

Literatura

- [1] Win D.T., 2005, Furfural from garbage., *AU Journal of Technology*, 8(4), 185-190.
- [2] Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C., 2014, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals., *Renewable and sustainable energy reviews*, 38, 663-676.
- [3] Malinowski A., Wardzińska D. 2012, Katalityczna konwersja furfuralu do biokomponentów paliwowych., *Chemik*, 66(9), 982-990.
- [4] Kamm B., Kamm M., Schmidt M., Hirth T., Schulze M., 2006, *Biorefineries-industrial processes and products*. W: Kamm B., Gruber P.R., Kamm M. edytorzy, *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production*, Vol. II. Weinheim: Wiley-VCH, 97-149.
- [5] Dutta S., De S., Saha B., Alam M.I., 2012, Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels., *Catalysis Science and Technology*, 2, 2025-36.
- [6] Mansilla H.D., Baeza J., Urzúa S., Maturana G., Villaseñor J., Durán N., 1998, Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production., *Bioresource Technology*, 66(3), 189-193.
- [7] Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berłowska J., Dziugan P., Witońska I., 2014, Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395, 337-348.
- [8] Barr J.B., Wallon S.B., 1971, The chemistry of furfuryl alcohol resins., *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 1079-1090.
- [9] <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/furfural.aspx>.
- [10] ZeitschK.J., The chemistry and technology of furfural and its many by-products., 2000, Elsevier.

Klaudia Myszyńska

"Klaudia Myszyńska" <175037@edu.p.lodz.pl>,
*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,
 Politechnika Łódzka*

Emisje amoniaku i innych związków azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski

Wstęp

Poważne awarie w przemyśle chemicznym, jak i w transporcie materiałów niebezpiecznych, zdarzają się dość często za granicą, ale i na terenie Polski nie są rzadkością [1-11]. Ustawa Prawo Ochrony Środowiska i ustawa o Inspekcji Ochrony Środowiska [12, 13] wdrożyły w polskim prawodawstwie zapisy Dyrektywy Seveso II [14], a od 1 czerwca 2015 r. w miejscu tego dokumentu będzie obowiązywała Dyrektywa Seveso III [15].

Od lat Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) przygotowuje raporty roczne i załączniki do nich w formie rejestrów, o występowaniu poważnych awarii i zdarzeń o ich znamionach na terenie Polski (określając sytuacje awaryjne w tych raportach jako zdarzenia). W raportach i rejestrach GIOŚ zestawia i analizuje dane na temat zdarzeń powstałych z udziałem materiałów niebezpiecznych, a także udostępnia je w Internecie [16-19]. Co roku zgłaszano do GIOŚ wiele zdarzeń o znamionach poważnych awarii przemysłowych, z których część dotyczyła także niekontrolowanych emisji związków azotu. Przykładowo w okresie od 2007 do 2009 roku, zgłoszono aż dziewiętnaście zdarzeń dotyczących

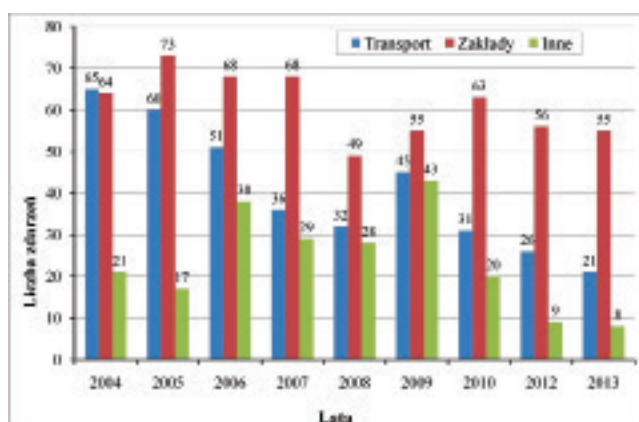
emisji amoniaku z instalacji chłodniczych [10, 20]. Analiza przyczyn, przebiegu oraz skutków zaistniałych poważnych awarii, może w przyszłości umożliwić uniknięcia błędów, które doprowadzały do ich powstawania. W tym kontekście oprócz rejestrowania i raportowania tych zdarzeń ważna jest także analiza ryzyka ich występowania na terenie zakładów oraz w transporcie [1-11, 20]. Identyfikacja miejsca zdarzeń i rodzaju uwalnianych do środowiska związków azotu była zasadniczym celem tej pracy. Poniżej przedstawiono dwa przykłady poważnych awarii, odnotowane na terenie Polski, a zaistniałe wskutek nagłego uwolnienia do otoczenia związków azotu. Znacznie więcej przykładów z kraju, a także z zagranicy zamieszczono w pracach [6, 8, 10, 11]. Dnia 11 sierpnia 2011 r. doszło do wycieku nitrozy z cysterny, połączonego z jej zapłonem i pożarem. Zdarzenie miało miejsce w Zakładach Azotowych Tarnów-Mościce S.A., zaliczanych do zakładów dużego ryzyka (ZDR). Powodem zdarzenia był błąd pracownika zakładu, który podczas napełniania cysterny nie otworzył zaworu odpowietrzającego, na skutek czego powstało w środku nadciśnienie, wypychające niebezpieczną mieszaninę na zewnątrz. W wyniku tego zdarzenia zmarła jedna osoba [8,



