

nie narzędzie wspomagające prowadzenie analiz ekonomicznych w obszarze bhp w przedsiębiorstwach. Program ten oparty jest na modelu uwzględniającym wszystkie istotne składniki wpływające na koszty bhp. W związku z tym program komputerowy AKK v.2.0. powinien stanowić odpowiednie narzędzie ułatwiające zarówno monitorowanie kosztów bhp, jak i ekonomiczną ocenę skuteczności podejmowanych działań prewencyjnych w przedsiębiorstwie. Może być więc wykorzystany do podejmowania w przedsiębiorstwach optymalnych ekonomicznie decyzji inwestycyjnych w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy. Program ten jest szczególnie zalecany do oceny ekonomicznej wdrażanych w przedsiębiorstwach systemów zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy.

#### PIŚMIENICTWO

- [1] *The costs and benefits of occupational safety and health*. Dublin, European Foundation for the improvement of Living and Working Conditions 1998
- [2] Oxenbrough M. S., Marlow P. S. *Economic models for Ergonomists*. International encyclopaedia of ergonomics and human factor. Edited by W. Karwowski. London, Taylor & Francis 2000
- [3] Pawłowska Z., Rzepecki J. *Zarządzanie bhp w przedsiębiorstwie. Aspekty ekonomiczne*. Inspektor Pracy, nr 4(218), 2001
- [4] Fuller C. *Modelling continuous improvement and benchmarking processes through the use of safety-benefit curves*. XVI<sup>th</sup> World Congress on Safety and Health at Work, 26-31 May 2002, Vienna
- [5] Grundel G. *Economical reflection of occupational safety and health (OSH)*. XVI<sup>th</sup> World Congress on Safety and Health at Work., 26-31 May 2002, Vienna
- [6] PN-N-18004:2001: *Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy*. Wytyczne
- [7] Rzepecki J. *Bhp w przedsiębiorstwie – model analizy kosztów i korzyści*. Bezpieczeństwo Pracy, nr 2(367), 2002
- [8] Rzepecki J. *Cost – benefits analysis of occupational health and safety management in the enterprises*. XVI<sup>th</sup> World Congress on Safety and Health at Work, 26-31 May 2002, Vienna
- [9] Pawłowska Z., Rzepecki J. *Impact of Economic incentives on costs and benefits of occupational health and safety*. International Journal of Safety and Ergonomics, Special Issue 2000, 71-83
- [10] Pawłowska Z., Rzepecki J. *Wpływ stymulatorów ekonomicznych na koszty bezpieczeństwa i higieny pracy*. Inspektor Pracy, nr 9 (211), 2000
- [11] Pawłowska Z., Rzepecki J. *Metoda obliczania kosztów wypadków przy pracy w przedsiębiorstwie*. Bezpieczeństwo Pracy, nr 9(326), 1998
- [12] Cichy B. *Kodeks pracy po nowelizacji*. Ośrodek Doradztwa i Szkolenia. Warszawa – Jaktorów 2002

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

## Substancje niebezpieczne powstające podczas poważnych awarii przemysłowych

Analiza poważnych awarii przemysłowych wykazała, że w wielu przypadkach w trakcie ich przebiegu powstały niebezpieczne substancje chemiczne, nie występujące w normalnych warunkach procesu lub magazynowania.

Wiele z tych substancji charakteryzowało się bardzo niebezpiecznymi właściwościami – były to substancje bardzo toksyczne, wybuchowe o wysokim stopniu wybuchowości oraz skrajnie łatwo palne. A więc substancje o małych wartościach progowych  $Q_1$ , ustalonych w części 1. kryteriów kwalifikacyjnych – substancje nazywane, lub określonych w części 2. obejmującej kategorie (klasy) substancji (*Dyrektywa Seveso II* [1] oraz przepisy polskie [2,3]).

Powstawały także w licznych przypadkach substancje niebezpieczne innych kategorii, zarówno tych, które zostały ujęte w kryteriach kwalifikacyjnych, posiadających relatywnie duże wartości  $Q_1$ , jak i innych kategorii, których *Dyrektywa Seveso II* nie uwzględnia.

