

prof. dr hab. inż. JERZY S. MICHALIK
mgr AGNIESZKA GAJEK
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Przewidywanie tworzenia się niebezpiecznych substancji chemicznych podczas poważnych awarii przemysłowych

Przedstawione w publikacji *Substancje niebezpieczne powstające podczas poważnych awarii przemysłowych* [1] dane i wnioski jednoznacznie wykazują, że różnice w układach chemicznych, występujących w analizowanych awariach, rodzaje procesów i operacji jednostkowych oraz różne scenariusze awarii mają zasadniczy wpływ na tworzenie się substancji niebezpiecznych w trakcie awarii.

Z punktu widzenia realnych zagrożeń poważnymi awariami przemysłowymi, szczególnie istotne jest wzięcie pod uwagę możliwości powstawania i uwalniania substancji o najbardziej niebezpiecznych właściwościach, czyli o małych wartościach Q_1 .

Wymagania przepisów

Przepisy Unii Europejskiej – zarówno wcześniejsze [2], jak i obecnie obowiązująca Dyrektywa Seveso II [3] – zawierają zapisy, nakazujące uwzględnianie podczas identyfikacji obiektu zagrażającego poważną awarią przemysłową także substancji, które mogą powstać w określonej ilości w warunkach awaryjnych.

- Art. 2. Dyrektywy Seveso II – *Zakres stosowania* stanowi m.in.:
Dla celów niniejszej dyrektywy, obecność *niebezpiecznych substancji* oznacza faktyczną bądź przewidywaną obecność tych substancji w zakładzie albo prawdopodobną obecność takich substancji, jeśli mogą one powstać w przypadku utraty kontroli nad przemysłowym procesem chemicznym, w ilościach równych bądź przekraczających wartości wymienione w części 1. i 2. załącznika I (załącznik I = kryteria kwalifikacyjne – przyp. autorów).
- Art. 3. Dyrektywy Seveso II – *Definicje*, punkt 4:
4) *niebezpieczna substancja* oznacza substancję, mieszaninę lub preparat wymienione w załączniku I, części 1., lub spełniające kryteria wyszczególnione w załączniku I, części 2. i obecne jako surowiec, produkt, produkt uboczny, pozostałość bądź produkt

pośredni, włączając te substancje, co do których można przypuszczać, że mogą powstać w wyniku awarii.

Również nowe polskie przepisy dotyczące przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym – ustawa – Prawo ochrony środowiska [4] oraz rozporządzenie ministra gospodarki (MG) [5] regulują omawianą kwestię w podobny sposób.

Ustawa – Prawo ochrony środowiska [4]:

- art. 3, pkt 37:

Ileokroć w ustawie jest mowa o:

37) substancji niebezpiecznej – rozumie się przez to jedną lub więcej substancji albo mieszaniny substancji, które ze względu na swoje właściwości chemiczne, biologiczne lub promieniotwórcze mogą, w razie nieprawidłowego obchodzenia się z nimi, spowodować zagrożenie życia lub zdrowia ludzi lub środowiska; substancją niebezpieczną może być surowiec, produkt, półprodukt, odpad, a także substancja powstała w wyniku awarii;

- art. 248, ust. 2.:

2. Do zakładu, w którym przewiduje się możliwość wystąpienia substancji niebezpiecznej lub do zakładu, w którym powstanie tej substancji jest możliwe w trakcie procesu przemysłowego, przepis ust. 1. stosuje się w zależności od przewidywanej ilości substancji niebezpiecznej mogącej znaleźć się w zakładzie.

Rozporządzenie MG [5]:

- Uwagi zawarte w załączniku, pkt 1:

1. Ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku, należy odnosić zarówno do warunków normalnej pracy zakładu, jak i takich, w których przewiduje się możliwość wystąpienia substancji niebezpiecznej, szczególnie podczas awarii przemysłowej. Należy także uwzględnić maksymalne ilości substancji niebezpiecznych, jakie mogą wystąpić w zakładzie.

Przytoczone postanowienia przepisów krajowych [4,5] dotyczące kwestii uwzględniania w procedurze zaliczania

zakładu do kategorii zwiększonego (ZZR) albo dużego (ZDR) ryzyka poważnej awarii przemysłowej substancji, które nie występują w normalnych warunkach procesu lub magazynowania, lecz które mogą powstać w razie awarii, są jednoznaczne i nie wymagają dodatkowych komentarzy.

Podstawowe założenia przyjęte w celu przewidywania powstawania substancji

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy od 2001 r. prowadzone są prace mające na celu opracowanie narzędzi ułatwiających przewidywanie i przynajmniej półilościową ocenę niebezpiecznych substancji chemicznych, które w określonych sytuacjach mogą powstać w warunkach awaryjnych.

