

*Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials*, 2017, 9, 159 – 168; DOI: 10.22211/matwys/0140  
ISSN 2083-0165

Copyright 2017 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

## **Praca doświadczalna / Research paper**

# **Określenie obciążeń środowiskowych produktami spalania mieszanin pirotechnicznych stosowanych do urabiania złóż blocznych**

## **Determination of environmental burden of combustion products of pyrotechnic mixtures to quarrying operations**

**Andrzej Maranda,<sup>1)</sup> Rostyslav Zrobok,<sup>2)</sup> Bogdan Florczak,<sup>3)</sup> Bożena Kukfisz<sup>4)</sup>**

1) *Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. Gen. W. Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa, PL*

2) *CEBAR DG Sp. z o.o., al. Jerozolimskie 99/8, 02-001 Warszawa, PL*

3) *Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL*

4) *Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego, ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa, PL*

**Streszczenie:** *W ramach niniejszej pracy, stosując program ICT-Thermodynamic Code oszacowano parametry termodynamiczne i składy produktów spalania ładunków typu Rocksplitter zawierających różne masy mieszaniny pirotechnicznej i prochu czarnego. Na podstawie uzyskanych rezultatów falsyfikacji numerycznych, stosując program SimaPro PhD wersji 7.2 holenderskiej firmy PreConsultants, wyznaczono potencjalny wpływ na środowisko metodą Ekowskażnik 99. Analiza obciążeń środowiska została wykonana dla temperatur spalania testowanych mieszanin oraz temperatury 298 K.*

**Abstract:** *Using the ICT-Thermodynamic Code program, thermodynamic parameters and combustion products composition of the Rocksplitter type, containing different masses of pyrotechnic mixture and black powder, were evaluated. The eco-indicator was determined on the basis of numerical falsification results obtained using the SimaPro PhD version 7.2 of the Dutch company PreConsultants. The environmental impact analysis was performed at the combustion temperatures of the tested mixtures and at 298 K.*

**Słowa kluczowe:** *Rocksplitter, proch czarny, produkty spalania, ekowskażnik*

**Keywords:** *Rocksplitter, black powder, combustion products, eco-indicator*

### **1. Wstęp**

Górnicy od kilku lat dysponują nowym środkiem strzałowym (gazogeneratorem) – Rocksplitter – stosowanym do urabiania złóż blocznych i wykonywania specjalistycznych prac strzałowych [1-4]. Podobnie jak proch czarny jest on układem typu utleniacz-składnik palny. Wynikiem reakcji wymienionych składników jest wygenerowanie dużej ilości energii cieplnej oraz gazowych produktów spalania powodujących gwałtowny wzrost ciśnienia w otworze strzałowym, którego efektem jest założona fragmentacja złoża blocznego. Jednocześnie, uformowane produkty spalania mogą stwarzać lokalne zanieczyszczenie środowiska. Dlatego w pracy wykonano porównawczą analizę obciążeń środowiska dla dotychczas stosowanego prochu czarnego oraz ładunków Rocksplitterów.

## 2. Materiały i metody badawcze

Parametry termodynamiczne i składy produktów wybuchu wyznaczono dla czterech typów środków strzałowych (gazogeneratorów) – Rocksplitterów (tabela 1). Poszczególne gazogeneratory zawierały od 84-87,7% chloranu(V) sodu ( $\text{NaClO}_3$ ) i od 8,3-8,63% oleju oraz niewielkie masy prochu czarnego, a także około 1% tlenku żelaza(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zastosowanego w układzie zapalającym.

Gromadzenie danych odbywało się poprzez szacowania programem ICT-Thermodynamic Code [5], a dane dotyczące potencjalnych obciążeń pobierano z bazy danych Euroinvent zawartej w programie SimaPro 7.2 PhD i modelowano w oparciu o punkty końcowe analizy. W trakcie obliczeń w programie SimaPro 7.2 PhD zostały wykorzystane również dane z bibliotek danych: Ecoinvent v.2, IDEMAT 2001 i BUWAL250. Trzecim etapem analizy cyklu życia była Ocena wpływu cyklu życia LCIA (ang. *Life Cycle Impact Assessment*). Analizy wykonano w programie SimaPro 7.2 PhD metodą oceny wpływu technologii na środowisko – *Ekowskaźnik 99*. Metoda *Ekowskaźnika 99* umożliwiła przedstawienie wpływu technologii na środowisko w postaci trzech wskaźników według kategorii oddziaływań: zdrowie człowieka, jakość ekosystemu oraz zużycie zasobów. Końcowy wynik obliczeń przedstawiony został w punktach ekowskaźnika, Pt.

