

dr inż. **Andrzej Żarczyński**¹
inż. **Klaudia Myszyńska**¹

Przyjęty/Accepted/Принята: 13.03.2015;
Zrecenzowany/Reviewed/Рецензирована: 10.11.2015;
Opublikowany/Published/Опубликована: 30.06.2016;

Analiza zdarzeń o znamionach poważnej awarii będących skutkiem wypadkowych uwolnień związków azotu²

Analysis of Major Incidents Caused by Accidental Emission of Nitrogen Compounds

Анализ событий характерных для крупных аварий в результате случайного выделения соединений азота

ABSTRAKT

Cel: Poznanie specyfiki wypadkowych uwolnień związków azotu poprzez wykonanie ogólnej analizy zawartości tabel opracowanych przez autorów na podstawie danych Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) z lat 2006-2013. Dane te dotyczą poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii, nazywanych dalej zdarzeniami, spowodowanych przez amoniak i inne związki azotu na terenie Polski.

Wybór najliczniejszej grupy zdarzeń i zaproponowanie metod postępowania oraz wniosków prowadzących do ograniczenia ich liczby i skutków. **Wprowadzenie:** Problem stanowią zdarzenia odnotowywane na terenie zakładów wszystkich kategorii ryzyka, a także w transporcie materiałów niebezpiecznych. W ostatnim okresie opracowano i opublikowano zbiorcze dane z kilku lat dotyczące zdarzeń zaistniałych w przemyśle i w transporcie. Niniejsza analiza, będąca rozwinięciem tych prac, dotyczy wypadkowych uwolnień amoniaku i innych związków azotu, zaliczanych do materiałów szczególnie niebezpiecznych dla człowieka, środowiska naturalnego i dóbr technicznych. Analiza zdarzeń odnotowanych w okresie kilku ostatnich lat na terenie Polski daje znacznie szerszy pogląd na skalę zagrożenia niż ich roczne zestawienia.

Metodologia: Przegląd literatury krajowej i zagranicznej dotyczącej tematu pracy. Zebranie rocznych raportów i rejestrów GIOŚ udostępnionych w internecie. Przygotowanie własnych zestawień tabelarycznych, a na ich podstawie wykonanie analizy wpływu szeregu czynników na liczbę zdarzeń z wykorzystaniem metody opisowej. Następnie określenie najliczniejszej grupy zdarzeń dotyczących awaryjnych uwolnień związków azotu, tj. amoniaku. Rozwinięcie zdiagnozowanej problematyki emisji amoniaku w instalacjach chłodniczych, prowadzące do sformułowania metod ograniczenia ich liczby i skutków.

Wnioski: W latach 2006-2013 roczna liczba zdarzeń z udziałem związków azotu zmalała z kilkunastu do kilku. Mimo to na terenie Polski utrzymuje się zagrożenie dla zdrowia ludzi, walorów środowiska i dóbr materialnych. Najwięcej zdarzeń odnotowano w zakładach, mniej w transporcie, a najmniej w grupie „inne miejsca”. Na terytorium Polski najwięcej zdarzeń miało miejsce w województwach kujawsko-pomorskim i mazowieckim. W odniesieniu do transportu stwierdzono, że poważne awarie z udziałem związków azotu dominowały w transporcie drogowym materiałów niebezpiecznych. Stwierdzono, że głównym związkiem powodującym poważne awarie był amoniak, a o prawie połowę mniejszy udział w zdarzeniach miał kwas azotowy. Pod względem kategorii ryzyka najwięcej zdarzeń miało miejsce w zakładach niebędących ZDR (zakład dużego ryzyka) ani ZZR (zakład zwiększonego ryzyka), w większości o profilu przetwórstwa mięsnego i owocowo-warzywnego, w których amoniak służy jako czynnik chłodniczy. Bezpośrednią przyczyną zdarzeń były najczęściej wady techniczne, ale występowały także błędy ludzkie i inne czynniki. Konieczny jest staranny nadzór automatycznych systemów detekcji amoniaku w instalacjach chłodniczych oraz wysoka kultura techniczna pracowników przy eksploatacji urządzeń wykorzystujących amoniak.

Słowa kluczowe: poważne awarie, amoniak i inne związki azotu, urządzenia chłodnicze, raporty i rejestry GIOŚ

Typ artykułu: artykuł przeglądowy

ABSTRACT

Aim: To understand the specifics associated with accidental release of nitrogen compounds through an overall analysis of content in tables prepared by the authors of this paper. The tables are based on data from the Chief Inspector for Environmental Protection (CIEP) covering the period 2006-2013. The data relates to major incidents and events with characteristics of major accidents in Poland, hereinafter referred to as events caused by ammonia and other nitrogen compounds. It is expected that the selection of the most frequent group of incidents, analysis of events, proposed action and deductions will lead to a reduction in the frequency of such events and their consequences.

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, andrzejzarcz@o2.pl;

² Autorzy wnieśli równy wkład merytoryczny w opracowanie artykułu / The authors contributed equally to this article;

Introduction: Problems are caused by incidents identified at plants, of all risk categories, as well as with the transportation of hazardous materials. Recently, collective data covering several years for the industry and transport services was developed and published. Analysis contained in this study is an extension of such work and is focused on accidental emissions of ammonia and other nitrogen compounds into the environment, which is considered to be particularly dangerous for a human beings, the environment and technical goods. An analysis of incidents recorded during the last few years provides a much broader insight into the scale of the threat to Poland, than revelations contained in individual annual reports.

Methodology: A review of national and foreign literature on the topic. Access to Internet data from CIEP annual reports and associated records concerning incidents with characteristics of major accidents. Construction of summary tables from accessed data and a descriptive approach applied in the analysis of summaries, took account of several factors, which impact on the frequency of events. Identification of a modal group of incidents involving accidental release of nitrogen compounds. Unfolding of the diagnosed problem concerning ammonia emission in refrigeration systems, is expected to contribute to the development of methods, which will mitigate the frequency of incidents and consequential outcomes.

Conclusion: During the period 2006-2013, the number of incidents involving accidental releases of nitrogen compounds in Poland has decreased from in excess of ten to several annually. However, the study reveals that dangers to human health, environment and material goods remain. The highest frequency of incidents was identified in industrial plants, less during transportation and least in the category of "other places". Majority of incidents were recorded in the Kujawsko-Pomorskie and Mazowieckie provinces. It was found that major incidents in the transportation industry, involving release of nitrogen compounds occurred predominantly during the movement of hazardous materials. It was identified that the main compound contributing to serious accidents was ammonia and nitric acid was almost 50% less. Given the risk categories, most accidents occurred in plants, which are beyond the high risk category (ZDR) and elevated risk category (ZZR), mainly associated with the processing of meat, fruit and vegetables, where ammonia is used as a refrigerant. The most frequent cause of incidents was attributed to technical defects, but human errors and "other factors" played a part too. It is necessary to meticulously control automated systems used for the detection of ammonia in refrigeration installations and maintain a high technical culture for employees engaged in the exploitation of equipment making use of ammonia.

Keywords: major incident, ammonia and other nitrogen compounds, refrigeration equipment, CIEP reports and records

Type of article: review article

АННОТАЦИЯ

Цель: Изучение специфики случайных выделений соединений азота, с помощью простого анализа содержания таблиц, составленных авторами на основе данных Главной инспекции по охране окружающей среды (GIOŚ) за период 2006-2013 годов. Данные относились к крупным авариям и инцидентам характерным для крупных аварий (называемых далее событиями), вызванными аммиаком и другими соединениями азота на территории Польши. Авторы выбрали наиболее многочисленные группы событий, а также предложили методы действий и выводов, позволяющие уменьшить количество таких событий и их эффектов.

Введение: Проблема заключается в событиях, которые происходят на производствах всех категорий риска, а также при перевозке опасных материалов. В последнее время были разработаны и опубликованы сводные данные за несколько последних лет о событиях в промышленности и транспорте. Настоящий анализ, который является продолжением этих работ, относится к случайным выбросам в окружающую среду аммиака и других азотных соединений, которые считаются особо опасными для человека, окружающей среды и техники. Анализ аварий, зарегистрированных в течении последних нескольких лет, дает гораздо более широкое представление о масштабах угрозы, чем годовые отчеты.

Методология: Обзор отечественной и зарубежной литературы, связанной с темой работы. Свод годовых отчетов и реестров Главной инспекции по охране окружающей среды, опубликованных в Интернете. Подготовка собственных сводных таблиц и на их основе проведение анализа влияния ряда факторов на число событий с использованием описательного анализа. Далее определение наиболее численной группы событий, связанных со случайными выбросами соединений азота, т.е аммиака. Развитие представленной проблемы выбросов аммиака в холодильных системах, направленное на разработку способов уменьшения их числа и последствий.

Выводы: В 2006-2013 гг. годовое число инцидентов с участием соединений азота сократилось с нескольких десятков до нескольких, причём на территории Польши всё таки существует угроза здоровью людей, окружающей среде и материальным благам. Большинство событий было зарегистрировано на заводах, менее в транспорте, а меньше всего в группе „другие места”. Учитывая территорию Польши большинство событий произошло в Куявско-Поморской и Мазовецкой областях. Относительно транспортировки было установлено, что крупные аварии с участием соединений азота доминировали при автомобильной транспортировке опасных материалов. Было установлено, что основной причиной, которая вызывает крупные аварии, является аммиак, а почти в два раза реже причиной была азотная кислота. С точки зрения категории риска большинство событий произошло на заводах, которые не являлись заводами большого риска (ZDR) или заводами повышенного риска (ZZR). Большинство из них принадлежало к заводам переработки мяса, фруктов и овощей, где аммиак используется в качестве хладагента. Непосредственной причиной событий были в основном технические дефекты, но также человеческие ошибки и другие факторы. Необходим тщательный мониторинг автоматического обнаружения аммиака в холодильных установках и высокая техническая культура работников при эксплуатации оборудования, использующего аммиак.