Na podstawie informacji i danych z poddanych analizie awarii [1] można podjąć próbę określenia sposobów i wstępnych zaleceń dotyczących przewidywania powstawania dodatkowych niebezpiecznych substancji chemicznych w warunkach awaryjnych.

Liczba możliwych układów chemicznych jest ogromna, liczba możliwych scenariuszy awaryjnych, przyczyn awarii oraz procesów i operacji jednostkowych jest także bardzo duża. Jak wynika z wykonanych analiz, również liczba substancji, które mogą z dużym prawdopodobieństwem powstać w trakcie awarii, jest znacząca.

W związku z tym, w odniesieniu do przewidywania powstawania niebezpiecznych substancji, nieobecnych w normalnych warunkach, proponujemy przyjąć następujące zasady i założenia:

1. Przy przewidywaniu powstawania niebezpiecznych substancji chemicznych należy przede wszystkim zwrócić szczególną uwagę na substancje o najmniejszych wartościach progowych Q_1 ,

czyli substancje o najbardziej intensywnych cechach niebezpieczeństwa (zagrożeniach). Są to:

- substancje bardzo toksyczne (T+), zawarte w części 1. kryteriów kwalifikacyjnych – substancje nazwane (różne, z reguły bardzo małe wartości Q_i) oraz substancje zaklasyfikowane do kategorii nr 1 – substancje bardzo toksyczne, część 2. kryteriów kwalifikacyjnych, wartości progowe $Q_i = 5/20$ t odpowiednio dla ZZR i ZDR [5]
 - niektóre substancje toksyczne (T), zawarte zarówno w części 1. kryteriów kwalifikacyjnych (np. chlor), lub zaklasyfikowane do kategorii nr 2, część 2. kryteriów (wartości progowe $Q_i = 50/200$ t dla ZZR/ZDR odpowiednio [5]), które mogą powstawać w dużych ilościach ze względu na duże masy substancji, z których lub w wyniku oddziaływania których mogą one powstawać
 - substancje skrajnie łatwo palne (F+), ujęte w części 1. kryteriów kwalifikacyjnych i – w szczególności – w kategorii nr 8 części 2. kryteriów (wartości progowe $Q_i = 10/50$ t dla ZZR/ZDR odpowiednio [5]), które w warunkach awaryjnych (często również w warunkach normalnych) występują w postaci gazowej (lub znajdują się w stanie nadkrytycznym albo w postaci ciekłej przy temperaturach powyżej ich temperatur wrzenia)
 - substancje wybuchowe (E), przede wszystkim substancje objęte kategorią nr 5 w części 2. kryteriów kwalifikacyjnych (wartości progowe $Q_i = 10/50$ t dla ZZR/ZDR odpowiednio [5]), w szczególności substancje posiadające określenia rodzaju zagrożenia R2 oraz R3, a także substancje spełniające kryteria podklas zagrożenia (HD) według ADR [6] 1.1, 1.2 oraz 1.3.
2. Przy przewidywaniu powstawania substancji, na podstawie wniosków wynikających z analiz dotychczasowych awarii, należy przede wszystkim, w zasadzie jedynie, rozpatrywać następujące trzy rodzaje zdarzeń (procesów fizykochemicznych):
- 1) pożary
 - 2) reakcje niekontrolowane (*runaway reactions*)
 - 3) reakcje niepożądane.

Przez wymienione rodzaje zdarzeń (procesy fizykochemiczne) będziemy rozumieć:

- **pożary** – pożary z udziałem substancji chemicznych, obecnych w zakładzie (uczestniczących w procesie lub wytwarzanych) oraz/ lub magazynowanych;
- **reakcje niekontrolowane** – reakcje chemiczne między substancjami obecnymi w procesie, których szybkość w warunkach awaryjnych wzrasta w takim stopniu, że systemy kontrolne oraz/lub operatorzy nie są w stanie przywrócić jej do warunków normalnych lub reakcje, które nie zachodzą w normalnych warunkach, lecz które w sytuacji awaryjnej lub w wyniku utraty kontroli mogą zostać zapoczątkowane i gwałtownie się rozwinąć – np. egzotermiczne reakcje polimeryzacji, hydrolizy, procesy

autokatalityczne (przy utracie kontroli chłodzenia reaktora, przypadkowym wprowadzeniu wody lub niewłaściwych substancji lub zanieczyszczeń);

