



Research paper / Praca doświadczalna

Analiza obciążeń środowiskowych wywołanych produktami spalania wybranych mieszanin pirotechnicznych *Analysis of environmental impacts of combustion products of some pyrotechnic compositions*

Bożena Kukfisz¹⁾, Jakub Rakus²⁾, Robert Piec¹⁾

¹⁾The Main School of Fire Service, 52/54 J. Słowackiego Street, 01-629 Warsaw, Poland

²⁾BIG-FUN Jakub Rakus, 7a Sady Żoliborskie Street, 27, 01-772 Warsaw, Poland

Streszczenie: W pracy poddano badaniom mieszaniny pozyskane z gotowych wyrobów pirotechnicznych dostępnych na rynku w Polsce. Próbkę zostały pobrane z różnych produktów, o różnej charakterystyce działania tj. baterie pirotechniczne, petardy, wulkany, świece dymne, rakiety (w tym silniki raketowe), zimne ognie. Są to najchętniej stosowane przez użytkowników kategorie asortymentowe. Badania pozwoliły na określenie gazowych produktów spalania, jak i na przeprowadzenie analizy porównawczej wytypowanych mieszanin pirotechnicznych, i związanych z nimi produktów spalania, pod kątem wpływu na zmiany klimatu. Przy pomocy programu ICT-Thermodynamic Code oszacowano gazowe produkty spalania i przeanalizowano obciążenia środowiskowe z wykorzystaniem programu SimaPro. Poznanie skali obciążeń środowiskowych wywołanych produkcją i stosowaniem analizowanych mieszanin pozwala na wskazanie kierunku rozwoju branży pirotechnicznej, tak by umożliwić konsumentom wyrobów pirotechnicznych wybór oparty nie tylko na cenie i jakości efektów oferowanych produktów, ale także w oparciu o ilościową ocenę (Ekowskażnik 99) potencjalnego wpływu tych wyrobów na środowisko naturalne.

Abstract: The study examined mixtures obtained from ready pyrotechnic articles available on the market in Poland. Samples were taken from various products with different performance characteristics, i.e. pyrotechnic batteries, firecrackers, volcanoes, as well as smoke candles, rockets (including rocket engines), and cold fires. These are the product categories most frequently used by users. The research allowed to determine gaseous combustion products and showed their life cycle in the environment. A comparative analysis of selected pyrotechnic mixtures was carried out in terms of their impact on the climate change of gas products. Using the ICT-Thermodynamic Code program, gaseous combustion products were estimated and the life cycle was analysed using the SimaPro program. Determining the impact on the environment (upon the basis of Ecoindicator 99) allowed to know the scale of the problem and set the direction of development of the pyrotechnic industry, so that importers could compete not only with the price and quality of products offered, but also tried to reduce the potential impact on the environment.

Słowa kluczowe: analiza cyklu życia, mieszaniny pirotechniczne

Keywords: life cycle assessment, pyrotechnic compositions

1. Wprowadzenie

Każdego roku do Polski sprowadzana jest szeroka gama fajerwerków: rakiety, petardy, wyrzutnie, fontanny, a także pirotechnika profesjonalna. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez międzynarodową sieć firm audytorsko-doradczych, KPMG, na przywitanie 2018 roku Polacy wydali ponad 500 milionów PLN, a 35% gospodarstw domowych planowało zakupy materiałów pirotechnicznych na tę okazję. Na europejskim rynku materiałów pirotechnicznych Polska jest stosunkowo niewielkim rynkiem, odpowiada za 6% europejskiego importu oraz 5,3% eksportu. Eksport europejski szacowany jest na wartość 78,5 mln USD. Ponad 60% rynku należy do trzech państw tj. Holandii, Niemiec i Hiszpanii. Największym importerem fajerwerków są Niemcy, które generują 35% importu (około 130 mln USD). Polscy importerzy sprowadzają rocznie asortyment o wartości 22,8 mln USD, z czego ponad 90% stanowi asortyment wyprodukowany w Chinach. Polska również eksportuje pirotechnikę, głównymi odbiorcami są Niemcy, Litwa, Czechy, Rumunia oraz Gruzja. Eksport polskiej pirotechniki jest szacowany na 4,19 mln USD. Powyższe liczby pokazują, że ilość materiałów pirotechnicznych, która jest rokrocznie konsumowana w Unii Europejskiej może realnie wpływać na stan powietrza, w szczególności przez generowanie znaczących ilości produktów ich spalania.

Celem pracy było zwrócenie uwagi na problem negatywnego wpływu na środowisko mieszanin pirotechnicznych stosowanych w wyrobach pirotechniki widowiskowej oraz zaproponowanie metody oceny obciążeń środowiskowych w oparciu o wyniki obliczeń Ekowskażnika 99.

