radicals in the combustion reaction result from the decomposition of water molecules. It is worth mentioning that water covers approx. 70% of the Earth. It is the only substance that naturally occurs in three states of matter. It contributes to virtually all phenomena that occur under natural conditions, e.g. climate change, erosion of rocks, corrosion of materials, glaciation, karst-time erosion, construction of proteins, photocatalysis, as well as all combustion or anti-combustion phenomena. Water is the only substance which expands during freezing (by about 9%). It is characterized by substantial heat of vaporisation and specific heat, which makes it useful to extinguish fires or to stimulate the environment temperature (climate). Although it is a relatively small molecule, it has a boiling point of 100 °C in normal conditions. Compared to other similar compounds (with a similar molecular weight), its boiling temperature should be around -70 °C.

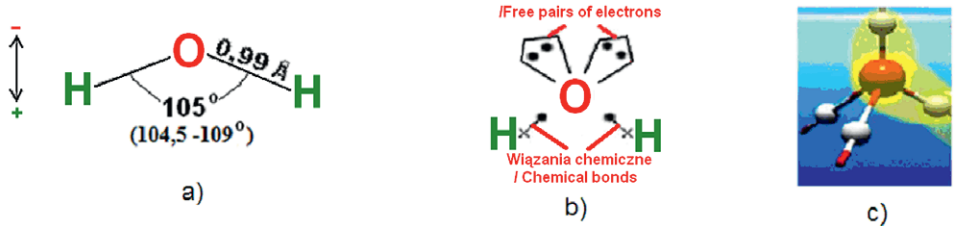
All of these remarkable properties of water are due to its structure, so it seems advisable to elaborate more on this issue. A water molecule consists of an oxygen atom and two hydrogen atoms covalently linked (strong atomic bonds), as shown in Figure 3a. However, it may use for intermolecular bonding (association) two pairs of free electrons from the oxygen atom (Figure 3b). These are weak, but oriented hydrogen bonds, as opposed to the energy of the van der Waals effect.

Water molecules can form tetragonal arrangements (Figure 3c). Unfortunately, weak hydrogen bonds can branch (bifurcation) and create other configurations. In general terms, in the formation of a hydrogen bond, electrostatic, inductive, dispersion and donor-acceptor bonds of both molecules are participants, whereby the tetragonal system may be impaired. The exact structure of liquid water is not fully known to this day due to weak intermolecular bonds. This is because, although the he-

 ISSN 1895-8443

Słabe oddziaływania międzycząsteczkowe sprawiają, że praktycznie do dnia dzisiejszego nie jest znana dokładna struktura wody ciekłej. Choć heksagonalna struktura lodu znana jest od dawna (1922 r.), to konfiguracji atomów z wiązaniami wodorowymi nie można określić metodami rentgenowskimi ani poprzez rejestrację widma w podczerwieni i Ramana.

xagonal structure of ice has been known for a long time (1922), the configuration of atoms with hydrogen bonds cannot be determined by X-ray methods, or by recording infrared and Raman spectra.



Rycina 3. Budowa cząsteczki wody: a) dipol, b) wiązanie, c) struktura

Figure 3. The structure of water: a) dipole b) bond, c) structure

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [9].

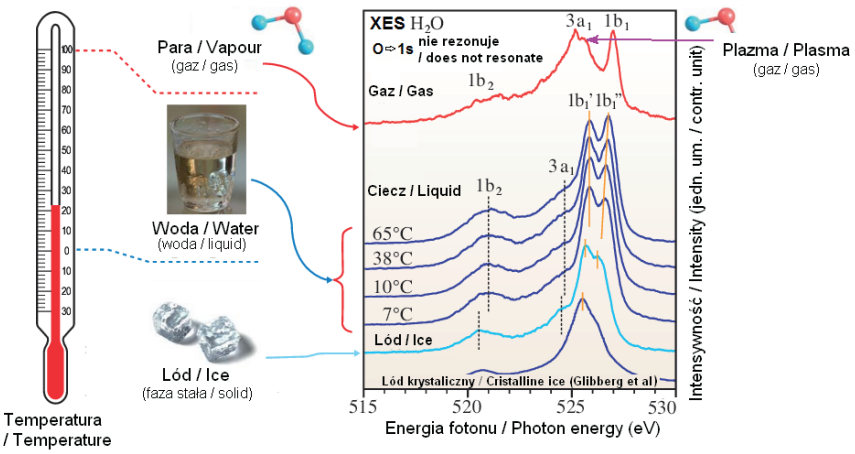
Source: Own elaboration based on [9].

Sądzono, że badając małe formacje kilku-kilkunastu cząsteczek wody, tzw. klastrów wody $(H_2O)_n$, można będzie zrozumieć naturę tych układów. Do tego celu zastosowano symulację MC (metoda elementów skończonych Monte Carlo) i MD (metoda dynamiki molekularnej), wykorzystując potencjały kwantowe metodami chemii kwantowej. Z badań tych też niewiele wynika, choć przyczyniły się do określenia wielu struktur, np. wody biologicznej $(H_2O)_{37}$, wody zjonizowanej $(H_2O)_6$, wody zwykłej $(H_2O)_{12\text{-}18}$ itp. W przypadku wody ciekłej istotny jest czas trwania wiązań wodorowych i z tym związany jest problem natury badawczej [10–18].

Dzięki dużemu postępowi w rentgenowskiej technologii emisyjnej XES (X-ray Emission Spectroscopy) możliwa jest obserwacja cząsteczek wody w skali femtosekund, tj. (10^{-15}s). Tokushima i inni [19] wykazali, że woda tworzy sieć, w której cząsteczki wody związane są tylko z dwoma sąsiadami przy pomocy wiązań wodorowych (dimery), a nie – jak sądzono dotychczas – z czterema sąsiadami, jak w lodzie (rycina 4).

It was believed that by studying small formations of several-a dozen or so water molecules, the so-called $(H_2O)_n$water clusters, we will be able to understand the nature of these systems. For this purpose, using quantum potentials of quantum chemistry methods, MC simulation (the Monte Carlo method of finite elements) and MD simulation (the molecular dynamic method) were employed. These studies also gave little information, even though they have helped to identify a number of structures, for example $(H_2O)_{37}$ – biological water, $(H_2O)_6$ – ionized water, $(H_2O)_{12\text{-}18}$ ordinary water, and the like. In the case of liquid water, the duration of hydrogen bonds is important, and constitutes a research problem [10-18].

Thanks to significant progress in XES (X-ray Emission Spectroscopy), it is possible to observe water molecules within femtoseconds i.e. (10^{-25} s), and see possible changes in the structure of the intermolecular bonds. Tokushima et al. [19] showed that water forms a network in which water molecules are linked with hydrogen bonds (dimers) only to two neighbours, and not as previously thought, to four neighbours, as in the case of ice (Figure 4).