#### Informacje o awariach

Analiza zaistniałych poważnych awarii została wykonana przez V. Cozzani oraz S. Zanelli w pracy zatytułowanej *EUCLID – A Study on Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters (Studium na temat emisji niepożądanych związków związanej z katastrofami przemysłowymi)*, która została wykonana na zlecenie Komisji UE w ramach działań koordynowanych przez Major – Accident Hazards Bureau – MAHB (Biuro Zagrożeń Poważnymi Awariami) w Joint Research Centre i opublikowana [4].

Analizę poddano dane o 550 awariach. Liczba awarii, w których uczestniczyły niebezpieczne substancje chemicz-

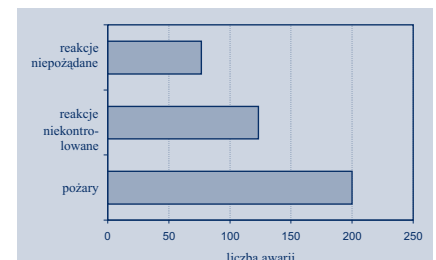
ne, i w których powstały lub prawdopodobnie powstały dodatkowe substancje niebezpieczne wynosiła 406. W sumie w analizowanych zdarzeniach awaryjnych wystąpiło ponad 350 substancji chemicznych [4].

Szczególną uwagę zwrócono na zdarzenia awaryjne, w których wystąpiły pożary, reakcje wymknęły się spod kontroli oraz wystąpiły reakcje niepożądane, prowadzące do powstania (lub prawdopodobnego powstania) substancji niebezpiecznych, nie występujących w normalnych warunkach danego procesu.

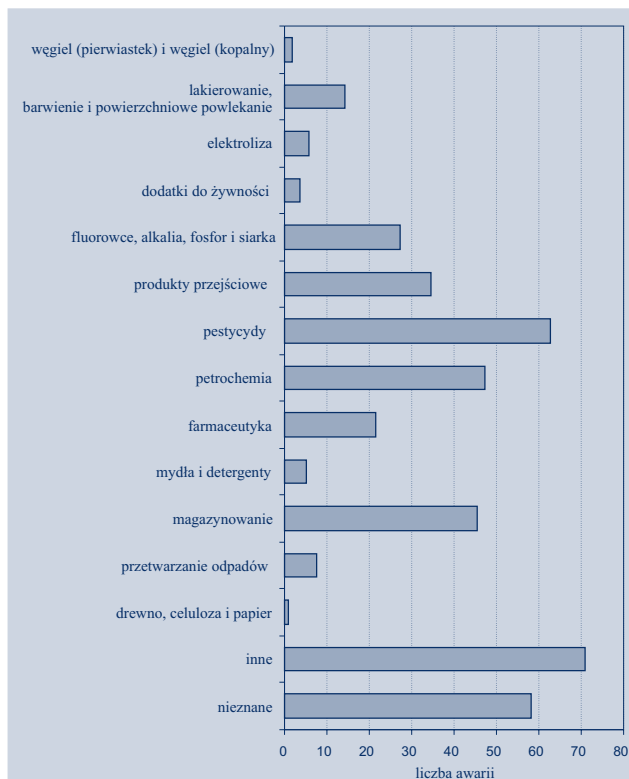
Analiza danych wykazała, że spośród trzech głównych scenariuszy awarii, które prowadzą do powstawania substancji chemicznych, których nie ma w warunkach normalnych, to znacząco:

- pożarów
  - reakcji niekontrolowanych, w rezultacie utraty kontroli (*runaway reactions*)
  - reakcji niepożądanych (zazwyczaj w wyniku nieplanowanego kontaktu substancji),
- najbardziej znaczącą rolę odgrywają pożary i stanowią ok. 49% wszystkich przypadków, następnie reakcje niekontrolowane – ok. 32% i wreszcie reakcje niepożądane – ok. 19% (rys. 1.).