2. Wyroby pirotechniczne klasy F2, F3, F4, T1 i T2, a wyroby stosowanie przez użytkowników amatorskich i profesjonalnych

Najczęściej sprzedawana jest pirotechnika klasy F2 i F3. Są to produkty oferujące najbogatszy wachlarz efektów pirotechnicznych o znacznym oddziaływaniu widowiskowym podczas działania. Produkty w klasie F3 są wyrobami o największej zawartości mieszaniny pirotechnicznej, dostępnymi bez pozwolenia, ale użytkownicy muszą zapewnić odpowiednio dużą wolną przestrzeń w miejscu użycia wyrobu oraz wyrównane i niepalne podłoże. Nieodpowiedzialne odpalenie pirotechniki w miastach niesie za sobą duże zagrożenie powstania pożaru budynków. Na wyrobach pirotechnicznych klasy F2 i F3 importerzy mają obowiązek zamieścić instrukcję użytkowania wraz ze ściśle określonymi oznaczeniami wyrobu, które stanowią m.in.:

- numer partii,
- numer certyfikatu,
- oznaczenie CE wraz z numerem jednostki certyfikującej,
- strzałkę kierunkową wskazującą kierunek wzlotu ładunku,
- masę netto mieszaniny pirotechnicznej,
- nazwę i adres producenta,
- datę przydatności.

Instrukcja użytkowania, w zależności od klasy wyrobu zawiera informację o bezpiecznej odległości od widowni i użytkownika, a także zakazie używania przez osoby, które spożywały alkohol. Instrukcje wyrobu zawierają wszelkie niezbędne informacje, po zastosowaniu których odpalenie pirotechniki jest bezpieczne, a wszelkie niebezpieczne sytuacje następują w chwili nieodpowiedzialnego użytkowania materiałów pirotechnicznych. Istotnym elementem etykiety jest oznakowanie informujące o rodzaju zagrożenia, a także sposobie przechowywania i działaniach podczas wystąpienia pożaru obejmującego materiały wybuchowe.

Pirotechnika klasy F4 i T2 to wyroby przeznaczone dla użytkowników profesjonalnych, posiadających odpowiednie szkolenie, potwierdzone egzaminem państwowym. Klasa F4 używana jest głównie podczas profesjonalnych pokazów. Odpowiednie użytkowanie minimalizuje ryzyko wystąpienia niekorzystnych skutków dla środowiska.

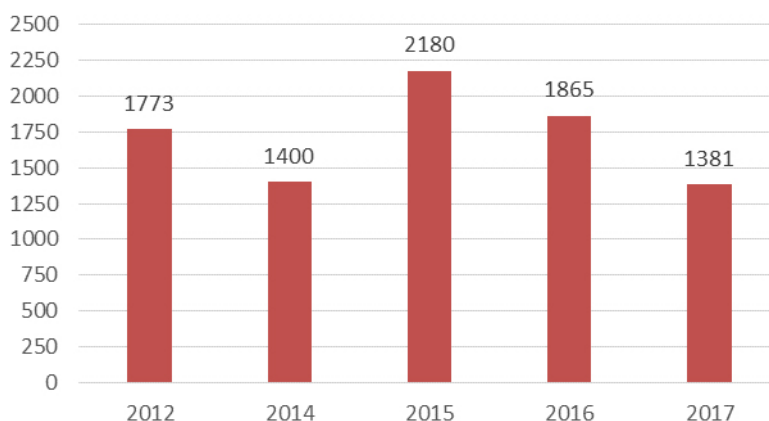
Podmioty używające pirotechniki profesjonalnej, zgodnie z obowiązującym stanem prawnym, muszą posiadać pozwolenie wojewody i odpowiednie zaplecze, potwierdzone opinią Wojskowego Instytutu Technicznego Uzbrojenia w Zieloncu. Na instrukcji wyrobu zawarte są informacje niezbędne użytkownikowi do oceny zagrożenia i wyznaczenia bezpiecznych stref na pokazie pirotechnicznym.

Klasa T2 to pirotechnika teatralna do zastosowań profesjonalnych, do użytkowania której potrzeba tożsamyh uprawnień jak w przypadku klasy F4. Zgodnie z normą [1], przy zastosowaniu materiałów klasy F4 nie ma określonych stref bezpieczeństwa, odległości od materiałów palnych i publiczności. Każdorazowo, decyzję taką podejmuje pirotechnik odpowiedzialny za realizację pokazu, uwzględniając charakterystyczne dla danej realizacji warunki terenowe i informacje zawarte w specyfikacji wybranych wyrobów.

W pokazach pirotechnicznych najczęściej używane są produkty klasy F3 i F4. Pirotechnik, dzięki zastosowaniu komputera zestawionego z odpowiednim systemem, posiada pełną kontrolę nad przebiegiem pokazu i w przypadku wystąpienia sytuacji niebezpiecznej może przerwać pokaz. Często praktyką firm pirotechnicznych jest montaż ładunków w odpowiednie stelaże i skrzynie przed wyjazdem na miejsce pokazu. Na miejscu realizacji rozstawia się przygotowane wcześniej ładunki, a następnie uzbraja w zapalniki elektryczne, odpowiedzialne za zmianę impulsu elektrycznego w impuls pirotechniczny. Odległości od rozstawianej pirotechniki podane są w rozporządzeniu [2]. Dla bomb pirotechnicznych kulistych jest to przelicznik, w którym kaliber ładunku w milimetrach stanowi odległość bezpieczną w metrach, np. dla tego typu wyrobu o kalibrze 125 mm, przyjmuje się, że odległość bezpieczna to 125 m.