20]. Z kolei w dniu 29 lipca 2012 r., w Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. (ZDR), z powodu korozji rozszczelniła się instalacja służąca do wytwarzania mocznika. Na skutek tego wyciekł karbaminian amonu, z którego rozkładu wydzielilo się około 1700 kg amoniaku. Sześć osób hospitalizowano w okresie od 9 do 41 dni, ale nie zanotowano ofiar śmiertelnych [10, 11, 19].

Występowanie poważnych awarii w latach 2004-2013

W oparciu o analizę materiałów GIOŚ stwierdzono, że ogólna liczba poważnych awarii na terenie Polski w latach 2004-2013 wyniosła **1214**. Najwięcej zdarzeń – **157** miało miejsce w 2006 r., a najmniej – 83 w 2011 r. Na rys. 1 zamieszczono dane obrazujące liczby poważnych awarii w miejscach ich powstawania (transport, zakłady, inne), w okresie ostatnich dziesięciu lat z wyłączeniem 2011 r., dla którego brak pełnych danych GIOŚ [21]. Zagrożenie poważnymi awariami na terenie Polski występuje przede wszystkim w zakładach. Wyróżniono zakłady kategorii ryzyka wystąpienia poważnej awarii: ZDR, zakłady zwiększonego ryzyka (ZZR) i tzw. „inne”. Poza zakładami, zdarzenia miały miejsce w różnych rodzajach transportu: drogowym, rurociągowym, kolejowym i wodnym. Często towarzyszyły im emisje chwilowe substancji niebezpiecznych do komponentów środowiska, tj. powietrza, wód i/lub gleby.



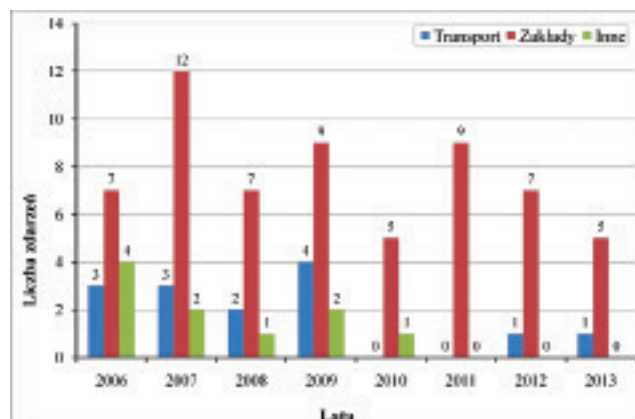
Rys. 1. Liczba zdarzeń w zależności od miejsca ich powstania w latach 2004-2013 [16-19]

Liczby zdarzeń w transporcie odnotowane w okresie lat 2004-2013 wskazują, iż najtragiczniejszy był 2004 r., kiedy to liczba poważnych awarii wyniosła **65**. W zakładach natomiast najwięcej zdarzeń wystąpiło w 2005 r. – **73**, a w grupie „inne” – **43** odnotowane w 2009 r. W transporcie i w grupie „inne” stwierdzono najmniej poważnych awarii w 2013 r., kiedy to ich liczba wyniosła odpowiednio **21** i **8**, natomiast

w zakładach najmniej zdarzeń – **49** miało miejsce w 2008 roku. Spadek liczby zdarzeń w zakładach może wynikać z wdrożenia procedur bezpieczeństwa przewidzianych dla ZDR i ZZR, a także stopniowej poprawy poziomu BHP. Z kolei w transporcie może być to efektem zaostrzenia przepisów ruchu drogowego, poprawy stanu dróg w Polsce i jakości taboru przewozowego.

