

*Iwona Zawadzka-Małota**

WPŁYW STRUKTURY I SKŁADU GÓRNICZYCH MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH NA ZAWARTOŚĆ TOKSYCZNYCH SKŁADNIKÓW W GAZACH POSTRZAŁOWYCH

Streszczenie

W publikacji przedstawiono badania wpływu struktury i składu górniczych materiałów wybuchowych (MW) na zawartość toksycznych składników w gazach postrzałowych powstających po ich detonacji. Badaniom poddano MW krajowych oraz zagranicznych producentów działających na terytorium Polski. Ich podstawę stanowiły metody bazujące na polskich oraz europejskich normach. Badania gazów postrzałowych MW wykonano zarówno metodą dotychczas obowiązującą w Polsce, jak i opracowaną przez autorkę w ramach realizacji pracy doktorskiej, zgodną z wymaganiami Dyrektywy 93/15/EEC oraz Normy Europejskiej EN 13631-16:2004. Konsekwencją jej wdrożenia było przedstawienie propozycji nowych krajowych wymagań do dopuszczania MW w górnictwie podziemnym w odniesieniu do badania gazów postrzałowych. Określono sposób szacowania toksyczności ogólnej oraz jej granicznej wartości, na podstawie której mogłoby odbywać się klasyfikowanie MW do użytku podziemnego.

Influence of structure and composition of mining explosive materials on content of toxic components in post-shot gases

Abstract

In the publication, research of structure influence and composition of mining explosive material (MW: Polish acronym of explosive material) on the content of toxic components in post-shot gases originating after their detonation, was presented. The research was done on MW of national and foreign producers functioning on the territory of Poland. Its foundation formed methods based on Polish and European norms. Research of post-shot gases MW was carried out both, employing a method functioning hitherto in Poland, as well as the one, devised by the author within the framework of doctoral thesis realization, in compliance with the requirements of the Directive 93/15/EEC and European Norm EN 13631-16:2004. The consequence of its implementation was the presentation of proposals of a new national requirements of admittance MW in underground mining in relation to the study of post-shot gases. Method of estimating general toxicity and its boundary value was devised, on the basis of which classification of MW to underground use could take place.

WPROWADZENIE

We współczesnej technice strzelniczej, oprócz zapewnienia odpowiedniej efektywności materiałów wybuchowych (MW), niezbędne jest uwzględnienie innych aspektów ich stosowania, związanych z zapewnieniem bezpieczeństwa pracy i koniecznością minimalizacji szkodliwego wpływu na środowisko prowadzonych robót strzałowych. MW w zakładach górniczych odkrywkowych i podziemnych powodują zagrożenie zdrowia oraz życia pracujących w nich załóg. Do szczególnie niebezpiecznych czynników nale-

* Główny Instytut Górnictwa – Kopalnia Doświadczalna „Barbara”.

ży powstawanie gazów postrzałowych – produktów detonacji, w skład których wchodzi:

- gazy nietoksyczne: diazot N_2 , ditlenek węgla CO_2 , niektóre węglowodory,
- gazy toksyczne: tlenek węgla CO , tlenki azotu NO , NO_2 o ogólnym wzorze NO_x , siarkowodór H_2S , amoniak NH_3 , ditlenek siarki SO_2 ,
- oraz zgazowane produkty ciekłe: głównie para wodna, kwas azotowy(III) HNO_2 i kwas azotowy(V) HNO_3 .

Zagadnienia ilościowego i jakościowego składu produktów detonacji oraz metody pomiarowe są przedmiotem badań na świecie od wielu lat. Badania takie były i są prowadzone również w Polsce, między innymi w Kopalni Doświadczalnej „Barbara” Głównego Instytutu Górniczego – jedynej w Polsce stacji badawczej wyposażonej w laboratoryjne stanowiska badawcze do wykonywania odstrzałów ładunków badanych MW, pobierania powstających gazów postrzałowych i ich analizy. Ze względu na różnorodność metod stosowanych w różnych krajach, w tym i w Polsce, konieczne stało się ich ujednoczenie.

Zawartość szkodliwych tlenków azotu i tlenku węgla w gazach postrzałowych decyduje o zastosowaniu MW w podziemnych zakładach górniczych. W wymaganiach dotyczących dopuszczania MW do użytku podziemnego obowiązujących w Polsce, uwzględniono następującą ich zawartość:

- tlenku węgla $CO \leq 0,135\%$, tj. 27 l/kg MW,
- tlenków azotu $NO_x \leq 0,080\%$ (V/V), tj. 16 l/kg MW,

które są uważane za wartości graniczne dla każdego oznaczonego składnika w mieszaninie gazów podetonacyjnych oddzielnie (PN-C-86067:1997).

Podane wymagania odnoszą się do warunków badań, wykonywanych zgodnie z procedurą badawczą detonowania ładunków górniczych MW o masie od 500 do 600 g w komorze żelbetowo-stalowej o objętości 10 m^3 . Próbki pobranych po detonacji gazów postrzałowych są poddawane analizie na zawartość wyżej wymienionych toksycznych tlenków.

Z analizy danych zawartych w literaturze wynika, że o składzie produktów wybuchu MW, decydują różnorodne czynniki, między innymi: komponenty MW, bilans tlenowy, sposób inicjowania i typ inicjatora oraz rodzaj przybitki i otoczki MW (Świetlik 1991a, 1991b; Maranda 2002). Do tej pory nie został jednak kompleksowo zbadany wpływ wszystkich czynników, a w szczególności wpływ struktury i składu górniczych materiałów, tym bardziej, że w ostatnich latach na rynku pojawiły się nowe generacje MW. Są to między innymi ulepszone odmiany, tzw. MW ekologicznych (4 dynamity, 2 amonity, barbaryt i 4 metanity), otrzymane drogą wyeliminowania nitrowiązków, tj. trinitrotoluenu i dinitrotoluenu. Jest to również nowa generacja emulsyjnych materiałów wybuchowych (MWE) charakteryzująca się zmniejszoną wrażliwością, dobrymi charakterystykami detonacyjnymi i właściwościami użytkowymi, a także MW typu „ANFO”, w Polsce znane pod nazwą saletroli. Wchodząca w ich skład saletra amonowa porowata pozwala na uzyskiwanie mieszanin wybuchowych o dużych parametrach detonacyjnych i optymalnych własnościach użytkowych.

1. TEZA I CEL PRACY

Praca doktorska, na podstawie której został napisany niniejszy artykuł, została zrealizowana w ramach projektu badawczego promotorskiego, a sformułowana w niej teza brzmiała:

Rozdrobnienie komponentów i skład MW wywiera istotny wpływ na prędkość detonacji, a więc powinny mieć również wpływ na jakościowy i ilościowy skład gazów postrzałowych powstających po detonacji MW.

Udowodnienie jej wymagało:

- określenia wpływu struktury i składu górniczych materiałów wybuchowych na zawartość toksycznych składników w gazach postrzałowych,
- opracowania i budowy stanowiska nowej laboratoryjnej metody oznaczania gazów postrzałowych,
- opracowania założeń do nowych wymagań w celu uzyskania dopuszczenia MW do stosowania w górnictwie podziemnym w Polsce.