2.1. Statystyki zdarzeń sylwestrowych

Sylwester i Nowy Rok to niewątpliwie dwa dni w roku, w których materiały pirotechniczne cieszą się największą popularnością. Zdecydowana większość wypadków w tym okresie ma swoje podłoże w ignorancji instrukcji obsługi wyrobu, brawurze użytkowników, a przede wszystkim przez używanie pirotechniki przez osoby znajdujące się pod wpływem alkoholu. Wprawdzie nie prowadzi się dokładnych statystyk z nocy sylwestrowej, w których wyszczególnia się zdarzenia z uwagi na przyczynę ich powstania, dlatego też nie można podać dokładnej ilości wyjazdów jednostek Państwowej Straży Pożarnej (PSP) do zdarzeń z fajerwerkami, a jedynie przybliżoną ilość, przyjmując, że prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzeń z udziałem pirotechniki w tym dniu jest większa od innych zdarzeń. Na rysunku 1 zestawiono licznosc wyjazdów jednostek PSP do wszystkich odnotowanych zdarzeń w dniu 31 grudnia w latach 2012-2017. Pocięszające jest, że z roku na rok maleje ilość wyjazdów PSP, a zatem maleje także liczba związanych z tymi wyjazdami wypadków z użyciem pirotechniki.



Rys. 1. Ilości wyjazdów PSP na akcje w Sylwestra w latach 2012-2017

Szerokie kampanie informacyjne prowadzone przez Policję, jak i PSP przekładają się na zmniejszenie ilości wypadków, przy notowanym wzroście sprzedaży w branży pirotechnicznej. Na uwagę zasługuje również fakt, że importerzy pirotechniki także promują bezpieczne strzelanie poprzez podane w przystępny sposób filmy instruktażowe w serwisach internetowych, gdzie trafiają do szerokiej grupy odbiorców, w tym młodzieży.

3. Analiza cyklu życia

LCA (ang. *Life Cycle Assessment*) jest to jedna z metod pozwalająca na określenie zagrożeń środowiskowych i wpływu na środowisko danego procesu wytwórczego. Analizuje się w niej efekty wywierane na środowisko przez wyrób, przy uwzględnieniu wszystkich etapów życia danego wyrobu tj. wydobycie i przerób surowców, proces wytwórczy, dystrybucję i stosowanie, a także zagospodarowanie. Badania mogą być prowadzone na różnych stopniach szczegółowości, w szczególności wyróżnia się trzy stopnie:

- koncepcyjny (ang. *screening LCA*) odnoszący się najczęściej do pojedynczego podmiotu,
- uproszczony (ang. *simplified LCA*) wykonywany najczęściej dla producentów, inżynierów technologii produkcji do zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko danego procesu lub wyrobu,
- szczegółowy (ang. *detailed LCA*) – uwzględniający wszystkie dane, potencjalnie wpływające na proces w każdym etapie funkcjonowania wyrobu.

W pracy wykorzystano metodę Ekowskażnika 99 do oceny wpływu produktów spalania mieszanin pirotechnicznych na środowisko w momencie ich użytkowania lub utylizacji. W pracy, do obliczeń stosowano niższe kategorie wpływu:

- efekt cieplarniany, skutkujący wzrostem średniej temperatury na Ziemi,
- zubożenie warstwy ozonowej, skutkujące większą zdolnością do przenikania promieniowania ultrafioletowego przez atmosferę Ziemi,
- zakwaszenie hydrosfery i geosfery, powodowane przez występowanie tlenków siarki i tlenków azotu, objawiające się np. kwaśnym deszczem,
- eutrofizację, która obejmuje głównie środowisko wodne, przez nadmierne stosowanie nawozów sztucznych,
- smog, szczególnie niebezpieczny dla osób ze schorzeniami górnych dróg oddechowych, poprzez zawarte w powietrzu pyły i związki siarki,
- substancje toksyczne – metale ciężkie, pestycydy, kancerogeny [3-6].

3.1. Charakterystyka wybranych do badań mieszanin pirotechnicznych

Wszystkie mieszaniny pirotechniczne składają się z dwóch podstawowych składników: utleniacza i reduktora. Najczęściej stosowanymi utleniaczami są chlorany – (V) i (VII) – oraz azotany(V). Z wytypowanych do badań mieszanin można zauważyć, że w 75% składów mieszanin utleniaczem jest chloran(VII) potasu (KClO_4) lub chloran(V) potasu (KClO_3). Pozostałe opierają się na bazie prochu czarnego lub podobnych typów mieszanin, gdzie utleniaczem jest azotan(V) potasu (KNO_3). Popularnym składnikiem jest siarka, obecna w 63% wytypowanych mieszanin. Pozostałe komponenty to pyły lub związki metali, lub ich mieszaniny, odpowiedzialne za efekty charakterystyczne dla danej mieszaniny. Iskrzenie to efekt uzyskiwany przez dodatek pyłu lub wiórow metalu, może być to np. tytan, żelazo, magnez, pył aluminiowo-magnezowy. W celu uzyskania oczekiwanej barwy płomienia sprawdza się dodatki związków chemicznych miedzi, baru, strontu, sodu. Odpowiadają one kolejno za kolor niebieski, zielony, czerwony, żółty. W wybranych mieszaninach zidentyfikowano: azotan(V) baru (BaNO_3), tlenek miedzi(II) (CuO), węgiel strontu (SrCO_3). Mieszaniny dymne składają się z KClO_3 , siarki, dodatków stabilizujących mieszaninę i barwnika naturalnego zawierającego o łańcuchy benzenowe. Często spotykanym efektem w pirotechnice jest efekt srebrnego trzeszczenia tzw. *crackling*. W wyniku reakcji spalania tlenku miedzi(II) i pyłu aluminiowo-magnezowego powstaje efekt srebrnych iskier połączony z hukami porównywalnym do kapiszonu. Efekt akustyczny jest uzyskiwany bez zastosowania zamkniętego korpusu, w którym następuje wzrost ciśnienia (tak jak jest to w przypadku petard), a jedynie w wyniku spalania materiału pirotechnicznego. Bardzo często spotykanym składnikiem materiałów pirotechnicznych jest węgiel, który pełni rolę reduktora. W mieszaninach pirotechnicznych stosuje się węgiel, pozyskiwany z lekkich drzew liściastych. W tabeli 1 przedstawiono typowe składniki mieszanin pirotechnicznych.