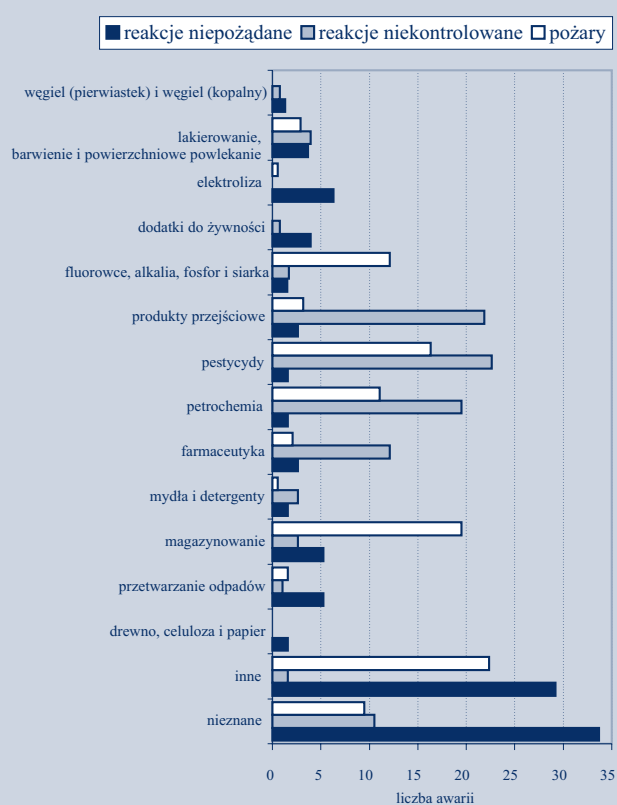
Autorzy pracy [4] podkreślają przy tym, że rola pożarów z punktu widzenia powstawania dodatkowych substancji



Rys. 1. Scenariusze awarii prowadzące do powstawania substancji chemicznych nie występujących w warunkach normalnych danego procesu [4]



Rys. 2. Liczba awarii w zależności od rodzaju działalności przemysłowej [4]



Rys. 3. Liczba awarii (%) w poszczególnych rodzajach działalności przemysłowej, w zależności od scenariusza awarii [4]

niebezpiecznych jest prawdopodobnie znacznie większa, co nie było możliwe do dokładnego ustalenia ze względu na niewystarczające informacje zawarte w analizowanych bazach danych.

Bardzo interesujące wnioski wypływają z analizy awarii w zależności od rodzaju działalności przemysłowej (rys. 2.).

Z rys. 2. wynika, że poważne awarie przemysłowe, w których powstają dodatkowe substancje chemiczne, zdarzają się najczęściej przy produkcji pestycydów i w przemyśle petrochemicznym (głównie przy produkcji polimerów). Bardzo często poważne awarie występują także przy magazynowaniu substancji niebezpiecznych (chodzi tu o wyodrębnione magazyny).

Dużą liczbę awarii przypisano kategorii „inne”. Chodzi tu przede wszystkim o awarie, które zdarzyły się podczas transportu substancji niebezpiecznych – w grupie „inne” były to 43 awarie [4].

Ważne z punktu widzenia przewidywania powstania nowych, nie występujących w normalnych warunkach procesu lub magazynowania substancji chemicznych są wyniki analizy zaistniałych awarii pod względem występowania trzech głównych scenariuszy prowadzą-

cych do utworzenia takich substancji w zależności od rodzajów działalności przemysłowej (rys. 3.).

Z rys. 3. wynikają m.in. następujące wnioski:

- Z uwagi na pożary najbardziej zagrożone są magazyny, w tym magazyny nawozów i pestycydów – znaczne ilości niebezpiecznych produktów spalania związane są z fabrykami nawozów i pestycydów oraz z ich magazynowaniem.

- Największa liczba reakcji niekontrolowanych, prowadzących do powstawania niebezpiecznych substancji, ma związek z technologiami wytwarzania pestycydów, technologiami petrochemicznymi (głównie reaktorami do polimeryzacji okresowej) oraz przemysłem farmaceutycznym.

Analiza zdarzeń awaryjnych pozwoliła także określić zależność częstotliwości występowania awarii od rodzajów poszczególnych procesów (operacji) technologicznych (rys. 4.).

Z danych zamieszczonych na rys. 4. wynika, że awarie powodujące utworzenie niebezpiecznych substancji miały miejsce nie tylko podczas procesów chemicznych – około 70 awarii, lecz także podczas innych operacji, w tym takich