- **reakcje niepożądane** – reakcje zachodzące w wyniku zetknięcia się ze sobą w sytuacji awaryjnej dwóch (lub większej liczby) reagujących ze sobą substancji chemicznych, które w normalnych warunkach są od siebie odseparowane.
3. Przewidywanie powstawania nowych substancji niebezpiecznych w wyniku **reakcji niepożądanych** jest stosunkowo łatwe i nieskomplikowane. Ponieważ są to reakcje przebiegające w wyniku nieplanowanego kontaktu substancji chemicznych realnie obecnych w instalacjach, magazynach, rurociągach itp., takie reakcje łatwo przewidzieć, rozpatrując zdarzenia awaryjne prowadzące do ich uwolnienia oraz możliwego kontaktu.
4. Jeśli natomiast chodzi o przewidywanie możliwości powstawania substancji niebezpiecznych w wyniku **pożarów lub reakcji niekontrolowanych** – sprawa staje się znacznie bardziej trudna i skomplikowana. W obu bowiem rodzajach zdarzeń ich przebieg jest uwarunkowany nie tylko rodzajem instalacji lub procesu, rodzajem i charakterystykami początkowych (realnie występujących) substancji chemicznych (prekursorów), lecz także w ogromnym stopniu zależy od zmieniających się gwałtownie i radykalnie warunków fizykochemicznych tych procesów (rodzaj i przebieg pożaru, zmienne parametry reakcji niekontrolowanej, w tym temperatury i ciśnienia).

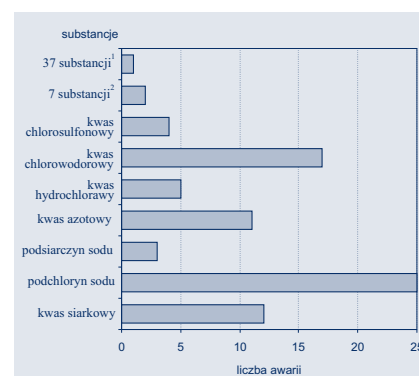
Różnorodność tych uwarunkowań sprawia, że w wyniku pożarów i reakcji niekontrolowanych z udziałem tych samych substancji początkowych (prekursorów) mogą powstać krańcowo różne nowe substancje niebezpieczne. Zresztą w wyniku gwałtownych zmian warunków przebiegu procesów zachodzących w trakcie pożaru lub reakcji niekontrolowanej substancje początkowe mogą ulegać drastycznym zmianom (np. struktura substancji organicznych), zanim rozwiną się procesy chemiczne prowadzące do tworzenia końcowych produktów – nowych substancji niebezpiecznych.

Z powyższego wynika, że podejście do analizy zagrożeń powstawania substancji niebezpiecznych w trakcie pożarów i reakcji niekontrolowanych wymaga szerokiej i pogłębionej analizy możliwych mechanizmów przebiegu procesów prowadzących do tworzenia tych nowych substancji.

Powstawanie substancji niebezpiecznych w wyniku reakcji niepożądanych

Na podstawie analiz wykonanych przez autorów opracowania EUCLID [7] stwierdzono, że w analizowanych awariach przemysłowych, w reakcjach niepożądanych wystąpiło 50 różnych substancji, a układy chemiczne uczestniczące w tego typu awariach były stosunkowo proste.

Dane z tych analiz stanowią cenną informację, pomocną w przewidywaniu powstawania substancji niebezpiecznych w rezultacie reakcji niepożądanych. Przedstawiono je na rys. 1.



Rys. 1. Substancje występujące w awariach spowodowanych reakcjami niepożądanymi [7]

¹) substancje występujące w jednej awarii: aceton, akrylonitryl, amoniak, arsen, azotan amonu, azotyn sodu, beryl, brom, chlor, chlorek glinu, chlorek siarki, cyjanohydryna acetonu, cynk, dichromian amonu, dichromian potasu, diizocyjanian heksametylenu, dimetylodichlorosilan, etanol, ftalocyjani-na miedzi, glin, kwas fluorowodorowy, kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas trichloroizocyjanurowy, metylotrichlorosilan, octan butylu, podchloryn wapnia, siarczan glinu, siarczan sodu, siarka, tetrachlorek cyny, tiocyjanian amonu, trichlorek fosforu, węgiel wapnia, wodorek litowoglinowy, wodorofluorek sodu, wodorosiarczyn sodu

²) substancje występujące w dwóch awariach: azotan sodu, bezwodnik octowy, chlorek żelaza, nad-tlenek wodoru, tetrachlorek krzemu, tetrachlorek ty-tanu, wodorotlenek sodu

Jak wynika z rys. 1. w awariach z udziałem reakcji niepożądanych brały udział substancje o dość prostej budowie i małej masie cząsteczkowej. Ta obserwacja pozwala na sformułowanie wniosku o ograniczonej liczbie możliwych mechanizmów powstawania substancji niebezpiecznych oraz o ograniczonej liczbie substancji niebezpiecznych, które mogą powstać w takich układach chemicznych.

