

METODICKÝ POSTUP

***"hodnotenia účinkov tepelného efektu a dávky nebezpečných látok
v zóne zasiahnutia "***

spracoval : RNDr. D.SKARBA

Inžinierstvo bezpečnosti technologických procesov "IB"

november 2002

O B S A H

Schéma modelového nákresu - príkladu umiestnenia podnikov a zariadení v nich.....	1
Havárie, ktoré sú príčinou uvoľnenia jedovatých látok, základné hodnotenia.....	4
Význam dávky pre jedovaté látky v havarijných situáciách	7
Stanovenie dávky látok s toxickým účinkom na základe probit funkcie.....	11
Projektovanie - tvorba zón pre jedovaté látky.....	14
Plánovanie - projektovanie zón F a V	16
Vývoj koncentrácie vo vnútri uzatvorených priestorov	17
Hodnotenie zón vo vzťahu k závažným haváriám produkujúcich tepelnú radiáciu.....	20
Postup hodnotenia BLEVE - efektu, identifikačné stopy	32
Podmienky - dôvody poškodenia zásobníkov.....	33
Teplota steny zásobníka a degradácia materiálu	34
Časové údaje poškodenia zásobníkov.....	39
Literatúra.....	41

Ú v o d

Predkladaný metodický postup pre hodnotenie účinkov tepelného efektu a dávky nebezpečných látok v zóne zasiahnutia má za cieľ v pomerne náročnej oblasti, ktorá je skôr v polohe získavania údajov ako v ich poskytovaní, vytvoriť základnú orientáciu v chápaní obsahu pojmov a naplnenia zámeru častí vykonávacích predpisov č. 489/ 2002 Z. z. a 490/2002 Z. z. k zákonu č. 261/ 2002 Z. z. o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Obsahom naväzuje na : *Metodická príručka pre zaradovanie rizikových podnikov s podprahovými množstvami vybraných nebezpečných látok a pre predbežný odhad rizík v podnikoch podliehajúcich režimu zákona o závažných priemyselných haváriách, november 2001.*

Významný dôraz v metodickom postupe je kladený na vytvorenie predstavy o naplnení obsahu tvorby reprezentatívnych scenárov výbuchu pár vriacej kvapaliny (BLEVE) a jeho parametrov, najmä dávky tepelného toku. Má poskytnúť rad vysvetlení pre tvorbu zón z titulu nebezpečných účinkov tepelného prejavu uvedeného reprezentatívneho scenára.

Vyhláška MV SR č. 288/2000 Z. z. ustanovuje technické požiadavky na požiarnu bezpečnosť pri výstavbe a pri užívaní stavieb. V STN 920201 časť 4.4. charakterizuje plošnú hustotu tepelného toku na základe času trvania požiaru a normovanej teploty plynov. Hodnotenie scenára BLEVE je realizované pre extrémny prejav horľavých plynov pôsobenia intenzity tepelného žiarenia na okolie - technologickú, prípadne obytnú zástavbu.

Pozornosť je tiež zameraná na podmienky generovania stavu vytvorenia fireballu - ohnivej guli pri expozícii zásobníkov plameňmi ohňa a stanovenie jej parametrov. Definované sú základné charakteristiky procesov pre vznik BLEVE, ktoré umožnia spracovateľom havarijných plánov získať informácie z ktorých je možné vychádzať k tvorbe hlbších analytických hodnotení v bezprostredných situáciách havárie uvedeného typu. Už zo samotnej podstaty riešeného problému dávky tepelného toku je zrejmé, že ide o problematiku, ktorej obsah spadá skôr do kompetencie skupiny expertov, avšak tak havarijný technik, ako aj špecialista na prevenciu závažných priemyselných havárií musí zvládnuť základné aspekty uvedenej problematiky a na týchto rozširovať svoje poznatky.

Závažná problematika je riešená aj v obsahu reprezentatívneho havarijného scenára typu - výbuchu neohraničeného oblaku plynov a pár (UVCE) v zameraní na dávku vybraných nebezpečných látok. V týchto charakteristikách panuje v súčasnosti viac názorov, hodnotení, prístupov ako si vyžaduje pragmatický prístup k hodnoteniam dávok pre človeka a životné prostredie v havarijných stavoch. Spracovateľ havarijného scenára síce potrebuje vedieť o význame tak referenčnej dávky ako aj doporučenej dávky ale najmä potrebuje jednoznačne stanovené tieto hodnoty. Táto požiadavka nie je k spokojnosti naplnená ani v štátoch EÚ, ktoré sa zaoberajú havarijným plánovaním v zmysle smerníc SEVESO I a II dvadsať rokov, čo prináša nemalé problémy.

V postupe je upriamená pozornosť aj na vývoj dávky v uzatvorenom priestore vzhľadom k tomu, že oblasti v blízkosti priemyselných podnikov budú spravidla riešiť ochranu obyvateľstva v čase havarijného stavu práve jeho ukrytím v domoch a bytoch po ich utesnení s ďalším riadením pre čo najnižšej expozície nebezpečnými látkami, alebo evakuáciou.