Emisje amoniaku i innych związków azotu

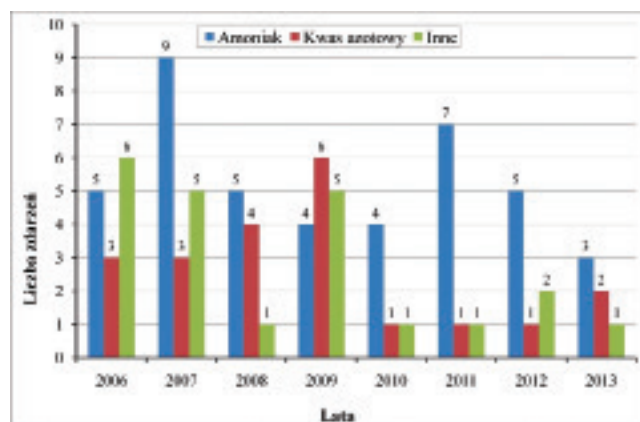
Podczas analizy zdarzeń wywołanych przez amoniak i inne związki azotu w latach 2008-2013, zwrócono m. in. uwagę na miejsce powstania danej awarii rozpatrując na rys. 2 kolejno transport, zakłady i inne miejsca. W tym przypadku, tak samo jak i w zestawieniu liczby poważnych awarii w zależności od miejsca powstania, najwięcej zdarzeń odnotowano w zakładach, tj. **42**. Dało to w przybliżeniu 78% wszystkich zdarzeń spowodowanych związkami azotu w latach 2008-2013, których było **54**. Ponad pięć razy mniej zdarzeń niż w zakładach zanotowano natomiast w transporcie, tj. **8** oraz tylko **4** w grupie „inne”.



Rys. 2. Liczba zdarzeń wywołanych przez związki azotu w zależności od miejsca ich powstania w latach 2008-2013 [16-19, 21]

W dalszej części pracy przeanalizowano poważne awarie spowodowane emisją amoniaku i innych związków azotu w latach 2008-2013. Określono substancje, które spowodowały zdarzenia, a także ich liczby związane z poszczególnymi chemikaliami. Na rys. 3 zestawiono liczbę poważnych awarii z udziałem związków azotu w latach 2008-2013, wyszczególniono dwa związki, które były najczęstszą przyczyną zdarzeń (amoniak i kwas azotowy), a także grupę „inne”, w której zawarte zostały związki azotu będące sporadycznie powodem poważnych awarii w tych latach. Stwierdzono, że amoniak był głównym sprawcą poważnych awarii w Polsce w latach 2008-2013. Liczba awarii z udziałem samego amoniaku wyniosła **28** zdarzeń, co jest

prawie połową wszystkich 54 zdarzeń z udziałem związków azotu. Kwas azotowy był powodem 15 poważnych awarii, a inne związki azotu 11. We wszystkich sześciu analizowanych latach miała miejsce co najmniej jedna poważna awaria, z udziałem każdej z trzech grup wymienionych na rys. 3. W odniesieniu do amoniaku, lata 2008 i 2012 były najbogatsze w zdarzenia. Z kolei w 2009 r. kwas azotowy spowodował największą liczbę zdarzeń, a na drugim miejscu była grupa chemikaliów „inne”.



Rys. 3. Liczba zdarzeń spowodowanych przez określony związek azotu w latach 2008-2013 [16-19, 21]

Na podstawie rejestrów zdarzeń GIOŚ udało się określić awarie spowodowane nie tylko amoniakiem czy kwasem azotowym, ale również innymi związkami azotu. Do tzw. „innych” należą określone związki chemiczne bądź ich mieszaniny. Były to: nitroza, która stała się trzykrotną przyczyną poważnej awarii, nitrocect, metyldietanoloamina (MDEA), azotan amonu i środki ochrony roślin, azotan amonu i azotan sodu, dimetyloamina, karbaminian amonu, który uległ rozkładowi wydzielając amoniak, a także nitroestry [10, 16-19, 21].

