

# Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara i/ili eksplozija u baznoj kemijskoj industriji

---

**Kovačić, Marija**

**Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:112345>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ**  
**SIGURNOSTI I ZAŠTITE**

MARIJA KOVAČIĆ

**MOGUĆI PREVENCIJSKI PROPUSTI I ISTRAŽNO**  
**ZNAKOVITI TRAGOVI NAČINA NASTANKA I**  
**UZROKA POŽARA, EKSPLOZIJA I/ILI OKOLIŠNIH**  
**NESREĆA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

ZAVRŠNI RAD

**KARLOVAC, 2015.**

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

---

Veleučilište u Karlovcu

Odjel sigurnosti i zaštite

Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnosti i zaštite

Marija Kovačić

**Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti  
tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih  
nesreća u baznoj kemijskoj industriji**

**Završni rad**

Mentor:

mr. sc. Damir Kulišić, dipl. ing. kem.

Karlovac, 2015.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

ODJEL SIGURNOSTI I ZAŠTITE

STUDIJ: Specijalistički diplomski stručni studij sigurnosti i zaštite

USMJERENJE: Zaštita od požara

**ZAVRŠNI RAD**

Student: Marija Kovačić

Matični broj:0420413015

Naslov teme:

**MOGUĆI PREVENCIJSKI PROPUSTI I ISTRAŽNO  
ZNAKOVITI TRAGOV I NAČINA NASTANKA I UZROKA  
POŽARA, EKSPLOZIJA I/ILI OKOLIŠNIH NESREĆA U  
BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

**Opis zadatka:**

1. Bazna kemijska industrija i njeni požarno, eksplozijski te po zdravlje i okoliš opasni proizvodi
2. Propisi kojima se općenito regulira sigurnost i zaštita od požara, eksplozija i okolišnih nesreća u baznoj kemijskoj industriji
3. Moguće vrste požara i eksplozija u baznoj kemijskoj industriji
4. Mogući uzroci požara, eksplozija i okolišnih nesreća u baznoj kemijskoj industriji
5. Statistika požara i eksplozija u baznoj kemijskoj industriji
6. Primjeri preventivskih propusta i istražno znakovitih tragova uzroka požara ili eksplozija u baznoj kemijskoj industriji
7. Preporuke za poboljšanje stanja sigurnosti i zaštite od požara i eksplozije u baznoj kemijskoj industriji

Zadatak zadan:  
04. 2015.

Rok predaje:  
09. 2015.

Datum obrane rada:  
21.09. 2015.

Mentor:  
mr. sc. Damir Kulišić, dipl. ing. kem.

Predsjednik ispitnog povjerenstva:  
dr. sc. Zlatko Jurac, prof. v.š.

## Predgovor

Ovim završnim radom završava se i zaokružuje moje ukupno petogodišnje obrazovanje, a dvogodišnje na Veleučilištu u Karlovcu.

Zahvaljujem se svim kolegama studentima na zajedničkim predavanjima i druženjima, te svim profesorima Odjela sigurnosti i zaštite - smjer zaštita od požara na pruženom i danom znanju, a posebno se zahvaljujem mentoru mr.sc. Damiru Kulišiću dipl.ing.kem. koji mi je svojim stručnim savjetima i znanjem na predavanjima, te danom stručnom literaturom pomogao u izradi ovog završnog rada.

Velika hvala mojoj obitelji koja mi je bila najveća podrška tijekom cjelokupnog petogodišnjeg obrazovanja i koja je vjerovala u mene i moj uspjeh od samog početka i pružala mi motivaciju do samog kraja.

Hvala vam!

Marija Kovačić

## Sažetak

Ovim se radom opisuju mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji koji su od posebne važnosti, kako s motrišta postizanja zadovoljavajuće razine sigurnosti i zaštite od požara, eksplozije i opasnih tvari u toj industriji, tako i za rad istražitelja na samom mjestu događaja, u slučaju nastanka tehnološke nesreća takve vrste.

Radom se, ponajprije, pobliže opisuju i osnovna obilježja pojedinih opasnih tvari koje se uvelike koriste u proizvodnim procesima bazne kemijske industrije, a koje mogu štetno djelovati na život i zdravlje ljudi, te na sve zakonom štćene sastavnice okoliša. Usto, dan je i sažeti pregled svih mogućih vrsta i uzroka požara, eksplozija i okolinskih nesreća i njihovih mogućih opasnih učinaka i posljedica u baznoj kemijskoj industriji. Uzroci slučajnog nastanka takve vrste nesreća tehničko-tehnološke naravi mogu biti mnogobrojni, počevši od onih nastali zbog nehaja, nepažnje ili neznanja, akta zle ili terorističke namjere, pa sve do mogućeg utjecaja elementarnih nepogoda ili ine "više sile". Radom su obrađene i žurne mjere i radnje koje se poduzimaju u slučaju požara ili eksplozija, odnosno koje bi se ubuduće trebale poduzimati kako bi se unaprijedio postojeći sustav sigurnosti i zaštite od požara i eksplozije, te kako bi se spriječio nastanak ili smanjio broj mogućih nesreća i izbjegle, ili barem ublažile njihove moguće posljedice, bilo u baznoj kemijskoj industriji ili nekoj drugoj industriji, odnosno u sklopu njihovih proizvodnih sustava.

Završnim dijelom rada se obrađuju i analiziraju tri primjera katastrofalnih nesreća koje su se dogodile u SAD-a, a koje pokazuju da se propisane norme sigurnosti i zaštite požara ili eksplozije, kao i obvezatne žurne mjere i radnje u slučaju nastanka požara ili eksplozije, ne poštuju uvijek, čak niti u industrijski najrazvijenijim i najuglednijim zemljama.

**Ključne riječi:** bazna kemijska industrija, požar, eksplozija, opasne tvari, opasni učinci i posljedice, prevencija, primjeri nesreća.

## Summary

This paper describes the possible failures of prevention and investigation of meaningful traces of the production process and cause a fire and / or explosion in the base chemical industry, which are of particular importance, both from the point of view in achieving an acceptable level of safety and protection against fire and explosion in the industry, as well as for work of investigators at the scene, in the event of accidents of this kind.

The paper also describes, in detail, the main characteristics of certain hazardous substances that are widely used in the manufacturing process of the base chemical industry, and which may cause harm to human life and health, and on all legally protected elements of the environment. Also, the paper gives a concise overview of all the possible types and causes of fire and explosions and their possible harmful effects and consequences on the base chemical industry. The causes of accidental occurrence of this kind of accident, technical and technological nature, can be extremely numerous, starting with those caused by negligence, carelessness or ignorance, evil acts or terrorist intent, potential impact of natural disasters, or other type of "force majeure". The paper describes urgent measures and actions that should be taken in case of fire or explosion, or which could, in the future be undertaken, in order to improve the existing system of security and protection from fire and explosion, and to prevent the occurrence, or reduce the number of possible accidents and avoid or at least mitigate their

Kovačić, M.: *Mogući preventivni propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

---

possible consequences of the base chemical industry or any other industry, or as a part of their production systems.

The final part of the work processes and analyzes three examples of catastrophic accidents that have occurred in the United States, which may indicate that the prescribed standards of safety and protection from fire or explosion, as well as mandatory emergency measures and actions in the event of fire or explosion, weren't respected, even in the most industrialized and most respected countries.

**Keywords:** basic chemical industry, fire, explosions, hazardous substances, hazardous effects and consequences, prevention, examples of accidents.

## SADRŽAJ:

<b>1. UVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>2. BAZNA KEMIJSKA INDUSTRIJA I NJENI POŽARNO, EKSPLOZIJSKI I PO ZDRAVLJE I OKOLIŠ OPASNI PROIZVODI</b> .....	<b>11</b>
2.1. Neke glavne vrste požarno, eksplozijski i okolišno opasnih (polu)proizvoda bazne kemijske industrije.....	13
2.1.1. Metilni klorid.....	19
2.1.2. Fozgen.....	19
2.1.3. Sumporovodik.....	20
2.1.4. Klor.....	20
2.1.5. Ostali opasni proizvodi bazne kemijske industrije.....	20
<b>3. PROPISI KOJIMA SE OPĆENITO REGULIRA SIGURNOST I ZAŠTITA OD POŽARA, EKSPLOZIJA I OKOLIŠNIH NESREĆA U KEMIJSKOJ INDUSTRIJI</b> .....	<b>21</b>
<b>4. MOGUĆE VRSTE POŽARA I EKSPLOZIJA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI</b> .....	<b>24</b>
4.1. Moguće vrste požara i njihovi mogući opasni učinci i posljedice.....	24
4.2. Moguće vrste eksplozija i njihovi mogući opasni učinci i posljedice.....	27
<b>5. MOGUĆI UZROCI POŽARA, EKSPLOZIJA ILI OKOLIŠNIH NESREĆA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI</b> .....	<b>31</b>
5.1. Mogući uzroci požara, eksplozija ili okolišnih nesreća tehničko-tehnološke naravi.....	32
5.2. Mogući uzroci požara, eksplozija ili inih vrsta tehnoloških nesreća s opasnim tvarima zbog nehaja, nepažnje ili neznanja.....	33
5.3. Mogući motivi ili ciljevi namjernog uzrokovanja požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima.....	34
5.4. Mogući uzroci nastanka spontanog samo(za)paljenja ili spontane eksplozije.....	35
5.5. Mogući uzroci požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima pod utjecajem „više sile“.....	36
<b>6. STATISTIKA POŽARA I EKSPLOZIJA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI</b> .....	<b>36</b>
6.1. Znakovite skupine i vrste mogućih požarno, eksplozijski i okolišno opasnih odstupanja u radu industrijskih postrojenja u baznoj kemijskoj industriji.....	39



<b>7. PRIMJERI PREVENCIJSKIH PROPUSTA I ISTRAŽNO ZNAKOVITIH TRAGOVA UZROKA TEHNOLOŠKIH NESREĆA S OPASNIM TVARIMA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI.....</b>	<b>41</b>
7.1. Znakoviti primjeri stručno istraženih uzroka tehnoloških nesreća s opasnim tvarima u baznoj kemijskoj industriji SAD-a.....	42
7.1.1. Slučaj proizvodnog pogona tvrtke E.I. DuPont De & Co., Inc.....	42
7.1.2. Slučaj proizvodnog pogona tvrtke IndSpec Chemical Corporation.....	57
7.1.3. Slučaj proizvodnog pogona tvrtke Environmental Enterprises, Inc.....	59
7.2. Obilježja sastava, opreme i rada timova istražitelja na mjestu nesreće.....	61
7.2.1. Planiranje i stadiji očevida te ine istražne (dokazne i izvidne) radnje koje se poduzimaju na mjestu ili u svezi slučaja industrijskog požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće.....	63
7.2.1.1. Postavljanje i provjeravanje održivosti istražiteljskih pretpostavki o uzroku nesreće na temelju tragova i inih istražnih indicija uz pomoć suvremenih analitičkih metoda....	64
7.2.1.2. Istragama utvrđeni preventivski propusti u obrađenim primjerima slučajeva i dokazno važni tragovi uzroka nesreća.....	68
7.3.1. Odgovori na „zlatna pitanja“ istrage kao mjerilo uspjeha istražiteljskog rada.....	69
7.3.2. Poštivanje počela istražiteljskog rada kao jamstvo dokazne valjanosti nalaza i mišljenja istražitelja.....	70
<b>8. PREPORUKE ZA POBOLJŠANJE STANJA SIGURNOSTI I ZAŠTITE OD POŽARA, EKSPLOZIJA I INIH VRSTA TEHNOLOŠKIH NESREĆA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI.....</b>	<b>71</b>
<b>9. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>73</b>
<b>10. LITERATURA.....</b>	<b>75</b>
<b>11. POPIS SLIKA.....</b>	<b>78</b>
<b>12. POPIS TABLICA.....</b>	<b>79</b>

## 1. UVOD

Tema ovog Završnog rada obuhvaća obradu najvažnijih mogućih načina nastanka i uzroka požara i/ili eksplozija u baznoj kemijskoj industriji te mnoge moguće preventivske propuste zbog kojih u toj industriji može doći do požara ili eksplozije, odnosno do tehnoloških nesreća s po zdravlje i okoliš opasnim tvarima, te istražno-znakovite tragove koji mogu biti od izrazite važnosti za uspješno provođenje istrage kako bi se što prije utvrdio temeljni uzrok nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima.

Poznato je da je požar definiran kao nekontrolirano gorenje koje nanosi materijalnu štetu ili ugrožava ljudske živote i da, unatoč svim mjerama opreza koje se poduzimaju s ciljem sprečavanja nastanka požara, opasnost od požara, s obzirom na raširenost uporabe mnogobrojnih gorivih tvari i izvora energije paljenja uvijek postoji. Zbog nepoštivanja mjera sigurnosti i zaštite požari su česta pojava, koja nastaje pod različitim uvjetima i pri spletu različitih okolnosti.

Kako postoji opasnost od nastanka požara, tako postoji i opasnost od nastanka kemijskih i fizikalnih eksplozija te opasnost od ispuštanja opasnih tvari, a naročito u proizvodnim procesima bazne kemijske industrije zbog korištenja širokog spektra opasnih tvari koje mogu štetno djelovati na živote i zdravlje ljudi i okoliš. Kemijske eksplozije su iznimno brze kemijske reakcije razlaganja i/ili izgaranja čestica neke gorive ili eksplozivne tvari, praćene svjetlosnim bljeskom, zvučnim praskom, trenutačnim oslobađanjem velikih količina topline i naglim povećanjem obujma pritom nastalih pregrijanih plinovitih proizvoda. Osnovna je značajka svih vrsta eksplozija nagli skok tlaka u sredini gdje je eksplozija uzrokovana. Zbog toga ima razorne i/ili rušilačke učinke. Tim učincima ugrožava ljudske živote i imovinu.

Rad je podijeljen je u sedam temeljnih dijelova, odnosno tri glavna dijela, od kojih se prvi dio odnosi na dio po zdravlje i okoliš opasnih tvari koje se koriste u kemijskoj baznoj industriji te na neke vrste požarno, eksplozijski i okolišno opasnih (polu)proizvoda. Drugi dio rada obuhvaća najčešće moguće vrste i uzroke požara, eksplozija i okolišnih nesreća u baznoj kemijskoj industriji te zakonske propise kojima se regulira sigurnost i zaštita od požara i eksplozija, koji se moraju poštivati kako bi se smanjio rizik od nastanka požara ili eksplozije.

U završnom dijelu rada detaljno su obrađena i analizirana tri slučaja tehnoloških nesreća s po zdravlje i okoliš opasnim tvarima koje su se dogodile u pogonima bazne kemijske industrije u SAD-u, na temelju izvješća CSB istražitelja, ali i sve druge raspoložive stručne literature s ciljem što boljeg razumijevanja samog rada istražitelja na mjestu događaja, poduzetih postupaka, operativno-taktičkih mjera i istražnih radnji, uz uporabu najsuvremenijih metoda i tehnika.

Kritička raščlamba primjera istražiteljskog rada provedena je na tri slučaja nastanka nesreća ispuštanja ili razvijanja opasnih tvari primjenom metode *analize slučaja*. Pritom je analiziran tijek istražiteljskih radnji, od samog pristupa mjestu događaja, do zaključka i pisanja potrebnih istražiteljskih pismena (nalaza i mišljenja vještaka) te preporuka za smanjenje rizika od nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima. Metodom *analize slučaja* utvrđeno je da je istražiteljski dio posla obavljen vrlo stručno i profesionalno, uz poštivanje svih zakonskih propisa.

Kako mjesto požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima u pogonima bazne kemijske industrije može biti tehnički iznimno složeno te vrlo teško i opasno za pregled i pretraživanje pri očevidu zbog postojanja mnogobrojnih opasnosti od ponovnog razbuktavanja požara, nastanka (nove) eksplozije, mogućih mehaničkih ozljeda, kemijskih opeklina, strujnih udara ili trovanja opasnim plinovima, parama ili aerosolima, potreban je

Kovačić, M.: *Mogući preventivni propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolišnih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

angažman većeg broja raznovrsnih stručnjaka i poduzimanje svih potrebnih mjera i radnji njihove sigurnosti i zaštite.

Cilj je svakog takvog istraživanja utvrditi sve one moguće propuste vezane uz nepoštivanje propisa o sigurnosti i zaštiti pri radu s opasnim tvarima koji su mogli biti izravnim ili neizravnim uzrokom nastanka stanovitog slučaja požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke (a time i okolišne) nesreće s opasnim tvarima te razmjera njegovih posljedica.

Rezultat svakog takvog istraživanja trebale bi biti i odgovarajuće obrazovne pouke i stručne preventivne preporuke radi iznalaženja i poduzimanja učinkovitijih mjera i aktivnosti za poboljšanje budućeg stanja sigurnosti i zaštite od požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima, te smanjenja ukupnog rizika od njihova nastanka u baznoj kemijskoj industriji. To isto vrijedi i za moguća bolja kadrovska, organizacijska i tehnička rješenja glede žurnih mjera ili radnji koje bi se trebale poduzimati u slučajevima dojava ili inog načina saznanja o nastanku požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke (i okolišne) nesreće s opasnim tvarima te pri utvrđivanju uzroka i načina njihova nastanka i otkrivanja mogućih krivaca za njih.

## **2. BAZNA KEMIJSKA INDUSTRIJA I NJENI POŽARNO, EKSPLOZIJSKI I PO ZDRAVLJE I OKOLIŠ OPASNI PROIZVODI**

Kemijska industrija (vidi sliku 1.) je industrija kojoj se proizvodnja temelji na kemijskoj tehnologiji, tj. na postupcima koji u nekoj od faza uključuju kemijsku pretvorbu. Kemijska industrija pripada vodećim industrijskim granama, njezini se proizvodi upotrebljavaju u mnogim područjima gospodarstva, a vrlo su značajni i u širokoj potrošnji. Razvijena kemijska industrija omogućuje materijaliziranje inovativnih rješenja, pa je ona pokretač razvoja i djelovanja mnogih proizvodnih procesa i tehnoloških postupaka.

Kemijska industrija može se podijeliti na podgrane ili proizvodne procese a to su: naftna industrija, industrija kemijskih proizvoda, industrija boja i lakova, industrija poljoprivrednih kemikalija, farmaceutska industrija, kozmetička industrija, industrija plastike i industrija guma.

U ranoj fazi razvoja kemijska industrija bila je ograničena na mali broj bojila, pigmenta, lijekova te manje količine sumporne kiseline i baruta. Veća proizvodnja postala je moguća s razvojem novih postupaka (postupak olovnih komora za proizvodnju sumporne kiseline u Engleskoj, 1746.) i otkrićem Leblancove metode za proizvodnju sode u Francuskoj (1791.). Liebigovo otkriće važnosti gnojiva za plodnost zemljišta dovelo je do proizvodnje superfosfata u Velikoj Britaniji (1840.). Otkriće prvoga sintetskoga bojila (W. H. Perkin, 1856. u Velikoj Britaniji) smatra se početkom industrije bojila. U idućem desetljeću počeo se komercijalno proizvoditi eksplozivni glicerol-trinitrat (Nobel, 1862.) i znatno se unaprijedila proizvodnja sode (Solvayev postupak, 1863. u Belgiji). Do kraja XIX. st. razvijene su metode za iskorištavanje lakih ulja iz ugljenoga katrana; na tržištu su se u sve većim količinama počeli pojavljivati farmaceutski proizvodi, mirisi i bojila, u proizvodnju eksploziva uveden je celulozni nitrat. Godine 1869. proizveden je prvi polimerni materijal (celuloid). Razdoblje od 1901. do 1939. godine obilježava niz velikih otkrića, među kojima su i priprava dušične kiseline, katalitička oksidacija amonijaka, sinteza benzina i niza organskih proizvoda, početak korištenja olefina te istraživački radovi na području umjetnih materijala. Od svršetka II. svjetskog rata do danas makromolekularna kemija postala je temelj suvremene organske kemijske industrije: započela je stereopravilna polimerizacija olefina, industrijska proizvodnja kemijskih vlakana, polietilena, različitih vrsta sintetskoga kaučuka, itd.

Kao i kemija, kemijska se industrija uobičajeno dijeli na anorgansku i organsku. Anorgansku kemijsku industriju odlikuju relativno jednostavni procesi, ograničena mogućnost primjene alternativnih sirovina, i razmjerno mali broj proizvoda, za razliku od organske kemijske industrije, koja složenim tehnološkim procesima daje velik broj proizvoda, uz veliku mogućnost varijacija, s obzirom na polazne sirovine.

Prema ekonomsko-tehnološkim značajkama proizvodnje, u procesu reprodukcije razlikuju se bazna (velika) i prerađivačka kemijska industrija. Bazna obuhvaća proizvodnju sirovinskih komponenata i intermedijera u organskoj kemijskoj industriji, odnosno industriji kemikalija i plinova u anorganskoj kemijskoj industriji (solna, sumporna i dušična kiselina, natrijeva lužina, kalcijev oksid i karbid, soda, amonijak, klor, vodik itd.). Proizvodi bazne kemijske industrije najvećim dijelom služe za proizvodnju drugih vrsta proizvoda unutar kemijske industrije, no granice između bazne i prerađivačke kemijske industrije nisu čvrste.

Osim navedenih podjela, kemijska industrija razvrstava se prema klasifikaciji gospodarske djelatnosti, koja se u zemljama Europske unije primjenjuje od 1993., a u Hrvatskoj temeljem Zakona o Nacionalnoj klasifikaciji djelatnosti (1995.) i izmjena tog zakona iz 1997. Prema toj klasifikaciji proizvodnja i proizvodi kemijske industrije svrstani su

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

u područje prerađivačke industrije, u kojem se nalaze potpodručje proizvodnja kemikalija i kemijskih proizvoda (proizvodnja anorganske i organske osnovnih kemikalija, industrijskih plinova, bojila i pigmenta, mineralnih gnojiva i dušičnih spojeva, polimernih materijala u primarnim oblicima, pesticida i drugih agrokemijskih proizvoda, sintetskoga kaučuka, premaznih proizvoda /naliča/ i sl., farmaceutskih proizvoda, sapuna i deterdženata, parfema i toaletno-kozmetičkih pripravaka, eksploziva, ljepila i želatine, eteričnih ulja, kemikalija za fotografiju, kem. vlakana i drugih kem. proizvoda), potpodručje proizvodnja koksa, naftnih derivata i nuklearnoga goriva i potpodručje proizvodnja proizvoda od gume i plastike. Ključnu ulogu u industriji kemikalija ima industrija mineralnih ulja s petrokemijskim proizvodima kao što su nafta, njezine teže i lakše frakcije te prirodni plin, jer služe kao gorivo ili osnovne sirovine.

Već prije I. svjetskog rata na prostorima današnje Hrvatske izgrađeno je nekoliko tvornica koje su po svojoj tehnološkoj koncepciji bile za ono doba vrhunska dostignuća, a ni po veličini nisu zaostajale za svjetskim prosjekom. Tako su npr. u razdoblju između 1900. i 1918. izgrađene tvornica sumporne kiseline i mineralnih gnojiva u Koprivnici (oko 1910.) i tvornica za proizvodnju kalcijeva karbida i cijanamida u Dugom Ratu (1912.). U razdoblju između dva rata razvijala se prerađivačka kemijska industrija s niskim stupnjem preradbe na osnovi uvezenih sirovina i poluproizvoda.

Nakon II. svjetskog rata, razorena i oštećena postrojenja bila su brzo rekonstruirana, povećavali su se kapaciteti, fuzionirali srodni pogoni, a gradili su se i novi, npr. u Kaštel Sućurcu tvornica polivinil klorida i njegovih preradevina, u Zagrebu tvornica fotografskoga materijala i tvornica organskih boja.

Kemijska industrija pokazuje od tada stalan rast; izgrađeni su novi kapaciteti za proizvodnju farmaceutskih proizvoda i lijekova, tehnoloških kemikalija, premaznih sredstava, sredstava za zaštitu bilja, eteričnih ulja, pomoćnih sredstava za tekstilnu industriju, kožu i gumu i dr.

U drugoj polovici XX. st. gradili su se i proizvodni pogoni za petrokemikalije (polietilen i polistiren i dr., OKI, Zagreb), dušična gnojiva na bazi prirodnog plina (Petrokemija, Kutina), aromatske ugljikovodike (INA Rafinerija Sisak), što je bio rast proizvodnje kemijske industrije karakterističan za industrijski razvijene zemlje.

Ukupna proizvodnja kemijske industrije 1970-ih povećala se u odnosu na 1939. godinu 20 puta. Ratna agresija na Hrvatsku uzrokovala je 1990-ih smanjenje ukupne gospodarske djelatnosti, pa tako i one u kemijskoj industriji [3].



Slika 1: Pogoni kemijske industrije [26].

## 2.1. Neke glavne vrste požarno, eksplozijski i okolišno opasnih (polu)proizvoda bazne kemijske industrije

Bazna kemijska industrija i prerada sirovina infrastrukturne su gospodarske grane čiji se proizvodi koriste u gotovo svim segmentima gospodarstva, a u širokoj potrošnji pokrivaju mnoga životno značajna područja.

Od značajnijih proizvodnji u baznoj i prerađivačkoj kemijskoj industriji vrijedno je spomenuti farmaceutsku proizvodnju, proizvodnju kompleksnih ili mineralnih gnojiva, proizvodnju tehničkih plinova, proizvodnju polimera i proizvodnju prerađevina od gume i plastike, proizvodnju sredstava za pranje, te proizvodnju boja i lakova.

Nekoliko glavnih vrsta požarno, eksplozijski i okolišno opasnih (polu)proizvoda bazne kemijske industrije bit će prikazano u sljedećem dijelu ovog Završnog rada.

**Amonijak**, kao jedan od vrlo važnih proizvoda bazne kemijske industrije uglavnom se proizvodi kao međuproizvod u proizvodnji uree i dušične kiseline. Amonijak se sintetizira iz dušika i vodika sljedećom reakcijom:  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ . Najbolji raspoloživi izvor dušika je atmosferski zrak. Potrebni vodik može se proizvesti iz različitih sirovina, ali trenutno se dobiva uglavnom iz fosilnih goriva (uglavnom iz prirodnog plina). Ovisno o vrsti fosilnog goriva, primjenjuju se uglavnom dvije metode za dobivanje vodika potrebnog za proizvodnju amonijaka, a to su reformacija s parom i parcijalna oksidacija [25].

Pri normalnoj temperaturi i tlaku amonijak je bezbojan plin, oštra, karakteristična mirisa, lakši od zraka, lako topiv u vodi. Toksičan je i korozivan prema pojedinim materijalima. S kiselinama, oksidirajućim sredstvima i halogenim elementima reagira burno. Za gašenje požara upotrebljava se ugljični dioksid i kemijski prašci.

Amonijak jako nadražuje dišne organe. Reakcije organizma ovise o koncentraciji. Ovisno o osjetljivosti, mirisom se može osjetiti pri koncentraciji od 1-50 ppm. Kod 20-25 ppm osjeća se neugodnost zbog nadraženosti. Pet minuta pri 130 ppm uzrokuje pečenje sluznice nosa i gornjih dišnih putova. Kratkotrajna izloženost atmosferi koja sadrži 5000 ppm amonijaka može uzrokovati smrt gušenjem uslijed nakupljanja tekućine u plućima. Ukapljeni amonijak u dodiru s kožom izaziva ozeblina i teške kemijske opekline. Plin koncentracije oko 130 ppm nadražuje oči i izaziva suženje već nakon 5 minuta. Ponovljena ili dugotrajna izloženost izaziva kronične nadražaje očiju, sluznice nosa i gornjih dišnih putova. Nakon nekoliko tjedana može se razviti navika na pare amonijaka (do 70 ppm) [38].

Pare amonijaka koje se oslobađaju iz koncentriranog amonijaka vrlo su iritirajuće za oči i dišni sustav. Ovakvim otopinama treba rukovati samo u prostorijama s osiguranom ventilacijom. Zasićene otopine amonijaka mogu izazvati značajan tlak unutar zatvorene boce pri toplom vremenu. S takvim bocama treba pažljivo rukovati, iako to obično nije problem za otopine od 25%. Otopine amonijaka ne smiju se miješati s halogenima, zbog nastajanja eksplozivnih i toksičnih spojeva. Produžen kontakt otopina amonijaka sa solima srebra, žive ili joda može dovesti do stvaranja eksplozivnih spojeva. Takve se smjese obično formiraju tijekom kvalitativne kemijske analize i njima se treba dodati kiselina, a trebaju se razblažiti prije odlaganja, nakon završetka testa. Bezvodni amonijak je klasificiran kao "toksičan" ("T") i "opasan za okoliš" ("N"). Plin je zapaljiv (temperatura samopaljenja 651 °C) i može formirati eksplozivne smjese sa zrakom (16% do 25%). Bezvodni amonijak djeluje korozivno prema legurama bakra i cinka, zato se brončane posude ne smiju koristiti prilikom rukovanja plinom. Tekući amonijak može djelovati na gumu i određene vrste plastike. Amonijak burno reagira s halogenima i izaziva eksplozivnu polimerizaciju etilen oksida. Može formirati eksplozivne spojeve sa zlatom, srebrom, živom, germanijem ili telurijem. Burne su reakcije primijećene i s acetaldehidom, hipokloritnim otopinama, natrij fericianidom i peroksidima

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

[30]. Požarno, eksplozijski i ekološki opisana opasna svojstva ove tvari također su navedena i u tablici 1.

Zbog svojih raznih primjena, amonijak je jedna od anorganskih kemikalija s najvećom proizvodnjom. Upotrebljava se za proizvodnju umjetnih gnojiva, organskih i anorganskih dušikovih spojeva, eksploziva itd. Služi kao sredstvo za hlađenje, katalizator pri reakcijama kondenzacije, sredstvo za neutralizaciju i pri proizvodnji umjetnih vlakana. Postoje na desetine kemijskih baznih postrojenja za proizvodnju amonijaka širom svijeta. Svjetska proizvodnja amonijaka u 2004. godini bila je 109 milijuna tona. Kina je proizvela 28,4% od ukupne svjetske proizvodnje, Indija je slijedila s 8,6%, Rusija s 8,4% i SAD s 8,2%. Više od 80% proizvedenog amonijaka koristi se za proizvodnju gnojiva za poljoprivredne usjeve [30].

**Sumporna kiselina** ( $H_2SO_4$ ), kao još jedan od vrlo važnih proizvoda bazne kemijske industrije, proizvodi se od  $SO_2$  koji se dobiva iz raznih izvora kao što su izgaranje elementarnog sumpora ili pečenje metalnih sulfida.  $SO_2$  se potom pretvara u  $SO_3$  u plinovitoj fazi kemijske uravnotežene reakcije uz pomoć katalizatora:  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3 \Delta H_0 = -99 kJ/mol$ . Budući da se radi o egzotermnom procesu, smanjenje temperature uklanjanjem topline pogodovat će stvaranju  $SO_3$ , povećana koncentracija kisika, uklanjanje  $SO_3$  (kao kod procesa dvostruke apsorpcije), povećani tlak, odabir katalizatora, radi smanjivanja radne temperature (uravnoteženost) i duže vrijeme reakcije. Optimizacija sveukupnog ponašanja sustava zahtjeva uravnoteženost između brzine odvijanja reakcije i ravnoteže. Međutim, taj optimum ovisi i o koncentraciji  $SO_2$  u sirovom plinu i njenoj varijabilnosti. Dakle, svaki proces je više ili manje specifičan za određeni izvor  $SO_2$ . Konačno, sumporna kiselina se dobiva apsorpcijom  $SO_3$  i vode u  $H_2SO_4$  (u koncentraciji od barem 98%). Učinkovitost apsorpcije vezana je uz: koncentraciju  $H_2SO_4$  apsorbirajuće tekućine (98,5-99,5%), raspona temperature tekućine (uobičajeno 70-120°C), tehnike distribucije kiseline, vlažnosti sirovog plina (maglica/para prolazi kroz opremu za apsorpciju), filtera za maglicu, temperaturu ulaznog plina te strujanje plina (istosmjerno ili u suprotnom smjeru) u apsorbirajućoj tekućini [25].

Sumporna kiselina ili sulfatna kiselina ( $H_2SO_4$ ) je vrlo nagrizajuća, uljasta, bezbojna tekućina bez mirisa, gustoće 1,836 g/cm<sup>3</sup> (pri 15 °C). Zagrijavanjem se raspada uz otpuštanje sumporova trioksida,  $SO_3$ , i vode dok ne nastane azeotropna smjesa s vrelištem na 338 °C i masenim udjelom  $H_2SO_4$  od 98,3%. U trgovinu se najčešće rabi tzv. obična ili koncentrirana sumporna kiselina, koja sadrži 96%  $H_2SO_4$  i 4% vode. Sumporov trioksid lako se otapa u sumpornoj kiselini; kiselina koja sadrži više trioksida nego što odgovara azeotropnoj smjesi, dimi se zbog njegova viška, a naziva se **dimeća** sumporna kiselina ili **oleum**.

Oleum je mješavina sumporne kiseline i sulfurnogtrioksida. Kada je "slobodan" ili proliven, oleum ispušta plin sumporov trioksid. Plin reagira s vlagom u zraku i tvori oblak maglice sumporne kiseline koji sačinjavaju kapljice koje se udišu s lakoćom, neke manje od 1 mikrometar u presjeku. Oblak sumporne kiseline je gust, vidljiv i sporo se kreće. Udisanje kapljica sumporne kiseline može iritirati dišni sustav, uzrokujući stezanje dišnih putova i grčeve. Ozbiljnija izloženost može rezultirati nakupljanjem tekućine u plućima (plućnim edemom), unutarnjim krvarenjem, čak i smrću.

Sumporna kiselina miješa se u svim omjerima s vodom. To je snažna, anorganska kiselina s oksidirajućim i dehidrationskim djelovanjem. Kada se sumporna kiselina pomiješa s vodom, kiselina se uvijek dodaje u vodu (nikad obratno!), dolazi do egzotermne reakcije (reakcija pri kojoj se oslobađa energija-toplina). Ako se otopina pažljivo ne miješa, dodavanjem vode temperatura može porasti sve do temperature ključanja tekućine i prouzročiti prskanje tekućine. Koncentrirana kiselina uništava kožu i meso i može uzrokovati trajnu sljepoću ako dođe u dodir s očima. Ukoliko koncentrirana sumporna kiselina kapne na kožu, najprije je valja upiti suhom krpom, a tek onda dobro isprati vodom. U tom trenutku je najbolje isprati

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

kiselinu iz očiju s velikom količinom hladne vode. Usprkos opasnostima uzrokovanim nepažljivim rukovanjem, sumporna kiselina postala je komercijalno važna.

**Tablica 1:** Amonijak – požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva [38, 39].

<p><b>Fizičko-kemijska svojstva:</b>  Fizički oblik: bezbojni plin  Miris: oštar neugodan nadražujući; (osjeti se u intervalu koncentracije od 0,7-54 ppm)  Molna masa: 17,01  Talište: -77,7°C  Vrelište: -33,4°C  Relativna gustoća: 0,682 (pri -33,4°C)  Gustoća para: 0,6  Topivost u vodi: vrlo topiv (uz oslobađanje topline) pH vrijednost: 11,6 (1N otopina, 25°C)</p>
<p><b>Opasnost za zdravlje:</b>  Stupanj škodljivosti: 3  GVI: 20 ppm; 14 mg/m<sup>3</sup> ( K, T, N)  KGV: 50 ppm; 36 mg/m<sup>3</sup>  LD<sub>50</sub> (štakori, oralno): 350 mg/kg (NH<sub>4</sub>OH)  IDLH: 300 ppm</p>
<p><b>Opasnost od požara:</b>  Stupanj zapaljivosti: 1  Temperatura zapaljenja: 651°C  Granice eksplozivnosti: 16-28 vol.%  Amonijak je slabo zapaljiv plin. Može se zapaliti u dodiru s plamenom.</p>
<p><b>Stabilnost i reaktivnost:</b>  Uvjeti koje treba izbjegavati: zagrijavanje  Materijali koje treba izbjegavati: zlato, srebro, živa, kalcij, bakar, cink, halogeni elementi, oksidansi, kiseline  Opasni proizvodi raspada: plinoviti vodik i dušik  Posebne opasnosti kod raspada: reagira s vodom tvoreći korozivne lužine</p>
<p><b>Podaci o toksičnosti:</b>  Akutni unos:  - na usta (LD50): 350mg/kg  - preko pluća (LC50): 7338 ppm, 1 sat ( štakori)  - kožom (LD50): nije poznato  Kronični unos:  - na usta (LD50): nije primjenjivo  - preko pluća (LC50): nije primjenjivo  - kožom (LD50): nije primjenjivo  Nadraživanje/nagrizanje  - kože: nadražaj sluznica, kontakt s tekućinom može uzrokovati opekline  - očiju: nadražaj očiju, kontakt s tekućinom može uzrokovati opekline  - dišnih putova: nadražaj sluznica dišnih puteva, po život opasan nedostatak kisika  Preosjetljivost  - kože: iritacija kože se može razviti u trajni dermatitis  - dišnih putova: upala pluća, edem dišnih puteva  Drugi klasični učinci: (npr. besvjesno stanje, posebno otrovni metaboliti, itd.):  Posebni učinci  - mutagenost:: nema podataka  - karcinogenost:: nije dokazana karcinogenost.  - smanjenje plodnosti: nema podataka  - štetno djelovanje na plod: nema podataka  - štetno djelovanje na potomstvo: nema podataka  - drugo (npr. endokrini disruptori): nema podataka</p>
<p><b>Ekološki podaci:</b>  Ekotoksičnost  - za organizme u vodi: Vrlo otrovno za organizme koji žive u vodi  - za organizme u tlu: lokalno i nema trajni karakter  - za biljke i kopnene životinje: lokalno i nema trajni karakter  Poznata ili predviđena raspodjela po segmentima okoliša: U slučaju ispuštanja velike količine amonijaka u prostor dolazi do brzog širenja oblaka amonijaka o čemu se izrađuju posebne studije, ovisno o količini i lokaciji.  - površinska napetost: nije primjenjivo  - apsorpcija/desorpcija: nije primjenjivo</p>



Sumporna kiselina je jaka kiselina, koja u vodenoj otopini potpuno disocira na vodikove ione ( $H^+$ ) i sulfatne ione ( $SO_4^{2-}$ ). Svaka molekula otpušta dva iona vodika,  $H^+$ , i stoga kažemo da je sumporna kiselina diprotonska kiselina. Razrijeđene otopine sumporne kiseline pokazuju sve karakteristike kiselina. One imaju kiseli okus, provode električnu struju, neutraliziraju lužine, i nagrizaju kemijski aktivne metale pri čemu nastaje vodik ( $H_2$ ). Od sumporne kiseline mogu nastati dvije normalne soli koje sadrže sulfatne ione ( $SO_4^{2-}$  -sulfati) i kisele soli koje sadrže hidrogensulfatne ione ( $HSO_4^-$  -hidrogensulfati). Koristi se za proizvodnju umjetnih gnojiva (superfosfata, amonijeva sulfata i dr.), pri procesima rafiniranja nafte, pri obradi ruda i otpadnih voda, u određenim vrstama baterija (akumulatori), za vulkanizaciju guma, za sintezu brojnih tvari (lijekova, boja, pigmentata, sapuna, deterđentata, eksploziva, plastičnih masa, itd.), u metalurgiji za čišćenje čelika i dr. metala, kao sredstvo za sušenje (osobito plinova) te kao laboratorijski reagens [32].

Sumporna kiselina nije zapaljiva ali je jako oksidacijsko sredstvo koje kao takvo može zapaliti gorivi materijal s kojim dođe u dodir. Posebno se ističe opasnost od zapaljenja različenog pogonskog goriva autocisterne kao i različenog n-heptana. Požar u kojemu sudjeluje sumporna kiselina stvara nadražujuće, nagrizajuće i otrovne plinove koji vrlo lako mogu ugroziti interventne djelatnike prilikom gašenja požara. Sumporna kiselina vrlo bruno reagira s vodom razvijajući toplinu što povećava koncentraciju njezinih para u zraku, a može dovesti i do prskanja kiseline u okolinu [34]. Požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva ove tvari navedena su u tablici 2.

**Tablica 2:** Sumporna kiselina – požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva [40].

<p><b>Fizičko-kemijska svojstva:</b>  Fizički oblik: bistra, bezbojna, gusta, uljasta tekućina (kad je čista)  Miris: bez mirisa  Molna masa: 98,08  Talište: <math>-12\text{ }^{\circ}\text{C}</math> (77,7%)  Vrelište: <math>193\text{ }^{\circ}\text{C}</math> (77,7%)  Relativna gustoća: 1,835 (93%)  Gustoća para: 3,4  Topivost u vodi: vrlo topiva (uz oslobađanje topline) Higroskopsnost: navlači vlagu iz zraka  pH vrijednost: 1,2 (0,1 N otopina)</p>
<p><b>Opasnost za zdravlje:</b>  Stupanj škodljivosti: 3  GVI: <math>1\text{mg}/\text{m}^3</math> (C)  KGI: <math>3\text{mg}/\text{m}^3</math></p>
<p><b>Opasnost od požara:</b>  Stupanj zapaljivosti: 0  Gornja/donja granica granice eksplozivnosti: 0% (nije eksplozivno)  Temperatura samozapaljenja: nije samozapaljivo</p>
<p><b>Reaktivnost:</b>  Stupanj reaktivnosti: 2</p>
<p><b>Podaci o toksičnosti:</b>  Akutna toksičnost:  - udisanje <math>LC50\ 375\ \text{mg}/\text{m}^3</math> zrak može izazvati ozbiljnu iritaciju dišnih puteva,  - oralno/dermalno <math>LD50\ 2140\ \text{mg}/\text{kg}</math> tjelesne težine  Nadraživanje/nagrizanje:  - kože: djeluje nagrizajuće, izaziva iritaciju, opekotine a može izazvati i dermatitis  - oči: djeluje nagrizajuće, izaziva crvenilo, opekotine, u većim količinama izaziva sljepoću.  Toksičnost pri višekratnoj izloženosti kemikaliji: može izazvati krvarenje iz nosa, bol u grudima, bronhitis  Mutagenost: nema podataka  Kancerogenost: nema podataka</p>
<p><b>Ekološki podaci:</b>  Ekotoksičnost  - za organizme u vodi: vrlo toksičan  - za zemljište: nakon određenog perioda zbog rastvaranja metala zemlja će postati neutralizirana</p>

**Dušična kiselina** ( $\text{HNO}_3$ ) je izrazito korozivna i toksična jaka kiselina. Koncentrirana dušična kiselina je jako oksidirajuće sredstvo. U čistom stanju je bezbojna, ali sa starenjem postaje žućkasta zbog akumuliranja dušikovih oksida. Obično se čuva u tamno smeđim bocama zbog fotolitičke razgradnje u dušikov tetroksid ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Dušična kiselina otapa većinu metala čime nastaju odgovarajući nitrati. Koncentrirana dušična kiselina također reagira s nekim nemetalima čime nastaje okso kiselina ili oksid. Čista bezvodna dušična kiselina (100%) na sobnoj je temperaturi bezbojna tekućina gustoće  $1,522 \text{ g/cm}^3$  koja se skrućuje pri  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  tvoreći bijele kristale. Temperatura vrelišta je  $83 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nitratna kiselina ne gori, niti stvara eksplozivne smjese sa zrakom. Na sobnoj temperaturi je stabilna. Jako je oksidirajuće sredstvo, te je opasna u dodiru s reducensima (organski materijali, kao što su slama, pilovina, papir, masnoće i si.) kada može uzrokovati požar. Slično reagira s alkalnim tvarima (anilin, amini), kao i s nekim drugim organskim tvarima (alkoholi, ketoni, nitrili, aldehidi, eteri, nitroaromati, alkani), te metalima (antimon, magnezij, mangan). Korodira gotovo sve metale. Nitratna kiselina je vrlo čest uzrok požara. Pri termičkoj razgradnji razvijaju se, po zdravlje opasni, dušikovi oksidi. Požar u okolici spremnika ove kiseline gasi se raspršenom vodom. Požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva ove tvari navedena su u tablici 3.

Dušična kiselina jako nagriza kožu i sluznice. Dušični dioksid koji je uvijek prisutan u kiselini znatno doprinosi opasnosti. Udisanje para izaziva osjećaj žarenja u grlu i nosu, kašalj, bolove u prsima i otežano disanje. Neki od ovih simptoma (bolovi u prsima i otežano disanje) mogu biti vrlo blagi, a mogu se pojaviti i nekoliko sati nakon izloženosti. Pri ozbiljnim ozljedama smrt nastupa uslijed otoka plućnog tkiva, odnosno nakupljanja tekućine u plućima. Dodir s kožom izaziva opekline uz žutu do smeđu obojenost na mjestu dodira. Kiselina nagriza tkivo i obično ostavlja trajne ožiljke. Polijevanje veće površine kože može završiti smrću, ako se kiselina odmah ne opere. Pare nagrizzaju oči, a tekuća kiselina može ozlijediti očno tkivo i izazvati sljepilo. Ako se proguta, uzrokuje vrlo teške ozljede usta, grla i želuca, uz bolove, mučninu i povraćanje. Smrt može nastupiti unutar nekoliko sati ili tek nakon nekoliko dana ili tjedana. Opetovano izlaganje parama nitratne kiseline izaziva oštećenje zubne cakline.

Dušična kiselina proizvodi se Ostwaldovim procesom, nazvanim po njemačkom kemičaru Wilhelmu Ostwaldu. U ovom procesu bezvodni amonijak se oksidira u dušikov oksid, koji zatim reagira s kisikom iz zraka, čime nastaje dušikov dioksid. On se zatim absorbira u vodi, čime nastaje dušična kiselina i dušikov oksid. Dušikov oksid se zatim vraća nazad u proces. Korištenjem amonijaka dobivenog iz Haberovog procesa, konačni produkt može se proizvesti iz dušika, kisika i vodika koji su dobiveni iz zraka i prirodnog plina kao jedinih sirovina.

Najvažnija uporaba dušične kiseline je u proizvodnji umjetnih gnojiva i trenutno je u poljoprivredi najiskorištenija. Ostale važne primjene su u proizvodnji eksploziva, graviranje i otapanje metala (naročito kao sastavni dio zlatotopke za pročišćavanje i ekstrakciju zlata), u kemijskoj sintezi, proizvodnji pića (pivovare, mljekare, proizvodnja bezalkoholnih pića), proizvodnji stakla, te služi za razna čišćenja u restaurarstvu. Dušična kiselina je snažno oksidirajuće sredstvo i njena reakcija sa spojevima kao što su cijanidi, karbidi i metalni prah može biti eksplozivna [35].

Količina različitih vrsta opasnih tvari kojima se danas rukuje u baznoj kemijskoj industriji, te u obliku različitih proizvoda široke potrošnje svakim je danom sve veća i raširenija, te neprestano dolazi do otkrića i/ili do uvođenja u uporabu mnoštva posve novih, za određene namjene vrlo korisnih vrsta potencijalno opasnih tvari.

**Tablica 3:** Dušična kiselina – požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva [41].

<p><b>Fizičko-kemijska svojstva:</b>  Fizički oblik: bistra, bezbojna do blago žućkasta tekućina  Miris: oštar, zagušljiv  Molna masa: 63,02  Talište: -41 °C (70%)  Vrelište: 122 °C (70%)  Relativna gustoća: 1,41 (70%)  Gustoća para: 2,17  Topivost u vodi: potpuno se otapa  pH vrijednost 1,0 (0,1 M otopina); vrlo jaka kiselina  Higroskopnost: upija vlagu iz zraka</p>
<p><b>Opasnost za zdravlje:</b>  Stupanj škodljivosti: 3/4  Kiselina koncentracije &lt; 40% ima stupanj škodljivosti 3, a kiselina &gt; 40% i dimeća imaju stupanj škodljivosti 4.  GVI: 1 ppm; 2,6 mg/m<sup>3</sup> (O, C)  IDLH: 25 ppm</p>
<p><b>Opasnost od požara:</b>  Stupanj zapaljivosti: 0  Nitratna kiselina ne gori, niti stvara eksplozivne smjese sa zrakom.  Temperatura samozapaljenja: nije samozapaljivo</p>
<p><b>Reaktivnost:</b>  Stupanj reaktivnosti: 0/1 (dimeća HNO<sub>3</sub> = 1; HNO<sub>3</sub>&lt;40% = 0)  Na sobnoj temperaturi je stabilna. Jako je oksidirajuće sredstvo, te je opasna u dodiru s reducensima (organski materijali, kao što su slama, pilovina, papir, masnoće i si.) kada može uzrokovati požar.  Slično reagira s alkalnim tvarima (anilin, amini), kao i s nekim drugim organskim tvarima (alkoholi, ketoni, nitrili, aldehidi, eteri, nitroaromati, alkani), te metalima (antimon, magnezij, mangan). Korodira gotovo sve metale. Nitratna kiselina je vrlo čest uzrok požara. Pri termičkoj razgradnji razvijaju se po zdravlje opasni dušikovi oksidi. Požar u okolici spremnika ove kiseline gasi se raspršenom vodom.</p>
<p><b>Podaci o toksičnosti:</b>  Akutna toksičnost:  - udisanje 1-h izloženost samo preko nosa. LC50(1h) = 6250 mg/m<sup>3</sup>; LC50(4h) = 1562,5 mg/m<sup>3</sup> zraka  - oralno/dermalno: nema podataka  Nadraživanje/nagrizanje:  - kože: djeluje nagrizajuće  - očiju: djeluje nagrizajuće,  Mutagenost: nema podataka  Kancerogenost: nema podataka</p>
<p><b>Ekološki podaci:</b>  Ekotoksičnost  - za organizme u vodi: nema podataka  - za organizme u tlu: nema podataka  -za biljke i kopnene životinje nema podataka</p>

To od inženjera sigurnosti i zaštite od požara zahtijeva jako dobro poznavanje svih sigurnosno i zaštitno bitnih značajki takvih opasnih tvari koje mogu biti jednim od mogućih uzroka nastanka i/ili razvitka požara, eksplozije, tehnološke i/ili okolišne nesreće. Posebice, na koji izravno ili neizravno poticajan način i kako sve one požarno i/ili eksplozijski opasno mogu reagirati, kako bi se prilikom poduzimanja redovitih i izvanrednih preventivnih, redarstvenih, vatrogasnih ili tehničkih nadzora, radova, radnji ili intervencija moglo pridonijeti pravodobnom i djelotvornom sprječavanju nastanka, mogućeg razvitka ili širenja požara, eksplozije, tehnološke i/ili okolišne nesreće većih razmjera.

Bazna kemijska industrija, kao što je prije spomenuto, ima ključnu ulogu u omogućavanju proizvodnih aktivnosti drugih industrija i u unapređenju njihovih proizvodnih procesa i kakvoće izvedbe njihovih proizvoda. Njeni proizvodi služe kao sirovine drugim industrijama, ali i kao roba široke potrošnje.

Proizvodnja kemikalija i kemijskih (polu)proizvoda u baznoj i prerađivačkoj kemijskoj industriji obuhvaća proizvodnju osnovnih kemikalija, gnojiva i dušičnih spojeva, plastike i sintetičkog kaučuka u primarnim oblicima, proizvodnju pesticida i drugih agrokemijskih proizvoda, proizvodnju boja, lakova i drugih premaza, grafičkih boja i kitova, sapuna, deterdženata, sredstava za poliranje i čišćenje, proizvodnju parfema i kozmetičkih preparata, te proizvodnju umjetnih vlakana.

Pored prije navedene proizvodnje amonijaka, sumporne i dušične kiseline, među proizvodima bazne kemijske industrije prednjači i proizvodnja različitih vrsta plinova poput fozgena, metilnog-klorida sumporovodika, ali i drugih vrsta plinova koji su vrlo otrovni i štetni za čovjekovo zdravlje i okolinu. Njih će se posebno obraditi u sljedećim dijelovima ovog rada, uz ukazivanje na neke od lako mogućih načina pojave iniciranja, nesmetanog razvitka, razbuktavanja i djelovanja svakog ili pojedinog opasnog učinka požara, odnosno do pojave opasnih učinaka eksplozije [5].

### 2.1.1. Metilni klorid

**Metilni klorid**, monoklormetan,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , bezbojan je, zapaljiv i otrovan plin, u vodi malo, u alkoholu bolje topljiv. Može se lako ukapljiti (vrela -24 °C), pa se u tom obliku transportira i čuva. Služi kao sredstvo za metiliranje, npr. u proizvodnji silikonskih polimernih materijala, zatim u proizvodnji metilceluloze, kao otapalo, lokalni anestetik i dr. Gustoća mu je 2.3084 kg/m<sup>3</sup>, a relativna gustoća 1.7856. Temperatura samozapaljenja ovog plina je 625 °C [31].

Izlaganje ovom plinu može izazvati vrtoglavica, pospanost, zbunjenost, otežano disanje, hodanje ili govorenje, također utječe na rad srca, jetre i bubrega kao i na cijeli živčani sustav. Maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) odnosno smrtonosna koncentracija izloženosti ovom plinu kod ljudi iznosi 20 000 ppm u vremenu od 2 sata [33].

### 2.1.2. Fozgen

**Fozgen** je vrlo otrovan plin. Djeluje uglavnom na dišne putove, ali nadražuje oči i kožu. Može biti opasan u nižim koncentracijama, jer nema neugodan miris, a znaci trovanja dolaze naknadno (nakon nekoliko sati). Koncentracije od 10 ppm pri djelovanju 30-60 minuta mogu izazvati smrt. U slučaju ozbiljnijeg trovanja tipične su tri faze u kojima se očituju znaci trovanja. U prvoj fazi unesrećeni osjeća iritaciju grla, kašalj, bol u prsima, mučninu i ponekad otežano disanje. Ako izloženost u ovoj fazi prestane sve poteškoće nestaju bez posljedica. Međutim važno je znati da ozbiljno trovanje (višim koncentracijama) može nastati bez pojava i jednog od navedenih simptoma. Za vrijeme druge faze unesrećeni se obično dobro osjeća. Ova latentna faza može potrajati od jednog do 24 sata, ovisno o koncentraciji kojoj je bio izložen. U trećoj fazi dolazi do naglog pogoršanja stanja uz teško disanje i jako kašljanje. To se događa zbog skupljanja tekućine u plućima, što može uzrokovati smrt gušenjem. Ako se žrtva oporavi, uslijed pomanjkanja kisika može doći do oštećenja mozga. Plinoviti fozgen ne šteti koži, osim ako nije vlažna kada, zbog reagiranja fozgena s vodom dolazi do stvaranja solne kiseline, a rezultat su opekline. Istim mehanizmom djeluje i na oči. Koncentracija 1-2 ppm izaziva suženje očiju. Tekući fozgen može ostaviti trajna oštećenja. Trovanja uslijed kronične izloženosti u industriji nisu poznata. Međutim ponovljena izlaganja i niskim koncentracijama mogu izazvati trajna oštećenja pluća. Fozgen ne gori. Međutim na temperaturi od 250 °C (požar npr.) razgrađuje se stvarajući otrovne plinove (klor, ugljični monoksid i ugljični tetra-klorid).

Jednostavan i brz način određivanja fozgena u atmosferi je Drägerovim indikatorskim cjevčicama (0,02-1 ppm; 0,02/a). Za otkrivanje fozgena u zraku (kvalitativno određivanje)

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

može poslužiti filtar papir namočen u zasićenu otopinu amonijaka. U prisutnosti fosfena oko papira se stvara bijeli dim. Filtar papir natopljen otopinom dimetilamino benzaldehida u prisutnosti fosfena postaje plavozelen. Za točna određivanja služe instrumentalne metode (OSHA Method GI; OSHA Analytical Manual, 2nd ed. Part. 1. Vol. 3. U. S. Department of Labour Jan. 1990) [42].

### 2.1.3. Sumporovodik

**Sumporovodik** je vrlo otrovan plin. Djeluje kao nadražljivac i kemijski zagušljivac. Zbog svojeg neugodnog mirisa osjeti se mnogo prije nego što je opasan. Međutim, pri visokim koncentracijama otupljuje osjet mirisa i može uzrokovati smrt. Izloženost od jednog sata koncentraciji od 50-100 ppm izaziva nadražaj očiju i dišnih putova, a 15 minuta pri koncentraciji 500-700 ppm uzrokuje vrtoglavicu, glavobolju i mučninu. Koncentracije iznad 700 ppm izazivaju vrlo brz gubitak svijesti i prestanak disanja.

Sumporovodik, osim što je vrlo otrovan je i vrlo zapaljiv plin. Sa zrakom stvara zapaljive i eksplozivne smjese. Teži je od zraka i može "putovati" na velike udaljenosti i doći do plamena ili izvora topline te uzrokovati požar sve do izvora izlaska (nastajanja). Požar se gasi ugljičnim dioksidom i kemijskim prašcima. Voda se smije upotrijebiti samo za hlađenje spremnika. Pri gorenju se razvijaju po zdravije opasni sumporni oksidi. U kemijskoj baznoj industriji sporedni je proizvod pri dobivanju nafte, prirodnoga plina i koksa, prerađuje se u sumpor ili sumporov dioksid. Poznat je kao reagens u klasičnoj kemijskoj analizi. Gustoća ovog plina je 1,5392 kg/m<sup>3</sup>, relativna gustoća 1,2 a temperatura samozapaljenja je na 260 °C. Granica eksplozivnosti iznosi 4,5-45,5 vol.% (pri 25 °C). Maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) je 10 ppm (14 mg/m<sup>3</sup>) [29].

### 2.1.4. Klor

**Klor** ima široku primjenu. Upotrebljava se za proizvodnju kloriranih organskih i anorganskih spojeva. Služi kao sredstvo za bijeljenje u papirnoj i tekstilnoj industriji, proizvodnji pesticida, rashladnih tvari, plastičnih masa, ljepila, farmaceutskih proizvoda, kao bjelilo u kućanstvu, za dezinfekciju itd.

Klor snažno nadražuje nos, grlo i gornje dišne putove. Koncentracije 0,2-1,0 ppm mogu izazvati kašalj i otežano disanje. Koncentracije iznad 30 ppm uzrokuju jak kašalj, osjećaj gušenja, bolove u prsima i povraćanje. Duže izlaganje može rezultirati nakupljanjem tekućine u plućima. Nekoliko udisaja u atmosferi koncentracije od 1000 ppm dovodi do smrti. Visoke koncentracije klora u radnoj atmosferi uzrokuju jaku nadraženost kože, koja se osjeća kao pečenje. Pojavljuje se crvenilo, te plikovi. Dodir s tekućim klorom izaziva ozeblinu.

Klor ne gori, ali podržava gorenje nekih tvari; može uzrokovati samopaljenje nekih spojeva. S nekim tvarima klor stvara eksplozivne smjese (vodik, acetilen, etan, etilen, amonijak). Reakcije s klorom vrlo su egzotermne. Klor je jako oksidirajuće sredstvo, te u dodiru s reducirajućim tvarima može uzrokovati eksploziju (npr. hidrazin, hidroksilamin). Za gašenje požara u okolini spremnika klora upotrebljava se voda. Ako je požar zahvatio spremnik, treba pri gašenju nositi potpunu i nepropusnu zaštitnu opremu, uz zaštitu dišnih organa. Gustoća klora iznosi 3,214 kg/m<sup>3</sup>, a relativna gustoća 2,4861 [43].

### 2.1.5. Ostali opasni proizvodi bazne kemijske industrije

U sve ostale (ovim radom nespomenute) potencijalno požarno, eksplozijski i po okoliš opasne proizvode bazne kemijske industrije treba naglasiti da spadaju i mnogobrojne ine tvari koje se upotrebljavaju u raznim tehnološkim procesima, bilo u prirodnom stanju ili kao

produkt dobiven proizvodnim postupkom, uključujući i dodatke koji su nužni za održavanje stabilnosti dobivenog proizvoda kojem te tvari daju poseban oblik i u većoj mjeri određuju njegovu funkciju, više nego kemijski sastav. To su mnogi opasni plinovi, gorive tekućine, gorive krutine (uključujući tvari sklone samopaljenju i tvari koje ispuštaju gorive plinove u dodiru s vodom), oksidacijske tvari (uključujući anorganske i organske peroksidge), otrovne (toksične) i zarazne (infektivne) tvari, radioaktivne tvari, korozivne (nagrizajuće) tvari i mješovite (raznovrsne ili smjese) opasne tvari koje predstavljaju određene opasnosti po zdravlje ljudi i okoliš.

### **3. PROPISI KOJIMA SE OPĆENITO REGULIRA SIGURNOST I ZAŠTITA OD POŽARA, EKSPLOZIJA I OKOLIŠNIH NESREĆA U KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

Propisi imaju znatan utjecaj i na baznu kemijsku industriju jer kvalitetna, pravilna i odgovarajuća provedba zakonodavstva jedan je od glavnih temelja u ostvarenju odgovarajućih ciljeva u području sigurnosti i zaštite od nastanka požara, eksplozije ili velikih i katastrofalnih posljedica, a koje mogu nastati zbog niza propusta, jer se u baznoj kemijskoj industriji koristi široki spektar različitih vrsta opasnih tvari koje mogu na razne načine inicirati požar, uzrokovati eksploziju ili nastanak ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima te time znatno ugroziti živote i zdravlje ljudi i okoliš.

Glavni propisi kojima se regulira sigurnost i zaštita od požara, eksplozija i okolišnih nesreća u kemijskoj industriji ili sankcije za njihovo nepoštivanje su sljedeći:

- Kazneni zakon Republike Hrvatske (NN 125/11, 144/12, 56/15, 61/15) kojim se propisuju kaznena djela i kaznenopravne sankcije [u području sigurnosti i zaštite od požara to se odnosi na kaznena djela protiv opće sigurnosti (glava dvadeset prva), odnosno na dovođenje u opasnost života i imovine općeopasnom radnjom ili sredstvom, a glasi: *tko požarom, poplavom, eksplozivom, otrovom ili otrovnim plinom, ionizirajućim zračenjem, motornom silom, električnom ili drugom energijom ili kakvom općeopasnom radnjom ili općeopasnim sredstvom izazove opasnost za život ili tijelo ljudi ili za imovinu većeg opsega*];
- Zakon o kemikalijama (NN 18/13) kojim se propisuju uvjeti koje moraju ispunjavati pravne i fizičke osobe za obavljanje djelatnosti proizvodnje, stavljanja na tržište i korištenja kemikalija, te uvjeti za obavljanje uslužnih ili posredničkih poslova, pri kojima ne dolaze u neposredan doticaj s kemikalijama;
- Zakon o zapaljivim tekućinama i plinovima (NN 108/95, 56/10) kojim se utvrđuju uvjeti za izgradnju građevina i postrojenja za držanje, skladištenje i promet zapaljivih tekućina i plinova, uvjeti držanja, skladištenja i prometa zapaljivim tekućinama i plinovima, uvjeti za obavljanje poslova skladištenja zapaljivih tekućina i plinova, načela za provedbu mjera zaštite od požara i eksplozija pri gradnji i uporabi građevina i postrojenja i držanju, skladištenju i prometu zapaljivim tekućinama i plinovima, te provedba nadzora nad tim mjerama;
- Zakon o prijevozu opasnih tvari (NN 79/07), a koji ujedno propisuje uvjete za prijevoz opasnih tvari u pojedinim granama prometa, obveze osoba koje sudjeluju u prijevozu, uvjete za ambalažu i vozila, uvjete za imenovanje sigurnosnih savjeta te prava i dužnosti, nadležnost i uvjete za provođenje osposobljavanja osoba koje sudjeluju u prijevozu, nadležnost državnih tijela u svezi s tim prijevozom te nadzor nad provođenjem zakona;
- Zakon o zaštiti od požara (NN 92/10) kojim se uređuje sustav zaštite od požara;

- Zakon o zaštiti na radu (NN 71/14) kojim se uređuje sustav zaštite na radu u Republici Hrvatskoj, a osobito nacionalna politika i aktivnosti, opća načela prevencije i pravila zaštite na radu, obveze poslodavca, prava i obveze radnika i povjerenika radnika za zaštitu na radu, djelatnosti u vezi sa zaštitom na radu, nadzor i prekršajna odgovornost;
- Zakon o zaštiti okoliša (NN 80/13, 153/13) kojim se uređuju načela zaštite okoliša u okviru koncepta održivog razvitka, zaštita sastavnica okoliša i zaštita okoliša od utjecaja opterećenja, subjekti zaštite okoliša, dokumenti održivog razvitka i zaštite okoliša, instrumenti zaštite okoliša, praćenje stanja u okolišu, informacijski sustav zaštite okoliša, osiguranje pristupa informacijama o okolišu, sudjelovanje javnosti u pitanjima okoliša, osiguranje prava na pristup pravosuđu, odgovornost za štetu okolišu, financiranje i instrumenti opće politike zaštite okoliša, upravni i inspekcijski nadzor, te druga pitanja u svezi s tim;
- Zakon o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14) kojim se određuju nadležnost i odgovornost za zaštitu zraka i ozonskog sloja, ublažavanje klimatskih promjena i prilagodbu klimatskim promjenama, planski dokumenti, praćenje i procjenjivanje kvalitete zraka, mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka, izvještavanje o kvaliteti zraka i razmjeni podataka, djelatnost praćenja kvalitete zraka i emisija u zrak, tvari koje oštećuju ozonski sloj i fluorirani staklenički plinovi, praćenje emisija stakleničkih plinova i mjere za ublažavanje i prilagodbu klimatskim promjenama, informacijski sustav zaštite zraka, financiranje zaštite zraka, ozonskog sloja, ublažavanja klimatskih promjena i prilagodbe klimatskim promjenama, upravni i inspekcijski nadzor;
- Zakon o zaštiti i spašavanju (NN 174/04, 79/07, 38/09, 127/10) kojim se uređuje sustav zaštite i spašavanja građana, materijalnih i drugih dobara u katastrofama i velikim nesrećama; način upravljanja, rukovođenja i koordiniranja u aktivnostima zaštite i spašavanja u katastrofama i velikim nesrećama; prava, obveze, osposobljavanje i usavršavanje sudionika zaštite i spašavanja; zadaće i ustroj tijela za rukovođenje i koordiniranje u aktivnostima zaštite i spašavanja u katastrofama i velikim nesrećama, način uzbunjivanja i obavješćivanja, provođenje mobilizacije za potrebe zaštite i spašavanja te nadzor nad provedbom ovoga Zakona.
- Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) kojim se utvrđuju mjere za sprječavanje ili smanjenje štetnog djelovanja otpada na ljudsko zdravlje i okoliš na način smanjenja količina otpada u nastanku i/ili proizvodnji te se uređuje gospodarenje otpadom bez uporabe rizičnih postupaka po ljudsko zdravlje i okoliš, uz korištenje vrijednih svojstava otpada;
- Zakon o prostornom uređenju (NN 153/13) kojim se uređuje sustav prostornog uređenja;
- Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14) kojim se uređuju pravni status voda, vodnoga dobra i vodnih građevina, upravljanje kakvoćom i količinom voda itd.;
- Zakon o vatrogastvu (NN 106/99, 117/01, 36/02, 96/03, 139/04, 174/04, 38/09, 80/10) kojim se definira da je vatrogasna djelatnost sudjelovanje u provedbi preventivnih mjera zaštite od požara i eksplozija, gašenje požara i spašavanje ljudi i imovine ugroženih požarom i eksplozijom, pružanje tehničke pomoći u nezgodama i opasnim situacijama te obavlja nje i drugih poslova u nesrećama, ekološkim i inim nesrećama;
- Pravilnik o razvrstavanju, označavanju, obilježavanju i pakiranju opasnih kemikalija (NN 150/05);

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

- Pravilnik o načinu vođenja očevidnika o opasnim kemikalijama te o načinu i rokovima dostave podataka iz očevidnika (NN 18/13);
- Pravilnik o zapaljivim tekućinama (NN 108/95);
- Pravilnik o skladištenju opasnih kemikalija koje djeluju u obliku plina (NN 91/13);
- Pravilnik o izradi procjene ugroženosti od požara i tehnološke eksplozije (NN 35/94, 110/05, 28/10);
- Pravilnik o planu zaštite od požara (NN 51/12);
- Pravilnik o razvrstavanju građevina, građevinskih dijelova i prostora u kategoriji ugroženosti o požara (NN 62/94, 32/97);
- Pravilnik o razvrstavanju građevina u skupine po zahtjevnosti mjera zaštite od požara (NN 56/12);
- Pravilnik o sadržaju plana zaštite od požara i tehnoloških eksplozija (NN 92/10)
- Pravilnik o sadržaju općeg akta iz područja zaštite od požara (NN 116/11);
- Pravilnik o sadržaju elaborata zaštite od požara (NN 51/12);
- Pravilnik o uvjetima za vatrogasne pristupe (NN 35/94, 55/94, 142/03);
- Pravilnik o vatrogasnim aparatima (NN 101/11);
- Pravilnik o hidrantskoj mreži za gašenje požara (NN 8/06);
- Pravilnik o sustavima za dojavu požara (NN 56/99);
- Pravilnik o provjeri ispravnosti stabilnih sustava zaštite od požara (NN 44/12);
- Pravilnik o mjerama zaštite od požara kod građenja (NN 141/11);
- Pravilnik o zaštiti od požara u skladištima (NN 58/93, 33/05 107/07);
- Pravilnik o registru postrojenja u kojima je utvrđena prisutnost opasnih tvari i o očevidniku prijavljenih velikih nesreća (NN 80/13, 153/13);
- Pravilnik o sigurnosnim znakovima (NN 59/96, 94/96, 114/03);
- Pravilnik o zaštiti radnika od rizika zbog izloženosti kemijskim tvarima na radu (NN 59/96, 94/96, 114/03, 100/04, 86/08, 116/08);
- Uredba o sprječavanju velikih nesreća koje uključuju opasne tvari (NN 80/13, 153/13);
- Nacionalna strategija kemijske sigurnosti (NN 150/05, 53/08);
- Nacionalna strategija zaštite okoliša (NN 46/02), te
- Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05).

Navedeni propisi moraju se poštivati i kada se radi o postrojenjima bazne kemijske industrije, u kojima postoje mnogobrojne opasnosti od nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima. Iskustva iz mnogobrojnih nesreća u ovoj industriji pokazuju da se u praksi često ti propisi ne poštuju ili se na neke načine "zaobilaze", što zbog ostvarivanja raznih ušteda, što zbog nebrige ili ne razmišljanja što bi se moglo dogoditi i koje bi mogle biti posljedice toga.

Uz sve navedene propise, potrebno je spomenuti da je Republika Hrvatska ulaskom u Europsku uniju i postankom jedne od njenih članica usvojila i niz propisa iz područja upravljanja kemikalijama. Oni su poznati pod nazivom Reach, što znači Registracija, evaluacija, autorizacija i ograničavanje kemikalija (engl. Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). Važno je napomenuti da navedeni propisi EU, iako imaju nekoliko mana i nedostataka, slove za jedno od najstrožih propisa na svijetu u području kemikalija. Reach je objavljen kao Uredba (Regulation EC No. 1907/2006) što znači da je dokument sa zakonskom snagom i automatski se primjenjuje u svim zemljama članicama Europske unije. Tom Uredbom regulira se pristup u kontroli proizvodnje, uvoza i upotrebe u Europskoj uniji. Također, tom Uredbom uspostavljeno je i tijelo koje će nadgledati upravljanje kemikalijama na europskoj razini a naziva se Europska agencija za kemikalije kojoj je sjedište u Helsinkiju, u Finskoj.



Glavni ciljevi Reach uredbe su zaštita ljudskog zdravlja i okoliša, poticanje i unapređenje tržišne konkurentnosti europske kemijske industrije, te sprječavanje fragmentiranja europskog tržišta, poboljšanje transparentnosti u gospodarenju kemikalijama, integracija u međunarodne sustave na području gospodarenja kemikalijama, poticanje primjene alternativnih metoda testiranja opasnih tvari, te usklađivanje s međunarodnim obvezama pod nadležnošću Svjetske trgovinske organizacije.

## **4. MOGUĆE VRSTE POŽARA I EKSPLOZIJA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

Unatoč mnogim, više ili manje uspješnim pokušajima tipološkog razvrstavanja požara, treba uvijek imati na umu kako niti jedan požar, ma kako i ma gdje se on dogodio, nije po uzroku, načinu, uvjetima i okolnostima nastanka i traseološkim obilježjima nikada jednak ili posve sličan onima koje smo prije toga imali prilike vidjeti i stručno istraživati ili iz inih razloga proučavati.

Postoje više normativno, a još i više stručno/profesionalno (u vatrogastvu, pirotehnologiji, protupožarnoj sigurnosti i zaštiti, kriminalistici - kao npr. u forenzičkim znanostima, defendologiji, taktici ratovanja itd.) definiranih vrsta ili načina sustavnog razvrstavanja pojava izgaranja i požara s različitih stajališta i motrišta, te s različitih općih i posebnih značajki ovih pojava u nas i u svijetu [5].

### **4.1. Moguće vrste požara i njihovi mogući opasni učinci i posljedice**

Prema mjestu požara i opožarenom objektu, istražno (i statistički) požari se aktualno u nas, grubo, razvrstavaju na one nastale: na/u objektima i na otvorenom prostoru. Potom se šire razvrstavaju prema vrstama opožarenih objekata (na građevinske objekte i prijevozna sredstva), prema vrstama otvorenih prostora (na šumska zemljišta, poljodjelske površine, odlagališta smeća i otpada, te na ostala zemljišta otvorenog prostora), a zatim i prema pojedinim djelatnostima (šumarstvo, prijevoz, skladištenje i veze, poljodjelstvo, trgovina na veliko i malo, građevinarstvo i ine djelatnosti).

Opožareni građevinski objekti razvrstavaju se dalje na: stambene, poslovne, poljodjelske, školske, hotelske, prodajne, skladišne, ugostiteljske, transformatorske, proizvodne i ine objekte.

Prema načinu zapaljenja i izgaranja možemo ih razvrstati na isključivo tinjajuće (žareće) požare (kako se primjerice zapaljuje i izgara: čađa, ugljen, koks, bijeli i crveni fosfor, sumpor, gorive kovine, kao što su aluminijski i cink u prahu ili praškasti, odnosno komadni, magnezij, natrij, kalij, kalcij, mineralna gnojiva tipa NPK i KAN itd.), isključivo plamteće požare (kako se zapaljuju i izgaraju: svi gorivi plinovi, sve gorive kapljevine, voskovi, masti i smole, te gorivi termoplastični polimeri) i kombinirano žareće i plamteće požare (drvo, fosilni ugljeni, drveni ugljen, papir, karton, gorivi tekstilni materijali ili tkanine na osnovi pamuka ili vune, gorivi termoreaktivni polimeri, žitarice, uljarice, stočna hrana itd.).

Prema brzini i opsegu zapaljenja i izgaranja gorive tvari razvrstavaju se na: "točkasto" izbijajuće, postupno preskakajuće/prebacujuće i razbuktavajuće i postupno frontalno šireće požare, nagla (skoro trenutna) "površinsko-obujamska" (po svim slobodnim površinama gorivih tvari interijera unutar zatvorenog prostora) istodobna buknuća (engl. "*flashover*", tj. "površinsko rasplamsavanje")<sup>1</sup> unutar zatvorenih prostora s razvijenim početnim požarom i s

---

<sup>1</sup> Ova pojava je znakovita samo za zatvorene prostore u kojima početno razbuktali požar stvara sve deblji i sve zagrijaniji sloj vrelih plinovitih produkata uz tavanicu (strop) zatvorenog prostora. Taj sloj vrelih plinova, svojim

dovoljnim stalnim pritjecanjem svježeg zraka, nagla (trenutna ili deflagracijski eksplozivna) "obujamska" (po cijelom obujmu zatvorenog prostora) istodobna buknuća (engl. "*backdraft*", tj. "povratno zapaljenje")<sup>2</sup> pri naglom prodoru svježeg zraka, isključivo unutar početno vrlo slabo ventiliranih zatvorenih prostora s prethodno razvijenim/prevladavajućim tinjajućim požarom ili s požarom koji počinje neizravno iz vanjskog okružja), toplinski djeluje na gorive materijale u zatvorenom/slabo ventiliranom prostoru, nagla (vrlo brza) površinski opsežna (plamenom početno relativno plitka) "površinska" buknuća<sup>3</sup> i ine deflagracijski frontalno šireće požare<sup>4</sup>, te na požare u obliku "vatrene kugle"<sup>5</sup> (vidi sliku 2.).

toplinskim zračenjem, djeluje na požarom već zahvaćene i one ostale, požarom još nezahvaćene, gorive tvari u zatvorenom prostoru kao svojevrsni infracrveni grijač, povećavajući time brzinu izgaranja već gorećih tvari i sve brže predgrijavajući još nezapaljene gorive tvari (ubrzano sušeći ih od sadržaja vlage i toplinski razgrađujući kemijski složenije čvrste gorive tvari u kemijski jednostavnije gorive plinove i pare, te ugljikom bogatiji ostatak). U jednom trenutku, uz nazočnost još uvijek dovoljne količine zraka (kisika), požar će naglo zahvatiti sve tako oslobođene pred grijane gorive plinove i pare, te vruće površine dijelom već karboniziranih gorivih čvrstih tvari u cijeloj prostoriji. Takvu pojavu nazivamo naglim površinsko-obujamskim buknućem ("flashover"). Povoljni uvjeti za nastanak ove pojave nastupaju kada sloj vrelih plinova požara uz tavanicu prostorije postigne temperaturu od oko 600 °C, a gustoća toka upadnog toplinskog zračenja po površinama još nezapaljenih čvrstih gorivih tvari u prostoriji dostigne vrijednost veličine od oko 20 kW m<sup>-2</sup> (prema: Drysdale, D.D., *Introduction to Fire Dynamics*, John Wiley and Sons, New York, 1985.) [5].

<sup>2</sup> U takvim situacijama toplina požara tinjajućih tvari u zatvorenom prostoru ili razbuktalog požara u okolini stjenki zatvorenog prostora s gorivim materijalima izaziva prvo ponajviše/samo toplinsku razgradnju i karbonizaciju (pirolizu) najvećeg dijela tih tvari. Takvom svojevrsnom "suhom destilacijom" oslobođeni gorivi plinovi i pare, ako nema dovoljno kisika u atmosferi prostora ne mogu se zapaliti i izgarati. Oni mogu naglo buknuti ili deflagracijski eksplozivno izgorjeti tek u slučaju pojave naglog prodora svježeg zraka u takvu atmosferu, tj. lako mogućim naglim preokretom u obujmu i smjeru istrujavanja dima i ustrojavanja svježeg zraka u taj prostor, zbog naglog nastanka zona kratkotrajnog podtlaka atmosfere unutar takvog zatvorenog/slabo ventiliranog prostora (nerijetko pri lokalnom ohlađujućem djelovanju atmosfere fino raspršenim mlazom vatrogasne vode ili vodene magle). Zbog toga takve pojave mogu dovesti u zabludu, glede istraživanja slučajeva požara i eksplozija neiskusne istražitelje, kako je u takvom prostoru eksplodirao ili naglo buknuo "negdje iscurjeli gorivi plin ili isparena, odnekud razlivena, goriva kapljevina (ili uskovitlana prašina brašna, fine piljevine ili nečeg sličnog)" [5].

<sup>3</sup> Primjerice slučajevi buknuća: zapaljivih para iznad površine lakozapaljivih kapljevina u otvorenim ili otklopljenim (zraku dostupnim) posudama; zapaljivih para iznad površine po tlu razlivenih lakozapaljivih kapljevina; uz tlo (pod) nakupljenih zapaljivih para, "dopuzalih" iz mjesta nesmetanog isparavanja u okoliš; uz tlo (pod) ili uz tavanicu (strop) prostorije nakupljenog iscurjelog zapaljivog plina - ovisno o njegovoj relativnoj gustoći u odnosu na zrak, tj. je li teži (npr. ukupljeni naftni plin propan-butan) ili lakši (npr. zemni plin metan) od zraka [5].

<sup>4</sup> Zbog relativno veće brzine izgaranja (od nekoliko metara u sekundi do više desetaka metara u sekundi) u zatvorenim prostorima takva buknuća mogu biti popraćena stanovitim relativno slabijim (u odnosu na deflagracijsko i detonacijsko eksplozijsko izgaranje) tlačnim učincima na krhke strukture, npr. na ostakljene plohe. Kod šumskih požara, a osobito pri njihovu skokovitu prijelazu u tzv. "požarne oluje" mogu naglo zahvatiti veće šumske površine i biti pogibeljni za sve tamo zatečene vatrogasce, spasitelje i neevakuirane osobe [5].

<sup>5</sup> Pod sintagmom "vatrena kugla" razumijeva se svaki onaj oblik deflagrirajućeg požara kapljevite/ukupljene gorive tvari koji nastaje prilikom naglog ispuštanja u velikim ili golemim količinama (iz čeličnih boca/bačava ili pak cisterni/spremnika) ukupljenih ili stlačenih gorivih plinova ili vrlo hlapivih (brzo isparljivih) lakozapaljivih kapljevina, pod stanovitim postojećim, naraslim ili stvorenim nadtlakom, zatim njihovog naglog djelomičnog isplinjavanja (ili isparavanja), te promptnog (brzo uslijedjelog) zapaljenja i relativno brzog izgaranja u obliku veće ili velike/goleme izobličene (geometrijski nepravilne) vatrene kugle. Ova pojava, u osnovi početno fizikalne naravi prema mehanizmu nastanka ispuštanja (izbacivanja sadržaja) se, primjerice u angloameričkoj literaturi naziva "fire ball" "fireball" ili "BLEVE", tj. "Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion" - eksplozivno širenje para vruće kapljevine). Naime, mnogobrojna tragična iskustva pokazuju kako, poslije eksplozija zapaljivih smjesa ovih tvari sa zrakom, druga glavna i također vrlo pogibeljna opasnost od ukupljenih gorivih plinova, vrlo isparljivih lako zapaljivih kapljevina i pregrijanih gorivih kapljevina prijeti u slučaju njihova naglog ispuštanja u golemim količinama iz cisterni i velikih spremnika, potom brzog isparavanja (isplinjavanja i/ili aerosoliziranja u obliku maglice sitnih kapljica) i promptnog (odmah uslijedjelog) zapaljenja



Slika 2: Požar u obliku "vatrene kugle" [27].

Pema dimenzionalnim značajkama izgarajućih površina u požaru, mogu se grubo razvrstati na tri granična tipa požara: jednodimenzionalne ili "fitiljne" požare (postupno "fitiljne", ili plitko/tanko frontalno kemijsko razlaganje i/ili izgaranje u obliku relativno niskog i tankog čela vatrenog ili tinjajućeg vala, npr. fitiljno izgaranje cigarete, tankog sloja crnog ili tankog sloja nekih vrsta čvrstog mineralnog gnojiva tipa "koloidnog baruta", čvrstih pirotehničkih smjesa kao što je "termit" ili inih eksploziva; postupno frontalno tinjajuće izgaranje niske suhe trave prilikom spaljivanja na pašnjacima uoči proljeća, postupno egzotermno (žereće) kemijsko razlaganje plitkog "KAN" ili "NPK"), dvodimenzionalne ili plošne požare (istodobno izgaranje skoro po cijeloj širini i duljini gorive tvari, npr. postupno napredujuće egzotermno (žareće) kemijsko razlaganje cijelih slojeva u (pre)visokim skladišnim hrpama nekih vrsta čvrstog mineralnog gnojiva "KAN" ili "NPK") i

---

prije djelomičnog ili posvemašnjeg razrijeđivanja sa zrakom. Najčešći uzroci dezintegracije, razbijanja, pucanja ili probijanja stijenki cisterni/spremnika, destilacijskih kolona, isparivača ili kemijskih reaktora s takvim tvarima, koji su ispravno specificirani, projektirani, proizvedeni/konstruirani, postavljeni i ispitani, uz opisano naglo ispuštanje njihova sadržaja, su uglavnom tzv. operativne pogreške/propusti ili nezgode/nesreće, kao što su prodor/pojava stranih tvari u tom sustavu (najčešće vode ili zraka); neprimjećeno/nesmetano djelovanje korozije (iznutra i/ili izvana); neuočljive pojave "zamora materijala" stjenki (obično starije cisterne/spremnici, reaktori ili ine tehnološke jedinice); zakazivanje sustava za pothlađivanje ukapljenih (kriogenih, tj. duboko pothlađenih) plinova; oštećenja vanjskog termoizolacijskog sloja spremnika; neodgovarajući (prekomjeran) stupanj punjenja spremnika kapljevitom fazom tvari (osobito u slučaju ukapljenih plinova); slabljenje čvrstoće stjenki zbog izloženosti utjecaju plamena/požara ili zbog inog prekomjernog zagrijavanja; hidrauličko probijanje stjenki zbog enormnog porasta unutarnjeg tlaka; nekontrolirano odvijanje egzotermnih kemijskih reakcija (tzv. "bijeg kemijskih reakcija"); neodržavanje ili neispravnost odušnih (odzračnih) ili sigurnosnih ventila; prometna nezgoda/nesreća u cestovnom, željezničkom, plovnom ili zračnom prometu (udari, sudari, prevrtanja, padovi, požari u vozilu ili u njegovoj blizini); akti sabotaze ili diverzije, itd. Kod svih takvih slučajeva postoje dvije različite vrste opasnosti od paljenja koje su vezane za vrijeme nastanka zapaljenja takve naglo izašle gorive tvari. Naime, ukoliko se plinovi i pare zapale, ubrzo nakon oslobađanja (naglog izljeva iz zatvorenih spremnika i posuda) dolazi do stvaranja spomenute "vatrene kugle" u sklopu koje, vrlo brzo (od nekoliko sekundi do par desetaka sekundi - ovisno o ukupnoj masi naglo izašle tvari), izgaraju relativno goleme (tonažne) količine oslobođenog plina ili pare gorive kapljevine, znatno brže nego li prilikom njihovog postupnog izgaranja - samo površinskog isparavanja i nadpovršinskog izgaranja, kao što imamo u slučaju površinski razlivenih jače ili slabije isparljivih gorivih (zapaljivih) kapljevina. Znatno pogibeljnijima smatraju se oni, kasnije opisani, slučajevi kada se oslobođeni plinovi i pare (od prethodno ispuštenih ili razlivenih ukapljenih plinova ili lako zapaljivih tekućina) ne zapale odmah, već tek onda kad pod utjecajem vlastitog strujanja (i difuzije) i/ili djelovanja vjetra budu jednim dijelom s okolnim zrakom (kisikom) razrijeđeni (u koncentracijama zapaljivosti/eksplozivnosti) i u obliku zapaljivog (eksplozivnog) oblaka poneseni nad područje gdje, u eventualnom dodiru s nekim vanjskim izvorom energije paljenja, svojom eksplozijom mogu izazvati znatno teže (katastrofalne) posljedice na mnogo širem području (posebno ukoliko budu poneseni nad obližnja gusto napučena područja industrijskih objekata ili naselja) [5].

trodimenzionalne ili prostorne požare (istodobno izgaranje skoro po cijeloj širini, duljini i visini/dubini gorive tvari).

Naravno da u praksi najčešće susrećemo zapravo mješovite i prijelazne modele ovih graničnih tipova požara, ponajprije zbog nazočnosti različito raspoređenih raznovrsnih gorivih tvari, različitih agregatnih stanja i oblika (geometrija), količina, te načina i brzina njihova fizičkog (zagrijavanja, žarenja, taljenja, isparavanja) i kemijskog mijenjanja (razlaganja i/ili paljenja, te izgaranja) u različitim atmosferama (glede vrste, dostupnosti i sadržaja oksidansa) i inim uvjetima odvijanja požara.

Prema vrsti gorive tvari zahvaćene požarom razvrstavaju se na požare: razreda A (požari gorivih čvrstih tvari celuloznog, čvrstog fosilnog – ugljeni i čvrsti naftni ostatak, životinjskog ili polimernog podrijetla, te najvećeg dijela gorivih čvrstih kemikalija i kemijskih proizvoda), razreda B (požari gorivih kapljevina svih vrsta i bilo kojeg podrijetla), razreda C (požari gorivih plinova svih vrsta i bilo kojeg podrijetla), razreda D (požari lakih, alkalijskih i zemnoalkalijskih metala) i razreda F (požari biljnih i životinjskih ulja i masnoća).

Prema opasnosti od tvari koje mogu biti od jedne do tri (a u pojedinim slučajevima do čak četiri ili pet ključnih sastavnica složenog mehanizma/kemizma nastanka (uzroka, odnosno "MOS-a" podmetanja) požara ili eksplozije i koje mogu biti naknadno zahvaćene požarom, ili u makro i mikro količinama (i tragovima) nazočne na mjestu požara (u atmosferi, na tlu, u/na objektima ili po njima), možemo ih razvrstati na požare uzrokovane i/ili u (po nazočne građane, policijske ophodnike, pozornike i kriminaliste) opasnoj nazočnosti: eksplozivnih tvari, opasnih (zapaljivih, zagušljivih i/ili nagrizaćućih) plinova, gorivih kapljevina (tekućina) oksidacijskih tvari, otrovnih (ili zaraznih) tvari, nagrizaćućih (korozivnih) tvari, radioaktivnih tvari ili mješavina opasnih tvari različitih vrsta i stupnjeva spomenutih opasnosti [5].

Što se tiče požara u baznoj kemijskoj industriji, moguće su gotovo sve prethodno navedene vrste požara a njihovi najčešći uzroci su (kao i u inim djelatnostima) najčešće ljudska pogriješka ili propust, ponajviše zbog nepridržavanja propisanih procedura, a često i zbog nedovoljne obrazovanosti i uvježbanosti zaposlenika, propusti u planiranju, dotrajalost dijelova proizvodnih sustava, ugradnja neodgovarajućih materijala u tehnološkim procesima, nezadovoljavajuće procedure testiranja ispravnosti tehnološke opreme, nepoznavanje proizvodnog procesa, nepridržavanje sigurnosnih preporuka, neredovito održavanje i provjeravanje ugrađenih sustava detektora požara, loš sustav upozoravanja, itd. To su samo neki od najčešćih skupina propusta ili nedostataka koji doprinose nastanku požara ili eksplozija, a često puta i nastanku katastrofalnih ili vrlo teških nesreća.

Pri nesrećama uzrokovanim požarom ili eksplozijom u baznoj kemijskoj industriji mogu nastati i mnogobrojne opasne posljedice. Jedna od najopasnijih je nekontrolirano oslobađanje velikih količina opasnih kemijskih tvari, koje se mogu širiti zrakom, vodom a često i hranom, uz stvaranje golemih količina gustog dima (u kojem se može nalaziti oko 200 različitih organskih spojeva, uključujući policikličke aromatske ugljikovodike) koji znatno utječe na kakvoću zraka.

## 4.2. Moguće vrste eksplozija i njihovi mogući opasni učinci i posljedice

Pojam eksplozije možemo razmatrati *u širem smislu* - kao uopćene (prirodnim silama i ljudskim djelovanjima izazvane) pojave - i *u užem smislu* - kao konkretne vrste pojavnosti - u eksplozivnih tvari (eksploziva i inih tvari s tim svojstvom), zapaljivih plinova, zapaljivih kapljevina i praškastih zapaljivih čvrstih tvari, ali i u atomskih goriva/eksploziva.

Pod pojmom eksplozije *u širem smislu riječi* razumijevamo svaku pojavu trenutačnog, u djeliću sekunde, naglog oslobađanja goleme, velike ili veće količine bilo koje vrste i na bilo koji način prije stvorene i "uskладиštene" energije. Ta raznovrsna i na različite načine "spremljena" energija može biti: atomska, kemijska, mehanička, električna, pa i

elektromagnetska. Ta se energija, svojim najvećim ili vrlo velikim dijelom, i u najvećem broju slučajeva, pretvara i u toplinsku (primjerice: nuklearna ili termonuklearna energija pri atomskom pokusu, udar groma, vulkanska eksplozija, udar ili sudar meteorita ili tijela koje lete vrlo velikim brzinama), osim u slučajevima trenutačne mehaničke ekspanzije (širenja) prije stlačenog ili dijelom stlačenog i ukapljenog plina.

Pod pojmom eksplozije *u užem smislu riječi* razumijevamo svaku pojavu trenutačnog oslobađanja goleme, velike ili veće količine toplinske energije, uz pojavu intenzivnog svjetlosnog bljeska, pregrijanih plinovitih produkata izgaranja i inih učinaka znakovitih za sve kemijske eksplozije. Ova definicija odnosi se na sve kemijske eksplozije u kondenziranoj (zgusnutoj) fazi, kao što su eksplozije eksplozivnih naprava, eksplozije golih eksploziva i eksplozije inih eksplozivnih tvari za druge, tj. neeksplozivne namjene. Jednako se odnosi i na kemijske eksplozije u razrijeđenoj fazi, kao što su: eksplozije zapaljivih oblaka smjese gorivih plinova i zraka, eksplozije zapaljivih oblaka para (isparenja) gorivih tekućina i zraka, eksplozije oblaka uskovitlanih čestica prašine gorivih krutina (ugljene prašine, drvene prašine, brašna, šećera u prahu, mlijeka u prahu, kave u prahu, metala u prahu, piljevine, pljeve itd.), ili raspršenih kapljica/maglica gorivih kapljevitih tvari u zraku.

Svaka pojava trenutnog, naglog, u djeliću sekunde, naglog oslobađanja goleme, velike ili veće količine bilo koje vrste i na bilo koji način prije stvorene i "uskладиštene" energije izaziva, ili može izazvati ozbiljne ili vrlo teške pogibelji i uništavajuće učinke. Zbog toga je s protueksplozijskog, sigurnosnog i zaštitnog stajališta, ali i kriminalističkog (uključujući forenzične aspekte raščlambe jednog takvog događaja), iznimno važno upoznati najvažnije učinke različitih vrsta eksplozija i posljedice koje oni ostavljaju po ljude, materijalna dobra i okoliš na mjestu njihova nastanka.

Kako bi se pogibelji od tih opasnih učinaka mogle pojmiti i razumjeti, te kako bi se možebitne pogibeljne i štetne posljedice eventualnih eksplozija mogle djelotvornim mjerama prevencije (protueksplozijske sigurnosti i zaštite) posve izbjeći, ili barem (na društveno prihvatljiv) način ublažiti, odnosno kako bi se kriminalistički što učinkovitije moglo istraživati takve događaje, potrebno je prvo načelno raščlaniti i pobliže upoznati opća obilježja mogućih načina i oblika raspodjele energije u slučajevima eksplozija ukupno oslobođene energije u obliku elektromagnetskog zračenja (EMZ) i u obliku kinetičke i potencijalne energije plinovitih produkata, krhotina i udarnog zračnog vala (UZV) eksplozije.

Premda nisu toliko učestale, te uvijek i najpogibelnije od svih pobrojanih glavnih vrsta eksplozija, treba reći kako su upravo fizikalne eksplozije u prošlosti imale najkatastrofalnije (po ljudske živote, pogubno najtragičnije, a po materijalna dobra i ljudski okoliš štetonosno najopsežnije i najdalekosežnije) posljedice.

Redarstveno (sigurnosno) i istražno nas, naravno, zanimaju samo one koje mogu nastati kao posljedica ljudskog nehaja, nedovoljne pozornosti, neznanja ili zle namjere.

Najopasnije su u području industrijske proizvodnje (vidi sliku 3.), skladištenja i transporta plinovitih i kapljevitih medija pod utjecajem nadtlaka (i povišenih temperatura).

Tipični učinci fizikalnih eksplozija posuda sa stlačenim plinovima (ili s pregrijanim parama kapljevine pod nadtlakom) su: rušilačko djelovanje nadtlaka naglo oslobođenog plina ili pregrijavane pare pri raspadu stjenki posude, te udarnog zračnog vala (UZV) potisnutog na gibanje od mase naglo izašlog plina ili pregrijane pare (ruši zidove, trga stolariju iz ležišta, odbacuje dijelove krovništa uokolo zgrade; može odbaciti kao na raketni pogon cijele čelične spremnike, kemijske reaktore ili čelične boce), ubojito i ranjavajuće djelovanje vrlo krupnih krhotina odbačenih s mjesta eksplozije (može odletjeti cijela boca plina pa čak i veći spremnik, kao na raketni pogon, pod pritiskom naglo izlazećeg plina); moguće zagušujuće djelovanje, otrovno djelovanje ili zapaljivo djelovanje tako naglo oslobođenog plina; ako je taj plin zagušljiv, otrovan ili zapaljiv; moguće pogibeljno toplinsko djelovanje eventualno sadržavajuće pregrijane pare, koja rasprskavanjem stjenki pri eksploziji posude naglo izađe

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

van kotla, bojlera ili reaktora (izaziva opekline III., II. i I. stupnja po cijelom tijelu vrelom parom zahvaćenih osoba); moguće pogibeljno smrzavajuće djelovanje (za slučaj naglog izlaska stlačivanjem ukapljenih, a osobito tzv. kriogenih, tj. pothlađivanjem i stlačivanjem ukapljenih plinova) [5].



**Slika 3:** Požar uzrokovan eksplozijom u kemijskom industrijskom postrojenju [28].

Kemijske eksplozije se međusobno bitno razlikuju ponajprije prema njihovim znakovitim učincima i mogućim posljedicama djelovanja takvih učinaka. Te razlike proizlaze ponajprije iz jednog osnovnog obilježja kemijskih eksplozija, vezanog uz narav medija u kojem se mogu odigrati. Naime, nije svejedno je li taj medij razrijeđen (plinovit, parni ili aerosolni) ili je zgusnut (kondenziran).

Razmjeri i pogubnost tipičnih pogibeljnih i štetonosnih učinaka kemijskih eksplozija u razrijeđenoj fazi ponajviše ovise o: vrsti, geometriji i inim važnim značajkama prostora njihova odvijanja (koji može biti posve otvoren, poluotvoren/poluzatvoren ili posve zatvoren prostor, zatvoren/poluzatvoren u obliku cijevi, kanala ili koridora, odnosno kružnog, kvadratnog ili pravokutnog presjeka i tlocrta, s pregradnim stjenkama/zidovima ili bez njih, vrlo čvrstih ili slabih stjenki/zidova itd.); o vrstama (fizikalnim, kemijskim, kinetokemijskim, termokemijskim, termodinamskim značajkama) gorivih i oksidacijskih tvari koje sudjeluju u procesu zapaljenja i eksplozijskog izgaranja; o njihovim koncentracijama u zapaljivoj (i eksplozivnoj) smjesi; o homogenosti sastava takve zapaljive i eksplozivne smjese; o položaju njena stvaranja (pri tlu, uz tavanicu, po cijelom obujmu prostora) i pravcu njena rasprostiranja (pod utjecajem strujanja atmosfere/vjetrova ili prirodne/prisilne ventilacije prostora); o vrsti, jakosti, mehanizmu djelovanja (pr. pripala ili inicijalna/aktivacijska eksplozija) i geometrijskoj poziciji izvora energije pripaljivanja/aktiviranja (u sklopu zapaljive smjese i geometrije prostora njena rasprostiranja), itd.

Ti učinci su vrlo snažno, relativno brzo i u relativno velikom prostoru naglo stvaranje "vatrenog oblaka eksplozije" koji nerijetko izaziva naknadni požar i smrtonosne opekline na nezaštićenom tijelu svih zatečenih osoba u zoni vatrenog oblaka (nema šanse preživljavanja za bilo koga u toj zoni, osim za vatrogasce u teškoj vatrozaštitnoj odjeći s autonomnim dišnim aparatom, tj. s dišnim aparatom na zrak u čeličnoj boci na leđima); vrlo snažno potisno i odbacujuće, te rušilačko djelovanje udarnog vala goleme ili vrlo velike mase vrelih plinovitih produkata izgaranja i mase zraka (udarnog zračnog vala veće debljine s vrlo sabijenim zrakom) potisnutog na gibanje, koji se velikom brzinom širi oko zone eksplozije. Zatim rušilačko, gnječeće i probojno djelovanje tako odbačenih teških krhotina u okolinu; vrlo opsežno i ubojito ugušujuće i vakuumsko djelovanje podtlaka atmosfere, koji se stvori u zoni eksplozije "eksplozivnog oblaka", zbog trenutnog utroška skoro cjelokupnog kisika iz zraka i

pojave isisavanja (napuštanja) skoro svih nastalih i nazočnih plinova iz atmosfere prostora, u zoni netom dovršene eksplozije [5].

Osim smrtonosnih opekline žrtve stradavaju i od nadimanja, te prskanja krvnih žila, alveola pluća, crijeva i želuca, a nerijetko dolazi do cijepanja cijele utrobe u dijela žrtava eksplozije, posebice u životinja preživača biljne stočne hrane.

Kemijske eksplozije u zgusnutoj fazi se također međusobno bitno razlikuju. Najveća razlika proizlazi ponajprije i ponajviše iz bitno različitih mehanizama njihova mogućeg odvijanja, što se onda očituje u obilježjima njihovih učinaka i mogućih posljedica djelovanja na mjestu eksplozije i oko njega. Ti mehanizmi su: deflagacijsko (niskoeksplozivno) i detonacijsko (visokoeksplozivno) razlaganje i izgaranje eksplozivnih tvari [5].

Ako je brzina kemijskog razlaganja i izgaranja brža od brzine zvuka, kroz taj isti medij, taj proces onda nazivamo visokoeksplozivnom eksplozijom ili detonacijom, a ako je manja od brzine zvuka onda taj proces nazivamo niskoeksplozivnom eksplozijom ili deflagacijom. Sve navedeno vrijedi i za mehanizme izgaranja, a time i za učinke i posljedice, prije opisanih kemijskih eksplozija u razrijeđenoj fazi, tj. za moguće detonacijsko (visokoeksplozivno) i deflagacijsko (niskoeksplozivno) izgaranje gorivih plinova, para gorivih tekućina ili aerosola (prašina ili maglica) gorivih krutina ili tekućina, u smjesi sa zrakom.

Učinci visokoeksplozivnih (detonacijskih) kemijskih eksplozija u zgusnutoj (kondenziranoj) fazi su: brizantno djelovanje (dezintegrirajuće, drobeće, usitnjavajuće, probijajuće ili presjecajuće djelovanje udara vrelih visokostlačnih plinova detonacijskog vala, koji se sastoje od plinovitih produkata izgaranja na materijale podloge ili stjenke, što dovodi do stvaranja kratera ili rupe tj. proboja na zidu ili stjenci), žestoko fugasno djelovanje vrelih plinovitih produkata eksplozija (očituje se u žestokom i vrlo brzom razbacivanju krhotina materijala, velikim brzinama ograničeno u relativno uskom krugu, ali vrlo snažno izraženo toplinsko djelovanje, vrlo kratkotrajne vatrene kugle (koliko traje bljesak), koja izaziva opekline na tijelu blizu zatečenih osoba (koje ponajprije pogubno stradaju od eventualno izbačenih projektila krhotina i trgajućeg djelovanja udarnog vala, a ne toliko od samih opekline), površinsko taljenje metala, karboniziranje, taljenje i deformiranje polimera i inih, blizu središta eksplozije nazočnih materijala, rušeće i oštećujuće djelovanje (polu)kuglasto širećeg, relativno kratkotrajno ali žestoko djelujućeg, udarnog zračnog vala, početno višestruke nadzvučne brzine (ali svejedno bitno sporijeg od izbačenih ubojitih krhotina), probijajuće, zabijajuće i otkidajuće djelovanje vrlo sitnih krhotina izbačenih iz središta eksplozije početnim brzinama i do preko 3000 m/s moguće izraženije seizmičko djelovanje (izazivanje podrhtavanja tla) oko mjesta eksplozije (na površini i pod površinom zemlje) prilikom eksplozije veće mase eksplozivne tvari, što izaziva oštećenja vodovodnih, plinskih i kanalizacijskih cijevi, a nerijetko i pucanje protupotresno mnogo otpornijih strujnih i telefonskih kabela, otrovno djelovanje ugljičnog monoksida (CO), nitroznih plinova (najjače od NO<sub>2</sub>, a skoro beznačajno od NO i N<sub>2</sub>O) i cijanovodika (HCN), osobito kada se njihova eksplozija dogodi u zatvorenom, slabo provjetrivom, prostoru, pa se plinovi nemaju kuda ili ne mogu lako/brzo razići, ugušujuće djelovanje ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>), vodene pare (H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>), dušika (N<sub>2</sub>) i eksplozijom razvijenih manjih količina nekih zapaljivih plinova (samo prilikom eksplozija u zatvorenom/slabo provjetrivom prostoru), moguće i izraženije sukcesivno naknadno požarno (zapaljivo) i eksplozijski (inicirajuće) opasno izgarajuće djelovanje eksplozijom razvijenih i/ili oslobođenih količina gorivih plinova, para i raspršenih čestica čvrstih gorivih tvari: vodika (H<sub>2</sub>), metana (CH<sub>4</sub>), acetilena (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), cijanovodika (HCN), tinjajućih čestica čađe, zamagljujuće/zamračujuće djelovanje gustog dima eksplozije, osobito izrazito i dugotrajnije zadržavajuće u slučaju eksplozija unutar čvrstih i slabo provjetrlih zatvorenih prostora (otežava samospašavanje neozlijeđenih i lakše ozlijeđenih

osoba, te vidljivost pri pokušajima vanjskog pružanja pri evakuaciji i spašavanju eksplozijom teže ozlijeđenih i onesviještenih osoba) [5].

Učinci niskoeksplozivnih kemijskih eksplozija u zgusnutoj (kondenziranoj) fazi su: vrlo snažno fugasno djelovanje koje potiskuje krhotine okolne materijale razbacujući ih uokolo brzinama reda veličine nekoliko stotina m/s (to su puno "sporije" krhotine visokoeksplozivnih eksplozija u kondenziranoj fazi, ali dovoljno brze da su ubojite), opsežnije toplinsko djelovanje, tj. vatrena kugla relativno je većeg promjera, ali niže temperature od vatrene kugle visokoeksplozivne eksplozije, te vremenski dulje traje, čak do jedne desetinke sekunde (izaziva jake opekline), rušeće i oštećujuće djelovanje udarnog zračnog vala puno je slabije, jer je u udarnom zračnom valu zrak manje sabijen i taj val se puno "sporije" širi u okoliš nego li kod visokoeksplozivnih kemijskih eksplozija u zgusnutoj fazi, te mu brzina ubrzo otpada na brzinu širenja zvuka u zraku (332,6 m/s u zraku, na razini mora). Probijajuće, zabijajuće i otkidajuće djelovanje relativno krupnih krhotina izraženo je u manjem krugu oko mjesta eksplozije i na puno manje pogođenih mjesta (za razliku od visokoeksplozivnih kemijskih eksplozija u zgusnutoj fazi koje stvaraju mnoštvo sitnih i vrlo brzih ubojitih komada podloge) i zagušujuće, otrovno, zamagljujuće i zamračujuće, te zapaljivo djelovanje plinovitih parnih i aeroslonih produkata eksplozije je još intenzivnije, jer se prilikom niskoeksplozivnih eksplozija ove vrste razvijaju goleme količine vrlo gustog dima i u sklopu njega mnogih od prije spomenutih otrovnih, zagušljivih i/ili zapaljivih plinova, para i čvrstih čestica [5].

Kao što je već prije navedeno kod požara, tako je i u slučajevima nastanka eksplozija vrlo često glavni uzrok sam čovjek jer svi oni koji su vezani za rad s opasnim tvarima, ili mogu doći u dodir s njima, ne poštuju i ne primjenjuju propisane tehničke i organizacijske mjere za smanjenje rizika od nesreće i prisutne opasnosti, a naročito u baznoj kemijskoj industriji gdje su ozljede, smrtni slučajevi, velika materijalna šteta i šteta u okolišu vrlo veliki.

S tog gledišta, gdje se nisu primjenjivale i poštivale mjere sigurnosti, još pamtim velike kemijske nesreće koje su se dogodile, primjerice u Sevesu u Italiji 1976., gdje je došlo do ispuštanja dioksina, ili najveća industrijska nesreća u povijesti čovječanstva u Bhopalu u središnjoj Indiji u kojoj je smrtno stradalo više od 25 000 ljudi, a još nekoliko tisuća i dan danas pati od kroničnih bolesti.

## **5. MOGUĆI UZROCI POŽARA, EKSPLOZIJA ILI OKOLIŠNIH NESREĆA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

Kao moguće načine nastanka požara, eksplozija i inih vrsta tehnoloških nesreća u baznoj kemijskoj industriji se, s kriminalistički relevantnog razlikovnog motrišta, razumijeva: (1) slučajno nastao požar/eksplozija ili ina vrsta tehnološke nesreće (zbog: nehaja, nepažnje, neobaviještenosti, neznanja, previda, pogreške, tehničkog kvara/otkaza, spleta slučajnih uvjeta i nesretnih okolnosti na mjestu događaja); (2) zlonamjerna palež ili zlonamjerno uzrokovana eksplozija ili ina vrsta tehnološke nesreće (zlonamjerno potaknute eksplozije ili ispuštanja gorivih, eksplozivnih, otrovnih ili inih vrsta opasnih tvari, te tehnološke sabotaze ili bombaški napadi iz: ekstremizma, mržnje, osvete, ljubomore, jala; odnosno radi: umorstva, samoumorstva, iznude, prijetnje ili upozorenja, prosvjeda, vandalizma; materijalne koristi, poslovnog ili inog probitka, prikrivanja tragova ili odvratanja pozornosti od činjenja inih kažnjivih djela); (3) namjerno uzrokovano požar ili eksplozija radi zadovoljavanja "potrebe za uzbuđenjem" (kvazipiromanske paleži i eksplozije) od osoba koje uživaju u proizvođenju i promatranju situacija straha i panike, odnosno koje žude za pozornošću ili koje žude za (spasiteljskim ili vatrogasnim) priznanjem; (4) dječja igra vatrom ili s požarno/eksplozijski opasnim tvarima ili sredstvima; (5) čin samoneskrivljeno privremeno neubrojive osobe; (6)



čin piromana (poneke duševno zaostale ili poremećene osobe, ili pri ponekom slučaju napada epilepsije) ili (7) neprevenirano operativno i/ili tehnički sprječivo požarno/explozijski ili na ini način opasno djelovanje "više sile" [5].

## **5.1. Mogući uzroci požara, eksplozija ili okolinskih nesreća tehničko-tehnološke naravi**

U ovu grupu spadaju požari nastali zbog različitih vrsta kvarova, pogrešaka ili propusta tehničke, građevinske i slične naravi, kao npr. kod uređaja za loženje, dimnjaka, postrojenja za proizvodnju, distribuciju i pretvorbu energije (toplinske, električne, kemijske, mehaničke, elektromagnetske). Električni aparati u kućanstvu ili industriji izazvali su brojne slučajeve požara, kao i električne instalacije, koje se ne održavaju ili nisu instalirane u skladu s propisima. Opasnost predstavljaju i dotrajale plinske instalacije, loše izvedeni dimnovodni kanali, statički elektricitet i dr.

Suvremena industrijska proizvodnja, tehnološki procesi, poljoprivredna proizvodnja, te domaćinstva nezamislivi su bez korištenja električne energije. Električna energija jedan je od češćih uzroka požara, bilo da se radi o kvaru na električnim postrojenjima, instalacijama, uređajima ili napravama, bilo da je riječ o nepravilnom rukovanju ili saboterskim djelovanjima.

Električna energija postaje uzrokom požara kada stvara toplinu koja dostiže kritičnu temperaturu paljenja materijala koji se nalazi u neposrednoj blizini, a to može biti materijal od kojeg je napravljena izolacija, konstruktivni elementi stroja, uređaja, objekta ili drugog zapaljivog ili eksplozivnog materijala.

Uzrok paljenja može biti:

- Preopterećenje - pojava pri kojoj se u električnoj mreži, namotajima električnih strojeva, instrumentima, uređajima i aparatima pojavljuju strujna opterećenja koja trajno prekoračuju dopuštena opterećenja;
- kratki spoj - pojava u električnim mrežama u kojima se međusobno, preko malog otpora koji ne odgovara nominalnim uvjetima rada, spoje bilo koje točke različitih faza strujnog kruga, ili bilo koje točke faza i neutralnog vodiča (nule);
- veliki prijelazni otpor - nastaje na svim mjestima gdje se vodiči pod naponom nekvalitetno spajaju s različitim elementima, bilo potrošačima, bilo elementima za upravljanje (sklopke, razvodne kutije, strojevi uređaji, instrumenti, naprave);
- iskrenje i električni luk - čest su uzrok požara. Ove pojave naročito su opasne u prostorima u kojima se može stvoriti eksplozivna koncentracija para lakozapaljive tekućine, plinova ili prašine;
- elektrotermički uređaji i naprave - ova grupa obuhvaća sve uređaje i naprave koji električnu energiju transformiraju u toplinu;
- električna rasvjetna tijela - kada se kao izvor svjetlosti upotrebljavaju standardne žarulje sa žarnom niti, osim svjetlosnog efekta razvija se i toplina (ovakva žarulja uzrokuje zapaljenje ako dodiruje ili je u neposrednoj blizini gorivih tvari).

Također, važno je kao uzrok požara, spomenuti i statički elektricitet koji predstavlja najveću opasnost u industrijskim pogonima u kojima se obrađuje tekstil, umjetne tvari, guma, papir i dr., a uz upotrebu organskih otapala, a koji nastaje na neuzemljenim ili slabo uzemljenim površinama zbog trenja, smicanja, drobljenja, razdvajanja dvaju ili više materijala prilikom ispuštanja stlačenih plinova i para, mljevenjem i usitnjavanjem nevodljivih krutina, lakiranja i raspršivanja pomoću komprimiranog zraka, itd. Veliku opasnost za izbijanje požara, također, predstavljaju i tehnički postupci kod kojih dolazi do kretanja, strujanja i curenja tekućina, gorivih plinova ili prašine.

Pod tehnološkim požarima ili eksplozijama (nesrećama) podrazumijevamo određene iznenadne, neplanirane i nekontrolirane fizičke ili kemijske promjene u tehnološkom procesu, ili dijelu procesa proizvodnje koje se događaju mimo projektiranih tehnoloških zahtjeva, a mogu uzrokovati štetne posljedice za tehnološki proces, opremu, sirovine i zaposlene.

U svakom tehnološkom procesu koriste se tvari u plinovitom, krutom i tekućem stanju, a mogu se pojavljivati kao gotovi proizvodi, poluproizvodi ili pomoćni materijali. Često se pojavljuju i kao neželjeni, ali neizbježni pratioци tehnoloških procesa. Uzroci nastanka tehnoloških havarija mnogobrojni su, a ovise ponajprije o samom tehnološkom procesu, instaliranoj opremi i postupcima koji se primjenjuju tijekom procesa proizvodnje.

Istraživanjima pojava i nastanka požara, eksplozija i inih vrsta tehnoloških nesreća s opasnim tvarima u kemijskoj i srodnim industrijama utvrđeno je da su najučestaliji uzroci zapravo kvarovi na postrojenjima i opremi (greške, oštećenja ili nedostaci na konstrukcijskim elementima, reaktorima, tlačnim posudama, cisternama, cjevovodima, ventilima, bravama, varovima i sl., nedovoljno poznavanje svojstva materijala, pogreške u postupcima rada i vođenju procesa (odstupanje od postojećih propisa, tehničkih normi, uputa za rad i dr.), nepredvidivi efekti i fizikalno kemijske pojave u procesu rada (tlak, temperatura, neplanirana kemijska reakcija, protok i dr.).

Ovdje treba spomenuti i uzroke koji se rjeđe pojavljuju: neadekvatan plan i program mjera zaštite od akcidentnih pojava, problemi rukovanja s materijalom, problemi vezani za smještaj - lokaciju pogona ili tvornice, neadekvatno projektirani ili izvedeni objekti, sabotaze ili diverzije na vitalnim dijelovima postrojenja itd. Utvrđivanje uzroka nastanka tehnološkog požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima zahtijeva vrsno poznavanje mehanizma procesa tehnoloških operacija, obilježja sirovina i načina rukovanja s njima.

Mehanički uzroci požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima su najčešće pojave pri kojima se mehanički rad pretvara u toplinu (trenje, tlak ili udarac), te u određenim povoljnim uvjetima može uzrokovati požar, eksploziju ili inu vrstu tehnološke nesreće. Primjerice, prilikom trenja dviju površina oslobađa se toplinska energija (pokretni dijelovi na postrojenjima, gibanje remena, operacija tokarenja, brušenja i sl.) koja može biti dovoljna da zagrije neku tvar do temperature paljenja i dovede do pojave požara. Trenjem dviju površina, kao i udarom metala o metal može doći do pojave iskre (sitna, zagrijana, užarena čestica) koja može uzrokovati eksploziju ili zapaljive smjese plinova ili para, ili pak požar, padom na/ili u pogodan zapaljivi medij [8].

## **5.2. Mogući uzroci požara, eksplozija ili inih vrsta tehnoloških nesreća s opasnim tvarima zbog nehaja, nepažnje ili neznanja**

Čest uzrok požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima je ljudska nepažnja ili nemar. Najčešći uzroci požara ili eksplozija su nepažljivo rukovanje lakozapaljivim tekućinama ili plinovima, nepravilno rukovanje električnim aparatima, nepažljivo rukovanje cjevovodima za prijenos plina, odbacivanje zapaljenog opuška ili šibice, loženje vatre, odnosno upotreba otvorenog plamena na zabranjenim mjestima i sl. Nepažnjom i nemarnim odnosom prema uređajima koji su svakodnevno u upotrebi, ljudi su uzrokovali mnoge požare, kako u privatnom i društvenom sektoru, na otvorenom tako i u zatvorenom prostoru [8].

Neki od brojnih slučajeva gdje je ljudska nepažnja uzrokovala nastanak požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima u baznoj kemijskoj industriji su nepravilno postupanje s opasnim tvarima, nepoštivanje znakova sigurnosti pri radu ili zabrane upotrebe otvorene vatre, pušenje na zabranjenim mjestima, zamor i neznanje pri rukovanju

različitim izvorima paljenja, pogriješke pri projektiranju, radovi prilikom održavanja ili servisiranja (rezanje, brušenje, struganje, udarci) određenih dijelova tehnološkog postrojenja ili jedinica (npr. cjevovodi), nepravilno rukovanje kontrolnim instrumentima, neodržavanje ili pogrešno obavljanje dijela radnji, obavljanje zadaća neodgovarajućim redosljedom, neinformiranost ili nepoznavanje svih vrsta i oblika opasnosti koje proizlaze iz korištenih materijala ili tvari u određenom proizvodnom procesu, a potencijalna su opasnost za nastanak požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće.

### **5.3. Mogući motivi ili ciljevi namjernog uzrokovanja požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima**

U današnje vrijeme cijeli niz činjenica i istraživanja ukazuje kako ne postoji niti jedna druga vrsta kaznenog djela koja se čini iz toliko moжебitnih motiva kao što su to primjerice zlodjela paleži.

Podmetanje požara vrlo je ozbiljno kazneno djelo koje uzrokuje materijalnu štetu, te može ugroziti tjelesni integritet ili ljudske živote. Za razliku od drugih kaznenih djela, podmetanje požara zahtijeva vrlo malo specifičnih znanja, vještina ili spretnosti, a kao sredstvo izvršenja mogu se upotrijebiti lako dostupne stvari.

Mogući motivi ili ciljevi namjernog uzrokovanja požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima u baznoj kemijskoj industriji, a koji su istražno zanimljivi za ovu temu rada su sljedeći:

- svi akti sabotaze na postrojenju i/ili na držanim ili rabljenim opasnim tvarima<sup>6</sup>;
- namjerno podmetanje požara ili uzrokovanje eksplozije, ili ispuštanje opasne tvari od strane pojedinca, odnosno radnika (zaposlenika) industrije zbog neisplate plaće, teške emocionalne situacije, zbog poziva u pomoć;
- koristoljublje kako bi vlasnik određene industrije eliminirao konkurenciju, dobio premiju osiguranja, uništio financijske ili druge zapise o poslovanju i sl.;
- uništavanje mogućih dokaza zlodjela ukoliko je iz industrije došlo do ispuštanja štetnih tvari u okoliš ili zbog korištenih opasnih tvari koje se u istoj nisu smjele koristiti;
- podmetanje požara, uzrokovanje eksplozije ili ispuštanje opasne tvari kako bi se prikriale određene kriminalne radnje (primjerice mito, korupcija, utaja) ili odvratila pozornost od njih;
- podmetanje požara, uzrokovanje eksplozije ili ispuštanje opasne tvari zbog prikriivanja većih težih pogriješaka u radu i nanesenih šteta (manjka ili upropaštene,

---

<sup>6</sup> Sabotaža je pojam koji se odnosi na namjerno ometanje gospodarstvenog ili vojnog djelovanja kako bi se postigli određeni (najčešće politički) ciljevi. Pojam sabotaze se koristi za opis nasilnih oštećenja i uništavanja opreme, strojeva, infrastrukture i sličnog u svrhu postizanja (vandalizma). Sabotaža može biti i djelo protiv proizvodnog procesa, dokumentacije i drugih procesa. Počinitelji sabotaze se nazivaju "saboteri". Riječ "sabotaža" je vjerojatno nastala kada su francuski radnici tijekom industrijske revolucije ubacivali svoje drvene klompe (u francuskom jeziku "sabot") u strojeve za košenje i vršenje sa svrhom da se suprotstave širenju moderne mehanizacije ili da dobiju na vremenu za odmor dok je stroj bio popravlan. Iz tog razloga, "sabot" je bio korišten kao simbol anarhističkih radnika. Svjesno je i namjerno onemogućavanje neke redovne djelatnosti, rada ili ratnih priprema i djelovanja. Očituje se u destrukciji pretpostavki neke djelatnosti, npr. rušenje ili namjerno kvarenje strojeva i postrojenja, sredstava komunikacija (ceste, pruge i mostovi), kao i izbjegavanje obavljanja nekih obveza i dužnosti (npr. radna obveza) ili odugovlačenja poslova. U sabotazu spada i pasivni otpor i namjerno loše ili nemarno obavljanje radnog procesa. Za razliku od diverzije, sabotaza je obično potajna, zamaskirana djelatnost) [36].

na otvorenom ili u zatvorenom prostoru uskladištene robe, proizvodnje, prevelikog škarta, oštećenja) uzrokovanih nestručnim ili nesavjesnim radom;

- obaranje vrijednosti dionica tvrtki u turizmu, baznoj kemijskoj industriji ili snižavanje prodajne/dražbovne cijene građevine ili zemljišta s građevinom/građevinama (paležom, uzrokovanjem eksplozije ili ispuštanjem opasne tvari na za potencijalnog kupca nebitnog dijela prostora/prostorija ili građevine).

Osim navedenih, motivi paleži, namjernog uzrokovanja eksplozije (ili podmetanja eksplozivne naprave) ili ispuštanja opasne tvari još se mogu, detaljnije razvrstati i prema njihovim znakovitim posebnostima, unutar svake od prije navedenih skupina ili prema inim specifičnim zajedničkim kriterijima (posebnim ciljevima i metama napada, važnim općim i posebnim uvjetima napada, relevantnim općim i posebnim okolnostima napada itd.), među kojima neki, još uvijek, srećom, predstavljaju posvemašniju novinu ili rijetkost za naš, relativno novi društveni, politički i gospodarstveni sustav.

Neki specifični motivi (pobude, povodi, poticajni razlozi) primjerice paleži, u širem smislu pojma namjernog izazivanja eksplozija ili podmetanja eksplozivnih naprava su: pokušaji improviziranog razminiravanja, pokušaji uništavanja korova, šumskih ili poljskih štetnika, zemljišne špekulacije, građevinske špekulacije, uništavanje/prikrivanje tragova, likvidiranje, izbjegavanje plaćanja prevelikog poreza, poticajna pouka, razne osvete, ljubomora i sl. [5].

#### **5.4. Mogući uzroci nastanka spontanog samo(za)paljenja ili spontane eksplozije**

U praksi je manje poznato da u nekim slučajevima proces zapaljenja i izgaranja neke tvari može započeti i bez dovođenja topline nekim vanjskim energetske izvorom paljenja. To se događa onda kada se goriva tvar (krutina, tekućina ili plin), bez izravnog dodira s vanjskim izvorom paljenja (plamen, iskra), kao i bez daljnjeg dovođenja topline, zagrije do određene temperature koju zovemo temperatura samozapaljenja, odnosno spontanog zapaljenja, te u tim uvjetima započinje proces spajanja tvari s kisikom, izgaranje, a nakon toga i požar. Temperatura samozapaljenja ovisi o vrsti i kemijskom sastavu gorive tvari, koncentraciji kisika, usitnjenosti materijala, prisutnosti katalizatora, itd.

Egzotermnost nekog kemijskog ili biološkog procesa podrazumijeva nastajanje i oslobađanje toplinske energije, koja se može manifestirati kao mjerljivo zagrijavanje medija, pojavom otvorenog plamena i dima ili eksplozijom. Tijekom procesa, oslobođena toplina akumulirana na malom prostoru, u pogodnim uvjetima, uz prisutnost nekog gorivog materijala i bez mogućnosti odvođenja nastale topline (izmjene) može uzrokovati prvo tinjajući, a kasnije, ovisno o klimatskim uvjetima, vrsti i količini gorivog materijala i otvoreni plamen, odnosno požar (samozapaljenje).

Najtipičniji oblici samozapaljenja (samoooksidacije), važni za praksu su samozapaljenje materijala biljnog podrijetla, sušivih, polusušivih masti i ulja, raznih kemijskih tvari i ugljena.

Poznate su kemijske tvari koje u dodiru sa zrakom ili vodom počinju gorjeti, dok velik broj tvari u međusobnoj reakciji ili djelovanjem na gorivi materijal daje dovoljnu količinu energije da može započeti proces gorenja. Prilikom kontakta s vodom stvaraju se zapaljivi i eksplozivni plinovi koji se pale toplinom oslobođenom prilikom kemijske reakcije. Te reakcije su često vrlo burne i mogu prijeći u eksploziju. Tu spadaju alkalni metali, karbidi kalcija, hidridi alkalnih i zemnoalkalnih metala i dr. [8].

## **5.5. Mogući uzroci požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima pod utjecajem "više sile"**

Djelovanjem prirodnih sila i pojava mogu se stvoriti povoljni uvjeti za nastanak požara, eksplozije ili tehnološke nesreće s opasnim tvarima. Ovakvi štetni događaji nastaju nezavisno od volje čovjeka i bez njegovog utjecaja u njihovom nastajanju.

Uzroci na taj način nastalih požara, eksplozija ili tehnoloških nesreća s opasnim tvarima mogu biti raznovrsni i mnogobrojni, ali se mogu svrstati u sljedeće grupe:

- grom, kada postoji sumnja da je do požara, eksplozije ili tehnološke nesreće došlo uslijed groma treba ispitati tragove na mjestu događaja, koji bi potvrdili njegovo djelovanje, a također provjeriti je li u vrijeme izbijanja nekih od takvih nesreća zaista bilo nevrjeme praćeno atmosferskim pražnjenjima elektriciteta, jer se može dogoditi da je, eventualni izvršilac iskoristio nevrjeme kako bi primjerice podmetnuo požar;
- veliki i katastrofalni potresi uvijek su praćeni i velikim požarima, eksplozijama i ispuštanjima opasnih tvari, a primjerice do požara dolazi uglavnom zbog razaranja ognjišta, peći, dimovodnih kanala, instalacija (električnih i plinskih) i sl. Iste okolnosti nastaju i kod odrona ili klizanja terena na većim površinama;
- sunce, toplinska energija sunca stvara vrlo pogodne uvjete za nastajanje primjerice požara šuma, ali može biti i direktni uzrok požara. U takvim slučajevima radi se o akumulaciji toplinske energije i stjecanju procesa paljenja, odvijanju egzotermnih kemijskih reakcija pri sunčevoj svjetlosti ili prelamanju sunčevih zraka kroz konveksne površine (stakleni mjehuri) i paljenje materijala u mjestu gdje se fokusiraju [1].

U ovu skupinu nesreća koji nastaju pod utjecajem "više sile", a mogu dovesti i do eksplozije ili do ispuštanja opasnih tvari, spadaju još munja, aktivnost vulkana, vjetrovi te meteori i svemirske letjelice. Bez obzira na rijetkost ovakvih događaja potrebno ih je spomenuti kako bi sve teoretske mogućnosti bile strogo tehnički klasificirane. Pri svakom kretanju, velikom brzinom kroz atmosferski omotač Zemlje, meteori ili ostaci svemirskih letjelica se zbog trenja zagrijavaju do užarenja te, ako u potpunosti ne izgore, svojim padom na gorive materijale mogu uzrokovati njihovo zapaljenje.

## **6. STATISTIKA POŽARA I EKSPLOZIJA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

Cjeloviti statistički podaci o konkretnim (detaljnijim) uzrocima požara, eksplozija ili ispuštanja opasnih tvari u baznoj kemijskoj industriji, kao i u drugim industrijskim granama, vrlo su teško javno dostupni (uglavnom ih prikupljaju, pohranjuju i rabe samo velike multinacionalne osiguravateljske tvrtke za potrebe svojih izračuna polica osiguranja požarnih/eksplozijskih i tehnoloških rizika).

Primjena i korištenje požarno, eksplozijski i na ine načine opasnih tvari je karakteristična za baznu kemijsku industriju, pa su, u usporedbi s drugim industrijama, ovdje i opasnosti, ne samo najbrojnije, već i najsloženije. Nosioci primjerice požarnih opasnosti su svi zapaljivi materijali u sva tri agregatna stanja, a samim time mogući su i različiti uzroci, kao i oblici požara ili eksplozije. Opasnosti od požara su potencirane, što znači da su istovremeno prisutne mogućnosti za njegovo izbijanje i mogućnosti za njegovo brzo i nekontrolirano širenje. S obzirom na to da se u baznoj kemijskoj industriji koriste razni uređaji za grijanje ili rashlađivanje, te ventilacijski uređaji, izvor paljenja u tim slučajevima

postaje teško predvidiv. Upotreba neadekvatnog alata, nekontroliranog isticanja zapaljivih i eksplozivnih fluida iz zatvorenih sustava, korozija, površinski kvarovi uređaja i instalacija upotpunjuju sliku o potencijalno opasnim mjestima na kojima u svakom trenutku može doći do požara ili eksplozije.

Nastanak procesa zapaljenja u svake gorive tvari ovisi o vremenu njene izloženosti dovoljno visokoj temperaturi pod utjecajem izvora energije paljenja. Naime, ako je neka goriva tvar bila izložena relativno vrlo visokoj temperaturi, ali prekratko vrijeme, neće doći do njenog zapaljenja, jer nije primila dovoljnu količinu energije za iniciranje procesa zapaljenja, dok se ta ista tvar može zapaliti i pri izloženosti bitno nižim temperaturama – ali samo ako im je bila dovoljno dugo izložena. Slično pravilo vrijedi i za vrijednost veličine impulsa energije odgovarajućeg podrijetla potrebnog za aktivaciju procesa deflagacijski ili detonacijski brzog, ukupno egzotermnog kemijskog razlaganja (u endotermnih) ili izgaranja (u egzotermnih) eksplozivnih tvari. Poznato je kako pogoni procesne industrije, ovisno o njihovoj vrsti i namjeni, te o značajkama rabljene tehnologije, uglavnom obiluju ukupno vrlo velikim ili golemim brojem raznovrsnih i istovrsnih požarno i/ili eksplozijski potencijalno opasnih izvora energije paljenja. Tako, prema rezultatima raščlambe prikupljenih podataka o uzrocima iz oko 25.000 slučajeva požara i eksplozija u industriji, u razdoblju od preko jednog desetljeća, koje je obavila glasovita američka osiguravateljska tvrtka Factory Mutual Engineering Corporation (FM), proizlazi kako su uzrokovani mnogim različitim, požarno i/ili eksplozijski opasnim vrstama energije, odnosno mnogobrojnim različitim vrstama praktičkih izvora energije paljenja.

Prema podrijetlu nastanka, izvori paljenja dijele se na izvore energije paljenja koji nastaju aktivnošću ljudi, životinja, biljaka i mikroorganizama, te izvore energije paljenja koji nastaju pojavom i djelovanjem prirodnih pojava (atmosfersko izbijanje, poplave, potresi, vulkani, vjetar i sl.). Prema vrstama izvora energije paljenja dijele se na otvorene plamenove i vruće plinove običnog ili eksplozivnog izgaranja, te deflagacijskog ili eksplozivnog razlaganja (izvori energije uvijek bogati dovoljnom količinom toplinske energije izvora ( $E_i$ ) i dovoljno visoke temperature izvora ( $T_i$ ) za uspješno zapaljenje svih standardno gorivih tvari, a posebice lako i brzo onih iz skupine standardno lako zapaljivih tvari temperature izvora 800-1300 °C – a pojavljuju se u svim otvorenim ložištima i pećima, paljenjem šibica i upaljača, prilikom lokalnih eksplozija zapaljivih plinova, prilikom ispuštanja plamena ili pregrijanih plinova procesa i eksplozija iz naizgled zatvorenih kućišta), električne lukove i iskrenja (izvori energije paljenja najčešće relativno dovoljno visoke  $T_i$ , ali ne uvijek i dovoljne  $E_i$  za uspješno zapaljenje većine gorivih tvari, najlakše pale zapaljive eksplozivne smjese gorivih plinova, para ili aerosola s kisikom ili zrakom – mjesta gdje se najčešće pojavljuju su na električnim motorima, generatorima, između četkica i kolektora motora na istosmjernu struju i sl.), vruće/pregrijane površine (izvori energije najčešće relativno dovoljno bogati s  $E_i$ , ali ne uvijek dovoljno visoke  $T_i$  za zapaljenje većine gorivih tvari – za paljenje su bitna samo pregrijana dovoljno vruća mjesta, zapaljenje ne nastaje odmah već tek nakon nekog vremena postupnog tamnjenja i karbonizacije, zbog pirolize čvrstih i kapljevitih organskih tvari – uobičajena mjesta gdje se pojavljuju su na grijačima i vrućim užarenim površinama, motorima s unutarnjim izgaranjem i kompresorima u radu, na vrućim pregrijanim površinama industrijskih procesnih postrojenjima i sl.), mehaničke i kemijske iskre (izvori energije često dovoljne visoke temperature ali nedovoljno bogati  $E_i$  za zapaljenje većine gorivih tvari), termičke učinke mikrobioloških procesa, apsorpcije, absorpcije, otapanja, razrjeđivanja i drugih egzotermnih procesa (procesu koji najčešće oslobađaju relativno dovoljnu količinu energije, a ponekad i postižu relativno dovoljno visoku temperaturu procesa za zapaljenje većine gorivih tvari), toplinske učinke procesa adijabatskog stlačivanja plinova i para (npr. stlačivanje zraka, stlačivanje gorivih plinova ili gorivih ugljikovodika sa zrakom, kisikom ili nekim plinovitim oksidansom i sl), tlačnih udarnih

valova (npr. tlačni udarni val nastao prilikom fizikalnih eksplozija posuda, spremnika, cjevovoda ili drugih elemenata postrojenja pod tlakom) i ubrzanog strujanja plinova koji su jaki oksidansi, reducensi ili iznimno nestabilni (proces koji najčešće generiraju relativno dovoljnu količinu energije i često razvijaju dovoljno visoku temperaturu za zapaljenje većine gorivih (lakozapaljivih) tvari), elektromagnetna i ionizirajuća zračenja, te ultrazvuk (izvori energije mogu imati, predavati ili inducirati relativno dovoljno veliku energiju i osigurati dovoljno visoku temperaturu tvari za zapaljenje stanovitih tvari) [6].

S obzirom na navedeno i golem broj mogućih uzroka požara ili eksplozije, svi statistički podaci i podaci o uzrocima požara ili eksplozije zavise i o metodologiji i ažurnosti prikupljanja i obrade podataka, registriranom broju požara ili eksplozija, promatranom periodu vremena, stupnju industrijalizacije i sl., a podaci su sljedeći:

1. električna energija (elektricitet) 23% - vodeći uzročnik požara u industriji; najveći broj požara nastaje u instalacijama električnih sklopki, električnim motorima, postrojenjima za prijenos, transformaciju i raspodjelu električne energije zbog toga što elektroenergetska postrojenja, instalacije i uređaji čine osnovni sustav u industriji, odnosno tehničko-tehnološkom procesu i skladištu;
2. plamen cigaretnog upaljača ili žar cigarete 18%;
3. trenje 10% - zagrijavanje metalnih površina nastaje usljed trenja, zbog neodržavanja ili nepodmazivanja (npr. rotirajućih dijelova strojeva, loše prilagođenih prijenosnika i sl.);
4. pregrijavanje gorivih tvoriva pri njihovoj toplinskoj obradi 8% (tehnološki procesi koji imaju vrlo visoke temperature, a posebno ako oni uključuju zapaljive tekućine ili materijale u sušarama);
5. vrele (zagrijane) površine, 7% (toplina iz kotlova, peći, zagrijanih cjevovoda ili vodova, električnih lampi, prijenosnih zagrijanih tijela);
6. otvoreni plamen (plamenici) 7% (nepravilna upotreba prijenosnih plamenika);
7. zapaljive (kemijske) iskre 5% (iskre koje izlaze iz peći, dimovoda, ognjišta, spaljivača, ili iz ispušnih lonaca teških dizelskih strojeva);
8. brzo ili postupno spontano zagrijavanje i zapaljenje tomu sklonih pirofornih ili inih gorivih tvari i organskog sastava 4% (spontano samozapaljenje u industrijskim ili drugim otpacima, ostacima iz sušara, kod skladištenja tvari biljnog podrijetla, ugljena ili žitarica);
9. mehaničke iskre i užarene čestice kovina raspršivane pri radovima rezanja i zavarivanja 4%;
10. izloženost toplinskom djelovanju susjednih dijelova postrojenja 3% (zapaljivi materijali izloženi neposrednoj blizini vatre);
11. sredstva zlorabljena za izvedbe paleži/uzrokovanje eksplozije 3% (zlonamjerno izazivanje požara);
12. rastaljene kovne (izljev, raspršivanje užarenih kapljiva) 2%;
13. egzotermne kemijske reakcije između tvari (ili kemijsko razlaganje kemijski nestabilnih tvari) 1%;
14. elektrostatski izboji pri tehnološkim/radnim operacijama sa slabo elektrovodljivim tvarima 1%;
15. udar groma/munje 1%;
16. mješovite 1% [37<sup>7</sup>].

<sup>7</sup> Podaci preneseni, dopunski objašnjeni i komentirani u radu: Kulišić, D. (2015). Prepoznatljiva i dokazno važna obilježja praktičkih izvora energije paljenja u sklopu sustava s brojnijim i/ili složenijim požarnim i eksplozijskim opasnostima, *Zbornik radova IV. međunarodne znanstveno-stručne konferencije "Istraživački dani Visoke policijske škole u Zagrebu"*, Butorac, K. (ur.), str. 586.-612., Zagreb, 23.-24. travnja 2015., Zagreb: Visoka policijska škola MUP-a RH.

## **6.1. Znakovite skupine i vrste mogućih požarno, eksplozijski i okolišno opasnih odstupanja u radu industrijskih postrojenja u baznoj kemijskoj industriji**

Skupine i vrste najvažnijih potencijalno opasnih odstupanja u radu industrijskih i inih proizvodnih postrojenja važnih za sigurnost te za kriminalističko i forenzično istraživanje slučajeva požara, eksplozije, tehnoloških havarija i inih štetnih događaja su [7]:

- a) odstupanja od graničnih vrijednosti veličina glavnih radnih parametara - kemijskog sastava, kemijske nestabilnosti/reaktivnosti, količine, protoka i brzine, temperature, tlaka, položaja (razine, visine, smjera), mehaničkih naprežanja;
- b) odstupanja od graničnih vrijednosti veličina ostalih radnih parametara/uvjeta - korozije (nagrizajućeg djelovanja), erozije (abrazije), stvaranja naslaga, kavitacije, vibracije, ekspanzije (širenja), kontrakcije (skupljanja), čimbenika okoliša, okolice i okoline, itd.;
- c) odstupanja fizikalnih značajki tvari - viskoznosti, topivosti, stupnja mješanja kapljevina, temperature tališta, ledišta, vrelišta, rosišta, toplinskog kapaciteta i toplinske vodljivosti tvari, gustoće plinova/para, veličine čestica, svojstva grudanja, površinske napetosti, električne vodljivosti/otpornosti fluida ili fluidizirane prašine, maglice, itd.;
- d) odstupanja (povećanja broja ili opsega/pogoršavanje) opasnih svojstava tvari zbog odstupanja kemijskog sastava i strukture tvari ili radnih uvjeta i okolnosti u odnosu na standarde - temperature samopaljenja, iniciranog (prisilnog) paljenja, plamišta, izgaranja, tinjanja, samozagrijavanja, samozapaljenja, vrijednosti veličine indeksa graničnog kisika za zapaljenje i eksploziju, brzine i topline izgaranja i eksplozije, površinske i/ili obujamske brzine širenja plamena i/ili žarenja/tinjanja, vrijednosti veličine otrovnosti, zagušljivosti, nagrizajućeg i/ili inog, za zdravlje škodljivog djelovanja, nestabilnosti (reaktivnosti, osjetljivosti na ultrazvuk, svjetlost i ino elektromagnetsko zračenje, te na toplinu, plamen, trenje, smicanje, tlak i/ili na udar, vrijednosti veličine obujma i oblika (geometrije) zatvorenog prostora, podskupine, skupine, razrede ili kategorije gorivosti, zapaljivosti ili eksplozivnosti tvari, itd.;
- e) odstupanja u sklopu kemijskih reakcija - vrste, brzine i stupnja/razmjera kemijskih reakcija, sporednih kemijskih reakcija, svojstava katalizatora (aktivnosti, intoksikacije, zagađenja, reakcija, regeneracije, razlaganja), planiranih i/ili neplaniranih/neželjenih kemijskih reakcija, produkata korozije, nekontroliran rad reaktora (nekontroliran tijek i brzina "bijeg" kemijske reakcije), pojava iniciranog razlaganja, paljenja, tinjanja, plamćenja i/ili žarenja požara itd.;
- f) odstupanja vremena/intervala/razdoblja tehnološke operacije/procesa - vremena početka/završetka/trajanja kontakta, vremena u redosljedu radnji/reakcija, vremena planiranog ciklusa;
- g) odstupanja izazivanja lokalnim učincima - neadekvatnom raspodjelom mase i energije, neadekvatnim mješanjem tvari, pojavom pregrijanih mjesta ("vrućih točaka"), naprežanjima na nosačima, držačima, ležištima, osovinama, vratilima i sl., nedostacima u podmazivanju, nastankom vrtloženja, pojavom začepljenja, prigušenja ili mehaničkih blokada u protoku fluida, učinkom lupanja, pojavom taloženja (sedimenta), učinkom drobljenja/usitnjavanja, učinkom struganja (izlizanošću), učinkom ljuljanja (njihanja, valjanja, pulsiranja) kapljevina itd.;



- h) odstupanja glede izolacije/hermetizacije/zadržavanja opasnih tvari u tehnološkom procesu/operaciji (zbog pogrešne, nepotpune ili zbog prerano, prekasno ili nepravodobno uklonjene izolacije, hermetizacije ili blokade - prolijevanja (prelijevanja, izlijevanja) ili rasipanja tvari, propuštanja (curenja, izbijanja, istjecanja) ili isipanja tvari, isplinjavanja, isparavanja, odušivanja, izbacivanja i raspršivanja tvari;
- i) odstupanja u svezi planiranja, projektiranja, izvedbe, konstrukcijskih materijala, ispitivanja, kontrole, nadzora i održavanja objekata, pogona, tehnoloških postrojenja, tehnoloških jedinica i njihovih dijelova ili elemenata - pogreške u izvedbi/montaži pojedinih dijelova koje uzrokuju nepravilni rad (npr. montaža na pogrešnom mjestu ili u krivom smjeru), pogrešan (neodgovarajući) ili defektan materijal konstrukcije, nedovršenost (nekompletnost) objekta, pogona, postrojenja, tehnološke jedinice ili pojedinog njihovog dijela u stadiju izgradnje, remonta ili rekonstrukcije, izostanak jasnih (potpunih i nedvosmislenih) uputa i napatka koje radove i na koji način (s aspekta kakvoće, te tehnološke i radne sigurnosti) treba obaviti, neadekvatna nivelacija pogona, objekata, postrojenja, tehnoloških jedinica i pojedinih njihovih dijelova ili elemenata (npr. sifona, drenažnih ispusta i sl.), nepravilno/dvosmisleno (višeznačno)/nejasno ili pogrešno označavanje, ili neoznačavanje tehnoloških postrojenja/jedinica ili njihovih dijelova/elementa ili radova (popravka, rekonstrukcije, održavanja, ispitivanja, puštanja u pogon ili zaustavljanja/zatvaranja i sl.) koji su u tijeku, neadekvatno održavanje čistoće i neuklanjanje štetnih i potencijalno opasnih tvari i materijala, itd.;
- j) temeljna odstupanja i propusti – u proceduri puštanja u rad ili zaustavljanja tehnološke jedinice/postrojenja, odnosno tehnološke operacije/procesa, u tehničkoj izvedbi, održavanju, kontroli, ispitivanju, te tehnološkom i upravnom nadzoru, greške/propusti u opskrbi/napajanju sirovinama, intermedijerima, katalizatorima, inhibitorima, dodacima, energentima, rashladnim medijima, termičkim uljima, tehnološkom parom, komprimiranim zrakom, hidrauličnim i mazivim tvarima, inertnim plinovima, greške, kvarovi i oštećenja na postrojenju i opremi, onemogućavanje/oštežavanje održavanja, kontrole, ispitivanja i nadzora, pogrešno/izostalo/nepotpuno deklariranje, obilježavanje ili označavanje o opasnim svojstvima tvari u transportu/skladištenju/proizvodnji, ljudske pogreške, propusti ili sabotaze/saboteroidalni akti (u obavljanju/izvršavanju rutinskih izvanrednih radnji/poslova/zadaća, u redovitim i izvanrednim okolnostima/situacijama: propuštanje obavljanja dijela propisanih ili naloženih radnji/poslova/zadaća, nepravilno/pogrešno obavljanje dijela propisanih ili naloženih radnji/poslova ili zadaća, unošenje/uvođenje stanoviti tvari, materijala, komponenata, sklopova ili pojedinih njihovih dijelova/elementa, stanoviti radnih operacija, ili pojedinih faza/koraka u procesu ili radnim operacijama koje/koji se nisu smjele/smjeli unjeti/obaviti, obavljanje poslova/zadaća neodgovarajućim (pogrešnim) redosljedom, zanemarivanje ili pogrešna raščlamba i prosudba (podcjenjivanje) stanoviti nepovoljnih/štetnih geoloških, klimatskih i mikroklimatskih utjecaja, itd.

Pored gore navedene podjele i razvrstavanja važnih znakoviti vrsta i skupina mogućih požarno, eksplozijski i okolinski opasnih odstupanja u radu industrijskih postrojenja u baznoj kemijskoj industriji, posebno je važno istaknuti da su odstupanja od graničnih vrijednosti glavnih radnih parametara, najčešće tlaka, vrlo česti u baznoj kemijskoj industriji i da su oni u radu istražitelja još relativno velika nepoznanica, ali i jedan od najzanimljivijih dijelova istražiteljskog rada.

Odstupanja tlaka, što se tiče lokacije su tamo gdje se vrše operacije/procesi ekspaniranja, isparavanja, komprimiranja (stlačivanja), ukapljivanja, transporta ili

Kovačić, M.: *Mogući preventivni propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

skladištenja tvari (uglavnom kod plinova i kapljevine), a uzroci odstupanja su termički učinci, blokade protoka i učinci s tim u svezi.

Uzroci porasta su neujednačeno (brže) punjenje i (sporije) pražnjenje tehnoloških jedinica, greške/zakazivanja sustava za mjerenje razine punjenja i/ili sprečavanje prepunjavanja posuda, spremnika, greške, otkazivanja, kvarovi, oštećenja na sustavima za upravljanje i kontrolu zagrijavanja/hlađenja, nekontrolirano odvijanje (posebno egotermnih) kemijskih reakcija, pojava požara ili eksplozije unutar tehnološke jedinice, itd.

Uzroci pada, ili variranja zbog pada tlaka energetske pare u izmjenjivačima topline, ejektorima, crpkama na parni pogon su pad tlaka komprimiranog zraka na pogon komprimiranim zrakom, neujednačeno (brže) pražnjenje i (sporije) punjenje fluidom hermetiziranih tehnoloških jedinica, itd.

Posljedica odstupanja tlaka je utjecaj na protok fluida (najvažniji primarni učinak), pregrijavanje/pothlađivanje fluida, rasprskavanje/oštećenje/ rušenje posuda ili spremnika, itd.

Pored većine prije navedenih uzroka, do stvaranja vakuuma (podtlaka) može doći još i zbog neodgovarajućih (premalih) dimenzija dišnih otvora/ventila posuda ili spremnika, u odnosu na brzine/količine pražnjenja fluida iz njih, korozije ili oblaganja tlačnih/vakuumskih ventila tvarima iz spremnika/posuda, začepljenja odušaka polimeriziranim, zaleđenim, kristaliziranim ili sublimiranim isparenjima, itd.

U sklopu problema odstupanja tlaka, zapravo nadtlaka, treba nužno ukazati i na neke tipične pogreške/propuste u planiranju, projektiranju, izvedbi, uporabi, održavanju ventilacijskih (dišnih) otvora/ventila, odušnih ventila (ventila sigurnosti) i pobrojanih diskova (membranskih osigurača) koji su uzrokom primarnih fizikalnih eksplozija na tehnološkim postrojenjima.

Oni su sljedeći: pogrešno/neadekvatno mjesto postavljanja sigurnosnog, odušnog ventila/membranskog osigurača (probojnog diska) na dijelovima postrojenja, nedostupnost/nepristupačnost sigurnosnog/odušnog/dišnog ventila/ membranskog osigurača preventivnom pregledu, kontroli i održavanju, slabljenje membrane membranskog osigurača prilikom pulsiranja tlaka (posebice kontinuiranog), pucanje membranskog osigurača kod nižih nadtlakova zbog preniskih temperatura okoline i tvari u procesu itd. [5].

Zadnje navedeni, kao i još neki od pobrojanih primjera požarno, eksplozijski i okolišno opasnih odstupanja u radu industrijskih postrojenja detaljnije su obrazloženi i opisani u sljedećem dijelu ovog završnog rada, u sklopu raščlambi konkretnih primjera katastrofalnih nesreća koje su se dogodile u pogonima bazne kemijske industrije u SAD-u.

## **7. PRIMJERI PREVENCIJSKIH PROPUSTA I ISTRAŽNO ZNAKOVITIH TRAGOVA UZROKA TEHNOLOŠKIH NESREĆA S OPASNIM TVARIMA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

Kako je već navedeno u ovom Završnom radu, najčešći uzrok izbijanja i nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima je ponajprije ljudski faktor, a u daleko manjoj mjeri "viša sila", što u kranjem slučaju znači da se ne poštuju propisane tehničke mjere sigurnosti i zaštite od požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima.

Nepoštivanje i nepridržavanje tih mjera dovodi do ugrožavanja procesa proizvodnje, bilo u baznoj kemijskoj industriji, ili nekoj drugoj, poglavito kada se radi o poluautomatskim ili ručno vođenim procesima jer se u tim slučajevima znatno povećava učešće tzv. "ljudskog faktora" koji se u daleko najvećem broju slučajeva nesreća pokazao kao jedan od ključnih

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

čimbenika odgovornih za uzrokovanje požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima, na posredan ili neposredan način. Iz tog razloga potrebno je utvrditi i analizirati sve vrste izvora opasnosti i primijeniti odgovarajuće tehničke mjere sigurnosti i zaštite od požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima u procesu proizvodnje kako se ne bi dogodile katastrofalne nesreće poput onih, ovim radom obrađenih, u SAD-u, kod kojih je glavni uzročni čimbenik bio upravo ljudski faktor, zbog nepoštivanja propisanih mjera sigurnosti i zaštite.

## **7.1. Znakoviti primjeri stručno istraženih uzroka tehnoloških nesreća s opasnim tvarima u baznoj kemijskoj industriji SAD-a**

Radom su obrađeni uzroci tri istražno zanimljive katastrofalne nesreće u baznoj kemijskoj industriji SAD-a, koje su se dogodile u pogonima DuPont, u Belleu (West Virginia), Indspec Chemical Corporation, u Petroliji (Pensilvanija) i Environmental Enterprises, Inc., u Cincinatiju (Ohio). Radom su predočeni opisi tih postrojenja, istražno pretpostavljeni mogući scenariji koji su doveli do nastanka nesreća u tim tvrtkama, te metode rada istražitelja koje su rezultirale uspješnim utvrđivanjem uzroka nastanka tih nesreća i preporukama koje su dane tim i njima sličnim tvrtkama kako se nesreće s takvim uzrocima ubuduće više ne bi ponavljale.

### **7.1.1. Slučaj proizvodnog pogona tvrtke E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc.**

Tvrtka E.I. DuPont de Nemours & Co., nazvana po svom francuskom osnivaču, Eleuthere Irenee du Pontu, osnovana je 1802. godine kao poduzeće za proizvodnju baruta, na rijeci Brandywine u Wilmington-u, DE. DuPont je rastao kao proizvođač baruta i eksploziva u Americi i 1902. godine prerastao u kemijsku tvrtku sa znanstveno-istraživačkim laboratorijem. Naime, DuPont je osnovao Eksperimentalnu stanicu, prvi industrijski laboratorij gdje su istraživači i znanstvenici započeli s radom na nitroceluloznoj kemiji i bezdimnom barutu kako bi poboljšali učinkovitost vojnih pušaka za potrebe I. svjetskog rata. Do 1920-ih DuPont je kupio nekoliko kemijskih tvrtki i fokusirao se na polimere, što je dovelo do otkrivanja neoprena (sintetičke gume), poliestera i najlona do 1935. godine. Mnogi od ovih proizvoda bili su traženi tijekom II. svjetskog rata. Daljnji rad s polimerima i vlaknima doveo je do razvitka polimera Teflona, Lucita, Nomexa i Mylara u 1950-ima. DuPont je također razvio i brojne anorganske insekticide i fungicide, kao što su Lannate (metomil) i Telvar, što je na kraju dovelo do poslovanja s poljoprivrednim proizvodima. Do sredine 1980-ih, DuPont je narastao do gotovo 100 velikih tvrtki koje prodaju široku paletu materijala, kao što su tekstili, poljoprivredne kemikalije, nafta i biomedicinski proizvodi.

Dana 22. i 23. siječnja 2010. godine, tri odvojena incidenta u DuPont postrojenju u Belleu, West Virginia (WV), koja su uključivala ispuštanje metilnog klorida, oleuma i fozgena, aktivirala su obavještanje vanjskih agencija za hitne slučajeve. Incident koji je uključivao ispuštanje plina fozgena doveo je do fatalnog izlaganja radnika koji je obavljao rutinske poslove u području u kojem su cilindri fozgena pohranjeni i korišteni.

Slijed događaja, odnosno početak buduće katastrofalne nesreće koja će se dogoditi počinje u 05:02, u petak, 22. siječnja 2010. godine, kada je ispuštanje metilnog klorida aktiviralo alarm u kontrolnoj sobi jedinice F3455, signalizirajući time prvi od tri incidenta koja će se dogoditi u sljedeća 33 sata u DuPont postrojenju, Belle, WV. Incident nije izazvao ozljede, ali ispuštanje je prošlo neotkriveno čak 5 dana. DuPont procjenjuje da je više od 0,908 kg (2,000 lbs) metilnog klorida ispušteno u atmosferu.

U 07:40, u subotu, 23. siječnja 2010. godine, izvođač je prijavio oblak dima na cijevi uzoraka promjera 2,54 cm (1 inča) u jedinici oporavka potrošene kiseline (SAR). Operativno osoblje je potvrdilo da je oleum curio, te je stoga alarm aktiviran za cijelo Belle postrojenje. Članovi vatrogasnog društva postrojenja odgovorili su na ispuštanje i zatvorili ventil što je zaustavilo curenje oko 08:09, nakon čega je priopćeno "sve čisto" odnosno da je sve u redu.

Treći incident dogodio se samo 6 sati kasnije. U otprilike 13:45, operater je ušao u skladišno područje cilindričnih spremnika s fozgenom u jedinici proizvodnje malih količina (SLM), te je poprskan fozgenom po licu i gornjem dijelu tijela kada je savitljivo crijevo iznenada puknulo. Radnik je pozvao u pomoć i suradnici su mu odmah pomogli. Njegov osobni kemijski dozimetar ukazivao je na to da je bio izložen značajnoj količini fozgena, ali tada još nije pokazivao neposredne znakove problema s disanjem. Oko 3 sata nakon dolaska u bolnicu njegovo stanje se pogoršalo i umro je sljedeće noći.

Iako prilikom prva dva ispuštanja nije bilo ozljeda, komunikacija prema 911 dispečerima vezana za prirodu incidenta svakog od ispuštanja u subotu pokazala se manjkavom. Istražitelji Američkog istražnog odbora za kemijsku sigurnost i opasnost (CSB) ispitali su kako su informacije vezane za incidente priopćene 911 dispečerima, te intervjuirali Tijelo za hitnu pomoć Kanawha okruga (KCEAA), Odbor za planiranje u hitnim slučajevima Kanawha-Putnam okruga (KPEPC) i 911 predstavnike kako bi analizirali svaki incident i utvrdili jesu li se mogle poduzeti neke radnje za poboljšanje metoda komunikacije sa službama žurne intervencije okruga.

Tijekom poziva u pomoć u subotu popodne iz DuPonta, dispečeri službe 911 nisu dobili dovoljno informacija vezanih za prirodu hitnog slučaja, te kemikalija koje su uključene kako bi adekvatno informirali osoblje Hitne medicinske službe (EMS) koje odgovara na poziv.

Zbog komunikacijskog problema povezanog s odgovorom za hitne slučajeve u kemijskom postrojenju u Kanawha dolini, medicinska jedinica koja je odgovorila na poziv uspostavila je praksu čekanja prije ulaska u tvrtku koja je pozvala u pomoć. EMS osoblje čekalo je u području koje je otprilike 1,6 km (1 milju) udaljeno od mjesta nesreće i tamo su čekali dok nisu dobili detaljnije informacije o opasnim tvarima uključenim u nesreću, je li bilo žrtava, i hoće li morati biti dekontaminirani prije transporta u bolnicu. Organizacije odgovaranja na hitne slučajeve razvile su ovu praksu budući da je EMS osoblje primalo informacije koje su ponekad bile toliko neprecizne da nisu mogli osigurati hoće li oni sami ili njihova oprema biti kontaminirani od strane opasnih kemikalija, kao rezultat transporta izložene žrtve.

U ispitivanju aktivnosti zaposlenika uključenih u žurnu intervenciju, CSB je saznao da su dva druga DuPontova zaposlenika također možda bila izložena plinu fozgenu. Jedan radnik, nakon što je prenio žrtvu dijelom puta prema medicinskom centru postrojenja u kamionu tvrtke, primijetio je da je njegov dozimetar promijenio boju, što ukazuje na izloženost. Druga izloženost dogodila se kada je radnik, nesvjestan ispuštanja fozgena, ušao u područje gdje se fozgen i primijetio miris koji nikada prije nije osjetio. Nesiguran u to što miris znači, napustio je područje, te se priključio svojim suradnicima u kontrolnoj sobi.

Prvi incident koji se dogodio, a uključuje ispuštanje metilnog klorida počinje u F3455 jedinici Belle postrojenja koja proizvodi intermedijer F3455, kemikaliju koja se onda otprema do drugog DuPontova postrojenja za proizvodnju herbicida Velpar. Zbog egzotermne reakcije u prvom reaktoru, otopljeni metil klorid isparava i uobičajeno izlazi kroz odušnu liniju reaktora, zajedno s ugljičnim dioksidom, dušikom i tragovima para dimetilamina (DMA), te prolazi kroz sustav procesa za otapanje čestica tvari i na kraju do toplinskog oksidatora za kontrolu emisija u atmosferu. Kako bi se izbjeglo oštećenje na sustavu za otapanje čestica ukoliko dođe do prekomjernog pritiska, cjevovod iznad ventilacijske linije vodi do mebranskog osigurača koji će puknuti i time dozvoliti odušivanje prema van, na krov zgrade

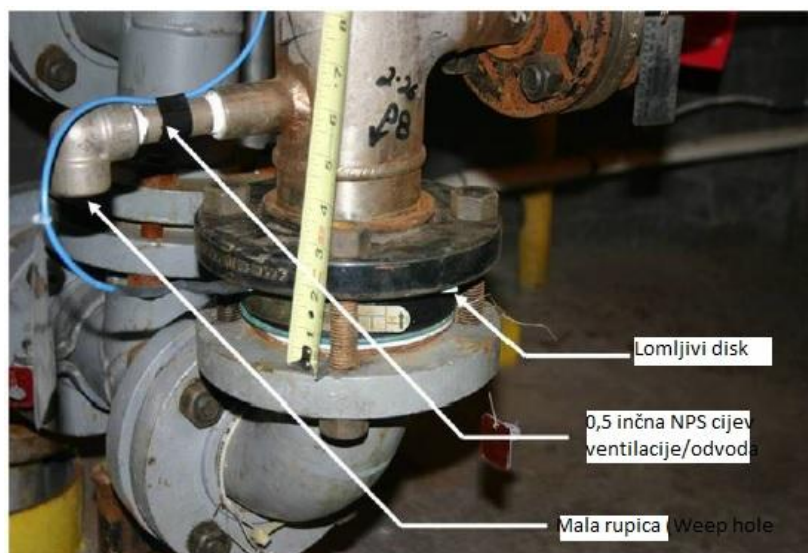
Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

na kojoj su dva reaktora. Međutim, zbog nedovoljne kontrole tijekom instalacije, mala rupica od 1,27 cm (0,5 inča) nastala je na odušnoj liniji unutar zgrade, pa su opasne kemikalije mogle isplinjavati unutar zgrade kad je membranski osigurač pukao.

Nesvjesno da je membranski osigurač pukao tijekom aktivnosti pročišćavanja dušika prije nego li je reaktor pokrenut, osoblje postrojenja nastavilo je s normalnom proizvodnjom. Gotovo 5 dana plin metilni klorid prolazio je kroz puknuti membranski osigurač i izlazio u zgradu i van u atmosferu. Petog dana, plin metil klorid je aktivirao kemijske senzore konfigurirane za otkrivanje curenja etil kloroforma (ECF), što je alarmiralo radnike.

Smatra se da je ispuštanje započelo 17. siječnja tijekom proizvodnje prve serije u jedinici, te se nastavilo do otkrivanja, 22. siječnja; količina ispuštanja je mogla biti različita kroz ovo razdoblje.

22. siječnja 2010. godine, sensor za praćenje stanja atmosfere pogona na kontrolnom monitoru procesa alarmirao je operativno osoblje postrojenja glede pojave ispuštanja opasne tvari. Osoblje je to pripisivalo DMA<sup>8</sup> reaktoru. Sensor za ovaj alarm, koji se nalazi na 3. katu F3455 zgrade kalibriran je da se aktivira kada otkrije ECF od 0,5 ppm. Curenje plina metil klorida su detektirali ECF senzori na 3. katu i aktivirali alarm. Distribuirani sustav kontrole (DCS) zabilježio je alarm u 05:02, a odgovarajući operater je vidio oblak raspršene maglice i lokvu tekućine u blizini cjevovoda za odušivanje, nominalne cjevovodne veličine (NPS) 1,27 cm (0,5 inča), na kojem je nastala mala rupica (vidi sliku 4.)



**Slika 4:** Izgled istražno sporne cijevi oduška prekomjernog nadtlaka i membranskog osigurača [10].

Kao odgovor na ECF alarm, operateri koji su koristili analizator hlapivih organskih spojeve (VOC) su u potrazi za izvorom isparavanja odmah osjetili intenzivan miris na trećem katu. Vidjeli su isparavanje slično vodenoj pari u blizini odušne cijevi i kapanjem nastalu lokvu tekućine na podu, kao jasne pokazatelje da je membranski osigurač puknuo. Napustili su procesno područje, zatvorili sve ventile koji vode do odušne cijevi i ohladili reaktore da zaustave proces. Oko 09:30, mehaničari održavanja zamijenili su membranski osigurač i

<sup>8</sup> DMA je toksičan i iznimno zapaljiv, bezbojan proizvod sa sumnjivim ili amonijaku sličnim mirisom. DMA napada respiratorni sustav i iritira oči i kožu te pri većim koncentracijama može uzrokovati plućni edem. OSHA-in 8-satni TWA je 10 ppm, a NISOH IDLH je 500 ppm. Ljudi mogu otkriti DMA miris pri 0,34 ppm (Sittig, 2008.). Pare DMA su teže od zraka i stoga se zadržava pri tlu.

senzor njegova pucanja. Nakon zaprimanja potvrde o ispuštanju, operater na kontrolnoj ploči obavijestio je nadzornika procesa koji je onda izračunao procijenjeno trajanje i opseg ispuštanja. Nakon izvođenja tih kalkulacija, nadzornik je obavijestio upravitelja postrojenja, upravitelja sigurnosti, zdravlja i okoliša, upravitelja područja i vodećeg tehnologa jedinice, te im rekao da je ispuštanje moglo trajati tijekom proizvodnje svih 9 serija, proteklih 5 dana.

DuPont procjenjuje da je otprilike 0,908 kg (2,000 lbs) metil klorida ispušteno u atmosferu. Tijekom istraživanja početnog stadija nastanka ovog incidenta u DuPontu, zaposlenici su otkrili da je senzor loma na membranskom osiguraču počeo alarmirati 5 dana prije incidenta. Zbog iskustva s nepouzdanosti rada senzora loma, operateri su postali neosjetljivi (uopće nisu reagirali) na pojave njegova alarma.

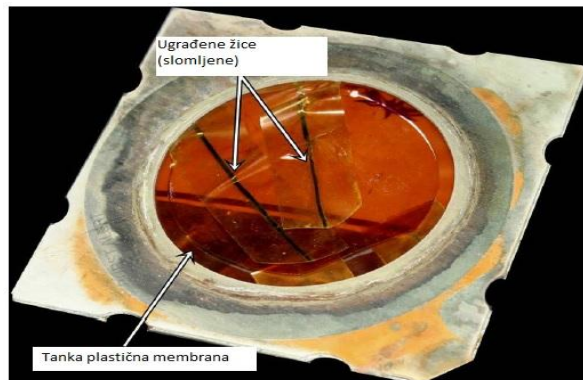
Membranski osigurači su naprave za zaštitu od prevelikog pritiska korišteni u procesima koji se odvijaju iznad atmosferskog tlaka, namijenjeni sprječavanju oštećenja opreme, uključujući i katastrofalnih kvarova. Budući da se aktiviraju samo kada sustav ima prevelik pritisak, nužno je da se njihova aktivacija otkrije, jer tada membranski osigurač ispušta opasne tvari u atmosferu. Jedan od načina ranog otkrivanja mogućnosti njegova puknuća jest putem alarma, tj. podešavanjem procesnih parametara na taj način da se alarm aktivira prije pojave pucanja diska. Drugi pristup je eliminacija svih stanja proizvodnog procesa koja prekomjerno povećavaju pritisak koji onda uzrokuje pucanje diska. Bez obzira na sve, jednom kada je sustav odabran, konfiguraciju bi trebao pregledati tim koji uključuje procesne inženjere, kontrolne inženjere i upravitelje rada. DuPont Belle je koristio "senzor pucanja" namijenjen za obavješćavanje operatera na kontrolnoj ploči kako je membranski osigurač aktiviran. Senzor pucanja (vidi sliku 5.) je tanka plastična membrana s ugrađenim žicama instaliranim na vrhu membranskog osigurača. Mala električna struja teče kroz žice. Kada se membranski osigurač aktivira, membrana i ugrađene žice pucaju, aktivirajući alarm.

CSB je saznao da su membranski osigurači i pripadajući senzori u ovom sustavu bili glede iskustava s njihovom uporabom problematični. Senzor pucanja koji je bio istražno bitan za incident od 22. siječnja 2010. godine bio je zamijenjen puno puta zbog toga što je bio nepouzdan.

Na početku je senzor radio na baterije, šaljući bolje signale udaljenom prijatelju u kontrolnoj sobi, nego monitoru za kontrolu procesa. Međutim, životni vijek baterije bio je kratak; stoga su operateri često zapimali lažne, ili "smetnja" alarme. Prema dokumentaciji Odjela za upravljanje promjenama (MOC), "senzor pucanja bio je u i van alarma svake 3 minute", te je zahtijevao izmjene gotovo svaki mjesec. Kada su njegove baterije stale, odašiljač je slao alarm udaljenom prijatelju kako bi obavijestio operatere. Prijatelj je prikazivao isti tekst alarma kao i kada je senzor otkrio pucanje membranskog osigurača. S obzirom na to da su baterije trebale čestu zamjenu, zbog čega su operateri morali čekati električara da ih zamijeni, lažni alarm je postao smetnja na koju se više nije reagiralo.

Životni vijek baterije, međutim, nije bio jedini prijavljeni nedostatak senzora pucanja. Operateri su rekli CSB-u da su senzori pucanja bili toliko osjetljivi da su se ponekad mogli poderati tijekom instalacije, te da je kondenzacija tekućine na vrhu senzora ponekad uzrokovala njihov kvar i aktivirala lažni alarm.

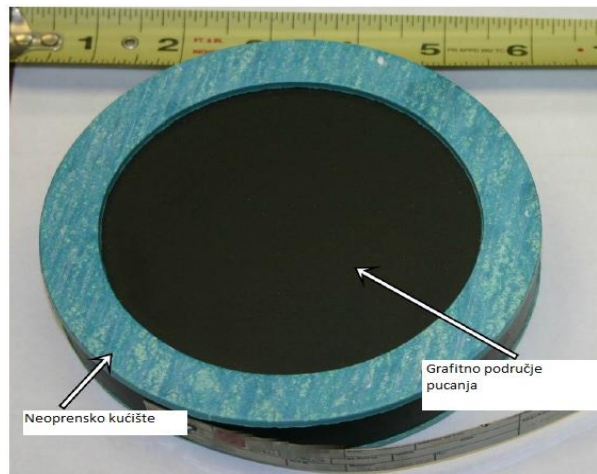
Poboljšani senzor pucanja instaliran je na DCS dok je jedinica bila u mirovanju zbog održavanja, točno prije incidenta. Operateri su ukazali da nisu bili ponovno informirani glede potrebe poduzimanja nužnih radnji intervencije pri pojavi alarma novog, pouzdanijeg senzora pucanja, te su ga i dalje smatrali nevažnom smetnjom.



**Slika 5:** Senzor pucanja membranskog osigurača nakon incidenta [10].

Membranski osigurač uključen u incident bio je grafitni membranski osigurač promjera 10,16 cm (4 inča), dizajniran da pukne pri 1,03 bara (15 psig), i montiran u neoprenskom kućištu (vidi sliku 6.). Dok je membranski osigurač bio na rasporedu preventivnog održavanja (PM), godišnja inspekcija bila je tako neučestala da je disk zamijenjen samo kada je bio aktiviran ili uklonjen zbog određenih procesa. Operateri su rekli CSB istražiteljima da su uklonjeni membranski osigurači, neoštećeni ili potencijalno ugroženi nekim oštećenjem, uvijek bili odbačeni i zamijenjeni novima.

Čak i bez senzora pucanja, svi uređaji za zaštitu od prevelikog pritiska, uključujući membranske osigurače, moraju biti redovito provjeravani po učinkovitom PM.



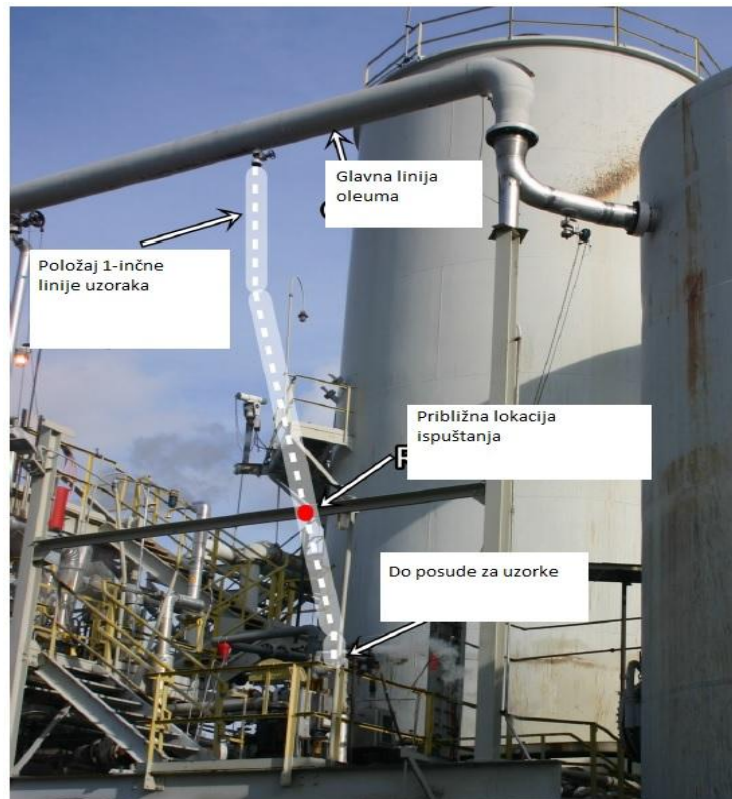
**Slika 6:** Novi membranski osigurač [10].

Drugi incident dogodio se 23. siječnja 2010. godine, u otprilike 07:40, kada je osoblje vanjskih izvođača koje je radilo u blizini Jedinice za oporavak potrošene kiseline (SAR) vidjelo neobičan oblak u blizini procesne kolone s oleumom i prijavilo ispuštanje isparenja operateru na kontrolnoj ploči. Izvođači su procijenili da je ispuštanje na otprilike pola puta duž izolacijske cijevi promjera 2,54 cm (1 inča), između spremnika crpke kolone s oleumom (OTPT) i stanice za uzorke (vidi sliku 7.). Operater na kontrolnoj ploči rekao je operateru postrojenja da ode do područja gdje je prijavljeno curenje kako bi odredio prirodu ispuštanja. Operater postrojenja je potvrdio da se curenje razvilo na cjevovodu za uzorkovanje između OTPT i stanice za uzorke, te je alarmirao ostale radnike u blizini i naredio da se premjeste na

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

sigurnije područje. Prema informacijama koje je operater postrojenja pružio, u otprilike 07:45 sati operater na kontrolnoj ploči obavijestio je stražara na glavnim vratima, koji je zatim aktivirao signal upozorenja o ispuštanju opasnih isparenja u atmosferu<sup>9</sup> kako bi obavijestio sve okolne objekte o opasnoj pojavi ispuštanja.

Oblak pare i magla sumporne kiseline iz ovog ispuštanja prijavljeni su da su putovali zapadno i raspršili se prema susjednoj operativnoj jedinici, dok je betonski nasip koji okružuje OTPT zadržavao ispušteni tekući dio curenja. O ovom ispuštanju nije bilo prijava prema izjavama DuPontovih zaposlenika, zaposlenika vanjskog izvođača ili javnosti.



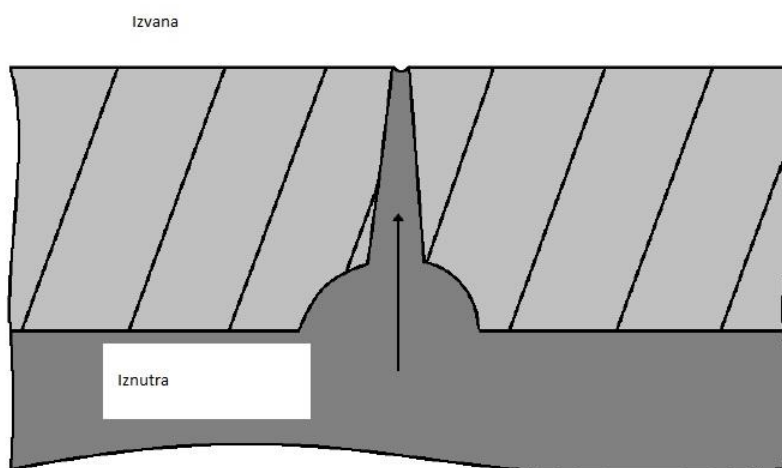
**Slika 7:** Fotografija položaja 2,54 cm (1 inčne) linije za uzorke koji još uvijek nije bio zamijenjen [10].

CSB istražitelji dokumentirali su analizu linije za uzorkovanje oleuma, koja je provedena od strane nezavisnog metalurškog laboratorija, kako bi odredili uzrok incidenta.

Uzrokovan nepoznatim razlogom, oleum je iznutra korodirao kroz mali dio cijevi (vidi sliku 8.) na kojoj je došlo do pojave ispuštanja 23. siječnja 2010. godine.

<sup>9</sup> Svaki objekt u postrojenju ima unaprijed određeni jedinstveni signalni kod po kojem ga se odmah prepoznaje u slučaju pojave ispuštanja opasne tvari ili potrebe za poduzimanjem neke žurne tehničke, protupožarne ili spasilačke i medicinske intervencije.





**Slika 8:** Pojava početnog korozijskog proboja stjenke linije za uzorke oleuma [10].

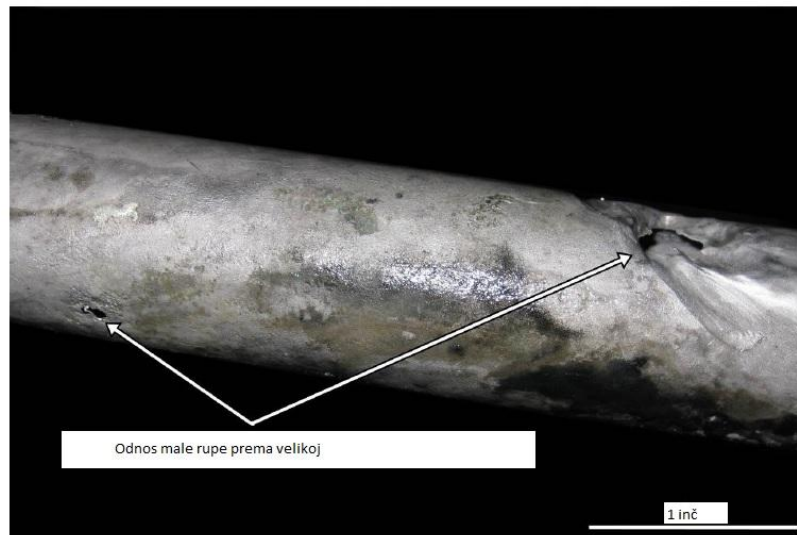
Jednom kada je oleum prodrio na vanjski dio cijevi oleuma, korodirao je vanjsku izolaciju i liniju za praćenje pare, što je uzrokovalo miješanje pare i oleuma. Ova reakcija stvorila je jaku otopinu sumporne kiseline koja je brzo i učinkovito korodirala vanjski dio linije za uzorkovanje od nehrđajućeg čelika, sve dok se nije razvila i druga, veća rupa na lokaciji blizu originalnog mjesta malog početnog curenja. Druga rupa jasno pokazuje koroziju koja je na cijev djelovala izvana prema unutra (vidi sliku 9.).



**Slika 9:** Rupa na cijevi izvana prema unutra na liniji za uzorkovanje oleuma<sup>10</sup> [10].

Kada je DuPont uklonio oštećenu izolaciju natopljenju oleumom i zaštitu, veća rupa je postala vidljiva; kiselina je također korodirala veću količinu na praćenju pare. Kada je linija za uzorkovanje pravilno očišćena, inspekcija je otkrila da je manja rupa samo nekoliko centimetara (inča) udaljena od veće rupe. Nakon detaljnog ispitivanja, metalurzi su zaključili da je mala rupa u liniji za uzorkovanje inicirala ispuštanje oleuma (vidi sliku 10.).

<sup>10</sup> Budući da je cijev oleuma zadržana kao dokaz, njena dekontaminacija je odgođena; veličina rupe se možda marginalno povećala zbog nastavljenog korozije prije ispitivanja.



**Slika 10:** Orijentacijski prikaz male rupe u odnosu na veliku rupu [10].

Linija za uzorkovanje oleuma ispitana je korištenjem radiografije gama zrakama, ultrazvučnim mjerenjem debljine (UT) i metalografskom analizom. Metalografska analiza je potvrdila da je linija za uzorkovanje načinjena od 304L nehrđajućeg čelika, jednog od nekoliko metala odobrenih od strane DuPontovog standarda za cjevovode za oleum na ovaj način.

Radiografija i UT ispitivanje pokazalo je da je stjenka cijevi pretrpjela opće stanjivanje zbog korozije, što je i očekivano kod većine cijevi koje se rabe za korozivne kapljevite materijala. Poznavanjem brzine stanjivanja stijenke cijevi može predvidjeti životni vijek cijevi. U slučaju cijevi za protok korozivnih fluida, očekuje se da će godišnje korodirati otprilike 0,0254 mm do 0,0508 mm (1 do 2 mila<sup>11</sup>).

UT ispitivanje i radiografija otkrili su da je opće stanjivanje stjenke linije za uzorkovanje mnogo manje od predviđenih 0,0254 mm do 0,0508 mm (1 do 2 mila) godišnje i mnogo manje stanjivanje od očekivanog za njen životni vijek. Linija za uzorkovanje bila je instalirana na tom mjestu 19 godina, što nije neuobičajeno na ovu vrstu namjene.

Samo jedna anomalija, kasnije označena kao inicijator incidenta pronađena je tijekom ispitivanja. Tijekom vizualnog pregleda mala rupa otkrivena je na udaljenosti od oko 90 centimetara od velike rupe. Pod mikroskopskim ispitivanjem, korozivni fenomen male rupe mogao je biti jasno vidljiv; međutim, njegov točan uzrok je nepoznat. Jedna teorija je kako je ova mala rupa nastala kao neka vrsta proizvodne pogreške, ali veličina i oblik točkastog fenomena nagovještavaju da bi se, ako je ovo proizvodna pogreška, točkice pojavile oko obujma cijevi ili duž uzdužne osi. Ovaj određeni fenomen ne pripada niti jednoj lako objašnjivoj pogrešci. Zbog male veličine točkice, nije vjerojatno da bi se rutinskim nedestruktivnim tehnikama kontrolnih pregleda (NDE) moglo identificirati ovaj nedostatak.

Materijal cijevi, 034L nehrđajući čelik, prihvatljiv je za nošenje ove koncentracije oleuma. Očekivana stopa stanjivanja stjenke ukazivala je da bi životni vijek cijevi trebao biti otprilike 40 godina, a ova cijev je u radu bila samo 19 godina. Kako je linija za uzorkovanje oleuma bila izrađena posve prema propisanim specifikacijama, DuPont nije mogao posumnjati na moguće opasnu brzinu korozije pri radu s ovom kiselinom.

<sup>11</sup> Mil je jedinica mjere jednaka jednoj tisućici inča (tj. 1/1000 inča).

Liniju za uzorkovanje oleuma pratila je linija grijača<sup>12</sup> s vodenom parom koja se sastojala od popratne bakrene cijevi promjera 0,635 centimetara (četvrtine inča) pričvršćene uz vanjski dio linije za uzorkovanje. Vruća vodena para u popratnoj bakrenoj liniji je imala zadaću da grije liniju za uzorkovanje kako bi se spriječilo smrzavanje oleuma koji se nalazi unutra. Takvo izvedeno grijanje parom, međutim, može stvoriti prevruća mjesta i često ne distribuira toplinu jednako cijelom dužinom. Preporučana metoda je električno grijanje, koje može biti lako kontrolirano, te sprječava nastajanje vrućih mjesta jednakom distribucijom topline.

Kako je prije opisano, grijanje vodenom parom odigralo je značajnu ulogu u neispravnosti cjevovoda za uzorkovanje. Jednom kada je oleum iscurio, bakrena cijev je korodirala. Oleum i vodena para su se pomiješali te stvorili iznimno korozivnu sumpornu kiselinu koja je nagrizanjem stvorila veću rupu. Da je korištena metoda je električnog grijanja, veća rupa se ne bi napravila, što bi rezultiralo smanjenjem opsega ovog incidenta.

Treći incident dogodio se 23. siječnja 2010. godine, između 13:45 i 14:00. Crijevo za prijenos kapljevite tvari s žičnim pletenim zaštitnim omotom od nehrđajućeg čelika, spojeno s djelomično napunjenim, ali ne u radu, 1-tonskim cilindrom fozgena, katastrofalno se pokvarilo u kućici fozgena SLM jedinice. Kada se ispuštanje dogodilo, operater je bio u kućici fozgena i ispitivao status cilindra fozgena na riječnoj strani<sup>13</sup> budući je predviđao da je aktivan cilindar skoro prazan, te da će morati biti zamijenjen. Bio je poprskan po grudima i licu tekućim fozgenom koji se nalazio u crijevu na riječnoj strani prethodnog prijenosa.

DuPont procjenjuje da je oko 0,908 kg (2 lbs) fozgena ispušteno u atmosferu kada se crijevo pokvarilo. CSB se složio s ovom procjenom i izračunao da je operater primio smrtonosnu dozu fozgena u manje od jedne desetinke sekunde.

Odmah nakon što je operater bio poprskan, pozvao je u pomoć putem telefona s razglasom u kućicu fozgena SLM jedinice. Suradnik koji je odgovorio na poziv primijetio je da je žrtvina značka dozimetra fozgena bila obojena, što je ukazivalo na izlaganje. Suradnik je uputio izloženog radnika do kamiona postrojenja kako bi ga prevezao do medicinskog centra postrojenja na procjenu i tretman. Za vrijeme vožnje do medicinskog centra, dvojicu radnika sreo je nadzornik smjene i izloženi radnik prebačen je u auto nadzornika smjene. Na putu do medicinskog centra postrojenja, stražaru na prednjim vratima javljeno je radiom i savjetovano da nazove 911 službu i zatraži da hitna pomoć odgovori na medicinsku intervenciju. Dok je izloženi radnik u medicinskom centru čekao hitnu pomoć isprao je lice i ruke, ali nema dokaza ili zapisa da je bio smješten u sigurnosni tuš da se ispere, što je naređeno hitnim procedurama, ili da je bilo ikakve dekontaminacijske aktivnosti, osim pranja ruku i lica. Dan mu je novi radni kombinezon, koji je obukao umjesto radne odjeće koju je nosio. Stražar na vratima nazvao je 911 dispečere u 13:59, zahtijevajući transport hitnog medicinskog pacijenta u bolnicu. 911 dispečer pitao je je li došlo do kemijskog ispuštanja; međutim, stražar na vratima, nesvjestan situacije, odgovorio je kako nije bilo ispuštanja i da je intervencija potrebna zbog medicinske hitnosti. Kao dio 911 protokola hitnih intervencija, dispečer pita za specifične informacije kako bi osigurao da su oni koji odgovaraju na poziv što je moguće bolje informirani prije dolaska na lice mjesta. U 14:03, hitna pomoć je otpremljena iz KCEAA. U 14:08, tehničar hitne pomoći (EMT) koji je odgovorio na poziv pitao je dispečere je li dostupno još informacija o žrtvi. Kada je 911 nazvao DuPont da dobije još informacija, linija je bila zauzeta. EMT je također htio znati je li došlo do kemijskog izlaganja, ali 911 nije

<sup>12</sup> Zaštita cijevi napunjene tekućinom protiv smrzavanja instaliranjem toplinske cijevi ili toplinskog kabela oko ili uzduž cijevi.

<sup>13</sup> Cilindre se često naziva "na padini" ili "na riječnoj strani" temeljem njihove orijentacije u kućici fozgena, a u odnosu na brda sjeverno od zgrade i južno od Kanawha rijeke.

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

mogao dobiti te informacije iz DuPonta. Šest minuta kasnije, EMT je stigao na vrata DuPonta.

EMT je upućen do DuPontovog medicinskog centra kako bi se susreo s izloženim radnikom. Kako su EMT pripremali radnika za transport, dobili su pisani protokol za tretman protiv fozgena, namijenjen korištenju u bolnici kako bi se osigurao ispravan tretman. Dok je radnik bio prebacivan na njihovu skrb, zaposlenici DuPonta su rekli EMT-u da je žrtva bila izložena tekućem fozgenu.

EMT su napustili postrojenje sa žrtvom u 14:26, ili 27 minuta nakon prvog poziva centru 911. Tijekom transporta i nakon dolaska u bolnicu u 14:34, žrtva je bila lucidna, svjesna, i jasno je razgovarala s bolničarima i dežurnim doktorom. Dežurni doktor u hitnoj nije konzultirao tvrtku koja je osigurala protokol za tretman protiv fozgena, a koja je savjetovala 48-satno praćenje za sumnjiva izlaganja fozgenom i razmatrao je da žrtvu pošalje kući, temeljem njegova stanja nedugo nakon što je stigao u bolnicu. Osnovni rendgen nije otkrio nikakvu kongestiju u žrtvinim plućima. U otprilike 17:30, ili gotovo 4 sata nakon izlaganja, stanje žrtve počelo se naglo pogoršavati. Tijekom idućih 29 sati, žrtva je zaprimila tretmane od različitih doktora, ali njegovo stanje nije se popravljalo i na kraju je umro u nedjelju 24. siječnja 2010. godine, u 21:27.

Nakon incidenta, KCEAA osoblje izrazilo je zabrinutost zbog kvalitete i pravovremenosti informacija koje je DuPont pružio 911 dispečerima i EMT-u koji je odgovorio na poziv. Zabrinutost je izazvala potrebu za osiguranjem kako spasilačke službe i njihova oprema ne bi bili izloženi onečišćenju i kako bi žrtve kojima pomažu primile optimalnu njegu u transportu do medicinskog tretmana. Pregled usporedivih intervencija od strane KCEAA EMT-a u regiji otkrio je da vrijeme intervencije u DuPontu, i odatle do bolnice nije bilo nepotrebno produženo zbog nedostatka informacija. Uzorci sličnih hitnih intervencija otkrili su da prosječno vrijeme intervencija od inicijalnog poziva 911 do dolaska u bolnicu iznosi oko 36 minuta. Ukupno vrijeme za intervenciju na dan izlaganja bilo je 35 minuta.

Iako hitna intervencija i transport žrtve nisu bilo odgođeni tijekom ovog incidenta, ili ispuštanja oleuma, zbog nedostatka jasnih, točnih informacija vezanih uz uključene materijale, procedure hitnih intervencija su se promijenile od strane 911 administratora.

Ove modifikacije nalažu da se EMT jedinice ne javljaju izravno na mjesto incidenta dok nisu dobivene jasne informacije, kao i da EMS osoblje neće biti ugroženo od strane nepoznatih onečišćenja/prijetnji. Ova promjena u protokolu hitnih intervencija ugrađena je nakon nekoliko incidenata u Kanawha dolini. CSB je smatrao promjenu u protokolu hitnih intervencija dovoljno značajnom da definira uzrok i posljedicu komunikacijske praznine kao "skoro promašaj". Nekoliko ključnih faktora koji doprinose lošoj komunikaciji, uključujući nedostatak osobe koja poznaje proces, a koja će biti zadužena za prenošenje informacija do dispečera, te nedostatak izravne linije do 911 centra za hitne intervencije, mora biti prepoznato i adresirano.

Jedno potvrđeno i jedno moguće izlaganje radnika fozgenu dogodilo se nakon inicijalnog ispuštanja. Prvo je bilo kada je suradnik odgovorio na poziv u pomoć, odmah nakon što je puknulo crijevo fozgena. Dok je vozio žrtvu u medicinsku zgradu postrojenja, značka dozimetra suradnika je blago promijenila boju, što je ukazivalo na izlaganje fozgenu. Mogući izvor ovog izlaganja su pare fozgena u atmosferi, kako ih je zabilježio jedan od tri monitora na liniji ograde oko 36,6 m (120 stopa) od kućice duž rijeke. Još jedan mogući izvor je žrtvina odjeća, koja je mogla biti natopljena fozgenom odmah nakon ispuštanja. Kada je intervjuiran, ovaj zaposlenik rekao je da provedeni test funkcije pluća nije pokazivao nikakve znakove štetnog učinka.

Drugo moguće izlaganje dogodilo se kada je zaposlenik koji je radio u SLM jedinici krenuo prema kućici fozgena ubrzo nakon ispuštanja. Prijavio je u intervjuu da je,

približavajući se, primijetio miris s kojim se nije susreo prije, ni nakon toga. Prisjetio se da miris nije bio jak niti napadan kako bi se očekivalo, već primjetno drugačiji od bilo kojeg drugog mirisa kojeg je osjetio u prošlosti. Budući da nije bio upoznat s karakterističnim mirisom svježeg pokošenog sjena koji se povezuje s fozgenom, napustio je područje.

Iako područje kućice fozgena ima treperava svjetla koja alarmiraju protiv ulaska u područje tijekom promjene cilindra, nema dokaza da se dim, medicinski ili alarm postrojenja oglasio u bilo koje vrijeme tijekom ovog ispuštanja, a kako bi upozorio operatere i osoblje održavanja da izbjegnu dolazak u blizinu kućice fozgena.

Istražitelji su otkrili da iako je većina oznaka priloženih crijevima koje ukazuju namjenu bila osigurana na mjestu s plastičnim vezicama i metalnim steznicima – kao što je uobičajeno – jedna proizvodna oznaka bila je osigurana s bijelom plastičnom ljepljivom trakom (ova oznaka primijenjena od strane proizvođača također je pružala identifikacijske informacije). Korozija identificirana na dva crijeva povezana sa cilindrima na riječnoj strani i na padini pronađena je ispod mjesta pokrivenog s bijelom plastičnom ljepljivom trakom koja je osiguravala oznaku.<sup>14</sup> Karakteristike crijeva za prijenos, koje se sastoji od jezgre izrađene od trajnog politetrafluoretilena (PTFE) omotane zaštitnom žičnom plenicom od niti 304-nehrđajućeg čelika, omogućila su povoljne uvjete za pucanje ispod mjesta ljepljive trake pod utjecajem korozivnog naprezanja materijala crijeva<sup>15</sup>.

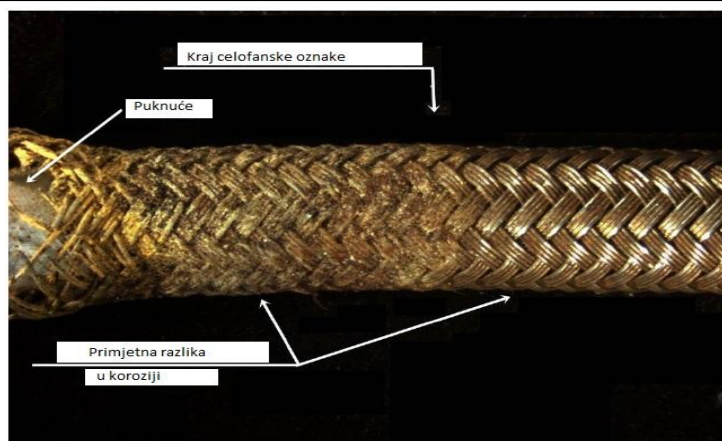
Kako bi se osigurali usporedivi podatci, crijeva s riječne strane i padine, te primjeri crijeva slične starosti i novostavljena poslana su u analitički laboratorij na testiranje i analizu. Testovi su ustanovili da su sva crijeva izrađena s žičnim pletenim zaštitnim omotom od nehrđajućeg čelika 304, a materijal za izradu unutarnje jezgre crijeva je bio PTFE, kako je i očekivano.

PTFE, 304 nehrđajući čelik i bijela plastična ljepljiva traka pridonijeli su incidentu. PTFE unutarnja jezgra bila je popustljiva i osjetljiva na pare fozgena koje su se širile crijevom. Ljepljiva traka korištena za osiguravanje oznake doprinijela je zadržavanju plina fozgena na vanjskom dijelu omota od pletenice od nehrđajućeg čelika. Plin fozgen pretvorio se u klorovodik (HCl), a pleteni omot od niti 304-nehrđajućeg čelika bio je podložan korozivnom djelovanju HCl. Budući da je bijela ljepljiva oznaka zadržavala fozgen koji je prodirao kroz PTFE unutarnje jezgre, koncentracija nastajućeg HCl je bila mnogo veća na mjestu ispod oznake nego bilo gdje drugdje na crijevu (vidi sliku 11.).

---

<sup>14</sup> Svjedoci nisu mogli pružiti točan datum kada su crijeva došla u postrojenje s oznakama pričvršćenim ljepljivom vrpcom.

<sup>15</sup> Pucanje uslijed stresa korozijom je stvaranje pukotina u normalno čvrstom materijalu kroz istodobno djelovanje vlažnog naprezanja, mehaničkog naprezanja i korozivnog okruženja.



**Slika 11:** Korozija na cijevi nehrđajućeg čelika uzrokovana otpalom ljepljivom trakom [10].

Dodatno, u vrijeme incidenta, izolacijski ventili na crijevu cilindra fozgena s riječne strane bili su zatvoreni, što je zadržalo tekući fozgen u crijevu i cijevi između ventila koji su izolirali cilindar. Snažna korozija pletenog omota od nehrđajućeg čelika, zajedno s vremenom upotrebljavanja crijeva i toplinskim širenjem<sup>16</sup> u cijevi izoliranog tekućeg fozgena, uzrokovala je katastrofalnu neispravnost crijeva. Kada se ova neispravnost dogodila, radnik je bio izložen dok je u blizini hodao kako bi provjerio status susjednog cilindra koji je bio u radu.

Iako je plan održavanja za crijeva s riječne strane, kao i za ona s padine propisivao redovitu izmjenu svakih 30 dana, radni nalozi pokazuju da učestalost izmjena nije bila sistematična, niti predvidljiva. Najmanje tri puta između 2006. i 2010. godine, crijeva fozgena su ostala u upotrebi od 4 do 7 mjeseci.

Nekoliko puta svake godine, proces u kojem je rabljen fozgena je zaustavljan kako bi postrojenje moglo proizvesti materijal potreban za fizičko uklanjanje fozgena, uključujući sve pune ili prazne 1-tonske cilindre, iz kućice fozgena.

CSB je otkrio da je učestalost izmjene namjeravana biti vođena automatski putem Aplikacije sustava i proizvoda (SAP) programa održavanja Belle postrojenja. Neki nadzornici su se također oslanjali na koordinate održavanja koji su trebali inicirati izmjenu.

DuPont koristi modul održavanja postrojenja SAP-ova softvera za planiranje resursa u poduzećima<sup>17</sup> kako bi zamijenio crijeva fozgena u unaprijed određenim intervalima od 30 dana. SAP sustav je programiran da izda radne naloge za izmjenu crijeva kako bi spriječio ispuštanje fozgena, stoga su točni podaci održavanja u bazi podataka SAP-a ključni u zaštiti od izlaganja fozgenom.

Krajem 2006. godine, SAP podatci koji upravljaju učestalošću izmjene crijeva fozgena u Belle postrojenju su promijenjeni; sukladno tome, SAP je prestao automatski izdavati radne naloge za izmjenu crijeva, ali osoblje toga nije bilo svjesno. CSB je zatražio dodatne informacije vezano za ovu promjenu, međutim, DuPont nije mogao odrediti tko je promijenio SAP podatke, zašto su promijenjeni, ili kada je promjena izvršena. Nije bilo razine podrške u zaštiti, kao što je tjedna lista za provjeru održavanja kritične opreme ili oznaka o inspekciji, koja bi osigurala da se crijeva mijenjaju prema unaprijed određenoj učestalosti. Sa SAP-om

<sup>16</sup> Sklonost čvrstih tvari, tekućina i plinova da se promijene u obujmu kao odgovor na promjenu temperature.

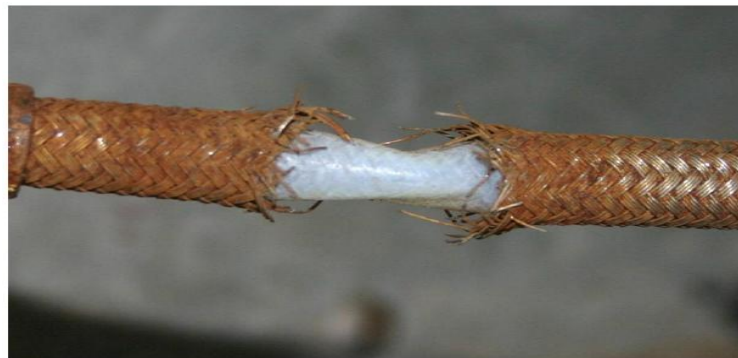
<sup>17</sup> Softver za planiranje resursa poduzeća je vrsta baze podataka koja dozvoljava da podatci vezani uz tok novca i drugih resursa u područjima kao što su računovodstvo, upravljanje lancem nabave, prodaja i marketing, proizvodnja, održavanje i upravljanje projektima budu zapisani i pristupačni.

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

koji više nije automatski izdavao radne naloge za promjenu crijeva, sustav nije aktivirao obavijesti održavanja za izmjenu crijeva u određenim intervalima.

U jutro incidenta s fozgenom, operateri su tražili da osoblje održavanja zamijeni crijeva fozgena na cilindru s padine zbog sumnje na ograničenje njihove protočnosti. Iako je cilindar bio i dalje napola pun, uklonjen je iz rada i zamijenjen punim cilindrom s riječne strane.

Opskrbno crijevo i ventil fozgena s padine su uklonjeni i dekontaminirani u vodenoj kupki. Kada je crijevo uklonjeno iz vode, bijela ljepljiva identifikacijska oznaka je otpala, što je otkrilo probijeni pleteni omot od nehrđajućeg čelika i zgnječeno unutarnjo PTFE crijevo, kao moguće uzroke ograničenja protočnosti crijeva (vidi sliku 12.).



**Slika 12:** Probijeni omot od nehrđajućeg čelika i slomljeni PTFE [10].

Operater je tijekom intervjua izjavio da je, vidjevši fizički oštećeni dio pohabanog crijeva, rekao svojim suradnicima, naglašavajući da je crijevo bilo tako blizu pucanja, da su imali sreće što su to pronašli i zamijenili crijevo na vrijeme. Nažalost, ovo otkriće nije zabilježeno, budući da nadzornici nisu bili svjesni problema.

Operateri su rekli CSB istražiteljima da nikada nisu vidjeli kako omot od nehrđajućeg čelika crijeva korodira do točke razdvajanja. Iako su bili iznenađeni i zabrinuti zbog pronalaska, budući da nadzornici ne rade vikendom, planirali su ih obavijestiti o otkriću u ponedjeljak ujutro, oko 48 sati kasnije. Operateri su rekli da su očekivali da će nadzornici provesti punu istragu; međutim, budući da se incident dogodio u subotu, nije bio istražen. Da su operateri prijavili jedva izbjegnuti incident za vikend, istraga bi možda bila pravilno pokrenuta prije događaja smrtonosnog ispuštanja.

DuPontov P3H standard navodi prihvatljive materijale izrade za savitljiva crijeva korištena u HTM (visoko toksični materijali) radu i preporuča tri različita crijeva prihvatljiva za korištenje sa fozgenom: H2, H7 i H9 (Tablica 4.).

**Tablica 4:** P3H standardna crijeva za rad s fozgenom [10].

<b>DuPontova P3H standardna crijeva za rad s fozgenom</b>		
<b>Naziv</b>	<b>Specifikacije</b>	
H2	Materijal unutarnje jezgre:	Monel 400, valovit
	Materijal za pojačanje:	Monel 400 omot, navlaka
	Materijal za spoj na kraju:	Monel 400 SCH. 80
	Metoda za spajanje jezgre/spoja:	Zavareno, puna penetracija
H7	Materijal unutarnje jezgre:	Hastelloy C276, valovit
	Materijal za pojačanje:	Monel 400 ili Hastelloy C276 omot, navlaka
	Materijal za spoj na kraju:	Hastelloy C276 odrezani kraj
	Metoda za spajanje jezgre/spoja:	Zavareno, puna penetracija
H9	Materijal unutarnje jezgre:	Teflon <sup>18</sup> PTFE, spiralni, valovit, zalijepljen ili ekstrudirane izrade, nepigmentiran ili vodljiv
	Materijal za pojačanje:	PVDF (Kynar) dvostruki omot, navlaka
	Materijal za spoj na kraju:	Monel 400, Hastelloy C276, ili Teflon oklopljeni SS
	Metoda za spajanje jezgre/spoja:	Uvijen (ili kovan)

Belleovo postrojenje nije koristilo niti jedan od P3H specificiranih crijeva i konfiguracija; umjesto toga, koristili su savitljiva crijeva napravljena od Teflona PTFE unutarnje jezgre, izvana pojačana žičnim pletenim omotom od nehrđajućeg čelika, iako nehrđajući čelik nije preporučljiv za rad s fozgenom, budući da je podložan SCC od klorida. Fozgen, koji spremno može reagirati sa zrakom i proizvesti kloride, može prodrijeti u PTFE, izravno izlažući omot od nehrđajućeg čelika korozivskom djelovanju klorida.

Belleovo postrojenje uputilo je istražitelje na korporativne stručnjake i La Porte<sup>19</sup> postrojenje, gdje su savitljiva crijeva korištena za rad s fozgenom.

Rasprava između dva postrojenja i korporativnih stručnjaka o savitljivim crijevima počela je 1987. godine, kada su korporativni stručnjaci predložili korištenje Monel metala za oboje, i jezgru i omot crijeva, budući da je on otporan na stres/pucanje pod utjecajem korozije klorida. Međutim, La Porte postrojenje je odgovorilo da njihova iskustva s Monel metalom nisu bila

<sup>18</sup> Teflon je DuPont-ova registrirana trgovačka marka za PTFE.

<sup>19</sup> DuPont koristi fozgen u četiri svoja postrojenja. DuPont više ne koristi fozgen u La Porte-u, TX.



Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

dobra; jedan dopisnik je naveo, "La Porte postrojenje je razmatralo ispitivanje Kynar omota<sup>20</sup> koji prekriva Teflon zbog gubitka boje i postupnog pogoršanja Monela."

Stručnjak iz DuPont korporacije rekao je Belleu da gubitak boje nije problem:

- Izvještaji iz La Portea da crijeva s omotom od Monela korodiraju u radu s fozgenom nisu potpuno točna. Crijeva su u to vrijeme bila od Teflona, s Monelovim vanjskim omotom. Zbog prodiranja fozgena kroz Teflon, Monel je bio "napadnut", što je formiralo zelenu površinu poznatu kao "patina"<sup>21</sup>, što je uobičajeno na svim legurama na bazi bakra.

Predstavnik Bellea je poslao upitnik La Porteu u kolovozu 1987. da ocijeni svoj program crijeva. Upitnik je otkrio da La Porte zadnje 3 do 4 godine koristi crijeva s vanjskom zaštitnom platenicom od nehrđajućeg čelika, s jezgrom od PTFE-a, i da su mijenjana svaka 3 mjeseca. Izvijestili su da je većina neispravnosti na crijevima bila zbog zamora materijala i da postrojenje koristi nehrđajući čelik zato što nije podložan neispravnostima uslijed zamora pod utjecajem naprezanja pri savijanju, kao što su crijeva od Monel-a i Kynar-a.

Nakon čitanja upitnika, korporativni stručnjak DuPonta je napisao:

- "I dalje vjerujem da je Monel najbolji materijal za izradu crijeva za pretakanje fozgena (i zasigurno za spojeve). Iznenađen sam da La Porte koristi crijevo od nehrđajućeg čelika s jezgrom od Teflona, budući da se zna da je Teflon propustljiv i da je fozgen poznat po agresivnoj koroziji i nehrđajućih kovina."

DuPont-ov stručnjak je dalje naveo:

"Doduše, Monel crijevo će biti skuplje od nehrđajuće zamjene. Međutim, pravilnom izradom i dizajnom, kako bi stresovi bili minimalni, životni vijek bi morao biti mnogo veći od 3 mjeseca. Troškovi će biti manji na dulje staze, a sigurnost će također biti poboljšana."

Razgovor ili drugi zapisi koji bi objasnili zašto je stručnjakova preporuka prošla nezapažena u La Porteu i zašto je osoblje Belle-a odlučilo pratiti La Porteov pristup nisu otkriveni tijekom CSB istrage. Međutim, Belle je odlučilo pratiti La Porteov primjer, i prihvatiti dizajn crijeva koji nije preporučen od strane P3H standarda, ili od strane DuPontovog korporativnog stručnjaka.

Učestalost zamjene crijeva fozgena u Belleu definirana je u DuPontovoj proceduri sastavljanja crijeva fozgena: "Zbog iznimno opasne prirode fozgena crijevni nastavci su mijenjani svaka 2 mjeseca".

Međutim, PM raspored u SAP-u je zapravo namješten na učestalost izmjene svakih 30 dana. Ova procedura ne objašnjava učinkovito zašto crijeva moraju biti mijenjana tako često: ako ostanu predugo, prihvatljivo stanje korozije predstavlja rizik za postrojenje i zajednicu.

Operateri su rekli CSB istražiteljima o poteškoćama u održavanju potrebnog protoka fozgena iz jednog od dva cilindra na vagama dan prije incidenta s izlaganjem. Protok fozgena iz cilindra do procesa bio je neadekvatan; stoga su obavili nerutinsku operaciju uspostavljanja stabilnog protoka fozgena jer su sumnjali na začepljeno crijevo ili neispravan dovodni automatski kontrolni ventil. Nerutinski poslovi smatraju se neučestalom praksom, mogu biti i planirani i prema rasporedu, ili se mogu dogoditi bez zakazivanja.

Kako bi minimalizirali prekid u protoku fozgena prema procesu, operateri su se prebacili na cilindar s riječne strane, koji je radio po očekivanjima i osiguravao normalnu brzinu protoka. Taj i idući dan, operateri su nastavili prebacivanje na cilindar s riječne strane jer je protok cilindra s padine postao previše nizak i počeo je utjecati na proizvodni proces.

Kada su ventili svakog od crijeva za prijenos kapljevine bili zatvoreni, tekući fozgen nije bio ispražnjen iz crijeva kako je traženo prema Standardnom operativnom postupku

<sup>20</sup> Kynar crijevo također nije prihvaćeno zbog ograničenja u savitljivosti.

<sup>21</sup> Patina, najlakše uočljiva na starim kovanicama, je zeleni sloj prirodno formiran na površinama od bakra i metalima temeljenim na bakru.

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

(SOP) za prebacivanje s jednog cilindra na drugi. Budući da operateri nisu bili potpuno svjesni opasnosti od toplinskog širenja, tekući fozgen je ostao u crijevima za vrijeme mijenjanja cilindra.

CSB istražitelji pregledali su DCS protok i podatke o težini i primijetili izrazitu razliku u mogućnosti cilindra s riječne strane da osigura potreban protok fozgena, u usporedbi sa cilindrom s padine. Sve DCS informacije koje su operateri primili kao rezultat nerutinske zamjene cilindra ukazivale su na to da su njihove radnje uspješno održavale stabilan rad jedinice.

Operateri su, međutim, bili uključeni u nerutinsku operaciju time što su pokušavali održavati rad u stabilnom stanju, budući da SOP nije ukazivao na to kako postupati pri ograničenju protoka. Uz to, nisu bili svjesni prijetnje toplinskog širenja kapljevito fozgena koje se odvijalo kao rezultat zamjene cilindra i nepražnjenja crijeva nakon svake izmjene [10].

### 7.1.2. Slučaj proizvodnog pogona tvrtke Indspec Chemical Corporation

Slučaj proučava ispuštanje oleuma koji se dogodio u subotu poslijepodne, 11. listopada 2008. godine u Petroliji, Pensilvanija. Tijekom procesa prijenosa, rezervoar za obradu oleuma bio je preplavljen, ispunio se ispušni ventilacijski sustav, te je došlo do ispuštanja oleuma u spremišnu zgradu. Ispuštanje oleuma stvorilo je oblak sumaglice sumporne kiseline koji je ispunio objekt. Zatim je oblak sumporne kiseline izašao van u okruženje tvornice i u okoliš. Tvorničko osoblje je evakuirano iz objekta a nadležni organi za hitne situacije naredili su evakuaciju ili sklanjanje oko 2500 stanovnika iz gradova Petrolija, Bruin i Fairview.

Tvornica je smještena u Petroliji, Pensilvanija, u općini s oko 200 ljudi, otprilike 65 kilometara (40 milja) sjeveroistočno od Pitsburga. Rezidencije i komercijalne zgrade okružuju većinu objekta koji je u centru industrijalizirane doline.

Postupak s resorcinolom obično traje 24 sata na dan, sedam dana u tjednu. Operateri rade u spremišnoj zgradi, radnim danom između 07:00 i 15:00, i vikendima po potrebi.

Spremišna zgrada za oleum ima 3 vodoravne tlačne komore i dva okomita bazena, te je smještena u blizini centra tvornice. Operateri koriste tlak zraka da bi premjestili oleum iz vagona u tlačne komore, od kojih svaka može zaprimiti sadržaj 2 puna vagona. Operateri zatim pumpaju oleum iz zračne komore u svaki bazen. Dok traje proizvodni proces, oleum neprekidno teče iz bazena do jedinice za preradu resorcinola.

Trojica INDSPEC-ovih operatera izvode ukupan utovar tekućine i poslove istovara, jedan u spremištu oleuma, a dvojica u ostalim dijelovima objekta. Tri operatera rade od ponedjeljka do petka u dnevnoj smjeni i mijenjaju se između ta tri zaduženja tjedno.

Operater u spremištu oleuma istovaruje oleum, benzen i soda-pepeo iz vagona i priprema otopinu soda-pepela. On također pumpa oleum iz zračne komore u bazene za preradu i nadgleda postupak putem digitalnog kontrolnog sustava. Operaterova kontrolna ploča nalazi se u odvojenoj zgradi (kontrolna soba) koja se nalazi pokraj spremišta oleuma.

Od operatera u spremištu oleuma često se zahtijeva rad vikendom, što može uključivati miješanje soda-pepeo otopine ili istovar benzena. Tvornica može rasporediti taj posao prije vikenda, ili pozvati operatera u tvornicu, prema potrebi. Operateri premještaju oleum u bazene za preradu kao dio svoje dužnosti vikendom kako bi osigurali da su tlačne komore prazne, ili skoro prazne ponedjeljkom ujutro.

Operateri prebacuju oleum iz vagona u tlačne komore i potom u bazene za preradu. Za prijenos iz vagona, operater spaja cijev za prijenos do vagona i tlači vagon s pogonskim zrakom, potiskujući oleum u odabranu tlačnu komoru. Da bi ispumpao oleum iz tlačne komore u bazen za preradu, operater uključuje kabel od pumpe u utičnicu. Svaka od tri zračne

komore ima dodijeljenu pumpu za transfer s utikačem i utičnicom. Postoje tri kabela i utičnice, a samo jedan (normalan) priključak struje (kutija). Operater uključuje utičnicu u normalnu kutiju u skladištu oleuma i počinje pumpati koristeći DCS<sup>22</sup> kontrolnu ploču u pokrajnjoj kontrolnoj sobi. Kad je transfer dovršen, operater zaustavlja pumpu pomoću kontrolne ploče DCS i vraća se u spremište kako bi iskopčao struju.

Sam incident počeo je u subotu 11. listopada 2008., oko 09:45. INDSPEC-ov šef smjene pozvao je operatera iz spremišta oleuma u tvornicu da pripremi soda-pepeo za proces. Operater je stigao oko 11:45 i, po običaju, prije pripreme soda-pepela počeo transfer oleuma iz tlačne komore u bazen za preradu.

Operater je počeo pumpati oleum u bazen za preradu iz komore 611 koristeći normalan priključak struje iz komore 610, istovremeno koristeći priključak za hitne slučajeve. Kad se bazen 610 ispraznio, operater je započeo pumpanje iz bazena 612 koristeći priključak za hitne slučajeve. Oko 2 sata poslijepodne, operater je dovršio pripremu soda-pepela i isključio soda-pepeo proces. Vratio se u kontrolnu sobu i koristeći DCS kontrolnu ploču zaustavio pumpu za prebacivanje oleuma iz komore 611. Pumpa za transfer uključena u priključak za hitne slučajeve nastavila je raditi i transfer oleuma u bazen za preradu iz komore 612 se nastavio. Operater je izjavio Američkom istražnom odboru za kemijsku sigurnost i opasnost (CSB) da je mislio da je ugasio pumpu za transfer spojenu na priključak za hitne slučajeve.

DCS nije prikazao stanje pumpe spojene na priključak za hitne slučajeve. Samo je lokalni start/stop prekidač mogao zaustaviti pumpu spojenu na priključak za hitne slučajeve.

U 14:13 znak za alarm očitao je visoku razinu u bazenu za preradu 1502. Međutim, do 14:13 operater je napustio spremište oleuma i kontrolnu sobu; otišao je iz tvornice u 14:15 sati.

U 14:18 bazen za preradu 1502 dosegnuo je vrhunac najvišeg nivoa, aktivirajući drugi znak za alarm. Do 15:12 sulfurna maglica počela se širiti u područje ventilacije bazena.

Oko 16:15 radnici su vidjeli bijelu maglicu kako "bježi" kroz vrata spremišta oleuma i obavijestili šefa smjene. Šef smjene, posumnjavši na istjecanje oleuma u transfernoj liniji od bazena za preradu do prerade, naredio je pročišćavanje transferne linije. Operateri su prozračili liniju tlačnim zrakom, međutim ispuštanje se nastavilo i činilo se da je pojačalo intenzitet. Snimak sa sigurnosne kamere unutar zgrade pokazao je povećanje u intenzitetu. Od 16:21 do 16:29 bijela sumporasta maglica bila je vidljiva izvan skladišne zgrade oleuma. Uviđajući da ispuštanje ne dolazi s transferne linije, šef smjene (djelujući kao zapovjednik kod incidenata) proglasio je uzbunu i naredio evakuaciju tvornice. U 16:55 tvornički zaštitar počeo je obavještavati INDSPEC-ovu interventnu jedinicu za opasne tvari. Evakuacija tvornice počela je istovremeno s obavještavanjem lokalnog stanovništva da napusti svoje domove ili se skloni. Hitne službe iz Petrolije i susjednih gradova zatvorile su sve ceste koje vode u Petrolijsku dolinu i išle od vrata do vrata obavještavajući stanovnike.

U 16:58 šef smjene naložio je INDSPEC-ovim službenicima odgovornima (za intervencije) da zgradu s oleumom poprskaju vodom iz dva vatrogasna hidranta kako bi se pokušalo upiti i razrijediti maglicu sumporne kiseline. Međutim, polijevanje vodom nije umanjilo ozbiljnost kiselinskog oblaka. Kako bi utvrdila izvor ispuštanja, INDSPEC ekipa za izviđanje u zaštitnoj opremi A razine, ušla je u skladište oleuma. Maglica sumporne kiseline u zgradi bila je toliko gusta da je tim mogao ući samo nekoliko metara. Međutim, prije povlačenja tima, tekući oleum se prolio po njima s vrha jednog bazena za preradu. Tim je zaključio da pumpa za prijenos radi i da je oleum preliven iz jedne od tlačnih komora

---

<sup>22</sup> DCS je digitalni osnovni sustav kontrole procesa koji prati i kontrolira proces više ulaza i izlaza.

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

prepunio bazene za preradu. Odlučio je zaustaviti pumpu za prijenos kako bi stavio ispuštanje pod kontrolu, ali nije mogao sigurno doći do prostorije s električnim prekidačima, jer je bila poplavljena vatrogasnom vodom. Oko 07:00 sati električari su pomoću daljinskog upravljača otpojili utičnicu kako bi onemogućili dovod struje u skladišnu zgradu oleuma i zaustavili pumpu. Podaci nakon incidenta pokazuju da se komora 612 ispraznila oko 05:50 sati. Čišćenje je započelo nakon što je proliveni oleum ispustio otopljen sumporni trioksid i maglica sumporne kiseline raspršena. U nedjelju 12. listopada, oko 2 sata ujutro, mjerenje zraka od strane Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA) nije pronašlo tragova isparavanja od ispuštanja. Zapovjednik je s mjesta događaja proglasio kraj opasnosti i dozvolio stanovnicima povratak kućama. Jedan djelatnik hitne službe pretrpio je manju ozljedu prilikom udisanja isparenja sumporne kiseline. Drugih ozlijeđenih nije bilo [11].

### 7.1.3. Slučaj proizvodnog pogona tvrtke Environmental Enterprises, Inc.

Ovaj slučaj opisuje incident izloženosti sumporovodiku koji se dogodio 11. prosinca 2002. godine u Environmental Enterprises Inc. (EEI), tvornici u Cincinatiju, Ohio. Jedna osoba je bila ozlijeđena. Izloženost sumporovodiku ( $H_2S$ ) uzrokovala je neispravna posuda za tretiranje otpada.

Dana 11. prosinca 2002., otprilike oko 2 sata poslijepodne radnik na održavanju ušao je u sobu za tretiranje otpada u Environmental Enterprises Inc., u Cincinatiju, Ohio, vratiti alat. Vraćajući alat prošao je točno pokraj pročišćivača otpadnih voda (WWT) (vidi sliku 13.) otvorenog rezervoara sa čunjastim dnom za taloženje čestica čvrstih tvari.



**Slika 13:** WWT pročišćivač otpadnih voda [12].

Kad je mehaničar prilazio pročišćivaču, osjetio je smrad "trulih jaja" koji je postajao snažniji, što mu je bliže prilazio. Odjednom je osjetio pritisak u plućima i nije mogao disati. Pokušavao je napustiti područje, ali ga je savladao hidrogen sulfid, tako da se rušio. Nasreću, kolege su ga pronašli žrtvu nekoliko trenutaka kasnije i izvukli ga na sigurno. Oporavio se, a drugih ozljeda nije bilo.

EEI je poduzeće u privatnom vlasništvu koje posluje na sadašnjoj lokaciji u Aveniji Spring Grove već 30 godina. Prema web-stranici poduzeća, EEI preradi 35 000 bubnjeva opasnog otpada iz kućanstava godišnje, od čega reciklira više od 90%. Uredi i glavni laboratorij za testiranja smješteni su pored objekta. EEI zapošljava 80 ljudi u objektu u Spring Grovu.

Kovačić, M.: *Mogući preventivni propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

EEl postrojenje za obradu opasnog otpada i spremišni objekt preuzimaju laboratorijski otpad, otpad lake industrije i otpad iz kućanstva (npr. boje, sredstva za čišćenje, pesticide i otopine). Tekući dijelovi tog otpada i otpadna voda su tretirani i filtrirani prije ispuštanja u općinsku kanalizaciju.

EEl osigurava skupljanje i transport opasnog otpada, reakcije u hitnim slučajevima vezane uz opasni otpad i usluge otklanjanja posljedica opasnog otpada s mjesta događaja. Poduzeće također pruža uslugu "lab-pack", gdje EEl tehničari odvajaju, pakiraju i transportiraju laboratorijski opasni otpad u pomoćne ustanove, kako bi se ispoštovali federalni i državni propisi za odlaganje. Poduzeće je 1994. godine bilo aktivni sudionik u programu financiranom od strane grada Cincinnatija, kojim se poticalo kućevlasnike da sakupljaju i propisno odlažu opasni otpad iz domaćinstava.

Tvornica EEl za obradu opasnog otpada ovlaštena je za obradu, skladištenje i odlaganje, što je definirano i propisano od strane Agencije za zaštitu okoliša (EPA). Prostor za tretiranje otpada (smješten u posebnoj zgradi) sastoji se od niza rezervoara i filtera koji primaju, pohranjuju, kemijski tretiraju, filtriraju i talože krutine iz otpadnih vodotokova. Opasni otpad dolazi u objekt u kontejnerima različitih veličina, od malih kanti i boca iz domaćinstava, do 208 litarskih (55-galonskih) bubnjeva. Tekući dio tog otpada objedinjen je u skladišnom rezervoaru. Uzorak otopine se testira kako bi se utvrdio protokol za tretiranje. Postupak tretiranja otpadne vode je završni korak koji predstavlja završnu fazu obrade opasnog otpada. Taj proces reguliran je od strane EPA propisima o čistoj vodi i propisima Okruga za upravljanje kanalizacijom grada Cincinnatija.

EEl obrađuje otpad dodavanjem kemikalija koje reagiraju s različitim zagađivačima, prilagođavajući pH i filtriranje. Tretirana otopina drži se u pročišćivaču. Ako se utvrdi da su svi zagađivači unutar dozvoljenih granica, tekućina se testira i odlijeva u bazen i ponovno filtrira. Konačni test vrši se prije ispuštanja materijala u sustav mjesne kanalizacije.

Dan prije incidenta, 10. prosinca, operacije su bile tipične za Spring Grove tvornicu. Otpad na bazi vode koji je sadržavao teške metale, bio je primljen u WWT prostor. Uzeti su i analizirani uzorci otpada. Iskusan operater za tretiranje otpada odredio je odgovarajući tretman, te započeo s obradom materijala. Kasnije toga dana ili rano ujutro sljedećeg, operater je uzeo uzorak tretirane tekućine iz pročišćivača. Test je pokazao da je sadržaj žive iznad dozvoljene granice (0,02 ppm). Tipična metoda uklanjanja teških metala iz tekućih otpadnih tokova je dodavanje kemikalije koja reagira s metalom. Proizvod te reakcije je sol koja se taloži iz otopine kako bi ostatak tekućine mogao biti odtočen i ispušten.

Dana 11. prosinca operater za tretiranje otpada dodao je 22,675 kilograma (50 funti) pahuljica natrijevog sulfida ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) u otopinu otpada u pročišćivaču, da istaloži živin sulfid. S obzirom da pročišćivač nije opremljen mikserom ili miješalicom, operater je spojio cijev sa zrakom u komoru kako bi osigurao miješanje (ovakav postupak se obično naziva zračnim kruženjem). Nakon istakanja testovi su pokazali da je živa unutar granica, ali je pH bio visok (11,4) u odnosu na alkalnost  $\text{Na}_2\text{S}$ . Operater je tada dodao kiselu kemikaliju, polialuminijev klorid (PAC) u pročišćivač kako bi se živine soli skupile u veće, teže skupine, a pH vrijednost prilagodila prema neutralnoj (dozvoljeni raspon je od 6 do 10). Tri 208 litarska (55-galonska) bubnja PAC-a su dodana tijekom nekoliko sati.

Dana 11. prosinca, oko 2 sata poslijepodne, tvornički suradnik koordinator, čija su glavna odgovornost propisi o okolišu, bio je alarmiran zbog mirisa sumporovodika. Ušao je u WWT područje, primijetio jaki zadah i odmah izašao kako bi uzeo prijenosni detektor plina.

Nekoliko minuta kasnije, radnik na održavanju ušao je u WWT prostor kako bi vratio alat kojeg je operater posudio. Alat je bio smješten u sanduku za opremu pokraj bazena za preradu. Kad je mehaničar ušao u sobu, osjetio je miris sumporovodika ali nije bio zabrinut jer ga je već mirisao bez ikakvih posljedica. Iako su zaposlenici u Spring Grove tvornici naviknuti na smrad prerade otpada, nisu svi svjesni opasnosti od sumporovodika. Mehaničar

se prisjeća približavanja sanduku za alat, kada je osjetio kao da mu je iznenada zrak isisan iz pluća, te pečenje i pritisak u prsima. Zateturio je unatrag prema vratima kroz koja je ušao i srušio se u glavnom prilazu, unutar 6 metara (20 stopa) od komore za pročišćavanje. Kada se suradnik koordinator vratio u WWT područje opremljen s ručnim detektorom plina, našao je mehaničara kako leži u nesvijesti na podu i ne diše. Otprilike u isto vrijeme, detektor plina se oglasio. Iako suradnik koordinator nije očitao rezultat na detektoru u tom trenutku, nadzornik je pregledao mjerilo nakon sat vremena; indikator je pokazivao prosječnu razinu sumporovodika od 85 ppm. Ventilatori u WWT zgradi su vjerojatno odgovorni za snižavanje razine toksičnih plinova ispod visoke koncentracije kojoj je mehaničar prvobitno bio izložen. Nadzornik drugog EEI odjela, smještenog u istoj zgradi također je ušao u WWT područje, u otprilike isto vrijeme kako bi istražio smrad. On i suradnik koordinator izvukli su mehaničara iz sobe. Žrtva je počela samostalno disati, svježi zrak i povlačenje za ruke vjerojatno su olakšali njegov oporavak. Zaposlenici koji su ga spasili davali su ozlijeđenome kisik dok nije došla hitna služba. Odveden je u mjesnu bolnicu na pregled i pušten; nije pokazao nikakve simptome zbog kojih bi bio zadržan u bolnici. Drugih ozljeda nije bilo. Zbog kratkog trajanja visoke sumporovodikove koncentracije, ostali zaposlenici koji su ušli u WWT prostor da vide o čemu se radi nisu bili zahvaćeni, iako nisu nosili zaštitu u vidu respiratora. EEI procjenjuje da je bilo ispušteno oko 0,907 kilograma (2 funte) sumporovodika. Ispuštena količina koja bi zahtijevala ispunjavanje izvještaja federalnih, državnih i lokalnih ureda je 45,35 kilograma (100 funti) [12].

## **7.2. Obilježja sastava, opreme i rada timova istražitelja na mjestu nesreće**

Što se tiče sastava timova istražitelja na mjestu događaja, odnosno na mjestu požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima, bez obzira o kojoj vrsti industrijskog objekta s opasnim tvarima je riječ, potrebno je angažiranje stručnih osoba različitih profila, znanja i vještina u kaznenom postupku, pa i izvan njega, radi razjašnjavanja pojedinih stručnih pitanja važnih za tijek daljnjeg postupka. Ovakvo objašnjenje neće imati dokazno, već samo operacionalno značenje i u pravilu služi, ili kao naputak za pronalazak, mogućnost ili način izvođenja dokaza, ili kao osnova za tumačenje određenih činjenica koje valja obaviti na stručno pouzdan način (najčešće vještačenjem). Ovakva objašnjenja važnih pitanja sudjelovanjem stručnih osoba mogu se pribavljati i u kaznenom postupku i prilikom poduzimanja hitnih istražnih radnji.

Ova zakonska određenja odnose se na moguće angažiranje stručne osobe medicinske struke, sudsko-medicinske specijalizacije, a razjašnjenje određenih pitanja vezanih uz ozljede, vrijeme i uzrok smrti, te drugih pitanja koja mogu biti značajna za utvrđivanje i razjašnjavanje činjenica u postupku.

Pojam stručnih osoba i stručne pomoći često se izjednačava s pojmovima ekspertize, eksperata, vještačenja i vještaka, što je netočno. Znanja stručnih osoba određenih profila (dimnjačar, električar, vatrogasac...), u ovom kontekstu nisu ekspertna znanja, već stručna znanja. Instrumentarij koji se pritom koristi nije sofisticiran, već je najčešće primitivan (npr. paljenje novina u dimnjaku od strane dimnjačara zbog provjere prohodnosti dimnovodnih cijevi), ali efikasan i ostvaruje otkrivačku funkciju ovakvog postupanja [9].

Profesionalni i funkcijski sastav članova tima za očevid na mjestu požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće, ovisno o naravi nesrećom pogođenog objekta (u ovom radu, bazne kemijske industrije) čini ekipa za očevid nadležne policijske uprave, kriminalistički službenik zadužen za slučaj, inspektori zaštite od požara, zaštite na radu, zdravstveni i zaštite okoliša, vještaci kemijske, elektrotehničke, strojarske, medicinske i ekološke struke. Cijelim postupkom istraživanja uzroka nesreće rukovodi nadležni državni odvjetnik.

Na mjestu događaja, timovi koji sudjeluju u istrazi, osim što se koriste (samo ako ne postoji opasnost po njihovo zdravlje) svim ljudskim osjetilima, vidom, sluhom, opipom, okusom, njuhom, ali i osjetilima životinja (npr. psa tragača) koriste i tehnička pomagala koja omogućuju da se spoznaju, utvrde i razjasne sve one činjenice koje su izvan zone vidljivog, uočljivog i očitog.

Za tu svrhu koriste se: 1. detektori (detektori metala, detektori toplinskih zračenja, detektori kemijski, biološki i radiološki opasnih tvari itd.), 2. izvori svjetlosti s promjenjivim frekvencijama (npr. "polylight"), 3. UV svjetiljke (kojima se mogu otkriti nevidljivi tragovi, npr. ljudskih izlučevina), 4. endoskopi (optički sustavi koji se sastoje od mikroobjektiva i okulara, te se njima omogućuje pristup mikroobjektivom kroz male otvore, npr. brave), 5. razni instrumenti za mjerenje i ispitivanje električne energije (npr. voltmetar), 6. detektori nazočnosti zapaljivih, otrovnih i zagušljivih plinova, para ili aerosola, 7. detektori određenih tvari poput eksploziva, opojnih droga, 8. tzv. inspeksijska ogledala, 9. uređaji za geografsko pozicioniranje (GPS uređaji), 10. termografski uređaji (infracrvene termovizijske kamere koje registriraju toplinska zračenja u prostoru) [2].

Uz pobrojano, koriste se i zaštitne rukavice, odjeća, obuća, plastične vrećice i posudice za izuzimanje i pakiranje tragova, oprema za fiksiranje tragova (fotoaparat, videokamera), predmeti za označavanje tragova, oprema za uzimanje brisa sa sumnjivih osoba (vata, aceton), itd.

Rad tima istražitelja na mjestu nesreće sastoji se od šest ključnih koraka koje treba poduzeti, od trenutka dojava ili saznanja o požaru/eksploziji, do pisanja kaznene prijave, odnosno posebnog izvješća o požaru/eksploziji ili inoj vrsti tehnološke nesreće s opasnim tvarima:

1. prijam obavjesti o požaru, eksploziji ili inoj vrsti tehnološke nesreće i prikupljanje osnovnih podataka i informacija, te prosljeđivanje operativno važnih informacija;
2. sastavljanje (strukovno, specijalistički i iskustveno) odgovarajućeg tima za obavljanje očevida sa standardnom i eventualno nužnom dopunskom kriminalističkom tehnikom i opremom, te izrada kratkog preliminarnog plana rada za svakog od članova tima po dolasku na mjesto događaja;
3. primanje službenog izvješća i/ili izjava, preuzimanje inih formalnih i neformalnih spoznaja i saznanja o događaju, preliminarnog pregleda mjesta požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima i zaštite možebitno ugroženih tragova, provjeravanje i prosuđivanje uvjeta i sigurnosti za daljni rad kriminalista/svih članova tima i inih osoba eventualno angažiranih na ispomoći, potpuno otklanjanje eventualnih, izravno ili neizravno prijetećih pogibelji, te izrada okvirnog operativnog plana i programa rada i započinjanje tzv. "statičkog stadija" kriminalističkog očevida mjesta požara;
4. fiksiranje općeg izgleda mjesta događaja, makropoložaja i vanjskih obilježja relevantnih tragova;
5. obavljanje tzv. "dinamičkog stadija" kriminalističkog očevida;
6. izrada i davanje stručnog mišljenja i nalaza, izrada kaznene prijave, relevantnih uvjeta i okolnosti, te poželjna izrada i pogodna interna (i javna) prezentacija detaljnijeg stručnog izvješća s odgovarajućim stručnim poukama i preventivnim prijedlozima [5].

### **7.2.1. Planiranje i stadiji očevida te ine istražne (dokazne i izvidne) radnje koje se poduzimaju na mjestu ili u svezi slučaja industrijskog požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće**

Glavni zadatak istražitelja prilikom istraživanja uzroka nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima jest utvrditi one radnje ili mehanizme koji su mogli rezultirati uspostavljanjem požarno/explozijski opasnog kontakta gorive i oksidacijske (i možebitne katalitičke) tvari s izvorom energije paljenja, odnosno oslobađanjem u okoliš opasne tvari, kako bi se moglo zaključiti je li do nesreće došlo zbog nehajnog (nemarnog) odnosa prema imovini i njejoj zaštiti, zbog nedostatka ili propusta pri izgradnji objekta, postrojenja, opreme, ili zbog dotrajalosti instalacija, odnosno je li nastanak požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima uzrokovan "višom silom" (udarom groma, potresom itd.), ili je takva nesreća uzrokovana namjerno iz nekog od prije navedenih mogućih motiva.

Očevid požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima predstavlja ključnu operaciju uočavanja i prikupljanja materijalnih tragova pomoću kojih je s tehničkog aspekta moguće objasniti štetni događaj [8].

Za uspješnu provedbu očevida važno je pomiriti dva naoko nepomirljiva kriterija: žurnost i sustavnost. Žurnost je utemeljena tzv. opasnošću od odgode jer protokom vremena može doći do promjena ili nestanka okolnosti koje mogu biti važne za utvrđivanje ili razjašnjavanje činjenica u postupku. S druge strane, potrebno je biti temeljit i sustavan, kako bi se izbjegli propusti koji zbog neponovljivosti traseološkog stanja i postupaka mogu dovesti u pitanje uspješnu provedbu očevida [2].

Prije obavljanja samog očevida potrebno je istaknuti i spomenuti mjere prvog zahvata, odnosno osiguranje mjesta događaja jer samo pravilnim i pravovremenim osiguranjem mjesta događaja omogućuje se provođenje potrebnih mjera i radnji očevida kao i daljnji ispravan i sveobuhvatan istražni postupak.

Istraživanje uzroka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima vrlo je složen proces zbog toga što takvi događaji iza sebe, najčešće ostavljaju više ili manje opustošen objekt, iz čega je potrebno pronaći i objasniti stvarne uzroke nastanka takvog štetnog događaja. Očevid na mjestu događaja treba započeti što ranije, po mogućnosti još u fazi trajanja same nesreće. Istražitelj će u toj fazi prema načinu razvoja događaja i prema karakterističnim tragovima, kao što su boje, intenzitet i miris plamena, dima ili inih znakovitih efekata, kao i na temelju zvukova i posljedica djelovanja događaja na elemente građevinskih i tehničkih konstrukcija dobiti orijentaciju o tijeku razvoja nesreće i učincima nesreće pogođenim osobama, objektima i prostorima.

Sam očevid možemo podijeliti u dva vremenski zasebna dijela: I. faza očevida - za vrijeme trajanja nesreće i II. faza očevida - pregled nesrećom pogođenog objekta/prostora, te analiza tragova nakon pregleda mjesta događaja i nesrećom pogođenog objekta/prostora.

U prvoj fazi ekipa za očevid, ako se zatekne na mjestu događaja dok nesreća još traje treba registrirati sljedeće činjenice: okvirnu lokaciju jednog ili više mjesta izbijanja požara pojava eksplozija ili inih vrsta mogućih učinaka tehnološke nesreće s opasnim tvarima, specifične mirise (sumporni dioksid, benzin, miris plina i dr.), zvukove pištanja plina/pare, rušenja itd. Bilježenje ovih podataka kasnije će u znatnijoj mjeri olakšati lociranje središta i mogućeg ishodišta nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima i rekonstrukciju dinamike i faza razvoja nesreće.

Druga faza obuhvaća pregled nesrećom pogođenog objekta/prostora i analizu tragova kako bi se utvrdilo središte i moguće ishodište nastanka požara, eksplozije ili ine vrste



tehnološke nesreće s opasnim tvarima, kao i pregled i analizu tragova koji bi ukazivali na mogući uzrok takve nesreće.

Radnje očevida moguće je rasčlaniti u dva dijela, statički i dinamički, a ekipa istražitelja primjenjuje ih sukcesivno na konkretan slučaj, sve u cilju dobivanja najboljih rezultata pri utvrđivanju uzroka nesreće.

U statičkom dijelu provodi se temeljit pregled svih dijelova objekata, te bliže i dalje okoline gledanjem i zapažanjem, uz pomoć određenih činjenica dobivenih izjavama očevidaca, vlasnika, korisnika i vatrogasaca, čime istražitelji dobivaju vrlo širok i jasan uvid o vrsti i intenzitetu odvijanja istraživane vrste nesreće, u nesreći aktiviranim i sudjelujućim opasnim tvarima i energijama, stupnju oštećenosti objekta i predmeta u objektu, vidljivim tragovima nastalih nesrećom, te su na taj način u mogućnosti stvarati prve verzije, odnosno pretpostavke o mjestu ili mjestima nastanka takve vrste nesreće, pa i o njenom mogućem uzroku.

Tako, primjerice, kada se radi o slučajevima požara, statički dio očevida obuhvaća:

1. prikupljanje informacija od očevidaca, vatrogasaca i ostalih, lociranje mjesta početnog požara, intenzitet požara, pravaca njegova širenja, izgled, boja, dim, vrsta gorivog materijala, pojava mirisa, zvukova, atmosferski uvjeti i dr.;
2. pregled dalje i bliže okoline mjesta događaja;
3. prikupljanje građevne i tehničke dokumentacije (tehnološki propisi, skladišne liste, deklaracije robe i ostale obavijesti);
4. pregled vanjske strane opožarenog objekta (izgled otvora, prozora, vrata, stanje brava, lokota, stakala, tragovi kondenzacije dimnih plinova, mjesta proboja plamena);
5. pregled krovne konstrukcije te
6. pregled unutrašnjosti opožarenog objekta.

Dinamički dio obuhvaća vrlo temeljito pretraživanje požarnog krša i pronalazak relevantnih tragova. Ispituju se i ustanovljuju faze razvoja požara te rekonstruiraju činjenice i okolnosti nastanka i širenja požara. Kako u ovom dijelu dolazi do narušavanja integriteta prvobitnog izgleda mjesta događaja, pronađeni tragovi se fiksiraju i nakon kriminalističko-tehničke obrade izuzimaju.

U praksi je istražiteljski rad na terenu vrlo teško u potpunosti razdvojiti na statički i dinamički dio. Naime, oni se nadopunjuju i isprepliću, a kao konačni rezultat daju vrlo pouzdan zaključak o mjestu nastanka nesreće [8].

Pored očevida, bez obzira o kojoj vrsti nesrećom pogođenog industrijskog ili inog objekta s opasnim tvarima je riječ, poduzimaju se i sljedeće istražne radnje: vještačenje, pretraga i privremeno oduzimanje predmeta te izvidne radnje koji obuhvaćaju: prikupljanje obavijesti od tvrtkinih uposlenika i/ili inih građana, pregled prijevoznih sredstava, osoba i prtljage, ograničenje kretanja na određenom području, pregled objekata i dokumentacije, uzimanje otisaka prstiju, fotografiranje i poduzimanje drugih potrebnih mjera i radnji.

#### **7.2.1.1. Postavljanje i provjeravanje održivosti istražiteljskih pretpostavki o uzroku nesreće na temelju tragova i inih istražnih indicija uz pomoć suvremenih analitičkih metoda**

Analitičke metode pogodne za temeljito provjeravanje istražnih hipoteza o mogućem uzroku požara, eksplozije ili neke tehnološke nesreće s opasnim tvarima su posve jednake mnogima onima koje se ujedno rabe i za analize opasnosti i procjene ugroženosti/rizika od nastanka požara, eksplozija i inih nesreća s opasnim tvarima i/ili energijama. Grubo ih se razvrstava na kvalitativne, polukvantitativne (ocjenjske) i kvantitativne (vjerojatnosne).

Najsuvremenije kvalitativne metode su: 1. metoda kontrolne liste, metoda standardiziranih i drugih ispitivanja i provjeravanja karakteristika značajnih za identificiranje,

utvrđivanje i ocjenjivanje opasnosti, 3. metoda sigurnosnih (preventivnih) pregleda, 4. metode indeksa opasnosti ili tzv. bodovne ili ocjenjske metode i 5. metoda studije opasnosti, posljedica, mjera i postupaka ("HAZOP").

Kvalitativne i polukvantitativne metode analize opasnosti i procjene ugroženosti u nizu elemenata su posve ili vrlo slične onima koje danas za svoje potrebe koriste agencije osiguranja imovine i osoba, što je uostalom i logično. Osnovni i opći nedostatak ovih metoda jest taj da se putem njih ne mogu utvrditi određeni problemi koji se manifestiraju u razvoju i nastanku štetnog događaja, a s kojima se nije ranije susretalo, ili u vezi s kojima ne postoje određena ranija iskustva.

Što se tiče kvantitativnih metoda, do danas je razrađen čitav niz kvantitativnih metoda koje se služe logičkim simulacijskim modelima, numeričkim podacima i matematičkim proračunima. Teorijski i praktično sve te metode i njihove varijante mogu se svrstati u jednu od sljedećih pet kategorija: 1. metoda analize opasnosti ("HAZAN") ili metoda "stabla pogrešaka", 2. metoda analize vrsta i oblika pogrešaka i njihovih posljedica ("FMEA"), 3. tehnike predviđanja pogrešaka ljudskog faktora, 4. metoda analize s epidemiološkim pristupom i 5. metoda Monte Carlo.

Na osnovu obrađenih konkretnih slučajeva u ovom Završnom radu pobliže će se obraditi dvije metode: metoda sigurnosnih (preventivnih) pregleda i metoda analize opasnosti ili "stablo pogrešaka".

Sigurnosni pregledi dobro su poznata, vrlo uobičajena, a ponekad i jedina korištena metoda na osnovi koje se donosi konačna ocjena stanja sigurnosti, odnosno ugroženosti ljudi i materijalnih dobara od pojedinih vrsta opasnosti, odnosno izvora ili oblika ugrožavanja. Na temelju rezultata sigurnosnih pregleda daje se sistematski i kritički osvrt na odabrane sigurnosne aspekte stanja i funkcioniranja određenog sustava, toka određenog procesa rada (aktivnosti), ili općenito na provođenje adekvatnih mjera sigurnosti i zaštite. Kod složenijih sustava, procesa ili aktivnosti uobičajeno je da se za takve preglede angažiraju grupe ili timovi stručnjaka iz različitih područja, shodno sadržaju objekta pregleda i procjene ugroženosti. Uobičajeni postupak rada ove stručne grupe sastoji se u provedbi adekvatnih priprema u provedbi pregleda i vršenju analize i procjene sigurnosti, odnosno ugroženosti, donošenju zaključaka i odgovarajućih prijedloga za rad i otklanjanju nedostataka, kao i u odgovarajućim mjerama nadzora, odnosno kontrole nad izvršenjem usvojenih mjera sigurnosti i zaštite [5].

U obrađenim slučajevima nesreća s ispuštanjem ili s oslobađanjem opasnih tvari u okoliš, koje su se dogodile u pogonima bazne kemijske industrije u SAD-u, istraga je u sva tri slučaja pokazala da ni jedan od gore navedenih pogona kemijske industrije nije imao osnovanu grupu ili tim stručnjaka koji bi obavio sigurnosne (preventivne) preglede, niti su angažirale neku drugu tvrtku koja bi za njih obavljala navedene sigurnosne preglede. Realno je za pretpostaviti je kako bi sigurnosni pregledi pridonijeli smanjenju rizika, a možda se čak navedene nesreće ne bi ni dogodile jer je u svakoj od nesreća glavni uzrok incidenta bio upravo ljudski faktor.

U prvom slučaju kod nesreće u DuPontu u Belle-u istragom je utvrđeno da je uprava odobrila korištenje membranskog osigurača koji nije imao zadovoljavajuću pouzdanost kod incidenta s metilnim kloridom, da je kod ispuštanja oleuma glavni uzrok bio puknuće odušne cijevi zbog korozije, jer nije korišten odgovarajući materijal za navedeni cjevovod, dok je za incident s fozgenom glavni uzrok softverski program koji je bio podložan promjenama bez autorizacije ili pregleda, nije automatski inicirao izmjenu crijeva za fozgen u propisanom intervalu, te nije pružao proces podrške kako bi osigurao pravodobnu izmjenu crijeva. Da je u ovom slučaju postojao tim koji obavlja sigurnosne preglede vrlo vjerojatno bi prije ugradnje membranskog osigurača isti testirali ili predložili ugradnju membranskog osigurača od drugog materijala ili dugog proizvođača, čime bi se u potpunosti, ili barem djelomično spriječio prvi

incident u DuPontu. I u druga dva slučaja tvornice DuPont, tim koji bi izvršio sigurnosne preglede bio bi od velike koristi i vjerojatno bi imao značajnu ulogu u smanjenju rizika od nastanka nesreće s po život opasnom tvari upozorivši da se navedeni cjevovod treba obnoviti i da treba postaviti cijevi od odgovarajućeg materijala (jer cjevovod nije obnavljan niti servisiran nekoliko godina), te da je potrebna nadogradnja ili zamjena postojećeg softverskog sustava koji bi javljao i signalizirao da se crijeva za prijenos fosgena trebaju zamjeniti.

U druga dva slučaja, tim stručnjaka koji obavlja sigurnosne preglede također bi bio od velike koristi jer se kod ispuštanja sumporovodika incident dogodio zbog otpada koji je bio kemijski tretiran u bazenu koji nije namijenjen za takvo korištenje i zbog operatera koji nije imao službenu obuku za sve načine tretiranja otpada. Za pretpostaviti je da bi tim stručnjaka, obavljajući sigurnosne preglede utvrdio da bazen nije odgovarajući, ili bi barem obrazovao operatera o načinima pravilnog postupanja s otpadom. Kod nekontroliranog ispuštanja oleuma u Petroliji, u Pensilvaniji, glavni je uzrok bio prekidač za hitne slučajeve koji nije uključivao sigurnosne postavke kao normalan priključak struje, niti je tvornica imala propisanu dokumentaciju u nacrtima tvornice ili proizvodnim procesima. U ovom slučaju, da je postojao, tim za sigurnosne preglede utvrdio bi da navedena tvornica nema odgovarajuću dokumentaciju za priključak struje te bi se vrlo vjerojatno incident spriječio.

Metoda "stabla pogrešaka" je analitička metoda kojom se određuju mogući uzroci pojave potencijalno opasnog/neželjenog stanja nekog tehničkog ili procesnog sustava ili mogući uzroci pojave neke vrste nesreće u svezi s njim. Sustav se analizira u kontekstu njegova okruženja i funkcioniranja kako bi se predvidjeli svi vjerodostojni načini na koje se neželjeni događaj može pojaviti. Stablo kvara je grafički model različitih paralelnih i serijskih kombinacija kvarova koji će rezultirati pojavom prethodno definiranih neželjenih događaja. Kvarovi, propusti i pogreške mogu biti događaji koji se povezuju s neuspjesima funkcioniranja tehničkih sredstava, ljudskim pogreškama ili s bilo kojim drugim štetnim događajima koji mogu dovesti do pojave neželjenih stanja promatranog tehnološkog ili tehničkog sustava.

Kada se uoči određena opasnost u sklopu postojećeg ili nekog planiranog sustava procesa ili aktivnosti, odmah se nameće potreba da se ocijene mjere i postupci koje je potrebno poduzeti radi otklanjanja takve opasnosti ili smanjivanja rizika njenih posljedica. Za donošenje takve ocijene, nužno je poznavanje učestalosti njenog pojavljivanja, njenih odgovarajućih mogućih posljedica i adekvatnog kriterija prihvatljivosti rizika.

Kod jednostavnijih slučajeva, intervencijama se, u smislu sigurnosti i zaštite prilazi odmah, ali ima i slučajeva kada treba izvršiti kompleksnije analize prije odlučivanja i poduzimanja odgovarajućih mjera i postupaka. Prvi korak koji se u tom slučaju čini jest izrada – računalno crtanje, odnosno razvijanje, "stabla pogrešaka" kako bi se realizirale utvrđene opasnosti, počevši od potencijalnog konačnog „vršnog“ štetnog događaja i tragajući unatrag, postupno, u sve detaljnije razrađenim fazama, za svim pojedinim potencijalnim korijenima nesreće, početnim uvjetima, odstupanjima, greškama i aktivnostima koje, svaka za sebe, ili zajedno mogu činiti put ili putove pomoću kojih se u praksi štetni događaj može realizirati, ovisno o vrsti ili karakteru analiziranog sustava, procesa ili aktivnosti, obuhvaćajući, kako tehničke, tako i ljudske greške.

Svrha ovakvog analiziranja opasnosti jest pravodobno uočavanje i otklanjanje svih organizacijskih, tehničkih i drugih nedostataka u pojedinim fazama ili segmentima procesa, ili aktivnosti za koje postoje podaci iz prakse o njihovom relativno učestalom zakazivanju. Poznavanjem vjerojatnosti realiziranja svih relevantnih segmenata u snimljenom "stablu pogrešaka" moguće je izračunati vjerojatnost rizika od pojavljivanja konačnog štetnog događaja. Na taj način vrši se kvantifikacija snimljenog oblika "stabla pogrešaka".

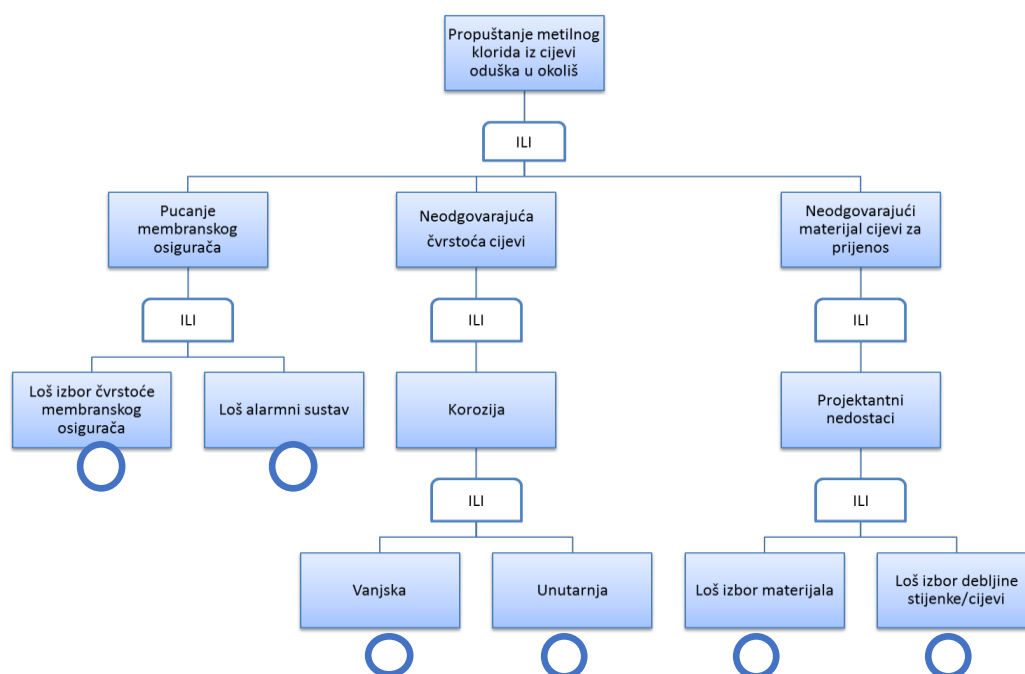
Korist od razrađenog "stabla pogrešaka" je višestruka; može se koristiti samo kvalitetno u svrhu rasvjetljavanja putova nastanka i razvoja, kao i prirode grešaka. Isto tako,

njime se mogu razjasniti uzročni događaji i njihove međusobne ovisnosti. Tako se metoda analize "stabla pogrešaka" može također vrlo uspješno koristiti i prilikom ispitivanja ili istraživanja uzroka nastalih nesreća ili štetnih događaja. Tada se prilikom konstruiranja "stabla pogrešaka" u njega unose svi oni čimbenici koji su mogli pridonijeti nastanku određene nesreće ili štetnog događaja. Zatim se ti svi čimbenici, jedan po jedan, metodom eliminacije ispituju radi utvrđivanja mogućnosti pojave ili odigravanja u stvarnosti. Ukoliko se utvrdi ili ocijeni da nije bilo mogućnosti da se zaista i dogode u sklopu analiziranog štetnog događaja ili nesreće, oni se odbacuju. Čimbenici koji preostanu obično jasno ukazuju na inicijalni uzrok štetnog događaja, ukoliko se prethodno konstrukcijom "stabla pogrešaka" obuhvatilo sve moguće uzroke.

Nedostatak analize metode "stabla pogrešaka" je taj da se putem jednog određenog "stabla pogrešaka" može ukazati samo na one nesretne slučajeve ili štetne događaje koji pridonose nastanku samo jednog određenog, jasno definiranog i naznačenog, krajnjeg štetnog događaja ili nesreće. Zbog toga je prilikom primjene ove metode ponekad potrebno, ovisno o objektu analize, u početku zadati onoliko krajnjih štetnih događaja za koliko se ocijeni da su mogući, te za sve njih razraditi odgovarajuća posebna "stabla pogrešaka".

Najznačajnija prednost jest ta da se ovom metodom, pod pretpostavkom ostvarenih stručnih i savjesno provedenih analiza, mogu pronaći, odnosno otkriti svi, realno mogući putovi realiziranja konačnog štetnog događaja i jasno naznačiti njegovi najkritičniji elementi. To je posebno značajno za daljnji postupak izbora takvih rješenja koja će omogućiti mnogo sigurnije odvijanje analiziranog sustava, procesa ili aktivnosti.<sup>23</sup>

U nastavku rada prikazano je jednostavno "stablo pogrešaka" bazne kemijske industrije na konkretnom slučaju, nesreći u postrojenju DuPont (vidi shemu 1.)



**Shema 1:** Primjer istražne raščlambe mogućeg uzroka ispuštanja opasne tvari u pogonu kemijske industrije DuPonta pomoću kvalitativne metode "stabla pogrešaka" [10].

<sup>23</sup> Podaci preneseni, dopunski objašnjeni i komentirani u PowerPoint prezentacijama gradiva „Planiranje i programiranje ZOP (I. i II. sem., u ak.g. 2014/2015.) Kulišić, D.

### **7.2.1.2. Istragama utvrđeni preventivni propusti u obrađenim primjerima slučajeva i dokazno važni tragovi uzroka nesreća**

Što se tiče istrage u konkretnim slučajevima nesreća, utvrđeno je da su osnovni uzroci, odnosno propusti sljedeći:

- u nastaloj nesreći u DuPontu, u Belleu, kod prvog incidenta s metil kloridom kao što je već navedeno u radu, ljudski faktor je osnovni uzrok zato što je kod dizajna alarmnog sustava membranskog osigurača nedostajalo pouzdanosti, a sama tvornica nije riješila stanje " alarma smetnje". U drugom slučaju, kod incidenta s oleumom, osnovni uzrok nesreće jest taj što se tvornica nije čvrsto oslanjala na industrijski preporučene prakse za korištenje električnog načina zagrijavanja, umjesto zagrijavanja vodenom parom, i zbog puknuća cijevi uzrokovanog korozijom zbog neredovitog servisiranja cjevovoda, dok je kod trećeg incidenta, kod ispuštanja fosgena, glavni uzrok oslanjanje tvornice na softverski program održavanja za iniciranje automatske izmjene crijeva fosgena u unaprijed utvrđenim intervalima i nekorištenje odgovarajućih materijala za izradu crijeva za protok fosgena;
- u nastaloj nesreći u tvornici Indspec Chemical Corporation, Petrolija, Pensilvanija, također je glavni uzrok nesreće ljudski faktor; zbog korištenja priključka za hitne slučajeve kako bi se oleum prebacio iz tlačne komore u bazene za preradu, a taj priključak nije uključivao sigurnosne postavke koje ima normalan priključak, niti je tvornica imala propisanu dokumentaciju za navedeni hitni priključak;
- u trećoj nesreći nastaloj u tvornici Environmental Enterprises, u Cincinatiju, Ohio, također je uzrok ljudski faktor jer su otpadi bili kemijski tretirani u bazenu koji nije napravljen za takvo korištenje, a operateri nisu bili obučeni za tretiranje otpada, niti su imali potrebnu minimalnu razinu znanja iz kemije.

Ključni su nalazi istražitelja koji su tijekom istrage u sve tri nastale nesreće intervjuirali osoblje postrojenja, spasilačke službe, nadzornike i menadžere postrojenja, korporativno osoblje, koordinirali pregledavanje, uklanjanje i skladištenje mogućih materijalnih dokaza, tražili i pregledavali relevantnu dokumentaciju, pregledavali tehničke i industrijske smjernice, standarde i propise, raspravljali o pitanjima hitnih intervencija i službenicima 911 dispečerskog centra, ušli u sporazume o zajedničkom testiranju protokola s Agencijom za zaštitu i sigurnost na radu (OSHA), promatrali metalurška testiranja linije za uzorkovanje odgovarajućih materijala i uređaja i došli do saznanja da je uzrok nesreće u Du Pontu kod nesreće s metilnim kloridom, membranski osigurač koji nije bio pouzdan zbog tehnički nepouzdanog ("smetajućeg") alarma. Kod nesreće ispuštanja oleuma, korozija je uzrokovala curenje oleuma na cijevi ispod izolacije jer cjevovod nije održavan, a kod nesreće s fosgenom utvrdili su kako crijeva nisu bila napravljena od odgovarajućeg materijala.

Dokazno važan trag otkriven u tvornici Indspec Chemical Corporation, Petrolija, Pensilvanija je priključak za hitne slučajeve koji nije funkcionirao kao propisno izveden priključak struje. Uz to je utvrđen nedostatak dokumentacije za hitne slučajeve. U tvornici Environmental Enterprises, u Cincinatiju, Ohio, dokazno važan trag su bili bazeni koji nisu bili tehnički izvedeni za sve načine tretiranja otpada. Neodgovarajuća je bila i stručna osposobljenost operatera, kao i postupak tretmana i upravljački previd kod procesa tretiranja otpada.

### 7.3.1. Odgovori na "zlatna pitanja" istrage kao mjerilo uspjeha istražiteljskog rada

Prilikom istraživanja uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća, ali i u svim drugim slučajevima bilo kakve vrste tehnoloških nesreća, postavljaju se pitanja na koja se treba što preciznije i točnije odgovoriti, a nazivaju se "zlatna pitanja istrage (kriminalistike)". Ta pitanja treba razumjeti kao jedinstvenu cjelinu jer jedino tako se može doći do pravih odgovora i rasvjetljenja neke nesreće ili događaja.

Prvo pitanje "**što se dogodilo?**" podrazumijeva što se u konkretnom slučaju dogodilo, je li to kazneno djelo, prekršaj ili možda neki građevinsko pravni delikt. Drugo pitanje "**gdje se dogodilo?**" odnosi se na mjesto gdje se događaj dogodio (uže i šire mjesto događaja, tragovi, očevici). Treće pitanje "**kada se dogodilo?**" objašnjava vrijeme kada se događaj dogodio ili zbio. Četvrto pitanje je "**kako se dogodilo?**", a podrazumijeva način nastanka, odnosno način izvršenja kaznenog djela. Peto pitanje je "**čime je izvršeno?**" kazneno djelo. Šesto pitanje glasi "**zašto je izazvano?**" i objašnjava zašto se zbio neki događaj, ili koji je bio povod ili razlog izvršenja tog kaznenog djela ili štetnog događaja. Sedmo pitanje je "**s kim je?**" kazneno djelo izvršeno, samostalno ili udruženo, je li bilo poticanja ili pomaganja u izvršenju kaznenog djela. Osmo pitanje je "**koga je pogodilo?**", a objašnjava je li netko ozlijeđen ili poginuo, je li nešto uništeno ili oštećeno i/ili jesu li su pritom nanesene teške posljedice ine vrste, dok je deveto pitanje "**tko je?**" primjerice počinio kazneno djelo, na koji je način sudjelovao u kaznenom djelu, ili tko je pokušao uzrokovati neko kazneno djelo ili štetni događaj.

U obrađenim konkretnim slučajevima nastanka i uzroka požara i eksplozije, te ispuštanja opasnih tvari u baznim kemijskim industrijama koje su se dogodile u SAD-u, odgovori na "zlatna pitanja istrage" su:

#### 1. ŠTO se dogodilo?

Dogodile su se tri nesreće s ispuštanjem opasnih tvari: metilnog klorida, oleuma, fozgena i sumporovodika.

#### 2. GDJE se dogodilo?

Nesreće su se dogodile u baznim kemijskim industrijama u DuPont postrojenju u Belle-u, West Virginia, Indspec Chemical Corporation, u Petroliji, Pensilvanija i Environmental Enterprises, Inc., u Cincinatiju, Ohio.

#### 3. KADA se dogodilo?

Događaji, odnosno nesreće su se dogodile 22. i 23. siječnja 2010. godine, 11. listopada 2008. godine i 11. prosinca 2002. godine.

#### 4. KAKO su se dogodili štetni događaji/nesreće?

Štetni događaji dogodili su se kao posljedica niza nedostataka i propusta u održavanju, prepoznavanju i upravljanju alarmima te zbog slabe komunikacije u izvanrednim situacijama, nedovoljne obučenosti radnika (operatera) i nekorištenja tehnički odgovarajuće tehnološke opreme.

#### 5. ČIME su izazvani štetni događaji/nesreće?

Štetni događaji uzrokovani su zbog membranskog osigurača koji nije bio dovoljno pouzdano izveden da upozori operatere na ispuštanje metilnog klorida, korozije koja je uzrokovala curenje u cijevi oleuma ispod izolacije, neprimjenjivanja vlastitih standarda za izmjenu crijeva za prijenos fozgena, zbog tehnički neodgovarajućeg priključka struje za hitne situacije i zbog korištenja bazena koji nisu bili odgovarajuće tehnički izvedeni za obradu svih vrsta otpada koji je u njima kemijski tretiran.

#### 6. ZAŠTO su se štetni događaji/nesreće dogodili (zbili)?

Štetni događaji su se dogodili zbog propusta u održavanju, ljudskih pogrešaka, nepoštivanja vlastitih sigurnosnih standarda postrojenja, nedostatka u sustavu obavještanja u hitnim slučajevima, neobučenosti radnika (operatera) itd.

7. **KOGA** su štetni događaji/nesreće pogodili?

Štetni događaji prvenstveno su pogodili poginulog radnika, ostale izložene radnike, njihove obitelji, zajednicu i sama postrojenja navedenih pogona bazne kemijske industrije.

8. **TKO** je uzrokovao štetne događaje/nesreće?

Za nastale štetne događaje prvenstveno su odgovorne rukovodne osobe (tehnička vodstva) pogona navedenih tvrtki (DuPont, Indspec Chemical Corporation i Environmental Enterprises, Inc.) jer nisu poštovale vlastite standarde sigurnosti i zaštite i jer nisu omogućili opasnostima primjereno dopunsko obrazovanje i stručno usavršavanje svojim radnicima (operaterima potencijalno opasnih djelova postrojenja).

### **7.3.2. Poštivanje počela istražiteljskog rada kao jamstvo dokazne valjanosti nalaza i mišljenja istražitelja**

Uz "zlatna pitanja istrage", koja su navedena u prethodnom dijelu rada, potrebno je spomenuti i navesti počela istražiteljskog rada koja su izuzetno bitna i važna jer ih moramo poštivati i pridržavati ih se kako bismo što uspješnije došli do pouzdanih materijalnih i nematerijalnih indicija i dobili što vjerodostojnije i točnije odgovore na sva „zlatna pitanja“ istrage, odnosno kako bismo uspješno riješili slučaj stvarnog uzroka nastanka istraživog slučaja štetnog događaja.

Poznata počela istražiteljskog rada su:

- počelo zakonitosti;
- počelo metodičnosti planiranja postupka;
- počelo sumnje (skepse);
- počelo brzine, iznenađenja i operativnosti;
- počelo temeljitosti i upornosti;
- počelo objektivnosti;
- počelo jedinstvenog rukovođenja operativno-taktičkim istražnim radnjama;
- počelo koordiniranosti i suradnje;
- počelo ekonomičnosti u postupanju;
- počelo čuvanja službene/profesionalne tajne i
- počelo humanosti u postupanju.

U konkretnim slučajevima istražitelji su poštovali sljedeća načela:

- počelo zakonitosti - jer su se pridržavali svih važećih zakonskih propisa prilikom odabira operativno taktičkih istražnih mjera i radnji koje su bile najpogodnije za utvrđivanje istine;

- počelo metodičnosti planiranja postupka - jer je istraga od samog početka, pa do završetka tekla po planiranom redosljedu i planu;

- počelo temeljitosti i upornosti - jer su sve poduzete mjere odrađene vrlo stručno i temeljito;

- počelo objektivnosti - jer su na temelju svih poduzetih mjera i radnji došli do objektivne istine o tome što se zaista dogodilo u baznim kemijskim industrijama u DuPont-u, Indspec Chemical Corporation-u i Environmental Enterprises, Inc-u.

- počelo jedinstvenog rukovođenja operativno-taktičkim istražnim radnjama - jer se istražni tim razmjestio i radio prema planu rukovoditelja istrage iz CSB odbora u sva tri slučaja;

- počelo koordiniranosti i suradnje - jer je istražni tim surađivao vrlo usklađeno sa svim inspektorima, osobljem tvrtke, spasilačkom službom te s menadžerima postrojenja.

Jedino počelo koje nisu poštivali u slučaju istrage uzroka nesreće u pogonu bazne kemijske industrije DuPont, u Belle-u a jest počelo brzine, iznenađenja i operativnosti, jer na mjesto događaja istražitelji nisu došli odmah, nego tek 25. siječnja 2010., tj. dva dana nakon što se incident u DuPont-u dogodio. Ovo počelo je iznimno važno, bez obzira postoji li sumnja u postojanje/počinjenje kaznenog djela ili ne, jer što je vremenski razmak manji, uspjeh u otkrivanju svih važnih činjenica o tome što se zaista dogodilo je veći.

## **8. PREPORUKE ZA POBOLJŠANJE STANJA SIGURNOSTI I ZAŠTITE OD POŽARA, EKSPLOZIJA I INIH VRSTA TEHNOLOŠKIH NESREĆA U BAZNOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

Iz nesreća koje su se dogodile u pogonima tvrtki DuPont-u, Indspec Chemical Corporation-u i Environmental Enterprises, Inc. može se puno korisnoga naučiti, a najvažnije je da inženjeri sigurnosti i zaštite moraju poštivati propisana pravila i primjenjivati ih u najvećoj mogućoj mjeri kako se događaji poput onih u navedenim postrojenjima ne bi ponovili.

Za poboljšanje stanja sigurnosti i zaštite od požara, eksplozija i inih vrsta tehnoloških nesreća s opasnim tvarima u baznoj kemijskoj industriji predlažu se sljedeće preporuke:

- edukacija svih zaposlenika, a osobito onih koji rade u doticaju s opasnim tvarima, najmanje svaka tri mjeseca u godini;
- korištenje odgovarajućih materijala za izradu cjevovoda, spremnika, kotlova, peći, posuda itd.
- redovito servisiranje i nadgledanje ispravnosti rada i uporabe svih strojeva, uređaja, naprava i instalacija, a posebno njihovih "sigurnosno kritičnih točaka";
- redovito servisiranje vatrogasnih aparata i opreme;
- redovito servisiranje i pregledi dimovodnih odvoda; električnih sklopova, ispušnih otvora ili sustava, ventilacije, kanalizacije;
- redovito servisiranje i održavanje detekcijskih i alarmnih sustava te redovito ažuriranje i nadogradnja od strane ovlaštenih servisera, s ciljem poboljšanja i što pouzdanijeg funkcioniranja istih;
- edukacija svih zaposlenika u pružanju prve (neodgodive/žurne) pomoći;
- obavezno upošljavanje inženjera sigurnosti i zaštite od požara i eksplozija, zaštite na radu, zaštite okoliša, tehničke i tjelesne zaštite i inog za integralnu sigurnost i zaštitu sigurnosno vrlo osjetljivih postrojenja ključno važnog kadra;
- organiziranje službe ili tima za hitne situacije;
- organiziranje službe/tima ili angažiranje ovlaštenih timova za sigurnosne (preventivne) preglede;
- organiziranje vatrogasne službe unutar samog postrojenja;
- organiziranje zaštitarske službe i postavljanje video nadzora poradi pravodobnog otkrivanja i sprječavanja pokušaja nepovlasnih ulazaka u prostore postrojenja;
- suradnja s lokalnim stanovništvom, upravom općine ili grada poradi njihova informiranja o pravilnim postupcima u slučaju primanja obavjesti o nesreći s opasnim tvarima, kako bi se spriječilo da dođe do nastanka ozljeda ili pogibeljnih situacija po okolno stanovništvo;
- obavezno nošenje propisane vrste zaštitnih sredstava i ine opreme pri radu unutar pogona s opasnim tvarima i energijama;



Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

---

- obavezno testiranje prije ugradnje novih dijelova ili materijala u dijelove tehnološkog procesa;
- obavezno poštivanje svih mjera sigurnosti i zaštite sukladno stručno usvojenim dokumentima načina pravilnog operativnog postupanja pri istovaru/istakanju ili utovaru/utakanju ili pretakanju opasnih tvari;
- označavanje svih dijelova postrojenja pravilnim oznakama o zabrani uporabe otvorenog plamena, pušenja, korištenja neodgovarajućeg alata, kretanja bez ovlaštenja;
- i ine nužne mjere sigurnosti, obrane i zaštite, ovisno o vrsti tehnološkog procesa, operacije i nazočne vrste opasne tvari.

## 9. ZAKLJUČAK

Na osnovi spoznaja stečenih proučavanjem odgovarajuće stručne literature i raščlambe radom predočenih slučajeva tehnoloških nesreća koje su se dogodile u SAD-u, pa i mnogih drugih dobro poznatih iz prošlosti, može se zaključiti da je glavni uzrok nastanka požara, eksplozija i inih vrsta tehničko-tehnoloških havarija s opasnim tvarima, osim u rijetkim prirodnim i nepredvidivim slučajevima, ljudski faktor, odnosno sam čovjek, bez obzira koliko se neprestance težilo postizanju što veće razine sigurnosti i zaštite.

Poznato je kako su od najranijih dana početaka industrijske revolucije, pa sve do danas, požari, eksplozije i oslobađanja velikih količina opasnih tvari, malo po malo, sve ozbiljnije razumijevani prevelikom te dalje nedopustivom prijetećom opasnošću, kako za lokalne zajednice, uposlenike i vlasnike postrojenja tako i za njihovu imovinu i njihov okoliš. Zbog toga se s razvitkom novih tehnologija paralelno nastojalo pronaći i primijeniti što djelotvornija, ali i što ekonomičnija, tehnološka, tehnička i operativna rješenja osiguravanja društveno i poslovno prihvatljive razine sigurnosti, obrane i zaštite od pojava i učinaka njihovih potencijalno opasnih vrsta i oblika kvarova ili otkaza.

Završnim radom objašnjeni su osnovni pojmovi i prikazane podjele najčešće mogućih vrsta i uzroka požara, eksplozija i tehnoloških havarija s opasnim tvarima koji lako mogu biti uzrokom još i prostorno opsežnijih i po posljedicama težih okolišnih nesreća, s naglaskom na one koje se lako mogu dogoditi i koje se povremeno događaju u pogonima bazne kemijske industrije.

Navedeni su temeljni zakonski propisi i neke njima definirane organizacijske i tehničke mjere sigurnosti, obrane i zaštite koje se, kako to razvidno pokazuju prikazani slučajevi tehnoloških nesreća, ne poštuju ili u potpunosti ne primjenjuju, već prečesto puta svjesno zaobilaze kako bi se smanjili „nepotrebni“ troškovi i ostvario što veći profit, bez razmišljanja što se sve može dogoditi i koje su sve moguće posljedice takvog ponašanja.

Uz navedene zakonske propise i neke njima definirane organizacijske i tehničke mjere sigurnosti i zaštite, radom je dat detaljan opis nekih primjera požarno, eksplozijski ili po zdravlje i okoliš opasnih tvari koje se najčešće koriste u proizvodnim procesima bazne kemijske industrije, bilo kao dobavljena sirovina, kao nusprodukt ili produkt proizvodnog procesa.

S obzirom na široku uporabu i proizvodnju golemog mnoštva različitih vrsta požarno, eksplozijski, ekološki i po zdravlje opasnih tvari u baznoj kemijskoj industriji, u završnom dijelu rada obrađena su tri, po tipičnim vrstama/skupinama preventivskih propusta vrlo znakovita i poučna, primjera slučajeva tehnoloških nesreća s opasnim tvarima u pogonima bazne kemijske industrije u SAD-u. Na taj je način predočen prikaz samo nekih od golemog mnoštva realno mogućih uzroka i samo nekih od realno mogućih opasnih posljedica po ljudski život, zdravlje, imovinu i okoliš u slučaju nastanka požara, eksplozije ili tehnološke havarije u pogonima s opasnim tvarima, a sve zbog neprimjenjivanja ili zaobilazanja nužnih organizacijskih, tehnoloških i tehničkih mjera, radnji i postupaka cjelovite i uzajamno kvalitetno integrirane tehnološke sigurnosti, obrane i zaštite.

Ako do požara, eksplozije ili ine vrste tehničko-tehnološke nesreće s opasnim tvarima ipak dođe u nekom od pogona bazne kemijske industrije najvažnije je, čim prije obaviti stručno kvalitetan očevid mjesta događaja. Rad istražitelja na takvim mjestima tehnoloških nesreća vrlo često predstavlja golem profesionalni, multidisciplinarno stručan i psihofizički iznimno naporan izazov. Zbog toga se istraživanja uzroka nastanka požara, eksplozija i tehnoloških havarija s opasnim tvarima nerijetko naziva „krunom istražiteljskog/kriminalističkog rada“. Ona zahtijevaju maksimalan angažman tima stručnjaka iz različitih

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

---

područja ili grana znanosti, struka i vještina te poduzimanje mnogih složenih operativno-taktičkih mjera i istražnih radnji, uz primjenu najsuvremenijih metoda i tehnika koje istražiteljima uvelike pomažu u prepoznavanju/uočavanju, otkrivanju i pronalaženju te tumačenju pronađenih mogućih materijalnih dokaza.

Istraživanje i dokazivanje načina, uzroka, uvjeta i okolnosti nastanka požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima često puta je iznimno složeno, dugotrajno i naporno (jer tragovi prilikom nastanka inicijalnog ili naknadnog požara ili tehnološke eksplozije lako mogu biti u najvećoj mjeri uništeni, a do stvaranja novih ne dolazi), a sa stajališta sigurnosti i zaštite na radu može biti i iznimno opasno po istražitelje, jer može doći do naknadnih fizikalnih eksplozija sa stlačenim plinovima, zagrijanim tekućinama ili do strujnih udara ali i do mnogih drugih opasnih situacija koje mogu biti prisutne tijekom cijelog vremena trajanja pregleda i pretraživanja mjesta nesreće.

Dobro poznavanje i vješto korištenje svih potrebnih operativno-taktičkih mjera i istražnih radnji koje je nužno poduzeti tijekom same istrage, kao i znalacko korištenje odgovarajuće istražiteljske tehnike i opreme, uz strogo poštivanje prije pobrojanih počela istrage, nužno je za što uspješnije dobivanje dovoljno pouzdanih odgovora na sva „zlatna pitanja“ istrage.

Polazeći od povijesnih iskustava i stručnih spoznaja o golemom mnoštvu najrazličitijih realno mogućih vrsta i oblika uzroka i bitnih okolnosti nastanka požara, eksplozija i inih vrsta tehnoloških nesreća s opasnim tvarima, koje lako mogu biti uzrokom i okolinskih nesreća katastrofalnih razmjera (kao u slučaju naftne platforme u Meksičkom zaljevu), može se reći kako ni jedan slučaj požara, eksplozije ili ine vrste tehnološke nesreće s opasnim tvarima nikada nije posve jednak. Zbog toga je striktna primjena i poštivanje relevantnih propisa iz područja tehnološke sigurnosti i zaštite *conditio sine qua non*, kako se u budućnosti nesreće s teškim posljedicama, poput radom opisanih i inih, ne bi više (barem ne često i s najtežim posljedicama) događale.

## 10. LITERATURA

- [1] Aleksić, Ž., Kostić, R., i Krizmanić, M., *Opasnosti od požara u industriji*, Novi Sad Slavija press, Beograd, 1988.
- [2] Aleksić, Ž., Kostić, R., *Požari, eksplozije, paljevine*, Beograd: Naučna knjiga, ISBN 86-23-05050-9, Beograd, 1988.
- [3] *Hrvatska enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, ISBN 953-6036-35-5, Zagreb
- [4] Kazneni zakon Republike Hrvatke (NN 125/11, 144/12)
- [5] Kulišić, D., *Metodika istraživanja požara i eksplozija* (Studijska skripta Visoke policijske škole MUP-a RH), Zagreb, 2003.
- [6] Kulišić, D., Prijedlog sustava razvrstavanja uzroka požara, eksplozija, havarija i nesreća pri radu tehnološke naravi, *Sigurnost*, 40 (1998) 95-121.
- [7] Kulišić, D., Uzroci nezgoda, nesreća, požara i eksplozija: prijedlog sustava razvrstavanja uzroka požara, eksplozija, havarija i nesreća pri radu tehnološke naravi, *Policijska i sigurnost*, 5 (1996) 252-278.
- [8] Pačelat, R., i Zorić, Z., *Istraživanje uzroka požara*, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti, d.d., ISBN 953-6412-53-5, Zagreb, 2003.
- [9] Radmilović, Ž., Rad na mjestu događaja, *Krimarak 12*, Policijska akademija, MUP RH, Zagreb, 2008.
- [10] U.S. Chemical Safety And Hazard Investigation Board, 2010. INVESTIGATION REPORT: E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc., Belle, West Virginia, Methyl Chloride Release, January 22, 2010; Oleum Release, January 23, 2010; Phosgene Release, January 23, 2010 (One Fatality, One Confirmed Exposure, One Possible Exposure), Report no. 2010-6-I-WV
- [11] U.S. Chemical Safety And Hazard Investigation Board, 2009. INVESTIGATION REPORT: Uncontrolled Oleum Release, Petrolia, Pennsylvania, September 2009, (Three towns evacuated), Report no. 2009-01-I-PA
- [12] U.S. Chemical Safety And Hazard Investigation Board, 2003. INVESTIGATION REPORT: Hydrogen Sulfide Exposure, Environmental Enterprises, Inc. Cincinnati, Ohio, December 11, 2002, Report no. 2003-02-C-OH
- [13] Zakon o kemikalijama (NN 18/13)
- [14] Zakon o zapaljivim tekućinama i plinovima (NN 108/95, 56/10)

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

---

- [15] Zakon o prijevozu opasnih tvari (NN 79/07)
- [16] Zakon o zaštiti od požara (NN 92/10)
- [17] Zakon o zaštiti na radu (NN 71/14)
- [18] Zakon o zaštiti okoliša (NN 80/13, 153/13)
- [19] Zakon o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14)
- [20] Zakon o zaštiti i spašavanju (NN 174/04, 79/07, 38/09, 127/10)
- [21] Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13)
- [22] Zakon o prostornom uređenju (NN 153/13)
- [23] Zakon o vodama /NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14)
- [24] Zakon o vatrogastvu (NN 106/99, 117/01, 36/02, 96/03, 139/04, 174/04, 38/09, 80/10)
- [25] [http://www.mzoip.hr/doc/procesi\\_proizvodnje\\_umjetnog\\_gnojiva\\_i\\_cade\\_1.pdf](http://www.mzoip.hr/doc/procesi_proizvodnje_umjetnog_gnojiva_i_cade_1.pdf), pristupila 2015-04-29.
- [26] <https://www.google.hr/search?tbs=isch&q=petrokemija+kutina&ei=tEuMVYOgJYfj7Qb22YKIDw>, pristupila 2015-06-21.
- [27] <http://www.novosti.rs/vesti/planeta.299.html:337674-Sinaj-Nova-eksplozija-u-gasovodu>, pristupila 2015-06-21.
- [28] <http://www.jutarnji.hr/snazne-eksplozije-potresle-tvornicu-streljiva-igman-u-konjicu--jedna-osoba-poginula--radnici-evakuirani/977580/>, pristupila 2015-06-21.
- [29] <http://zastitaisigurnost.com.hr/portal/sumporovodik/>, pristupila 2015-06-22.
- [30] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Amonijak>, pristupila 2015-06-22.
- [31] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=40427>, pristupila 2015-06-22.
- [32] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=58765>, pristupila 2015-06-22.
- [33] <http://translate.google.hr/translate?hl=hr&sl=en&u=https://en.wikipedia.org/wiki/Chloromethane&prev=search>, pristupila 2015-06-22.
- [34] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Sumporna\\_kiselina](https://hr.wikipedia.org/wiki/Sumporna_kiselina), pristupila 2015-06-25.
- [35] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Du%C5%A1i%C4%8Dna\\_kiselina](https://hr.wikipedia.org/wiki/Du%C5%A1i%C4%8Dna_kiselina), pristupila 2015-06-25.
- [36] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Sabota%C5%BEa>, pristupila 2015-06-30.
- [37] <http://www.policija.hr/211645.aspx>, pristupila 2015-06-30.
- [38] <http://zastitaisigurnost.com.hr/portal/amonijak/>, pristupila 2015-07-14.
- [39] [http://www.messer.hr/sheet/STL-Amonijak\\_-odobreno\\_05-09\\_Chemogas.pdf](http://www.messer.hr/sheet/STL-Amonijak_-odobreno_05-09_Chemogas.pdf), pristupila 2015-07-14.
- [40] <http://www.petrokemija.hr/Portals/0/STL/SumpornaKiselina.pdf>, pristupila 2015-07-14.
- [41] <http://zastitaisigurnost.com.hr/portal/nitratna-kiselina/>, pristupila 2015-07-14.

Kovačić, M.: *Mogući preventivski propusti i istražno znakoviti tragovi načina nastanka i uzroka požara, eksplozija i/ili okolinskih nesreća u baznoj kemijskoj industriji*, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij Sigurnost i zaštita – Zaštita od požara, Karlovac, rujna 2015.

---

[42] <http://zastitaisigurnost.com.hr/portal/fozgen/>, pristupila 2015-07-14.

[43] <http://zastitaisigurnost.com.hr/portal/klor/>, pristupila 2015-07-14.

## 11. POPIS SLIKA

**Slika 1:** Pogoni kemijske industrije

**Slika 2:** Požar u obliku "vatrene kugle"

**Slika 3:** Požar uzrokovan eksplozijom u kemijskom industrijskom postrojenju

**Slika 4:** Izgled istražno sporne cijevi oduška prekomjernog nadtlaka i membranskog osigurača

**Slika 5:** Senzor pucanja membranskog osigurača nakon incidenta

**Slika 6:** Novi membranski osigurač

**Slika 7:** Fotografija položaja 2,54 cm (1 inčne) linije za uzorke koji još uvijek nije bio zamijenjen

**Slika 8:** Pojava početnog korozijskog proboja stjenke linije za uzorke oleuma

**Slika 9:** Rupa na cijevi izvana prema unutra na liniji za uzorkovanje oleuma

**Slika 10:** Orijehtacijski prikaz male rupe u odnosu na veliku rupu

**Slika 11:** Korozija na cijevi nehrđajućeg čelika uzrokovana otpalom ljepljivom trakom

**Slika 12:** Probijeni omot od nehrđajućeg čelika i slomljeni PTFE

**Slika 13:** WWT pročišćivač otpadnih voda

## 12. POPIS TABLICA

**Tablica 1:** Amonijak – požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva

**Tablica 2:** Sumporna kiselina – požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva

**Tablica 3:** Dušična kiselina – požarno, eksplozijski i ekološki opasna svojstva

**Tablica 4:** P3H standardna crijeva za rad s fozgenom