Ключевые слова: крупные аварии, аммиак и другие соединения азота, холодильные устройства, рапорты и регистрации GIOŚ

Вид статьи: обзорная статья

1. Wprowadzenie

W artykule przeanalizowano skalę zagrożenia poważnymi awariami i zdarzeniami o ich znamionach (dalej nazywanych zdarzeniami) związanymi z funkcjonowaniem przemysłu chemicznego w Polsce w latach 2006-2013 [1]. Badania przeprowadzono w oparciu o materiały Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ). Analiza zdarzeń z lat 2002-2008 na terenie Polski mogących powodować za-

niecyszczenie środowiska została przedstawiona w publikacji [2], natomiast problematyka poważnych awarii w transporcie – w artykule [3]. Oceniono m.in. wpływ kategorii ryzyka zakładów przemysłowych, urbanizacji terenu i gęstości sieci szlaków komunikacyjnych na ogólną liczbę zdarzeń [1], [3]. Oszacowano także liczby zdarzeń w przemyśle stosującym chlor i jego związki, jako przykładowej gałęzi przemysłu chemicznego [1]. Podano także przykłady poważnych awarii

zaistniałych na świecie, w tym także dotyczących uwolnień znacznych ilości związków azotu [1], [4]. W literaturze przedmiotu można znaleźć znacznie więcej przykładów poważnych awarii spowodowanych przez związki azotu, często zaistniałych obok innych zdarzeń awaryjnych w przemyśle i transporcie. Katastrofy dużej skali, a także lokalne wycieki i emisje amoniaku oraz innych związków azotu stały się problemem wraz ze zwiększeniem produkcji amoniaku oraz upowszechnieniem bezpośredniej metody syntezy tego związku z wodoru i azotu, który to następnie przetwarzany jest w kwas azotowy, nawozy i materiały wybuchowe itp. Oprócz wskazywania przyczyn powstawania i opisów przebiegu zaistniałych poważnych awarii, w publikacjach podejmowano próby modelowania ich oddziaływania, wyjaśniania mechanizmów, szacowania ryzyka zaistnienia oraz opisywano działania dotyczące poprawy bezpieczeństwa procesowego w zakładach i w transporcie [4-23].

Sztandarowym przykładem poważnej awarii z udziałem związków azotu, która miała miejsce zagranicą, była katastrofa przemysłowa w dniu 21 września 2001 r. w Tuluzie (Francja), w zakładach AZote Fertilisant (AZF), należących do firmy Grande Paroisse, będącej częścią grupy Total Fina Elf, producenta nawozów azotowych i innych substancji chemicznych [9], [11], [15], [19-21]. Na terenie zakładów syntezowano oraz magazynowano w dużej skali m.in. amoniak, kwas azotowy, mocznik, azotan amonu i melaminę. W magazynie, w którym doszło do wybuchu, znajdował się przede wszystkim azotan amonu w ilości około 400 t, który nie nadawał się do dalszego wykorzystania na terenie zakładów. Siła wybuchu odpowiadała eksplozji 20-40 ton trotylu (TNT). Liczba ofiar śmiertelnych wyniosła 30 osób, w tym 8 poza zakładami. Ponadto co najmniej 2242 osób odniosło obrażenia. Straty materialne oszacowano na około 1,5 mld euro. Skutki wybuchu miały wpływ na środowisko przyrodnicze, bowiem obszar nieodwracalnych zniszczeń osiągnął zasięg 680-860 m, a w ziemi powstał krater o głębokości 7 m, o wymiarach 65 m x 54 m. Wyniki badań wykazały, że wybuch został zainicjowany przez trichloroaminę (NCl_3) – związek niestabilny o właściwościach wybuchowych, mogący samoczynnie powstawać z azotanu amonu i związków chloru (dichloroizocyjanuranu sodu lub kwasu trichloroizocyjanuranowego) [9], [19-21].

Największa katastrofa z udziałem związków azotu w historii Stanów Zjednoczonych miała miejsce 16 kwietnia 1947 roku w mieście Texas City. Została ona spowodowana pożarem, a następnie eksplozją około 2300 ton saletry amonowej

znajdującej się w ładowniach francuskiego statku s/s Grandcamp w porcie w Texas City. Oficjalnie zginęło 581 osób, a ponad 5000 odniosło obrażenia. Ponadto co najmniej 1500 domów uległo zniszczeniu, a szkody materialne osiągnęły miliardy dolarów [21].

Analiza zdarzeń z kilku ostatnich lat opisanych przez GIOŚ w corocznych raportach i ich załącznikach [24-31], tj. rejestrach, daje pogląd na skalę zagrożenia w naszym kraju znacznie szerszy niż jedynie ich roczne zestawienia. Cel artykułu określono jako poznanie specyfiki wypadkowych uwolnień związków azotu na terenie Polski i zaproponowanie dostępnych działań prewencyjnych. Metodą prowadzącą do osiągnięcia celu było przygotowanie przez autorów danych w formie dziesięciu zestawień tabelarycznych wykonanych na podstawie materiałów zawartych w raportach i rejestrach GIOŚ z lat 2006-2013, a następnie ich analiza opisowa. W celu ukierunkowania pracy sformułowano także trzy pytania badawcze:

1. Jakie obserwacje i wnioski wynikają ze statystyki zdarzeń na temat uwolnień związków azotu?

2. Która grupa uwolnień związków azotu jest najliczniejsza?

3. Jakie metody postępowania należy wprowadzić dla ograniczenia liczby tych zdarzeń i skali ich skutków?

W przypadku zaistnienia zdarzenia z udziałem substancji niebezpiecznych niezmiernie ważna jest skutecznie realizowana akcja ratownicza, której sprawne przeprowadzenie oprócz planów operacyjno-ratowniczych [32-33], wymaga również specjalistycznego sprzętu oraz dobrze wyszkolonych jednostek Państwowej Straży Pożarnej, Ochotniczych Straży Pożarnych, Stacji Ratownictwa Chemicznego i innych. Różne aspekty przygotowań służb ratowniczych, jak m.in. rozpoznawanie rodzajów i źródeł zagrożeń, planowanie akcji, przebieg ćwiczeń właściwych jednostek, instalowanie systemów wspomagających bezpieczeństwo obiektów i procesów technologicznych, a także zwalczanie skutków zdarzeń były w ostatnich latach przedmiotem wielu publikacji [34-42].

2. Częstotliwość występowania zdarzeń z udziałem związków azotu

Zestawienie zdarzeń, wykonane w oparciu o materiały GIOŚ [24-31], [43] wykazało, że ogólna ich liczba na terenie Polski w latach 2006-2013 wyniosła 914 [1]. Najwięcej zdarzeń – po 150 miało miejsce w latach 2006 i 2007, a najmniej – 83 w roku 2011 [24-25]. W tym samym okresie wy-

Tabela 1. Liczba zdarzeń spowodowanych przez amoniak i inne związki azotu w poszczególnych kwartałach lat 2006-2013
Table 1. The number of accidents caused by ammonia and other nitrogen compounds in each quarter of 2006-2013

Rok/Year	Liczba zdarzeń/Number of incidents				
	Kwartał/Quarter				Razem/ Total
	I	II	III	IV	
2006	4	4	3	3	14
2007	4	6	5	2	17
2008	1	4	3	2	10
2009	4	2	3	6	15
2010	1	3	0	2	6
2011	1	1	6	1	9
2012	0	4	2	2	8
2013	2	3	1	0	6
Ogółem/ Total number	17	27	23	18	85

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

stąpiło łącznie 85 zdarzeń z udziałem związków azotu. Wynik ten przy braku kompletnego rejestru zdarzeń z 2011 roku uwzględnia dane uzyskane korespondencyjnie z Wydziału Współpracy Międzynarodowej i Promocji Inspekcji GIOŚ [43]. W odniesieniu do całkowitej liczby zdarzeń na terenie Polski związki azotu spowodowały 9,3% wszystkich poważnych awarii w latach 2006-2013.

Wyniki zebrane w tabeli 1 wskazują, że najwięcej zdarzeń – 27 miało miejsce w drugich kwartałach badanego okresu, tj. od kwietnia do czerwca łącznie. Podobną sytuację stwierdzono także w zestawieniu całkowitej liczby zdarzeń w latach 2006-2013, kiedy to te same miesiące okazały się być najbardziej niebezpiecznymi [21]. Z kolei w stosunku rocznym najmniej, bo 17 zdarzeń z udziałem związków azotu, odnotowano w pierwszych kwartałach, tj. o prawie połowę mniej niż w drugich kwartałach. W okresie lat 2006-2013 najwięcej zdarzeń spowodowanych uwolnieniem amoniaku i innych związków azotu wystąpiło w 2007 roku – 17, a najmniej – po 6 odnotowano w latach 2010 i 2013.

3. Rozmieszczenie terytorialne zdarzeń z udziałem związków azotu

W tabeli 2 przedstawiono liczbę zdarzeń – 85 z udziałem związków azotu na terenie poszczególnych województw w kolejnych latach okresu 2006-2013. Największą ich liczbę odnotowano w województwie kujawsko-pomorskim, tj. 16 w ciągu ośmiu lat, a w każdym roku co najmniej jedną. O dwa zdarzenia mniej zgłoszono w województwie mazowieckim – 14, żadnego w lubuskim, a po jednym w łódzkim i podlaskim.

