

SYNTETYCZNY OPIS UZYSKANYCH WYNIKÓW, OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE I ZASTOSOWANIA PRAKTYCZNE

Projekt badawczy własny Nr N N209 440839
Parametryczna ocena cyklu życia materiałów wybuchowych górniczych

Instytut Przemysłu Organicznego

Rosnąca świadomość znaczenia ochrony środowiska, jak i wpływu wytwarzania oraz użytkowania wyrobów na stan środowiska, spowodowały wzrost zainteresowania rozwojem metod służących lepszemu zrozumieniu i określeniu tych wpływów. Jedną z technik umożliwiających ocenę oddziaływania wytwarzania wyrobów i usług na środowisko jest Ocena Cyklu Życia (LCA – ang. *Life Cycle Assessment*). Jest to metoda bardzo drobiazgową, trudną i długotrwałą w pełnym przeprowadzeniu. W pracy [1] autorzy wymieniają 37 narzędzi informatycznych dostępnych na rynku międzynarodowym w 1996 r. do jej wykonania. Korzenie LCA wywodzą się z dziedziny zwanej „Zielona chemia” [2,3], czyli takiego sposobu prowadzenia procesów przemysłu chemicznego, który nie byłby szkodliwy dla środowiska naturalnego człowieka, a ta zaś związana jest z ideą tzw. „zrównoważonego rozwoju”. A. Osypińska w pracy [4] definiuje pojęcie „zrównoważony rozwój” (ang. *Sustainable Development*) „jako taki rozwój, który zaspokaja bieżące potrzeby człowieka i jednocześnie nie zmniejsza szans przyszłych pokoleń na zaspokojenie ich potrzeb. Tak więc odwołuje się do naszego bezpieczeństwa oraz do bezpieczeństwa naszych dzieci i wnuków”. Chodzi o to, aby gospodarować racjonalnie zasobami surowców nieodnawialnych naszej planety zostawiając rezerwę dla nadchodzących pokoleń, a także ograniczać do minimum zanieczyszczenie środowiska. Jest to więc sposób na uzyskanie równowagi pomiędzy trzema obszarami życia i rozwoju działalności człowieka: ekonomicznym, społecznym i środowiskowym. Nie jest to jednak koncepcja łatwa w realizacji w skali globalnej [5].

Innym trudnym zagadnieniem jest kwestia wskaźników zielonej chemii oraz miar zrównoważonego rozwoju. Na ten temat w przeciągu ostatnich dwudziestu kilku lat ukazało się wiele publikacji, zarówno typu podręcznikowego, jak również w prasie naukowej oraz w Internecie. Jako przykład można tu przytoczyć prace [6-11]. Proponuje się w nich różne wskaźniki np.: Eco-Indicator 99, zużycia surowców, rozpuszczalników, katalizatorów, gospodarki atomami, wydajności procesu (przy ocenie procesów reakcyjnych), wody, wpływu na klimat i na zdrowie człowieka, wytwarzania odpadów (tzw. iloraz środowiskowy – E), zużycia energii, zużycia powierzchni pod inwestycję i wiele innych bardzo szczegółowych. Są one przydatne do opisu wpływu procesu na ludzi, klimat, środowisko oraz przy projektowaniu zagospodarowania przestrzennego terenu. Wykorzystywane są one w bazach danych różnych programów komputerowych przeznaczonych do prowadzenia analiz LCA.

Ocena cyklu życia materiałów wybuchowych górniczych (MWG), którą przeprowadzono w niniejszej pracy, jest pierwszą próbą tego typu badań. Literatura podaje szereg przykładów LCA dla materiałów budowlanych, drobnych sprzętów biurowych lub gospodarstwa domowego. Temat MWG jest szczególnie trudny nie tylko ze względu na brak dostępnych danych literaturowych, ale także ze względu na pozyskiwanie informacji dotyczących takich wyrobów oraz przeprowadzanie symulacji komputerowych i dostosowanie eko-wskaźników. Przeprowadzenie oceny cyklu życia MWG pozwala na wytypowanie najbardziej ekologicznego i nieszkodliwego dla człowieka oraz środowiska materiału wybuchowego. Jest to niewątpliwie kolejny krok w stronę zielonej i zrównoważonej chemii, w jakże trudnej branży MWG.

W ramach realizacji projektu badawczego Nr N N209 440839 przeprowadzono szczegółową analizę obecnych standardów środowiskowych (seria norm PN EN ISO 14000) dotyczących wymagań i zasad przeprowadzania analiz cyklu życia produktów (ang. *Life Cycle Assessment, LCA*). Jest to technika mająca na celu ocenę zagrożeń środowiskowych związanych z systemem wyrobu lub jego działaniem, zarówno poprzez identyfikowanie oraz ocenę ilościową zużytych materiałów i energii, oraz odpadów wprowadzanych do środowiska, jak i ocenę wpływu tych materiałów, energii i odpadów na środowisko. Ocena dotyczy całego okresu życia wyrobu lub działania począwszy od wydobycia i przetwórstwa surowców mineralnych, procesu produkcji wyrobu, dystrybucji, stosowania, wtórnego wykorzystywania i końcowego zagospodarowania oraz transportu. LCA przyporządkowuje badanie wpływu na środowisko do trzech obszarów szkód: jakość ekosystemu, zdrowie człowieka oraz zużycie zasobów. Aspekty i wpływy ekonomiczne i społeczne są zazwyczaj w badaniu pomijane.