Tab. 1. Zestawienie składów mieszanin pirotechnicznych wytypowanych do badań

Składnik	Zawartość [% mas.], w mieszaninie pirotechnicznej dającej efekt*									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Ba(NO ₃) ₂	60	60	–	–	–	–	–	–	–	–
KNO ₃	–	–	60	–	–	–	–	–	–	–
KClO ₄	–	–	–	50	50	50	45	45	44	40
SrCO ₃	–	–	–	20	20	–	–	–	20	–
CuO	–	–	–	–	–	–	30	30	–	–
Stop Al-Mg	20	10	–	20	20	10	5	5	22	–
S	10	15	15	–	–	20	10	10	–	–
C	–	–	–	–	–	20	–	–	–	–
Al	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20
Nitroceluloza, C ₆ H ₇ O ₂ (ONO ₂) ₈	–	–	20	–	–	–	–	–	–	–
Skrobia, (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	–	–	5	–	–	–	–	–	–	–
Resinox, C ₄₈ H ₄₂ O ₇	–	–	–	–	–	–	5	5	7	18
Polichlorek winylu, (C ₂ HCl) _n	10	15	–	10	10	–	5	5	7	7
Na ₃ AlF ₆	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15

* A – srebrny ogon (ang. *silver tail*), B – zielona fala (ang. *green wave*), C – (ang. *gold blink*), D – czerwony ogon (ang. *red tail*), E – czerwone gwiazdy (ang. *red stars*), F – (ang. *bursting powder*), G – zielone gwiazdy (ang. *green stars*), H – niebieska fala (ang. *blue wave*), I – czerwona fala (ang. *red wave*), J – żółte gwiazdy (ang. *yellow stars*)

3.2. Szacowanie składu produktów spalania, modelowanie obciążeń środowiska

Pierwszym etapem analizy, niezbędnym do oceny cyklu życia LCA (ang. *Life Cycle Assessment*), jest określenie składu produktów spalania mieszanin pirotechnicznych. Program ICT-Thermodynamic Code użyto do wyznaczenia parametrów termodynamicznych oraz składu produktów spalania. Program pozwala na określenie stałych, jak i gazowych produktów reakcji. Parametry wejściowe to skład mieszaniny pirotechnicznej i temperatura reakcji spalania. Temperatura została oszacowana na podstawie danych literaturowych [7-9] dla bazowych mieszanin pirotechnicznych, albowiem większość mieszanin opiera się na prochu czarnym lub mieszaninie fotobłyskowej z dodatkami odpowiedzialnymi za efekt wizualny. Założono więc, że temperatury te będą zbliżone do empirycznie wyznaczonych wartości mieszanin podstawowych. Z programu obliczono ilości gazowych produktów przemiany w molach. Kolejnym etapem było wybranie obciążeń środowiskowych dostępnych w programie SimaPro 7.2 PhD, zawężonej do 11 produktów najczęściej występujących. W efekcie końcowym uzyskano możliwość oceny i wskazania zależności obciążeń środowiskowych w odniesieniu do następujących związków chemicznych:

- ditlenek azotu (NO₂),
- tlenek diazotu (N₂O),
- amoniak (NH₃),
- ditlenek siarki (SO₂),
- ditlenek węgla (CO₂),
- metan (CH₄),
- tlenek siarki (SO),
- tlenek azotu (NO),
- tlenek węgla (CO),
- tritlenek siarki (SO₃),
- eten (C₂H₄).

Podczas analizy wpływu wykorzystano także zbiory danych IDEMAT 2001, Ecoinvent v.2 i BUWAL 250. Do oceny wpływu zastosowano metodę Ekowskaźnika 99, który pozwala na ocenę wpływu w trzech kategoriach tj. zużycia zasobów, zdrowia człowieka, jakości ekosystemu. Dla zdrowia człowieka, za jednostkę przyjmując