W tabeli 3 podano powierzchnie wszystkich województw w Polsce (km²), liczby ich mieszkańców (w tys. M), gęstość zaludnienia (w M/km²), długość dróg publicznych w kilometrach (km), liczbę zakładów w rejestrze potencjalnych sprawców poważnych awarii na koniec 2013 r. (sumę zakładów kategorii dużego ryzyka – ZDR, kategorii zwiększonego ryzyka – ZZR i pozostałych), a także całkowitą liczbę zdarzeń z udziałem amoniaku i innych związków azotu dla danego województwa za lata 2006-2013. Zdarzenia przedstawiono również w przeliczeniu na 1000 km² powierzchni danego województwa oraz na 1 mln jego mieszkańców.

Zdarzeń z udziałem związków azotu było szczególnie dużo w województwach mazowieckim i kujawsko-pomorskim, na terenie których jest syntetyzowany amoniak, a następnie przetwarzany w różne produkty pochodne (kwas azotowy, nawozy azotowe). Na występowanie tej grupy zdarzeń miało także wpływ coraz powszechniejsze użycie amoniaku jako czynnika chłodniczego w przemyśle. Znaczenie miała także długość dróg publicznych, bowiem transport nimi związków azotu w wielkiej skali (nawet względnie bezpiecznych nawozów sztucznych) zwiększał narażenie na zdarzenia awaryjne przyległych do nich terenów. Pominęto transport kolejowy ze względu na znikomą liczbę zdarzeń związanych z tego rodzajem transportem (jedno w 2009 r.). Na liczbę zdarzeń z udziałem związków azotu w znaczący sposób wpływała ogólna liczba zakładów na terenie danego województwa, choć nie było to regułą. W trzech województwach o największej liczbie zakładów, tj. kujawsko-pomorskim, mazowieckim i śląskim przedstawiona zależność była spełniona. W województwie lubuskim, w którym zakładów jest najmniej, nie zanotowano natomiast żadnego zdarzenia.

Tabela 2. Rozmieszczenie zdarzeń z udziałem związków azotu na terenie poszczególnych województw w latach 2006-2013

Table 2. Distribution of incidents that have the characteristics of major incidents in the provinces of Poland in 2006-2013

Województwo/ Province	Liczba zdarzeń/ Number of incidents								
	Rok/Year								Razem/ Total
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	
Dolnośląskie	1	0	0	1	0	0	1	0	3
Kujawsko-pomorskie	4	4	2	1	1	1	2	1	16
Lubelskie	1	2	1	2	0	0	1	2	9
Lubuskie	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Łódzkie	1	0	0	0	0	0	0	0	1
Małopolskie	0	0	0	1	0	4	0	0	5
Mazowieckie	2	3	2	2	2	1	1	1	14
Opolskie	0	0	1	0	0	1	0	0	2
Podkarpackie	1	2	0	0	0	0	0	0	3
Podlaskie	0	1	0	0	0	0	0	0	1
Pomorskie	1	1	0	1	0	0	0	0	3
Śląskie	2	2	2	1	1	0	0	2	10
Świętokrzyskie	0	0	1	1	0	0	0	0	2
Warmińsko-mazurskie	0	0	1	1	1	1	1	0	5
Wielkopolskie	0	1	0	3	0	0	0	0	4
Zachodnio-pomorskie	1	1	0	1	1	1	2	0	7
Razem/Total number	14	17	10	15	6	9	8	6	85

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

4. Miejsca zdarzeń z udziałem amoniaku i innych związków azotu

Podczas analizy zdarzeń wywołanych przez amoniak i inne związki azotu zwrócono także uwagę na miejsca ich powstania [21-22]. W tym celu wytypowano trzy główne grupy usytuowania zdarzeń: transport, zakłady i „inne miejsca”. Dane na ich temat zamieszczono w tabeli 4 oraz formie graficznej w publikacji [22]. W tym przypadku, tak samo jak

i w zestawieniu liczby zdarzeń w zależności od miejsca powstania w latach 2006-2013 [1], najczęściej z nich miało miejsce w zakładach, tj. aż 61, czyli 71,8% wszystkich 85 zdarzeń spowodowanych związkami azotu w latach 2006-2013. Prawie pięć razy mniej zdarzeń niż w zakładach odnotowano w transporcie. Ich liczba w tej grupie wyniosła 14, co dało 16,5% całkowitej liczby w analizowanych ośmiu latach. Najlepsza sytuacja wystąpiła w grupie „inne miejsca”, gdzie liczba zdarzeń wyniosła 10, tj. 11,8% ogółu.

Tabela 4. Struktura miejsc wystąpienia zdarzeń spowodowanych przez związki azotu w latach 2006-2013

Table 4. Incident locations for accidents caused by nitrogen compounds in 2006-2013

Rok	Miejsce zdarzenia/Place an accident		
	Transport/ Transport	Zakłady/Plants	Inne miejsca/ Other places
2006	3	7	4
2007	3	12	2
2008	2	7	1
2009	4	9	2
2010	0	5	1
2011	0	9	0
2012	1	7	0
2013	1	5	0
Ogółem/Total number	14	61	10

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

Tabela 3. Infrastruktura oraz demografia poszczególnych województw w 2013 r. a liczba zdarzeń odnotowanych w latach 2006-2013

Table 3. Infrastructure and demography in the provinces in 2013, as an impact on the number of accidents in 2006-2013

Województwo/ Province	Pow. w km ² [44] /Area km ² [44]	Ludność w tys. M [44]/Po- pulation in thou-sand M [44]	Gęstość zaludnie- nia w M/km ² / Popula- tion density M/ Per 1 km ²	Długość dróg publicznych w km [44]/ Length of public roads in km [44]	Liczba zakładów w rejestrze/ Number of registered plants	Liczba zdarzeń z udziałem związków azotu/ Number of incidents involving nitrogen compounds		
						Ogólna/ Total	Na 1000 km ² /Per 1000 km ²	Na 1 mln M/ Per 1 mln M
Dolnośląskie	19947	2914,4	146	18862	75	3	0,15	1,03
Kujawsko-pomorskie	17972	2096,4	117	16489	93	16	0,89	7,63
Lubelskie	25122	2165,7	86	20689	84	9	0,36	4,16
Lubuskie	13988	1023,3	73	8318	16	0	0,00	0,00
Łódzkie	18219	2524,7	139	19182	87	1	0,05	0,40
Małopolskie	15183	3354,1	221	24170	99	5	0,33	1,49
Mazowieckie	35558	5301,8	149	35023	152	14	0,39	2,64
Opolskie	9412	1010,2	107	8508	38	2	0,21	1,98
Podkarpackie	17846	2130,0	119	15631	78	3	0,17	1,41
Podlaskie	20187	1198,7	59	12391	46	1	0,05	0,83
Pomorskie	18310	2290,1	125	12575	56	3	0,16	1,31
Śląskie	12333	4615,9	374	21362	125	10	0,81	2,17
Świętokrzyskie	11711	1274,0	109	13603	19	2	0,17	1,57
Warmińsko-mazurskie	24173	1450,7	60	12889	74	5	0,21	3,45
Wielkopolskie	29826	3462,2	116	27381	123	4	0,13	1,16
Zachodnio-pomorskie	22892	1721,4	75	13647	66	7	0,30	4,07

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

Najwięcej awarii w transporcie – 4 miało miejsce w 2009 roku. Przez następne dwa lata nie odnotowano zdarzeń z udziałem amoniaku ani innych związków azotu w tej grupie, a w roku 2012 i 2013 tylko po jednej. Odnośnie innych zdarzeń w 2006 roku miały miejsce 4 przypadki, w 2008 i 2010 po jednym, a w ostatnich trzech latach zdarzenia tego typu nie wystąpiły. Do grupy „innych” należą zdarzenia, które nie wystąpiły na terenie zakładu objętego lub nieobjętego rejestrem, a także nie są związane z żadnym rodzajem transportu. Do takich zdarzeń przykładowo zaliczono: emisję amoniaku w dniu 15 sierpnia 2008 roku na rekultywowanym wyrobisku w Częstochowie (75 poz. Rejestru zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2008 r.) [26], zanieczyszczenie 9 lipca 2009 roku rzeki Ostra (Pilszcz, woj. opolskie) ściekami rolniczymi zawierającymi m.in. azot amonowy, a także w dniu 7 października 2009 roku pożar zabudowań gospodarczych (Oksa, woj. świętokrzyskie), w których magazynowano azotan amonu oraz środki ochrony roślin (74 i 113 poz. Rejestru zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2009 r.) [27].

Określono także substancje, które spowodowały awarie oraz liczby zdarzeń związanych z tymi chemikaliami. W nielicznych przypadkach związki azotu były jedynie składnikiem

niebezpiecznej mieszaniny chemicznej. Jeśli jednak wymieniono je w rejestrach, to można przyjąć, iż miały znaczący udział w danym zdarzeniu i dlatego uwzględniono je w tabeli 5.