**Tab. 1.** Składy analizowanych ładunków Rocksplitterów oraz prochu czarnego

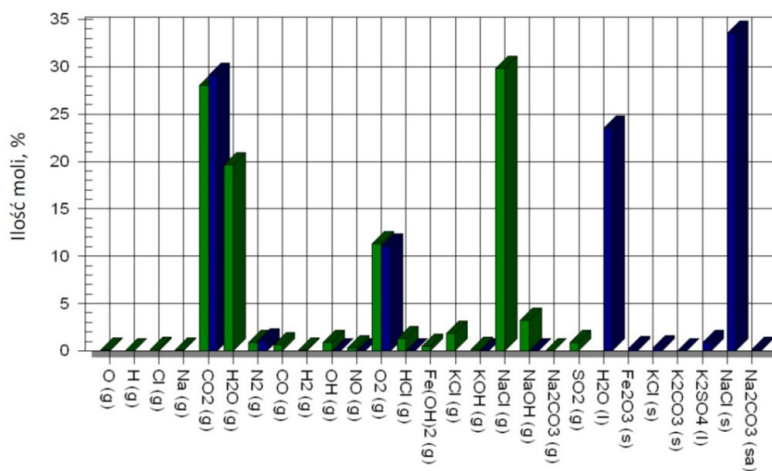
Składnik	Skład [%]				
	R 50	R 100	R 150	R 200	Proch czarny
$\text{NaClO}_3$	84,00	85,50	86,90	87,70	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,00	1,00	1,00	1,05	-
Olej napędowy	8,30	8,40	8,60	8,63	-
$\text{KNO}_3$	5,02	3,82	2,62	1,96	75,00
Siarka	0,67	0,51	0,35	0,26	10,00
Węgiel	1,03	0,77	0,53	0,38	15,00

## 3. Szacowanie numeryczne produktów spalania

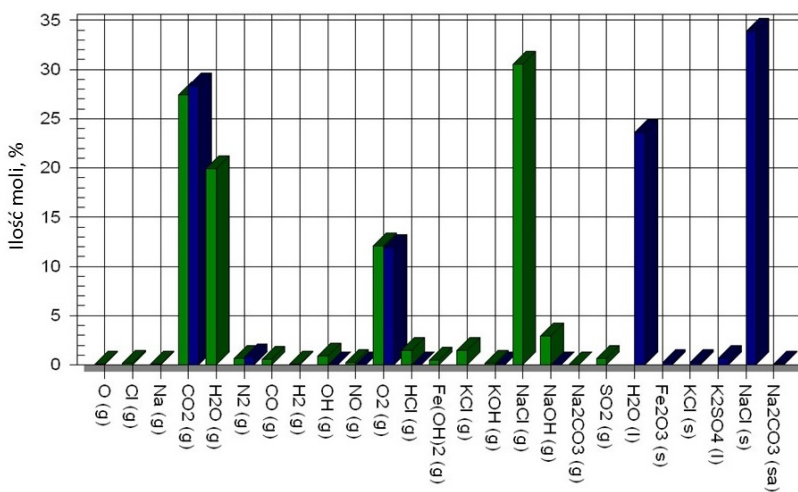
Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 2 i na rys. 1-4 i porównawczo na rys. 5 i 6.

