



Agnieszka Ubowska¹, Marcin Kotrys

¹ *Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki*

Wydział Techniki Morskiej i Transportu

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

al. Piastów 41, 71-065 Szczecin

e-mail: agnieszka.ubowska@zut.edu.pl

ZAGROŻENIA PODCZAS MAGAZYNOWANIA KWASU SIARKOWEGO W GRUPA AZOTY ZAKŁADY CHEMICZNE „POLICE” S.A.

Streszczenie. Najczęstszym źródłem awarii przemysłowych są zbiorniki magazynowe niebezpiecznych substancji chemicznych. Substancją taką jest produkowany przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. kwas siarkowy. Z uwagi na niebezpieczne właściwości kwasu, istotna jest ocena zagrożeń, jakie niesie za sobą jego magazynowanie. Czy potencjalny wyciek składowanego na terenie zakładu kwasu może mieć wymierne skutki dla otoczenia? Czy środki zaradcze stosowane w zakładach przemysłowych są wystarczające, aby zapobiec skażeniu środowiska, a przede wszystkim zabezpieczyć pracujących w pobliżu pracowników? Aby odpowiedzieć na te pytania, przeprowadzono komputerową symulację rozprzestrzeniania się mgieł kwasu siarkowego w powietrzu dla różnych scenariuszy awarii, skutkujących wyciekami kwasu ze zbiorników magazynowych na terenie Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., z wykorzystaniem programu ALOHA.

Słowa kluczowe: kwas siarkowy, magazynowanie, zagrożenie, skażenie.

HAZARDS DURING THE STORAGE OF SULFURIC ACID IN THE GRUPA AZOTY ZAKŁADY CHEMICZNE “POLICE” S.A.

Abstract. The most common cause of industrial accidents is the malfunction of storage tanks for hazardous chemicals. Such a substance, namely sulphuric acid is produced by Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.. Due to hazardous properties of the acid, it is important to assess the risks that entail its storage. Can potential leakage of

acid stored in the industrial plants have measurable effects on the environment? Are remedies used in industrial plants sufficient to prevent contamination of the environment and, above all, are they adequate to secure the employees working in the vicinity? To answer these questions, we conducted a computer simulation of the spread of the mists of sulfuric acid in the air for various scenarios of accidents that result in the leakage of the storage tanks in the Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., using the ALOHA program.

Keywords: sulfuric acid, storage, threat, contamination.

Wstęp

Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. to jeden z europejskich liderów pod względem wielkości produkcji nawozów mineralnych. W związku z tym, na obszarze Zakładów znajduje się wiele instalacji produkcyjnych, gdzie wytwarzane są substraty wykorzystywane później do produkcji nawozów. Jedną z takich substancji jest szkodliwy, zarówno dla człowieka, jak i dla środowiska, kwas siarkowy (VI) (H_2SO_4). Jest on jedną z najczęściej wykorzystywanych substancji w różnych gałęziach przemysłu. W roku 2014 wyprodukowano w Polsce 106 tys. ton kwasu siarkowego w przeliczeniu na 100%, w roku 2015 już 109,7 tys. ton [13].

W Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. kwas siarkowy produkowany jest od ponad 40 lat z wykorzystaniem metody kontaktowej. Obecnie pracuje pięć ciągów o łącznej zdolności produkcyjnej wynoszącej 3900 ton na dobę. Produkowany kwas przeznaczony jest do dalszej obróbki w Zakładach, między innymi do produkcji kwasu fosforowego oraz bieli tytanowej, ponadto jest sprzedawany jako gotowy produkt.

Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. w związku z charakterem i ilością substancji, jakie znajdują się na terenie firmy, zakwalifikowane zostały do grupy zakładów o dużym ryzyku wystąpienia awarii przemysłowej, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 10 października 2013 r. w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. W związku z tym, Zakłady zostały zobowiązane w ustawie Prawo ochrony środowiska do prowadzenia działań ograniczających ryzyko wystąpienia poważnej awarii do minimum.

Celem artykułu, z uwagi na niebezpieczne właściwości kwasu, jest ocena zagrożeń, jakie niosą ze sobą awarie skutkujące wyciekami kwasu ze zbiorników magazynowych na terenie Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

Właściwości toksykologiczne kwasu siarkowego

Kwas siarkowy (VI) jest jednym z najaktywniejszych kwasów nieorganicznych. Wykazuje silne właściwości utleniające, redukuje się do dwutlenku siarki, szczególnie, gdy jest gorący i stężony. Kwas ten przechodzi w kwasy nadtlenosiarkowe pod wpływem silnych środków utleniających. Ponadto wiąże wodę, dzięki czemu ma właściwości odwadniające, jest także dobrym środkiem suszącym. Podczas działania na substancje organiczne kwas siarkowy odbiera od nich wodę oraz powoduje ich zwęglenie [5]. Kwas siarkowy może negatywnie oddziaływać na człowieka w kontakcie ze skórą, oczami oraz drogami oddechowymi i przewodem pokarmowym w następujący sposób:

- kontakt ze skórą: działanie silnie żrące; wnikanie przez skórę, co może prowadzić do martwicy tkanek; zapalenia skóry (w przypadku wielokrotnego lub ciągłego narażenia),
- kontakt z oczami: poważne oparzenia; chroniczne uszkodzenia wzroku; ślepota,
- połknięcie: działanie silnie żrące; kaszel; wymioty; uszkodzenie dróg pokarmowych (krwawienie z przewodu pokarmowego lub perforacja),
- wdychanie oparów: poważne podrażnienie dróg oddechowych; obrzęk płuc; zgon,
- działanie długotrwałe mgieł kwasu: rak krtani; rak płuc; niszczenie i przebarwienie zębów [3, 12].

Szerokie zastosowanie kwasu siarkowego stwarza zagrożenie dla pracowników różnych branż. Liczba osób narażonych na jego działanie w Polsce to kilkanaście tysięcy, natomiast w USA ponad 775 tysięcy [12, 14]. Według Państwowej Inspekcji Sanitarnej w latach 2006–2010 u pracowników wykonujących pracę w warunkach narażenia na szkodliwe działanie kwasu siarkowego stwierdzono następujące choroby zawodowe:

- kontaktowe zapalenie skóry z podrażnienia (2 osoby),
- nowotwór nosa i zatok przynosowych (1),
- przedziurawienie przegrody nosa wywołane substancjami o działaniu żrącym lub drażniącym (4),
- przewlekłe obturacyjne zapalenie oskrzeli pochodzenia zawodowego (1),
- astma oskrzelowa (1),
- przebyte ostre zatrucie wywołane substancjami chemicznymi (1),
- alergiczne kontaktowe zapalenie skóry (1) [1].

Mgły kwasu siarkowego uważa się za zagrożenie będące najbardziej prawdopodobną możliwością narażenia pracowników na działanie kwasu siarkowego. Mgły te powstają podczas wielu procesów technologicznych, zarówno podczas produkcji samego kwasu, jak i przy jego wykorzystaniu jako półprodukt w innych branżach. Szkodliwość takiego narażenia zależy od:

- miejsca, w którym osiadą krople mgły kwasu w drogach oddechowych,
- średnicy kropeł,
- obecności innych zanieczyszczeń we wdychanym powietrzu,
- wilgotności powietrza,
- głębokości oddechów.

Skutek narażenia ostrego i przewlekłego na mgłę kwasu ma charakter lokalny – ogranicza się wyłącznie do tych tkanek, które bezpośrednio miały kontakt z kwasem. Poza drogami oddechowymi, mogą to być również oczy, skóra czy błony śluzowe. Narażenie ostre powoduje u ludzi objawy wynikające z podrażnienia układu oddechowego, natomiast narażenie przewlekłe skutkuje, poza podrażnieniem układu oddechowego, również zapaleniem przewlekłym oskrzeli i uszkodzeniem szkliwa zębów. Mgły kwasu siarkowego mogą powodować cykliczne uszkodzenia i odbudowę nabłonka dróg oddechowych, co może skutkować nowotworem. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) praca na stanowiskach zagrożonych mgłami mocnych kwasów nieorganicznych zawierających kwas siarkowy powoduje nowotwory złośliwe krtani oraz rzadziej nowotwory złośliwe płuc [3, 12].

Magazynowanie kwasu siarkowego

Przemysłowe zbiorniki na kwas siarkowy są zbiornikami bezcisnieniowymi dwupłaszczowymi, wykonanymi ze stali kwasoodpornej. Zabezpieczone są zazwyczaj antykorozyjną powłoką epoksydowo-poliuretanową. Do magazynowania kwasu siarkowego wykorzystuje się również zbiorniki stalowe z wymurówką z cegły kwasoodpornej lub zbiorniki stalowe wyłożone. Zbiorniki są wykonywane najczęściej jako walce o osi pionowej z płaskim dnem i stożkową pokrywą. Ustawiane są nad poziomem gruntu na taśmowych fundamentach, dzięki czemu można dokonać oględzin i remontów [10]. Zbiorniki z kwasem siarkowym powinny być umieszczone na tacach kwasoodpornych, do których w czasie awarii może spłynąć cała zawartość zbiornika.

W Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. każdy z ciągów produkcyjnych o wydajności 600 ton H_2SO_4 na dobę dysponuje dwoma zbiornikami magazynowymi o pojemności 1200 m³ każdy. Zbiorniki te są oznaczone numerami od 1 do 8. Ciąg VII (o największej wydajności) ma trzy zbiorniki o pojemności 3400 m³ każdy (rys. 1). Kwas można jednak przesyłać z każdego ciągu produkcyjnego do dowolnego zbiornika magazynowego [2].



Rys. 1. Zbiorniki magazynowe kwasu – ciąg VII [foto M. Kotrys]

Zbiorniki wyposażone są w tace wymurowane cegłą kwasoodporną. Na ciągu VII taca o wymiarach 28 m na 70 m obejmuje trzy zbiorniki. Jest ona zakończona progiem o wysokości 1 m, którego funkcją jest zapobieganie wydostaniu się kwasu poza tacę. Ponadto taca posiada odpowiedni spadek poziomu i połączona jest z kanalizacją przemysłową Zakładów.

Uwolnienie kwasu siarkowego ze zbiorników magazynowych

Do wycieku kwasu może dojść wskutek uszkodzenia zbiornika lub jego przelania. Ponadto, kwaśny ściek może powstać podczas operacji takich, jak czyszczenie zbiorników czy wymiana króćców spustowych i wejściowych. Skutkiem wycieku będzie powstanie kwasu siarkowego.

Przykładem zdarzenia, podczas którego doszło do uwolnienia kwasu siarkowego jest wyciek na skutek pęknięcia zbiornika magazynującego 93% kwas siarkowy (VI), do którego doszło 30 sierpnia 2004 roku w Oklahomie. W zbiorniku beciśnieniowym znajdowało się 3770 galonów. Do pęknięcia doszło podczas pobierania kwasu ze zbiornika. W celu neutralizacji wycieku i ograniczenia jego oddziaływania, pracownicy przysypywali rozlewisko wapnem, żwirem i piaskiem. Na skutek uwolnienia kwasu ze zbiornika ludzie odczuwali pieczenie twarzy, gardła, bóle głowy i bóle w klatce piersiowej. Wielu z nich kaszłało i miało trudności z oddychaniem. Czternaście osób wymagało hospitalizacji. Straty przedsiębiorstwa oszacowano na 126 000 \$ [8].

Głównym zabezpieczeniem przed przelaniem są sygnalizatory poziomu, które monitorują i regulują stan napełnienia zbiornika. Wyniki pomiarów są na bieżąco widoczne w pomieszczeniu sterowni, w postaci audiowizualnych wskaźników wartości minimalnych i maksymalnych. Wskazania te pozwalają obsłudze odpowiednio szybko zareagować na potencjalne zagrożenie przelaniem zbiornika.

Przywróceniem instalacji i otoczenia do stanu sprzed awarii zajmują się służby remontowe oraz ratownicy chemiczni wyposażeni w dostępne w Bazie Sprzętu Ratownictwa Chemicznego Wydziału Kwasu Siarkowego profesjonalne urządzenia, takie jak:

- ubrania gazoszczelne/chemoodporne,
- aparaty powietrzne BD COM + maski,
- aparaty powietrzne BD 96 + maski,
- hełmy,
- podhełmowe zestawy łączności,
- obejmy,
- latarki elektryczne.

Ubranie gazoszczelne umożliwia pracę w otoczeniu zanieczyszczonym szkodliwymi substancjami chemicznymi. Chroni użytkownika przed oddziaływaniem gazów, par, aerozoli oraz pyłów. Użytkownik kombinezonu powinien mieć na sobie hełm oraz aparat powietrzny i maskę. Aparaty powietrzne chronią układ oddechowy. Wykorzystywane są do prac w otoczeniu zanieczyszczonego powietrza lub niskiej zawartości tlenu w powietrzu. Zestawy łączności wykorzystywane są przez ratowników w celu komunikacji między nimi, która w warunkach awarii mogłaby być utrudniona. Obejmy zakładane są na pęknięte lub uszkodzone rurociągi w celu zabezpieczenia przed wyciekami substancji znajdującej się w danym rurociągu [4].

Wyciek kwasu siarkowego w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. jest sytuacją niepożądaną, ze względu na zagrożenia, jakie za sobą niesie oraz straty, które może spowodować. Poza stratami finansowymi (związanymi z utratą medium i kosztami neutralizacji obszaru wycieku), wyciek stworzyłby również zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz dla ekosystemów. Z tego względu istotne jest przeanalizowanie różnych potencjalnych sytuacji wycieków.

Analiza stref zagrożenia w przypadku wycieku kwasu

Do oceny skutków dla różnych scenariuszy awarii podczas rozszczelnienia zbiornika z kwasem siarkowym (VI) wykorzystano program ALOHA (Areal Locations of Hazardous Atmospheres) wraz ze współdziałającym programem MARPLOT (Mapping Applications for Response, Planning, and Local Operational Tasks), który jest częścią pakietu oprogramowania CAMEO [6, 7]. ALOHA to program do tworzenia modelu dyspersji. Został wykorzystany do oceny zagrożeń podczas uwolnienia do atmosfery niebezpiecznych substancji

chemicznych w postaci par/gazu. Pozwolił oszacować rozproszenie obłoku chemicznego na podstawie właściwości toksykologicznych i fizykochemicznych kwasu siarkowego. W wyniku symulacji określono m. in. masową szybkość wycieku, całkowitą masę uwolnionej substancji oraz sposób uwalniania substancji. Strefy zagrożenia wyznaczano na mapach, wykorzystując program MARPLOT, co pomogło ocenić skutki danego zagrożenia na obszarze [9]. Z uwagi na to, iż warunki meteorologiczne determinują rozmieszczenie powstałej toksycznej chmury, podczas analizy zostały rozpatrzone różne warunki atmosferyczne, typowe dla okresu zimowego i letniego na analizowanym obszarze:

- warunki zimowe:
 - temperatura powietrza: 3°C,
 - prędkość wiatru: 4,5 m/s,
 - kierunek wiatru: SW,
 - zachmurzenie: 50%,
 - wilgotność powietrza: 83%.
- warunki letnie:
 - temperatura powietrza: 19°C
 - prędkość wiatru: 3,9 m/s
 - kierunek wiatru: W
 - zachmurzenie: 38%
 - wilgotność powietrza: 65%.

Symulację potencjalnych awarii zbiornika magazynującego kwas siarkowy przeprowadzono dla jednego z trzech zbiorników kwasu siarkowego (VI) ciągu VII (rys. 1) w Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. o następujących parametrach:

- średnica: 20 m,
- wysokość: 13,65 m,
- stopień wypełnienia zbiornika: 80%,
- w zbiorniku znajduje się 2 270 760 kg kwasu siarkowego (VI) w stanie ciekłym o temperaturze otoczenia.

Czas uwalniania substancji w programie ALOHA ograniczony jest do 1 godziny.

Program, na podstawie odpowiednich parametrów toksykologicznych, wyznacza strefy zagrożenia AEGL (Actual Exposure Guideline Levels):

- AEGL-1: strefa określająca stężenie toksycznej substancji skutkujące nietrwałymi i odwracalnymi dla zdrowia efektami, takimi jak dyskomfort, podrażnienia czy bezobjawowe efekty skażenia (dla kwasu siarkowego $>0,2 \text{ mg/m}^3$),
- AEGL-2: strefa określająca stężenie toksycznej substancji powodujące nieodwracalne lub poważne i długotrwałe skutki zdrowotne, dodatkowo osobom narażonym niezbędna jest natychmiastowa pomoc medyczna (dla kwasu siarkowego $>8,7 \text{ mg/m}^3$),

- AEGL-3: strefa określająca stężenie toksycznej substancji skutkujące u ogółu populacji bezpośrednim zagrożeniem życia bądź śmiercią (dla kwasu siarkowego $>160 \text{ mg/m}^3$) [11].

Scenariusze awarii

Analizie poddano dwa scenariusze awarii. Dla każdego scenariusza przeprowadzono symulację wycieku kwasu w warunkach zimowych i letnich.

Scenariusz 1

Kwas siarkowy (VI) wycieka ze zbiornika wskutek urwania króćca, którym kwas przesyłany jest do zbiorników przejściowych przed załadunkiem na cysterny kolejowe. W poszyciu zbiornika powstaje otwór średnicy 25 cm na wysokości 1 m nad gruntem. Kwas wycieka na tacę kwasoodporną ograniczoną progiem. W tym przypadku założono niedrożność odpływu kwasu do kanalizacji przemysłowej i wypełnienie całej objętości tacy kwasem. Kwas odparowuje z całej powierzchni tacy.

Scenariusz 2

Kwas siarkowy (VI) wycieka ze zbiornika wskutek urwania króćca, którym kwas przesyłany jest do zbiorników przejściowych przed załadunkiem na cysterny kolejowe. W poszyciu zbiornika powstaje otwór średnicy 25 cm na wysokości 1 m nad gruntem. Kwas wycieka na podłoże utwardzone.

W scenariuszu 2 założono brak tacy kwasoodpornej, która jest wymaganym zabezpieczeniem tego typu zbiorników. Ma ona na celu z jednej strony ograniczenie powierzchni rozlanego kwasu, z drugiej przeciwdziałanie skażeniu gruntu.

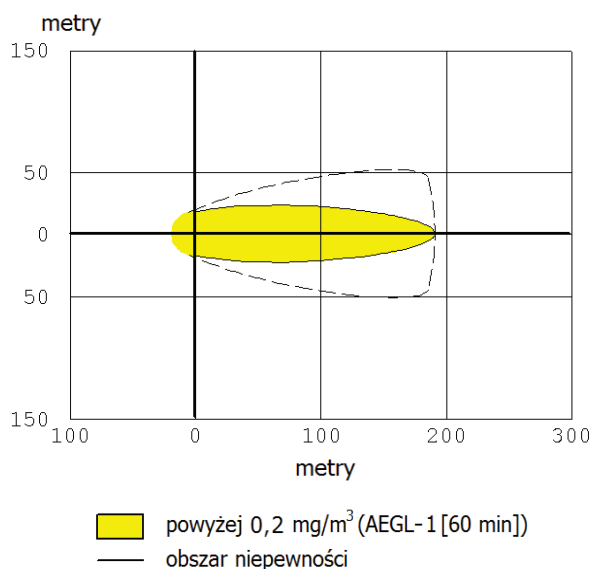
Zestawienie wyników i analiza

Scenariusz 1 – warunki zimowe

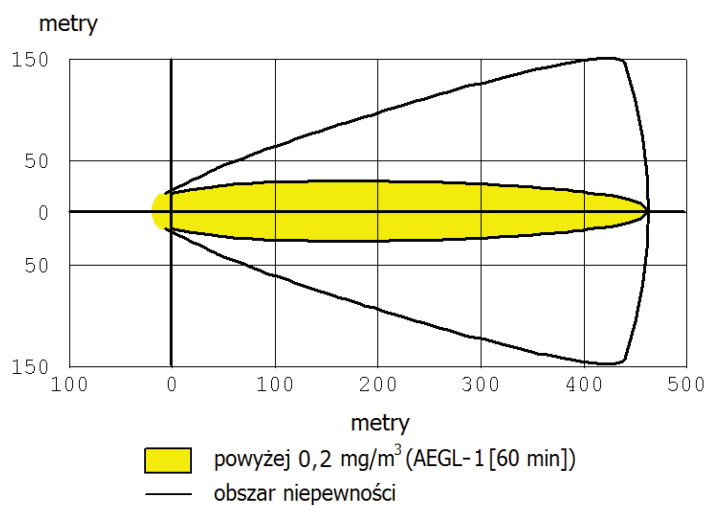
Odparowująca kałuża o powierzchni 1018 m^2 o grubości 1 m. Średnia szybkość odparowywania wycieku wyniosła $23,2 \text{ g/min}$. Ogółem do atmosfery dostało się $1,39 \text{ kg}$ kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 2. Strefy AEGL-3 oraz AEGL-2 nie zostały narysowane przez program, ponieważ przewidywanie dyspersji mniejszych niż średnica kałuży kwasu jest niemożliwe.

Scenariusz 1 – warunki letnie

Odparowująca kałuża o powierzchni 1018 m^2 o grubości 1 m. Średnia szybkość odparowywania wycieku wyniosła $68,5 \text{ g/min}$. Ogółem do atmosfery dostało się $4,09 \text{ kg}$ kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 3.



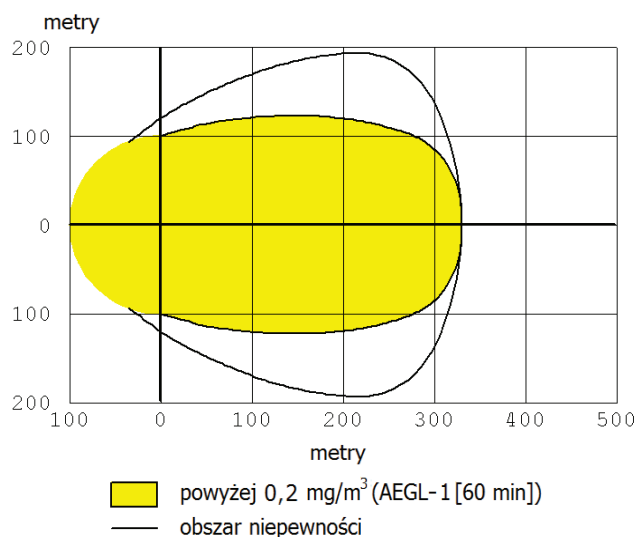
Rys. 2. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 1, warunki zimowe



Rys. 3. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 1, warunki letnie

Scenariusz 2 – warunki zimowe

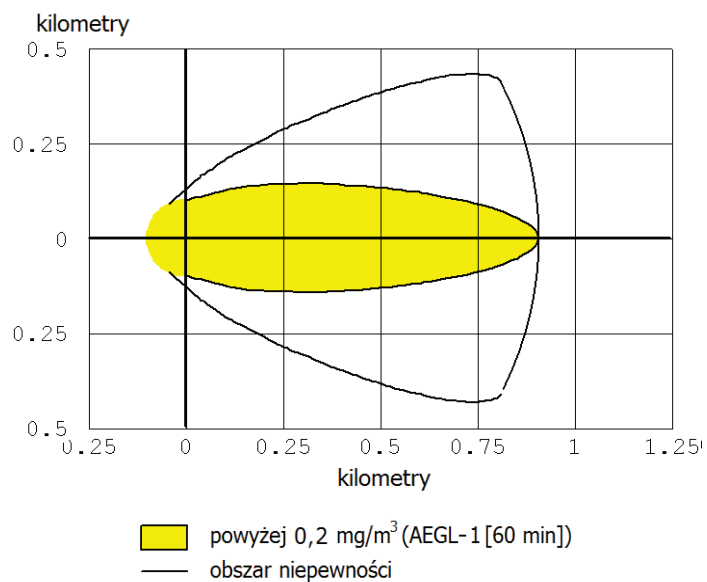
Wyciekająca niepalna substancja tworzy parującą kałużę. Z uwagi na właściwości fizykochemiczne kwasu, program ALOHA ogranicza średnicę kałuży do 200 metrów. Średnia szybkość odparowania wycieku wyniosła 673 g/min. Ogółem do atmosfery trafiło 23,6 kg kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 4.



Rys. 4. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 2, warunki zimowe

Scenariusz 2 – warunki letnie

Wyciekająca niepalna substancja tworzy parującą kałużę. Średnia szybkość odparowania wycieku wyniosła 1,97 kg/min. Ogółem do atmosfery trafiło 69,4 kg kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 5.



Rys. 5. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 2, warunki letnie

W tabeli 1 podano zasięg wszystkich stref analizowanych scenariuszy.

Tab. 1. Wymiary stref zagrożeń [m] dla poszczególnych scenariuszy

	Scenariusz 1 (wyciek kwasu na tace kwasoodporną)		Scenariusz 2 (brak tacy kwasoodpornej, wyciek kwasu na teren utwardzony)	
	warunki zimowe	warunki letnie	warunki zimowe	warunki letnie
AEGL-3	18 m	18 m	100 m	100 m
AEGL-2	18 m	29 m	100 m	155 m
AEGL-1	192 m	464 m	331 m	909 m

W przypadku scenariusza 2 modelowanego w warunkach letnich zasięg skażenia jest największy. Dyspersja kwasu znalazłaby się nad wodami zakładowego portu barkowego (rys. 6). Stężenie kwasu w powietrzu nad wodą osiągnęłoby wartość odpowiadającą strefie AEGL-1 ($0,2 \text{ mg/m}^3$ do $8,7 \text{ mg/m}^3$). Opadnięcie chmury o takim stężeniu nie spowodowałoby znaczącego zakwaszenia wody i nie wywołałoby skutków śmiertelnych u organizmów wodnych (stężenie śmiertelne: 1 g kwasu siarkowego na 1 m^3 wody przy długotrwałym narażeniu).



Rys. 6. Obszary zagrożenia – scenariusz 2, warunki letnie

Największe stężenie mgieł kwasu siarkowego (strefa AEGL-1) występuje jedynie w pobliżu zbiornika. Zastosowanie tacy kwasoodpornej ogranicza zasięg strefy do 18 m, nawet przy założeniu braku jej drożności i uniemożliwieniu ujęcia kwasu do kanalizacji przemysłowej (niezależnie od warunków atmosferycznych). W przypadku braku zabezpieczenia zasięg ten byłby ponad pięciokrotnie większy. Największy wpływ warunków meteorologicznych na transport mgieł kwasu siarkowego obserwujemy dla strefy AEGL-1: dla warunków letnich ma ona 2,5-krotnie większy zasięg niż dla warunków zimowych.

Podsumowanie

Wyniki analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem programu ALOHA wykazały, iż w przypadku uszkodzenia zbiornika z kwasem siarkowym (VI) o największej objętości na terenie Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., poważne skutki awarii nie objęłyby terenu poza analizowanym zakładem. W przyjętych scenariuszach zasięg mgieł kwasu siarkowego o koncentracji w powietrzu zagrażającej życiu objąłby obszar niespełna 20 m od miejsca uwolnienia. Istotny wpływ na rozmiar zagrożenia ma zastosowanie tacy kwasoodpornej ograniczającej powierzchnię rozlewu kwasu, a tym samym obszar jego parowania. W razie awarii pracownicy odpowiedzialni za jej usunięcie wyposażeni są w stosowne środki ochrony indywidualnej zapewniające bezpieczeństwo zdrowia i życia.

Literatura

- [1] Główny Inspektorat Sanitarny, Sprawozdanie z kontroli warunków pracy pracowników zatrudnionych w narażeniu na kwas siarkowy, przeprowadzonych przez Państwową Inspekcję Sanitarną w okresie od stycznia do czerwca 2011 r., Warszawa, sierpień 2011 r.
- [2] Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.: Instrukcja technologiczna procesowa produkcji kwasu siarkowego 2013.
- [3] Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., Kwas siarkowy (VI) 95%, karta charakterystyki, 2010
- [4] Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.: Wewnętrzny plan operacyjno ratowniczy 2014.
- [5] Grzesiak P., Schroeder G., *Kwas siarkowy (VI) – Technologia, ekologia, analityka, ekonomia*. Poznań: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza 1999.
- [6] <http://www2.epa.gov/cameo/cameo-downloading-installing-and-running-aloha> - ALOHA (dostęp: 05.05.2016).
- [7] <http://marplot.software.informer.com/> - MARPLOT (dostęp: 05.05.2016).
- [8] <https://www.osha.gov/pls/imis/accidentsearch>. Accident: 200643005 (dostęp: 07.05.2016).
- [9] <http://www2.epa.gov/cameo/what-cameo-software-suite> - United States Environmental Protection Agency (dostęp: 05.05.2016).
- [10] *Kwas siarkowy – poradnik inżyniera i technika*. Red. Malin K. M. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo – Techniczne 1975.
- [11] Michalik J.S., Gajek A., Słomka L., *Poważne awarie w transporcie drogowym niebezpiecznych chemikaliów (2) – ocena skutków*. Bezpieczeństwo Pracy 2011, nr 4, 6–8.

-
- [12] Pakulska D., Czerczak S., *Kwas siarkowy (VI) – mgły*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2011, nr 3, 95–132.
 - [13] Produkcja ważniejszych wyrobów przemysłowych 2014. Warszawa, GUS 2014.
 - [14] Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2014. Warszawa, GUS 2014.