Poważne awarie przemysłowe w przemyśle nawozowym – na przykładzie awarii w Tuluzie

Agnieszka GAJEK*, Olga GAŁKOWSKA, Wojciech ZATORSKI – Centralny Instytut Ochrony Pracy, Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, **68**, 3, 235–240

Wstęp

Tuluza jest jednym z największych węzłów komunikacyjnych i przemysłowych południowo–zachodniej Francji. Skupionych jest tam wiele ośrodków przemysłu lotniczego, kosmicznego, elektrotechnicznego, chemicznego, spożywczego i odzieżowego. W 2001 r. jednym z przedsiębiorstw, usytuowanym w odległości 3 km od centrum Tuluzy na lewym brzegu rzeki Garonny i zajmującym obszar 70 ha były zakłady AZF (*AZote Fertilisant*), należące do firmy Grande Paroisse, będącej częścią grupy Total Fina Elf. W AZF zatrudnionych było 369 pracowników oraz 25 firm podwykonawczych. W dniu 21 września 2001 r. w zakładach tych miała miejsce poważna awaria przemysłowa [1÷4].

Zakłady *AZote Fertilisant*

W zakładach AZF produkowano nawozy azotowe i różnego rodzaju substancje chemiczne, wykorzystywane również do produkcji materiałów wybuchowych. Z czystych gazów syntezowano amoniak (w ilości 1150 ton/dobę), kwas azotowy (w ilości 820 ton/dobę), mocznik (w ilości 1200 ton/dobę) oraz azotan amonu. Produkcja azotanu amonu obejmowała granulat, niezbędny to wytwarzania nawozów (w ilości 850 ton/dobę), granulat do zastosowań przemysłowych i roztworów azotowych (w ilości 1000 ton/dobę). Produkowano również melaminę (w ilości 70 ton/dobę wykorzystywaną w produkcji żywic), formalinę, pochodne chlorowe, kleje, żywice i utwardzacze. W magazynach, na terenie zakładu, składowane były znaczne ilości substancji niebezpiecznych, w tym głównie amoniak – 6315 t (w różnej postaci), chlor – dwa zbiorniki po 56 t każdy oraz azotan amonu – 15000 t czystej masy, 15000 worków oraz 1200 t gorącego roztworu. Dodatkowo, 21 września 2001 r., na terenach AZF znajdowały się 4 cysterny zawierające chlor oraz 20 zawierających amoniak [1,3].

Wybuch azotanu amonu

Dnia 21 września 2001 r., w godzinach porannych na terenie zakładów AZF w magazynie 221, w którym znajdował się azotan amonu, miał miejsce wybuch. Magazyn przeznaczony był do składowania 500 t materiałów. W przeddzień wybuchu znajdowało się tam 300–400 t NH_4NO_3 niespełniającego wymagań dotyczących rozmiaru ziarna i składu chemicznego – azotan amonu „poza specyfikacją", który w celu dalszego przetwarzania, był odsyłany do innego zakładu (Felouillet lub Bordeaux). W magazynie znajdowało się dodatkowo 15–20 t azotanu amonu zawierającego bliżej nieokreślone dodatki. Rano, w dniu katastrofy, umieszczono tam dodatkowo nieznaną ilość saletry pochodzącej z odpadów produkcyjnych.

Magazyn obsługiwany był przez trzy firmy podwykonawcze mające za zadanie utrzymać bezpieczeństwo w otoczeniu tej konkretnej substancji niebezpiecznej. Budynek przylegał do innego, w którym składowane były produkty łatwopalne, a cały kompleks nie był wyposażony w systemy zabezpieczeń przed pożarem ani detektory tlenku azotu. Obecność detektorów NO_x znacznie skróciłaby czas włączenia się alarmu i w konsekwencji reakcja na rozprzestrzeniający się ogień byłaby znacznie szybsza.