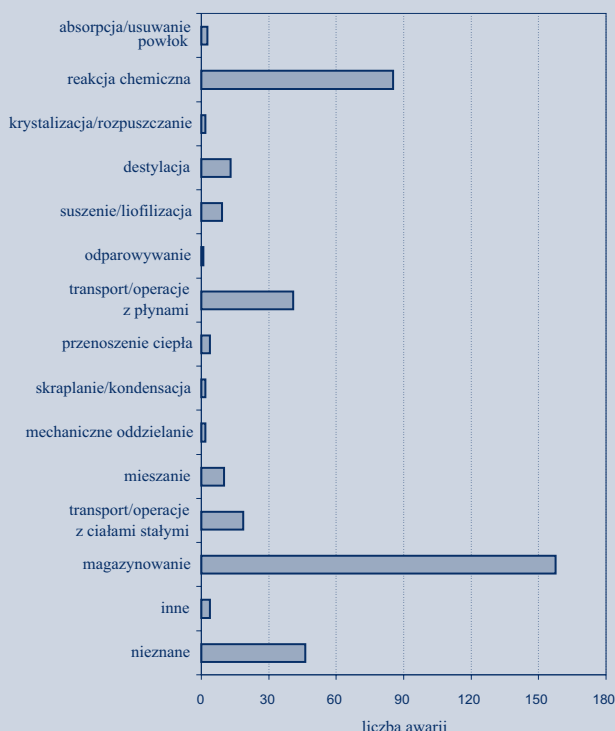
operacji fizycznych, jak postępowanie z cieczami oraz ciałami stałymi i ich transportu, przede wszystkim jednak podczas składowania (magazynowania) – aż około 160 awarii.

O ile w przypadku reakcji chemicznych głównym scenariuszem, w którym powstawały nowe substancje niebezpieczne, były reakcje niekontrolowane (ok. 60% zdarzeń), to w przypadku magazynowania dominującą przyczyną powstawania takich substancji były pożary (ok. 65%).

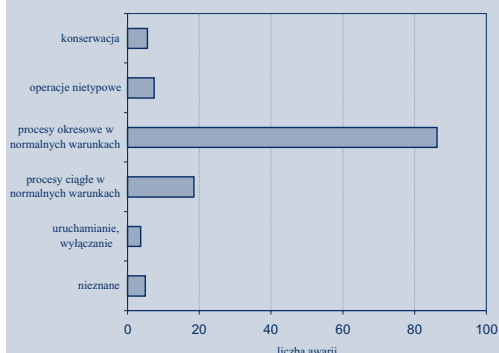
Z kolei reakcje niepożądane (nieplanowane) były najczęstszą przyczyną powstawania nowych substancji niebezpiecznych przede wszystkim podczas operacji z cieczami i ich transportu (ok. 38%), a także magazynowania (ok. 25%), (rys. 5.).

Na podstawie omówionych danych uzyskanych w wyniku wykonanych analiz, można sformułować następujące – bardzo ważne z punktu widzenia przewidywania powstawania substancji niebezpiecznych w trakcie awarii – wnioski:

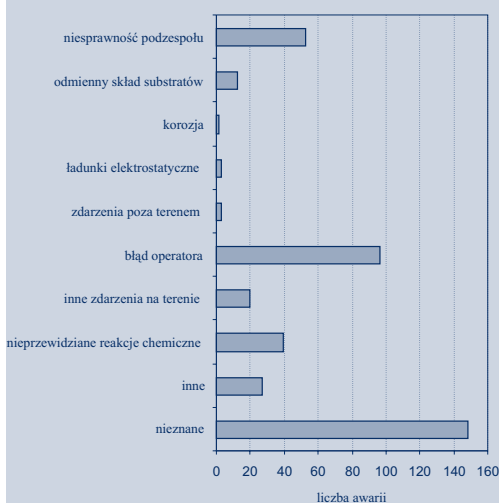
1. Pożary są związane głównie ze składowaniem (magazynowaniem) niebezpiecznych substancji oraz z ich czasowym przechowywaniem. Powodują one utwo-