Jedną z cech LCA jest to, że nie ma jednej metody jej przeprowadzenia. Zgodnie z normą organizacje mają swobodą we wdrażaniu LCA według normy, zgodnie z zamierzonym wykorzystaniem oraz wymaganiami organizacji. Analiza LCA składa się z czterech etapów.

Zasady i pełna struktura LCA obejmuje:

- określenie celu i zakresu LCA,
- inwentaryzację zbioru wejść i wyjść w cyklu życia danego wyrobu LCI (ang. *Life Cycle Inventory*),
- ocenę potencjalnych wpływów cyklu życia związanych z tymi wejściami i wyjściami LCIA (ang. *Life Cycle Impact Assessment*),
- fazę interpretacji rezultatów analizy oraz faz oceny wpływu w odniesieniu do celów badań.

LCA modeluje cykl życia wyrobu jako określony system wyrobu¹ pełniący jedną lub wiele funkcji. Podstawowa cecha systemu wyrobu charakteryzowana jest jego funkcją i nie może być definiowana wyłącznie w aspekcie wyrobów końcowych.

Systemy wyrobu składają się ze zbioru procesów jednostkowych, które są wzajemnie połączone strumieniami wyrobów pośrednich i/lub odpadów przeznaczonych do przetworzenia z innymi systemami wyrobu za pośrednictwem strumieni wyrobów oraz ze środowiskiem poprzez strumienie elementarne¹.

Granice systemu określają te procesy jednostkowe, które będą włączone do systemu. W sytuacji idealnej zaleca się modelowanie systemu wyrobu w taki sposób, aby wejścia i wyjścia na granicach systemu były strumieniami elementarnymi.

W ramach realizacji projektu przeprowadzono także analizę stanu prawnego UE i krajowego w zakresie oddziaływania środowiskowego MW stosowanych w górnictwie skalnym oraz gazowych produktów ich detonacji.

Użycie materiałów wybuchowych do celów cywilnych opiera się na wykorzystywaniu reakcji wybuchowej, której m. in. towarzyszą zjawiska mające wpływ na bezpieczeństwa ich

¹ **System wyrobu** – zbiór procesów jednostkowych wraz ze strumieniami elementarnymi i strumieniami wyrobu, które spełniają jedną lub więcej określonych funkcji i które modelują cykl życia wyrobu. Natomiast **strumień elementarny** to materiał lub energia wchodząca do badanego systemu, która została pobrana ze środowiska bez wcześniejszego przetworzenia przez człowieka, lub materiał lub energia opuszczająca badany system, która została uwolniona do środowiska bez kolejnego przetworzenia przez człowieka.

użycia: bardzo duża szybkość reakcji, powstawanie znacznych ilości produktów gazowych, wysoka temperatura i ciśnienie, efekt świetlny i akustyczny. Zjawiska te generują powietrzną falę uderzeniową, sejsmiczne drgania górotworu, rozrzut odłamków skalnych i wydzielanie dużej ilości gazów postrzałowych. Gazy postrzałowe powodują zanieczyszczenie atmosfery oraz mają negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Zasięg ich oddziaływania jest szacowany na 15 – 150 m. Do najbardziej toksycznych zalicza się NO_x i CO. Ich emisja towarzysząca użyciu poszczególnych rodzajów MW jest silnie zróżnicowana.

Stosowanie materiałów wybuchowych w górnictwie skalnym jest źródłem zagrożeń dla środowiska pracy i środowiska naturalnego. Warto podkreślić, że od dwudziestu lat obowiązuje **dyrektywa Rady 93/15/EWG z dnia 5 kwietnia 1993 r. w sprawie harmonizacji przepisów dotyczących wprowadzenia do obrotu i kontroli materiałów wybuchowych przeznaczonych do użytku cywilnego** która stanowi, że materiały wybuchowe muszą być tak zaprojektowane i wytworzone, aby można było się ich pozbyć w sposób minimalnie uciążliwy dla środowiska.

W przypadku materiałów wybuchowych dla górnictwa skalnego wybór granic systemu jest problemem złożonym, zwłaszcza gdy celem jest porównywanie wpływów środowiskowych różnych materiałów. Interesujące jest podejście technologiczne (od bramy do bramy) umożliwiające ocenę skutków środowiskowych użytych surowców i materiałów oraz operacji jednostkowych na poszczególnych etapach procesu wytwarzania. W analizie rodzajów procesów produkcji materiałów wybuchowych górniczych, w części obejmującej analizę wejść i wyjść dla wybranych obiektów na etapie produkcji wytypowano do analizy LCA cztery materiały wybuchowe:

- Metanit specjalny
- Dynamit
- Emulsyjny materiał wybuchowy wytwarzany luzem
- Emulsyjny materiał wybuchowy wytwarzany w postaci naboju (tzw. „nabojowany”).