**Tab. 2.** Wyniki obliczeń parametrów termodynamicznych ładunków Rocksplitterów

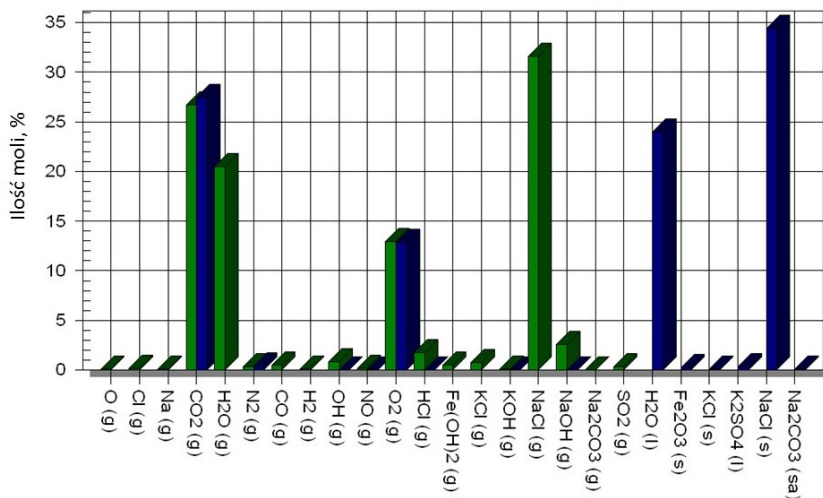
Rocksplitter	Bilans tlenowy [%]	Ciśnienie spalania [bar]	Temperatura spalania [K]	Objętość produktów gazowych [mol/kg]	$E_s$ [J/g]	Ciepło spalania [J/g]
R 50	8,67	535	2813	23,79	561	4491
R 100	9,34	531	2817	23,89	559	4446
R 150	9,62	533	2796	24,03	563	4445
R 200	10,06	528	2796	24,07	559	4409



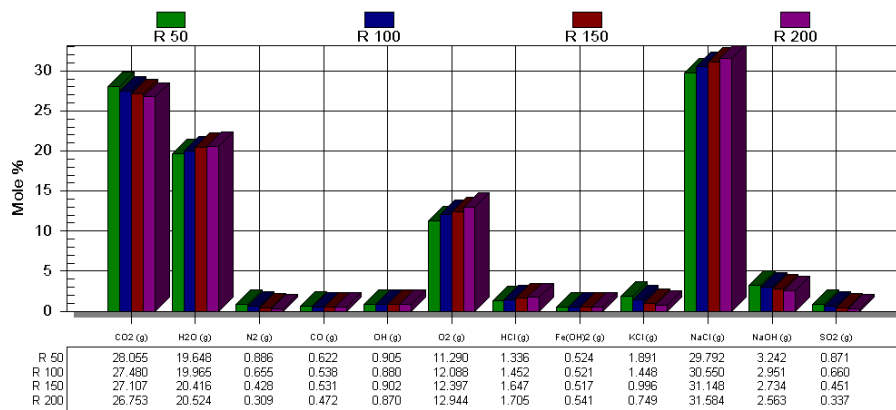
Rys. 1. Produkty reakcji dla Rocksplittera 50 dla temperatury spalania 2813 K i temperatury normalnej 298 K



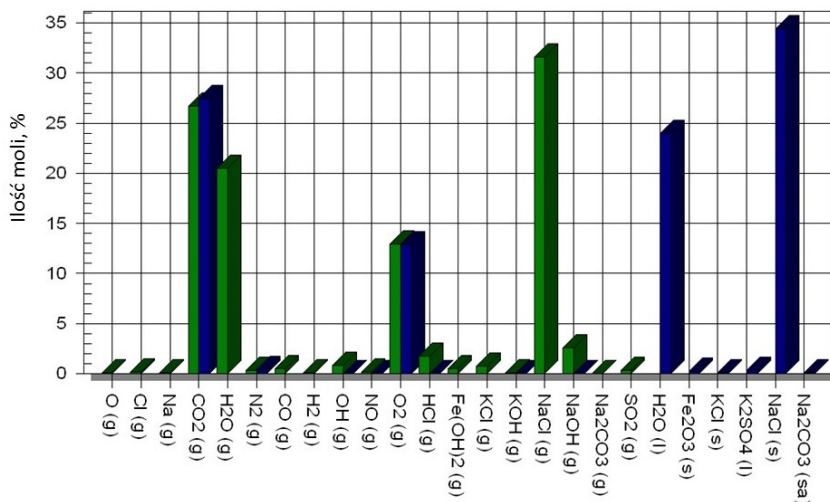
Rys. 2. Produkty reakcji dla Rocksplittera 100 dla temperatury spalania 2817 K i temperatury normalnej 298 K