2. ZAKRES, METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Podczas realizacji pracy badaniom poddano materiały wybuchowe krajowych i zagranicznych producentów. Badania te wykonano w KD „Barbara” w latach 1999–2008, zgodnie z metodami opisanymi w procedurach badawczych Laboratorium Badań Materiałów Wybuchowych i Zapalników Elektrycznych oraz w normach europejskich zharmonizowanych z Dyrektywą 93/15/EEC (Directive... 1993). Dotyczyły one parametrów fizykochemicznych, detonacyjnych oraz termodynamicznych. Wykonano badania gazów postrzałowych również zgodnie z procedurami badawczymi laboratorium (PB-MW.20 i PB-MW.20/1), normą PN-EN 13631-16:2006, a także badania struktury fizycznej podstawowego składnika MW, tj. próbek różnych odmian saletry amonowej.

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu struktury MW pod kątem modyfikacji ich podstawowego utleniacza (saletry amonowej) oraz wpływu składu chemicznego MW na jakościowy i ilościowy skład gazów postrzałowych.

Badania struktury próbek saletry amonowej i interpretacja ich obrazu metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. W celu określenia mikromorfologii badanych próbek saletry wykonano badania struktury zewnętrznej i wewnętrznej czterech typów saletry amonowej techniką skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Następnie, porównano charakterystyczną strukturę zewnętrzną i wewnętrzną saletry amonowej: nawozowej mielonej i nawozowej granulowanej oraz saletry amonowej porowatej „Standard” i saletry amonowej porowatej „Extra”.

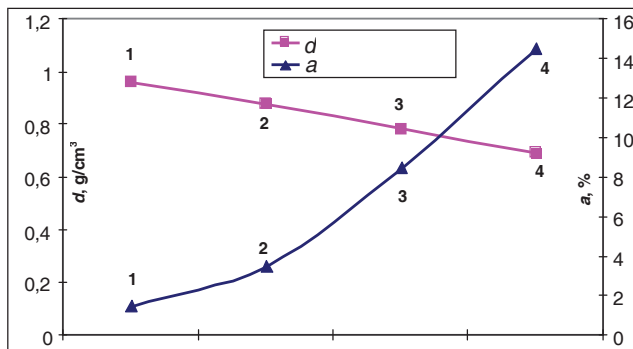
Charakterystyka fizykochemiczna badanych próbek. Dla badanych typów saletry określono: zawartość wilgoci, absorpcję oleju, gęstość nasypową, gęstość helową oraz określono porowatość całkowitą (tabl. 1).

Z tablicy wynika, że najmniejszą chłonnością oleju charakteryzuje się saletra amonowa nawozowa, a największą saletra amonowa porowata „Extra”. Stwierdzono to na podstawie odwrotnie proporcjonalnej zależności absorpcji oleju od gęstości nasypowej badanych próbek (rys. 1). Wraz ze wzrostem obecności pustych przestrzeni

w badanych próbkach malała ich gęstość, a wzrastała zdolność do absorpcji (chłonności) oleju.

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne próbek saletry amonowej

| Typ saletry amonowej | Wilgoć % | Absorpcja oleju % | Gęstość nasypowa g/cm ³ | Gęstość helowa g/cm ³ | Porowatość całkowita % |
|----------------------|----------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Nawozowa mielona | 0,01 | 3,5 | 0,881 | – | – |
| Nawozowa granulowana | 0,01 | 1,5 | 0,964 | 1,725 | 44,12 |
| Porowata „Standard” | 0,01 | 8,5 | 0,783 | 1,714 | 54,32 |
| Porowata „Extra” | 0,01 | 14,5 | 0,694 | 1,745 | 60,23 |



Rys. 1. Gęstość nasypowa (d) oraz absorpcja oleju (a) dla różnych typów saletry amonowej: 1 – saletra amonowa, 2 – saletra amonowa mielona, 3 – saletra amonowa „Standard”, 4 – saletra amonowa „Extra”

Fig. 1. Bulk density (d) and absorption of oil (a) for various types of ammonium nitrate: 1 – ammonium nitrate, 2 – ground ammonium nitrate, 3 – ammonium nitrate 'Standard', 4 – ammonium nitrate 'Extra'

Obecność porów została potwierdzona również wyliczoną porowatością całkowitą. Na jej podstawie stwierdzono, że najwięcej porów miała saletra porowata „Extra”, a najmniej zdefektowaną powierzchnię saletra nawozowa. Siatka kapilarnych spękań porowatych granul ujawniona w badaniach strukturalnych SEM, która łączy się z ich zewnętrzną powierzchnią, była przyczyną zdolności saletry do wchłaniania i trwałego utrzymywania oleju. Taki stabilny układ decyduje o zdolności do detonacji i parametrach detonacyjnych tych mieszanin.

Zmielona nawozowa saletra amonowa natomiast ma rozwiniętą powierzchnię właściwą, determinującą jej większą zdolność adsorpcji niż przed jej rozdrobnieniem. Z uwagi na odmienną mikromorfologię kryształów saletry (brak porów) olej adsorbuje się na ich powierzchni, co jest przyczyną pełniejszego przebiegu reakcji utleniania paliwa organicznego w strefie reakcji chemicznej fali detonacyjnej.

W celu potwierdzenia powyższych ustaleń zostały sporządzone modelowe saletrole o zawartości 5,7% oleju mineralnego i 94,3% saletry. Do ich wykonania użyto różnych rodzajów saletry amonowej: saletry nawozowej granulowanej, nawozowej rozdrobnionej (zmielonej), porowatej typu „Standard” i „Extra”. Pomiarzy prędkości detonacji tak przygotowanych saletroli wykonano, jak w przypadku MW mało wrażliwych, w masywnych rurach stalowych o średnicy 36/42 mm (tabl. 2).

Tablica 2. Prędkość detonacji saletroli sporządzonych z różnych typów saletry

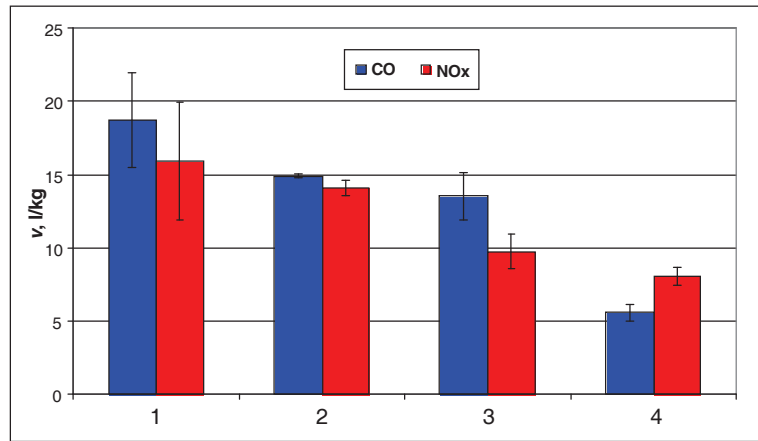
| Typ saletry amonowej w sporządzonym saletroli | Gęstość saletroli g/cm ³ | Prędkość detonacji m/s |
|---|-------------------------------------|------------------------|
| Nawozowa mielona | 0,96 | 3360 |
| Nawozowa granulowana | 0,89 | 1850 |
| Porowata „Standard” | 0,84 | 1968 |
| Porowata „Extra” | 0,77 | 2640 |

W celu określenia korelacji między wybranymi oznaczonymi parametrami determinującymi strukturę saletroli a zawartością toksycznych tlenków w produktach ich detonacji, zastosowano takie same mieszaniny wybuchowe, jak wyżej opisane. Wykonano oznaczenia zawartości toksycznych tlenków w gazach postrzałowych nową metodą, zgodną z wymaganiami europejskimi (rozdz. 4). Wyniki badań gazów postrzałowych modelowych saletroli przedstawiono w tablicy 3. Wynika z niej, że najmniejsze ilości toksycznych tlenków występowały w produktach detonacji saletroli wykonanego z saletry amonowej typu „Extra”. Niewiele większe ilości toksycznych tlenków oznaczono w saletroli wykonanej z saletry typu „Standard”.