Podczas analizy danych w tabeli 5 stwierdzono, że amoniak był główną przyczyną zdarzeń w Polsce w latach 2006-2013. Liczba zdarzeń z udziałem samego amoniaku wynosiła 42, co stanowiło niemal połowę wszystkich 85 zdarzeń. Kwas azotowy był powodem 21 zdarzeń, a „inne” związki azotu 22. Co roku w ośmiu analizowanych latach miało miejsce przynajmniej jedno zdarzenie z udziałem każdej z trzech grup wymienionych w tabeli 5 i przedstawionych graficznie w pracy [22]. W latach 2007 i 2011 miało miejsce najwięcej zdarzeń z udziałem amoniaku. Z kolei w 2009 roku największą liczbę zdarzeń spowodował kwas azotowy, a w 2006 r. grupa związków „inne”.

Na podstawie rejestrów zdarzeń GIOŚ i innych materiałów [24-31], [43] określono zdarzenia spowodowane uwolnieniem nie tylko amoniaku i kwasu azotowego, ale również innymi związkami azotu, które wynotowano. Należą do nich określone związki chemiczne bądź ich mieszaniny. Były to: nitroza (która była pięciokrotnie przyczyną poważnej awarii), nitroacet, metyldietanoloamina, azotan amonu i środki ochrony roślin, azotan amonu i azotan sodu, dimetyloami-

Tabela 5. Zestawienie zdarzeń spowodowanych przez określony związek azotu w latach 2006-2013

Table 5. List of incidents caused by a specific nitrogen compound during period 2006-2013

Rok/ Year	Związek/Compound		
	Amoniak/Ammonia	Kwas azotowy/ Nitric acid	Inne/ Other
2006	5	3	6
2007	9	3	5
2008	5	4	1
2009	4	6	5
2010	4	1	1
2011	7	1	1
2012	5	1	2
2013	3	2	1
Ogółem/Total number	42	21	22

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

Tabela 6. Rodzaje związków azotu „inne” niż amoniak i kwas azotowy, które były uwalniane do środowiska podczas zdarzeń w latach 2006-2013

Table 6. Types of nitrogen compounds other than ammonia and nitric acid, which were emitted during the accidents during period 2006-2013

Rok/ Year	Związek lub niebezpieczna mieszanina chemiczna/ Compound or dangerous chemical mixture	Liczba zdarzeń ze związkami (chemikaliami) „inne”/ Number of incidents involving “Other” compounds
2006	Środki ochrony roślin, dikarbamoidiazen, cyjanek sodu, trójchlorek azotu, 2x amfetamina / plant protection agents, diazenedicarboxamide, sodium cyanide, nitrogen trichloride, 2x amphetamine	6
2007	Dietyloamina, mocznik, azot amonowy, 2 x nitroza / diethylamine, urea, ammonia nitrogen, 2 x nitrating mixture	5
2008	Nitroza/nitrating mixture	1
2009	Nitroza, azotan amonu i środki ochrony roślin, nitroacet, metyldietanoloamina, azot amonowy / nitrating mixture, ammonium nitrate and pesticides, 2-ethylhexylnitrate, methyl-diethanolamine, ammonia nitrogen	5
2010	Azotan amonu i azotan sodu / Ammonium nitrate and sodium nitrate	1
2011	Nitroza/nitrating mixture	1
2012	Dimetyloamina, karbaminian amonu / Dimethylamine, ammonium carbamate	2
2013	Nitroestry / Nitrate esters	1

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

Tabela 7. Przyczyny powstawania zdarzeń z udziałem związków azotu w latach 2006-2013**Table 7.** Cause of incidents involving ammonia and other nitrogen compounds during years 2006-2013

Rok/Year	Przyczyna/ cause		
	Błąd ludzki/ Human failure	Czynnik techniczny/Technical defect	Inne przyczyny/Other causes
2006	0	10	4
2007	3	10	4
2008	1	7	2
2009	3	8	4
2010	1	2	3
2011	1	7	1
2012	1	6	1
2013	2	3	1
Ogółem/Total	12	53	20

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

na karbaminian amonu (który uległ rozkładowi wydzielając amoniak), a także nitroestry [21-22].

Warto również zwrócić uwagę na przyczyny zdarzeń z udziałem amoniaku i innych związków azotu w latach 2006-2013. Tabelę 7 przygotowano głównie na podstawie ich opisów zawartych w rejestrach poważnych awarii [24-31], [43]. Najwięcej, bo 53 zdarzenia, tj. 62,4% ogółu, spowodowane były przez czynnik techniczny, taki jak uszkodzenia i wady materiałowe czy odchylenia od założeń procesowych lub norm. Stwierdzono, że szczególnie duży problem stwarzają instalacje zawierające amoniak jako czynnik chłodniczy, które stosunkowo często ulegają rozszczelnieniu. Względnie rzadką przyczyną zdarzeń – 12 pozycji – okazały się błędy ludzkie lub świadome, szkodliwe działanie człowieka, m.in. kradzież fragmentu rurociągu, niewłaściwe składowanie substancji, stosowanie nieodpowiednich pojemników oraz różne pomyłki, często wynikające z niekompetencji. W grupie przyczyn „inne” zawarte zostały zdarzenia, które nie zaliczają się do wad technicznych ani nie są spowodowane przez człowieka. W większości z tych 20 odnotowanych zdarzeń nie ustalono ich przyczyny.

5. Wpływ kategorii ryzyka zakładów przemysłowych na liczbę poważnych awarii z udziałem związków azotu

Raporty i rejestry o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w większości zawierają informacje na temat zdarzeń na terenie zakładów kategorii ryzyka ZDR, ZZR i „pozostałe”. Przydzielenie zakładu do danej grupy ryzyka wynika z Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 10 października 2013 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 [45]. W tabeli 8 przedstawiono wpływ kategorii ryzyka zakładów przemysłowych na liczbę zdarzeń w przemyśle produkującym i użytkującym związki azotu. Dane z 2011 roku mogą być, mimo starań autorów, obciążone niedokładnościami wobec braku kompletnego rejestru GIOŚ zdarzeń z tego roku [29], [43].

Stwierdzono, że nie wszystkie rejestry GIOŚ zawierały informację o przynależności zakładu, w którym wystąpiła

Tabela 8. Wpływ kategorii ryzyka zakładów na liczbę zdarzeń z udziałem związków azotu w latach 2006-2013**Table 8.** Plant risk category influence on the number of incidents involving nitrogen compounds during years 2006-2013

Rok/Year	Rodzaj zakładu/Type of plant			
	ZDR	ZZR	Pozostałe/Other	Razem/Total number
2006	3	0	4	7
2007	4	1	7	12
2008	1	0	6	7
2009	3	0	6	9
2010	2	0	3	5
2011	3	0	6	9
2012	3	0	4	7
2013	2	0	3	5
Ogółem/Total number	21	1	39	61

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

awaria, do określonej kategorii ryzyka powstania zdarzenia. W związku z tym podano łącznie zdarzenia z udziałem związków azotu w zakładach znajdujących się w rejestrze (niebędące ZDR i ZZR) oraz spoza rejestru, określając je jako „pozostałe”, a uzyskane dane zamieszczono w tabeli 8.

Najwięcej poważnych awarii z udziałem amoniaku i innych związków azotu – 39 odnotowano w zakładach kategorii „pozostałe”. Mniej zdarzeń zarejestrowano w zakładach kategorii ZDR – 21, a tylko jedno odnotowano w ZZR.

6. Poważne awarie w transporcie amoniaku i innych związków azotu

W transporcie amoniaku i innych związków azotu w latach 2006-2013 wystąpiło 14 zdarzeń. W tabeli 9 zestawiono rodzaje transportu wymieniane w raportach GIOŚ. W przypadku związków azotu nie zanotowano ich w transporcie rurociągowym i wodnym. W transporcie drogowym odnotowano najwięcej – 13 zdarzeń, a w transporcie kolejowym tylko jedno zdarzenie, w 2009 roku.

7. Straty powstałe na skutek zdarzeń z udziałem związków azotu w latach 2006-2013

Zdarzenia odnotowane w tabeli 10, które miały miejsce w latach 2006-2013 wskutek uwolnień amoniaku i innych związków azotu, spowodowały szereg strat materialnych i niematerialnych. Największe, trudne do oszacowania szkody zdrowotne, ponieśli w tych zdarzeniach ludzie. Liczba poszkodowanych osób (krótkotrwała, dłuższa lub trwała utrata zdrowia) oraz ofiar śmiertelnych wyniosła 120. Trzy osoby z tej grupy poniosły śmierć w 2007 roku i jedna w 2011 roku. Na skutek wypadków drogowych, wycieków ze zbiorników z niebezpieczną substancją bądź rozszczelnienia instalacji przemysłowych zawierających amoniak, znaczna utrata substancji nastąpiła w 58 zdarzeniach. Dodatkowo w 34 zdarzeniach doszło również do oddziaływania substancji chemicznej na środowisko (wodę, glebę, powietrze). Straty materialne, poza utratą substancji, to również uszkodzenia mienia technicznego – w 7 przypadkach, w tym szkody w zakładach na skutek zaistnienia pożarów.