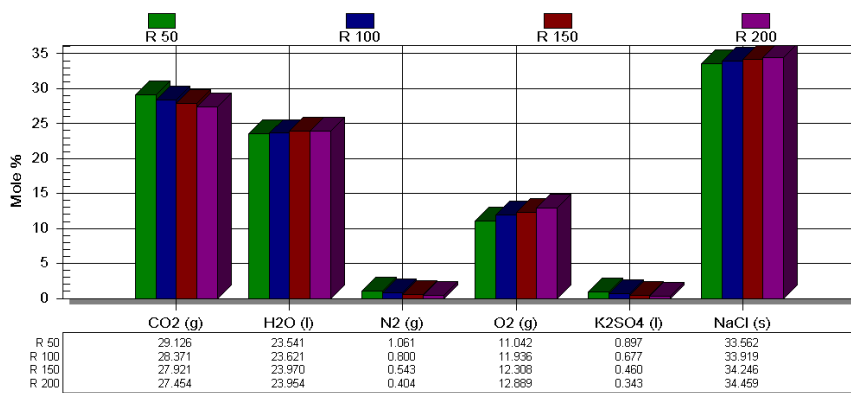
Rys. 3. Oszacowane produkty reakcji dla Rocksplittera 150 dla temperatury spalania 2796 K i temperatury normalnej 298 K



Rys. 4. Produkty reakcji dla Rocksplittera 200 dla temperatury spalania 2796 K i temperatury normalnej 298 K

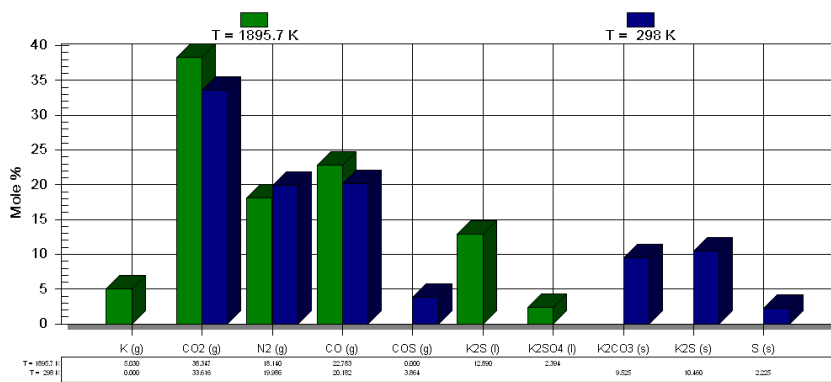


Rys. 5. Porównanie zawartości produktów spalania dla poszczególnych Rocksplitterów dla odpowiednich temperatur spalania



Rys. 6. Porównanie zawartości produktów spalania dla poszczególnych Rocksplitterów w odpowiednich temperaturach spalania i w temperaturze normalnej 298 K

Parametry termodynamiczne ładunków poszczególnych typów Rocksplitterów różnią się o mniej niż 5% w odniesieniu do emisji CO<sub>2</sub>. Im większy stosunek masy aktywnej do masy zapalającej (proch czarny) tym niższe są ciśnienie i temperatura spalania oraz parametry energetyczne, a wyższa objętość gazowych produktów spalania. Główne produkty reakcji dla testowanych mieszanin to: ditlenek węgla, woda (w postaci gazowej lub ciekłej), diten i chlorek sodu. Również w produktach reakcji oszacowano niewielkie zawartości diazotu i siarczany(VI) potasu. Wraz ze wzrostem masy ładunku Rocksplitterów zmniejsza się zawartość ditlenku węgla, co jest związane z coraz mniejszą zawartością prochu czarnego, dla którego wyniki fałszyfikacji produktów spalania ilustruje rys. 7.