Metanit zostały wytypowane ze względu na dominujące wykorzystywanie w podziemnych zakładach górniczych. Proces technologiczny otrzymywania metanitu polega, w głównej mierze, na dokładnym wymieszaniu składników. Parametrem krytycznym jest energochłonność przygotowania poszczególnych składników, które muszą być rozdrobnione, przesiane i wysuszone.

Dynamity należą do grupy MW bardzo często stosowanych w górnictwie podziemnym i tylko nieznacznie w odkrywkowym. Technologia otrzymywania tych klasycznych MW także w głównej mierze polega na dokładnym wymieszaniu składników, w trakcie którego nie zachodzą przemiany chemiczne.

MWE są powszechnie stosowane w zakładach górniczych niewęglowych. W kopalniach podziemnych stosowane są MWE nabojowane, podczas gdy w zakładach odkrywkowych – MWE luzem. Proces technologiczny ich produkcji składa się z operacji przygotowania surowców (emulgatora, fazy organicznej, roztworu azotanów) wytworzenia emulsji, dozowania składników stałych, wymieszania, uczulenia, nabojowania, chłodzenia i pakowania w przypadku MWE nabojowanych. Ponieważ MWE nie zawierają w swoim składzie substancji kancerogennych są określane umownie jako ekologiczne. Technologia produkcji MWE jest opisywana jako całkowicie bezpieczna i praktycznie bezodpadowa. Produkcja MWE luzem prowadzi do powstania niewielkich ilości odpadów: 1,64 kg/Mg MWE, z czego 26,2% to materiały zanieczyszczone MW. W przypadku produkcji MWE nabojowanych powstaje ich nieco większa ilość. Produkcja materiałów tradycyjnych (metanit i dynamit), obciąża środowisko 2-3 krotnie większą ilością odpadów w porównaniu

do MWE, z tym że w każdym przypadku, masa wytwarzanych odpadów jest niska, na poziomie kilku kilogramów na 1 Mg MW.

Poważniejsze różnice w oddziaływaniu na środowisko są związane z technologicznym zużyciem energii:

- metanit – 141,78 kWh/Mg,
- dynamit – 135,13 kWh/Mg,
- MWE luzem – 299,67 kWh/Mg i
- MWE nabojowany – 367,25 kWh/Mg.

Produkcja MWE jako bardziej energochłonnych będzie zatem mniej korzystna środowiskowo na etapie produkcji. Poczynione porównania, mają jedynie charakter orientacyjny, odnoszą się bowiem do jednostki masy MW, podczas gdy analiza LCA do jednostki funkcjonalnej, np. 1 Mg urobku.

Granice systemu obejmujące jedynie wytwarzanie gotowego wyrobu z surowców o różnym stopniu przetworzenia upraszczają model, a uzyskane w ten sposób wyniki oceny oddziaływania środowiskowego nie uwzględniają wszystkich zalet i wad porównywanych materiałów wybuchowych. Materiały wybuchowe, podobnie jak paliwa ciekłe, należą do grupy produktów, których wykorzystanie zgodne z przeznaczeniem, jest związane z przekształceniem praktycznie całej masy użytego produktu w substancje gazowe emitowane do atmosfery. Oczywiście pełny zakres oddziaływań towarzyszących detonacji obejmuje również hałas, drgania, wypadki oraz zanieczyszczenie wód podziemnych powodowane infiltracją wód opadowych zanieczyszczonych produktami detonacji oraz pozostałościami niespalonego materiału wybuchowego. Wydaje się jednak, że decydujące znaczenie dla oddziaływania środowiskowego mają emisje do atmosfery.

O wyborze obiektów do badań zdecydowała struktura zużycia MW w ostatnich latach, gdzie dominującą grupą GMW są materiały wybuchowe emulsyjne luzem oraz MWE w nabojach. W grupie MW plastycznych dominuje dynamit. W granulowanych i ziarnistych saletrol. W podgrupie MW proszkowych dominujący udział mają metanity specjalne.

Informacje dotyczące kluczowych procesów zostały pobrane z miejsca produkcji. Informacje pierwotne zebrane zostały na podstawie dokumentacji technicznej wyrobów, sprawozdań z pomiarów emisji, wywiadów z technologami, pracownikami działów zakupów i konstrukcji. Dane dotyczące mniej istotnych, z punktu widzenia oddziaływania na środowisko, procesów i materiałów zostały pobrane z baz danych zawartych w programie SimaPro typu Generic lub Ecoinvent. Wszystkim wytypowanym MW określono schematy cykli życia w ujęciu modularnym.

Wszystkie systemy sięgają tak zwanego, drugiego poziomu dostawców. Jako, że podstawą badania LCA w niniejszym projekcie jest wykazanie zmian w wielkości oddziaływania na środowisko wynikającej głównie ze zmian w zakresie produkcji, zakresy geograficzne danych są takie same, natomiast czasowe i technologiczne inne. Zakres geograficzny kształtuje się od lokalnego do krajowego. W efekcie część danych (głównie dotycząca miejsca produkcji) ma charakter miejscowo specyficzny i pochodzi ze ściśle określonego źródła, inne mają charakter ogólnokrajowy. Użytkowanie oraz końcowe zagospodarowanie, ze względu na ogólnopolski i europejski zasięg sprzedaży, mogą być realizowane na terenie całej Polski. Zakresy czasowe prezentowanych MW są zbliżone.