Tablica 3. Średnia zawartość toksycznych tlenków w gazach postrzałowych saletroli sporządzonych z różnych typów saletry

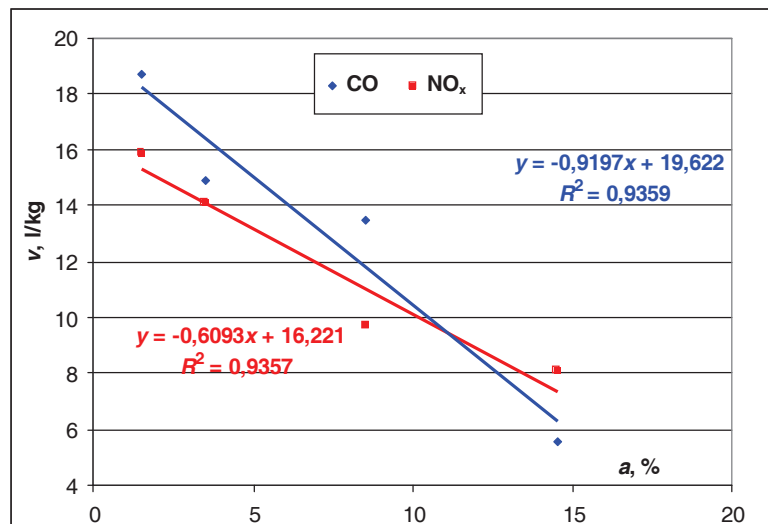
| Saletrol z saletry amonowej nawozowej nieporowatej | | | | |
|--|-------|------|-----------------|-----------------|
| Wartość średnia | CO | NO | NO ₂ | NO _x |
| Ilość wydzielonych tlenków Q _g , l/kg | 18,72 | 8,16 | 7,75 | 15,91 |
| STD | 3,26 | 1,01 | 3,02 | 4,02 |
| Saletrol z saletry amonowej nawozowej mielonej | | | | |
| Wartość średnia | CO | NO | NO ₂ | NO _x |
| Ilość wydzielonych tlenków Q _g , l/kg | 14,91 | 7,66 | 6,43 | 14,09 |
| STD | 0,14 | 0,01 | 0,56 | 0,57 |
| Saletrol z saletry amonowej porowatej „Standard” | | | | |
| Wartość średnia | CO | NO | NO ₂ | NO _x |
| Ilość wydzielonych tlenków Q _g , l/kg | 13,51 | 5,85 | 3,88 | 9,73 |
| STD | 1,58 | 0,61 | 0,56 | 1,18 |
| Saletrol z saletry amonowej porowatej „Extra” | | | | |
| Wartość średnia | CO | NO | NO ₂ | NO _x |
| Ilość wydzielonych tlenków Q _g , l/kg | 5,60 | 5,10 | 2,99 | 8,09 |
| STD | 0,54 | 0,37 | 0,28 | 0,64 |

Rozwinięcie powierzchni właściwej saletry amonowej jest jednocześnie rozwinięciem obszaru potencjalnej reakcji chemicznej między produktami egzotermicznego rozkładu saletry, tj. azotanu(V) amonu a produktami endotermicznej pirolizy oleju. W pierwszej fazie wybuchowych reakcji następuje rozkład azotanu(V) amonu i wydzielająca się podczas tego procesu energia powoduje pirolizę składnika palnego, po czym następuje proces wnikania produktów w strefę reakcji chemicznej i ich współregowanie w fazie gazowej. Im bardziej jest rozwinięta powierzchnia granulek (saletra amonowa „Extra”), tym bardziej jest intensywna reakcja chemiczna, a w produktach detonacji jest mniej toksycznych tlenków. Porównanie ilości powstałych toksycznych tlenków dla badanych saletroli przedstawiono na rysunku 2. Ilość tlenków NO_x i tlenku CO malała ze wzrostem chłonności olejowej saletry i zwiększała się wraz ze wzrostem gęstości nasypowej saletry (rys. 3 i 4).



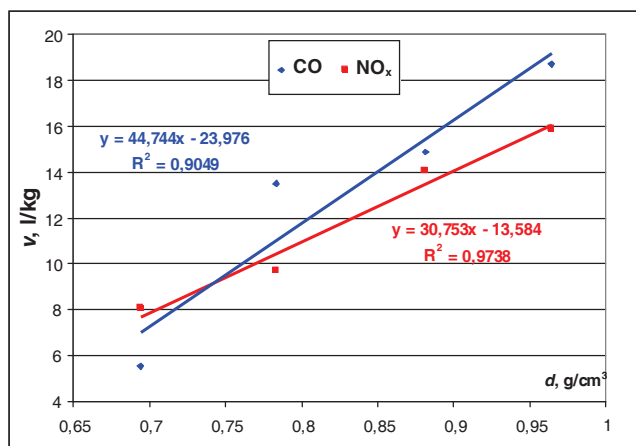
Rys. 2. Ilość tlenków azotu i tlenku węgla v w gazach postrzałowych saletri w zależności od zastosowanych różnych typów saletry amonowej: 1 – Saletrol (saletra amonowa nawozowa nieporowata), 2 – Saletrol (saletra amonowa nawozowa mielona), 3 – Saletrol (saletra amonowa porowata „Standard”), 4 – Saletrol (saletra amonowa porowata „Extra”)

Fig. 2. Number of nitric oxide and carbon monoxide v in after-shot gases of saltpetres depending on various types of ammonium nitrate used: 1 – “Saletrol” (fertilized, non-porous ammonium nitrate), 2 – “Saletrol” (fertilized ground ammonium nitrate), 3 – “Saletrol” (porous ammonium nitrate “Standard”), 4 – “Saletrol” (porous ammonium nitrate “Extra”)



Rys. 3. Zależność ilości tlenków azotu i węgla v w gazach postrzałowych saletri od absorpcji a oleju zastosowanych różnych typów saletry amonowej

Fig. 3. Dependence of number of nitric oxide and carbon monoxide v in saltpetres' post-shot gases from absorption a of oils used in various types of ammonium nitrate



Rys. 4. Zależność ilości tlenków azotu i węgla v w gazach postrzałowych saletroli od gęstości nasypowej d zastosowanych różnych typów saletry amonowej

Fig. 4. Dependence of number of nitric oxide and carbon monoxide v in saltpetres' post-shot gases from bulk density d of various types of ammonium nitrate used

Określenie wartości współczynników korelacji między parametrami determinującymi strukturę a ilością wygenerowanego tlenku CO oraz tlenków NO_x. W tabelicy 4 przedstawiono współczynniki korelacji między absorpcją oleju (chłonnością) oraz gęstością nasypową a ilością wygenerowanego po detonacji tlenku CO oraz tlenków NO_x, oznaczonych odpowiednio: $r_{\text{absorpcja, CO}}$, $r_{\text{absorpcja, NOx}}$, $r_{\text{gęstość, CO}}$, $r_{\text{gęstość, NOx}}$.