Rys. 7. Oszacowane produkty spalania prochu czarnego dla temperatury spalania 1895,7 K i temperatury normalnej 298 K

#### 4. Analiza obciążeń środowiskowych

Podstawowym zagrożeniem generowanym podczas spalania mieszanin typu Rocksplitter mogą być produkty spalania. Dlatego też ten czynnik uwzględniono podczas analizy obciążeń środowiskowych wykonanej na podstawie oceny cyklu życia LCA (ang. *Life Cycle Assessment*) z wykorzystaniem metody *Ekowskaźnik 99*. W metodzie *Ekowskaźnika 99* profil środowiskowy odnoszony jest do 11 kategorii wpływu modelujących wpływ środowiskowy na poziomie punktów końcowych mechanizmu środowiskowego. Wszystkie kategorie wpływu oceniane są w odniesieniu do trzech głównych kategorii szkód tj. zdrowie człowieka, skutki ekologiczne i zużycie zasobów. Jednostka parametru charakteryzowania DALY (ang. *Disability Adjusted Life-Years*) oznacza lata życia skorygowane niesprawnością i jest to wskaźnik stosowany do określenia stanu zdrowia danego społeczeństwa, ponadto wyraża on łącznie lata życia utracone wskutek przedwczesnej śmierci bądź uszczerbku na zdrowiu w wyniku urazu lub choroby. Jednostka parametru charakteryzowania PDF·m<sup>2</sup>·rok – część gatunków potencjalnie zagrożona, odnosi się do szkód wyrażanych jako zanikanie określonych gatunków na określonym terenie i w określonym czasie. Główne kategorie szkody i wpływu w metodzie *Ekowskaźnika 99* przedstawia tabela 3.

Tab. 3. Zestawienie głównych kategorii szkody i kategorii wpływu w metodzie *Ekowskaźnika 99* [6]

Kategoria oddziaływania	Jednostka parametru charakteryzowania	Nazwa kategorii oddziaływania (j. pol.)
Zdrowie ludzkie	[DALY]	Rakotwórczość
	[DALY]	Układ oddechowy (zw. nieorganiczne)
	[DALY]	Układ oddechowy (zw. organiczne)
	[DALY]	Zmiany klimatyczne
	[DALY]	Promieniowanie
	[DALY]	Warstwa ozonowa
Jakość ekosystemu	[PDF·m <sup>2</sup> ·rok]	Ekotoksyczność
	[PDF·m <sup>2</sup> ·rok]	Zakwaszenie / Eutrofizacja
	[PDF·m <sup>2</sup> ·rok]	Zagospodarowanie terenu
Wykorzystanie zasobów	[MJ]	Zasoby surowców mineralnych
	[MJ]	Zasoby paliw kopalnych

W metodzie Ekowskażnika dokonuje się obliczeń ważonych wartości wskaźników kategorii oddziaływania na środowisko w celu ustalenia wagi poszczególnych aspektów środowiskowych i przybliżenia możliwości ich porównania. Ważenie prowadzi najczęściej do znacznie mniejszej liczby wskaźników kategorii (w tym przypadku trzech), a nawet do jednej wartości wskaźnika (łączna wartość ekowskażnika – Pt), co ułatwia dokonywanie porównania. Odbywa się to przez ustalenie wartości mnożników wagowych dla określonych znormalizowanych wskaźników kategorii oddziaływania na środowisko. W metodzie Ekowskażnika wyniki wskaźników kategorii szkody są normalizowane, ważone i grupowane w końcowy ekowskażnik, czyli oceny oddziaływania na środowisko prowadzą do określenia oddziaływania w postaci jednej liczby wyrażającej ilość punktów ekowskażnika. W artykule zastosowano jedną z kilku wersji procedur obliczeniowych w ramach oceny wielkości wpływu w metodzie Ekowskażnika tzw. wersji kulturowych oferowanych przez firmę PreConsultants. Istnieją wersje hierarchiczne (H), indywidualistyczne (I) oraz egalitarne (E). W ramach każdej z tych wersji mogą być stosowane średnie kryteria ważenia (A) lub ważenia typowe dla danego podejścia (H, E lub I). Kryteria normalizowania stosowane w wersjach kulturowych informują o wielkościach strumieni odniesienia wyrażających uśrednioną roczną wielkość wpływu na mieszkańca Europy, do których odnoszony jest etap normalizowania. Kryteria ważenia informują o ważności danej kategorii szkody. W wersji kulturowej I/A większe znaczenie przykładają się do zaburzeń w zakresie zdrowia człowieka i środowiska (wartość ważenia 400), aniżeli do zasobów naturalnych (wartość ważenia 200). Wszystkie wersje kulturowe ze średnimi kryteriami ważenia tzn. E/A, I/A, H/A charakteryzują się taką proporcją. Natomiast kryteria normalizowania są odmienne. W pracy zastosowano wersję H/A ze względu na uśrednione wartości. W tabeli 4 zaprezentowano kryteria ważenia i normalizowania stosowane w zastosowanej wersji kulturowej w metodzie *Ekowskażnika 99*.