Podsumowanie

Liczba poważnych awarii odnotowywana na terenie Polski stopniowo obniżała się w latach 2004-2013, mimo wahań w poszczególnych latach. Stwierdzono, że na ilość poważnych awarii miało wpływ bardzo wiele czynników, zaczynając od pory roku, po błędy ludzkie i niesprawność techniczną urządzeń [10]. W analizowanym okresie największe zagrożenie poważnymi awariami było powodowane przez zakłady, następnie transport, a najmniej „inne miejsca” zdarzeń. W latach od 2008 do 2013 r. znacznie zmalała także liczba zdarzeń z udziałem związków azotu. Przy tym najczęstsze miejsca ich występowania pokrywały się z ogólnym zestawieniem poważnych awarii, bowiem

najwięcej ich było w zakładach, mniej w transporcie, a najmniej w grupie „inne”.

Głównym związkiem odpowiedzialnym za powstawanie poważnych awarii okazał się amoniak. O prawie połowę mniejszy udział miał kwas azotowy. Inne związki azotu razem wzięte (nitroza, nitrocect, metyldietanoloamina (MDEA), azotan amonu i środki ochrony roślin, azotan amonu i azotan sodu, dimetyloamina, karbaminian amonu i nitroestry) były przyczyną poważnych awarii prawie trzy razy rzadziej niż amoniak.

Literatura

- [1] Markowski A. S., 2003, Zapobieganie poważnym awariom w przemyśle chemicznym, *Przem. Chem.*, 82(1), 75-79.
- [2] Ludwiczak J., 2007, Przeciwdziałanie poważnym awariom, *Aura*, 9, 8-10.
- [3] Michalik J. S., 2007, Zagrożenie poważnymi awariami w Polsce – stan aktualny, *Bezp. Pracy. Nauka i Praktyka*, 5, 14-18.
- [4] Żarczyński A., Szymczak A., 2009, Poważne awarie w Polsce w latach 2002-2008 mające związek z emisją zanieczyszczeń do środowiska, *Ochr. Powietrza i Probl. Odpadów*, 3(250), 104-115.
- [5] Żarczyński A., Szymczak A., 2010, Zagrożenie poważnymi awariami w Polsce w latach 2007-2008, *Aura*, 1, 5-7.
- [6] Mihailidou E. K., Antoniadis K. D., Assael M. J., 2012, The 319, major industrial accidents since 1917, *International Review of Chemical Engineering*, 4(6), 529-540.
- [7] Żarczyński A., 2014, Zdarzenia o znamionach poważnej awarii w transporcie materiałów niebezpiecznych na terenie Polski, *Ekol. Technika*, 22(5), 219-227.
- [8] Gajek A., Gałkowska O., Zatorski W., 2014, Poważne awarie przemysłowe w przemyśle nawozowym – na przykładzie awarii w Tuluzie, *Chemik*, 68(3), 235-237.
- [9] Gajek A., Michalik J. S., Sakrajda S., Rybacki W., 2012, Ocena zarządzania bezpieczeństwem w zakładach niesewesowskich w kontekście przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym, *Bezp. Pracy. Nauka i Praktyka*, 1, 16-19.
- [10] Myszyńska K., 2015, Emisje amoniaku i innych związków azotu źródłem poważnych awarii na terenie Polski, *Praca inżynierska, IChOiE Pł* (niepublikowana).
- [11] Żarczyński A., Wilk M., Grabarczyk-Gortat M., 2015, Zagrożenie środowiska na terenie Polski ze strony poważnych awarii w zakładach przemysłu chemicznego, *Przem. Chem.*, 94(1), 43-49.
- [12] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, *Dz. U.* 2001, nr 62, poz. 627, z późniejszymi zmianami, *Dz. U.* 2013, poz. 1232 (tekst jednolity).
- [13] Ustawa z dnia 20 lipca 1991 r. o Inspekcji Ochrony Środowiska z późniejszymi zmianami, *Dz. U.* 2013, poz. 686 (tekst jednolity).
- [14] Dyrektywa Rady 96/82/WE (Dyrektywa Seveso II lub CO-MAH) z dnia 9 grudnia 1996 r. dotycząca zarządzania zagrożeniami poważnymi awariami z udziałem substancji niebezpiecznych. *Dz. Urz. UE L* 1997, nr 10, 13.
- [15] 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 2012, nr 197, 37.