W analizie cyklu życia w etapie LCI należy określić bilans materiałowy i energetyczny. Tabela 1 określa bilans materiałowy średnich składów analizowanych MW.

Tabela 1. Średnie składy analizowanych MW.

Nazwa materiału	Składnik	Zawartość procentowa [%]
Saletrol	azotan(V) amonu	94
	olej	6
Metanit specjalny	nitrogliceryna/nitroglikol (60/40)	6
	azotan(V) amonu	60
	chlorek sodu	30
	guar gum	1
	mączka drzewna	3
Dynamit	nitrogliceryna/nitroglikol (60/40)	25
	azotan(V) amonu	65
	mączka drzewna	2
	guar gum	0,8
	nitroceluloza	1
	mączka żytnia	2
	skrobia	2,5
	parafina	1,5
	amina III rzędowa C35 – plastyfikator	0,1
centralit	0,1	
Materiał wybuchowy emulsyjny luzem	azotan(V) amonu	60
	azotan(V) wapnia	20
	woda	13
	olej	5
	emulgator	2
Materiał wybuchowy emulsyjny nabożowany	azotan(V) amonu	50
	azotan(V) sodu	10
	woda	10
	olej	5
	emulgator	3
	wosk/parafina	3
	mikrobalony	3
	saletra granulowana	16

Dla wytypowanych do analizy LCA materiałów wybuchowych górniczych opracowano schematy technologii ich otrzymywania oraz tzw. diagramy przepływu dla technologii wytwarzania poszczególnych MWG, ukazujące granice ocenianego systemu. Zaprezentowano także szczegółowe bilanse energetyczne elementów wejściowych/wyjściowych poszczególnych etapów ocenianych procesów wytwarzania analizowanych MWG.

W ramach realizacji harmonogramu projektu Wojskowa Akademia Techniczna oraz Politechnika Radomska (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu) zakupiły program SimaPro 7.2.3. PhD, a Instytut Przemysłu Organicznego program SimaPro 7.2.3. Professional w celu przeprowadzenia pełnych analiz cykli życia materiałów wybuchowych górniczych wytypowanych do dalszej analizy tzn. saletrolu, dynamitu, metanitu specjalnego oraz materiału wybuchowego

emulsyjnego luzem i w postaci nabojuwanej. W oparciu o informacje producenta oprogramowania, firmy PreConsultants, zostały pobrane, dostępne na stronie internetowej (tzn. www.pre.nl), instrukcje:

- SimaPro 7 – Introduction into LCA,
- SimaPro 7 – Database Manual (Methods Library),
- The Eco-indicator 99. A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. Methodology Report nr 1999/36A,
- CEDA 4.0 User's Guide.

Powyższe materiały umożliwiły zapoznanie z zakupionym oprogramowaniem. Następnie przeprowadzona została instalacja oprogramowania Sima Pro7.3, aktualizacja baz danych oraz oprogramowania do wersji Sima Pro7.3.2.

W metodzie CML Baseline profil środowiskowy odnoszony był do 10 rekomendowanych wskaźników podstawowych tj. uszczuplenie zasobów naturalnych (ADP), potencjał globalnego ocieplenia (GWP), potencjał niszczenia warstwy ozonowej (ODP), ekotoksyczność dla ludzi (HTP), ekotoksyczność wody słodkiej (FAETP), ekotoksyczność wody morskiej (MAETP), ekotoksyczność gleby (TETP), potencjał eutrofizacji (EP), potencjał zakwaszenia (AP), potencjał utleniania w troposferze (POCP).

W metodzie Ekowskaźnika profil środowiskowy odnoszony był do 11 kategorii wpływu: kancerogenność, skutki oddechowe wywołane związkami organicznymi oraz nieorganicznymi, radioaktywność, niszczenie warstwy ozonowej, ekotoksyczność, eutrofizacja, zakwaszenie, zajęcie terenu oraz zużycie surowców odnawialnych i nieodnawialnych. Wszystkie 11 kategorii oceniano w odniesieniu do trzech głównych kategorii szkody tj.: **zdrowie człowieka, skutki ekologiczne i zużycie zasobów**.

Z danych przedstawionych w sprawozdaniu z realizacji projektu wyraźnie widać, iż wśród 10 kategorii stanowiących pole potencjalnego oddziaływania w metodzie CML Baseline, zaledwie kilka z nich wykazuje wyraźną dominację i są to ekotoksyczność wody morskiej i słodkiej, potencjał cieplarniany oraz zakwaszenie. W metodzie Ekowskaźnika dominujący wpływ kategorii można określić jako zużycie paliw, zmiany klimatu oraz problemy oddechowe wynikające z obecności związków nieorganicznych oraz kancerogenność.

Ważone wartości kategorii szkody w metodzie Ekowskaźnika pozwoliły uznać za najmniej uciążliwe środowiskowo: saletrol oraz materiał wybuchowy emulsyjny, których profile środowiskowe uzależnione były od składnika podstawowego tzn. azotanu(V) amonu i przesunięte były w stronę znacznego zużycia zasobów. Wartość punktów eko-wskaźnika dla saletrolu oszacowano na poziomie około 510 Pt, a dla materiału wybuchowego emulsyjnego na poziomie około 420 Pt.