**Tab. 4.** Kryteria ważenia i normalizowania stosowane w metodzie *Ekowskażnika 99* w różnych wersjach kulturowych [6]

Kryterium	Normalizowania	Jednostka	Ważenia	Jednostka
Wersja kulturowa	H/A			
Zdrowie ludzkie	1,141E2	[DALY]	400	[Pt]
Jakość ekosystemu	1,748E-4	[PDF·m <sup>2</sup> ]	400	[Pt]
Wykorzystanie zasobów	1,325E-4	[MJ]	200	[Pt]

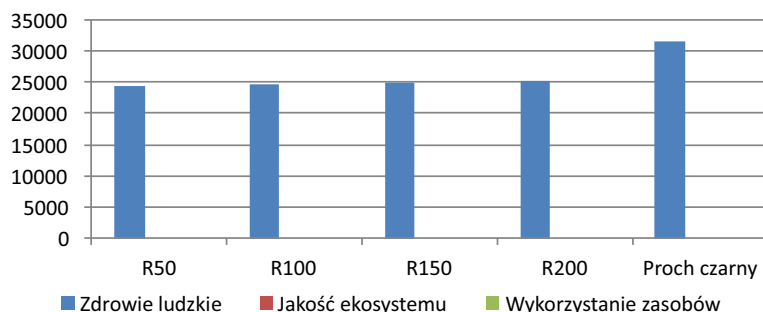
Analizę cyklu życia zrealizowano dzięki pozyskaniu danych źródłowych z programu Sima Pro PhD wersji 7.2 holenderskiej firmy PreConsultants. Analiza obciążeń środowiska została wykonana dla temperatur spalania testowanych mieszanin oraz temperatury normalnej 298 K. W przypadku potencjalnych zagrożeń środowiskowych istotna jest głównie temperatura 298 K, do której potencjalnie mogą się ochładzać i dalej reagować produkty spalania w warunkach prowadzenia prac eksploatacyjnych. Przeprowadzone obliczenia zostały zrealizowane na etapie spalania (wykorzystania) testowanych mieszanin i dla porównania w temperaturze normalnej 298 K. Wyniki szacowań zestawiono w tabeli 5.

**Tab. 5.** Wartości ekowskażnika dla ładunków Rocksplitterów i prochu czarnego

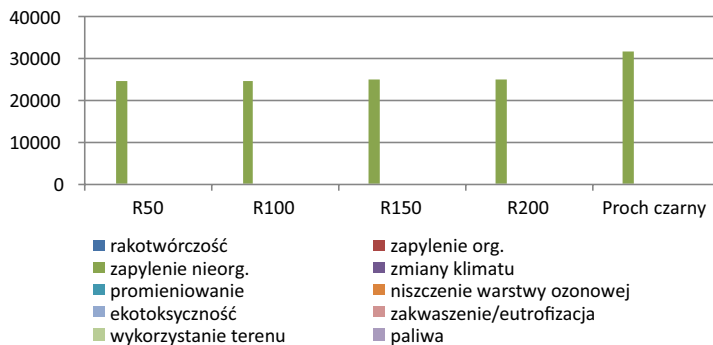
Wartości ekowskażnika [Pt]	R50	R100	R150	R200	Proch czarny
	Temperatura 298 K				
Zdrowie ludzkie	24564	24825	25064	25219	31738
Jakość ekosystemu	0	0	0	0	0
Wykorzystanie zasobów	0	0	0	0	0
	Temperatura 2796 K				Temperatura 1896,7 K
Zdrowie ludzkie	150	116	83	64	24
Jakość ekosystemu	4	3	2	2	0
Wykorzystanie zasobów	0	0	0	0	0

Na podstawie tabeli 5 można zidentyfikować, która kategoria szkody dla etapu spalania ma dominujący wpływ, a konkretnie która z kategorii wpływu w ramach danej kategorii szkody jest istotna, gdyż są różne wartości ekowskaźnika dla poszczególnych kategorii wpływu. Na podstawie tabeli 5 można stwierdzić, iż głównym parametrem decydującym o stopniu oddziaływania na środowisko dla etapu spalania jest temperatura prowadzonego procesu. Wartość ekowskaźnika oszacowana dla temperatury normalnej 298 K jest znacznie większa w przypadku prochu czarnego niż Rocksplitterów.

