
**Komenda Wojewódzka
Państwowej Straży Pożarnej w Warszawie**

**SZKOLENIE PODSTAWOWE
STRAŻAKA RATOWNIKA
OCHOTNICZEJ STRAŻY POŻARNEJ**

14. Materiały niebezpieczne

Warszawa marzec 2022 r.



<https://www.gov.pl/web/kwpsp-warszawa>

14. Materiały niebezpieczne

CELE SZCZEGÓŁOWE:

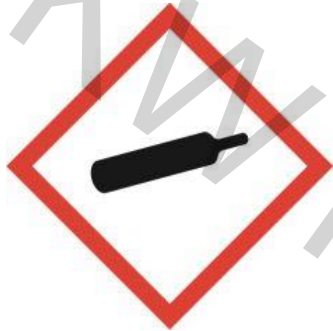
W wyniku realizacji tematu słuchacz powinien umieć:

- ❖ *scharakteryzować materiały niebezpieczne, zagrożenia chemiczne;*
- ❖ *wskazać źródła zagrożeń ze strony chemicznych materiałów niebezpiecznych;*
- ❖ *omówić mechanizm rozprzestrzeniania się materiałów niebezpiecznych;*
- ❖ *wymienić czynniki wpływające na dynamikę rozprzestrzeniania się materiałów niebezpiecznych;*
- ❖ *wskazać drogi wnikania materiału niebezpiecznego do organizmu człowieka;*
- ❖ *omówić wpływ na organizm człowieka wybranych materiałów niebezpiecznych.*



Materiały niebezpieczne (MN) - do materiałów niebezpiecznych zalicza się te artykuły i substancje, które w wyniku niewłaściwego sposobu postępowania z nimi, mogą zagrażać zdrowiu i życiu ludzi oraz zwierząt, a także poważnie zachwiać równowagę w środowisku naturalnym. Ryzyko nastąpienia takich skutków jest największe podczas transportu materiałów niebezpiecznych.





Gazy



Temperatura krytyczna – temperatura, powyżej której zanika różnica gęstości między stanem gazowym a ciekłym danej substancji, a w związku z tym niemożliwe jest skroplenie gazu pomimo wzrostu ciśnienia. Mówi się, że taka substancja znajduje się w stanie nadkrytycznym.

Ciśnienie krytyczne – graniczne ciśnienie, poniżej którego nie jest możliwe przeprowadzenie gazu w stan ciekły w temperaturze krytycznej. Jest jednym z parametrów punktu krytycznego.



Gazy

Podział gazów „niebezpiecznych”

- duszące (azot, dwutlenek węgla, gazy szlachetne)
- trujące (tlenek węgla, siarkowodór, amoniak, chlor, cyjanowodór)
- toksyczne (produkty spalania, metale ciężkie, pestycydy, bojowe środki trujące, azbest.)



Związek	Temperatura krytyczna
Acetylen	-36 °C (237,15 K)
Alkohol etylowy	243,1 °C (516,25 K)
Amoniak	132,4 °C (405,55 K)
Dwutlenek węgla	31 °C (304,15 K)
Eter etylowy	193,8 °C (466,95 K)
Metan	-82 °C (191,15 K)
Woda	374,2 °C (647,35 K)



Przechowywanie gazu w butlach

Butle gazowe można podzielić na 4 rodzaje, ze względu na to, jaki stan skupienia przybiera gaz wewnątrz butli. Są to butle, w których substancja jest:

- ❖ w stanie gazowym w normalnej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu - powietrze, tlen.
- ❖ ciekła w normalnej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu - lpg, butan, propan
- ❖ rozpuszczona - W tych butlach gaz jest rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku w normalnej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu, np.: acetylen
- ❖ ciekła w obniżonej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu gaz jest skroplony w obniżonej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu np. Ciekły azot



Właściwości wybranych gazów

LPG C₃H₈/C₄H₁₀

temperatura wrzenia- 42/-0,5°C,

temperatura krytyczna 53°C,

temperatura zapłonu -95°C/-60°C

temperatura zamarzania: -187°C/-140°C,

granice wybuchowości (w powietrzu) 1,9-9,6% obj.,

skrajnie łatwopalny,

cięższy od powietrza.



