

## DOPAD HASIACICH PIEN NA ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÔD

ANNA MICHALÍKOVÁ - MAROŠ SIROTIK - LENKA BLINOVÁ

## THE IMPACT OF FIRE-FIGHTING FOAMS FOR WASTEWATER TREATMENT

### ABSTRAKT

Hasiace peny obsahujú povrchovo aktívne látky - perfluórované uhľovodíky (PFC), ktoré sa rozkladajú na vysokostabilné fluórované produkty. Tieto produkty rozkladu sú extrémne stabilné najmä vo vodnom prostredí so životnosťou niekedy aj desiatky rokov a potenciálne sú toxické a bioakumulatívne. Environmentálne dôsledky hasiacich pien sú všeobecne nepriame. Keď sa dostanú do hygienických alebo dažďových kanalizácií môžu narušiť čistiarne odpadových vôd, čerpacie stanice a infraštruktúru.

**Keľúčové slová:** hasiace peny, ekotoxicita, vplyv na životné prostredie

### ABSTRACT

Fire-fighting foams containing surfactants - perfluorocarbons (PFCs), which decompose at high-level stable fluorinated products. These decomposition products are extremely stable in the aquatic environment with life sometimes for decades and they are potentially toxic and bioaccumulative. The environmental consequences of fire-fighting foams are generally indirect. When they get to the sanitary sewer or rain can disrupt sewage treatment plants, pumping stations and infrastructure.

**Keywords:** fire-fighting foams, ecotoxicity, environmental impact

### ÚVOD

Pena ako hasiaca látka je veľmi dôležitá a často používaný hasiaci prostriedok. Je to v podstate disperzný systém, v ktorom je ľubovoľný plyn (najčastejšie vzduch, dusík alebo oxid uhličitý) rozptýlený v kvapaline, napr. vo vodných roztokoch solí, kyselín [1,3]. Penové hasiace zariadenia sa využívajú najmä pri ochrane nádrží a skladov horľavých kvapalín, nebezpečných látok, v chemickom priemysle, rafinériách a podobne, takže pri ich použití hovoríme len o zlomku negatívneho účinku na životné prostredie oproti škodám napáchaných požiarom nebezpečných látok.

Pena ako hasiaca látka pracuje na princípe fyzikálneho mechanizmu hasenia. Hlavný hasiaci efekt u všetkých druhoch pien je efekt dusivý. Pri požiarom zásahu pena pokryje celú horiacu plochu so všetkými nerovnosťami. Takto vznikne prostredie s nízkym obsahom kyslíka a u niektorých druhoch pien bohaté na vodnú paru. Proces horenia najprv spomalí až kým celkom ustane.

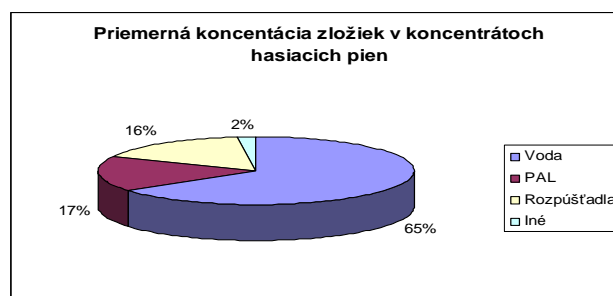
Hlavnými zložkami peny sú voda, povrchovo aktívne látky, rozpúšťadlá a iné látky (obr.č.1) použité na to, aby pena pracovala v určitom systéme na základe konkrétnych podmienok. Niektoré z týchto zložiek sú špecificky zaradené do zoznamu právnych predpisov v oblasti životného prostredia vzhľadom na ich dopady na prostredie.

Peny podľa čísla napenenia (N) delíme na:

- ľahkú  $N < 20$
- strednú  $20 < N < 200$
- ťahkú  $N > 200$

Číslo napenenia je pomer objemu vyrobenej peny a objemu penotvorného roztoku. Všetky druhy peny majú izolačný účinok, ťahká pena má aj účinok ochladzovací [1,3].

Hasiace peny sa všeobecne používajú na zamedzenie šírenia a hasenie požiarov triedy B a na zabránenie znovuvzniknutia. Tieto peny možno použiť aj na ochranu proti vznieteniu horľavých kvapalín a za určitých podmienok na hasenie požiarov triedy A. Nesmú sa použiť na hasenie elektrických zariadení pod napätím. Peny možno použiť aj v kombinácii s inými hasiacimi látkami, osobitne s plynými látkami a práškami.



Obr.č.1 Priemerná koncentrácia zložiek v koncentrátoch hasiacich pien [2]

Pena ako hasiaca látka sa pripravuje v okamžiku zásahu. Vlastnosti peny a jej kvalitu ovplyvňujú vlastnosti a čistota chemikálií. Podľa charakteru a použitej koncentrácie penotvornej prísady, ktorá môže byť 1, 3 alebo 6 %, možno v okamžiku zásahu pripraviť peny so špeciálnym zameraním na príslušný požiar.