Na rys. 8 i 9 przedstawiono porównanie potencjalnego wpływu analizowanych materiałów odpowiednio w temperaturze normalnej 298 K dla kategorii szkody oraz kategorii wpływu dla Rocksplitterów i prochu czarnego.



**Rys. 8.** Wartości ekowskaźnika [Pt] analizowanych materiałów w temperaturze normalnej 298 K dla poszczególnych kategorii szkód w metodzie *Ekowskaźnika 99* (widoczne tylko wartości dla kategorii „Zdrowie ludzkie”, gdyż są istotnie większe od 0)

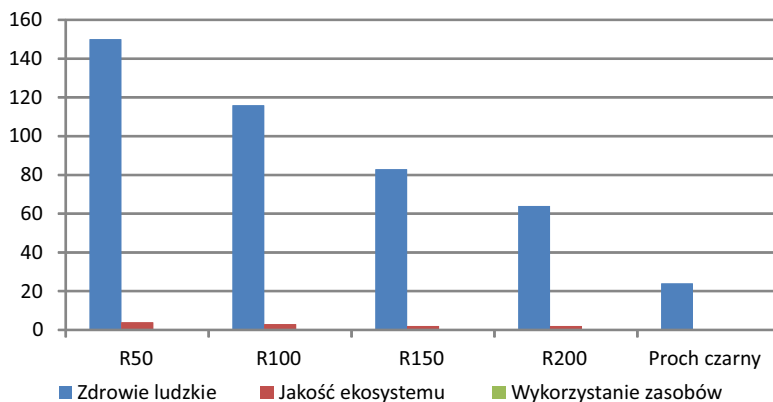


**Rys. 9.** Wartości ekowskaźnika [Pt] analizowanych materiałów w temperaturze normalnej 298 K dla kategorii wpływu w metodzie *Ekowskaźnika 99* (widoczne tylko wartości dla kategorii „Zapylenie nieorg.”, gdyż są istotnie większe od 0)

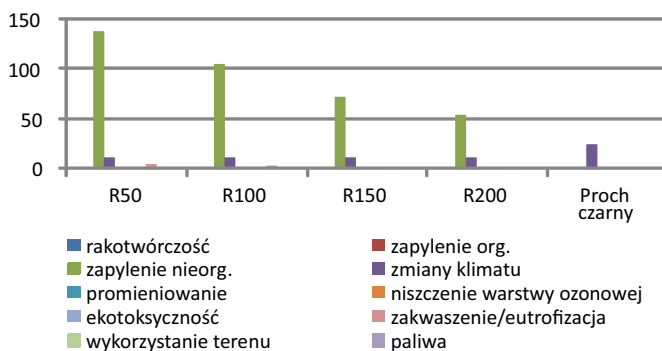
Na podstawie danych zestawionych na rys. 8 i 9 stwierdzić można, że głównymi obszarami oddziaływania są kategorie szkody zdrowie ludzkie – zapylenie związkami nieorganicznymi. Wartości kategorii wpływu dla tego rodzaju zapylenia, przy założeniu, że jest ono w zakresie 2,5  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ , czyli w zakresie wielkości drobin pyłu ujętego w bazach danych programu Sima Pro PhD, jest w przypadku tej grupy materiałów najbardziej istotne. Marginalne ilościowe znaczenie ma w tym przypadku wpływ ditlenku węgla na zmiany klimatu.

Na rys. 10 i 11 przedstawiono porównanie potencjalnego wpływu analizowanych materiałów wybuchowych odpowiednio w temperaturach spalania dla produktów Rocksplitter i 1896,7 K dla prochu czarnego dla kategorii szkody oraz dla kategorii wpływu.