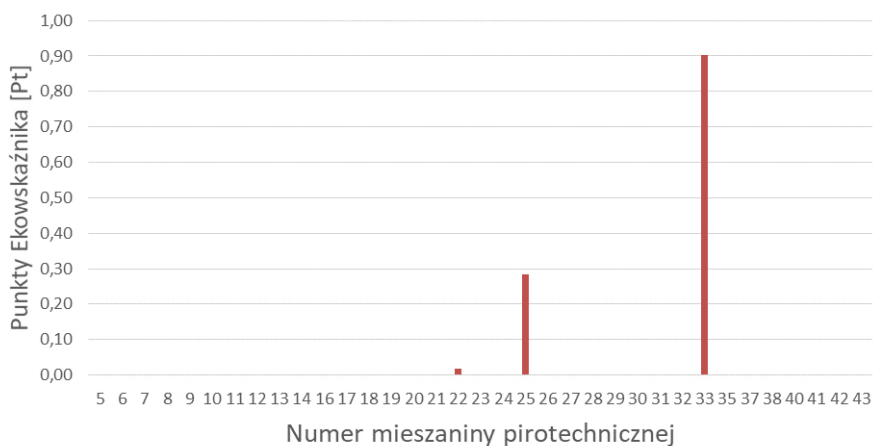
się DALY (ang. *Disability Adjusted Life-Years*). Jest to wskaźnik obrazujący stan zdrowia społeczeństwa. Można również z niego wyczytać ilość lat utraconych przez społeczeństwo na skutek przedwczesnej śmierci, choroby, uszczerbku na zdrowiu. W przypadku jakości ekosystemu jest to jednostka mówiąca o ilości gatunków jakie zanikły w określonym czasie na danej powierzchni ($\text{PDF} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{rok}$). W metodzie Ekowskaźnika 99 wykonano wartościowanie wybranych aspektów środowiskowych, tak by było możliwe ich porównanie. Jednostką porównawczą między trzema ww. kategoriami wpływu jest Pt – sumaryczna wartość ekowskaźnika. Zestawienie kategorii wpływu, wartości ważenia i jednostek przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Kryteria normalizowania i ważenia w metodzie Ekowskaźnik 99

Kryterium	Jednostka	Normalizowania	Ważenia	Jednostka wartościująca
Jakość ekosystemu	[PDF·m ²]	1,748E-4	400	Pt
Zdrowie ludzkie	[DALY]	1,141E2	400	Pt
Wykorzystanie zasobów	[MJ]	1,325E-4	200	Pt

3.3. Wyniki oceny wielkości negatywnych oddziaływań w metodzie wykorzystującej Ekowskaźnik 99

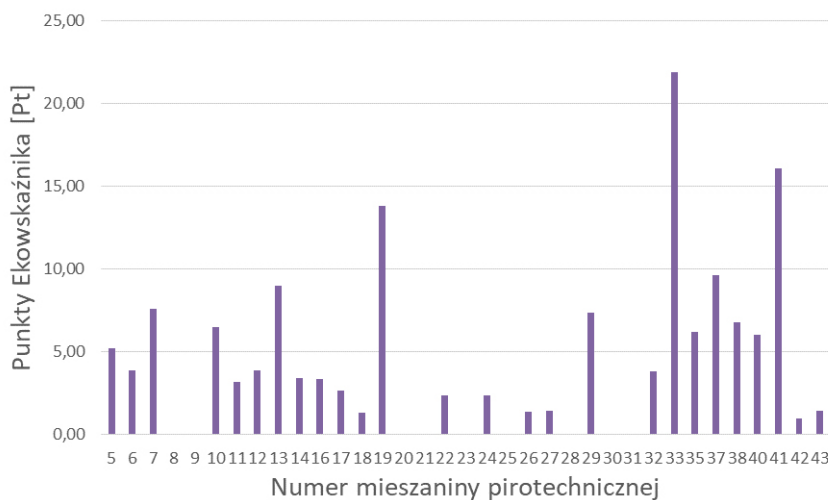
Na rysunku 2 przedstawiono wpływ produktów spalania wszystkich badanych mieszanin na zapylenie organiczne w atmosferze. Spośród 35 przebadanych mieszanin tylko dwie wykazały znaczącą emisję pyłów organicznych. W mieszaninie nr 25 za taki wynik odpowiada zawartość heksafluoroglinianu sodu (Na_3AlF_6), który w wytypowanych mieszaninach wystąpił tylko raz. Największy wpływ na zapylenie organiczne występuje w mieszaninie nr 33, wysoka zawartość tlenku węgla w produktach deflagracji stawia tę mieszaninę na pierwszym miejscu w kategorii emisji pyłów organicznych.



Rys. 2. Zestawienie emisji zapylenia organicznego analizowanych mieszanin (Ekowskanik 99)

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ produktów spalania wszystkich badanych mieszanin na zmiany klimatu. W porównaniu do zapylenia organicznego widać znaczącą różnicę w ilości mieszanin, które oddziałują na zmiany klimatu. Jedynie 7 z 35 mieszanin nie wykazuje żadnego wpływu na emisję gazów cieplarnianych. 14 z 28 mieszanin wykazujących wpływ na środowisko uzyskało wartość ekowskaźnika poniżej 5 Pt. Aż 9 mieszanin pirotechnicznych nie przekroczyło 10 Pt. Trzy mieszanin charakteryzują się zwiększoną wartością Ekowskaźnika 99. W mieszaninie nr 19 wartość tak jest na poziomie 13,79 Pt. Jest to mieszanina fotobłyskowa używana do rozrywania modułów baterii pirotechnicznych, jeden z podstawowych, najczęściej