Penotvorné prísady podľa zloženia a z toho vyplývajúcich vlastností sa delia do nasledujúcich skupín:

- **Proteínové (P):** sú to kvapaliny, ktoré pochádzajú z hydrolyzovaných proteínov a sú rozpustné vo vode. Okrem čiastočne rozloženej bielkovinovej zložky obsahujú aj vybrané stabilizátory pien, konzervačné prísady, antikoroďanty a mrazuvzdorné prísady. Používajú sa na výrobu ťažkej peny. Slúžia k haseniu požiarov triedy A a B.
- **Fluoroproteínové (FP):** tieto penidlá sa pripravujú primiešaním fluórovaných povrchovo aktívnych látok rozpustných vo vode k proteínovým penotvorným prísadám. Jej použitím sa podstatne znižuje doba hasenia. Používa sa na výrobu ťažkej peny.
- **Syntetické (S):** sú to zmesi povrchovo aktívnych uhľovodíkov, ktoré môžu obsahovať fluórované povrchovo aktívne činidlá s doplnčujúcimi stabilizátormi. Slúžia k výrobe ľahkej, strednej a ťažkej peny. Tieto syntetické penotvorné prísady slúžia k haseniu požiarov triedy A a B.
- **Odolné proti alkoholu (AR):** môžu byť vhodné pri použití na uhľovodíkové palivá a navyše sú odolné proti rozkladu pri aplikácii na povrch kvapalných palív miešateľných s vodou. Niektoré penidlá odolné proti alkoholu môžu na povrchu alkoholu vytvoriť usadeninu polymérnej vrstvy.
- **Vytvárajúce vodný film (AFFF):** je to skupina vysoko fluórovaných povrchovo aktívnych látok. Výrobky typu AFFF sú synteticky pripravené, povrchovo aktívne organické zlúčeniny s vysokým obsahom flóru v molekule. V hasiacej technike znamenajú najúčinnjšie a najrýchlejšie hasivo na báze vody. Koncentrát uvedenej látky má relatívnu hustotu mierne vyššiu ako jedna, voda má hustotu rovnú jednej a preto tieto roztoky plávajú na povrchu horľavých kvapalín ľahších ako je voda. Preto sa roztoky AFFF najviac hodia pre hasenie uhľovodíkov v petrochemickom priemysle, na letiskách, v námornej doprave, takže pre hasenie požiarov nepolárnych kvapalín požiarnej triedy B.
- **Fluoroproteínové vytvárajúce film (FFFF):** sú to fluoroproteínové penidlá, ktoré majú schopnosť vytvárať na povrchu niektorých uhľovodíkových palív vodný film [3,4].

## VPLYV HASIACICH PIEN NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Je veľmi dôležité, aby penotvorná prísada po rozriedení vodou na odporúčanú koncentráciu nepredstavovala pri zvyčajnom používaní významné toxikologické nebezpečenstvo. Ak sa zvažuje skúšanie ekotoxikologických vlastností a bezpečnosti pracovného prostredia, používajú sa súčasne verzie smerníc ES 67/548/EHS, 2006/60/EHS, 1999/45/EHS a nariadenia (ES) 1907/2006. Vzhľadom k tomu, že všetky hasiace peny majú do určitej miery vplyv na ŽP, nevyhnutným krokom pri navrhovaní a plánovaní ich použitia sa musí brať ohľad na ochranu ŽP.

Pre hasiace peny sa určujú niektoré parametre, podľa ktorých sa posudzuje ich vplyv na životné prostredie.

Patria sem napríklad:

- toxicita pre vodné organizmy,
- spotreba kyslíka,
- biodegradabilita,
- zlučiteľnosť s čistiarňami odpadových vôd,
- celkový obsah uhlíka,
- obsah fluóru,
- emulgovateľnosť olejov.

Toxicita pre vodné prostredie je ukazovateľom relatívnej toxicity chemických látok. V porovnaní s chemickými látkami a prípravkami je toxicita penidiel nízka. Problémy vznikajú sekundárnou toxicitou, nakoľko rozkladné produkty majú dlhú životnosť v životnom prostredí. Najväčšiu toxicitu majú penidlá syntetické pre triedy požiarov A. Vodná toxicita penidiel sa môže napr. vyjadriť pomocou  $LC_{50}$ , ktorý vyjadruje koncentráciu penidla vo vode, ktoré vyvolá 50 % úmrtnosť vodných organizmov za určitý čas (najčastejšie je to 24 až 96 hodín) (tab.č.1) alebo inými parametrami.