Właściwości wybranych gazów

Acetylen C₂H₂

temperatura wrzenia -75°C,

temperatura krytyczna 36°C,

Temperatura zapłonu -17,8°C

granice wybuchowości (w powietrzu) 2,4-83% obj.

skrajnie łatwopalny, specyficzny zapach podobny do czosnku,
nieco lżejszy od powietrza,



Właściwości wybranych gazów

LNG – Liquefied Natural Gas – Gaz skroplony

Składa się w 98% z metanu, który w temperaturze poniżej $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ przechodzi ze stanu lotnego w ciekły. Aby do tego doszło, należy uprzednio oczyścić gaz z komponentów takich jak woda, dwutlenek węgla, butan czy pentan.

LNG nie ma zapachu, barwy oraz nie jest toksyczny, jest lżejszy od powietrza, skrajnie łatwopalny.



Właściwości wybranych gazów

CNG – Compensed Natural Gas – Sprężony Gaz Ziemny

Jest to tradycyjny sieciowy gaz ziemny, który po oczyszczeniu z wody zostaje sprężony w celu redukcji objętości. Służy jako paliwo do silników zarówno z zapłonem iskrowym jak i samoczynnym, stosowany również w autobusach miejskich części polskich miast.

CNG nie ma zapachu, barwy oraz nie jest toksyczny, jest lżejszy od powietrza, skrajnie łatwopalny, przechowywany zazwyczaj w zbiornikach pod ciśnieniem 200 bar.



Właściwości wybranych gazów

Siarkowodór (sulfan), H₂S

Nieorganiczny związek chemiczny z grupy wodorków kowalencyjnych, połączenie siarki i wodoru.

W warunkach normalnych jest bezbarwnym, palnym gazem, którego silny, charakterystyczny zapach zgniłych jaj jest wyczuwalny w bardzo niewielkich stężeniach. Niebezpieczeństwo zatrucia siarkowodorem zachodzi m.in. podczas prac związanych z opróżnianiem szamba, wchodzeniem do studni, studzienek kanalizacyjnych lub niewentylowanych korytarzy podziemnych



Reaktywność

Nadtlenki powinny być chronione przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych, wszelkich źródeł ciepła i umieszczone w wentylowanych pomieszczeniach. Dopuszcza się maksymalne poziomy temperatury roboczej i alarmowej podczas magazynowania i transportu nadtlenków na podstawie ich temperatury samoprzyspieszającego się rozkładu według tabeli poniżej:

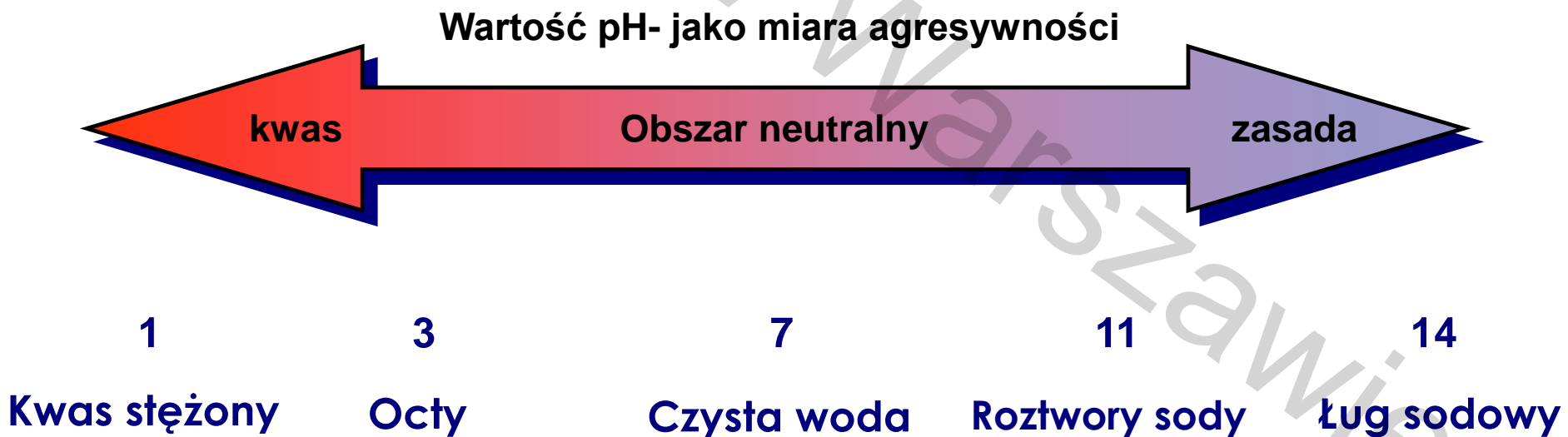


Materiały żrące, kwasy, zasady, pH roztworu

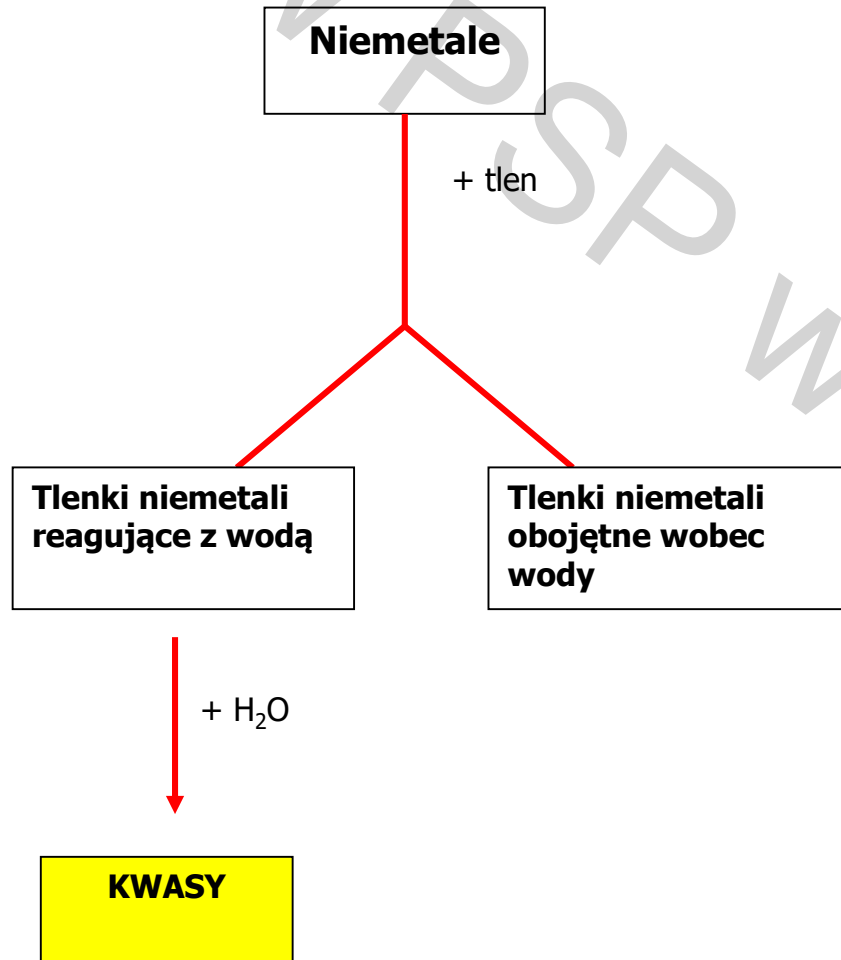


pH – logarytmiczna skala pomiaru kwasowości. Skrót pH oznacza „potencjał wodoru”. Wartość pH poniżej – 7 oznacza odczyn kwaśny a powyżej – 7 odczyn zasadowy. Zakres skali pH wynosi od 1 do 14.