Najbardziej uciążliwy środowiskowo materiał wybuchowy to dynamit. Wartość punktów eko-wskaźnika dla tego materiału wyniósł około 1800 Pt. Profil środowiskowy dynamitu przesunięty był w stronę niekorzystnego wpływu na zdrowie człowieka wynikających z obecności potencjalnie rakotwórczych nitroestrów oraz znacznego wykorzystania energii. Wartość punktów eko-wskaźnika dla metanitu specjalnego określono na poziomie 700 Pt. W profilu dominował niekorzystny wpływ kategorii szkody – zdrowie człowieka, związanej z obecnością nitroestrów oraz energochłonnością. Profil środowiskowy przesunięty był w stronę składników podstawowych.

Na podstawie uzyskanych danych można uznać, iż najbardziej uciążliwy pod względem zużycia energii w odniesieniu do jednostki funkcyjnej tzn. tony MW jest materiał wybuchowy emulsyjny luzem, następnie dynamit, metanit specjalny oraz saletrol (wartość zero). Wartości zużywanej w procesie produkcji 1 tony MW wynosiły odpowiednio 309,67 kWh dla 1 tony MW emulsyjnego luzem, 135,15 kWh dla 1 tony dynamitu, 141,78 kWh dla 1 tony metanitu specjalnego, ale pamiętać należy że energochłonność dynamitu i metanitu uzależniona jest od oceny całego cyklu życia tych materiałów. Bardziej niekorzystny środowiskowo jest według metody CML Baseline dynamit, dlatego nawet większe zużycie energii metanitu specjalnego w stosunku do dynamitu nie powoduje w tym przypadku większej energochłonności procesu produkcji w odniesieniu do całego procesu i jednostki funkcyjnej określonej jako otrzymanie 1 tony MW.

W ocenie bilansu materiałowego zaproponowano sposób oceny polegający na wytypowaniu spośród wszystkich składników MW składników preparatu, które są materiałami niebezpiecznymi i wymienione są z nazwy w kartach charakterystyki substancji niebezpiecznej. Na podstawie uzyskanych w pracy danych stwierdzić można, iż dominujący wpływ na środowisko dla saletrolu ma azotan(V) amonu, dla MWE emulsyjnego ma azotan(V) amonu oraz azotan(V) sodu, a dla dynamitu i metanitu specjalnego azotan(V) amonu oraz mieszanina nitrogliceryny i nitroglikolu.

Ostatnim kryterium jakie wzięto pod uwagę jest emisyjność procesu detonacji. Na podstawie danych uzyskanych w projekcie można wysnuć wniosek, że w kategorii zakwaszenie i eutrofizacja emisje z procesu detonacji odpowiadają sumarycznym wpływom z całego cyklu życia MW.

Zaproponowana metodyka wstępnej propozycji kategoryzacji uciążliwości oparta jest na odniesieniu do zawartości w strukturze materiału składników, które są klasyfikowane jako materiały niebezpieczne, pozwoliło to na zaklasyfikowanie MW zgodnie z tabelą 2.

Tabela 2. Tabela zbiorcza zaproponowanej metodyki oceny uciążliwości środowiskowej analizowanych MW.

Wskaźniki eko-technologiczne np. zawartości materiałów wybuchowych	Saletrol	MWE luzem	Dynamit	Metanit specjalny
Energochłonność	słabo	bardzo	średnio	średnio
Surowcochłonność	słabo	słabo	bardzo	słabo
Wpływ na zmiany klimatu	bardzo	słabo	słabo	słabo
Eko-toksyczność dla ludzi	bardzo	słabo	słabo	słabo
Eko-toksyczność dla środowiska wodnego	bardzo	słabo	słabo	średnio

Ustalono, że aby zaklasyfikować materiał jako surowcochłonny należy przeanalizować wartość w klasie zużycia zasobów odnawialnych i nieodnawialnych od materiałów niebezpiecznych składników mieszaniny, bo wartość ta jako kg równoważnika Sb przekracza 90% w pełnym cyklu życia praktycznie wszystkich wytypowanych do analizy MW. Aby materiał zaklasyfikować jako bardzo ekotoksyczny dla ludzi, należy uwzględnić toksyczność dla ludzi (HTP) jako kg równoważnika 1,4 DCB gdyż przekracza ona 80% dla materiałów wybuchowych za wyjątkiem saletrolu, a słabo ekotoksyczny dla ludzi jeżeli wartość ta nie przekracza 50% (saletrol). Materiał klasyfikować można jako bardzo ekotoksyczny dla

środowiska, jeżeli toksyczność dla środowiska FAETP i MAETP jako kg równoważnika 1,4 DCB przekraczają 80%, a słabo ekotoksyczny dla środowiska jeżeli wartość ta nie przekracza 50%. W kolejnym kroku należy te wartości porównać, już nie procentowo, ale ilościowo.

Chcąc określić poziom szkodliwości dla środowiska procesów technologicznych wytwarzania materiałów wybuchowych górniczych zdecydowano wykorzystać do tego celu niektóre wskaźniki podawane w literaturze. Wytypowano dwa poniżej wymienione wskaźniki: efektywności materiałowej (wykorzystania surowców / zasobów naturalnych) oraz efektywności energetycznej (wykorzystania energii) dla procesu produkcji MWG.

