

Bezpieczeństwo strażaków w działaniach ratowniczych

Zagrożenia pożarowo-wybuchowe stwarzane przez środki ochrony roślin dla strażaków

mgr inż. Jan Przybysz, japrz@ciop.pl
 dr inż. Monika Borucka, monika_borucka@ciop.pl
 dr inż. Kamila Mizera, kamila.Mizera@ciop.pl
 dr Agnieszka Gajek, agnieszka.gajek@ciop.pl

Warszawa, Akademia Pożarnicza 17-18.10.2023

Środki ochrony roślin

Pojęcie środków ochrony roślin obejmuje „mieszany i substancje przeznaczone do ochrony roślin uprawnych przed organizmami szkodliwymi, niszczenie niepożądanych roślin, regulowanie wzrostu, rozwoju roślin uprawnych oraz poprawy właściwości lub skuteczności substancji lub mieszanin substancji przeznaczonych do wyżej wskazanych celów.”

Źródło: [1] A. Korukich, D. Makajło, Zasady postępowania podczas prowadzenia działań ratowniczych ze środkami ochrony roślin. Część 1 - środki ochrony roślin - wprowadzenie, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2007
[2] Międzynarodowy Urząd Statystyczny, "Statistisches Jahrbuch 2021", s. 3077

Środki ochrony roślin

Podstawowym składnikiem środka ochrony roślin, decydującym o specyfice jego działania, **jest substancja biologicznie czynna tzw. substancja aktywna**, czyli związek chemiczny o wysokiej aktywności w odniesieniu do określonych organizmów.

Pozostałe składniki środków ochrony roślin:

- **Nośniki**
 - talk lub kaolin (stałe),
 - oleje (emulsje),
 - rozpuszczalniki (np. ksylen, woda);
- **Aktywator;**
- **Stabilizator;**
- **Zwilżacz.**

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Parametry spalania

- czas zapłonu – TTI (s);
- średniej szybkości wydzielania ciepła – HR (kW/m²);
- maksymalnej szybkości wydzielania ciepła – pHRR (kW/m²);
- czasu do uzyskania maksymalnej szybkości wydzielania ciepła – t_{pHRR} (s);
- maksymalnego średniego współczynnika wydzielania ciepła – MARHE (kW/m²);
- całkowitego wydzielonego ciepła – THR (MJ/m²);
- Efektywne ciepło spalania – EHC (MJ/kg);
- całkowitej ilości wydzielonego dymu – TSR (m³/m²).

Symulowane warunki pożaru:

- Masa próbki:
 - 20 g dla środków proszkowych
 - 60 g dla środków płynnych
- Strumień ciepła:
 - 35 kW/m²

Charakterystyka wybuchu

- maksymalne ciśnienie wybuchu – P_{max} (bar);
- indeks deflagracji – K_{st} (bar·m/s);
- klasa wybuchowości – Klasa ST;
- dolna granica wybuchowości pyłu – DGW (g/m³);
- Graniczne stężenie tlenu – GST (%).

Sposób inicjacji:

- Opóźnienie zapłonu zapalników po wełczeniu pyłu – 60 ms
- Energia zapalników:
 - P_{max} K_{st} – 2x5 kJ
 - DGW, GST – 2x1 kJ

Analiza produktów spalania

Wykorzystanie pieca Pursera umożliwia zastosowanie różnych warunków temperatury i dostępności tlenu w różnych stadiach rozwoju pożaru, co pozwala na wygenerowanie próbek gazów i dymów pożarowych odpowiadających rzeczywistym warunkom spalania.

Powstałe podczas spalania gazy duszące są analizowane przy użyciu analizatora Gasmex.

Warunki spalania:

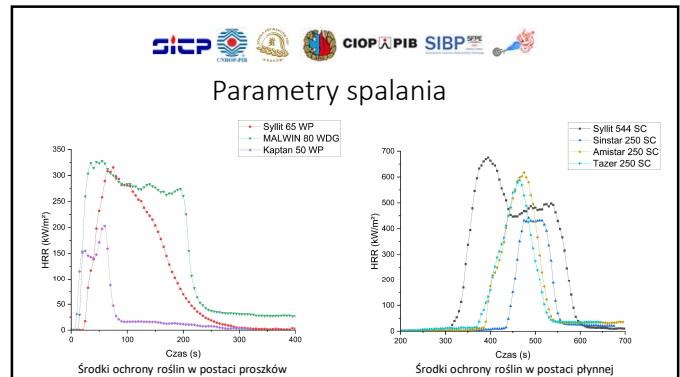
- Temp. 650 °C
- Przepływ powietrza:
 - 15 L/min (rozkład w warunkach dobrze wentylowanych);
 - 2 L/min (rozkład w warunkach słabo wentylowanych).