Kwasy i zasady



kwasy są to związki chemiczne powstałe w wyniku reakcji chemicznej tlenków niemetali z wodą.



Kwasy można podzielić na dwie grupy np.:

1. Kwasy tlenowe:

HNO_3 – kwas azotowy,
 H_2SO_4 – kwas siarkowy,
 H_2CO_3 – kwas węglowy,
 H_3PO_4 – kwas fosforowy.

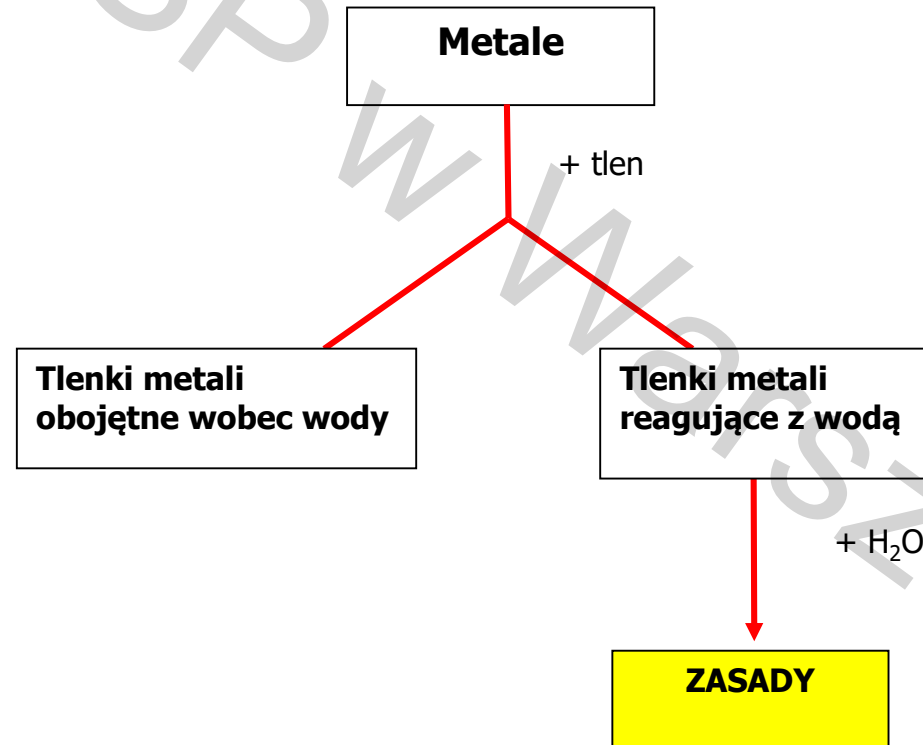
2. Kwasy beztlenowe.

HCl – kwas chlorowodorowy (solny)
 H_2S – kwas siarkowodorowy



ZASADY I ŁUGI

są to związki chemiczne powstałe w wyniku reakcji chemicznej tlenków metali z wodą.



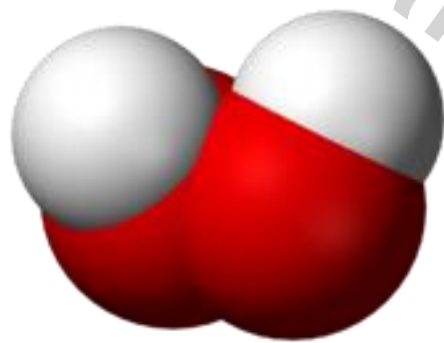
Reaktywność

Materiały utleniające , materiały, które same nie zawsze są palne, mogą jednak wskutek wydzielania tlenu powodować zapalenie lub podtrzymywanie palenia innego materiału, oraz przedmioty zawierające takie materiały.