- **Wskaźnik efektywności materiałowej, E_M**

$$E_M = \Sigma \text{masy odpadów (Mg)} / \text{masa produktu (1 Mg MWG)} \text{ (ew. } * 100\% \rightarrow E_{M\%})$$

- **Wskaźnik efektywności energetycznej (wykorzystania energii), E_E**

$$E_E = \Sigma \text{energii zużytej w procesie produkcji MWG (MJ)} / \text{masa produktu (1 Mg MWG)} \text{ (ew. } * 100\% \rightarrow E_{E\%})$$

Tabela 3. Wartości wskaźników E_M i E_E dla różnych MWG.

L.p.	Rodzaj materiału wybuchowego	Wskaźnik E_M	Wskaźnik E_E
1.	Saletrol	0	936,00*
2.	Metanit specjalny	0,005	492,59
3.	Dynamit	0,006	486,47
4.	MW Emulsyjny luzem	0,002	1078,81
5.	MW Emulsyjny nabojuwany	0,003	1332,90

* 1 l oleju – 39,0 MJ (www.e-petrol.pl), do produkcji 1 tony saletrolu zużyto 24 l oleju

Zaproponowano także wskaźnik, charakterystyczny dla MWG, związany z ilością energii generowanej podczas wybuchu ładunku o hipotetycznej masie 1 Mg MWG. Jest to związane z potencjalną pracą, jaką może wykonać w górotworze dany materiał wybuchowy oraz z ilością energii niezbędnej do wyprodukowania takiej ilości tego materiału. Ma więc decydujące znaczenie dla jego wartości użytkowej w aspekcie opłacalności produkcji.

- **Wskaźnik wydajności energetycznej MWG, E_{WE}**

$$E_{WE} = \text{Ilość energii wytworzonej w wybuchu 1 Mg MWG (MJ)} / \Sigma \text{energii zużytej do wyprodukowania 1 Mg MWG (MJ)} \text{ (ew. } * 100\% \rightarrow E_{WE\%})$$

Propozycja kategoryzacji wydajności energetycznej MWG przedstawia się jak poniżej:

$$\begin{aligned} E_{WE} \geq 7,0 & \text{ MWG bardzo wydajny} \rightarrow \text{kat. 1} \\ E_{WE} \geq 5,0 & \text{ MWG wydajny} \rightarrow \text{kat. 2} \\ E_{WE} \geq 3,0 & \text{ MWG średnio wydajny} \rightarrow \text{kat. 3} \\ E_{WE} \geq 1,0 & \text{ MWG słabo wydajny} \rightarrow \text{kat. 4} \\ E_{WE} < 1,0 & \text{ MWG nieopłacalny} \rightarrow \text{kat. 5} \end{aligned}$$

Innym sposobem oceny MWG mogą być tzw. „wskaźniki porównawcze”, które można utworzyć porównując ze sobą różne MWG przyjmując jeden z nich za „MWG odniesienia”. Z pewnych względów opisanych poniżej uznano, iż do tego celu dobrze nadaje się **saletrol**.

Saletrol jest najprostszym materiałem wybuchowym górniczym (MWG) składającym się tylko z 2 składników: azotanu amonowego (saletry amonowej 94,5%) oraz oleju (diesel 5,5%). Oba składniki są nietoksyczne dla człowieka zgodnie z klasyfikacją unijną

rozporządzenia CLP, dlatego można uznać **saletrol** za MWG nietoksyczny jako całość i przyjąć go za wzorzec dla wskaźnika toksyczności MWG (**I_{TOX}**). Saletrol ma w metodzie CML BASELINE dla oceny LCA naliczoną określoną ilość punktów dla 10 podstawowych rekomendowanych wskaźników tej metody, więc wskaźniki porównawcze można opisać w poniższy sposób (w odniesieniu i przeliczeniu końcowym do saletrolu):

- **Wskaźnik uszczuplenia zasobów naturalnych**

$$W_{UZM} = \frac{U_{MW}}{U_{sal.}}$$

- **Wskaźnik zakwaszenia**

$$W_Z = \frac{Z_{MW}}{Z_{sal.}}$$

- **Wskaźnik eutrofizacji**

$$W_E = \frac{E_{MW}}{E_{sal.}}$$

- **Wskaźnik efektu cieplarnianego**

$$W_{EC} = \frac{EC_{MW}}{EC_{sal.}}$$

- **Wskaźnik uszczuplenia warstwy ozonowej**

$$W_O = \frac{O_{MW}}{O_{sal.}}$$

- **Wskaźnik utleniania w troposferze – smog**

$$W_S = \frac{S_{MW}}{S_{sal.}}$$

Na podstawie analizy LCA stwierdzono, że oprócz nitroestrów, największy wpływ na środowisko wywiera azotan(V) amonu – główny surowiec do produkcji materiałów wybuchowych górniczych. Ponieważ metanit specjalny, jak i MWE zawierają najmniej azotanu amonu, wywierają najmniej szkodliwy wpływ na środowisko. Jest to jednak daleko idący wniosek. Do produkcji metanitu specjalnego, podobnie jak do produkcji dynamitu, zużywa się także nitroestry w ilości 60 kg/Mg metanitu oraz 250 kg/Mg dynamitu. Do produkcji dynamitu stosuje się także nitrocelulozę. Ze względu na uciążliwą środowiskowo produkcję nitroestrów, można stwierdzić, że metanit specjalny oraz dynamit nie są materiałami obojętnymi dla środowiska. Program SimaPro7 nie podaje specyfikacji nitroestrów, przez co nierozwiązany pozostaje problem analizy środowiskowej dla tych surowców. Nierozwiązany jest też wpływ azotanu sodu, jednego z surowców do produkcji MWE, na środowisko.