Autor do korespondencji:
Dr Agnieszka GAJEK, e-mail: aggaj@ciop.pl

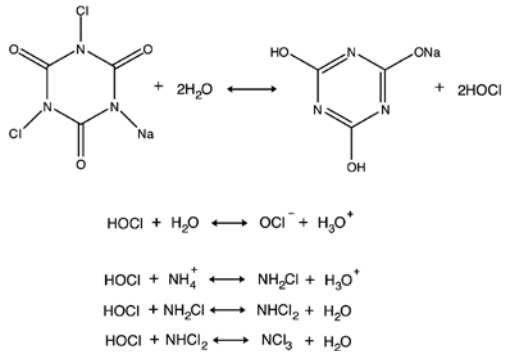
Wybuch miał miejsce o godzinie 10:17 w budynku 221, o sile 20–40 ton (przeliczonej na ekwiwalent TNT) i wywołał trzęsienie ziemi o sile 3,4 w skali Richtera. Zasięg strefy rażenia śmiertelnego (nadciśnienie 140 mbar) osiągnął 280–350 m, a zasięg strefy obrażeń nieodwracalnych (nadciśnienie 50 mbar) 680–860 m. W wyniku wybuchu powstał krater o wymiarach 65 m x 54 m, głęboki na 7 m. Wartość strat oszacowano na kwotę 1,5 mld EUR.

Zginęło 30 osób (22 pracowników i 8 osób postronnych), a 2242 zostały ranne. Pomoc medyczna była udzielona 5079. osobom w związku z przeżytym szokiem pourazowym. Innym skutkiem wybuchu było skażenie rzeki Garonny saletrą amonową oraz kwasem azotowym. W wyniku zdarzenia powstała chmura niebezpiecznych gazów, w tym tlenków azotu, która rozprzestrzeniła się na znacznym obszarze [1÷4].

Azotan amonu i prawdopodobne reakcje

Głównymi czynnikami mającym wpływ na przebieg i skutki poważnej awarii przemysłowej są właściwości substancji niebezpiecznej występującej w zakładzie lub powstającej w trakcie zdarzenia. W AZF niebezpiecznym materiałem był azotan amonu, syntezowany i składowany na terenie zakładu. Związek ten powstaje w egzotermicznej reakcji zobojętniania kwasu azotowego amoniakiem. Wytworzony 98% roztwór NH_4NO_3 z 2% zawartością wody, podgrzewany jest do 200°C, a następnie zbrylany w ziarna o określonej średnicy. Azotan amonu rozkłada się w podwyższonej temperaturze z wytworzeniem toksycznych tlenków azotu. Może on ulec zapłonowi przy spełnieniu określonych warunków inicjujących. W przypadku obecności zanieczyszczeń, w otrzymywanym produkcie w postaci związków na bazie chloru czy metali, np. ołowiu, może dojść do zapłonu i wybuchu azotanu amonu pod wpływem silnego źródła zapłonu.

Największym problemem podczas analizy zaistniałego zdarzenia i ustalenia jego przebiegu, było znalezienie źródła zapłonu, gdyż do zainicjowania wybuchu niezbędne jest źródło o relatywnie dużej mocy. Przeprowadzono liczne badania, w wyniku których stwierdzono, że w trakcie awarii doszło do powstania trichloroaminy (NCl_3), związku bardzo niestabilnego i wybuchowego. Trichloroamina syntezowana jest w reakcji pomiędzy azotanem amonu a dichloroizocyjanuranem sodu lub kwasem trichloroizocyjanurananowym. Powstała mieszanina, w obecności chloru (w postaci zanieczyszczeń) oraz wilgoci łatwo przekształca się w NCl_3 (Rys. 1) [4].



Rys. 1. Schemat reakcji powstawania NCl_3 [4]

Dodatkowym czynnikiem, który mógł wpłynąć na przebieg katastrofy, były skomplikowane relacje pomiędzy kierownictwem zakładu a firmami podwykonawczymi. Na terenie AZF pracowało 25 takich firm (co łącznie daje ok. 100. dodatkowych pracowników). Podczas analizy zdarzenia nie badano dokładnie wpływu czynnika ludzkiego, jednak bez wątpienia element ten miał wpływ na zaistnienie zdarzenia w zakładzie.

Potencjalny efekt domino

Konsekwencje wybuchu mogłyby być znacznie poważniejsze, gdyby objął on pozostałe magazyny oraz zbiorniki z amoniakiem i chlorem znajdujące się na terenie zakładu w chwili awarii, a także zakłady znajdujące się w otoczeniu AZF.