Tabela 9. Zdarzenia z udziałem związków azotu w transporcie w latach 2008-2013
Table 9. Incidents involving ammonia for different type of transport during period 2006-2013

Rok/Year	Rodzaj transportu/Type of transport			
	Drogowy/ Road	Rurociągowy i wodny/ Pipeline and water	Kolejowy/ Railway	Razem/Total
2006	3	0	0	3
2007	3	0	0	3
2008	2	0	0	2
2009	3	0	1	4
2010	0	0	0	0
2011	0	0	0	0
2012	1	0	0	1
2013	1	0	0	1
Ogółem/ Total number	13	0	1	14

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

Tabela 10. Straty powstałe na skutek zdarzeń z udziałem związków azotu w latach 2006-2013
Table 10. Damage arising from accidents with ammonia and other nitrogen compounds during the period 2006–2013

Rok/Year	Straty/Damages			
	Przypadki strat materialnych/Cases of material damage		Straty wśród ludzi i oddziaływanie na środowisko naturalne/Human victims and impact on the environment	
	Utrata substancji/ Substance damage	Uszkodzenia techniczne/ Technical failures	Liczba osób poszkodowanych (w tym przypadki śmiertelne)/ The number of people injured (including fatalities)	Oddziaływanie na środowisko/ Impact on the environment
2006	8	1	11	5
2007	10	0	26	6
2008	6	1	1	4
2009	10	2	61	7
2010	5	0	0	5
2011	6	2	8	2
2012	7	0	6	3
2013	6	1	7	2
Ogółem/Total	58	7	120	34

Źródło: Opracowanie własne na podstawie materiałów GIOŚ [24-31], [43].

Source: Own elaboration based on CIEP materials [24-31], [43].

8. Przykłady zdarzeń z udziałem związków azotu w latach 2013-2015

13 marca 2013 roku w Bieruniu (województwo śląskie) miała miejsce eksplozja zakwalifikowana jako poważna awaria na terenie zakładu przemysłowego z kategorii ryzyka ZDR [46]. Jako najbardziej prawdopodobną przyczynę tego zdarzenia uznano zapłon nitroestrów w obrębie inżektora transportowego. Mogło to nastąpić bezpośrednio za nim lub w innym miejscu, gdzie nitroestry nie występowały w formie emulsji wodnej. Zapłon mógł doprowadzić do niestabilnej pracy inżektora, powodując np. powstanie zjawiska kawitacji, które skutkowało zainicjowaniem detonacji nitroestrów, przeniesionej następnie na te związki w zbiorniku magazynowym. Droga transportowa nitroestrów i budynek magazynu wskutek silnego wybuchu zostały zniszczone, a sąsiednie zabudowanie uległo uszkodzeniu [31]. Inspektorzy WIOŚ przeprowadzili wizję lokalną na miejscu zdarzenia i kontrolę interwencyjną w zakładzie, podczas której ustalono przebieg i skutki awarii [31].

26 kwietnia 2013 roku w Chorzowie (województwo śląskie) doszło do poważnej awarii na terenie zakładu przemysłowego z grupy zwiększonego ryzyka ZZR [46]. W wyniku błędu ludzkiego doszło do wycieku stężonego kwasu azotowego na terenie hali produkcyjnej. Kwas został wlany do niewłaściwego pojemnika zawierającego inną substancję, po czym oba roztwory ze sobą przereagowały i doszło do wydzielania się gazów. Na skutek podniesienia ciśnienia wewnątrz, pojemnik rozerwał się, a opary kwasu podtruły siedmiu pracowników, z których wszyscy przebywali w szpitalu ponad 24 h [31]. Strażacy PSP ewakuowali 30 osób, zlokalizowali miejsce wycieku, usunęli i zneutralizowali kwas, wykonali pomiary stężeń kwasu w pomieszczeniach, wyznaczyli strefę niebezpieczną, przewietrzyli obiekt oraz zabezpieczyli miejsce zdarzenia [31].

Do innego tego typu zdarzenia doszło 11 czerwca 2013 roku w Milejowie, w województwie lubelskim, w zakładzie przemysłowym zaliczanym do kategorii ryzyka „pozostałe” zakłady. Miała w nim miejsce poważna awaria z udziałem amoniaku, który wyciekł w instalacji chłodniczej w ilości około 100 kg [31]. Amoniak prawdopodobnie wyciekł do powietrza na skutek pęknięcia stalowego leja zwężającego w części nowo zainstalowanego osprzętu tunelu zamrażalniczego (wada mechaniczna). Akcją ratowniczą prowadziły jednostki PSP i OSP, które rozstawiły kurtyny wodne, przewietrzyły obiekt i zbadały stężenia amoniaku wewnątrz pomieszczeń oraz na zewnątrz [31].

11 marca 2013 roku w Serocku, w województwie mazowieckim, miała miejsce poważna awaria w transporcie drogowym [46]. Zbiornik z kwasem azotowym o pojemności 1 m³ rozszczelniał się podczas transportu samochodem dostawczym. Wskutek zdarzenia na drogę wyciekło 200 dm³ kwasu, który zanieczyścił 300 m² drogi. W wypadku nie ucierpeli jednak ludzie [31]. Strażacy OSP z Legionowa i funkcjonariusze policji zabezpieczyli miejsce zdarzenia, a załogi PSP z Legionowa i Warszawy usunęły kwas azotowy z jezdni za pomocą sorbentu, zneutralizowały wapnem zebrany kwas w beczkach, a także w przestrzeni ładunkowej pojazdu i w pojemnikach: uszkodzonym oraz z przepompowanym kwasem [31]. Podczas interwencji właściciel firmy transportowej dostarczył pojemnik w celu przepompowania do niego kwasu azotowego z uszkodzonego zbiornika.

Kolejny przykład zdarzenia miał miejsce 9 czerwca 2014 r. w Zwoleniu (województwo mazowieckie). Doszło wtedy do rozszczelnienia instalacji chłodniczej i emisji amoniaku na terenie zakładu zajmującego się przetwórstwem warzywnym. Działania zastępów ratowniczych z KP PSP Zwoleń w pierwszej fazie polegały na zabezpieczeniu miejsca zdarzenia,

ewakuacji pracowników, ograniczaniu i zatrzymaniu emisji gazu oraz wyznaczeniu strefy zagrożenia. Jednocześnie informowano mieszkańców okolicznych bloków i domów jednorodzinnych o zagrożeniu. Powstałe opary amoniaku rozpraszano prądami gaśniczymi i kurtynami wodnymi, a także dokonywano pomiaru stężenia gazu w powietrzu w strefie zagrożenia. Akcja ratownicza trwała ponad 11 godzin. Ewakuowano 6 osób z terenu zakładu i jedną spoza zakładu. Dodatkowo jedna osoba była hospitalizowana przez 12 godzin. W działaniach poza zastępami z miejscowej jednostki, uczestniczyła także policja, grupa ratownictwa chemicznego z Radomia i Pionek, zastępy z KP PSP Kozienice i Lipsko oraz jednostki OSP Zwoleń, Zielonka Nowa, Łągów, Jasieniec Sołecki i Tczów. Na miejscu prowadzono współpracę z przedstawicielem Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska [46-47].

Do podobnego zdarzenia doszło również 25 stycznia 2015 roku w hali produkcyjnej firmy drobiarskiej (ul. Traktorowa w Łodzi). Nastąpiło w tym dniu rozszczelnienie instalacji chłodniczej zawierającej amoniak połączone z emisją tego związku do powietrza. Na miejsce zdarzenia przybyły 3 zastępy ratowniczo-gaśnicze PSP oraz 2 zastępy ze specjalistycznej grupy ratownictwa chemiczno-ekologicznego, a następnie kolejne jednostki. Przed przybyciem strażaków z PSP ewakuowano 15 osób z hali produkcyjnej, którym pomocy udzielał zespół ratownictwa medycznego. Funkcjonariusze PSP po zabezpieczeniu miejsca zdarzenia odcięli dopływ amoniaku do hali, a następnie ewakuowali pozostałe 30 osób znajdujących się w środku. Za pomocą specjalistycznych urządzeń pomiarowych dokonano analiz powietrza na obecność amoniaku w hali. Nie stwierdzono jednak zagrożenia, zapewne ze względu na wcześniejsze przewietrzenie pomieszczenia. W zdarzeniu wskutek podrażnienia dróg oddechowych zostało poszkodowanych 12 pracowników firmy [48].

9. Instalacje chłodnicze jako miejsca zdarzeń i ich zabezpieczanie

Rozważania przeprowadzone w oparciu o materiały statystyczne wykazały m.in., że awaryjne wycieki amoniaku są najczęstszą formą nagłych uwolnień związków azotu. Problemowi temu warto się przyjrzeć dokładniej, bowiem od kilkunastu lat instalacje amoniakalne cieszą się dużym zainteresowaniem w przemyśle spożywczym [49-50]. Faktem pozostaje, iż amoniak ze względu na właściwości toksykologiczne i fizykochemiczne może powodować bezpośrednie zagrożenie zdrowotne dla ludzi, niekiedy także dla jakości produktów spożywczych, a ponadto może stać się przyczyną pożarów i wybuchów [49-54].

Skutkiem nieszczelności, awarii lub błędu obsługi instalacji chłodniczej może być ulatnianie się par amoniaku lub wyciek ciekłego amoniaku, przy czym ta druga sytuacja jest bardzo rzadko odnotowywana. Jej przyczyną najczęściej jest uszkodzenie rurociągu przez maszyny budowlane lub środki transportu. Amoniak w formie par działa drażniąco na błony śluzowe i skórę, a większe jego stężenia w powietrzu wywołują także porażenie ośrodkowego układu nerwowego. Negatywne skutki kontaktu organizmu ludzkiego z parami opisywanego czynnika chłodniczego zależą od wielkości stężenia par amoniaku i czasu ich oddziaływania. Dane liczbowe charakteryzujące skalę zagrożenia amoniakiem organizmu człowieka można znaleźć w literaturze [49-53]. Amoniak jest trudnopalny, a jego uwolnienie się na wolnym powietrzu nie stanowi zagrożenia wybuchem. Jednak niebezpieczeństwo takie istnieje w pomieszczeniach zamkniętych, gdzie może powstać mieszanina tego związku z powietrzem w ściśle ograniczonych, ale rzadko występujących w praktyce proporcjach objętościowych (15-28%) [49].