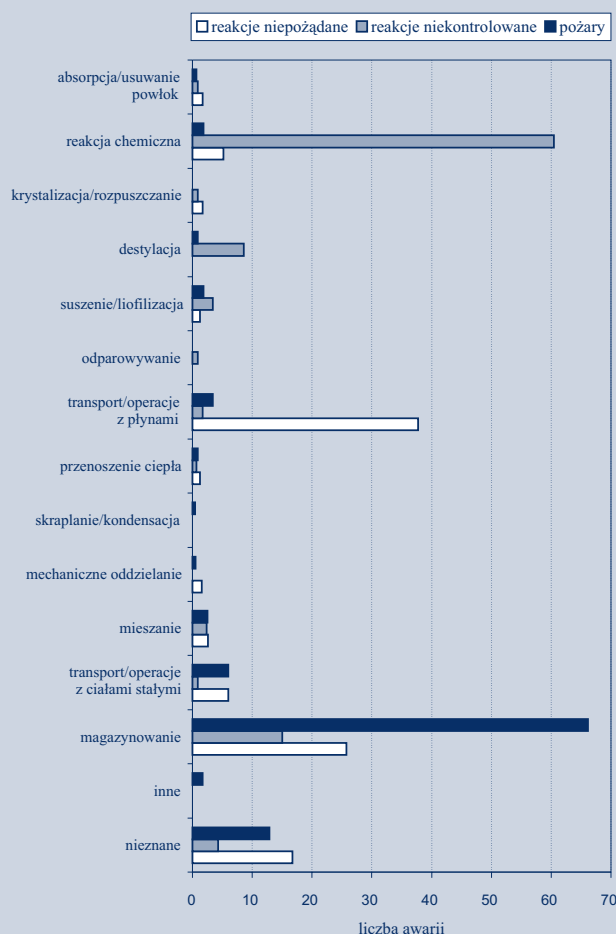
Rys. 4. Liczba awarii w zależności od rodzaju operacji technologicznych [4]



Rys. 6. Liczba awarii w zależności od rodzaju operacji (awarie z udziałem procesów niekontrolowanych) [4]



Rys. 7. Przyczyny awarii [4]



Rys. 5. Liczba awarii (%) podczas różnych operacji technologicznych w zależności od scenariuszy awarii [4]

czenie znacznych ilości substancji niebezpiecznych.

2. Niekontrolowane reakcje chemiczne wiążą się przede wszystkim z reakcjami chemicznymi oraz destylacją. Zachodzą one w urządzeniach reakcyjnych i są zazwyczaj wynikiem ogrzania się systemów chemicznych. Charakterystycznym zjawiskiem, jeśli chodzi o reakcje niekontrolowane jest to, że zachodzą one najczęściej w trakcie normalnych operacji i procesów w reaktorach o działaniu okresowym – około 85% takich przypadków (rys. 6.).

3. Niepożądane reakcje są związane głównie z postępowaniem z substancjami ciekłymi i stałymi. Są one najczęściej spowodowane przez błędy, które prowadzą do przypadkowego kontaktu niebezpiecznych substancji.

Na zakończenie warto jeszcze zaprezentować dane dotyczące przyczyn awarii, w których powstały dodatkowe substancje niebezpieczne (rys. 7.).

Z przedstawionych danych jednoznacznie wynika, że do najczęstszych przyczyn awarii, w których powstały sub-

stancje niebezpieczne, nie występujące w normalnych warunkach procesu (oraz magazynowania), należą:

- błędy operatora – około 80 awarii
- awarie podzespołów – około 40 awarii.

Zwraca przy tym uwagę fakt, że nie udało się ustalić przyczyn ponad 140 awarii.

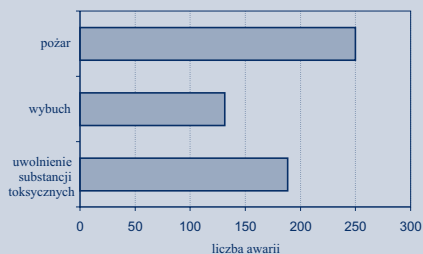
Natomiast pierwotne skutki, a raczej początkowy rodzaj zdarzenia awaryjnego, ilustruje rys. 8.

Jak wynika z rys. 8. w odniesieniu do ogólnej liczby analizowanych awarii

- pożary stanowiły ok. 45%
- wybuchy – ok. 22%
- uwolnienia substancji toksycznych – ok. 33%.

### Substancje uczestniczące oraz powstające w trakcie awarii

Szczególnie istotne z punktu widzenia przewidywania powstawania niebezpiecznych substancji chemicznych, nie występujących w normalnych warunkach procesu lub magazynowania, są informa-



Rys. 8. Pierwotne skutki awarii [4]

cje o substancjach uczestniczących i powstających w poważnych awariach, które były przedmiotem analiz.