Lokalizacja magazynu i pozostałych zbiorników, które przed siłą wybuchu osłonięte były innymi budynkami, znajdującymi się na terenie zakładu miała zdecydowany wpływ na poziom strat. Badania przeprowadzone przez francuski instytut INERIS wykazały, że zapłonowi uległo 5–31% magazynowanego azotanu amonu.

W sąsiedztwie AZF znajdowały się trzy inne zakłady: Tolochimie, Isochem i SNPE (*Societe Nationale de Poudres et Explosifs*). W SNPE produkowano materiały wybuchowe, specjalistyczne środki chemiczne, w tym fosgen oraz środki dla przemysłu farmaceutycznego. Zatrudnionych było 469 pracowników. W wyniku awarii w SNPE wielu pracowników odniosło obrażenia, w tym jedna śmiertelne. Jednak nie uległa zniszczeniu linia produkcyjna, ani nie nastąpił żaden wyciek. W zakładzie Tolochimie produkowano specjalistyczne półprodukty chemiczne, głównie do zastosowań w przemyśle rolnym. Firma zatrudniała 110 pracowników. W zakładzie tym, również nie odnotowano poważnych zniszczeń związanych w katastrofą, poza kilkoma zbitymi szybami. W zakładach Isochem produkowano urządzenia do wytwarzania substancji czynnych i półproduktów używanych w farmaceutyce. Isochem, znajdował się najbliżej miejsca wybuchu dlatego został najbardziej zniszczony. Naruszona została konstrukcja budynku, jednak linia produkcyjna nie była uszkodzona. W zakładzie zatrudnionych było 38. pracowników.

Ze względu na brak poważnych zniszczeń we wszystkich sąsiadujący zakładach nie doszło do efektu domino ani zwiększenia skali samego zdarzenia i powstałych w jego wyniku strat.

Dyrektywa Seveso II

Zgodnie z wymaganiami dyrektywy dotyczącej przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym – Dyrektywa Seveso II – zakład AZF został zaliczony do kategorii zakładów dużego ryzyka. W związku z tym prowadzący był zobligowany do wykonania wielu określonych w prawie procedur, w tym także do dokonania oceny ryzyka oraz sporządzenia raportu bezpieczeństwa i wewnętrznego planu operacyjno–ratowniczego. Strefa zewnętrznego planu operacyjno–ratowniczego objęła 16 tys. osób. Żaden z 36. proponowanych scenariuszy awaryjnych nie przewidział zdarzenia na taką skalę, a w każdym z nich ryzyko wybuchu uznano za pomijalnie małe.

W latach poprzedzających awarię w zakładach Grande Paroisse, Inspekcja Pracy przeprowadziła szereg kontroli, w tym ostatnią 17 maja 2001 r., mającą na celu kontrolę systemu zarządzania bezpieczeństwem oraz analizę zagrożeń.

Przepisy prawne

W wyniku m.in. awarii w Tuluzie, dyrektywa 96/82/WE z dnia 9 grudnia 1996 r. dotycząca zarządzania zagrożeniami poważnymi awariami z udziałem substancji niebezpiecznych [5] została zmieniona dyrektywą 2003/105/WE [6]. W preambule do dyrektywy zmieniającej [6] zapisano: *Wybuch w zakładzie nawozów sztucznych w Tuluzie we wrześniu 2001 r. wpłynął na zwiększenie świadomości o możliwości awarii związanej z magazynowaniem azotanu amonu i nawozów sztucznych na bazie azotanu amonu, w szczególności w odniesieniu do materiałów stanowiących odrzuty w procesie wytwarzania lub w odniesieniu do materiałów zwróconych wytwórcy (materiały pozaklasowe). Z tego względu zawarte obecnie w dyrektywie 96/82/WE kategorie azotanu amonu oraz nawozów sztucznych na bazie azotanu amonu powinny zostać zweryfikowane w celu włączenia materiału „pozaklasowego”.*

Azotan amonu został potraktowany w szczególny sposób. Załącznik I Dyrektywy Seveso II zawiera kryteria kwalifikujące zakłady do zakładów o zwiększonym oraz o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. Wartość progowa oznacza ilość substancji niebezpiecznej decydującą o zaliczeniu zakładu do zakładu o zwiększonym (kolumna 2) lub dużym (kolumna 3) ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. Pierwsze cztery pozycje dotyczą azotanu amonu (Tab. 1).