Produkty spożywcze odznaczają się różną wrażliwością na działanie wycieków amoniaku. Zwykle bardziej wrażliwe są produkty świeże i nieopakowane, a znacznie mniej – wyroby mrożone i zabezpieczone foliami polietylenowymi. Wysoką wrażliwość wykazują jaja, mleko i inne produkty mleczarskie, a także owoce i warzywa. W przypadku kontaktu żywności z amoniakiem sytuacja jest tym poważniejsza, im dłuższy jest czas jego oddziaływania. Instalacja powinna być wyposażona w zdalnie działające czujniki wczesnego ostrzeżenia wykrywające amoniak w komorach i zamrażalnicach, po to, aby nawet drobna szczelina czy inna wada techniczna mogła zostać szybko zlokalizowana i usunięta. Stosowanie czujników i szybkie powiadomienie obsługi o zaistniałych nawet nieznacznych wyciekach znacznie zwiększa bezpieczeństwo zarówno załogi, jak i składowanego towaru. Poprawnie działające systemy kontroli wycieków amoniaku są szczególnie ważne w instalacjach chłodniczych o pełnej automatyce, czyli pozbawionych stałej obsługi [49], [52]. Aktualnie obowiązujące uregulowania prawne nie nakazują montażu systemów wykrywających wycieki amoniaku z instalacji chłodniczych (z wyjątkiem maszynowni i aparatowni bez stałej obsługi) [49]. Jednakże większość właścicieli takich urządzeń wyposaża je we właściwe systemy kontroli ze względu na nakaz inspekcji, zniżki ubezpieczeniowe oraz chęć zwiększenia bezpieczeństwa pracowników i towaru. Automatyczny, prawidłowo działający system monitoringu w dużej mierze odciąża użytkownika od problemów związanych z kontrolą pracy instalacji chłodniczej i zapobiega zdarzeniom [49].

Czujniki kontroli stężenia amoniaku powinny być umieszczone w miejscach, w których istnieje największe prawdopodobieństwo jego wycieku oraz przy stropie pomieszczeń kontrolowanych (pary amoniaku są prawie dwukrotnie lżejsze od powietrza i zwłaszcza tam się gromadzą). Do monitorowania par amoniaku można stosować czujniki różnych konstrukcji i dostawców, w zależności od stężenia, które ma być sygnalizowane oraz warunków otoczenia, w których mają one pracować [49]. W przypadku wykrycia wycieku amoniaku system powinien automatycznie zapobiec powstaniu stężenia niebezpiecznego dla zdrowia i życia ludzi oraz uniemożliwić osiągnięcie stężenia dolnej granicy wybuchowości. Powinien on również załączyć wentylację awaryjną. Należy pamiętać, że systemy kontroli charakteryzują się różną jakością, dlatego należy zadbać o to, aby stosować te sprawdzone w działaniu, działające automatycznie i odpowiednio skalibrowane [49-50].

Można przedstawić jeszcze kilka dodatkowych zasad bezpieczeństwa, które pozwolą zdecydowanie zmniejszyć ryzyko wycieku ciekłego czy też gazowego amoniaku, tj.:

- zbiornik powinien być napełniony amoniakiem tylko do 87,5% całkowitej jego objętości, bowiem w przypadku jego całkowitego napełnienia, nawet niewielki wzrost temperatury spowoduje gwałtowne podwyższenie ciśnienia, które może uszkodzić zbiornik lub jego osprzęt [52];
- przeładunek amoniaku z cysterny do zbiornika w zakładzie chłodniczym powinien być nadzorowany w sposób ciągły;
- zapewnienie systemu rejestracji i zachowania danych dotyczących pracy amoniakalnych urządzeń chłodniczych, które mogą być przyczyną zdarzenia, zwłaszcza przypadków odstępstw od obowiązujących norm i procedur;
- zbiornik i osprzęt stosowany przy pracy z amoniakiem nie może zawierać miedzi ani stopów tego metalu z cynkiem [52];
- należy regularnie kontrolować przewody elastyczne i zawory, jak również inne części armatury służące do przetwarzania amoniaku. Jeżeli minęła ich data ważności należy je wymienić na nowe, nawet jeśli są jeszcze w dobrym stanie [52];

- należy pamiętać o właściwej konserwacji i serwisowaniu instalacji;
- konieczne jest zabezpieczenie rurociągów instalacji (zwykle stalowych) przed korozją. Zapobiegnięcie korozji od wewnątrz możliwe jest poprzez zastosowanie w nich stałego obiegu czynnika, natomiast od zewnątrz poprzez nałożenie odpowiednich izolacji chłonących wilgoć;
- wykonywanie połączeń spawanych instalacji i zbiorników amoniaku może być prowadzone tylko przez doświadczonego personel, przy czym nie wolno spawać instalacji amoniakalnych i zbiorników, jeżeli nie są całkowicie opróżnione z amoniaku;
- przemysłowy zakład chłodniczy z instalacją amoniakalną powinien być wyposażony w niezbędne środki bezpieczeństwa ochrony ludzi i pomieszczeń, które powinny być dobrze oznakowane i łatwo dostępne;
- personel obsługujący amoniakalne instalacje chłodnicze powinien cechować się wysoką kulturą techniczną oraz być przeszkolony w zakresie obowiązujących przepisów bezpieczeństwa, uwzględniających także zagrożenia powodowane przez amoniak oraz posiadać środki ochrony indywidualnej (np. maskę z pochłaniaczem amoniaku);
- drogi ewakuacyjne powinny być oznakowane i drożne;
- celowe jest rozsądne inwestowanie w nowoczesne systemy zapewniające bezawaryjną pracę i zabezpieczające instalację przed emisjami związków azotu;
- istotne jest unikanie rutyny poprzez akcentowanie założeń, iż amoniak, mimo wielu lat doświadczeń pracy z tym odczynnikiem, wciąż jest medium niebezpiecznym.

Systemy chłodnicze zarówno domowe, jak i przemysłowe każdej skali, mają to samo zadanie, a mianowicie schładzanie wymaganej przestrzeni. Wszystkie systemy schładzania mają podobne elementy podstawowe, tj. sprężarkę, parownik, skraplacz, wentylatory, połączenia rurowe, systemy kontrolne i czynnik chłodniczy. Przemysłowe instalacje chłodnicze, mimo powyższych cech wspólnych, należy traktować oddzielnie, ze względu na różnice skali pomiędzy tymi systemami a małotonażowymi, a także ich warunkami pracy [52].

Amoniak, oprócz znajdowania się w obiegu w instalacjach chłodniczych, jest gromadzony w zbiornikach, które w przypadku rozszczelnienia mogą być źródłem poważnego zagrożenia dla otoczenia. Około 80% produkowanego przemysłowo amoniaku wykorzystuje się do otrzymywania nawozów azotowych i wieloskładnikowych. Ciekły amoniak może być przetwarzany już w wytwórni ale powszechnie przesyłany jest do zbiorników stokażowych. Bezwodny amoniak może być magazynowany w trzech rodzajach zbiorników, którymi są:

- zbiorniki z pełnym chłodzeniem do temperatury około -33°C ;
- zbiorniki bez chłodzenia, w których amoniak jest magazynowany w temperaturze otoczenia pod ciśnieniem nieznacznie wyższym od atmosferycznego;
- zbiorniki kuliste z niepełnym chłodzeniem, magazynujące amoniak w temperaturze $0-5^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem około 5 atm [53].

Do wielkotonażowego magazynowania amoniaku zaleca się używać zbiorników z pełnym chłodzeniem. W przypadku ich rozszczelnienia emisja amoniaku do powietrza jest znacznie powolniejsza niż ze zbiorników ciśnieniowych. Systemy zabezpieczeń przemysłowych zbiorników ciśnieniowych i bezcisnieniowych służących do magazynowania amoniaku, a także symulacje rozprzestrzeniania się amoniaku w przypadku różnych scenariuszy ich rozszczelnienia zostały w 2015 roku opisane przez Ubowską i Nazar [5-54].

10. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przetworzonych przez autorów materiałów GIOŚ, a także literatury tradycyjnej oraz internetowej przeanalizowano skalę zagrożenia w Polsce zdarzeniami, których źródłem były wypadkowe emisje amoniaku i innych związków azotu w latach 2006-2013. Efektem analizy było sformułowanie siedmiu wniosków wynikających z realizacji pytania badawczego nr 1. Dane zawarte w tabeli 5 wykazały, iż amoniak jest główną przyczyną zdarzeń zaistniałych z udziałem związków azotu (wniosek nr 7), co dało odpowiedź na pytanie badawcze nr 2. Rozważania zamieszczone w rozdziale nr 9 oraz wnioski nr 8-13, obejmujące m.in. propozycje metod postępowania, które należy wprowadzić dla ograniczenia liczby zdarzeń dotyczących uwolnień amoniaku z instalacji chłodniczych i skali ich skutków, a także zabezpieczenia stanowią odpowiedź na pytanie badawcze nr 3.