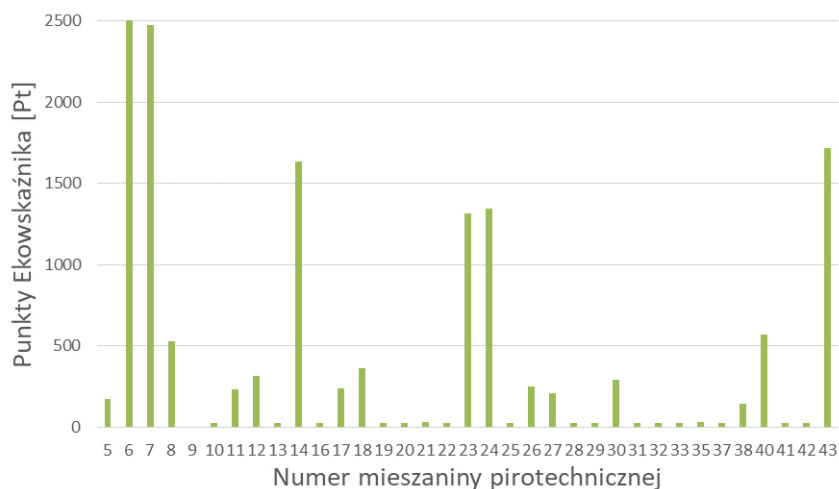
używanych w pirotechnice amatorskiej i profesjonalnej. Nieco większy wpływ na klimat ma mieszanina nr 41 (wartość 16 Pt). Przyczyną może być duża zawartość węgla w składzie, co przekłada się na tworzenie tlenku węgla w produktach reakcji. Mieszanina ta poprzez spalanie tworzy efekt tzw. brokatowej korony, efekt ten jest uzyskiwany poprzez spalanie mieszaniny z zawyżoną zawartością węgla i dodatkiem tytanu, co zapewnia pożądaną efekt. Dlatego też nie można usunąć węgla drzewnego ze składu. W celu obniżenia zawartości CO w produktach spalania, można, na poziomie empirycznym, spróbować zmienić proporcje węgla do tytanu, zwiększając zawartość tytanu, który również odpowiada za efekt brokatowej korony. Zarówno w przypadku zapylenia organicznego jak i wpływu na zmiany klimatu największą wartością charakteryzuje się mieszanina dymna nr 33. Zawartość barwnika odpowiedzialnego za czerwony kolor dymu powoduje powstanie tlenku węgla i ditlenku węgla, głównych gazów cieplarnianych emitowanych przez fajerwerki. Składnik ten to długi łańcuch węglowodorowy, który w wyniku reakcji rozpada się m.in. na związki węgla.



Rys. 3. Zestawienie wpływu analizowanych mieszanin na zmiany klimatu (Ekowskanik 99)

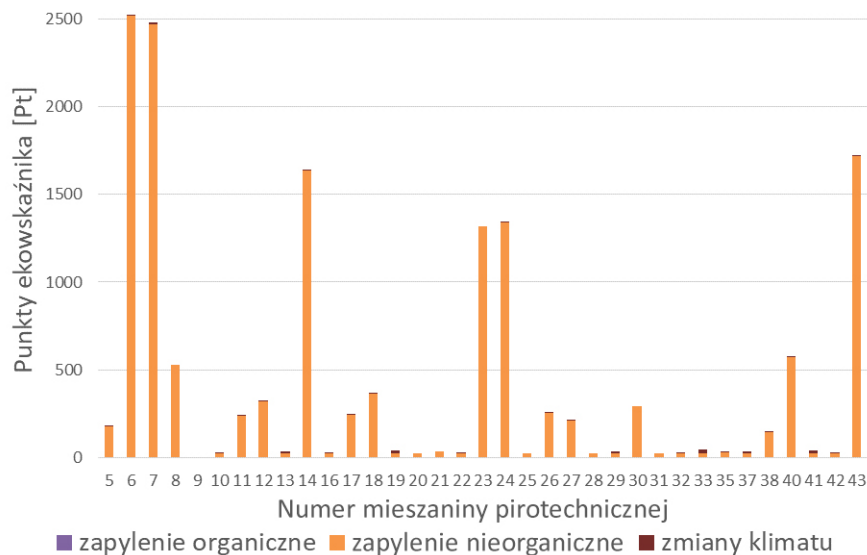
Trzecim parametrem, na który w największym stopniu oddziałują fajerwerki na etapie spalania jest zapylenie nieorganiczne. Tylko nieliczne mieszaniny mają w swoim składzie związki organiczne, zdecydowanie w większości składy mieszanin opierają się na związkach nieorganicznych. Otrzymane wyniki badań jednoznacznie wskazują, że dominującymi produktami są związki nieorganiczne, które przedostając się do atmosfery w postaci gazowej, powodując zapylenie ekosystemu. Wartości pozostałych dwóch parametrów tj. zapylenie organiczne i zmiany klimatu, można uznać za pomijalne, w porównaniu do otrzymanych wartości zapylenia nieorganicznego. Na rysunku 4 przedstawiono zestawienie emisji zapylenia nieorganicznego analizowanych mieszanin. Wyróżnić można 6 mieszanin, których wartość znacząco odbiega od pozostałych. Są to mieszaniny nr 6, 7, 14, 23, 24, 43. Mieszanina nr 6 stosowana jest jako masa stroboskopowa, spalająca się powoli, używana często wewnątrz otwartych pomieszczeń podczas gier terenowych. Z uwagi na ilość emitowanych związków nieorganicznych powinno rozważyć się zamieszczenie informacji na etykiecie wyrobu o wysokiej emisji pyłów (na poziomie 2519 Pt). Mieszanina nr 7 to mieszanina dymna koloru białego, również często stosowana w grach militarnych w otwartych pomieszczeniach. Wysoka emisja pyłów nieorganicznych (2473 Pt) jest charakterystyczna dla produktu, którego zadaniem jest wytworzenie jak największej ilości dymu. Mieszanina nr 14 to skład gwiazd pirotechnicznych z efektem zielonego migotania, jest to efekt, który używany jest dość często, ale w niewielkiej ilości ładunków. Stąd sumaryczna wartość jego oddziaływania podczas pokazu pirotechnicznego, po uwzględnieniu ilości spalanej mieszaniny, może być pomijana. Mieszaniny nr 23 i 24 osiągnęły bardzo zbliżone wartości Ekowskanika 99, na poziomie 1325 Pt, są to mieszaniny bardzo często