Tablica 1

Określone substancje niebezpieczne Dyrektywy Seveso II ze zmianami wprowadzonymi dyrektywą 2003/105/WE [6]

Kolumna 1	Kolumna 2	Kolumna 3
Substancje niebezpieczne	Wartość progowa (w tonach) kwalifikująca do zastosowania	
	wymagań dla zakładów o zwiększonym ryzyku	wymagań dla zakładów o dużym ryzyku
Azotan amonu (zobacz uwaga 1)	5 000	10 000
Azotan amonu (zobacz uwaga 2)	1 250	5 000
Azotan amonu (zobacz uwaga 3)	350	2500
Azotan amonu (zobacz uwaga 4)	10	50

Uwagi

1. Azotan amonu (5 000/10 000): nawozy sztuczne zdolne do samopodtrzymującego się rozkładu. Odnosi się to do złożonych nawozów sztucznych na bazie azotanu amonu (złożone nawozy sztuczne zawierają azotan amonu oraz fosforany i/lub potaż), w których zawartość azotu związanego w azotanie amonu wynosi:
   - od 15,75% (1) do 24,5% (2) wagowych i albo zawierają one sumarycznie nie więcej niż 0,4% materiałów palnych/organicznych, albo spełniają wymagania załącznika II dyrektywy 80/876/EWG
   - 15,75% (3) wagowych lub mniej oraz zawierają one nielimitowaną ilość materiałów palnych

   i które są zdolne do samopodtrzymującego się rozkładu zgodnie z testem przesiewowym ONZ (UN Trough Test) – zob. United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Manual of Tests and Criteria, Part III, subsection 38.2) [Zalecenia ONZ w sprawie transportu towarów niebezpiecznych: Poradnik testów i kryteriów, część III, podrozdział 38.2].
2. Azotan amonu (1 250/5 000): o jakości nawozu sztucznego. Odnosi się to do prostych nawozów sztucznych na bazie azotanu amonu oraz do nawozów sztucznych złożonych, w których zawartość azotu związanego w azotanie amonu wynosi:
   - więcej niż 24,5% wagowych, z wyłączeniem mieszanin azotanu amonu z dolomitem, kamieniem wapiennym i/lub węglanem wapnia, o czystości co najmniej 90%
   - więcej niż 15,75% wagowych w przypadku mieszanin azotanu amonu z siarczanem amonu
   - więcej niż 28% (4) wagowych w przypadku mieszanin azotanu amonu z dolomitem, kamieniem wapiennym i/lub węglanem wapnia, o czystości co najmniej 90%.

   i które spełniają wymagania załącznika II dyrektywy 80/876/EWG.

3. Azotan amonu (350/2 500) o jakości (klasie) technicznej (czystość techniczna).
   Odnosi się to do:
- azotanu amonu i preparatów azotanu amonu, w których zawartość azotu związanego w azotanie amonu wynosi:
  - od 24,5% do 28% wagowych, jeśli zawierają one nie więcej niż 0,4% substancji palnych
  - więcej niż 28% wagowych, jeśli zawierają one nie więcej niż 0,2% substancji palnych
- wodnych roztworów azotanu amonu, w których zawartość azotanu amonu jest większa niż 80% wagowych.

4. Azotan amonu (10/50) „pozaklasowy" materiał i nawozy sztuczne niespełniające próby detonacyjnej (testu detonacyjnego).
   Odnosi się to:
- do materiału odrzuconego w trakcie procesu produkcyjnego oraz do azotanu amonu i preparatów azotanu amonu, prostych nawozów sztucznych na bazie azotanu amonu oraz do złożonych nawozów sztucznych, do których odnoszą się definicje 2 i 3, które są lub były zwrócone przez użytkownika końcowego producentowi, do magazynu przejściowego albo do zakładu przetwórczego w celu przerobu, recyklingu lub obróbki mającej na celu bezpieczne ich wykorzystanie, ponieważ materiały te już nie odpowiadają wymaganiom, o których mowa w definicjach 2 i 3
- nawozów sztucznych, o których mowa w definicji 1, pierwszy myślnik oraz w definicji 2, które nie spełniają wymagań załącznika II dyrektywy 80/876/EWG (EN C 102 E/6 *Official Journal of the European Union* 29.4.2003).