Tablica 4. Współczynniki korelacji między parametrami determinującymi strukturę a ilością tlenku CO i tlenków NO_x

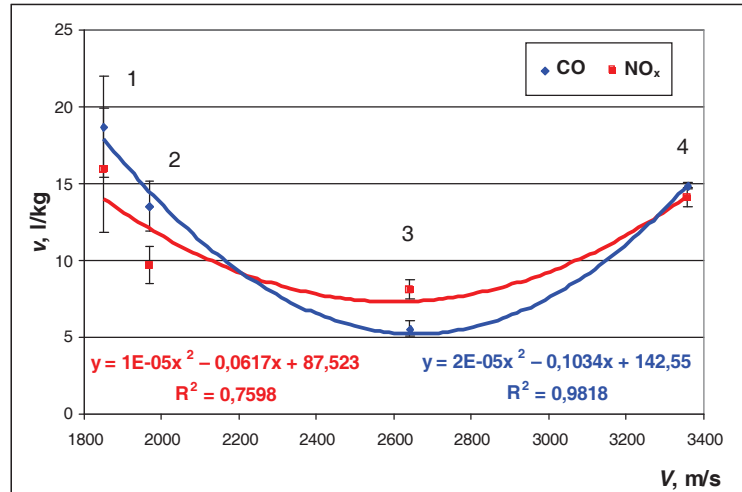
| Współczynnik korelacji | | | |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $r_{\text{absorpcja, CO}}$ | $r_{\text{absorpcja, NOx}}$ | $r_{\text{gęstość, CO}}$ | $r_{\text{gęstość, NOx}}$ |
| -0,9674 | -0,9673 | 0,9513 | 0,9868 |

Bliskie jedności współczynniki korelacji świadczyły o dużej zależności ilości toksycznych tlenków w produktach wybuchu od parametrów determinujących strukturę saletry amonowej.

Określenie zależności ilości wygenerowanego tlenku CO oraz tlenków NO_x od prędkości detonacji saletroli. Na podstawie wyników pomiarów prędkości detonacji modelowych saletroli (tabl. 2) oraz oznaczeń toksycznych tlenków w gazach postrzałowych (tabl. 3), przedstawiono wykres zależności ilości tlenku CO i NO_x od prędkości detonacji saletroli (rys. 5). Zależność ta ma charakter nieliniowy.

Materiały wybuchowe emulsyjne (MWE). Specjalna technika produkcji tych materiałów wybuchowych pozwala na uzyskiwanie niezwykle dużej reaktywnej powierzchni granicznej między składnikami podczas reakcji wybuchowej. Podstawą MWE jest emulsja – mieszanina cieczy, które w normalnych warunkach nie łączą się ze sobą. Do produkcji MWE wykorzystuje się emulsję typu woda w oleju. Nośnikiem tlenu jest najczęściej wodny roztwór saletry amonowej o dużym stężeniu. Części palne to oleje, woski i emulgatory. Roztwór soli jest rozbijany przez zmiksowanie na bardzo drobne cząsteczki, które są otoczone bardzo cienką warstwą oleju, stanowiącą fazę

ciągłą. Emulsja o takim stopniu rozdrobnienia jest nazwana „mikroemulsją”. Im drobniejsze cząsteczki roztworu soli, tym większa powierzchnia kontaktowa reagentów podczas reakcji wybuchowej. Aby z takiej emulsji otrzymać MW, dodaje się do niej tzw. mikrosfery wypełnione gazem lub na drodze reakcji chemicznej wytwarza się w emulsji mikropęcherzyki gazu, umożliwiające formowanie się, tzw. gorących punktów, które powodują inicjację i rozwój detonacji w MWE.



Rys. 5. Wykres zależności ilości tlenków azotu i węgla v w gazach postrzałowych od prędkości detonacji V dla saletry sporządzonej z różnych rodzajów saletry: 1 – Saletra granulowana, 2 – Saletra „Standard”, 3 – Saletra „Extra”, 4 – Saletra mielona

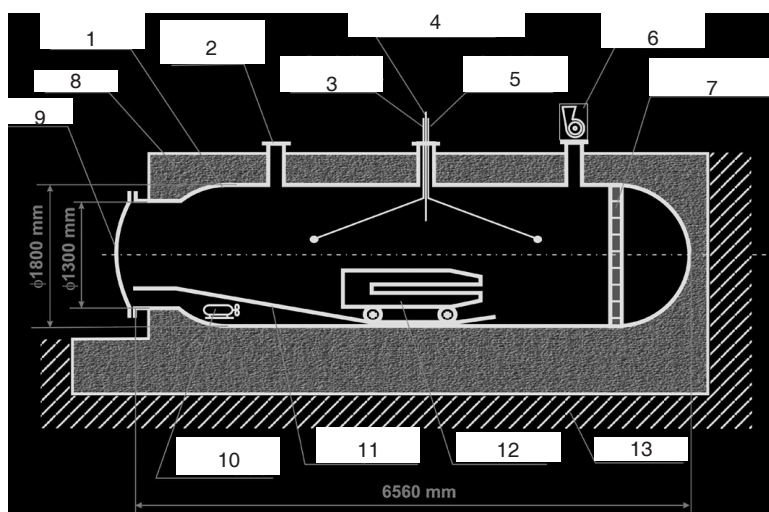
Fig. 5. Graph of dependence of nitric oxide and carbon monoxide v in post-shot gases on detonation speed V for salpêtres made of various types of salpêtres: 1 – granulated Salpêtre, 2 – Salpêtre “Standard”, 3 – Salpêtre “Extra”, 4 – ground Salpêtre

Prawie idealna detonacja MWE wpływa na właściwości fizykochemiczne oraz parametry detonacyjne, zapewniając małą zawartość szkodliwych tlenków w produktach wybuchu.

3. NOWA METODA BADANIA GAZÓW POSTRZAŁOWYCH OPRACOWANA NA PODSTAWIE WYTICZNYCH ZAWARTYCH W NORMIE PN-EN 13631-16:2006

W celu dostosowania metod badawczych MW do wymagań europejskich, w KD „Barbara” zbudowano stanowisko badawcze do badania gazów postrzałowych po detonacji MW. Nowa metoda laboratoryjna, opracowana zgodnie z wytycznymi zawartymi w EN 13631-16:2004 (PN EN 13631-16:2006) (Zawadzka-Małota 2006), różni się od metody dotychczas stosowanej w badaniach gazów postrzałowych, pojemnością komory strzałowej (nie mniejszą niż 15 m³) i wprowadzoną aparaturą do ciągłego pomiaru toksycznych tlenków (CO, NO, NO₂/NO_x).

Opis stanowiska badawczego. Zasadniczym elementem stanowiska do badania gazów postrzałowych jest stalowa komora strzałowa (rys. 6).

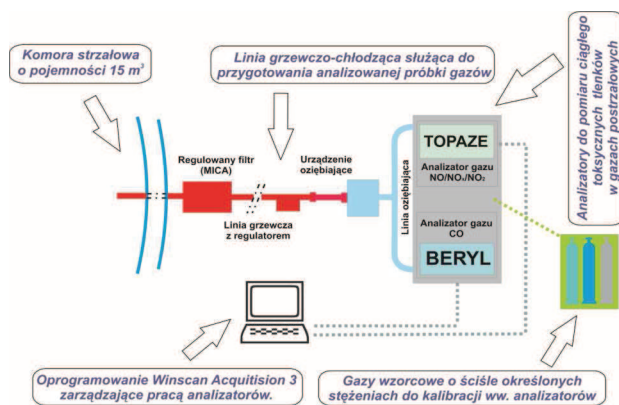


Rys. 6. Schemat komory strzałowej o pojemności 15 m³: 1 – zbiornik stalowy, 2 – wlot linii strzałowej, 3 – czujnik temperatury, 4 – sonda do pobierania próbek gazów, 5 – czujnik ciśnienia, 6 – wentylacja, 7 – płyta pancerna, 8 – właz, 9 – beton, 10 – wentylator mieszający, 11 – pochylnia, 12 – moździerz, 13 – podłoże

Fig. 6. Diagram of blasting chamber of a volume of 15 m³: 1 – steel container, 2 – inlet of firing line, 3 – temperature sensor, 4 – probe to collect gas samples, 5 – pressure sensor, 6 – ventilation, 7 – armoured plate, 8 – concrete, 9 – manhole, 10 – mixing fan, 11 – incline, 12 – mortar, 13 – base

Sposób wykonania badania. Trzy przygotowane ładunki MW o średnicy odpowiadającej najmniejszej średnicy produkowanych naboju umieszcza się w otworze moździerza i inicjuje zgodnie z zaleceniem producenta badanego materiału. Następnie, przez 20 minut, mierzy się zawartość toksycznych tlenków w gazach postrzałowych.