Na podstawie analiz zaistniałych awarii z udziałem reakcji niepożądanych oraz na podstawie ogólnych rozważań fizykochemicznych można określić kryteria służące do przewidywania powstawania

w sytuacjach awaryjnych substancji niebezpiecznych, będących wynikiem możliwych reakcji niepożądanych. W tabeli 1. przedstawiono kryteria uwzględniające najbardziej istotne możliwości powstawania takich substancji z uwzględnieniem omówionych wcześniej zasad i założeń.

Jak wynika z tabeli 1., do celów przewidywania powstawania nowych niebezpiecznych substancji chemicznych w wy-

Analiza awarii wykazała [7], że w 78 zakładach, w których miały miejsce awarie z udziałem reakcji niepożądanych, wariant 1. (zob. tabela 2.) tych reakcji zaistniał 68 razy, a wariant 2. reakcji niepożądanych – 30 razy. Odpowiednie dane przedstawiono w tabeli 2.

Należy podkreślić, że w przypadku powstawania substancji niebezpiecznych w wyniku reakcji niepożądanych możli-

Tabela 1
OGÓLNE KRYTERIA PRZEWIDYWANIA POWSTAWANIA SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH W TRAKCIE AWARII SPOWODOWANYCH REAKCJAMI NIEPOŻĄDANYMI [7]

Klasyfikacja EWG	F	O	C (a)	C (b)	R14	R15	R29	R31	R32
F	N	W	U	U	U	U	U	U	U
O	W	Ś	U	U	W	W	U	U	U
C (a)	U	U	N	W	Ś	Ś	Ś	E	E
C (b)	U	U	W	N	Ś	Ś	Ś	Z	Z
R14	U	W	Ś	Ś	W	Z	Z	U	U
R15	U	W	Ś	Ś	Z	W	Z	U	U
R29	U	U	Ś	Ś	Z	Z	E	U	U
R31	U	U	E	Z	U	U	U	E	Z
R32	U	U	E	Z	U	U	U	Z	E

Klasy lub określenia zagrożenia substancji niebezpiecznych: C (a) – żrące (kwasy); C (b) – żrące (zasady); F – wysoce łatwo palne; O – utleniające; R14 – reaguje gwałtownie z wodą; R15 – kontakt z wodą powoduje uwolnienie skrajnie łatwo palnych gazów; R29 – kontakt z wodą powoduje uwolnienie toksycznych gazów; R31 – kontakt z kwasem powoduje uwolnienie toksycznych gazów; R32 – kontakt z kwasem powoduje uwolnienie bardzo toksycznych gazów

Poziom prawdopodobieństwa: Z – nie występuje; N – niski; Ś – średni; W – wysoki; E – skrajnie wysoki (ekstremalny); U – na podstawie ogólnych przesłanek nie daje się jednoznacznie określić – wymaga indywidualnego podejścia

niku reakcji niepożądanych należy uwzględniać nie tylko substancje niebezpieczne ujęte w kryteriach kwalifikacyjnych Dyrektywy Seveso II [3] i w przepisach polskich [5]. W rozpatrywanym przypadku są to substancje wysoce (i skrajnie) łatwo palne (F, F+), utleniające (O) oraz substancje zaliczone do „innych kategorii” w części 2. kryteriów kwalifikacyjnych – kategoria nr 10, zwroty określające zagrożenie: R14, R15 oraz R29.

Uwzględniając zagrożenia związane z substancjami powstającymi w trakcie awarii w wyniku reakcji niepożądanych, niezbędne jest wzięcie pod uwagę także następujących substancji niebezpiecznych, nie ujętych w „sewesowskich” kryteriach kwalifikacyjnych:

- substancji żrących (klasa C):
 - kwasy
 - zasady
- substancji, którym przypisano zwroty R określające rodzaje zagrożeń:
 - R31 – kontakt z kwasem powoduje uwolnienie toksycznych gazów
 - R32 – kontakt z kwasem powoduje uwolnienie bardzo toksycznych gazów.

we jest łatwe określenie ilości tworzonych związków na podstawie prostych zależności stechiometrycznych.