Badane środki ochrony roślin

Substancja czynna	Środek ochrony roślin	Wzór strukturalny	Skład	Numer CAS
Kaptan	Malvin 80 WDG		50 % - Kaptan 5-20 % - sulfonowy polimer aromatyczny 1-10 % - kaolin	133-06-2 1332-58-7 577-11-7
	Kaptan 50 WP		10 % - kaptan 1-15 % - Gemapik OBD 1-40 % - kaolin	133-06-2 9043-30-5 1332-58-7
Dodyna	Syllit 65 WP		5-10 % - Dodyna 5-10 % - Dypergator	2439-10-1 133-06-2
	Syllit 544 SC		1-5 % - kwas barbenosulfonowy 1-10 % - 1,2-benzotiazolin-3-on 10-25 % azoksytrobina 10-20 % - Alkohol C12-18, etoksylogowane 1-10 % - kwas 5-[5-sulfonofuran-2-yl]metylojtrifluoro-2-sulfonowy 0,025-0,05 % - 1,2-benzotiazolin-3-on	2439-10-1 6467-20-7 1024-33-5 131860-33-8 58439-49-6 9084-06-4
azoksytrobina	Amistar 250 SC		10-20 % - Alkohol C12-18, etoksylogowane 1-10 % - kwas 5-[5-sulfonofuran-2-yl]metylojtrifluoro-2-sulfonowy 0,025-0,05 % - 1,2-benzotiazolin-3-on	2439-10-1 131860-33-8 57-55-6
	Tazer 250 SC		10-20 % - Alkohol C12-18, etoksylogowane 1-10 % - kwas 5-[5-sulfonofuran-2-yl]metylojtrifluoro-2-sulfonowy 0,025-0,05 % - 1,2-benzotiazolin-3-on	131860-33-8 57-55-6 2634-33-5
	Sinstar 250 SC		10-20 % - Alkohol C12-18, etoksylogowane 1-10 % - kwas 5-[5-sulfonofuran-2-yl]metylojtrifluoro-2-sulfonowy 0,025-0,05 % - 1,2-benzotiazolin-3-on	131860-33-8 57-55-6 2634-33-5

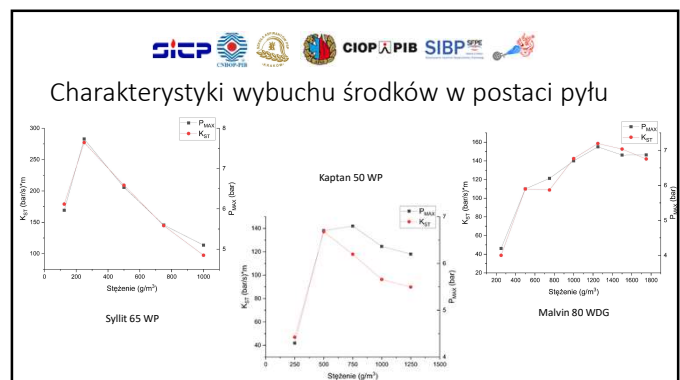
Parametry spalania

Środek ochrony roślin	TTI	HRR	pHRR	t-pHRR	MARHE	THR	EHC	TSR
	s	kW/m ²	kW/m ²	s	kW/m ²	MJ/m ²	MJ/kg	m ² /m ²
Kaptan 50 WP	10.7±0.6	40.7±1.7	217.7±36.1	58.3±2.9	131.6±9.8	12.53±0.40	10.02±0.10	591.90±22.3
Malvin 80 WDG	17.3±5.1	166.9±11.6	336.4±14.6	45.0±10.0	260.6±9.6	60.83±3.45	10.65±0.55	3036.3±200.8
Syllit 65 WP	31.7±8.1	109.1±1.2	316.9±20.3	73.3±2.9	201.7±7.9	39.53±1.23	24.49±0.90	680.9±39.3
Syllit 544 SC	322.7±15.9	307.5±10.7	684.5±14.6	393.3±2.9	203.6±2.9	120.03±0.21	32.56±0.82	2600.0±353.4
Amistar 250 SC	391.3±2.1	219.2±24.0	663.4±51.1	473.3±12.6	101.0±0.6	57.03±1.76	21.19±0.48	1641.6±84.3
Sinstar 250 SC	446.7±8.0	176.9±1.0	492.0±41.7	483.3±18.9	66.0±1.1	38.27±0.67	18.38±0.23	1156.8±156.9
Tazer 250 SC	385.3±15.4	212.4±10.0	655.5±110.7	465.0±13.2	96.9±3.2	52.10±1.51	21.65±1.02	1169.5±54.2