Rycina 4. Widma emisyjne spektroskopii rentgenowskiej XES wody w trzech stanach skupienia

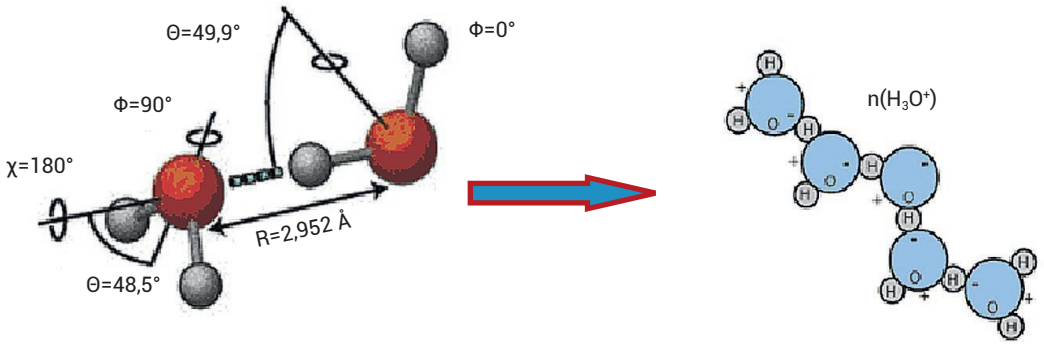
Figure 4. The emission spectra of XES of water in the three states of matter

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [19].

Source: Own elaboration based on [19] .

Powyższe badania przedstawiają tezę, że w wodzie mogą istnieć dwie różne struktury: obszar cząsteczek tworzących konfigurację tetraedryczną o niższej gęstości oraz obszar o większej gęstości zawierający odkształcone (zdeformowane) cząsteczki wody w postaci dimerów [20–21]. Oznacza to, że łańcuchy i/lub pierścienie powstałe przez różne formy donorowania są najbardziej prawdopodobnymi strukturami w ciekłej wodzie w temperaturach od 7ºC do 100ºC. Na rycinie 5 przedstawiono taką przykładową strukturę.

These studies illustrate the idea of water having two different structures: the area of particles forming a tetrahedral configuration with a lower density, and a region with higher density with deformed water molecules with a dimeric configuration [20-21]. This means that chains and/or rings formed by various forms of donors are the most likely structures in liquid water at temperatures from 7 ºC to 100 ºC. Figure 5 shows such a sample structure.



Rycina 5. Przykładowa struktura w wodzie ciekłej (dimer umożliwia powstawanie różnych struktur liniowych wody)
Figure 5. An example of liquid water structure (dimers enable the formation of various linear structures of water)
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [20–21].
Source: Own elaboration based on [20–21].

Oznacza to również, że w wodzie ciekłej znajduje się jon hydroniowy H_3O^+ (oksoniowy), który w wyższych temperaturach stosunkowo łatwo „rozpada" się na H_2O i H^+, i który powstaje dzięki wiązaniu wodorowemu tworzącemu się między protonem a jedną z wolnych par elektronowych atomu tlenu z cząsteczki wody. Jon oksoniowy ma strukturę przestrzenną (a nie płaską) i przyjmuje kształt piramidy o podstawie trójkąta równobocznego z wierzchołkami obsadzonymi przez trzy atomy wodoru i jeden atom tlenu. Ładunek dodatni tego jonu jest zdelokalizowany na wszystkie trzy atomy wodoru. Następny etap hydratacji polega na wytworzeniu przez jon H_3O^+ silnych mostków wodorowych, łączących go z trzema innymi cząsteczkami wody. Cząsteczki te składają się na wewnętrzną sferę koordynacyjną, tworząc jon $H_9O_4^+$ o budowie tetraedrycznej. Dalsze cząsteczki wody, które łączą się z jonem $H_9O_4^+$, są już związane znacznie słabiej i skład zewnętrznej sfery koordynacji H_3O^+ ulega znacznym zmianom w całym przedziale 0-100ºC (rycina 4).

Z uwagi na elementy symetrii w wodzie w temperaturze powyżej 100ºC istnieją tylko dwa typy orbitali $3a_1$ i $1b_1$, które charakteryzują fazę gazową: a_1 symetryczny względem wszystkich operacji symetrii i b_1 antysymetryczny względem obrotu. Jeśli ogólnie konfigurację elektronową wody z uwagi na elementy symetrii można zapisać jako:

$$H_2O\ [(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^2\ (1b_1)^2] \qquad (11)$$

to na rycinie 6 przedstawiono orbitale „zajęte" przez elektrony wiążące w wodzie gazowej, tj. w temp. >100ºC wynikające z badań XES.

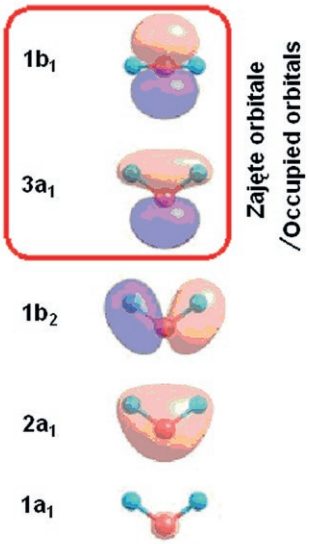
This also means that liquid water includes the H_3O^+ hydronium (oxonium) ion, which, at higher temperatures, relatively easily "falls apart" into H_2O and H^+, and is formed by the hydrogen bond created between a proton and one of the free electron pairs of the oxygen atom from the water molecule. The oxonium ion has a spatial structure (not flat) and takes the shape of a pyramid on the basis of an equilateral triangle with vertices consisting of three hydrogen atoms and one oxygen atom. Herein, the positive charge of this ion is delocalised over all three hydrogen atoms. The next step of hydration involves the formation of strong hydrogen bridges by the H_3O^+ ion, connecting it with the other three water molecules. These particles make up the inner coordination sphere, forming the $H_9O_4^+$ ion with a tetrahedral structure. Further water molecules that are linked to the $H_9O_4^+$ ion, are much more weakly bound and the composition of the outer coordination sphere of H_3O^+ varies significantly over the entire range of 0-100ºC (Figure 4).

Due to the symmetry elements in water at a temperature above 100ºC, there are only two types of orbitals, $3a_1$ and $1b_1$, which characterise the gaseous phase: a_1 – symmetric with respect to all symmetry operations, and b_1 – antisymmetric in terms of rotation. If the overall electronic configuration of the water can be written as:

$$H_2O\ [(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^2\ (1b_1)^2] \qquad (11)$$

Figure 6 shows the orbitals which are "occupied" by binding electrons in vapor water, i.e. at a temperature > 100ºC, resulting from XES measurements.

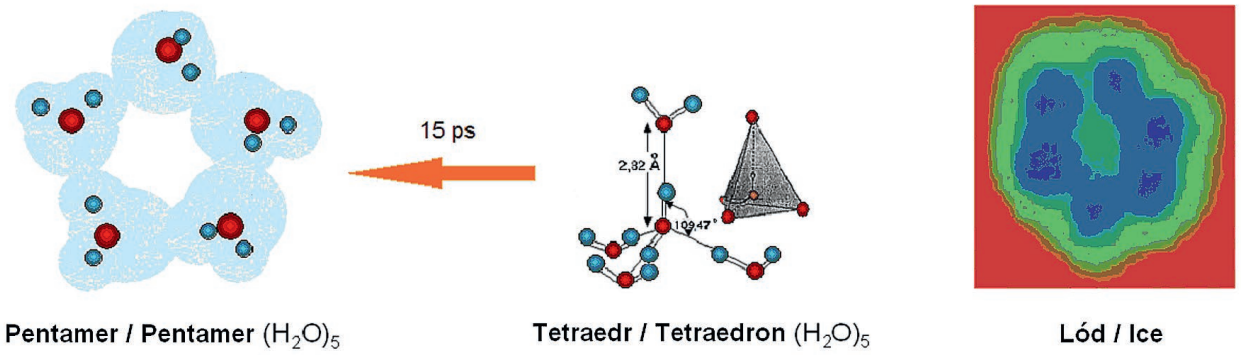
ISSN 1895-8443



Rycina 6. Zajęte orbitale elektronowe w wodzie gazowej w temperaturze 100°C
Figure 6. Occupied electron orbitals in vapor water at 100°C
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [22].
Source: Own elaboration based on [22].