Reaktywność

nadtlenek organiczny, oznacza substancję organiczną zawierającą w cząstce ugrupowanie - O - O -, mogącą rozkładać się samoprzyspieszająco z wydzieleniem ciepła w normalnej lub podwyższonej temperaturze. Rozkład może przebiegać wybuchowo, z wydzieleniem palnych i szkodliwych dla zdrowia par i gazów.



Toksyczność

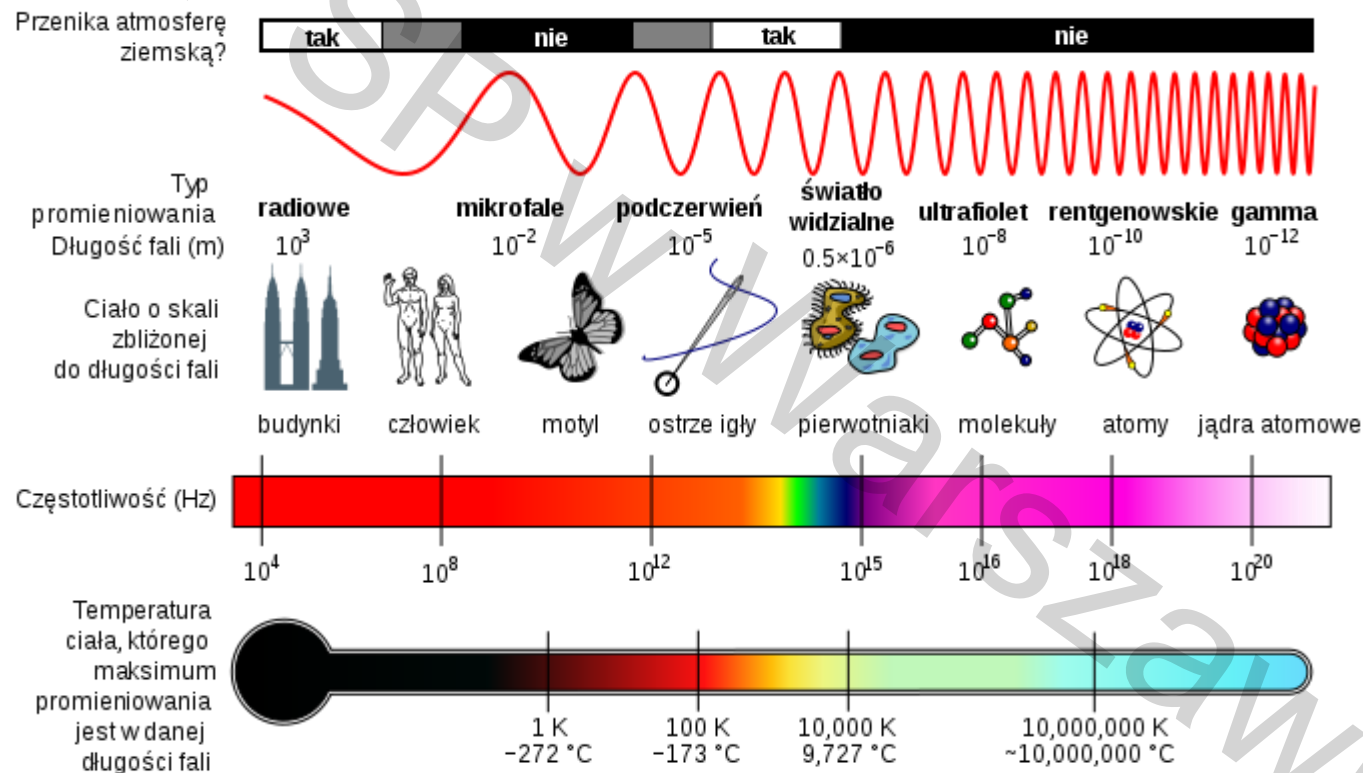


Toksyczność substancji - właściwość szkodliwego działania na organizmy substancji chemicznych, zwanych truciznami jest związana nie tylko z rodzajem trucizny i jej właściwościami fizykochemicznymi, ale również z jej ilością, drogą przenikania, przemianom jakim ulega w organizmie oraz wrażliwością organizmu. Miarą toksyczności jest dawka i stężenie.