Jak już wspomniano, w wyniku wykonanych analiz stwierdzono udział w nich łącznie 352 substancji chemicznych. Z tej liczby:

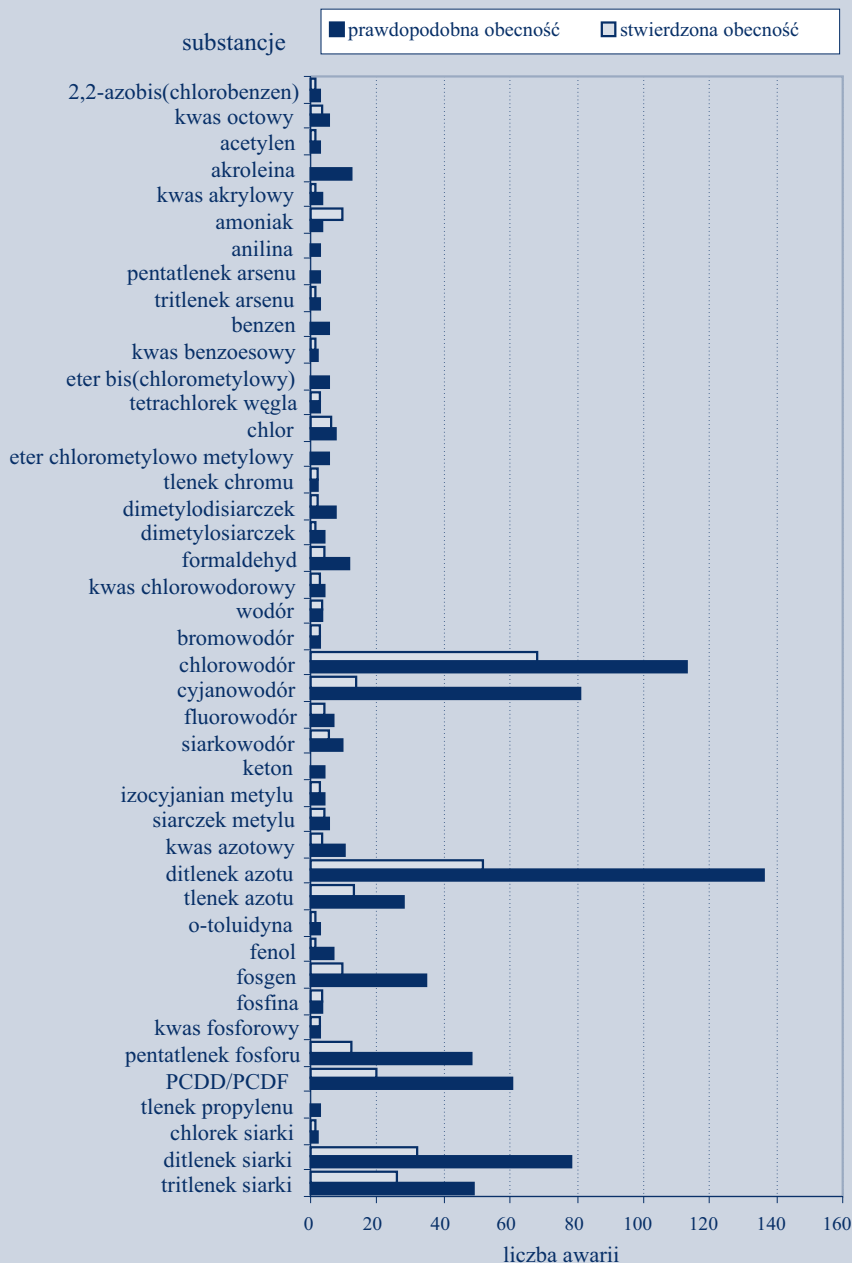
- w awariach uczestniczyło 277 substancji chemicznych, występujących w analizowanych procesach
- zidentyfikowano 75 związków (substancji chemicznych), które prawdopodobnie powstały w tych awariach.

Z danych zamieszczonych w omawianej pracy [4] wynika, że najczęściej w awariach przemysłowych uczestniczyły pestycydy, nawozy sztuczne i polimery oraz w znaczącej liczbie awarii także takie grupy substancji chemicznych, jak: organiczne półprodukty, rozpuszczalniki i związki nieorganiczne szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu chemicznego.

Wyniki analizy danych o substancjach uczestniczących w zaistniałych awariach oraz powstających w ich trakcie pozwalają na sformułowanie istotnych wniosków. Należy je rozpatrywać jako ważne wskazówki do oceny możliwości powstania substancji w warunkach awaryjnych oraz do wykonywania odpowiednich procedur systemu przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym, procedury identyfikacji zakładów zwiększonego (ZZR) i dużego ryzyka (ZDR) poważnej awarii – w pierwszej kolejności.