Zauważyć można także, że orbital typu $3a_1$ już w temperaturze 100°C zaczyna się rozdwajać, co prawdopodobnie oznacza początek dysocjacji pojedynczej cząsteczki wody lub też świadczy o pozostałości orbitali typu $1b_1'$. Brak jednakże szczegółowych badań w tym kierunku, zwłaszcza interpretacji orbitalu $1b_1''$. Najwyższym obsadzonym orbitalem, którego energia odpowiada energii jonizacji, jest niewiążący orbital $1b_1$, zachowujący charakter orbitalu atomowego $2p_x$ tlenu. Jest to orbital o stosunkowo niskiej energii, dzięki czemu cząsteczka wody dość łatwo staje się donorem elektronów. Warto przy tym zaznaczyć, że tetraedr $(H_2O)_5$ również może tworzyć formy cykliczne, co przedstawiono na rycinie 7 [22–23].

One can also observe that at 100 °C, the orbital type $3a_1$ begins to bifurcate, which probably means the beginning of dissociation of a single molecule of water or is indicative of residue of the orbital type $1b_1'$. However, there is no detailed research into this matter, especially in the interpretation of the $1b_1''$ orbital. The highest positioned orbital whose energy corresponds to ionisation energy, is the non-binding $1b_1$ orbital, which retains the character of the $2p_x$ oxygen atomic orbital. This is an orbital with a relatively low energy, so that the water molecule can easily become an electron donor. It should be noted that the $(H_2O)_5$ tetrahedron can also create cyclic forms, as shown in Figure 7 [22–23].



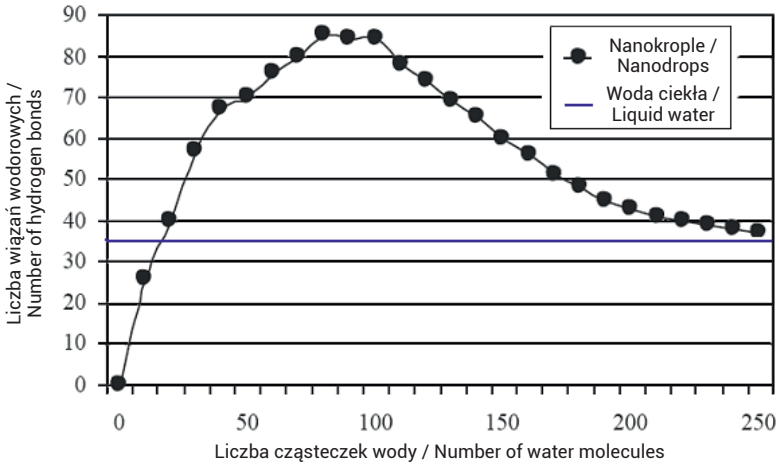
Rycina 7. Tworzenie się pentametru (formy cyklicznej) z tetraedrów wody zawierających pięć cząsteczek H_2O
Figure 7. The creation of a pentameter (cyclic form) from water tetrahedrons containing five molecules of H_2O
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [22–23].
Source: Own elaboration based on [22–23].

Badania wykazały, że w temperaturze pokojowej w wodzie istnieje ok. 80% pentameru i 20% tetraedru, zaś zmiana konfiguracji następuje w czasie ok. 15 pikosekund [10].

Interesujące, że w fazie gazowej (para niewidoczna dla oka) woda formuje się w postaci nanokropel, w której znajduje się ok. 100 cząsteczek H_2O. Na rycinie 8 przedstawiono zależność między liczbą wiązań wodorowych a liczbą cząsteczek wody dla nanokropel i wody ciekłej [11].

Studies have shown that at a room temperature, water consists of approx. 80% of pentamers and 20% of tetrahedrons, and the change of configuration occurs in approximately 15 picoseconds [10].

Interestingly enough, in the gas phase (vapor invisible to the eye), water takes the form of nanodrops, in which there are approx. 100 H_2O molecules. Figure 8 shows the relationship between the amount of hydrogen bonds and the number of water molecules for nanodrops and for liquid water [11].



Rycina 8. Liczba cząsteczek H_2O w nanokropli [11]

Figure 8. The amount of H_2O molecules in nanodrops [11].

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [11]

Source: Own elaboration based on [11].

Nanokrople o wielkości ok. 30–100 nm z dużym prawdopodobieństwem w początkowym etapie będą bardzo efektywne w gaszeniu pożaru poprzez pobieranie ciepła na zerwanie wiązań wodorowych oraz zmianę środowiska pożaru (w wodzie jest więcej rozpuszczonego azotu niż tlenu), ale później będą już tylko go podtrzymywać.

Należy założyć także, że w temperaturach powyżej 100°C woda występuje w postaci pojedynczej cząsteczki lub dimeru, które ostatecznie dysocjują do aktywnych form np. OH, biorących udział w reakcjach spalania według reakcji:

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}\mathbf{O_2^{\bullet}} - 286{,}6\ \text{kJ} \qquad (9)$$

$$2H_2O = H_2 + \mathbf{2OH^{\bullet}} - 535{,}92\ \text{kJ} \qquad (10)$$

Dysocjacja termiczna (termoliza) „czystej" wody zachodzi co prawda w bardzo wysokiej temperaturze, tj. ok. 2000°C, ale w środowisku katalitycznym i zjonizowanym – w obecności soli – termoliza może zachodzić w znacznie niższej temperaturze. Poza tym termoliza wody łatwo przebiega z udziałem rodników wodorotlenowych, jeśli można usunąć z układu jeden z produktów. W takiej sytuacji dla zachowania tej samej wartości stałej równowagi reakcji obniżone stężenie danego produktu jest „uzupełniane" przez rozkład kolejnych cząsteczek wody. W praktyce realizuje się to przez wiązanie tlenu za pomocą reduktora np. takiego jak sód lub potas (reagują już w temperaturze pokojowej). Nie wyklucza się także udziału fotolizy wody

In the initial stage, nanodrops sized about 30–100 nm probably will be very effective in extinguishing a fire by absorbing the heat for the breaking of hydrogen bonds and by changing the environment (there is more soluble nitrogen than oxygen in water), but later, such drops will just maintain the fire.