Powstawanie substancji niebezpiecznych w wyniku reakcji niekontrolowanych oraz pożarów

Jak już wspomniano, przewidywanie powstawania w trakcie awarii substancji niebezpiecznych w wyniku reakcji niekontrolowanych i pożarów jest sprawą skomplikowaną. Nie tylko ze względu na zmieniające się, w przypadku utraty kontroli nad zachodzącymi procesami, warunki zachodzenia reakcji chemicznych. Przede wszystkim z uwagi na ogromną liczbę możliwych przemian fizykochemicznych i wielką liczbę możliwych substancji, które mogą powstać w wyniku przemian istniejących substancji lub reakcji między nimi.

Przypomnijmy, że liczba substancji ujętych w kryteriach kwalifikacyjnych wynosi ponad 2200. Zostały one przedstawione w rozwiniętych kryteriach kwalifikacyjnych [8,9].

Z tych względów, ograniczymy rozważania dotyczące powstawania substancji

Tabela 2
CZĘSTOTLIWOŚĆ ZAISTNIAŁYCH WARIANTÓW REAKCJI NIEPOŻĄDANYCH W ANALIZOWANYCH AWARIACH PRZEMYSŁOWYCH [7]

Wariant reakcji niepożądanych	Reakcje niepożądane	Liczba zdarzeń
Wariant 1.	F + O	42
	C (a) + C (b)	12
	R14 / R15 + O	14
Razem		68
Wariant 2.	C (a) + R31	29
	C (a) + R32	1
	R29 (+ woda)	0
Razem		30

niebezpiecznych w wyniku reakcji niekontrolowanych oraz w wyniku pożarów do następujących grup substancji lub kategorii substancji:

Grupa (1)

Substancje niebezpieczne ujęte w części 1. kryteriów kwalifikacyjnych – *substancje nazwane*, którym zostały przypisane najniższe wartości progowe Q_i , to znaczy wartości mniejsze niż, lub równe 5/50 t dla ZZR/ZDR odpowiednio. Czyli pierwszą grupę rozważanych substancji stanowią:

- (1) substancje nazwane o wartościach progowych $Q_i \leq 5/50$ t (szczególnie niebezpieczne)

Ze względu na częste występowanie w procesach oraz w zaistniałych awariach niektórych fluorowców (F, Cl) oraz ich wysoką reaktywność, a w szczególności chloru, zostaną one także uwzględnione w rozważaniach. Wartości progowe Q_i tych fluorowców (część 1. kryteriów kwalifikacyjnych) wynoszą:

- F : $Q_i = 10/20$ t (zaliczony do T+)
Cl : $Q_i = 10/25$ t (zaliczony do T)

Grupa (2)

Substancje bardzo toksyczne (T+), objęte kategorią nr 1 części 2. kryteriów kwalifikacyjnych:

- (2) substancje zaklasyfikowane do kategorii T+ o wartościach progowych $Q_i = 5/20$ t

Grupa (3)

Substancje skrajnie łatwo palne (F+), objęte kategorią nr 8 części 2. kryteriów kwalifikacyjnych:

- (3) substancje zaklasyfikowane do kategorii F+ o wartościach progowych $Q_i = 10/50$ t

Uwaga: w odniesieniu do skrajnie łatwo palnych gazów, chodzi tutaj o ich postać gazową; w postaci skroplonej mają one wartości progowe $Q_i = 50/200$ t (poz. 14. części 1. kryteriów)

Grupa (4)

Substancje wysoce wybuchowe, objęte kategorią nr 5 części 2. kryteriów kwalifikacyjnych:

(4) substancje kategorii E o zwrotach określających zagrożenie R2 oraz R3 i substancje zaklasyfikowane według zasad UN/ADR [6] do podklas (HD) 1.1, 1.2 oraz 1.3 o wartościach progowych $Q_i = 10/50$ t

Możliwości powstawania substancji niebezpiecznych zaliczonych do powyższych grup (1), (2), (3) oraz (4) będą rozważane łącznie w odniesieniu do obu rodzajów zdarzeń awaryjnych (procesów fizykochemicznych), tzn.:

- reakcji niekontrolowanych
- pożarów.

Takie podejście wymaga uzasadnienia i skomentowania. Otóż chodzi tu o drastycznie zmieniające się warunki w jakich zachodzą takie reakcje chemiczne, jak rozkład lub synteza substancji chemicznych, polimeryzacja związków organicznych lub rozkład polimerów, reakcje wysokotemperaturowe itp. Przy tym podejściu pożary o różnych możliwych rodzajach (typach) będziemy traktować przede wszystkim jako czynnik powodujący gwałtowne zmiany warunków zachodzenia odpowiednich reakcji chemicznych: powstające wysokie temperatury, źródło ciepła niezbędnego do przebiegu wielu procesów fizykochemicznych, zmiany ciśnienia i innych parametrów fizykochemicznych (np. atmosfery utleniające lub redukcyjne, zmiany postaci fazowej substancji, parowanie).