W 2012 r. została opublikowana dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/18/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie kontroli zagrożeń poważnymi awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi, zmieniająca, a następnie uchylająca dyrektywę Rady 96/82/WE – Dyrektywa Seveso III [7], która utrzymuje powyższe zapisy dotyczące azotanu amonu. Jej wymagania będą obowiązywały od 1 czerwca 2015 r.

Polskie przepisy dotyczące przeciwdziałania poważnym awariom – ustawa Prawo ochrony środowiska [8] wraz z rozporządzeniami wykonawczymi implementują zapisy Dyrektywy Seveso II wraz ze zmianami wprowadzonymi dyrektywą 2003/105/WE. W rozporządzeniu Ministra Gospodarki *w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo o zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej* [9] określono kryteria kwalifikujące zakłady, które są analogiczne do określonych w dyrektywie.

Podsumowanie

Raz na jakiś czas mają miejsce poważne awarie przemysłowe. Analizy ich przebiegów i zaistniałych skutków mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia popełnianych błędów; czerpanie doświadczeń z takich zdarzeń może pozwolić na zapobieganie występowaniu takich samych scenariuszy poważnych awarii w przyszłości.

Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy" dofinansowanego w latach 2014–2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy. Kierownik programu: dr Agnieszka Gajek.

Literatura

1. Report of the General Inspectorate for the environment: *Accident on the 21st of September 2001 at a factory belonging to the Grande Paroisse Company in Touluse*. 24 Październik 2001, Paryż.
2. Dechy N, Bourdeaux T., Ayrault N, Kordek M.A.: *First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster, 21st September 2001, AZF plant, France*. Journal of Hazardous Materials 2004, **111**, 131–138.
3. Janik P.: *Eksplozja , która wstrząsnęła Francją i Europą*, Przegląd Pożarniczy 2007, **7**, 38–41.
4. Georges Guiochon Department of Chemistry, University of Tennessee, http://azf.danieldissy.net/Guiochon/AZF-Toulouse-Houston.htm, 4.02.2014
5. Dyrektywa Rady 96/82/WE z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi. [Dyrektywa Seveso II]. Dz. Urz. WE L 10 z 14.01.1997, s. 1 68. Polskie Wyd. Specjalne: rodz. 05, t. 02, s. 410–430.
6. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2003/105/ WE z dnia 16 grudnia 2003 r. zmieniająca Dyrektywę Rady 96/82/WE w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi. Dz. Urz. WE L 345 z 31. 12.2003, s. 97–105. Polskie Wyd. Specjalne: rodz. 05, t. 04, s. 398–406.
7. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/18/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie kontroli zagrożeń poważnymi awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi, zmieniająca, a następnie uchylająca dyrektywę Rady 96/82/WE. Dz. Urz. UE L 197 z 24.07.2012, s. 1–37.
8. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001r. – Prawo ochrony środowiska. Dz.U. nr 62, poz. 627, tekst jedn.: Dz. U. 2013, poz. 1232 z późn, zm.
9. Rozporządzenie Ministra Gospodarki *w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo o zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej* z 2013 r.

* Dr Agnieszka GAJEK ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a następnie studia podyplomowe „Bezpieczeństwo Procesów Przemysłowych" na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej. Doktorat w CIOP-PIB z wyróżnieniem. Obecnie jest kierownikiem Pracowni Bezpieczeństwa Chemicznego Zakładu Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z przeciwdziałaniem poważnym awariom przemysłowym;

e-mail: aggaj@ciop.pl, tel. 22 623 46 89

Mgr Olga GAŁKOWSKA ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (2012). Obecnie pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych w Pracowni Bezpieczeństwa Chemicznego. Obszar zainteresowań: analiza termiczna;

e-mail: olgal@ciop.pl, tel. 22 623 46 86

Dr inż. Wojciech ZATORSKI ukończył studia na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Stopień doktora uzyskał w 2008 r. w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. Obecnie pracuje w CIOP-PIB w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych w Pracowni Bezpieczeństwa Chemicznego. Obszar zainteresowań: tworzywa sztuczne, zmniejszanie ich palności, nanokompozyty;

e-mail: wozat@ciop.pl, tel. 22 623 46 97