Tab.č.1 Relatívna toxicita pre vodné organizmy  $LC_{50}$  (mg/l) u 3% AFFF [5].

Mrenka ( <i>Pimephales promelas</i> ) (96 hod)	$LC_{50}$ koncentrát = 233 ppm
Mrenka ( <i>Pimephales promelas</i> )	$LC_{50}$ zriedený (používané) = 7767 ppm
Perloočka veľká ( <i>Daphnia magna</i> )(48 hod)	$LC_{50}$ koncentrát = 1110 ppm
Perloočka veľká ( <i>Daphnia magna</i> )	$LC_{50}$ zriedený (používané) = 37000 ppm

Z nameraných údajov vyplýva, že koncentrát hasiacich pien je prakticky nejedovatý až relatívne neškodný, po zriedení sú hasiace peny kategorizované ako relatívne neškodné.

Stanovené hodnoty chemickej spotreby kyslíka aj biochemickej spotreby kyslíka sú pri roztokoch hasiacich pien v porovnaní s odpadovými vodami považované za extrémne vysoké. Ak je vysoká spotreba kyslíka v penových roztokoch stanovená priamo v povrchových vodách, znamená to, že na oxidáciu organických látok sa spotrebuje všetok kyslík z vody a tento stav môže spôsobiť uhynutie rýb a rastlín.

Biologická odbúrateľnosť (biodegradabilita) je schopnosť chemickej látky rozložiť sa biologickými prostriedkami na základné elementy. Pri týchto metódach sa vyhodnocuje pomer  $BSK_{20} : CHSK$ . Táto metóda je najrýchlejšia pre poskytnutie prvotných informácií o biologickej odbúrateľnosti. Čím je pomer bližší k jednej, tým väčšia je biodegradabilita materiálu. Hoci tento pomer určuje, do akej miery sú chemické látky schopné biologicky sa odbúrať, neurčuje ako rýchlo k biodegradácii dôjde. V niektorých prípadoch (ako u väčšiny pien) je spotreba kyslíka veľmi vysoká a niektoré zo zložiek sa rýchlo rozkladajú. Z dvadsaťdňových testov vyplýva, že biologická odbúrateľnosť pien sa pohybuje od 50% do 95% [5]. Hasiace peny neobsahujú žiadne prvky, ktoré sú nezlúčiteľné s ČOV, ale aj tak by hasiace peny nemali byť vypúšťané do ČOV bez povolenia a odporúčania. Ako príklad možno uviesť penotvornú látku Fire Ade 2000. Penotvorná látka Fire Ade 2000 je schopná rýchleho rozpadu v životnom prostredí, neškodí rastlinám, živočíchom, ani iným súčastiam jeho štruktúry. Fire Ade 2000 má nízke požiadavky (nízke nároky na kyslík) a podľa predpisov môže byť bezpečne likvidovaný ako bezpečný odpadový produkt. Prostriedok preukázal pri skúškach akútnej toxicity hodnoty hlboko pod hranicou toxicity. Penidlo Fire Ade 2000 AFFF Climate Control neobsahuje sulfonáty, perfluorooktanové kyseliny, nebezpečné produkty dekompozície, karcinogény, alebo podozrivé látky, ani zložky škodlivé životnému prostrediu. Penidlo obdržalo najvyššiu klasifikáciu z hľadiska životného prostredia, akú môže obdržať penidlo prostredníctvom štátneho certifikátu skúšobníctva. Je certifikované podľa normy EN1568 [6].

Hlavným problémom hasiacich pien v ČOV je pena, ktorá sa vytvára v procese čistenia. Tento problém sa odstraňuje zriedovaním, príp. pridávaním protipenových čímidiel. Hodnota celkového organického uhlíka (TOC) je hlavne pre AFFF produkty nízka. Fluór, vo forme fluórovaných povrchovo aktívnych látok, je základným prvkom každého AFFF koncentráta. Fluórované surfaktanty sa rozkladajú v životnom prostredí len do určitej miery. Najnovšie AFFF výrobky obsahujú špecificky navrhnuté uhlíkovodíkové co-surfaktanty, ktoré zvyšujú aktivitu fluórovaných povrchovo aktívnych látok, pričom výsledným efektom je primerané povrchové napätie so znížením obsahom fluóru až o 40%.

Protipožiarne peny emulgujú uhlíkovodíkové palivá a niektoré polárne palivá, ktoré sú ľahko rozpustné vo vode. Tvorba týchto emulzií spôsobuje, že palivo po prechode cez olejovo vodné odlučovače sa môže vypúšťať priamo do ČOV. Protipožiarne peny však takisto môžu emulgovať oleje na vodných tokoch a tým napríklad spôsobiť stratu izolácie peria u vtákov, čo by mohlo mať za následok ich úhyn.