**Rys. 10.** Wartości ekowskaźnika analizowanych materiałów w temperaturach spalania dla produktów Rocksplitter i 1896,7 K dla prochu czarnego dla kategorii szkód w metodzie *Ekowskaźnika 99* (niewidoczne wartości dla kategorii „Wykorzystanie zasobów”, gdyż są rzędu 0)



**Rys. 11.** Wartości ekowskaźnika analizowanych materiałów w temperaturach spalania dla produktów Rocksplitter i 1896,7 K dla prochu czarnego dla kategorii wpływu (wartości dla kategorii niewidocznych na rysunku są rzędu 0)

Dane pokazane na rys. 10 i 11 wskazują, że głównymi obszarami oddziaływania są kategorie szkody zdrowie ludzkie oraz jakość ekosystemu, a w ramach tych kategorii szkód największe znaczenie mają kategorie wpływu tj. zapylenie związkami nieorganicznymi, zmiany klimatu oraz zakwaszenie i eutrofizacja.

## 5. Podsumowanie

Analiza obciążeń środowiska została wykonana dla temperatur spalania testowanych mieszanin pirotechnicznych oraz temperatury normalnej 298 K. W przypadku potencjalnych zagrożeń środowiskowych istotna jest głównie temperatura 298 K, do której potencjalnie mogą się ochładzać produkty spalania w warunkach prowadzenia prac eksploatacyjnych. W tym przypadku wyższe wartości *Ekowskaźnika 99* uzyskano dla prochu czarnego (odpowiednio 31738 Pt). Przeprowadzone obliczenia zostały zrealizowane wyłącznie dla etapu spalania (wykorzystania) testowanych mieszanin i temperatury normalnej.

## Literatura

- [1] Barański K., Morawa R., Zrobok R., Koczyńska B. 2013. Wykorzystanie gazogeneratora w górnictwie i robotach inżynierskich. Konferencja Technika Strzelnicza w Górnictwie i Budownictwie, Ustroń 25-27.09.2013; ISBN: 978-83-7783-060-4, 23-32.
- [2] Maranda A., Florczak B., Gołabek B., Korytkowski B., Pyra J., Ciosmak H., Zrobok R. 2015. Rocksplitter – gazogenerator do urabiania złóż blocznych i realizacji specjalistycznych prac strzałowych. *Górnictwo Odkrywkowe* 56 (5): 49-56.
- [3] Orzechowski A., Powala D., Sierzputowski L., Witkowski W., Maranda A., Zrobok R. 2016. Badania mieszaniny aktywnej gazogeneratora typu Rocksplitter. *Przemysł Chemiczny* 95 (12): 2461-2464.
- [4] Zawadzka-Małota I., Zrobok R. 2016. Investigations of gaseous combustion products of pyrorechnic gas generator „ROCKSPLITTER™”. *Materiały Wysokoenergetyczne/High Energy Materials* 8: 27-32.
- [5] Bathelt H., Volk F., M. Weindel M., *The ICT – Thermodynamic Code (ICT – Code) Version 1.00, User’s Manual, 1988-2000*. Fraunhofer ICT.
- [6] Goedkoop P., Spriensma R. 2000. *The Eco-indicator 99. A Damage Oriented Method for Life Cycle Assessment*. The Netherlands : Methodology Report, PreConsultants.
- [7] Goedkoop M., Huijbregts M.A.J., Heijungs R., De Schryver A., Struijs J., Van Zelm R. 2009. *ReCiPe 2008: A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level*.
- [8] Hauschild M., Goedkoop M., Guinée J., Heijungs R., Huijbregts M., Jolliet O., Margni M., De Schryver A. 2008. *Recommendations based on existing environmental impact assessment models and factors for LCA – working draft*. 0.7.
- [9] Hauschild M., Goedkoop M., Guinée J., Heijungs R., Huijbregts M., Jolliet O., Margni M., De Schryver A. 2009. *Analysis of existing environmental impact assessment methodologies for use in life cycle assessment (LCA) – draft for public consultation*. ILCD.

Received: May 14, 2017

Revised: December 7, 2017

Published: December 20, 2017