Do ciągłego pomiaru toksycznych tlenków azotu i tlenku węgla stosuje się zainstalowane poza komorą strzałową dwa analizatory. Próbkę gazów postrzałowych przed wprowadzeniem do aparatury pomiarowej pobiera się z komory strzałowej i transportuje przez linię grzewczo-chłodzącą i analizatorami przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat połączenia komory strzałowej z linią grzewczo-chłodzącą i analizatorami

Fig. 7. Scheme of joining blasting chamber with heating-cooling line and analyzers

Stanowiska badawcze zlokalizowane w Laboratorium Badań Materiałów Wybuchowych i Zapalników Elektrycznych przedstawiono na fotografii 1.



Fot. 1. Nowe stanowisko badawcze do badania gazów postrzałowych: a – stanowisko pomiarowe wraz z analizatorami gazów, b – komora wraz z moździerzem od strony wjazdu, c – moździerz w komorze od tyłu

Phot. 1. New research station for testing post-shot gases: a – measurement station together with gas analyzers, b – chamber along with the mortar from manhole, c – mortar in chamber from the back

Stężenie tlenu węgla po początkowym okresie mieszania osiąga wartość stałą. W przypadku tlenków azotu NO_x (NO i NO_2) początkowe stężenie każdego z nich otrzymuje się przez ekstrapolację z otrzymanej krzywej zależności stężenia od czasu „zero” (tj. momentu detonacji). Z oznaczonych na podstawie trzech strzałów, średnich wartości stężeń CO , początkowych wartości stężeń NO_x , NO i NO_2 , objętości komory, ilości zdetonowanego MW, oblicza się ilość każdego z toksycznych gazów w litrze na kilogram MW w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia.

4. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI TOKSYCZNYCH SKŁADNIKÓW W GAZACH POSTRZAŁOWYCH NOWĄ METODĄ

Do badań gazów postrzałowych nową metodą wytypowano różne odmiany górniczych MW. Zostały one wyprodukowane w firmie krajowej NITROERG SA. Wśród badanych MW były tylko materiały obecnie produkowane, tj.:

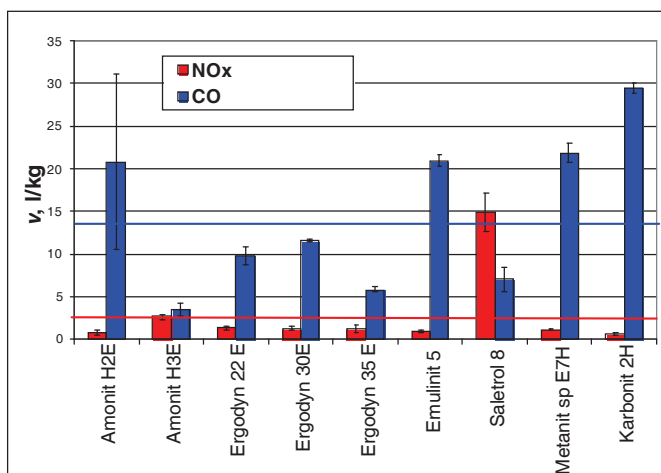
- **MW skalne** (Amonit H2E, Amonit H3E, Ergodyn 22E, Ergodyn 30E, Ergodyn 35E, Emulinit 5, Saletrol 8),
- **MW metanowe specjalne** (Metanit specjalny 2H, Metanit specjalny E7H),
- **MW węglowe** (Karbonit 2H).

Wyniki oznaczeń toksycznych tlenków, wykonanych nową metodą, przedstawiono w tabelicy 5 i na rysunku 8.

Stwierdzono, że średnia zawartość tlenków azotu w gazach postrzałowych wynosiła 3,1 l/kg, a tlenu węgla 14,2 l/kg.

Tablica 5. Wyniki oznaczeń toksycznych tlenków w gazach postrzałowych

| Materiał wybuchowy | Ilość NO _x , l/kg | Ilość CO, l/kg |
|--------------------|------------------------------|----------------|
| Amonit H2E | 0,9 | 20,8 |
| Amonit H3E | 2,7 | 3,5 |
| Ergodyn 22E | 1,4 | 9,4 |
| Ergodyn 30E | 1,3 | 11,6 |
| Ergodyn 35E | 1,3 | 5,9 |
| Emulinit 5 | 1,0 | 21,0 |
| Saletrol 8 | 14,9 | 7,1 |
| Metanit sp. E7H | 1,2 | 21,9 |
| Karbonit 2H | 0,7 | 29,5 |
| Średnia | 3,1 | 14,2 |



Rys. 8. Ilość oznaczonych toksycznych tlenków v w gazach postrzałowych

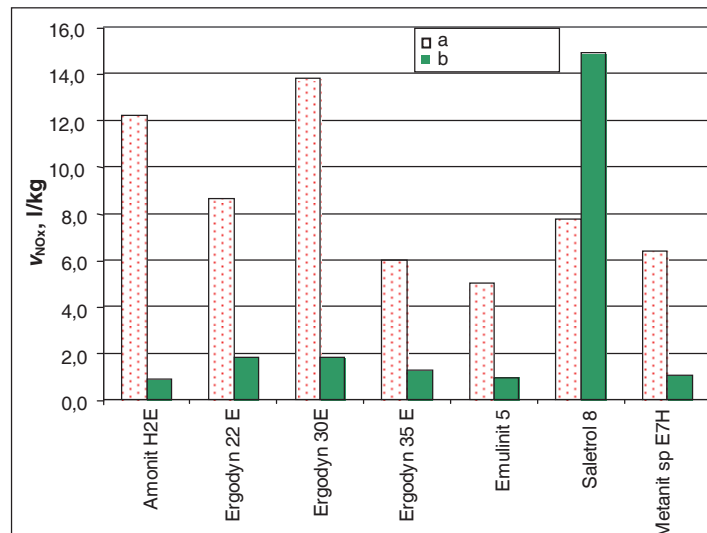
Fig. 8. Number of designated toxic oxides v in post-shot gases

5. PORÓWNANIE NOWEJ METODY BADAŃ Z METODĄ DOTYCHCZAS STOSOWANĄ

Warunki laboratoryjne badania gazów postrzałowych MW stanowiły jedynie przybliżenie rzeczywistych warunków występujących podczas robót strzałowych w górnictwie podziemnym.