W tym kontekście łączne rozpatrywanie reakcji niekontrolowanych i pożarów jest zasadne. Chodzi tu bowiem, podkreślimy to raz jeszcze, o warunki procesów fizykochemicznych.

Należy jednak uwzględnić także i to, że pożar każdego rodzaju (typu) rozpatrywany w sensie fizykochemicznym, jest procesem spalania, czyli utleniania substancji palnych, łatwo palnych i skrajnie łatwo palnych. W wyniku procesów spalania powstają różne produkty, przede wszystkim tlenki (węgla, siarki, azotu i inne), policykliczne węglowodory aromatyczne oraz wiele tzw. produktów ubocznych spalania. Liczne bezpośrednie produkty spalania posiadają właściwości nie-

bezpieczne (niektóre z nich są ujęte w kryteriach kwalifikacyjnych) i dlatego istnieje konieczność ilościowej oceny powstawania szczególnie niebezpiecznych produktów spalania.

Chodzi przede wszystkim o monotlenek węgla (CO) – substancję skrajnie łatwo palną (F+), ale również toksyczną (T), która może powstać w dużych ilościach; ditlenek siarki (SO₂) – również substancję toksyczną (T), tlenki azotu (np. ditlenek (NO₂), będące substancjami bardzo toksycznymi (T+) oraz tlenki niektórych metali, które są rakotwórcze lub bardzo toksyczne.

Niezwykle ważnym przy rozważaniu **pożarów** jest zwrócenie uwagi na możliwość powstawania **polichlorodibenzo-dioksyn** (PCDD), bardzo często powstających w trakcie awarii [1]. W wielu badaniach wykazano, że utworzenie dioksyn jest zawsze możliwe w warunkach niskotemperaturowego spalania w obecności substancji organicznych i chloru.

Również w **wyniku procesów spalania** może być łatwo utworzony **fosgen** [1]. Powstający monotlenek węgla (CO) może reagować z rodnikami chloru, tworząc fosgen, jeśli temperatura nie przekracza 400 °C.

Tak więc, rozpatrując pożary jako procesy spalania, należy przede wszystkim ocenić możliwość powstawania NO₂, PCDD i fosgeny (COCl₂) oraz CO i szeregu innych tlenków i ocenić ich ilości. Wartości progowe Q_i niektórych z tych substancji są ekstremalnie lub bardzo małe.

Ocena możliwości powstawania niebezpiecznych substancji w wyniku reakcji niekontrolowanych oraz pożarów

Uwzględniając przedstawione wcześniej założenia dokonano oceny możliwości powstawania substancji niebezpiecznych zaliczonych do grup (1), (2), (3) i (4) w wyniku reakcji niekontrolowanych i pożarów. Materiały te stanowią obszernie opracowanie i z tego względu nie ma możliwości ich dostatecznie pełnego omówienia w ograniczonych ramach niniejszego artykułu. W związku z tym tutaj przedstawiono skrótowo najbardziej istotne wnioski wynikające z tych ocen. Pełne informacje dotyczące dyskusowanych zagadnień zostaną opublikowane w przygotowanej do druku monografii, która będzie wydana nakładem CIOP jeszcze w tym roku [10].

Na podstawie analizy mechanizmów i ocen możliwości powstawania niebezpiecznych substancji chemicznych w wyniku reakcji niekontrolowanych oraz pożarów, poniżej przedstawiono wykazy substancji niebezpiecznych, których powstawanie w warunkach awaryjnych jest najbardziej prawdopodobne. Substancje niebezpieczne uszeregowano według poziomu prawdopodobieństwa ich powstawania z uwzględnieniem dodatkowego zagrożenia jakie one wnoszą, określanego jako **znaczenie**. Chodzi tu o relacje między wartościami progowymi utworzonych substancji a wartościami progowymi prekursorów powstających substancji. Ekstremalnie, bardzo duże lub duże **znaczenie** powstania w trakcie awarii danej substancji odpowiada sytuacji, kiedy powstająca substancja ma znacznie mniejsze wartości progowe od wartości Q_i jej prekursorów, czyli jest od nich bardziej niebezpieczna.

Natomiast powstanie substancji o wartościach progowych większych niż wartości Q_i prekursorów będzie zdarzeniem nieistotnym lub mało istotnym z punktu widzenia zagrożeń (np.: powstanie znaczących ilości substancji F+ ($Q_i = 10/50$ t), kiedy jej prekursorami są substancje T+ ($Q_i = 5/20$ t) będzie oznaczało faktycznie zmniejszenie potencjału zagrożeń).