W wyniku przeprowadzonej analizy autorzy doszli do następujących wniosków:

1. Stwierdzono, że wciąż istnieje znaczące, ale o tendencji malejącej, zagrożenie zdarzeniami wynikającymi z wypadkowych uwolnień związków azotu. W latach 2006-2013 roczna liczba zdarzeń z udziałem badanej grupy związków zmalała z kilkunastu do kilku. Statystycznie najwięcej zdarzeń wywołanych przez amoniak i inne związki azotu zgłaszano w miesiącach wiosennych.
2. Najwięcej zdarzeń odnotowano w zakładach, mniej w transporcie, a najmniej w grupie „inne miejsca”.
3. Największy odsetek spośród czynników będących bezpośrednią przyczyną zdarzeń stanowiły wady techniczne. Dość często powodem poważnych awarii były także inne, nieustalone przyczyny. Część zdarzeń była wywołana błędem ludzkim, jednak w najmniejszym stopniu z trzech powyższych czynników.
4. Analizując wpływ kategorii ryzyka zakładów przemysłowych na liczbę awarii w przemyśle związków azotu zauważono, że najwięcej zdarzeń miało miejsce w zakładach „pozostałych”, najczęściej znajdujących się poza rejestrem ZDR i ZZR. W większości były to zakłady mięsne i owocowo-warzywne, zajmujące się produkcją i dystrybucją mrożonek, gdzie amoniak był używany jako czynnik chłodzący.
5. Przyczyny techniczne, a nie ludzkie dominowały w zdarzeniach zaistniałych w przewozie drogowym związków azotu, stanowiącym jednak tylko 11,1% wszystkich zdarzeń z udziałem tej grupy materiałów niebezpiecznych w latach 2006-2013.
6. Zdarzenia z udziałem związków azotu, podobnie jak w ogólnym ich zestawieniu [1], najczęściej występowały w województwach kujawsko-pomorskim i mazowieckim. Najmniej zdarzeń występowało w województwach relatywnie niewielkich ze słabo rozwiniętą infrastrukturą transportową i przemysłem. Zauważono, że w większości województw im większa była liczba zakładów przemysłowych (w tym produkujących i stosujących związki azotu), urbanizacja terenu i długość drogowych szlaków komunikacyjnych, tym były one bardziej narażone na zdarzenia z udziałem analizowanej grupy związków chemicznych.
7. Stwierdzono, że głównym związkiem powodującym zdarzenia był amoniak. O prawie połowę mniejszy udział miał kwas azotowy. Inne związki azotu (nitroza, nitrocyt, metyldietanoloamina, azot amonowy, azotan amonu i środki ochrony roślin, azotan amonu i azotan sodu, dimetyloamina, karbaminian amonu i nitroestry) były przyczyną zdarzeń prawie trzy razy rzadziej niż amoniak.
8. Przeciwdziałaniu zdarzeniom w instalacjach amoniakalnych stosowanych w chłodnictwie przemysłu spożywczo-

czego służą bądź mogą okazać się celowe m.in. poniższe działania:

- wyposażanie instalacji w automatyczne, pracujące w systemie ciągłym, czujniki wykrywające amoniak, połączone z systemem alarmowym dźwiękowo-swiecącym, a najlepiej również sterowniczym (np. zdolne do uruchomienia wentylacji i innych funkcji), aby natychmiast lokalizować i właściwie reagować na nawet najmniejsze rozszczelnienia instalacji;
 - staranna kontrola wewnętrzna i zewnętrzna przestrzegania przepisów BHP,
 - wysoka kultura techniczna załogi przejawiająca się m.in. dbałością o dobry stan techniczny instalacji, jej właściwą konserwację i serwisowanie;
 - konieczność zabezpieczania rurociągów instalacji chłodniczych przed korozją [48];
 - rejestracja i zarządzanie danymi dotyczącymi pracy amoniakalnych urządzeń chłodniczych, znajdujących się na terenie zakładu, mogących być przyczyną zdarzenia, w tym rejestrowanie odstępstw od obowiązujących norm i procedur.
9. Istotne jest zapewnienie bezpieczeństwa przy magazynowaniu amoniaku w zbiornikach, zarówno będących częścią instalacji chłodniczych, jak i służących w przemyśle do wielkotonażowego magazynowania tego związku.
 10. Sposoby zabezpieczania amoniakalnych urządzeń chłodniczych i magazynowych mogą mieć znaczenie zarówno dla ich użytkowników, jak i potencjalnych inwestorów.
 11. Jako propozycję działań prewencyjnych przeciw występowaniu zdarzeń z udziałem amoniaku można także wskazać unowocześnianie zakładów oraz podnoszenie kwalifikacji personelu w zakresie znajomości chemii i przepisów bezpieczeństwa pracy.
 12. Informacje zawarte w niniejszej publikacji mogą przyczynić się do popularyzacji problematyki awaryjnych uwolnień związków azotu wśród osób zarządzających przemysłem, organów administracji (WIOŚ) i służb ratowniczych (PSP i Stacje Ratownictwa Chemicznego). Dzięki zgromadzeniu doświadczeń, ich analizy i realizacji wyciągniętych z niej wniosków można poprawić zabezpieczenie obiektów produkujących, magazynujących i użytkujących amoniak, a także inne związki azotu.

Skróty i definicje

GIOŚ – Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.

WIOŚ – Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska.

KP PSP – Komenda Powiatowa Państwowej Straży Pożarnej.

Poważna awaria – zdarzenie, w szczególności emisja, pożar lub eksplozja, powstałe w trakcie procesu przemysłowego, magazynowania lub transportu, w których występuje jedna lub więcej niebezpiecznych substancji (odpowiadających definicji podanej w art. 3 pkt 37 ustawy Prawo ochrony środowiska lub innym przepisom dotyczącym substancji niebezpiecznych), prowadzące do natychmiastowego powstania zagrożenia życia lub zdrowia ludzi lub środowiska bądź powstania takiego zagrożenia z opóźnieniem [32].

Zakład – rozumie się przez to jedną lub kilka instalacji wraz z terenem, do którego prowadzący instalacje posiada tytuł prawny, razem ze znajdującymi się na nim urządzeniami. Zakład stwarzający zagrożenie wystąpienia poważnej awarii przemysłowej – rozumie się przez to zakład o zwiększonym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej (ZZR) lub zakład o dużym ryzyku (ZDR) wystąpienia poważnej awarii przemysłowej, o których mowa w art. 248 ust. 1 [32].

Zdarzenie o znamionach poważnej awarii – zarejestrowana przez GIOŚ sytuacja awaryjna, której źródłem mogły być:
– procesy przemysłowe lub magazynowanie substancji nie-

bezpiecznych w zakładach mogących być źródłem poważnej awarii, w tym ZDR, ZZR i zakładach „pozostałych”; – wypadki w transporcie materiałów niebezpiecznych [26–27].