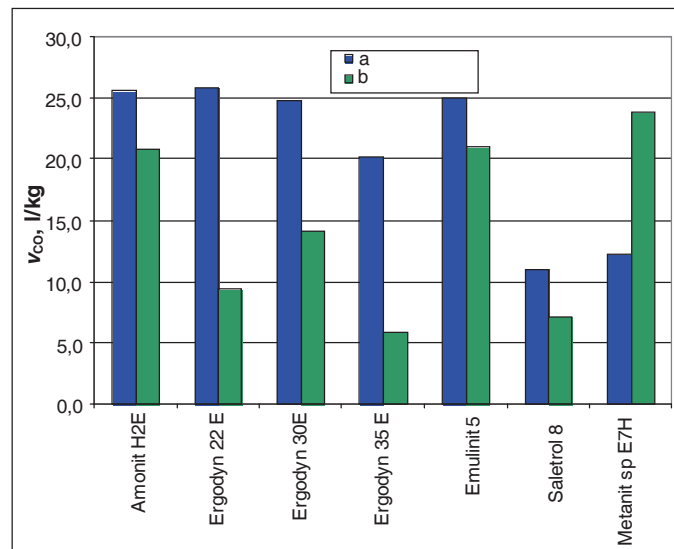
W celu określenia wpływu warunków odstrzału na wyniki badań gazów postrzałowych wykonano detonacje różnych MW pochodzących z tej samej partii produkcyjnej metodą dotychczas stosowaną oraz nową metodą zgodną z normą PN-EN 13631-16:2006. Ilości tlenków NO_x i CO oznaczonych zastosowanymi metodami przedstawiono na rysunku 9 i 10 (Zawadzka-Małota 2008).

Zastosowane metody różnią się odmiennymi warunkami wykonywania badań (odstrzału ładunków MW), dlatego w przypadku takich samych MW otrzymano różne ilości toksycznych tlenków. Na tej podstawie stwierdzono, że ilość otrzymywanych toksycznych tlenków zależy nie tylko od składu chemicznego MW, technologii ich produkcji, ale także od warunków odstrzału sporządzonych z nich ładunków MW.



Rys. 9. Porównanie ilości oznaczonych tlenków azotu v_{NOx} z wykorzystaniem metod: a – „starej” (dotychczas obowiązującej i stosowanej), b – „nowej” (wdrożona, zgodna z PN-EN 13631-16:2006)

Fig. 9. Comparison of number of designated nitric oxide v_{NOx} with applied methods: a – “old” (a method hitherto in force and applied), b – “new” (implemented method, in accordance with PN-EN 13631-16:2006)



Rys. 10. Porównanie ilości oznaczonego tlenku węgla v_{CO} z zastosowaniem metod: a – „starej”, b – „nowej”

Fig. 10. Comparison of numbers of designated carbon monoxide v_{CO} with applied methods: a – “old”, b – “new”

6. PROPONOWANE WYMAGANIA DOPUSZCZANIA MW W GÓRNICTWIE PODZIEMNYM W POLSCE

Pod pojęciem wymagań rozumie się określenie granicznej ilości tlenków azotu i tlenku węgla wyrażonej w litrach na kilogram MW oraz wyliczonej na podstawie przyjętego wzoru, do której porównuje się ilości tych tlenków oznaczonych podczas badania dla konkretnego MW. Ta graniczna wartość jest nazwana względną toksycznością ogólną i jest sumą ilości tlenku węgla oraz ilości tlenków azotu pomnożonych przez określony współczynnik toksyczności.

Zgodnie z wartościami zawartymi w obowiązujących w Polsce przepisach odnośnie do warunków pracy w podziemnych zakładach górniczych (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych – Dz. U. z dnia 2 września 2002 r. Nr 139, poz. 1169), wszystkie dostępne wyrobiska i pomieszczenia przewietrza się w taki sposób, aby między innymi najwyższe dopuszczalne stężenia tlenku węgla i tlenków azotu w powietrzu nie przekraczały wartości podanych w tablicy 6.

Tablica 6. Najwyższe dopuszczalne stężenie toksycznych gazów

| Rodzaj gazu | Najwyższe dopuszczalne stężenie NDS, mg/m ³ (%) |
|--------------|--|
| Tlenek węgla | 30 (0,0026) |
| Tlenek azotu | 5 (0,00026) |

Wzór na ogólną względną toksyczność dla gazów postrzałowych MW można zapisać

$$L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + K_{NO_2} [Y_{NO_x}] \quad (1)$$

gdzie:

$[X_{CO}]$, $[Y_{NO_x}]$ – oznaczone w procedurze badawczej ilości toksycznych tlenków w gazach postrzałowych, l/kg MW;

K_{NO_2} – współczynnik toksyczności.

Współczynnik toksyczności K_{NO_2} wyraża stosunek wartości NDS dla tlenku CO do wartości NDS ditlenku NO_2

$$K_{NO_2} = \frac{NDS_{CO}}{NDS_{NO_2}} \quad (2)$$

Wyliczony na podstawie danych zawartych w tablicy 6 współczynnik toksyczności wynosi odpowiednio 10 oraz 6. Z powyższych danych (oraz danych zawartych w literaturze) wynika, że tlenki azotu są od 6- do 10-krotnie bardziej szkodliwe niż tlenek węgla. W dotychczas obowiązujących w Polsce wymaganiach dopuszczania MW do stosowania w wyrobiskach kopalnianych ten fakt nie był uwzględniany. Obecnie stosowane wymagania dopuszczania MW do użytku podziemnego zatwierdzają wartości: 0,135% dla tlenku węgla i 0,08% dla tlenków azotu w odniesieniu do 0,5 kg MW, co stanowi odpowiednio: dla tlenku węgla 27 l/kg MW i dla tlenków azotu 16 l/kg MW. Wartości te wydają się być zdecydowanie za duże w przypadku tlenków azotu.

Przyjmując wartość współczynnika toksyczności jako średnią wyliczoną z wartości podanych w tabelicy 6 i na podstawie wzoru (2) sformułowano poniższy sposób szacowania toksyczności ogólnej względnej

$$L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 8 [Y_{NO_x}] \quad (3)$$

gdzie:

$[X_{CO}]$, $[Y_{NO_x}]$ – ilości wygenerowanych po detonacji MW toksycznych składników, na podstawie ich stężeń w mieszaninie gazowej, l/kg MW,

$L_{CO \text{ wzg.}}$ – ogólna toksyczność względna – ilość wygenerowanych toksycznych tlenków sumarycznie, l/kg.

Oszacowana na podstawie powyższego wzoru i wyników zawartych w tabelicy 5 średnia wartość toksyczności ogólnej dla zbadanych MW wynosiła **37 l/kg**. Jako wartość graniczną parametru ogólnej toksyczności względnej proponuje się przyjmować **60 l/kg** MW. Wartość ta nie odbiega znacząco od wartości wymaganych, przyjętych przez ośrodki badawcze za granicą, zajmujące się dopuszczaniem MW do użytku podziemnego (tabl. 7).