Porównanie eko-wskaźników porównawczych opartych na obliczeniach uzyskanych metodą CML BASELINE pokazuje wyraźnie, iż w trzech głównych kategoriach zagrożeń:

- Toksyczność dla ludzi,
- Degradacja środowiska,

- Zmiany atmosfery / klimatu,

MWG takie jak: materiał wybuchowy emulsyjny (MWE), dynamit i metanit wykazują wskaźniki korzystniejsze od saletrolu, dla którego przyjęto umowny wskaźnik o wartości 1. Najkorzystniejsze (najmniejsze) wartości wykazują wskaźniki dla MWE, można więc uznać, iż ten właśnie MWG wywiera najmniejszy negatywny wpływ na zdrowie ludzi i środowisko naturalne oraz klimat planety.

W pracy zastosowano jednostkę funkcyjną określoną jako 1 Mg wyprodukowanego i zdetonowanego MW oraz jednostkę odniesienia ciepła wybuchu. Ciepło wybuchu podobnie jak produkty detonacji wyznaczono z wykorzystaniem kodów numerycznych. Wartości ciepła wybuchu dla Mg poszczególnych MW wynosiły:

- 3983 [kJ] dla saletrolu,
- 2010 [kJ] dla metanitu specjalnego nabojowanego,
- 4590 [kJ] dla dynamitu nabojowanego,
- 3498 [kJ] dla materiału wybuchowego emulsyjnego nabojowanego,
- 3311 [kJ] dla materiału wybuchowego emulsyjnego luzem.

Wartości eko-wskaźnika dla 1 Mg MW zostały podzielone przez odpowiednią wartość oznaczonego ciepła wybuchu i w taki sposób otrzymano wartość ekowskaźnika dla każdego kg/kJ MW. W zastosowanej klasyfikacji zaproponowano wartość 4500 Pt jako graniczną, zatem wartości ekowskaźnika poniżej 4500 Pt charakteryzują MW ekologiczne, a powyżej 4500 Pt nieekologiczne. W przypadku zastosowanej jednostki odniesienia wartość graniczna zastosowano 1,2 kg/kJ. MW o wartościach poniżej 1,2 kg/kJ charakteryzują MW ekologiczne, a powyżej 1,2 kg/kJ nieekologiczne. Wyniki klasyfikacji na podstawie wyników ekowskaźnika dla poszczególnych MW w odniesieniu do jednostki funkcyjnej 1 Mg przedstawia tabela 4, a wyniki klasyfikacji na podstawie wyników ekowskaźnika dla poszczególnych MW w odniesieniu do jednostki odniesienia ciepła wybuchu przedstawia tabela 5.

Tabela 4. Propozycje klasyfikacji na podstawie wyników eko-wskaźnika dla poszczególnych MWG w odniesieniu do jednostki funkcyjnej 1 Mg.

	Wartość ekowskaźnika [Pt]	Klasyfikacja na podstawie ekowskaźnika
SL	4365	ekologiczny
DN	8328	nieekologiczny
MSN	3142	ekologiczny
MWEL	3590	ekologiczny
MWEN	3936	ekologiczny

Tabela 5. Propozycje klasyfikacji na podstawie wyników eko-wskaźnika dla poszczególnych MWG w odniesieniu do jednostki odniesienia ciepła wybuchu.

	Wartość wskaźnika [kg/kJ]	Klasyfikacja na podstawie ciepła wybuchu
SL	1,096	ekologiczny
DN	1,814	nieekologiczny

MSN	1,563	nieekologiczny
MWEL	1,084	ekologiczny
MWEN	1,125	ekologiczny

Na podstawie tabel 4 i 5 zauważyć można istotny wpływ zastosowanej jednostki funkcyjnej czy też odniesienia w szczególności dla metanitu specjalnego nabożowanego, który w zależności od zastosowanej jednostki klasyfikowany jest jako ekologiczny lub nieekologiczny. Metanit specjalny to materiał posiadający najniższe ciepło wybuchu (2010 kJ) oraz generujący najmniejszą ilość produktów wybuchu ze względu na znaczną ilość NaCl, co jest przyczyną rozbieżności w ocenie uwzględniającej 1 Mg wyrobu i 1 kg/ kJ MW.