W zaistniałych awariach najczęściej uczestniczyły substancje chemiczne (uwzględniono substancje uczestniczące w więcej niż 10 awariach) wymienione w tabeli 1.

Ustalenie substancji, które powstały w trakcie awarii było znacznie utrudnione ze względu na niewystarczająco pełne dane o zaistniałych awariach. W analizowanych bazach danych [5-9] wystarczające dane dotyczące ilości substancji biorących udział w awariach były dostępne tylko w 114 przypadkach (co stanowi 30% analizowanych awarii).



Rys. 9. Substancje utworzone podczas awarii [4]

Jak już wspomniano, liczba prawdopodobnych substancji powstałych w trakcie analizowanych awarii wynosi 75. Autorzy pracy [4], przeprowadzając analizę tych awarii dokonali pewnych wyborów. I tak np., analizując pożary, uwzględniono tylko takie substancje, które nie występują powszechnie jako rezultaty procesów spalania. Nie uwzględniono więc m.in. monotlenku węgla (CO) oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych.

Na rys. 9. przedstawiono wykaz 43 substancji utworzonych lub przypuszczalnie utworzonych w trakcie przynajmniej

Tabela 1  
SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE (WYSTĘPUJĄCE W PROCESIE) NAJCZĘŚCIEJ UCZESTNICZĄCE W AWARIACH

Substancja uczestnicząca w awarii	Statystyka	
	liczba awarii	udział w ogólnej liczbie awarii, %
Podchloryn sodu	35	ok. 8,6
Kwas siarkowy	34	ok. 8,4
Pestycydy	32	ok. 7,8
Kwas chlorowodorowy	27	ok. 6,6
Nawozy sztuczne	26	ok. 6,4
Kwas azotowy	25	ok. 6,1
Polichlorek winylu	16	ok. 4,0
Siarka	13	ok. 3,2
Chlorek winylu	11	ok. 2,7

dwóch awarii przemysłowych. Niektóre z tych substancji są dobrze znane jako produkty powstające podczas awarii. Należą do nich m.in.: ditlenek azotu, chlorowódór, cyjanowódór, chlor, fosgen i tlenki siarki (rys. 9.).

Zwraca także uwagę duża liczba awarii, w których powstały lub prawdopodobnie powstały takie substancje, jak: aldehyd akrylowy, formaldehyd, dioksyny oraz estry chlorometylowe.

Jak wynika z danych zamieszczonych na rys. 9. substancje, które powstały w trakcie awarii, są substancjami ujętymi w kryteriach kwalifikacyjnych [1, 3]. Niektóre z nich są szczególnie niebezpieczne, co znalazło swój wyraz w małych wartościach progowych  $Q_i$  ustalonych dla tych substancji. Wykaz substancji bardzo toksycznych, ujętych w części 1. kryteriów kwalifikacyjnych – „substancje nazwane”, oraz w części 2. – kategoria „bardzo toksyczne (T+)”, które powstały w trakcie analizowanych awarii, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2  
SUBSTANCJE BARDZO TOKSYCZNE  
UTWORZONE W WYNIKU AWARII

Substancje	Liczba awarii
Arsyna	1
Benzydyna	1
Tlenek berylu	1
Eter bis(chlorometylowy)	5
Eter chlorometylowo metylowy	5
Dimetylonitrozoamina	1
Wodorek bromu	2
Wodorek fluoru	7
Keton	4
Izocyjanian metylu	4
Fosgen	65
Fosfina	3
PCDD/PCDF	60
Siarkowódór	1

Szczególnie ważny wniosek wynikający z danych zawartych w tabeli 2. dotyczy częstotliwości powstawania w trakcie awarii takich związków, jak:

- fosgen, który został utworzony (prawdopodobnie) aż w 65 awariach spośród 406 awarii, w których uczestniczyły i powstały (mogły powstać) substancje chemiczne. Stanowi to około 16% analizowanych awarii (!). Przypomnijmy, że wartości progowe w odniesieniu do fosgeny wynoszą zaledwie 0,3/0,75 t dla ZZR i ZDR odpowiednio.
- PCDD/PCDF, które powstały (prawdopodobnie) w trakcie aż 60 awarii, co stanowi ok. 15% wszystkich analizowa-