spotykane w produktach zarówno amatorskich jak i profesjonalnych, odpowiadają za efekt zielonej i niebieskiej fali (tzw. *green wave*, *blue wave*). Jednak ich ilości masowe są poniżej 20 g na baterię pirotechniczną. Mieszanina nr 43 to tyw. białe migotanie, efekt uzyskiwany, głównie w pirotechnice amatorskiej, ale można też spotkać go w pirotechnice profesjonalnej. Wartość 1718 Pt, jest najwyższą uzyskaną dla mieszanin stosowanych do wyrobów nocnych tj. gwiazd pirotechnicznych spalających się na niebie. Wynik ten może być skutkiem zawartości 55% mas. azotanu(V) baru ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), jednakże jest to podstawowy utleniacz w tej mieszance i nie może zostać z niej usunięty. Na uwagę zasługują mieszaniny nr 11 i 12, albowiem odpowiadają za ten sam efekt – niebieski płomień gwiazd, a wyniki jednoznacznie wskazują, że szkodliwość mieszaniny nr 11 jest o około 26% niższa niż mieszaniny nr 12. Za tę różnicę odpowiada zamiana jednego składnika (donora chloru odpowiadającego za nasyconą barwę niebieską) z polichloru winylu na składnik o nazwie Resinox ($\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_7$). Niestety brak jest danych literaturowych informujących o roli tego składnika w mieszance pirotechnicznej.



Rys. 4. Zestawienie emisji zapylenia nieorganicznego analizowanych mieszanin (Ekowskanik 99)

Na rysunku 5 zestawiono wyniki trzech wartości ekowskaźnika dla wszystkich analizowanych mieszanin pirotechnicznych. Wykres pokrywa się z wykresem zamieszczonym na rysunku 4, ponieważ wartości dodane do zapylenia nieorganicznego tj. zapylenie organiczne i zmiany klimatu nie wpłynęły na sumaryczne wartości Ekowskaźnika 99. Dostrzec można również bardzo duże zróżnicowanie wartości Ekowskaźnika 99. Za mały wpływ uznano wartości nie przekraczające 50 Pt Ekowskaźnika 99, 18 z 35 mieszanin pirotechnicznych uzyskało taki wynik. Aż 9 mieszanin zawiera się w przedziale 50-500 Pt. Pozostałe, tj. 7 mieszanin, uzyskało wartość powyżej 500 Pt, a 2 z nich osiągnęły wartości około 2500 Pt. Ciekawym wynikiem jest niski wpływ na środowisko, w każdej z analizowanych kategorii szkód, mieszanin pirotechnicznych nr 16, 20, 22 i 37, spalających się kolorem czerwonym, zawierających węgiel strontu (SrCO_3). Osiągały one średnio 30 Pt. Mieszanki nr 17 i 23, zawierające azotan(V) baru ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), spalające się płomieniem o kolorze zielonym odnotowały wpływ na poziomie 240 Pt i 1300 Pt. Tak dużą różnicę między kolorami powoduje zawartość związków baru i różnice w ilościach wagowych mieszaniny pirotechnicznej.



Rys. 5. Sumaryczne wartości Ekowskaźnika 99 analizowanych mieszanin (Ekowskanik 99)

4. Wnioski

Wyroby pirotechniczne zyskują na popularności, nie tylko podczas zabawy sylwestrowej, ale także dzięki organizowanym pokazom sztucznych ogni. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że spośród dziewięciu kategorii szkód, wybrane produkty reakcji dominująco oddziałują na emisję pyłów nieorganicznych, w wielokrotnie mniejszym stopniu na zmiany klimatu i na emisję pyłów organicznych. Na pozostałe kategorie szkód, w żadnej spośród analizowanych mieszanin pirotechnicznych nie stwierdzono wartości dodatniej potencjalnego wpływu (szkody) na środowisko. Porównanie mieszanin miało charakter jakościowy, nie uwzględniający ilości mieszaniny zawartej w danym wyrobie.

Uzyskane wyniki dotyczą emisji substancji do atmosfery, po spaleniu 1 kg mieszaniny pirotechnicznej (tzw. jednostka funkcjonalna). Część z składników badanych mieszanin występuje w większości wyrobów, w dużej ilości wagowej, a część sporadycznie w niewielkiej ilości. Dlatego nie była możliwa ocena wpływu pojedynczego wyrobu pirotechnicznego, a jedynie ocena skutków spalania 1 kg badanej mieszaniny.