Radioaktywność

promieniotwórczość – zdolność jąder atomowych do rozpadu promieniotwórczego, który najczęściej jest związany z emisją cząstek alfa, cząstek beta oraz promieniowania gamma.



Źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniowanie_elektromagnetyczne#/media/Plik:EM_Spectrum_Properties_pl.svg



Zjawisko promieniotwórczości odkrył francuski uczony **Henri Becquerel** w 1896 roku.

Obecnie naukowcy celowo pobudzają jądra atomów do emitowania cząstek, czyli do uzyskiwania **sztucznej promieniotwórczości**. Kontrolowana reakcja rozszczepienia jest prowadzona w reaktorach jądrowych.



Rodzaje promieniowania

Promieniowanie α - jest to strumień jąder helu poruszających się z dużą prędkością nawet do kilkunastu tysięcy km/s. Ma ono mały zasięg (kilka centymetrów w powietrzu, może go zatrzymać nawet kartka papieru)



Rodzaje promieniowania

Promieniowanie β - jest to strumień elektronów o dużej prędkości od kilkudziesięciu tysięcy km/s do niewiele mniejszej niż prędkość światła: promieniowanie to trudniej jest zatrzymać - trzeba użyć w tym celu grubszej warstwy np. Al lub Pb (kilkumilimetrowa grubość).



Rodzaje promieniowania

Promieniowanie γ - promieniowanie elektromagnetyczne (falowe) o długości fali mniejszej niż $1 \cdot 10^{-11}$ m. rozchodzi się z prędkością światła; ma największy zasięg i jest najbardziej przenikliwe - do ochrony przed nim stosuje się grube warstwy ołowiu lub betonu. Często towarzyszy mu promieniowanie α i β - wtedy gdy jądro znajduje się w tzw. stanie wzbudzonym.



Rodzaje promieniowania

Promieniowanie X – inaczej rentgenowskie, promieniowanie elektromagnetyczne o fali długości od ok. 0,0001 nm do ok. 100 nm; mieści się pomiędzy promieniowaniem gamma i ultrafioletowym, przy czym zakres promieniowania rentgenowskiego pokrywa się częściowo z niskoenergetycznym (tzw. miękkim) promieniowaniem gamma.



Wpływ promieniowania na organizm ludzki (negatywny)

Każdy rodzaj promieniowania może być szkodliwy dla organizmu. Skutki promieniowania zależą od ilości substancji promieniotwórczej oraz od odległości i czasu przebywania w jej pobliżu.

W miejscach oznaczonych znakiem informującym o zagrożeniu promieniowaniem radioaktywnym należy bezwzględnie przestrzegać zasad bezpieczeństwa i zachowywać wyjątkową ostrożność.



Występowanie większości substancji w danym stanie skupienia zależy od warunków termodynamicznych, czyli ciśnienia i temperatury, np. woda pod ciśnieniem normalnym w temperaturze poniżej 0 °C jest ciałem stałym, w temperaturach od 0 do 100 °C jest cieczą, a powyżej 100 °C staje się gazem.



Mechanizmy transportu ciepła

Konwekcja – proces przekazywania ciepła związany z makroskopowym ruchem materii w gazie, cieczy

Przewodzenie ciepła – proces wymiany ciepła między ciałami o różnej temperaturze pozostającymi ze sobą w bezpośrednim kontakcie. Proces prowadzi do wyrównania temperatury między ciałami.

Promieniowanie cieplne, termiczne – strumień energii fal elektromagnetycznych emitowanych przez ciało znajdujące się w temperaturze większej od zera bezwzględnego np. mikrofale, podczerwień czy światło.