Tabela 3  
NAJCZĘŚCIEJ POWSTAJĄCE W WARUNKACH AWARYJNYCH NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE (SUBSTANCJE USZEREGOWANO Z UWZGLĘDNIENIEM STOPNIA ZAGROŻENIA – WARTOŚĆ  $Q_i$  – ORAZ CZĘSTOTLIWOŚCI POWSTAWANIA)

Substancja powstająca w trakcie awarii	Stwierdzone powstawanie w awariach		Prawdopodobnie powstały w awariach	
	liczba awarii	udział w ogólnej liczbie awarii %	liczba awarii	udział w ogólnej liczbie awarii %
PCDD/PCDF	20	ok. 5	60	ok. 15
Fosgen	10	ok. 2,5	65	ok. 16
Ditlenek azotu	50	ok. 12	135	ok. 33
Chlorowódór	70	ok. 17	115	ok. 28
Cyjanowódór	15	ok. 4	80	ok. 20
Pentatlenek fosforu	15	ok. 4	50	ok. 12
Ditlenek siarki	30	ok. 7	80	ok. 20
Tritlenek siarki	25	ok. 6	50	ok. 12
Chlor	58	ok. 14	70	ok. 17
Amoniak	10	ok. 2,5	30	ok. 7,5

nych awarii. Przypomnijmy, że  $Q_i$  dla PCDD/PCDF wynosi (w przeliczeniu na równoważną masę 2,3,7,8-TCDD) 0,001 t w odniesieniu do obu kategorii zakładów, tj. ZZR oraz ZDR (!).

Również częstotliwość powstawania kilku innych rodzajów substancji nakazuje z wielką uwagą podchodzić do oceny możliwości ich powstawania w trakcie awarii (tabela 3.).

Jak stwierdzają autorzy pracy EUC-LID [4], z dostępnych danych o awariach wynika, że w **32 awariach ilości utworzonych substancji niebezpiecznych przekraczały wartości progowe  $Q_i$**  ustalone dla tych substancji w kryteriach kwalifikacyjnych!

**W 23 przypadkach uwzględnienie przy wykonywaniu procedury zaliczania obiektów do kategorii niebezpiecznych ilości powstałych w trakcie awarii substancji niebezpiecznych** (zgodnie z wymaganiami przepisów *Dyrektywy Seveso II* [1] oraz przepisów polskich [2,3]) **doprowadziłoby do zmiany kwalifikacji zakładu**, to znaczy do zaliczenia go do kategorii ZDR (zamiast ZZR) lub zaliczenia zakładu do kategorii ZZR (bez uwzględnienia ilości substancji, które mogą powstać w trakcie awarii, niektóre zakłady nie były zaliczone nawet do kategorii ZZR).

Z przedstawionych danych o substancjach powstających w trakcie awarii wynika bardzo ważny i wystarczająco uzasadniony następujący wniosek.

Konieczność wymaganego przez przepisy ilościowego uwzględnienia w procedurze identyfikacji i przy wykonywaniu innych procedur systemu przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym substancji, które mogą powstać w trakcie

awarii, może dotyczyć znacznej liczby zakładów (instalacji procesowych i magazynów).

PIŚMIENNICTWO

[1] 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

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

[3] 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

[4] Cozzani V., Zanelli S. *EUC-LID - A Study on Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters*. European Commission, JRC, ISIS, Ispra, Italy, MAHB, EUR 17351 EN, ECSC-EC-EAEC, Brussels - Luxembourg, 1997

[5] *Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles (ARIA)*, Ministre de l'Environnement, Direction de la Prevention des Pollutions et des Risques, Service de l'Environnement Industriel (BARPI), Lyon, France

[6] *Failure and Accident Technical Information System (FACTS)*, Department of Industrial Safety, TNO, Apeldoorn, The Netherlands

[7] *Major Accident Reporting System (MARS)*, Major Accident Hazards Bureau, European Community Commission, Joint Research Centre, ISIS, Ispra (VA), Italy

[8] *Major Hazard Incident Data (MHIDAS)*, AEA Technologies Ltd., Warrington, United Kingdom

[9] Rasmussen K. *The Experience with the Major Accident Reporting System from 1984 to 1993*. European Commission, Joint Research Centre, EUR 16341 EN, 1996