It should be assumed that at temperatures above 100°C, water is present in the form of a single molecule or dimer which eventually dissociate to active forms, for example, $OH^{\bullet}$, and will participate in the combustion process according to the following reactions:

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}\mathbf{O_2^{\bullet}} - 286{,}6\ \text{kJ} \qquad (9)$$

$$2H_2O = H_2 + \mathbf{2OH^{\bullet}} - 535{,}92\ \text{kJ} \qquad (10)$$

The thermal dissociation (thermolysis) of 'clean' water takes place at a very high temperature, i.e. approx. 2000°C, but in ionised and catalyst environments, i.e. in the presence of salts, thermolysis can occur at a much lower temperature. In addition, if one of the products can be removed from the system, the thermolysis of water readily takes place with hydroxyl radicals. In such a situation, to maintain the same value of the equilibrium constant of the reaction, a reduced concentration of the product is "complemented" by the decomposition of the next molecule of water. In practice, this is accomplished by the binding of oxygen through a reducer such as, for example, sodium or potassium (which react as soon as at a room temperature). This does not preclude the contribution of water

ISSN 1895-8443

pod wpływem promieniowania w temperaturze płomienia. Powstałe w tym przypadku rodniki tlenu **O**$^{\bullet}$ mogą być rekombinowane na powierzchniach mikro- lub nanoziaren [22–23].

Badania testowe aerozolu gaśniczego AGS 11/1

Aerozole i nanoproszki gaśnicze posiadają bardzo aktywną powierzchnię wspomagającą reakcje utlenienia i redukcji. Obecnie produkowane aerozole gaśnicze na bazie węglanów i azotanów (np. potasu) mają wielkość ziaren w granicach 50–1000 nm, które w temperaturze wyzwalania aerozolu (>1000°C) stanowią aktywne centra natychmiast reagujące z rodnikami podtrzymującymi reakcję spalania płomieniowego.

Skuteczność działania aerozoli gaśniczych działających miejscowo zależy jednak od wielu czynników przestrzennych, które uwzględnia się w projekcie systemu SUG [24].

Na rycinie 9 przedstawiono zdjęcia kinetyki gaszenia pożaru w czasie badań testowych aerozolem AGS 11/1 (Nuuxe) w wybranych granicach czasowych.

Z badań tych wynika, że po pierwsze – wykorzystując ukierunkowany wypływ środka gaśniczego z generatora, pożar można gasić miejscowo. Ogień zostaje ugaszony już w pierwszych sekundach wyzwolenia aerozolu. Po drugie – aerozol reaguje z produktami spalania i wilgocią, tworząc mikroaerozol (rycina 9d). Po kilkunastu sekundach mikroaerozol rozpada się na mniejsze niewidoczne już dla oka cząstki aerozolu o wielkościach nanometrycznych (rycina 9e). To sugeruje, że nanoproszki aerozolu aktywnie reagują z wodą, tj. z rodnikami reakcji spalania. Po trzecie – reakcja aerozolu z rodnikami spalania skutkuje przerwaniem reakcji łańcuchowej utleniania paliwa w objętości. Innymi słowy, w zależności od sposobu wyzwalania generatorów, mogą one działać miejscowo lub objętościowo.

photolysis upon exposure to radiation at the flame temperature. The resulting **O**$^{\bullet}$ oxygen radicals can be recombined on the surface of the micro or nanograins [22–23].

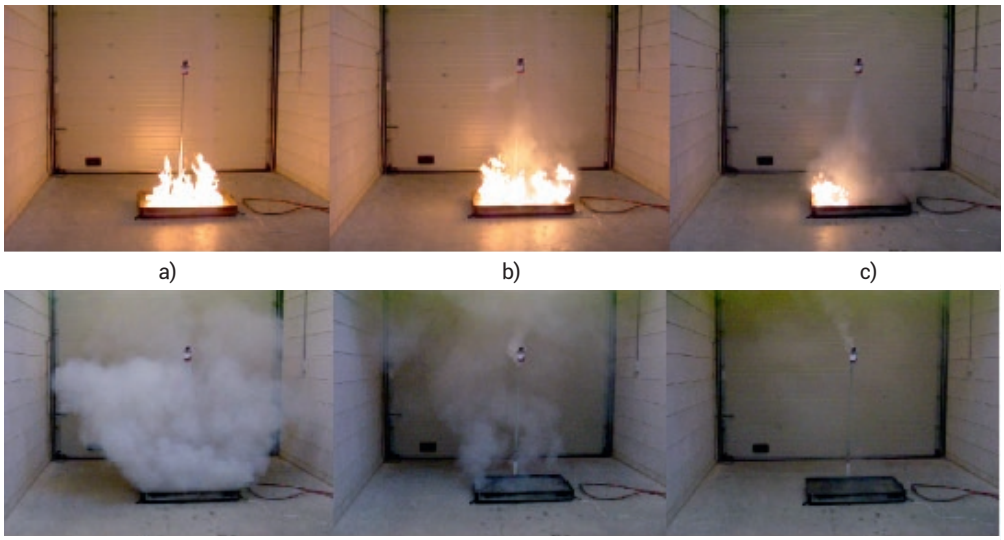
Tests of the fire extinguishing AGS 11/1 aerosol

Fire extinguishing aerosols and micro- and nanopowders have a very active surface supporting oxidation and reduction reactions. The currently produced fire extinguishing aerosols based on potassium nitrates and carbonates have grains ranging between 50 and 1000 nm, which at the temperature of spray trigger (> 1000°C), constitute active centers which immediately react with the radicals supporting the reaction of flame combustion.

The effectiveness of fire extinguishing aerosols acting locally depends on many spatial factors that are taken into account in the design of the SUG system [24].

Figure 9 shows photos of the kinetics of extinguishing a fire during the tests of the AGS 11/1 aerosol (Nuuxe) in the relevant time limits.

These tests show that, through the targeted flow of the extinguishing agent from the generator, the fire can be put out locally, the fire being extinguished in the first seconds of spray release. Moreover, the aerosol reacts with the combustion products and moisture, forming a micro-aerosol (Figure 9d) that, after several seconds, disintegrates into smaller, invisible, aerosol particles which are nanometric in size (Figure 9e). This suggests that the aerosol nanopowders actively react with water, i.e. radicals of the combustion reaction. The reaction of the aerosol with the combustion radicals then results in stopping the chain reaction of fuel oxidation in volume. In other words, depending on how generators are triggered, they can act locally or by volume.



Rycina 9. Kinetyka miejscowego gaszenia pożaru testowego: a) – zainicjowanie pożaru testowego – 0. sekunda, b) – wyzwolenie środka gaśniczego – 2. sekunda, c) – reakcje skondensowanego aerozolu z płomieniem – 3. sekunda, d) – ugaszenie pożaru, maksymalny strumień aerozolu – 5. sekunda, e) – pozostałości skondensowanego aerozolu – 12. sekunda, f) – zlikwidowanie płomienia, niewidoczny aerozol w przestrzeni gaśniczej [25]

Figure 9. Kinetics of the local fire fighthing test: a) initiation of the fire test – 0 second, b) release of the extinguishing agent – 2nd second, c) reaction of the condensed aerosol with flame – 3rd second, d) extinction of the fire, maximum aerosol flow – 5th second, e) remnants of the condensed aerosol – 12th second, f) elimination of the flame, invisible aerosol in the extinguishing space [25]

Chemiczne łączenie się wolnych rodników w molekuły może zachodzić przy udziale aktywnych powierzchni ziarenek proszku. Taki efekt, zwany inhibicją heterofazową, zachodzi w różnym stopniu przy użyciu wszystkich typów proszków przeznaczonych do gaszenia płomieni. Przykładowy schemat przebiegu tego procesu można przedstawić następująco:

$$\mathbf{H^{\cdot} + C_a = (C_aH)^*} \quad (11)$$

$$\mathbf{(OH)^{\cdot} + (C_aH)^*} = H_2O + \mathbf{C} \quad (12)$$

gdzie: $\mathbf{C_a}$ oznacza centrum aktywne na powierzchni nanoziarna, natomiast C powierzchnie o mniejszej aktywności.