[16] GIOŚ, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, 2005-2007, Raporty roczne o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w latach 2004-2006, Warszawa; także na <http://www.gios.gov.pl>

[17] Ludwiczak J. (kier.), Gromek A., Dadasiewicz P., Glienke A., 2008-2010: Oddzielne Raporty roczne: o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2007 roku, (także w 2008 i 2009) z Załącznikami nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w (2007, 2008 i 2009 r.), GIOŚ, Warszawa.

[18] Dadasiewicz P., Skąpska A., Bronisz B., Piekutowska J. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), 2011, Raport o występowaniu zdarzeń o zna-

mionach 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.

[19] Bronisz B., Dadasiewicz P. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), 2013 i 2014, Oddzielne raporty o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2012 i 2013 r. z Załącznikami nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2012 i 2013 r., GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa.

[20] Piotrowski T., Świetlik R., 2009, Metody analiz zagrożeń i ryzyka awarii groźnych dla środowiska. Cz. I. Metody jakościowe i ilościowe, Ekol. Technika, 17, 286-293.

[21] 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. ●

Ewelina Niedzielska, Anna Masek

anna.masek@p.lodz.pl

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny,
Politechnika Łódzka*

Biodegradowalne polimery w materiałach opakowaniowych

Obecnie, na każdej sklepowej półce możemy znaleźć produkty opakowane w najrozmaitszej formie. Naszą uwagę przyciąga głównie wygląd opakowania. Często też właśnie z tego powodu wybieramy daną rzecz. Dzisiaj praktycznie wszystko może być zapakowane, od produktów, które tego wymagają np. mąka, po takie, które go zupełnie niepotrzebują. Opakowanie dla nas klientów jest dosyć istotne, a przecież tak naprawdę tylko przez chwilę je wykorzystujemy. Niestety, nie zastanawiamy się nad tym, że większość zużytych opakowań z konwencjonalnych tworzyw sztucznych nie trafia do sortowni czy utylizacji, lecz na wysypiska i przebywa w środowisku naturalnym przez setki lat wpływając na nasze otoczenie i zdrowie.

Na szczęście, coraz częściej w tej dziedzinie wykorzystuje się polimery biodegradowalne, pochodzące ze źródeł naturalnych i ulegające rozkładowi w odpowiednich warunkach temperatury, wilgotności czy obecności mikroorganizmów, po przeznaczonym okresie użytkowania. Wiele badań potwierdza, że właśnie te tworzywa z powodzeniem mogą być stosowane w przemyśle opakowaniowym.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych i badanych jest **polilaktyd** (PLA), alifatyczny poliester termoplastyczny. Otrzymywany może być dwoma sposobami – przez

polikondensację kwasu mlekowego, otrzymywanego podczas fermentacji skrobi pochodzącej z kukurydzy (działanie bakterii *Lactobacillus*) lub w procesie polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu, gdzie powstaje cykliczny dimer kwasu mlekowego [1]. Polilaktyd cechuje biokompatybilność, całkowitą biodegradowalność oraz dobre właściwości mechaniczne, dlatego może być alternatywą dla obecnie stosowanych opakowań z polietylenu, polipropylenu czy polistyrenu [2]. Wyróżnia się doskonałą przezroczystością, połyskiem, sztywnością i co ważne, jest łatwy w przetwórstwie [3]. Głównym producentem PLA na świecie jest Firma Nature Works LLC wytwarzająca jego liczne odmiany, między innymi do produkcji folii, laminowania papieru czy wtryskiwania [4]. PLA stanowi około 40% wszystkich tworzyw biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych [5]. Opakowania żywności powinny charakteryzować barierowość względem gazów i wilgoci, które mogą źle wpływać na świeżość i jakość produktu. W celu zmniejszenia przepuszczalności tlenu przez polilaktyd A. Svagan zastosowała dodatek montmorillonitu i chitozanu. Wytworzona została folia złożona z wielu powłok składających się z podwójnej warstwy: montmorillonitu i chitozanu.