Literatura

- [1] Żarczyński A., Wilk M., Grabarczyk-Gortat M., *Zagrożenie środowiska na terenie Polski ze strony poważnych awarii w zakładach przemysłu chemicznego*, „Przem. Chem.”, Vol. 94 Nr 1, 2015, 43–49.
- [2] Żarczyński A., Szymczak A., *Poważne awarie w Polsce w latach 2002–2008 mające związek z emisją zanieczyszczeń do środowiska*, „Ochr. Powietrza Probl. Odpadów” nr 3, 2009, 104–115.
- [3] Żarczyński A., *Zdarzenia o znamionach poważnej awarii w transporcie materiałów niebezpiecznych na terenie Polski*, „Ekol. Tech.”, Vol. 22 Nr 5, 2014, 219–227.
- [4] Firpo de Sousa Porto M., Machado de Freitas C., *Major chemical accidents in industrializing countries: The Socio-political application of risk*, “Risk Anal. 1996”, Vol. 16 Issue 1, 1996, pp. 19–29.
- [5] Khan F.I., Abbasi S.A., *Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences*, “J. Loss Prev. Process Ind.” Vol. 12 Issue 5, 1999, pp. 361–368.
- [6] Markowski A.S., *Ocena nadzwyczajnych zagrożeń środowiska powodowanych przez zakłady chemiczne*, „Przem. Chem.” Vol. 79 Nr 3, 2000, 75–79.
- [7] Markiewicz M.T., *Analiza wybranych dokumentów planistycznych pod względem zagrożenia awariami przemysłowymi na przykładzie Poznania*, BiTP Vol. 40 Issue 4, 2015, pp. 15–27.
- [8] Markowski A.S., Borysiewicz M., *Zapobieganie poważnym awariom w przemyśle chemicznym*, Przem. Chem., Vol. 82, Nr 1, 2003, 5–8.
- [9] Dechy N., Bourdeaux T., Ayrault N., Kordek M. A., Le Coze J., *First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster*, 21st September 2001, AZF plant, France, “J. Hazard. Mater.” Vol. 111, 2004, 131–138.
- [10] Ludwiczak J., *Przeciwdziałanie poważnym awariom*, „Aura” Nr 9, 2007, 8–10.
- [11] Janik P., *Eksplzja, która wstrząsnęła Francją i Europą*, „Przegl. Pożarniczy” nr 7, 2007, 38–41.
- [12] Michalik J.S., Gajek A., *Zagrożenie zdarzeniami o znamionach poważnych awarii w Polsce*, „Bezp. Pracy” nr 3, 2008, 8–12.
- [13] Michalak T., Orłowski J., Pędzieszcak-Michalak E., Marcinkowski K., *Analysis of rescue measures in selected industrial plants using toxic chemical compounds in Poznań*, “Rocz. Ochr. Śr. (Annual Set The Environment Protection)” Vol. 10, 2008, 193–203.
- [14] Pitblado R., *Global process industry initiatives to reduce major accident hazards*, J. Loss “Prev. Process Ind.” Vol. 24 Issue 1, 2011, 57–62.
- [15] Mihailidou E.K., Antoniadis K.D., Assael M.J., *The 319, major industrial accidents since 1917*, “Inter. Rev. Chem. Engineering (I.R.E.C.H.E.)” Vol. 4 Issue 6, 2012, 529–540.
- [16] Węsierski T., Nagrodzka M., *Wypadek kolejowy w Szczycłowicach. Przebieg zdarzenia oraz analiza zagrożeń rzeczywistych oraz potencjalnych*, BiTP Vol. 25 Issue 1, 2012, pp. 113–120.
- [17] Kielin A., *Ratownictwo chemiczno-ekologiczne. Analiza akcji przy ulicy Powstańców*, BiTP Vol. 25 Issue 1, 2012, pp. 107–112.
- [18] Gajek A., Gałkowska O., Benczek K., Kurpiewska J., *Zagrożenie cyjanowodorem i cyjanami w trakcie poważnej awarii przemysłowej*, „Przem. Chem.” Vol. 92 Nr 11, 2013, 2039–2043.
- [19] Cagnina S., Rotureau P., Adamo C., *Study of incompatibility of ammonium nitrate and its mechanism of decomposition by theoretical approach*, “Chem. Engineering Trans.” Vol. 31, 2013, 823–828.
- [20] Gajek A., Gałkowska O., Zatorski W., *Poważne awarie przemysłowe w przemyśle nawozowym – na przykładzie awarii w Tuluzie*, „Chemik” Vol. 68 Nr 3, 2014, 235–237.
- [21] Myszynska K., *Emisje amoniaku i innych związków azotu źródłem poważnych awarii na terenie Polski*. Praca inżynierska, IChOIE PŁ 2015 (niepublikowana).
- [22] Myszynska K., *Emisje amoniaku i innych związków azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski*, „Eliksir” Nr 1, 2015, 17–21.
- [23] Lesiak P., Porowski R., *Ocena skutków awarii przemysłowej w instalacjach procesowych, w tym efektu domino – część 1*, BiTP Vol. 27 Issue 3, 2012, 13–26.
- [24] GIOŚ, *Raport roczny o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w roku 2006 z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2006 roku*, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, Warszawa 2007, [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/raport_wpa_2006.pdf oraz http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_wpa_2006.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [25] Ludwiczak J. (kier.), Gromek A., Dadasiewicz P., Glienke A., *Raport roczny o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2007 roku z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2007 roku*, GIOŚ, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, Warszawa 2008, [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/raport_wpa_2007.pdf oraz http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_wpa_2007.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [26] Ludwiczak J. (kier.), Gromek A., Dadasiewicz P., Glienke A., *Raport roczny o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2008 roku z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2008 roku*, GIOŚ, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, Warszawa 2009 [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/raport_wpa_2008_20090715.pdf oraz http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_wpa_2008_20090715.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [27] Ludwiczak J. (kier.), Gromek A., Dadasiewicz P., Glienke A., *Raport roczny o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2009 roku z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2009 roku*, GIOŚ, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, Warszawa 2010 [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/raport_2009.pdf oraz http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_2009.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [28] Dadasiewicz P., Skąpska A., Bronisz B., Piekutowska J. (kier.), Jastrzębska H. (kier.): *Raport o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2010 r. z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2010 r.*, GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa 2011; [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_zdarzen_o_znamionach_powaznej_awarii_2010.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [29] *Rejestr poważnych awarii objętych obowiązkiem zgłoszenia do Głównego Inspektora Ochrony Środowiska – 2011 r.*, GIOŚ, Warszawa 2012; [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_powaznych_awarii_do_zgloszenia_2011.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [30] Bronisz B., Dadasiewicz P. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), *Raport o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2012 z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2012*, GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa 2013 [dok. elektr.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/rejestr_zdarzen_o_znamionach_powaznej_awarii_i_powaznych_awarii_w_2012_r.pdf [dostęp: 15.01.2015].
- [31] Bronisz B., Dadasiewicz P. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), *Raport o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii 2013 r. z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2013 r.*, GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa 2014 [dok. elektr.] <http://www.gios.gov.pl/artykuly/podkategoria/16/Wystepowanie-zdarzen-o-znamionach-powaznej-awarii> [dostęp: 15 stycznia 2015].
- [32] *Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska* (Dz. U. 2001 r., Nr 62, poz. 627 z późn. zmianami, Dz. U. 2013 r., poz. 1232 - tekst jednolity).

- [33] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 17 lipca 2003 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać plany operacyjno-ratownicze (Dz. U. 2003 r., nr 131, poz. 1219, z późn. zmianami, Dz. U. 2008 r., Nr 229, poz. 1527).
- [34] Rak J., Kucharski B., *Poważne awarie – przeciwdziałanie i reagowanie*, „Gaz, Woda Tech. San.” nr 11, 2003, 398-400.
- [35] Roguski E., *Rozpoznanie rodzajów i źródeł zagrożeń na terenie kraju*, BiTP Issue 1, 2006, 17-30.
- [36] Zborowski A., Samborski T., *Systemy techniczne wspomagające bezpieczeństwo obiektów i procesów technicznych, jako czynnik zmniejszenia skutków i katastrof przemysłowych*, Issue 3, 2010, 123-130.
- [37] Piotrowski T., Świetlik R., *Ratownictwo chemiczne w Polsce i na świecie*, „Ekol. Tech.” Vol. 19, Nr 5, 2011, 281-287.
- [38] Szustkiewicz I., *Ratownictwo chemiczno-ekologiczne w strukturach Państwowej Straży Pożarnej*, BiTP Vol. 26 Issue 2, 2012, pp. 9-20.
- [39] Węsierski T., Wróblewski D., Kielin J.W., Gontarz A., *Nowoczesne technologie ratownictwa chemicznego*, „Przem. Chem.” Vol. 91, Nr 4, 2012, 578-581.
- [40] Węsierski T., Gałązkowski R., Zboina J., *Przem. Chem.” Vol. 91, Nr 4, 2012, 582-584.*
- [41] Węsierski T., Gałązkowski R., Zboina J., *Działania ratownicze w przypadku zagrożenia chemicznego*, BiTP Vol. 29 Issue 1, 2013, pp. 19-27.
- [42] Binek T., Czepiel J., *Funkcjonowanie Krajowego Systemu Wykrywania Skażeń i Alarmowania w obecnych uwarunkowaniach systemowych w Polsce*, BiTP Vol. 36 Issue 4, 2014, pp. 15-24.
- [43] E-mail z dn. 5 stycznia 2015 r. od P.M. Farkowskiej (GIOŚ) do A. Żarczyńskiego (IChOiE, PŁ) z zestawieniem wybranych materiałów nt. zdarzeń w 2011 r.
- [44] Witkowski J. (przew.), Dmochowska H. (red.), *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2012*, GUS, Warszawa 2013.
- [45] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 10 października 2013 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, (Dz. U. 2013 r., poz. 1479).
- [46] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 grudnia 2002 r. w sprawie poważnych awarii objętych obowiązkiem zgłoszenia do Głównego Inspektora Ochrony Środowiska, (Dz. U. 2003 r., Nr 5, poz. 58).
- [47] Wyciek amoniaku – Zwolen ul. Sienkiewicza - 09.06.2014 r. [dok. elektr.] <http://www.kppsp.zwolen.pl/akcjerat.php> [dostęp: 20.01.2016].
- [48] Górczyński Ł., Informacja PSP, Wyciek amoniaku przy ul. Traktorowej 180 [dok. elektr.] <http://www.kmpsplozd.pl/page/40,aktualnosci.html?id=380> [dostęp: 30.01.2016].
- [49] Stęplewska U., Maćkowiak K., Kuleta P., *Zagrożenie amoniakalnych instalacji chłodniczych i systemy ich zabezpieczeń*, „Chłodn. Klimatyz.” Vol. 100, Nr 10, 2007, 32-35.
- [50] Markowska J., Polak E., Kasprzyk I., *Komory chłodnicze w przechowywaniu żywności*, „Przem. Spoż.” Vol. 67, Nr 9, 2013, 16-19.
- [51] Górny M., *Chłodnia - czyli ocena ryzyka przechowawcy na chłodno*, „Risk Focus” nr 6, 2008, 20-25.
- [52] Wesołowski A., *Przemysłowe instalacje chłodnicze – warunki bezpiecznej pracy z amoniakiem*, „Chłodn. i Klimatyz.” nr 8, 2014, 18-23.
- [53] Ubowska A., Nazar N., *Ocena zagrożenia bezpieczeństwa magazynowania ciekłego amoniaku. Cz. I. Magazynowanie w ciśnieniowym zbiorniku kulistym*, „Przem. Chem.” Vol. 94, Nr 11, 2015, 1932-1935.
- [54] Ubowska A., Nazar N., *Ocena zagrożenia bezpieczeństwa magazynowania ciekłego amoniaku. Cz. II. Magazynowanie w zbiorniku beczciśnieniowym*, „Przem. Chem.” Vol. 94, Nr 12, 2015, 2113-2117.

* * *

dr inż. Andrzej Żarczyński – w 1989 roku ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w zakresie chemii, specjalność chemia i technologia nieorganiczna. W 2000 roku uzyskał tytuł doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Pracuje jako adiunkt w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej. Do głównych obszarów badań naukowych autora należą: bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym, technologia nieorganiczna, ochrona środowiska i kataliza.

inż. Klaudia Myszyńska – w styczniu 2015 roku ukończyła studia inżynierskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, kierunek ochrona środowiska, specjalność: analityka i monitoring środowiska. Obecnie studiuje na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, kierunek chemia.