Wolne rodniki niezbędne dla normalnego przebiegu spalania w płomieniu są przechwytywane i na pewien czas wiązane przez aktywne obszary C_a na powierzchni zewnętrznej nano- lub mikroproszku. Z rodnikami spowolnionymi w ten sposób mogą reagować inne wolne rodniki płomienia, tworząc cząsteczki lub rodniki, ale o mniejszej aktywności. Obszary na powierzchni ziarenek proszku pełnią w ten sposób rolę inhibitora procesów spalania.

Jednakże w płomieniu mogą zachodzić także inne reakcje. Przykładowo, ładunek pirotechniczny lub inny o specjalnym składzie, o dość wolnym spalaniu, pozwala na skuteczną atomizację substancji alkalicznych, np. wodorowęglanu potasu. Gazy powstające przy spalaniu ładunku unoszą nanoziarna soli, powodując jednocześnie ich szybki rozkład do tlenku potasu. Aerozol docierający do płomienia może więc już bardzo szybko, ze względu na bardzo dużą powierzchnię właściwą, reagować z wolnymi rodnikami (inhibicja homofazowa). Po utworzeniu wodorotlenku w wyniku dysocjacji termicznej następuje cykl reakcji redukcyjnych prowadzących do szybkiego spadku stężenia wolnych rodników w obszarze działania nanoproszku, zgodnie ze schematem:

$$KOH + \mathbf{H^{\cdot}} = H_2O + \mathbf{K^{\cdot}} \quad (13)$$

$$KOH + \mathbf{OH^{\cdot}} = H_2O + \mathbf{KO^{\cdot}} \quad (14)$$

$$\mathbf{KO^{\cdot}} + \mathbf{H^{\cdot}} = KOH \quad (15)$$

$$\mathbf{K^{\cdot}} + \mathbf{HO^{\cdot}} = KOH \quad (16)$$

Jest to w istocie reakcja łańcuchowa ograniczania spalania w wyniku silnych właściwości redukcyjnych jonów alkalicznych poprzez ich rekombinację do czasu reakcji z dwutlenkiem węgla.

Sposób wykorzystania chemicznego działania inhibicyjnego soli potasowych na płomień poprzez szybką atomizację pirotechniczną jest bardzo wydajny z punktu widzenia aktywnego składnika alkalicznego. W szczególności odnosi się to wysokiej temperatury nanoproszków, przez co są one bardzo aktywne chemicznie.

Nanoproszki alkaliczne mają zdolność do dużej penetracji środowiska pożarowego i w przeciwieństwie do gazów nie rozrzedzają się w nim, a więc przez dłuższy czas mogą przebywać w miejscu wyzwolenia aerozolu i w tym upatruje się ich miejscowe działanie.

The chemical linking of free radicals into molecules can occur within certain active surfaces of powder grains. This effect, called 'heterophasic inhibition', occurs in varying degrees with all types of powders intended to extinguish the flames. An example of a flow chart for the process can be summarized as follows:

$$\mathbf{H^{\cdot} + C_a = (C_aH)^*} \quad (11)$$

$$\mathbf{(OH)^{\cdot} + (C_aH)^*} = H_2O + \mathbf{C} \quad (12)$$

where: $\mathbf{C_a}$ means the active centre on the surface of a nanograin, and C means less active areas.

Free radicals, essential for normal flame combustion, are intercepted and temporarily bonded by the C_a active regions on the exterior surface of the nano- or micropowder. Other free radicals of the flame can react with radicals slowed down in this way, creating radicals or molecules which are less active. Areas on the surface of the powder grains, thus, serve this way as inhibitors of combustion processes.

However, other reactions may occur inside a flame. For example, a pyrotechnic charge (or other specially formulated charge with relatively slow combustion) allows the effective atomisation of alkali, e.g. potassium bicarbonate. Gases formed during the burning of the charge rise salt nanograins, also bringing about their rapid decomposition to potassium oxide. The aerosol reaching the flame can, therefore, react with free radicals (homophase inhibition) very rapidly due to the very high surface area. The creation of the hydroxide resulting from thermal dissociation is subsequently followed by a cycle of reduction reactions leading to a rapid decrease in the concentration of free radicals under the action of a nanopowder in accordance with the following scheme:

$$KOH + \mathbf{H^{\cdot}} = H_2O + \mathbf{K^{\cdot}} \quad (13)$$

$$KOH + \mathbf{OH^{\cdot}} = H_2O + \mathbf{KO^{\cdot}} \quad (14)$$

$$\mathbf{KO^{\cdot}} + \mathbf{H^{\cdot}} = KOH \quad (15)$$

$$\mathbf{K^{\cdot}} + \mathbf{HO^{\cdot}} = KOH \quad (16)$$

It is essentially a chain reaction of combustion limitation by way of the strong reduction properties of the alkaline ions, through their recombination until a reaction with carbon dioxide occurs.

The method using the chemical inhibitory effect of potassium salt on the flame by its rapid pyrotechnic atomisation is highly efficient in terms of the active alkali ingredient. In particular, this applies to the high reaction temperature of nanoparticles due to which they are very chemically active.

Alkaline nanopowders can penetrate deeply into a fire environment, and, in contrast to gases, they do not dilute, and so they can stay at the place of aerosol release for a longer time. This is believed to be their topical activity. In contrast, gaseous extinguishing agents require emission into compact spaces

 ISSN 1895-8443

W odróżnieniu, gazowe środki gaśnicze wymagają stosowania zwartych przestrzeni i możliwości w nich redukcji ciśnienia. W szczególności środki oparte na CO_2 są w chwili obecnej wycofywane ze stref pożarowych ZL z racji ich właściwości trujących. Z kolei proszkowe i ciekłe środki gaśnicze szybko opadają, i tym samym tracą efektywność gaszenia, pomijając przy tym inne straty popożarowe.