Tablica 7. Zestawienie ilości toksycznych tlenków warunkujących dopuszczenie badanych MW do stosowania w górnictwie podziemnym

| Kraj | Wymagania normatywne dla CO i NO _x |
|------------------------|--|
| Belgia ^{*)} | Nie więcej niż 50 l tlenków: CO i NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 5 [Y_{NO_x}]$ |
| Bułgaria ^{*)} | Nie więcej niż 100 l tlenków: CO i NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 6,5 [Y_{NO_x}]$ |
| Czechy | Nie więcej niż 50 l tlenków: CO i NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 6,5 [Y_{NO_x}]$ |
| Finlandia | Brak wymagań normatywnych dla CO i NO _x |
| Francja | Nie więcej niż 50 l tlenków: CO i NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 5 [Y_{NO_x}]$ |
| Niemcy | Nie więcej niż 40 l CO i 5 l NO _x z 1 kg MW |
| Hiszpania | MW na podstawie całkowitej ilości toksycznych tlenków wytworzonych po detonacji jest zaliczony do odpowiedniej klasy: A – poniżej 22,7 l CO i NO _x /kg MW B – 22,7–46,7 l CO i NO _x /kg MW C – powyżej 46,7 l CO i NO _x /kg MW |
| Holandia | Brak wymagań normatywnych dla CO i NO _x |
| Rosja ^{*)} | Nie więcej niż 50 l CO i 5 l NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 6,5 [Y_{NO_x}]$ |
| Rumunia | Brak wymagań normatywnych dla CO i NO _x |
| Słowacja ^{*)} | Nie więcej niż 50 l tlenków: CO i NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 6,5 [Y_{NO_x}]$ |
| Szwecja | Brak wymagań normatywnych dla CO i NO _x |
| Węgry | Brak wymagań normatywnych dla CO i NO _x |
| Wielka Brytania | Brak wymagań normatywnych dla CO i NO _x |
| Włochy ^{*)} | Nie więcej niż 60 l tlenków: CO i NO _x z 1 kg MW $L_{CO \text{ wzg.}} = [X_{CO}] + 8 [Y_{NO_x}]$ |
| Polska ^{**)} | <i>Nie więcej niż 27 l tlenków węgla CO i 16 l NO_x z 1 kg MW (nie uwzględniając równania na toksyczność ogólną)</i> |

^{*)} Brak własnego nowego stanowiska badawczego do badania gazów postrzałowych zgodnie z EN-13631-16:2004; dopuszczanie MW odbywa się na podstawie ustanowionych odrębnych krajowych wymagań (np. NDS dla wyżej wymienionych tlenków). ^{**)} Nowa metodyka badawcza, zgodna z EN-13631-16:2004 została wdrożona, a przedstawione wymagania zostaną znowelizowane.

7. WYMAGANIA KRAJOWE I ZAGRANICZNE DOTYCZĄCE STĘŻEŃ TOKSYCZNYCH TLENKÓW W GAZACH POSTRZAŁOWYCH

W PN-EN 13631-16:2006 zharmonizowanej z Dyrektywą 93/15/EEC został sprecyzowany sposób badania gazów postrzałowych, natomiast brak jest wymagań odnośnie do dopuszczalnych ilości tlenku węgla i tlenków azotu powstających po detonacji MW w odniesieniu do jednego kilograma MW. Warunki dopuszczania MW do stosowania w górnictwie podziemnym w różnych krajach przedstawiono w tablicy 7 (Zawadzka-Małota 2005; Forum of Explosives... 2005, 2006).

Obecnie tylko we Francji, Hiszpanii i Niemczech jest stosowany nowy sposób badania gazów postrzałowych, zgodny z wymaganiami zawartymi w EN 13631-16:2004. W Czechach ten sposób badania jest przystosowywany do wyżej wymienionej normy.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyniki wykonanych badań pozwalają na stwierdzenie, że istnieje zależność między jakościowym i ilościowym składem gazów postrzałowych a strukturą oraz składem górniczych MW. Dowodem na to jest różna zawartość toksycznych tlenków oznaczona dla każdej odmiany saletrolu, a także zróżnicowana średnia zawartość tlenków w przypadku pozostałych odmian MW.

Wpływ wybranych podstawowych komponentów wchodzących w skład górniczych MW na parametry detonacyjne oraz skład gazów postrzałowych jest trudny do określenia. Przy wielu zmiennych, korelacje między poszczególnymi parametrami są trudne do przeprowadzenia. Przy opracowywaniu i doskonaleniu receptur MW każda zmiana procentowej zawartości jednego ze składników w mieszaninie, wymagała korygowania zawartości pozostałych, w celu uzyskania najkorzystniejszego bilansu tlenowego i energetycznego. Górnicze MW detonują w sposób nieidealny (reagują związki o zróżnicowanych termodynamicznych charakterystykach). W zależności od warunków, w jakich następuje detonacja MW, biorą one udział w różnym czasie i w różnym stopniu w wysokoenergetycznych przemianach, tj. w strefie reakcji chemicznych fali detonacyjnej i w fali rozrzedzenia. W zależności od tego przebiegu wpływ na parametry detonacyjne oraz skład produktów wybuchu jest zróżnicowany.

Analizując wyniki badań MWE i saletrolu, zawierających saletrę amonową o różnych właściwościach fizykochemicznych dowiedziono, że stopień przereagowania składników, który jest uzależniony od struktury MW, decyduje o parametrach detonacyjnych i ilości uzyskiwanych toksycznych tlenków. Większe parametry detonacyjne i najmniejszą ilość tlenku węgla i tlenków azotu uzyskano w przypadku MWE, które charakteryzowały się największym stopniem rozdrobnienia utleniacza, a w przypadku modelowych saletrolu dla mieszanin zawierających saletrę amonową o najbardziej rozwiniętej powierzchni właściwej. Bliskie jedności współczynniki korelacji liniowej świadczyły o bardzo dużej zależności ilości toksycznych tlenków od parametrów determinujących strukturę saletry amonowej.

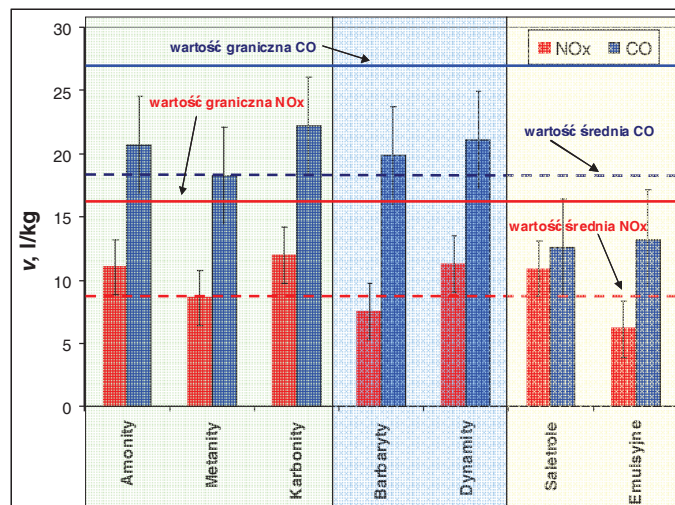
Wyniki badań potwierdziły również zwiększenie prędkości detonacji w przypadku saletrolu wraz ze zmniejszaniem się gęstości i wzrostem porowatości granul saletry. Zdecydowanie największą prędkość uzyskano dla saletrolu sporządzonego z saletry

mielonej (największa gęstość), co przypuszczalnie wynikało z innej struktury tego saletrolu.

Porównane średnich wartości toksycznych tlenków dla MW amonowosaletranych, plastycznych, MW typu saletrolu oraz emulsyjnych, przedstawiono w tabelicy 8 i na rysunku 9.