1. Ekstremalnie duże znaczenie oraz prawdopodobieństwo powstawania w wyniku reakcji niekontrolowanych i pożarów jest charakterystyczne dla:

- 1) PCDD/PCDF (substancje nazwane, $Q_i = 0,001/0,001$; w przypadku braku prekursorów – prawdopodobieństwo ich powstawania jest również duże)
- 2) fosgen (substancje nazwane, $Q_i = 0,3/0,75$ t; bez prekursorów – prawdopodobieństwo powstawania również jest duże).

2. Bardzo duże znaczenie oraz prawdopodobieństwo powstawania w wyniku reakcji niekontrolowanych i pożarów charakteryzuje:

- 1) benzydyny i/lub jej sole (substancje nazwane, rakotwórcze, $Q_i = 0,5/2$ t; bez prekursorów – powstawanie praktycznie niemożliwe)
- 2) nitroaminy (substancje nazwane, rakotwórcze, $Q_i = 0,5/2$ t; bez prekursorów powstawanie praktycznie niemożliwe)
- 3) etery chlorometylowe (substancje nazwane, rakotwórcze, $Q_i = 0,5/2$ t; bez prekursorów prawdopodobieństwo powstawania małe)
- 4) siarkowodór (T+, F+, wartości progowe H₂S jako substancji bardzo toksycznej $Q_i = 5/20$ t; bez prekursorów średnie prawdopodobieństwo powstawania)
- 5) acetylen (F+, substancje nazwane, $Q_i = 5/50$ t; bez prekursorów – małe).

3. Duże znaczenie oraz prawdopodobieństwo powstawania w wyniku reakcji niekontrolowanych i pożarów charakteryzuje:

- 1) trwoderek fosforu (fosfina; substancje nazwane, $Q_i = 0,2/1t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo bardzo małe)
- 2) nitrozoaminy (substancje nazwane, rakotwórcze, $Q_i = 0,5/2t$; bez prekursorów – bardzo małe prawdopodobieństwo)
- 3) 1,3-propanosulton (substancje nazwane, rakotwórcze, $Q_i = 0,5/2t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo bardzo małe)
- 4) dimetylosiarczan (substancje nazwane, rakotwórcze, $Q_i = 0,5/2t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo małe)
- 5) aldehyd akrylowy (T+, $Q_i = 5/20t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo małe)
- 6) tlenki azotu NO_x (T+, $Q_i = 5/20t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo średnie)
- 7) cyjanki CN^- (T+, $Q_i = 5/20t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo średnie)
- 8) halogenki wodoru –HX (T+, $Q_i = 5/20t$; bez prekursorów prawdopodobieństwo również duże)
- 9) fluorowce (substancje nazwane, fluor: $Q_i = 5/50t$ (T+), brom: $Q_i = 20/100t$ (T+), chlor: $Q_i = 150/25t$ (T); bez prekursorów prawdopodobieństwo bardzo małe)
- 10) ketony (T+, $Q_i = 5/20t$; bez prekursorów powstawanie niemożliwe).

4. Średnie znaczenie oraz prawdopodobieństwo powstawania w wyniku reakcji niekontrolowanych i pożarów charakteryzuje następujące substancje lub grupy substancji:

- 1) izocyjanian metylu (substancje nazwane, $Q_i = -/0,15t$)
- 2) azydki (T+)
- 3) azydytyny (T+)
- 4) substancje R- NO_2 (T+, E)
- 5) anizydyny (T+)
- 6) halogenki boru BX_3 (T+)
- 7) estry fluorowcowane (T+)
- 8) chlorek dimetylosulfonylu (T+)
- 9) fluorowcowane węglowodory aromatyczne (T+)
- 10) fluorowcowane węglowodory alifatyczne (T+)
- 11) (1-naftylo)tiomocznik – ANTU (T+)
- 12) estry fosforowe (T+)
- 13) formaldehyd (substancje nazwane, $Q_i = 5/50t$)
- 14) niskocząsteczkowe alifatyczne utlenione węglowodory (T+)
- 15) substancje R- NH_2 (T+).