Aerozolowe środki gaśnicze, z racji właściwości dielektrycznych nanoproszków, w szczególności nadają się do gaszenia pożarów urządzeń elektrycznych znajdujących się pod napięciem oraz urządzeń komputerowych bez potrzeby ich wyłączania. Dzięki temu wyeliminowane zostało ryzyko zniszczeń w gaszonym mieniu (np. poprzez zalanie wodą) oraz porażeń elektrycznych. Poza tym gaszenie pożarów aerozolami gaśniczymi nie zmniejsza poziomu tlenu w powietrzu, gdyż reagują one tylko z rodnikami procesu spalania, a więc są przyjazne dla ludzi, którzy przebywają w środowisku pożaru. Powstające wodorotlenki alkaliczne reagują szybko z CO_2 znajdującym się w powietrzu tworząc węglany [26–28].

$$KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O \quad (17)$$

Inny aspekt działania aerozolu gaśniczego dotyczy zabezpieczania eksponatów muzealnych. Okazuje się, że każdy środek gaśniczy wpływa negatywnie na kolorystykę eksponatów muzealnych nawet, gdy są one poza zasięgiem działania ognia [29–30]. Dlatego też zmiana barw eksponatów np. w układzie L*a*b znajdujących się w takim środowisku jest różna w zależności od rodzaju stosowanego środka gaśniczego. W przypadku obrazów olejnych najbardziej istotne zmiany barwy wywołują wodne środki gaśnicze. Nieco mniejsze zmiany zauważono w przypadku stosowania CO_2 i typowych proszków gaśniczych, a najmniejsze przy użyciu halonów. Podobne badania przeprowadzono przy zastosowaniu aerozoli typu AGS 11/1 (Nuuxe). Na rycinie 10 przedstawiono sposób badania zabytkowej figurki oraz starodruku, zaś na rycinie 11 współrzędne barwy w systemie L*a*b przed i po działaniu aerozolu (także po odkurzeniu).

System L*a*b to kolorymetryczny model przestrzeni barw rozciągający się pomiędzy barwami przeciwstawnymi, tworzącymi następujące wymiary: wymiar **L** oznaczający jasność oraz wymiary **a i b,** oparte na nieliniowo skompresowanych koordynatach przestrzeni barw. Oś **a** przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, przy czym odcienie koloru zielonego mają wartość ujemną, a odcienie koloru czerwonego – wartość dodatnią. Oś **b** przedstawia udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie, przy czym odcienie koloru niebieskiego mają wartość ujemną, a odcienie koloru żółtego – wartość dodatnią. Skale osi **a** i **b** rozciągają się pomiędzy wartościami -150 i +100 oraz -100 i +150, bez względu na to, że niektóre wartości nie posiadają swojego odpowiednika w kolorze. Ponieważ przy tworzeniu przestrzeni uwzględniono postrzeganie barw, spektrum kolorów nie jest kwadratem, lecz nieregularną bryłą. Postrzeganie barw to zdolność organizmu do rozróżniania przedmiotów oparta na wrażliwości na długość fali (lub częstotliwość) światła, które przedmioty te odbijają, emitują lub przepuszczają. Oś **L** opisuje jasność barwy w obrębie wartości od 0 do 100. Różnicę barw określa zwykła odległość euklidesowa dwóch punktów w przestrzeni barw.

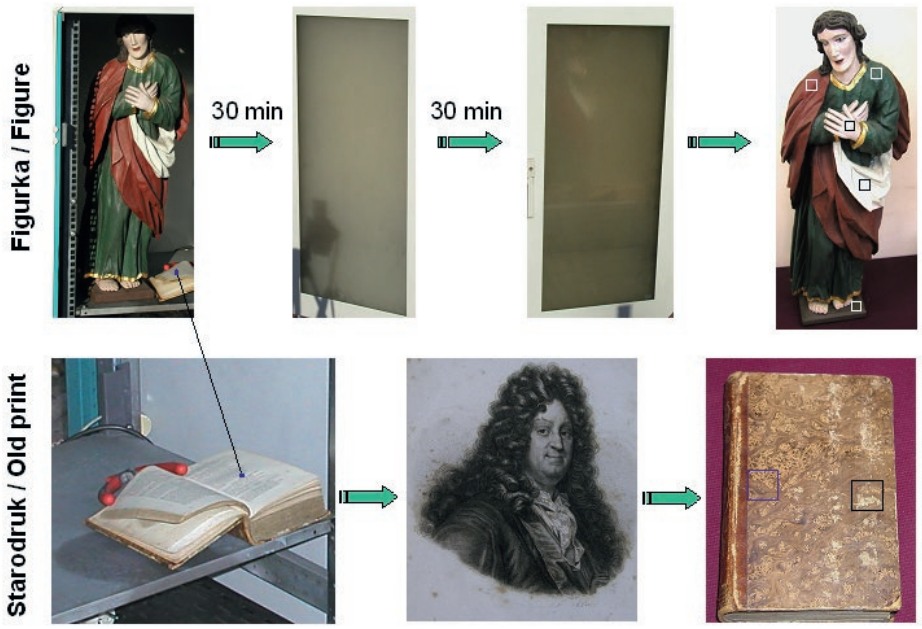
and seek opportunities to reduce pressure in these places. In particular, agents based on CO_2 are currently withdrawn from the TH fire zones because of their toxic properties. On the other hand, powder and liquid extinguishing agents fail quickly, and thus lose their fire effectiveness, permitting other fire damage.

Aerosol extinguishing agents, due to the dielectric properties of nanopowders, are particularly suited to extinguishing fires within electrical equipment and computer devices. This effect mitigates the need of switching them off. This reduces the risk of damage to the extinguished property (e. g. by flooding with water) and electric shocks. In addition, fire-fighting using fire extinguishing aerosols does not reduce the oxygen level in the air, because such aerosols react only with the free radicals of combustion process, so they are people-friendly in regard to those present in the fire environment [26-28].

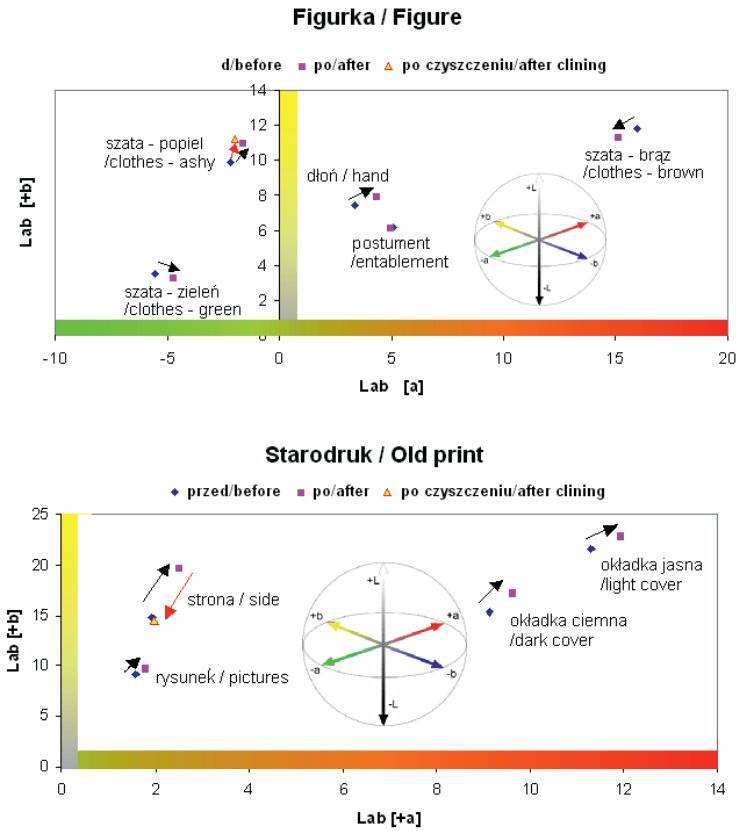
$$KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O \quad (17)$$

Another aspect of the action of fire extinguishing aerosols concerns the protection of museum exhibits. It turns out that every extinguishing agent adversely affects the colours of museum exhibits, even when they are out of reach of the fire. Therefore, changes in colors, for example in the L*a*b system, vary depending on the type of extinguishing agent. For oil paintings, the most significant colour change is caused by water extinguishing agents. Slightly smaller changes were noted in the case of CO_2 and the typical extinguishing powders, and the smallest when using halons [29-30]. Similar studies were carried out using the aerosols of the AGS 11/1 type (Nuuxe). Figure 10 shows how historical figures and old prints were tested. In turn, Figure 11 shows the colour coordinates in the L*a*b system before and after the aerosol action (also after vacuuming).