Podstawowe stany skupienia:

stały – objętość i kształt są w zasadzie zachowane;

ciekły – trudno zmienić objętość, a kształt łatwo; w otwartym naczyniu w polu grawitacyjnym tworzy się powierzchnia swobodna;

gazowy – substancja przyjmuje objętość i kształt naczynia, zajmuje całą dostępną przestrzeń, czyli nie tworzy powierzchni swobodnej.



Zmiany stanów skupienia

Topnienie – przemiana fazowa polegająca na przejściu substancji ze stanu stałego w stan ciekły.

Krzepnięcie – proces przechodzenia ciała ze stanu ciekłego w stan stały.

Parowanie – proces zmiany stanu skupienia, przechodzenia z fazy ciekłej danej substancji w fazę gazową (parę).

Skraplanie lub kondensacja – zjawisko zmiany stanu skupienia, przejścia substancji z fazy gazowej w fazę ciekłą. Przeciwiństwo parowania.

Sublimacja – przemiana fazowa bezpośredniego przejścia ze stanu stałego w stan gazowy z pominięciem stanu ciekłego. Zjawisko odwrotne do sublimacji to resublimacja.

Resublimacja (desublimacja) – przemiana fazowa polegająca na bezpośrednim przechodzeniu substancji z fazy gazowej (pary) w fazę stałą z pominięciem stanu ciekłego.



rozpuszczalność substancji chemicznych – określa, jak dużo danego składnika można rozpuścić w danym rozpuszczalniku w sprecyzowanych warunkach aby uzyskać roztwór nasycony.

Gęstość (masa właściwa) – stosunek masy pewnej ilości substancji do zajmowanej przez nią objętości. W przypadku gazów określa lotność danego związku względem powietrza.

Lepkość – właściwość płynów i plastycznych ciał stałych charakteryzująca ich tarcie wewnętrzne

Prężność par cieczy – Każda czysta ciecz wykazuje w określonej temperaturze charakterystyczną prężność pary. Najmniejszą prężność pary ciecze posiadają w temperaturze krzepnięcia. Jeżeli będziemy stopniowo zwiększać temperaturę, to prężność pary, p , będzie wykładniczo rosła.



Ciśnienie gazu w zbiorniku – bez względu na stan skupienia materiału niebezpiecznego (ciecz, gaz) głównym czynnikiem wpływającym na intensywność wypływu substancji jest ciśnienie przechowywania w zbiornikach – opakowaniach.

Warunki atmosferyczne – kierunek oraz siła wiatru, temperatura otoczenia, opady deszczu.

Warunki terenowe – ukształtowanie terenu, zabudowa.

Powierzchnia uszkodzeń – przebicia, przecięcia, rozerwanie, zmiżdżenie opakowań - zbiorników



Przemiany (izobaryczna, izotermiczna, izochoryczna)

Przemiana izobaryczna – proces termodynamiczny, podczas którego ciśnienie układu nie ulega zmianie, natomiast pozostałe parametry termodynamiczne czynnika mogą się zmieniać.

$$P = \text{const.}$$

Przemiana izochoryczna – proces termodynamiczny zachodzący przy stałej objętości, wszystkie pozostałe parametry termodynamiczne mogą się zmieniać.

$$V = \text{const.}$$

Przemiana izotermiczna - w termodynamice przemiana, zachodząca przy określonej, stałej temperaturze.

$$T = \text{const.}$$



drogi oddechowe (gazy, opary) – tą drogą następują zatrucia w ilości 90-95%,

powierzchnia skóry (ciecze, gazy i pary łączące się z wilgocią skóry, ciała stałe) – zazwyczaj zagrożenie występuje w momencie polania ciała,

przewód pokarmowy (ciała stałe, ciecze, rzadko gazy) – zazwyczaj ta droga dostają się w okolicznościach samobójczych, przypadkowego wniknięcia lub u dzieci.