W ramach realizacji niniejszego projektu opracowano i przetestowano metodykę komputerowego obrazowania schematów oceny cyklu życia MWG w oparciu o tablice inwentaryzacyjne z wykorzystaniem baz danych Ecoinvent programu Sima Pro 7.3.2 oraz z wykorzystaniem programu do obliczania produktów detonacji opracowanego przez Zakład Materiałów Wybuchowych Wojskowej Akademii Technicznej. W pracy analizowano ostatni etap cyklu życia MW tzn. etap detonacji, oznaczony symbolem C1. Określono, że w analizie cyklu życia dominujący wpływ ma etap produkcji. W związku z powyższym podjęto próbę zbadania wpływu tzw. analizy „od bramy do bramy” wyłącznie dla etapu detonacji. Ze względu na znaczące zużycie saletrolu w odkrywkowych zakładach górniczych w latach 2000 ÷ 2009, które wynosiło średnio około 53 % oraz średnie procentowe asortymentowe zużycie około 4,5 % w podziemnych zakładach górniczych do dalszej analizy wytypowano saletrol.

Zaprezentowanie w pracy metodyki oceny cyklu życia oraz przeprowadzenie wszystkich faz badania LCA dla wybranych MW pozwoliło na określenie następujących wniosków końcowych:

- ❖ faza produkcji i transportu pozazakładowego stanowi znikome źródło wpływu w stosunku do fazy użytkowania (detonacji) w odniesieniu do pełnego cyklu życia,
- ❖ istnieje pewna grupa dominujących kategorii wpływu MW i należą do nich efekt cieplarniany, toksyczność dla ludzi, ekotoksyczność wody morskiej oraz zakwaszenie i eutrofizacja,
- ❖ dominujące znaczenie w ocenie odgrywa zastosowanie właściwej, odnoszącej się do etapu użytkowania, jednostki funkcyjnej – właściwszą jednostką w ocenach porównawczych MWG wydaje się być ciepło wybuchu,
- ❖ w ocenach porównawczych należy stosować te same współczynniki normalizacji i ważenia (m.in. wersje kulturowe),
- ❖ wszystkie zaproponowane metody oceny pełnego cyklu życia pozwoliły uznać dynamit za najmniej korzystny środowiskowo MW, a najbardziej korzystny MWE luzem,
- ❖ metanit specjalny to materiał posiadający najniższe ciepło wybuchu (2010 kJ) oraz generujący najmniejszą ilość produktów wybuchu ze względu na znaczną ilość NaCl, co jest przyczyną rozbieżności w ocenie uwzględniającej 1 Mg wyrobu i 1 kJ/ kg MW.

Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania metodyki LCA do oceny oddziaływania MW na środowisko, ale z uwzględnieniem właściwie określonej jednostki funkcyjnej. Bez względu na technologię dominujący wpływ na środowisko generują MW w procesie ich detonacji, dlatego też w tym obszarze należy doskonalić procesy wpływające

na zmniejszenie oddziaływania MW na środowisko. Najbardziej ekologicznymi w pełnej ocenie cyklu życia są materiały wybuchowe emulsyjne, w szczególności luzem, gdyż prowadzą do niższych oddziaływań na środowisko, aniżeli pozostałe materiały z grupy ekologicznych zgodnie z przeprowadzoną oceną Ekowskażnika i CML Baseline dla jednostki funkcyjnej 1 kJ/ kg MW.

Literatura

1. D. M. Menke, G. A. Davis, B. W. Vigon - "Evaluation Of Life-Cycle Assessment Tools", Hazardous Waste Branch, Environment Canada, August 1996
2. Paul T. Anastas and Rebecca L. Lankey - „Life cycle assessment and green chemistry: The Yin and Yang of Industrial Ecology“, Green Chemistry, 2000, 2, 289–295
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons, Inc., Green Chemistry, Vol.12, str. 799-818
4. A. Osypińska – „Ekologia, społeczeństwo, gospodarka — koncepcja zrównoważonego rozwoju”. Materiał internetowy
5. Ewa Mazur-Wierzbicka – „Koncepcja zrównoważonego rozwoju jako podstawa gospodarowania środowiskiem przyrodniczym”. Materiał internetowy.
http://mikroekonomia.net/system/publication_files/979/original/2.pdf?1315227136
6. The Eco-indicator 99. A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. Manual for Designers. The Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, October 2000
7. Elmar Heinzle, Diane Weirich, Franz Brogli, Volker H. Hoffmann, Guntram Koller, Marcel A. Verduyn, and Konrad Hungerbuhler – “Ecological and Economic Objective Functions for Screening in Integrated Development of Fine Chemical Processes. 1. Flexible and Expandable Framework Using Indices”, Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 3395-3407
8. Ivan Muñoz Ortiz – “Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment”, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2006
9. Alexiei A. Lapkin – “Metrics of Green Chemical Technology”, Department of Chemical Engineering University of Bath, UK, July 2002. Materiał internetowy.
http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/eng/research/suspro/metrics_overview_for_crystal_2002.pdf
10. Jacques Auge – „A new rationale of reaction metrics for green chemistry. Mathematical expression of the environmental impact factor of chemical processes”, Green Chem., 2008, 10, 225–231
11. Bill Tallis at al. – “The Sustainability Metrics. Sustainable Development Progress Metrics”. Recommended for Use in the Process Industries, Institution of Chemical Engineers, Sustainable Development Working Group. Materiał internetowy.
http://nbis.org/nbisresources/metrics/triple_bottom_line_indicators_process_industries.pdf