The L*a*b system is a colorimetric model of colour space stretching between opposite colours, forming the following dimensions: **L** - lightness, and **a** & **b** – based on non-linearly compressed colour space coordinates. The **a** axis demonstrates the amount of green or red in the analysed colour, with the hues of green having a negative value, and those for red, a positive value. The **b** axis shows the presence of blue or yellow in the analysed colour, with the hues of blue having a negative value, and those or yellow, a positive value. The **a** & **b** axis scales range from -150 to +100, and -100 to +150, regardless of some values not having their corresponding colour. As colour perception was taken into account in the creation of the space, the colour spectrum is not a square, but an irregular figure. Colour perception is the organism's ability to distinguish objects based on sensitivity to wave length (frequency) of light reflected or emitted or let through by such objects. The L axis describes the lightness of colour within a range of 0 to 100. Colour difference is specified by the Euclidean distance between two points in the colour space.



Rycina 10. Działanie aerozolu gaśniczego na zmianę barwy figurki i starodruku
Figure 10. The impact of the fire-extinguishing aerosol on the colour of a wooden figure and an old print
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [25].
Source: Own elaboration based on [25].



Rycina 11. Zmiany współrzędnych barwy w systemie L*a*b badanych eksponatów
Figure 11. Changes of the color coordinates of the L * a * b system of the examined exhibits
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [25].
Source: Own elaboration based on [25].

ISSN 1895-8443

Badania wykazały, że aerozol gaśniczy nie zmienia barw powłok lakierowych drewnianej figury, w szczególności po oczyszczeniu. Różnica barw DE 2000 według CIE L*a*b (ISO) wynosi poniżej 1. Jest więc niewidoczna dla ludzkiego oka. W przypadku starodruku wyniki pomiarów różnicy barw przedstawiono w tabeli 1.

Studies have shown that the employed fire extinguishing aerosols do not change the colour of wooden figures coatings, especially after vacuuming. The DE 2000 color difference according to CIE L*a*b, is less than 1, i.e. is invisible to the human eye. The results of the color difference measurements for the old print are shown in Table 1.

Tabela 1. Różnica barw starodruku po działaniu aerozolu AGS 11/1 [25]

Table 1. The difference in colour of the old print after use of an AGS 11/1 aerosol [25]

Miejsce pomiaru / Measurement location	Różnica barwy DE 2000 po działaniu aerozolu / Colour difference DE 2000 after exposure to the aerosol	Różnica barwy DE 2000 po odkurzeniu / Color difference DE 2000 after dusting
Okładka (ciemny rejon) / Cover (dark area)	2,13	0,52
Okładka (jasny rejon) / Cover (bright area)	0,69	0,49
Strona nr 63 / Page no. 63	5,78	0,68
Rysunek / Figure	1,04	0,32

Największe zmiany barwy zaobserwowano na płasko położonej stronie starodruku (DE 5,78), ale po odkurzeniu różnica barwy wyniosła już tylko 0,68. Świadczy to o całkowitym braku reakcji aerozolu w stosunku do włókien celulozy [25].

The biggest changes in colour were observed on a flat old-print page (DE 5,78), but after dusting, the color difference was only 0.68. This demonstrates the total lack of aerosol reaction with cellulose fibers [25].

Podsumowanie

Podsumowując, SUG aerozolowe stanowią generację bardzo efektywnych systemów stosowanych do gaszenia wszystkich grup pożarów, z wyjątkiem grupy pożarowej D, choć i tu nie ma na to jednoznacznych dowodów. Wykonano wiele wdrożeń z ich zastosowaniem, a skuteczność gaszenia została wielokrotnie potwierdzona, gdyż zapobiegły często ogromnym stratom powstającym w wyniku pożaru (referencje Nuuxe). Prawidłowo zaprojektowana, wykonana i serwisowana instalacja aerozolowa pozwala skutecznie ugasić pożary, choć szczególnie ważny dla projektantów w odniesieniu do miejscowego gaszenia pożaru jest aspekt poprawnego doboru odpowiednich generatorów aerozolu.

Przede wszystkim aerozole gaśnicze nie wpływają na zmiany barwy powłok lakierniczych na eksponatach muzealnych ani nie zmieniają właściwości starodruków. W chwili obecnej jest to bardzo skuteczny środek gaśniczy, który może być stosowany w muzeach i innych zabytkowych obiektach i budowlach. Daje to szansę na nowe skuteczne wdrożenia.

Summary

Summing up, aerosol SUG are a new generation of very effective systems that can be used to extinguish the fires of all groups (with the exception of the D fire group, but in this regard there is no conclusive evidence). Many implementations of their use have been made, and the effectiveness of their use has been repeatedly confirmed, as their employment has prevented extensive losses arising from fires. Properly designed, constructed and serviced aerosol installation can, hence, effectively extinguish fires, but the aspect of the correct selection of appropriate aerosol generator is particularly important for designers in relation to local fire-fighting.

It must be underlined that aerosol media do not affect the colour coatings of museum exhibits or change the properties of old prints. They, therefore, are a very effective group of extinguishing agents for use in museums and other historical buildings. This provides opportunities for new effective implementations.

Wykaz skrótów

MC – metoda Monte Carlo
MD – metoda dynamiki molekularnej
XES – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (X-ray emission spectroscopy)
SUG – stałe urządzenia gaśnicze
ZL – strefa zagrożenia ludzi
CIE L*a*b – przestrzeń barw znormalizowana przez CIE – Międzynarodowa Komisja Oświetleniowa)
AGS – generator aerozolu gaśniczego

List of abbreviations

MC – Monte Carlo method
MD – Molecular Dynamic method
XES – X-ray emission spectroscopy
SUG – fixed fire-fighting equipment
ZL – hazard area
CIE L*a*b – a colour space standardizsd by the CIE (Comission Internationale de l'Eclairage)
AGS – extinguishing aerosol generator

Literatura / Literature

[1] Mimani T., *Fire synthesis*, "Resonance" 2000, 2, 51.

[2] Fire Safety Advance Centre, *Information about the Fire Triangle/ Tetrahedron and Combustion*, [electr. doc.] http://www.firesafe.org.uk/information-about-the-fire-triangletetrahedron-and-combustion/ [accessed: 10.02.2017].

[3] Kowalewicz A., *Podstawy procesów spalania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, 243–247.

[4] SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 2002, NFPA--Massachusetts.

[6] Horrocks A.D., Price D., *Fire retardant materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2007, 31–57.

[7] Rozporządzenie (WE) nr 842/2006 z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych.