Na obecnym etapie prac nie jest możliwe podanie informacji o powstawaniu w trakcie awarii substancji wysoce wybuchowych (kategoria nr 5 części 2. kryteriów kwalifikacyjnych, $Q_i = 10/50t$ [5]). Wiąże się to z dokonanymi ostatnio zmianami kryteriów kwalifikacyjnych w odniesieniu do kategorii (klas) substancji wybuchowych [8,9]. Należy przy tym zwrócić uwagę na następujące okoliczności:

- w dotychczasowych kryteriach kwalifikacyjnych liczba substancji zaliczanych do kategorii nr 5 (substancje R3) była niewielka (10 substancji)
- w związku ze zmianami kryteriów kwalifikacyjnych w odniesieniu do substancji wybuchowych – obecnie do kategorii nr 5 należy zakwalifikować 108 substancji o zwrotach R2 i R3 oraz zaklasyfikowanych według ONZ/ADR [6] do podklas (HD) 1.1, 1.2 i 1.3, niezbędne jest przeprowadzenie odpowiednich analiz, co będzie przedmiotem kolejnego etapu prac CIOP z tego zakresu.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Michalik J.S., Gajek A. *Substancje niebezpieczne powstające podczas poważnych awarii przemysłowych*. Bezpieczeństwo Pracy 10(375), 2002, s. 14-18
- [2] Council Directive 82/501/EEC on the major-accident hazards of certain industrial activities. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1990 (tekst jednolity). Tekst polski: Dyrektywa Rady 82/501/EWG w sprawie zagrożenia poważnymi awariami przez niektóre rodzaje działalności przemysłowej. Prawo ochrony środowiska Wspólnoty Europejskiej, tom 3: Chemikalia, zagrożenia przemysłowe i biotechnologie. Wyd. MOSZNiL i PPIU GEA, Warszawa 1994, s. 136

- [3] Council Directive 96/82/EC on the control of major-accident hazards involving dangerous substances. OJ L 10, 14.01.1997, p. 13. Tekst polski: Dyrektywa Rady 96/82/WE dotycząca zarządzania zagrożeniami poważnymi awariami z udziałem substancji niebezpiecznych. CIOP, Warszawa 1998

- [4] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska. DzU nr 62, poz. 627

- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. DzU nr 58, poz. 535

- [6] Umowa Europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych – ADR (Sporządzona w Genewie 30 września 1957 r., stan prawny na dzień 1 stycznia 1999 r.). ITS, Warszawa 1999

- [7] Cozzani V., Zanelli S. *EUCLID – A Study on Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters*. European Commission, JRC, ISIS, Ispra, Italy, MAHB, EUR 17351 EN, ECSC-EEAEC, Brussels -Luxembourg 1997

- [8] Michalik J.S., Kijęńska D.T., Gajek A. *Wykonywanie procedury zgłoszenia zakładów o zwiększonym oraz o dużym ryzyku poważnej awarii przemysłowej*. Poradnik. CIOP, Warszawa 2001

- [9] Michalik J.S., Gajek A. *Zmienione kryteria kwalifikacyjne i odpowiadające im zmiany w bazie danych o substancjach „sewesowskich”*. CIOP, Warszawa 2002

- [10] Michalik J.S., Gajek A. *Tworzenie się niebezpiecznych substancji chemicznych podczas poważnych awarii przemysłowych*. CIOP, Warszawa 2002

Centralny Instytut Ochrony Pracy

poleca uwadze Czytelników nowe monografie z dziedziny przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym

„Program zapobiegania awariom i system zarządzania bezpieczeństwem w zakładach zwiększonego oraz dużego ryzyka poważnej awarii przemysłowej”

Autorzy: J.S. Michalik, W. Domański

Książka może być bardzo pomocna dla zakładów zobowiązanych przez nowe przepisy do opracowania i przedłożenia komendantom wojewódzkim lub powiatowym PSP oraz wojewódzkim inspektorom ochrony środowiska programu zapobiegania awariom. (Cena 20 zł)

„Tworzenie się niebezpiecznych substancji chemicznych podczas poważnych awarii przemysłowych”

Autorzy: J. S. Michalik, A. Gajek

Na podstawie analizy danych o kilkuset poważnych awariach przemysłowych przedstawiono informacje o najczęściej występujących scenariuszach awarii, niebezpiecznych substancjach chemicznych uczestniczących w tych awariach oraz powstających w ich trakcie. Omówiono warunki fizykochemiczne określające możliwości tworzenia się szczególnie niebezpiecznych substancji chemicznych. Publikacja powinna być bardzo pomocna dla zakładów zobowiązanych do wykonywania procedur przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym, dla instytucji wykonujących funkcje nadzoru w tej dziedzinie, a także dla placówek badawczych oraz szkół wyższych. (Cena 20 zł)

Publikacje można nabyć lub zamówić w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy
fax: (022) 623 36 93, e-mail: basuc@ciop.pl