Dawka toksyczna - ilość substancji trującej, konieczna do wywołania widocznych objawów zatrucia.

Dawka śmiertelna - oznacza najmniejszą ilość substancji trującej powodującą zejście śmiertelne.

LD - Dawka śmiertelna oznaczenie toksyczności danej substancji lub szkodliwości promieniowania jonizującego. Wartość LD oznacza dawkę potrzebną do spowodowania śmierci określonego procenta badanych zwierząt określonego gatunku po jej wchłonięciu daną drogą. Dawkę śmiertelną zapisuje się zazwyczaj jako LD50.

LD50 - jest to ilość substancji, która po przyjęciu przez szczury , powoduje śmierć połowy grupy zwierząt doświadczalnych przed upływem 14 dni. (30 wg. innych źródeł)



LC - Wartość LC oznacza takie stężenie związku we wdychanym powietrzu, które powoduje śmierć określonego procentu określonego gatunku zwierząt po określonym czasie wdychania. np. LC50 (mysz) oznacza stężenie, przy którym zdechło 50% testowanych myszy. Wartości LC podaje się najczęściej w gramach lub miligramach na metr sześcienny wdychanego powietrza, ew. w ppm-ach.

NDS - najwyższe dopuszczalne stężenie. Wartość jego określa brak ujemnych skutków zdrowotnych dla pracownika na danym stanowisku w ciągu ośmiogodzinnego dnia pracy. Jednostka mg/m³ rzadziej ppm.



NDSch - najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina

NDSP - najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe – jego wartość nie może być przekroczona w żadnym momencie

ppm - jedna części na milion (ang. parts per million) –
1/1 000 000; 10^{-6} ; 0,0001%



Odziaływanie materiałów niebezpiecznych na organizm ludzki

Czynnik teratogeny – czynnik pochodzący ze środowiska zewnętrznego, działający na organizm w okresie jego rozwoju wewnątrzłonowego, wywołujący u niego wady wrodzone.

biologiczne:

infekcje wirusowe i bakteryjne
zaburzenia metaboliczne

fizyczne

promieniowanie jonizujące

chemiczne:

niektóre leki

niektóre witaminy w dużych dawkach, np. witamina A



Odziaływanie materiałów niebezpiecznych na organizm ludzki

Mutagen (łac. dokonujący zmiany) – każdy z czynników wywołujących mutacje, czyli zmieniający materiał genetyczny.

mutageny chemiczne:

niektóre kwasy (np. kwas azotawy)

Pestycydy

mutageny fizyczne:

promieniowanie jonizujące

promieniowanie gamma

mutageny biologiczne:

niektóre wirusy (rózyczki i opryszczki, retrowirusy)

grzyby pleśniowe



14. Materiały niebezpieczne

Literatura:

- „Umowa ADR obowiązująca od 1stycznia 2017 r. dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych”.
- „Zasady organizacji ratownictwa chemicznego i ekologicznego w KSRG ” zatwierdzone przez Komendanta Głównego PSP z listopada 2021 r.
- „Postępowanie podczas zdarzeń z udziałem butli acetylenowych poddanych działaniu ognia, ciepła lub wielokrotnym uderzeniom” (2013) st. bryg. mgr inż. Tadeusz Jopek
- „Chemia ogólna. cząsteczki, materia, reakcje” PWN, rok wydania 2012. Wydawnictwo Naukowe PWN
- <https://www.ekologia.pl/wiedza/slovníki/leksykon-ekologii-i-ochrony-srodowiska/materialy-niebezpieczne-mn>
- <http://www.naukowiec.org/mendelejew.html>
- <https://pl.wikipedia.org/wiki/Siarkowodór>
- <https://pl.wikipedia.org>
- <https://www.bryk.pl>
- <https://encyklopedia.pwn.pl>
- <https://chemia.opracowania.pl>



14. Materiały niebezpieczne

Dziękuję za uwagę