[8] Ustawa z dnia 15 maja 2015 r. o substancjach zubożających warstwę ozonową oraz o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych (Dz.U. 2015 Nr 881).

[9] Bielański A., *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2002, 601–602.

[10] Łużny W., *Fizyka Miękkiej Materii*, WFiIS AGH, 2007, [dok. elektr.] http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/dyd/fmmwyklad.pdf, 4–5, [accessed: 10.02.2017].

[11] Ignatov I., Mosin O., *Nature of Hydrogen Bonds in Liquids and Crystals. Ice Crystal Modifications and Their Physical Characteristics*, "Journal of Medicine, Physiology and Biophysics" 2014, 4, 51–68.

[12] Lamsal C. , Mishra D.R., Ravindra N.M., *Equilibrium configuration of $(H_2O)n$, for n = 1–3*, "Nanomaterials and Energy" 2014, 3, 130–133.

[13] Xi Zhang C. et al., *Anomalies of Water and Ice in the Full Temperature Range*, "Journal of Physical Chemistry Letters" 2013, 4, 3238–3235.

[14] Wernet P. et al., *The structure of the first coordination shell in liquid water*, "Science" 2004, 304, 995–998.

[15] Nilsson A., Pettersson L. G. M., *Perspective on the structure of liquid water*, "Chemical Physics" 2011, 389, 2–18.

[16] Clark G.N.L. et al, *The structure of ambient water*, "Molecular Physics" 2010, 108, 1420–1422.

[17] Okhulkov AV., Demianets Y.N., Gorbaty Y.E., *X-ray scattering in liquid water at pressures of up to 7.7 kbar: Test of a fluctuation model*, "Journal of Chemical Physics" 1994, 100, 1583–1586.

[18] Cunsolo A. et al., *Pressure dependence of the large-scale structure of water*, "Journal of Chemical Physics" 2009, 19, 131.

[19] Tokushima T. et al., *High Resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: the observation of two structural motif*, "Chemical Physics Letters" 2008, 460, 390.

[20] Nilsson A., Huang C., Pettersson L. G.M., *Fluctuations in ambient water*, "Journal of Molecular Liquids" 2012, 176, 2–5.

[21] Sellberg J.A. et al., *Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogenous ice nucleation temperature*, "Nature" 2014, 381, 381–384.

[22] Meng S. et al., *Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture*, "Nano Research" 2015, 10, 2085–3086.

[23] Sadlej J., *Woda – czy bliżej do poznania tajemnicy struktury cieczy?*, „Przegląd Medyczny Uniwersytetu Rzeszowskiego i Narodowego Instytutu Leków w Warszawie" 2011, 2, 254–258.

[24] Zbrożek P., *Generatory aerozoli gaśniczych wytwarzanych pirotechnicznie*, BiTP Issue 2, 2006, pp. 3–5.

[25] Nuuxe, *Stałe urządzenia aerozolowe gaśnicze*, [dok. elektr.] http://www.nuuxe.com/SUG-aerozole/ [dostęp: 15.02.2017].

[26] Back G. et al., *An evaluation of aerosol extinguishing system for machinery space applications*, "Fire Technology" 2009, 45, 43–45.

[27] Fire Solutions Benelux BV, *Report on Corrosion Test on Electronics Instrumentation objects [amplifier/ filter printed circuit boards (PCB)] exposed to the action of the fire extinguishing agent FirePro (condensed aerosol)*, [dok. elektr.] http://www.firepro.hu/files/FirePro_tested_by_NLR_on_electronics_2008_05_20.pdf [accessed: 15.02.2017].

[28] Cebulak S. et al., *Wstępna ocena możliwości stosowania proszków gaśniczych w prewencji endogenicznych pożarów w obiektach zagospodarowania odpadów z wydobycia węgla kamiennego*, „Górnictwo i Geologia" 2010, 5, 77–80.

[29] Zaleski B. i in., *Wpływ środków gaśniczych na zmiany barw obrazów. Cz. 1: Zmiany barw w płótnach podkładowych, Ochrona przeciwpożarowa zabytków, Trzecie międzynarodowe sympozjum*, Częstochowa–Kraków, 1999.

[30] Zaleski B. i in., *Wpływ środków gaśniczych na zmiany barw obrazów. Cz. 2: Zmiany barw w farbach olejnych, Ochrona przeciwpożarowa zabytków, Trzecie międzynarodowe sympozjum*, Częstochowa–Kraków, 1999.

DR HAB. INŻ. PIOTR IZAK – profesor nadzwyczajny na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, gdzie zajmuje się zagadnieniami z zakresu ceramiki tradycyjnej oraz reologii zawiesin ceramicznych. Autor wielu artykułów naukowych, patentów i monografii z tego zakresu. Posiada także uprawnienia rzeczoznawcy z zakresu ochrony przeciwpożarowej budynków. W tym zakresie jest autorem spektakularnych rozwiązań projektowych.

MGR INŻ. ARTUR KIDOŃ – absolwent Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie. W latach 2011–2014 był dyrektorem generalnym Obszaru Biznesowego Zintegrowane Systemy Energetyczne i Inteligentnego Budynku Sygnity SA w Warszawie, a obecnie prowadzi firmę doradczą LV Project Artur Kidoń – konsulting i projektowanie, która

PIOTR IZAK, Ph.D. Eng. – Associate Professor at the Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH Universtiy of Science and Technology, where he deals with issues related to traditional ceramics and ceramic suspension rheology. He has authored many scientific papers, patents and monographies in this field. He is also licensed to appear as court expert in the fire protection of buildings. In this regard, he has authored some spectacular design solutions.

ARTUR KIDOŃ, M.Sc.Eng. – a graduate of the Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, AGH University of Science and Technology, and of Cracow University of Economics. Between 2011 and 2014 he was Director General of Integrated Power Systems and Smart Building at Sygnity SA in Warsaw, and is currently running the LV Project Artur Kidoń – konsulting i projektowanie consulting firm. The company cooperates,

współpracuje m.in. z firmą Nuuxe Radioton sp. z o.o. w zakresie Stałych Urządzeń Gaśniczych Aerozolowych. Posiada uprawnienia budowlane bez ograniczeń w specjalności instalacyjnej w zakresie sieci, instalacji i urządzeń elektrycznych i elektroenergetycznych.

DR JOANNA MASTALSKA-POPŁAWSKA – absolwentka studiów doktoranckich z zakresu technologii chemicznej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, a od 2014 roku asystent naukowo-badawczy na tym wydziale. W swojej pracy prowadzi badania nad opracowaniem nowych materiałów ognioochronnych na bazie alkalicznych krzemianów rozpuszczalnych, a także zajmuje się zagadnieniami z zakresu reologii.

among others, with Nuuxe Radioton sp. z o.o. in the field of fixed aerosol fire-extinguishing installations. He also holds an unlimited construction license, certified in installation in respect of electric grids, wiring systems and devices.

JOANNA MASTALSKA-POPŁAWSKA, Ph.D. – a graduate in chemical technology doctoral studies at the Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH Universtiy of Science and Technology. Since 2014 a research assistant at the faculty. She conducts research aimed at designing new fireproof materials based on soluble alkaline silicates, and deals with rheological issues.