Každý z týchto parametrov má krátkodobý dopad na ŽP, vrátane nasledujúcich:

- Kontaminácia povrchových vôd, takže je dočasne nevhodná pre voľne žijúce zvieratá.
- Kontaminácia podzemných vôd, takže je nevhodná pre úpravu na pitnú vodu.
- Narušenie činnosti čistiarne odpadových vôd.

Environmentálne dôsledky hasiacich pien sú všeobecne nepriame. Keď sa dostanú do hygienických alebo dažďových kanalizácií môžu narušiť čistiare odpadových vôd, čerpacie stanice a infraštruktúru [5, 7].

Ideálna pena by mala mať úplnú odbúrateľnosť a významne by nemala spotrebovať rozpustený kyslík vo vode. Environmentálne neškodlivé peny (tzv. zelené peny, angl. „green foams“) by mali hasiť požiare tak účinne ako tradične používané a musíme poznať ich odbúrateľnosť, inak nemajú význam. Sú niekoľkonásobne drahšie ako tradičné peny, ale na druhej strane môžu nahradiť svojou hasiacou schopnosťou fluoroproteínové a AFFF peny (dobré zhasenie plameňov u AFFF a zabránenie spätnému rozhoreniu u fluoroproteínových pien) [3,4]. Všetky fluórované zmáčadlá degradujú v konečnej fáze na chemicky stabilný výsledný produkt pretrvávajúci v životnom prostredí, a to iba v závislosti od ich zloženia. Z toxikologického hľadiska sú dôležitejšie informácie o rozkladných produktoch fluorovaných povrchovo aktívnych látkach než o samotnej pôvodnej látke. Zníženie zaťaženia životného prostredia škodlivými látkami z hasiacej peny môžeme v budúcnosti zabezpečiť výrobou novej generácie penidiel bez fluorovaných povrchovo aktívnych látok, modifikáciou fluorotelomerového typu pien s fluorovanými zmáčadlami alebo znížením množstva použitého penidla a vody.

## ZÁVER

Zvláštny dôraz je v dnešnej dobe kladený na prítomnosť tzv. PFC látok v penotvorných látkach, u ktorých síce bola preukázaná toxicita, schopnosť bioakumulácie a odolnosť voči biologickému odbúravaniu, ale nie sú považované za významné environmentálne toxíny.

Zníženie negatívneho vplyvu používaných penidiel na životné prostredie je možné dosiahnuť tým, že sa použije vysoko kvalitná, účinná pena a preto bude minimalizované aj množstvo použité pre úspešné uhasenie, príp. sa bude znižovať podiel ťažko odbúrateľných komponentov pri zachovaní jej vysokej účinnosti.

## ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] MARKOVÁ, I. 2006: Voda a hasiace látky na báze vody. Monografia. TU vo Zvolene, 60 s. ISBN 80-228-1584-5
- [2] TUREKOVÁ, I., BALOG, K. a PÓLKA, M. 2012: The efekt fire fighting foams on the environment and fire extinguishing. In: Kwartalnik CNBOP "Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza". Vol. 25. č. 1, s. 29 - 35 ISSN 1895-8443.
- [3] BALOG, K. 2004: Hasiace látky a jejich technologie. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, ISBN 80-86634-49-3.
- [4] ORLÍKOVÁ, K 1995: Hasební látky. Ostrava, ISBN 80-902001-0-9, s.90.



- [5] RUPPERT, W. H., VERDONIK, D. P., HANAUSKA, CH.: P.E.: Environmental Impacts of Firefighting Foams, Hughes Associates, Inc. [online]. [cit. 2013-04-06; 20:46] Dostupné na internete: [http://www.haifire.com/publications/Environmental\\_Impacts\\_of\\_Firefighting\\_Foams.pdf](http://www.haifire.com/publications/Environmental_Impacts_of_Firefighting_Foams.pdf)
- [6] Fire Ade 2000. [online]. [cit. 2015-01-12; 20:46] Dostupné na internete: <http://www.fireade.com/products/view/FireAde2000>.
- [7] KLEIN, R. Foam and the environment [online]. [cit. 2014-09-16; 20:36] Dostupné na internete: [http://www.hemmingfire.com/news/fullstory.php/aid/50/Foam\\_and\\_the\\_environment.html](http://www.hemmingfire.com/news/fullstory.php/aid/50/Foam_and_the_environment.html)

**ADRESY AUTOROV:**

**Anna MICHALÍKOVÁ, Ing., CSc.,** Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika  
e-mail: >anna.michalikova@stuba.sk<

**Maroš SIROTIAK, RNDr., PhD.,** Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika  
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

**Lenka BLINOVÁ, Ing., PhD.,** Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika  
e-mail: >lenka.blinova@stuba.sk<

**RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU**

*Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.*

**REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS**

*Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.*