Charakterystyki wybuchu środków w postaci pyłu

Środek ochrony roślin	P _{max}	Stężenie	K _{ST}	Klasa wybuchowości pyłu ST	Stężenie	DGW	DGW
	bar	g/m ³	bar*m/s	-	g/m ³	g/m ³	%
SYLLIT 65 WP	7.7	250	277	2	250	30	13
MALVIN 80 WDG	7.3	1500	159	1	1500	60	15
KAPTAN 50 WP	6.8	500	138	1	500	60	16



Produkty spalania

Środek ochrony roślin	Warunki prowadzenia spalania (wentylacja)	Produkty termicznego rozkładu i spalania [ppm]							
		CO	N ₂ O	NO	NO ₂	NH ₃	HCl	CHOH	HCN
Kaptan 50 WP	Dobra	1107	11,57	0,01	221	0,05	8259	26,26	643
	Słaba	5177	20,09	8,14	148	0,01	7823	12,59	503
Malvin 80 WDG	Dobra	3234	80,54	0,03	216	0,04	12966	25,40	567
	Słaba	5385	18,77	3,39	174	0,04	11834	23,04	998
Syllit 65 WP	Dobra	1427	70	304	15,37	1,47	1,00	16,18	310
	Słaba	6280	32	206	15,05	2125	12,77	51,58	1696
Syllit 544 SC	Dobra	1071	33,2	75,5	0,15	0,03	0,49	3,71	147
	Słaba	9631	86,3	94,3	212	37,9	1,00	509	543

Zestawienie ilości substancji duszających i drażniących emitowanych podczas spalania środków ochrony roślin w wybranych warunkach w czasie 30 min pomiaru (przeliczone na 1 g masy środka ochrony roślin)

Produkty spalania

Środek ochrony roślin	Warunki prowadzenia spalania (wentylacja)	Produkty termicznego rozkładu i spalania [ppm]				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₁₄
Kaptan 50 WP	Dobra	290	0,00	55,62	0,00	0,02
	Słaba	30,32	0,01	5,20	0,01	0,00
Malvin 80 WDG	Dobra	97,02	0,06	13,25	0,00	1,73
	Słaba	101	0,11	45,41	0,00	0,01
Syllit 65 WP	Dobra	81,72	10,52	102	0,02	0,67
	Słaba	1680	1417	3810	0,00	227
Syllit 544 SC	Dobra	43,46	7,58	17,94	0	0
	Słaba	119	287	36	58,5	57,3

Zestawienie ilości lekkich węglowodorów emitowanych podczas spalania środków ochrony roślin w wybranych warunkach w czasie 30 min pomiaru (przeliczone na 1 g masy środka ochrony roślin)



Podsumowanie

- Środki ochrony roślin (ŚOR) ulegają szybkiemu zapłonowi w postaci pyłu, natomiast płynne środki zapalają się dopiero po odparowaniu części cieczy.
- Parametry spalania różniły się dla preparatów o podobnym składzie substancji aktywnych.
- Środki ochrony roślin w postaci pyłu stwarzają zagrożenie wybuchem w mieszaninie pyłowo-powietrznej.
- Szczególnie wysokie charakterystyki wybuchu osiągał środek z dodyną (pochodną guanidyny)
- Spalaniu ŚOR zawierających kaptan towarzyszyło powstawanie dużych ilości HCl
- Spalanie ŚOR zarówno w warunkach dobrze jak i słabo wentylowanych powoduje powstanie dużych ilości duszących i drażniących gazów.



Dziękuję za uwagę

Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej, zadanie nr 5.ZS.02
 pt. Rozwój serwisu informacyjnego nt. przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym,
 Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy