

Aleš BERNATÍK*

**HODNOCENÍ RIZIK ZÁVAŽNÝCH HAVÁRIÍ VYBRANÝCH
TECHNOLOGICKÝCH ZAŘÍZENÍ OBSAHUJÍCÍCH AMONIAK**

**ASSESSMENT OF RISKS OF MAJOR ACCIDENTS OF CHOSEN INSTALLATIONS
CONTAINING AMMONIUM**

Abstrakt

Amoniak je často používaná chemická látka v různých průmyslových odvětvích, kdy se využívá jeho specifických vlastností především jako chladicího média. Na druhou stranu amoniak představuje významnou nebezpečnou látku pro člověka a životní prostředí z hlediska toxicity. Cílem příspěvku je charakteristika různých technologických zařízení s amoniakem a hodnocení společenského rizika závažných havárií pomocí vybraných metod.

Abstract

Ammonium is a chemical substance frequently used in various branches of industry, when its specific properties, especially as a cooling medium, are utilised. On the other hand, ammonium represents a significant substance dangerous to a man and the environment from the point of view of toxicity. The aim of the contribution is the specification of various installations containing ammonium and the assessment of societal risk of major accidents by means of chosen methods.

Key words: Ammonia, Major-Accident Prevention, Methods of Risk Assessment

Úvod

Cílem příspěvku je charakteristika různých zařízení obsahujících amoniak především z hlediska možných následků havárií na okolí průmyslových podniků. Pro své specifické vlastnosti se amoniak vyskytuje v mnoha průmyslových odvětvích, nejčastěji se využívá jako chladicí médium. Na druhou stranu tyto specifické vlastnosti znamenají významný zdroj rizika pro okolní obyvatelstvo a životní prostředí.

S amoniakem se můžeme setkat ve velkých chemických podnicích (např. surovina pro výrobu kyseliny dusičné), dále pak ve strojovnách chlazení ve farmaceutickém průmyslu a potravinářském průmyslu (pivovary, masokombináty, mlékárny, apod.) nebo se amoniak nachází také na zimních stadiónech pro účely chlazení ledu. Množství amoniaku v takových podnicích se liší především podle velikosti provozu, například velké chemické podniky mají na svém území stovky tun amoniaku, ve strojovnách chlazení se toto množství pohybuje nejčastěji kolem 5 t, ale může dosahovat řádově desítek tun (např. pivovar 25 t, masokombinát 48 t).

* Dr. Ing., VŠB – Technická univerzita Ostrava, FBI, Katedra bezpečnostního managementu, 700 30 Ostrava - Výškovice, e-mail: ales.bernatik@vsb.cz

Dílčím cílem příspěvku je poukázat na rizika provozování vybraných zařízení s různým množstvím amoniaku.

Charakteristika amoniaku

Amoniak (CAS number: 7664-41-7) je za normálních podmínek bezbarvý plyn pronikavého charakteristického zápachu s dráždivými a dusivými účinky. Amoniak je velmi toxický a žíravý (leptavý) a může způsobit vážné dočasné nebo trvalé zranění. Při vyšších koncentracích dráždí ke kašli a k slzení. Amoniak reaguje s vlhkostí na sliznatých tkáních (oči, kůže a dýchací ústrojí) za vzniku hydroxidu, který působí jako žíravina. Klasifikace amoniaku podle nařízení vlády č. 258/2002 Sb. je: R10 (hořlavý), T; R23 (toxický při vdechování), C; R34 (žíravý), N; R50 (nebezpečný pro životní prostředí).

Molekulová hmotnost je 17, hustota par je 0,5967 (vzduch = 1), hustota tekutiny je 0,6175 kg l⁻¹ při 15 °C a 0,7188 MPa. Amoniak je lehce rozpustný ve vodě. Teplota varu je mínus 33,4 °C. Výbušná koncentrace ve vzduchu je 16% až 27% objemových. Bod vzplanutí je 650 °C, kritická teplota 132,4 °C, kritický tlak 11,15 MPa. Amoniak je skladován při tlaku par, to znamená že tlak v zásobníku závisí na teplotě zkapalněného amoniaku. Následuje příklad závislosti tlaku v zásobníku na teplotě amoniaku:

-33 °C	0,1 MPa (bod varu)
-16 °C	0,225 MPa
0 °C	0,425 MPa
20 °C	0,85 MPa
42 °C	1,65 MPa (extrémní podmínky, otevření pojistného ventilu)

Toxikologické hodnoty pro lidi:

- TCLo (inhal): 20 ppm - nejnižší toxická koncentrace pro člověka vdechnutím;
- TCLo (kůže): 1000 ppm - nejnižší toxická koncentrace pro člověka při kontaktu s kůží;
- LCLo (inhal): 5000 ppm - nejnižší smrtelná koncentrace pro člověka vdechnutím;
- IDLH: 300 ppm (500 ppm stará hodnota) - maximální koncentrace, která nevyvolá nevratné změny na zdraví lidí,
- ERPG-1: 25 ppm, ERPG-2: 200 ppm, ERPG-3: 1000 ppm.

Toxicita prostředí: amoniak je škodlivý pro vodní prostředí ve velmi nízkých koncentracích a může být nebezpečný, jestliže vtéká do vody. Amoniak se nekonzcentruje v potravním řetězci.

Nebezpečí požáru: amoniak není lehce zápalný, ale exploze směsi amoniaku se vzduchem se vyskytly v uzavřených prostorech.

NFPA hazard index:

- Zdraví (modrá): 3 - krátká expozice může způsobit vážné dočasné nebo trvalé zranění. Vyžaduje ochranu celého těla.
- Hořlavost (červená): 1 - materiál, který vyžaduje značné zahřátí před zapálením a hořením.
- Reaktivita/stabilita (žlutá): 0 - materiál stálý dokonce v podmínkách ohně, nereaktivní s vodou.

I když má amoniak menší molární hmotnost ($17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) než vzduch ($29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), to znamená, že by měl být lehčí než vzduch, bude se v počáteční fázi úniku ze zařízení chovat jako těžký plyn, protože vliv ochlazování vzduchu převyší klesající hustotu směsi.

Hodnocení rizik vybranými metodami

Pro hodnocení rizik zařízení s amoniakem je možno použít celou řadu metod, od jednoduchých screeningových a indexových metod (Selektivní metoda z Purple Book CPR 18E, IAEA-TECDOC-727, Dow's Chemical Exposure Index), přes systematickou metodu HAZOP, modelování rozptylu úniku toxických látek až po stanovení pravděpodobnosti a společenské přijatelnosti rizik. Cílem je zhodnocení rizik provozování těchto zařízení a posouzení použitelnosti uznávaných metod analýzy rizik pro následující zdroje rizik.

Jako typické zástupce různých zařízení s amoniakem byly vybrány:

- kulový zásobník – 500 t
- železniční cisterna – 50 t
- potrubí s kapalným amoniakem – DN 150
- strojovna chlazení – 5 t
- chladicí jednotka York – 0,4 t

Metoda výběru podle Purple Book CPR 18 E

Metoda výběru (Purple Book CPR 18E, 1999) byla vyvinuta pro odhalení takových zařízení, která nejvíce přispívají k riziku z celého objektu. Takto vybraná zařízení musejí být uvažována při kvantitativní hodnocení rizika (QRA - Quantitative Risk Assessment).

Jednotlivé kroky metody výběru:

- Objekt se rozdělí na nezávislé zařízení (oddělené jednotky).
- Nebezpečnost každého zařízení se stanoví na základě množství látky, provozních podmínek a vlastností nebezpečných látek. **Indikační číslo A** vyjadřuje míru skutečné nebezpečnosti zařízení.
- Nebezpečnost zařízení se stanovuje pro množinu bodů v okolí (na hranici) objektu. Nebezpečnost zařízení na jistou vzdálenost se stanoví na základě známého indikačního čísla a vzdálenosti mezi posuzovaným bodem a zařízením. Míra nebezpečí v posuzovaném bodě se odvodí z hodnoty **výběrového čísla S**.
- Zařízení jsou pro analýzu QRA vybírány na základě relativní hodnoty výběrového čísla S.

Výsledkem metody výběru je zjištění, že kromě chladicí jednotky York vyžadují ostatní zařízení kvantitativní analýzu rizika (QRA), vzhledem k toxickým vlastnostem amoniaku se mohou následky projevit za hranicí objektu. Tabulka č. 1 uvádí příklad výsledků pro vybraná zařízení s amoniakem. Jednotky jsou vybrány pro QRA, jestliže hodnota selektivního čísla S je vyšší než 1 (hodnota indikačního čísla A je ve vzdálenosti 100 m shodná se selektivním číslem S). Z výsledků je zřejmé, že hořlavost amoniaku je překryta toxickými vlastnostmi, které mohou dosáhnout větších vzdáleností.

Tabulka č.1 – Příklad výsledků metody výběru

Zdroj č.	Zařízení	Z hlediska	Množství (t)	Faktory pro provozní podmínky			Mezní množství (t)	Indikační číslo A
				O ₁	O ₂	O ₃		
1a	zásobník	toxicity	500	0,1	1,0	10,0	3	166,6
1b	zásobník	hořlavosti	500	0,1	1,0	10,0	10	50,0
2a	cisterna	toxicity	50	0,1	1,0	10,0	3	16,6
2b	cisterna	hořlavosti	50	0,1	1,0	10,0	10	5,0
3a	potrubí	toxicity	9	1,0	1,0	10,0	3	30,0
3b	potrubí	hořlavosti	9	1,0	1,0	10,0	10	9,0
4a	strojovna	toxicity	5	1,0	0,1	10,0	3	1,6
4b	strojovna	hořlavosti	5	1,0	0,1	10,0	10	0,5
5a	chlad. jednotka	toxicity	0,4	1,0	0,1	10,0	3	0,1
5b	chlad. jednotka	hořlavosti	0,4	1,0	0,1	10,0	10	0,04

Lze konstatovat, že metoda výběru je použitelná pro hodnocení zařízení s amoniakem. Vzhledem k toxickým vlastnostem amoniaku je zřejmé, že tyto zdroje rizika ohroží okolí objektů. Z principů metody výběru je možné odvodit, že zařízení s větším množstvím amoniaku než 3 t představuje riziko ve vzdálenosti minimálně 100 m. S rostoucím množstvím amoniaku poroste i tato nebezpečná vzdálenost. Výsledkem metody výběru je konstatování, že výše uvedená zařízení (zdroje č. 1 – 4) vyžadují kvantitativní hodnocení rizika (QRA).

Metoda IAEA-TECDOC-727

Pro odhad společenského rizika byla použita metoda známá pod označením IAEA-TECDOC-727, která umožňuje pomocí referenčních typových havárií odhadnout velikost zasažené plochy, ztráty na lidských životech a současně i frekvenci ztrát. V tomto směru je metoda jedinečná, výsledky dosažené metodou IAEA-TECDOC-727 jsou použitelné především pro prioritaci, tj. sestavení pořadí závažnosti v souboru různorodých zdrojů rizika (fixní, mobilní i potrubní systémy).

Dosažené výsledky však nelze přeceňovat, jde o screeningovou metodu poskytující předběžné výsledky hodnocení rizik. Odhad ztrát odpovídá předpokladům, na kterých je metoda vybudována. V tabulce č. 2 jsou uvedeny výsledky pro vybrané zdroje rizika, počet ohrožených osob není uveden, protože je závislý na konkrétním umístění zdrojů rizik.

Tabulka č. 2: Příklad výsledků metody IAEA-TECDOC-727

Číslo zdroje	Název látky / zdroje	Množství látky (t)	Vzdálenos t účinku (m)	Četnost událost (případu/rok)
1.	amoniak – zásobník	500	1000	$1 \cdot 10^{-5}$
2.	amoniak - cisterna	50	200	$3 \cdot 10^{-7}$
3.	amoniak - potrubí	DN 150	1000	$1 \cdot 10^{-5}$
4.	amoniak – strojovna	5	100	$3 \cdot 10^{-6}$
5.	amoniak – chlad. jednotka	0,4	50	$3 \cdot 10^{-6}$

Lze konstatovat, že metoda IAEA-TECDOC-727 je použitelná jako předběžný odhad společenského rizika provozování zařízení s amoniakem. Hranice přijatelnosti společenského rizika je stanovena v české legislativě (vyhl. č. 8/2000 Sb.) podle následujícího vztahu:

$$F_p = 10^{-3}/N^2 \text{ pro existující zařízení} \quad (1)$$

$$F_p = 10^{-4}/N^2 \text{ pro nová zařízení} \quad (2)$$

kde:

F_p – přijatelná frekvence,

N – počet ohrožených osob.

Metoda F&EI

Metoda Dow's Fire and Explosion Index je uznávaným standardem v zemích EU při posuzování nebezpečnosti požáru a výbuchu. Použití této metody mělo za cíl potvrzení, že hořlavé vlastnosti amoniaku mají menší význam než jeho toxické vlastnosti. Souhrnné výsledky bezpečnostní studie metodou F&EI pro 2 největší zdroje jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka č. 3: Příklad výsledků metody F&EI

Procesní jednotka	Hodnota materiálového faktoru	F&EI	Stupeň nebezpečnosti jednotky	Poloměr zasažené plochy (m)	Zasažená plocha (m ²)	Celk. Kredit. Faktor
Hlavní substance						
Zásobník amoniaku	4	28	I. Malý	7,1	158	0,87
Cisterna amoniaku	4	31,2	I. Malý	7,9	196	0,87

Z výše uvedených výsledků a praktických zkušeností lze konstatovat, že metoda F&EI je sice použitelná pro zařízení s amoniakem, ale v praxi může být vynechána. Výsledky poukazují na nízkou závažnost těchto zdrojů rizika z hlediska hořlavosti, následky případného požáru nebo výbuchu se projeví pouze v těsné blízkosti zařízení.

Metoda CEI

Metoda Dow's Chemical Exposure Index (Index chemického ohrožení) je relativně jednoduchá metoda pro kvantitativní posouzení potenciačního ohrožení lidského zdraví v blízkosti chemických provozů, kde existuje reálná možnost úniku nebezpečné chemické látky. CEI se používá především pro zařízení určená pro skladování nebo zpracování toxických látek.

Metodou CEI byl stanoven Index chemického ohrožení pro vybrané posuzované zdroje rizika, tj. skladování a přepravu amoniaku. Při oceňování se potvrdilo, že index chemického ohrožení je pro všechny posuzované zdroje vyšší než mezní hodnota indexu 200, a proto zdroje rizika vyžadují další posouzení nebezpečnosti. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka č. 4: Příklad výsledků metody CEI

Nebezpečná látka -procesní jednotka	CEI
1. amoniak – zásobník	436,8
2. amoniak – cisterna	437,5
3. amoniak – potrubí s plynem	263,7
4. amoniak – potrubí s kapalinou	567,7

Lze konstatovat, že metoda CEI je použitelná pro zařízení s amoniakem, ale jejím výsledkem je v těchto případech pouze doporučení další detailnější analýzy. Metoda dále umožňuje stanovit tzv. nebezpečné vzdálenosti na základě ERPG hodnot. Výsledkem je např. nebezpečná vzdálenost 12,5 km pro ERPG-1 (3 mg/m³) jako následek úniku amoniaku z kulového zásobníku. Tyto výsledky jsou v praxi obtížně prezentovatelné, protože tato koncentrace může způsobit pouze nepříjemný zápach.

Metoda HAZOP

Cílem bezpečnostní systematické studie metodou HAZOP je identifikace zdrojů rizika, tj. takových provozních stavů a situací, které se mohou vyskytnout a jsou nebezpečné. Identifikace skutečných příčin provozních odchylek vedoucích k havarijním stavům je výchozím základním předpokladem pro eliminaci zdrojů rizika a zmírňování následků havárií.

Je obtížné na tomto místě uvést konkrétní výsledky metody HAZOP pro jednotlivá zařízení s amoniakem, kdy výsledky jsou prezentovány formou doporučených opatření na snížení rizik managementu podniku. Na základě výsledků metody HAZOP je ale také vhodné sestavovat scénáře typických havarijních situací, proto jsou dále uvedeny jako příklad scénáře pro zásobník a cisternu:

Havárie zásobníku amoniaku

Možné příčiny: - okamžitý únik celého obsahu zásobníku při katastrofické poruše nebo únik velkým otvorem do 1 minuty,
- kontinuální únik připojeným potrubím - utržení výstupního potrubí z kulového zásobníku před první armaturou,
- kontinuální únik malým otvorem - trhлина na zásobníku, (modelován únikem otvorem 10 mm)
- únik potrubím sání čerpadel ze dvou zásobníků.

Rozvoj události: únik kapalného amoniaku z kulového zásobníku do záchytné jímky, odpařování, tvorba toxického mraku par, šíření toxického mraku v závislosti na směru větru.

Frekvence úniku: pro rozsáhlý okamžitý i kontinuální únik je frekvence události odhadována na 5×10^{-7} / rok, pro únik otvorem 10 mm je frekvence události 1×10^{-5} / rok (viz Purple Book).

Bezpečnostní opatření: záchytná jímka, stabilní skrápěcí zařízení, detektory úniku amoniaku, odkalovací ventil zdvojený, pravidelná kontrola stavu zásobníků, zásah hasičů.

Havárie cisterny s amoniakem

Možné příčiny: - kontinuální únik obsahu otvorem v plášti železniční cisterny do 10 minut,
- utržení stáčecího potrubí před první armaturou - nárazem do cisterny nebo potrubí (svár) byl poškozen korozí (DN 80),
- okamžitý únik obsahu otvorem v plášti železniční cisterny do 1 minuty,
- kontinuální únik obsahu otvorem ϕ 1 cm v plášti železniční cisterny.

Rozvoj události: okamžitý nebo kontinuální únik obsahu cisterny do kolejiště, odpařování, tvorba toxického mraku par, šíření mraku v závislosti na směru větru.

Frekvence úniku: : pro poškození cisterny je frekvence události odhadována na $1-5 \times 10^{-7}$ případu/ rok, pro únik z utrženého stáčecího ramene max. 50 mm je frekvence dána počtem stáčení.

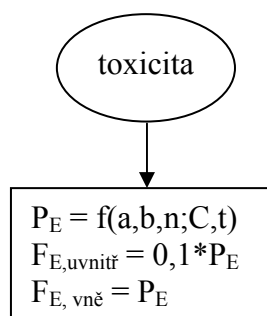
Bezpečnostní opatření: hydraulický rychlouzávěrný ventil, podlahový ventil v cisterně, tepelná ochrana čerpadel a měření zátěže motoru čerpadel, detektory úniku amoniaku na pozici stáčení, instalované havarijní skrápěcí zařízení, zásah hasičů.

Lze konstatovat, že metoda HAZOP je dobře použitelná pro zařízení s amoniakem. Studie je ovšem velmi náročná, vyžaduje zkušeného vedoucího a odpovědný přístup obsluhy zařízení. V průběhu studií HAZOP bývají odhaleny potenciální příčiny závažných havárií.

Modelování rozptylu uniklého amoniaku

Pro potřeby modelování rozptylu toxických látek je nejprve potřeba stanovit hodnocenou koncentraci odpovídající například smrtelnému zranění po 30 min. Předpokládá se, že osoby na ploše zasažené účinkem toxické látky o určité koncentraci nacházející se vně

budov budou fatálně poraněny s pravděpodobností, kterou udává hodnota probitu. Osoby nacházející se uvnitř budov budou fatálně poraněny z deseti procent. Schématicky jsou výpočtové vztahy pro stanovení probitu uvedeny na následujícím obrázku :



Obrázek č. 1 - Vztahy pro výpočet probitu

kde :

$P_E = f(a,b,n;C,t)$ – pravděpodobnost fatálního zranění při koncentraci C a expozici po dobu t (S ohledem na skutečnost, že na zasažené ploše se předpokládá 100 % fatálních zranění, platí : $F_{E,uvnitř} = 0,1$, $F_{E,vně} = 1$)

$F_{E,uvnitř}$ – počet fatálních zranění uvnitř budov

$F_{E,vně}$ – počet fatálních zranění vně budov

Použitá probitová funkce pro odhad fatálního zranění amoniakem :

$$Pr = a + b \times \ln(C^n \times t) \quad (3)$$

$$5 = 7,73667 + 1 \times \ln(C^2 \times 30) \Rightarrow C = 8473 \text{ ppm}$$

kde :

Pr	hodnota probitu odpovídající pravděpodobnosti smrti	(-)
a, b, n	konstanty popisující toxicitu látky	(-)
C	koncentrace	(mg/m ³)
t	čas expozice	(minutes)

Probit umožňuje stanovit koncentraci, která při zadané době vyvolá očekávané následky. Systém ALOHA pak umožní stanovit velikost a tvar zasažené oblasti. Pro stanovené LC koncentrace (pomocí probitu) lze nalézt hranice plochy s odpovídající pravděpodobností fatálního poranění. Pro účely modelování následků expozice obyvatelstva účinkům toxické látky (společenského rizika) lze vyjít z koncentrace LC₅₀ (inhal.,30 min) pro člověka. Koncentrace LC₅₀ byla stanovena pomocí probitové funkce Pr pro amoniak.

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky modelování programem ALOHA 5.2.1. pro vybraná zařízení s amoniakem. Každé zařízení bylo vyhodnoceno pro dva atmosférické stavy: třídu stability D znamenající neutrální podmínky a třídu stability F představující inverzi. Program ALOHA využívá celé řady vstupních údajů pro modelování šíření toxického mraku, je potřeba zadávat především provozní parametry zařízení a klimatické podmínky ovzduší.

Tabulka č. 5: Příklad výsledků modelování programem ALOHA

číslo scénáře	název zdroje	třída stability ovzduší	rychlost větru [m/s]	teplota okolí [°C]	množství amoniaku [t]	unikající množství [kg/min]	rozměr otvoru [mm]	délka mraku [m]
1a	zásobník	D	5	25	550	5 470	125	622
1b	zásobník	F	1,7	10	550	3 850	125	1 600
2a	cisterna	D	5	25	50	2 120	80	379
2b	cisterna	F	1,7	10	50	1 470	80	1 500
3a	potrubí	D	5	25	9	493	157	161
3b	potrubí	F	1,7	10	9	310	157	698
4a	strojovna	D	5	20	7	1 880	80	272
4b	strojovna	F	1,7	5	7	1 290	80	568
5a	chladicí jednotka	D	5	20	0,4	6,6	80	124
5b	chladicí jednotka	F	1,7	5	0,4	6,6	80	215

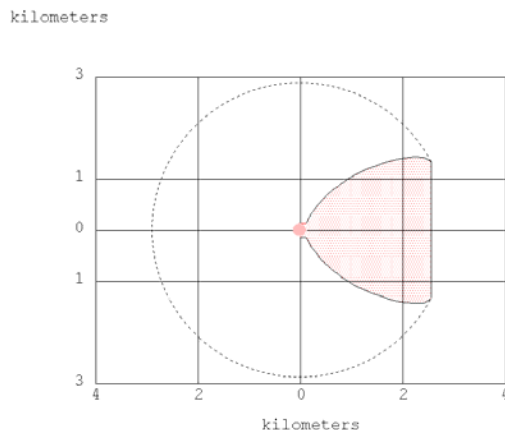
Lze konstatovat, že rozptylový model ALOHA je použitelný pro hodnocení zařízení s amoniakem. Protože je model ALOHA konzervativní, je nutné z tohoto hlediska přistupovat i k výše uvedeným výsledkům. Z výsledků jsou zřejmé větší vzdálenosti dosahu toxického mraku pro inverzní stavy, kdy rozptyl nebezpečných látek je zpomalen.

Společenská přijatelnost rizika

Příklad možného postupu stanovení společenské přijatelnosti rizika je vysvětlen na speciálním scénáři - úniku amoniaku ze dvou kulových zásobníků (2 x 500 t) společným potrubím sání čerpadel (potrubí DN 125). Dále uvedený postup je v souladu s holandskou metodikou (Purple Book CPR 18E). Dílčím cílem tohoto zvoleného příkladu je zároveň ukázka řešení snížení rizika na přijatelnou úroveň.

Při roztržení společného potrubí sání čerpadel z kulových zásobníků dojde k úniku amoniaku z jednoho ze zásobníků, v případě netěsnosti druhého ventilu nebo chyby obsluhy může dojít k souběžnému úniku z obou kulových zásobníků z obou konců roztrženého potrubí (i při odstavených čerpadlech). V takovém případě budou obě ruční armatury obtížně přístupné, délka společného úseku činí cca 40 m potrubí DN 125.

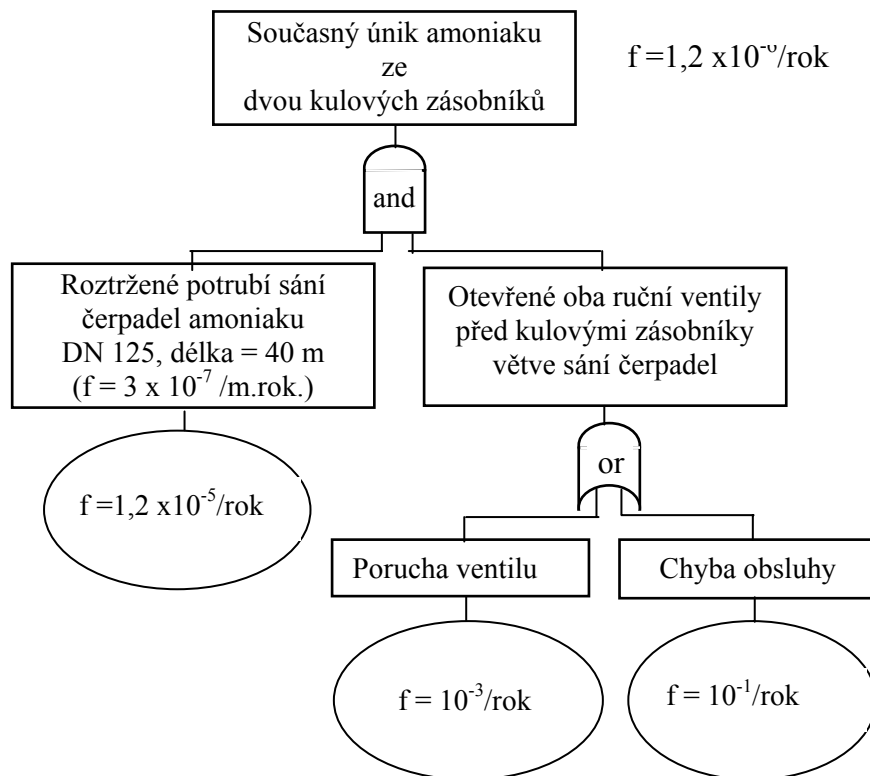
Situaci lze modelovat systémem ALOHA jako únik ze zásobníku z ekvivalentním průměrem DN 176, použitá koncentrace $LC_{50} = 8473$ ppm (stanoveno z citované probitové funkce). Při stabilitě ovzduší F je stanoven dosah mraku do vzdálenosti 2500 m (viz obr. č. 2).



Obrázek č. 2 – Příklad výsledku programu ALOHA

Odhad pravděpodobnosti vzniku události:

Frekvence roztržení potrubí DN 125 je $f = 3 \times 10^{-7}$ /m.rok, při délce potrubního úseku 40 m je frekvence $1,2 \times 10^{-5}$ /rok. Ruční ventil v sacím potrubí před zásobníkem může být netěsný, nebo jde o chybu obsluhy. K úniku ze dvou kulových zásobníků může dojít jen při souběhu obou událostí, tj. otevřeném druhém ventilu a roztrženém potrubí. Pro ruční armaturu lze frekvenci poruchy odhadnout na základě údajů o spolehlivosti armatur, zde $f = 10^{-2}$ - 10^{-3} /rok (LEES, F, 1997). Chybu obsluhy lze odhadnout na základě spolehlivosti lidského činitele v rozsahu hodnot $f = 10^{-1}$ - 10^{-2} /rok (k takové události může dojít jednou za 10 až 100 let). Vyhodnocením stromu poruch získáme frekvenci úniku ze dvou kulových zásobníků při roztrženém potrubí a současně otevřené (netěsné) ruční armatuře jako $f = 1,2 \times 10^{-6}$ /rok. (viz obr. č. 3)



Obrázek č. 3 - Strom poruch pro případ úniku ze dvou kulových zásobníků

Modelování ukázalo, že v případě třídy stability ovzduší F je dosah následků 2 500 m. Nejhorší následky lze očekávat při východním směru větru. Pravděpodobnost výskytu takové události vyplývá z větrné růžice 2,81 % ($P = 0,0281$). Při nezávislosti obou jevů (úniku ze dvou zásobníků společným potrubím a výskytu atmosférických podmínek) lze pravděpodobnost průniku obou jevů stanovit jako aritmetický součin, tj. $3,372 \times 10^{-8}$ ($f = 3,372 \times 10^{-8}$ /rok).

Odhad počtu fatálních zranění :

Při dále vlečky 2 500 m lze očekávat dosah až do města. Zasažená plocha ve městě je odhadována na cca 1000 x 1000 m , tj. 1 km². Při odhadované hustotě obyvatel 25 lidí /ha je počet lidí na zasažené ploše ve městě cca 2500 (100 ha x 25 lidí /ha).

Odhad počtu lidí uvnitř a vně budov :

	$N_{\text{uvnitř}}$	$N_{\text{vně}}$
Den	2325	175
Noc	2475	25

Odhad počtu fatálně zraněných ve městě :

počet	$N_{\text{uvnitř}}$	$N_{\text{vně}}$	Celkem
Den	232,5	175	407,5
Noc	247,5	25	272,5

Odhad počtu fatálně zraněných na silnici:

Délka zasažené silniční komunikace :	3 km
Frekvence průjezdu vozidel :	5000 vozidel /den, tj cca 1/15 sec
Rychlost vozidel	50 km/hod
Doba průjezdu úsekem 3 km :	3,6 min = 216 sec
Počet aut na úseku :	14, z toho 1 autobus
Počet osob ve vozidlech: 2x13 + 1x20 =	46 osob chráněných osob – trvale
Počet osob na zastávce autobusu :	20 osob nechráněných po dobu 12 min
Počet fatálních zranění na silnici :	$46 \times 0,1 + 20 \times 12/60 \times 1 = 8,6$

Odhad počtu fatálně zraněných na železnici:

Délka zasažené železniční komunikace :	3 km
Frekvence průjezdu vozidel :	2 vozidla /1 hod
Rychlost vozidel	60 km/hod
Doba průjezdu úsekem 3 km :	3 min
Doba na zastávce :	3 min
Celková doba zdržení v zasaženém úseku :	6 min, pro 2 vlaky 12 minut z hodiny
Počet osob ve vlaku :	45 osob chráněných osob – trvale
Počet osob na zastávce :	20 osob nechráněných po dobu 12 min
Počet fatálních zranění na železnici :	$45 \times 12/60 \times 0,1 + 20 \times 12/60 \times 1 = 4,9$

Celkový počet fatálních zranění : $407,5 + 8,6 + 4,9 = 421$

Přijatelná frekvence výskytu události s počtem 421 fatálně zraněných :

$$F_p = 10^{-3}/421^2 = 5,6 \times 10^{-9} / \text{rok}$$

Posouzení přijatelnosti společenského rizika:

Z porovnání frekvence výskytu události s následkem 421 fatálních případů a přijatelné frekvence vyplývá, že

$$3,372 \times 10^{-8} > 5,6 \times 10^{-9},$$

společenské riziko posuzované neočekávané události **není přijatelné**.

Návrh opatření: instalace dálkově ovládaných armatur pod kulové zásobníky, instalace detektorů úniku amoniaku do prostoru ke kulovým zásobníkům amoniaku.

Pokud dojde v tomto případě k úniku amoniaku, bude časově omezený, neboť armatury lze uzavřít pokynem z velínu, detektory umožní rychlé odhalení úniku amoniaku. Podle metodiky CPR 18E lze počítat s uzavřením armatur do 10 minut.

Modelováním se prokázalo zkrácení dosahu toxického mraku do vzdálenosti 2200 m, tzn. že bude smrtelně ohroženo 319 osob (stejným postupem hodnocení). Rovněž frekvence takové události klesne na $3,372 \times 10^{-10}$ /rok. Při uvažování události s následkem 319 fatálních případů a přijatelné frekvence vyplývá, že

$$3,372 \times 10^{-10} < 9,8 \times 10^{-9},$$

a společenské riziko posuzované neočekávané události **je přijatelné**.

Závěr

Pro hodnocení rizik zařízení obsahujících nebezpečný amoniak je použitelná celá řada metod. V závislosti na hloubce analýzy je možno doporučit metodu IAEA-TECDOC-727 pro první předběžné výsledky rizik, metodu HAZOP pro identifikace příčin havárií a vytvoření scénářů potenciálních havárií a program ALOHA pro modelování dosahů toxických mraků. Pro stanovení společenské přijatelnosti rizik je vhodné postupovat podle metodiky Purple Book CPR 18E.

Závěrem lze uvést vybraná doporučená opatření na snižování rizik provozování zařízení s amoniakem:

- Rozdělení chladicího systému na dva okruhy – v druhém okruhu je využívána např. solanka a tím dojde ke snížení množství amoniaku, příkladem mohou být některé zimní stadiony, kde kleslo množství amoniaku ze cca 6 – 7 t na 400 kg.
- Instalace dálkových armatur – opatření přispívá k rychlému rozdělení zásob amoniaku v zařízení a tím snížení uniklého množství, v kombinaci s řízením provozu počítačem přispívá ke snížení selhání lidského činitele.
- Instalace havarijní nádrže – v případě úniku amoniaku do záchytných jímek není v řadě podniku dořešena likvidace amoniaku, přečerpání vhodným čerpadlem z jímký do havarijní nádrže by došlo ke snížení množství odpařeného amoniaku.
- Instalace automatického hlásiče úniku amoniaku – instalací čidla by se zvýšila rychlost odhalení úniku amoniaku a tím i rychlost zásahu hasičské jednotky.
- Instalace vodního zkrápění – toto opatření má za cíl snižovat množství odpařujícího se amoniaku, na druhou stranu je potřeba zabránit přímému kontaktu vodního proudu s kapalným amoniakem, čímž by došlo k vyššímu vypařování amoniaku.
- Pravidelné revize zařízení – správná údržba a kontrola stavu zařízení také přispívá ke snižování rizik, např. včasném odhalení koroze pod napětím tlakových nádob.

- Informace občanům – okolní obyvatelstvo je vhodné informovat o správném chování v případě havárií, např. ukrytí v budovách, utěsnění oken a dveří, atd.
- Zastavení silničního provozu – ve spolupráci s policií nacvičovat případné zastavení provozu na blízkých komunikacích.
- Ochrana vodních toků – amoniak je nebezpečný také pro životní prostředí, především je potřeba dořešit úniky kapalného amoniaku do kanalizace a případně do vodních toků.

Literatura

1. Council Directive On the Control Major Accident Hazard of Industrial Activities, 96/82/EC, Commission of the European Communities, 1996. 19 pp.
2. Guidelines for Quantitative Risk Assessment, CPR 18E Purple Book, 1999, Hague.
3. Guidelines for Hazard Evaluation Procedures, AIChE CCPS, 1992, New York.
4. IAEA - TECDOC – 727, Manual for the classification and prioritisation of risks due to major accidents in process and related industries, International Atomic Energy Agency, Austria, 1996.
5. Lees, F.P.: Loss Prevention in the Process Industries. Butterworths, 1980.
6. Manual – Dow's Fire & Explosion Index, Hazard Classification Guide, 7th Edition, January 1994.
7. Vyhláška MŽP č. 8/2000 Sb.
8. www.env.cz.
9. Zákon č. 353/1999 Sb. o prevenci závažných havárií.

Summary

In the contribution, results of the assessment of major accident risks for characteristic installations containing ammonium in various industries are summed up. Methods suitable for risk assessment according to their applicability to relevant phases of assessment, such as IAEA-TECDOC-727, HAZOP, ALOHA, PURLE BOOK, and others are recommended. Basic measures to reduce risks of operating various installations with ammonium are proposed.