Wyniki pracy stanowią wstępny etap zastosowania LCA do badania mieszanin pirotechnicznych, tzn. w pełnej analizie należy uwzględnić również pozostałe etapy życia wyrobu w środowisku tj. pozyskanie surowców, produkcję, transport wewnątrzzakładowy, dostarczenie do użytkownika oraz załadunek. Analiza cyklu życia mogłaby być stosowana na etapie poprzedzającym wprowadzenie danego produktu na rynek, w celu weryfikacji i obniżenia jego negatywnego wpływu środowiskowego. Należy zwrócić uwagę, że wyroby pirotechniki teatralnej T1 i T2, przeznaczone są do stosowania wewnątrz zamkniętych pomieszczeń, obecnie są często stosowane mimo braku znajomości ich wpływu na zdrowie ludzi. Wprawdzie ilość dymu jest ograniczona, w porównaniu do konwencjonalnych produktów, ale należałoby rozważyć czy produkty do zastosowań wewnętrznych nie powinny mieć dopuszczenia Państwowego Zakładu Higieny, potwierdzając tym samym, znikomą szkodliwość. Z otrzymanych wyników można wnioskować, że mieszaniny o tym samym efekcie, a różnym składzie osiągnęły wyniki Ekowskaźnika 99 z różnicą 26%.

Badania cyklu życia wyrobu dają przede wszystkim możliwość świadomego wyboru produktów u producenta. Zdecydowanie bardziej skomplikowana jest zmiana składu istniejących mieszanin, w celu zmniejszenia ich wpływu środowiskowego, z uwagi, że występujący w nich składnik odpowiedzialny za negatywny wpływ na środowisko jest najczęściej produktem bazowym np. utleniaczem.

Podczas badań korzystano z programu SimaPro 7.2 PhD, co wiązało się z zawężeniem ilości substancji w bazie do podstawowych. Nie było możliwe analizowanie tlenków i siarczków metali ciężkich takich tj. baru, stronu, a także cyjanowodoru. Program ICT-Thermodynamic Code ogranicza ilość produktów przemiany do 75, przy niektórych mieszaninach pirotechnicznych z uwagi na złożony skład, konieczne było zawężenie ilości produktów, co skutkuje błędem już w początkowym etapie analizy cyklu życia. Problemem były także nieprecyzyjnie określone składy mieszanin, nazywane niezgodnie z obowiązującą nomenklaturą. Wyniki obliczeń obciążeń środowiskowych wskazują na dużą rozpiętość wartości dla różnych mieszanin pirotechnicznych, co dzięki wprowadzeniu do przedsiębiorstwa i analizie na etapie składania zamówienia, może być powodem do wyróżnienia się na tle innych importerów i producentów pirotechniki. Innymi słowy, wyroby o niższym obciążeniu dla środowiska powinny cieszyć się większym zainteresowaniem konsumentów. Na rysunku 5, porównując składy mieszanin można zauważyć, że to głównie mieszaniny zawierające w swoim składzie $Ba(NO_3)_2$, posiadają najwyższe wartości Ekowskażnika 99. Jak również, można zauważyć, że zawartość najsilniejszego utleniacza stosowanego w pirotechnice, tj. $KClO_4$, redukuje emisję pyłów i wpływ na zmiany klimatu, osiągając wartości Ekowskażnika 99 nieprzekraczające 500 Pt.

Dzięki zastosowaniu metody Ekowskażnik 99 otrzymane wyniki można porównywać i oceniać. Docelowa analiza powinna koncentrować się w największym stopniu na tworzeniu bazy mieszanin z określoną wartością punktów Pt, dzięki temu będzie można stworzyć, w przyszłości, produkty z mieszaninami pirotechnicznymi mającymi wielokrotnie mniejszy wpływ na środowisko niż dotąd używane. Ekowskażnik 99 może być stosowany w branży pirotechnicznej, w celu ilościowej oceny wpływu poszczególnych mieszanin pirotechnicznych na środowisko przyrodnicze.

Podziękowanie

Artykuł został sfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr DOB-BIO9/15/02/2018 pt. Innowacyjne stanowisko badawczo-treningowe „Trenażer LNG” służące do opracowania taktyki działań z wykorzystaniem sprzętu będącego na wyposażeniu PSP podczas zdarzeń LNG.

Literatura

- [1] PN-EN 16256-3:2013-06 *Wyroby pirotechniczne – Wyroby pirotechniczne teatralne – Część 3: Wymagania dotyczące konstrukcji i działania.*
- [2] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 9 lipca 2003 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy produkcji, transporcie wewnątrzzakładowym oraz obrocie materiałów wybuchowych, w tym wyrobów pirotechnicznych.*
- [3] Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M. 2007. *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA).* Warszawa: Wyd. Nauk. PWN.
- [4] Costa D., Galante E., Andrade I., Cunha J. 2015. Environmental life-cycle assessment of a military explosive production unit: a preliminary approach. *J. Clean. Prod.* 89: 159-164.
- [5] DiMaria F., Fantozzi F. 2004. Life cycle assessment of waste to energy micro-pyrolysis system: Case study for an Italian town. *Int. J. Energy Res.* 28: 449-461.
- [6] Guinee J.B., Heijungs R., Huppes G., Zamagni A., Masoni P., Buonamici R., Ekvall T., Rydberg T. 2011. Life Cycle Assessment: Past, Present and Future. *Environ. Sci. Technol.* 45: 90-96.
- [7] Pennington, J.C., Brannon M.J. 2002. Environmental fate of explosives. *Thermochim. Acta* 384: 163-172.
- [8] Biegańska J. 2000. Ocena szkodliwości ogni sztucznych dla widzów i środowiska. *Ekologia i Technika* 3: 78-82.
- [9] Biegańska J. 2012. *Technologia, bezpieczeństwo wytwarzania i stosowania materiałów wybuchowych w aspekcie oddziaływania na środowisko.* Gliwice: Wyd. KOMAG.

– Received: November 5, 2019

– Revised: December 12, 2019

– Published first time online: December 30, 2019