Tablica 8. Średnie wartości toksycznych tlenków w gazach postrzałowych dla różnych MW

| Materiały wybuchowe | Zawartość NO _x | | Zawartość CO | | CO/NO _x | NO _x +CO l/kg |
|---------------------|---------------------------|------|-----------------------|------|--------------------|--------------------------|
| | % (V/V)/ 0,5 kg MW | l/kg | % (V/V)/ 0,5 kg MW | l/kg | | |
| Amonity | 0,055 | 11,0 | 0,103 | 20,7 | 1,9 | 31,7 |
| Metanity | 0,043 | 8,6 | 0,092 | 18,3 | 2,1 | 26,9 |
| Karbonity | 0,060 | 12,0 | 0,111 | 22,2 | 1,9 | 34,2 |
| Barbaryty | 0,038 | 7,5 | 0,099 | 19,8 | 2,6 | 27,3 |
| Dynamity | 0,056 | 11,3 | 0,105 | 21,1 | 1,9 | 32,4 |
| Saletrole | 0,054 | 10,9 | 0,063 | 12,6 | 1,2 | 23,5 |
| Emulsyjne | 0,031 | 6,1 | 0,066 | 13,2 | 2,2 | 19,3 |
| Średnia: | 0,048 | 9,6 | 0,091 | 18,3 | 1,9 | 27,9 |
| STD | 0,011 | 2,2 | 0,019 | 3,9 | | |



Rys. 11. Średnie wartości toksycznych tlenków v w gazach postrzałowych dla różnych górniczych MW

Fig. 11. Mean values of toxic oxides v in post-shot for various mining explosives

Wśród MW amonowosaletranych najmniejsze ilości toksycznych tlenków stwierdzono w gazach postrzałowych uzyskanych po detonacji metanitów, natomiast wśród materiałów plastycznych najmniejsze ilości tlenków azotu stwierdzono w przypadku barbarytów. Zdecydowanie najmniejszą ilością tlenków toksycznych charakteryzowały się MWE, nieprzekraczające średniej wartości wyznaczonej dla wszystkich odmian materiałów wybuchowych. Również zawartość tlenków w MW typu saletrolu była zdecydowanie mniejsza niż w pozostałych MW. Wśród materiałów amonowosaletranych tylko w metanitach nie została przekroczona średnia zawartość toksycz-

nych tlenków, obliczona dla wszystkich odmian MW. Średnia ilość wygenerowanych tlenków węgla była około dwukrotnie większa niż tlenków azotu, a ich sumaryczna ilość wynosiła 27,9 l/kg (tabl. 9).

Analiza została przeprowadzona na podstawie wyników badań gazów postrzałowych wykonanych metodą dotychczas obowiązującą, w której ładunki MW detonowano w stalowych rurach w komorze o pojemności 10 m³.

Wyniki badań przedstawione w pracy doktorskiej (Zawadzka-Małota 2009) pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Ilość toksycznych składników w gazach postrzałowych zależy od struktury MW. Zależność tę stwierdzono dla najprostszych, możliwych do wykonania w laboratorium, saletroli o składzie 5,7% oleju i 94,3% saletry amonowej, lecz o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych utleniacza.
- Rozwinięcie powierzchni właściwej w wyniku zwiększania porowatości saletry amonowej wywiera decydujący wpływ na wzrost prędkości detonacji saletroli, a także na jakościowy i ilościowy skład gazów postrzałowych. Wyłącznie rozdrobnienie (zmielenie) saletry nie powoduje dostatecznego zwiększenia jej powierzchni właściwej, chociaż w przypadku takiej mieszaniny modelowej saletroli osiąga się największą prędkość detonacji, ale jednocześnie najmniej korzystny skład gazów postrzałowych.
- W przypadku struktury submikronowej (maksymalnego rozdrobnienia) w MW emulsyjnych uzyskuje się niezwykle dużą reaktywną powierzchnię graniczną między potencjalnymi reagentami (utleniaczami w postaci wodnych roztworów i składnikami palnymi) podczas reakcji wybuchowej. Większy stopień przereagowania składników powoduje powstawanie mniejszej ilości toksycznych tlenków w gazach postrzałowych, co wyróżnia te MW spośród innych górniczych MW.
- Wdrożona nowa metodyka badawcza gazów postrzałowych jest zgodna z zasadniczymi wymaganiami zawartymi w Dyrektywie 93/15/EEC dotyczącej MW przeznaczonych do użytku cywilnego oraz z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 13631-16:2006. Podczas jej stosowania uzyskuje się jedynie warunki przybliżone do warunków rzeczywistych, jakie występują podczas prowadzenia robót strzałowych w zakładach górniczych. Niemniej jednak uzyskuje się ogólne informacje o ilości gazów postrzałowych otrzymywanych z różnych odmian MW.
- Nowa metoda badawcza jest metodą bardziej ekonomiczną niż dotychczas stosowana, gdyż wydatnie jest skracany czas wykonywania badań oraz są eliminowane kosztowne stalowe rury do przeprowadzania odstrzałów.
- Analiza wyników badań umożliwiła przedstawienie propozycji szacowania toksyczności ogólnej, na podstawie współczynnika toksyczności (3) w przypadku NO_x oraz wartości parametru toksyczności ogólnej wynoszącej 60 l/kg MW. W odniesieniu do tej wartości mogłyby być klasyfikowane górnicze materiały wybuchowe do stosowania w górnictwie podziemnym.
- Kontynuowanie omówionej tematyki badawczej z zastosowaniem nowej metody jest wskazane ze względu na uzupełnienie wiedzy i jej wykorzystanie do opracowywania i doskonalenia górniczych materiałów wybuchowych.

Literatura

1. Directive 93/15/EEC of 5 April 1993 on the harmonization of the provisions relating to the placing on the market and supervision of explosives for civil uses (Dyrektywa 93/15/EEC z dnia 5 kwietnia 1993 r. dotycząca zharmonizowania postanowień o wprowadzaniu do obrotu i kontroli materiałów wybuchowych dla celów cywilnych).
2. Forum of Explosives Notified Bodies-Report of the Fifteen Meeting. Czech Republic, Ostrawa – Radwanice, 2006 (niepublikowane).
3. Forum of Explosives Notified Bodies-Draft Report of the Fourteen Meeting. Poland, Mikołów, 2005 (niepublikowane).
4. Maranda A. (2000): Analiza parametrów detonacyjnych i procesu detonacji górniczych materiałów wybuchowych, Cz. I: Azotan amonu. *Górnictwo Odkrywkowe* nr 5–6.
5. PN-C-86067:1997. Górnicze materiały wybuchowe. Klasyfikacja, oznaczanie i wymagania ogólne.
6. Świetlik M. (1991a): Wpływ materiału przybitki na zawartość toksycznych składników w produktach detonacji ładunków materiału wybuchowego. *Prace GIG. Komunikat nr 765*.
7. Świetlik M. (1991b): Wpływ warunków odpalania i budowy ładunku materiałów wybuchowych na zawartość toksycznych składników w produktach detonacji. *Prace GIG. Komunikat nr 767*.
8. Zawadzka-Małota I. (2006): Opracowanie metody oznaczania gazów postrzałowych po detonacji MW metodą ciągłą i budowa stanowiska badawczego zgodnie z wymaganiami Normy Europejskiej. Katowice, GIG (Praca statutowa, symbol planistyczny: II.1.11).
9. Zawadzka-Małota I. (2005): Przegląd metod badań gazów postrzałowych MW oraz wymagań dotyczących stężeń toksycznych składników w wybranych krajach europejskich. *Przegląd Górniczy nr 1*.
10. Zawadzka-Małota I.: Wpływ struktury i składu górniczych materiałów wybuchowych na zawartość toksycznych składników w gazach postrzałowych. Praca doktorska. Katowice, GIG (niepublikowana).
11. Zawadzka-Małota I., Maranda A. (2008): Porównanie stosowanych w Polsce metod oznaczania składu gazów postrzałowych po detonacji górniczych materiałów wybuchowych. *Przegląd Górniczy nr 3*.

Recenzent: dr inż. Jacek Sobala