Z pohľadu tvorby havarijných scenárov UVCE efektu - tvorby oblakov výbušných atmosfér zmesi výbušných plynov so vzduchom, koncentračné hranice dosahov z pohľadu ich hodnôt nie sú zďaleka v tak problematickej polohe ako vyššie uvedené hodnoty dávky pre toxické látky vo forme plynov a pár. Vystupuje tu však ďalší problém a tým je prognóza a stanovenie tlakových účinkov po vzniku výbuchovej reakčnej premeny.

V úvode metodického postupu upriamujeme pozornosť na chronologickú postupnosť - vytvorenie schémy - okolité objekty a zariadenia a následne tvorba a hodnotenie reprezentatívnych scenárov typu UVCE a BLEVE. Modelový príklad nákresu - schémy má za cieľ upriamiť pozornosť na fakt, že oba uvedené reprezentatívne scenáre, ak dôjde k ich reálnemu naplneniu obsahu sa odohrávajú v reálnom priestore podniku a v jeho viac alebo menej blízkom okolí. Navyše, ak zohľadníme aj možnosť stupňovania - eskalácie havarijného stavu s potenciálnymi prejavmi domino efektu, musíme zvážiť možné dôsledky na celý okolitý priestor, pretože tento môže byť potenciálne ohrozený účinkami vyššie uvedených reprezentatívnych havarijných scenárov. S týmto vedomím je nevyhnutné postupovať pri tvorbe hodnotiacich parametrov modelových scenárov, preto považujeme za nevyhnutné spracovať pre ten ktorý podnik, ktorý napĺňa požiadavky v zmysle zákona č. 261/2002 Z. z. nákres - schémy, ktoré sú na obr. č.1 a 2 a predstavujú doporučenú formu. V uvedenej schéme je možné po spracovaní scenárov, pomerne prehľadne znázorniť dosahy tak oblakov s toxickými účinkami ako aj oblakov s výbušnou atmosférou, vrátane zón s dosahom tepelného toku. Vyššie uvedené napĺňa prieskum a na základe neho prognózovaný značný počet podnikov na území SR u ktorých je predpoklad, že budú spĺňať kritériá podnikov kategórie A a B. Ak teda zvážime aj počet podnikov - objektov s pod prahovými množstvami vybraných nebezpečných látok a objekty- podniky, ktoré budú dotknuté scenármi vo väzbe na plán ochrany obyvateľstva, potom požiadavka spracovania vyššie uvedených schém významne vzrastá.

Ako prvá časť obsahu metodického postupu vystupuje charakteristika dávky pre toxické účinky vybraných nebezpečných látok z dôvodu spracovania scenárov tak pre toxické ako aj výbušné plyny a pary. Pre skupinu vybraných nebezpečných látok tvoriacich so vzduchom výbušné zmesi by mali byť spracované scenáre aj s tlakovými účinkami na okolie. V pomerne veľkom počte analyzovaných havarijných stavov sú práve tlakové prejavy počínom k narušeniu technologického celku s následným prejavom požiaru, ktorý následne vytvára podmienky pre scenár typu BLEVE. Špecifikácia parametrov zásobníkov k vývoju a priebehu naplnenia BLEVE má skôr orientačný charakter s cieľom upriamiť pozornosť na symptómy možného vzniku fireballu, vrátane identifikačných znakov pre vyhodnotenie havárie s reprezentatívnym scenárom typu BLEVE.

Vzhľadom na zložitosť problémov, ktoré predkladaná metodika zahŕňa vo svojom obsahu je dôvodný predpoklad vytvárania systémového prístupu poskytovania ďalších informácií a parametrov k naplneniu a tvorbe súboru scenárov pre oba uvedené reprezentatívne scenáre.

Schéma modelového nákresu - príkladu umiestnenia podnikov a zariadení v nich.

Obrázok 1 znázorňuje a popisuje priemyselnú oblasť spolu s merítkom vzdialeností pre rýchlu orientáciu vzdialeností zariadení a objektov jednotlivých podnikov A, B, C.

Obrázok 2 predstavuje obdobnú schému s očíslovaním jednotlivých zariadení, čo napomáha k rýchlej orientácii, najmä vo veľkých podnikoch s viacerými rozľahlými technologickými celkami, ktoré môžu navzájom vytvárať väzby vzájomných účinkov pri tvorbe scenárov U VCE a BLEVE.

1. Popis priemyselnej oblasti :

popisovaná hodnotená oblasť je fiktívna, pričom celkom zámerne predstavuje komplex priemyselnej oblasti, kde je niekoľko podnikov, ktoré sú pomerne blízko a majú prítomné vybrané nebezpečné látky. Uvedený nákres slúži na posúdenie a prezentáciu potenciálneho vzniku reprezentatívnych havarijných scenárov až po vznik domino efektu.

Podnik A - je časť rafinérie, pričom zahŕňa :

- procesnú sekciu (destilácia palivového oleja),
- dva atmosferické zásobníky (palivový olej, destilácia),
- sekcia zásobníkov skvapalnených uhl'ovodíkových plynov (LPG),
- železničnú vlečku so zariadením na nakladanie a vykladanie horľavých látok,
- administratívna budova,
- laboratórium,
- kontrolne stanovište.

Podnik B - miesto produkcie toxických látok

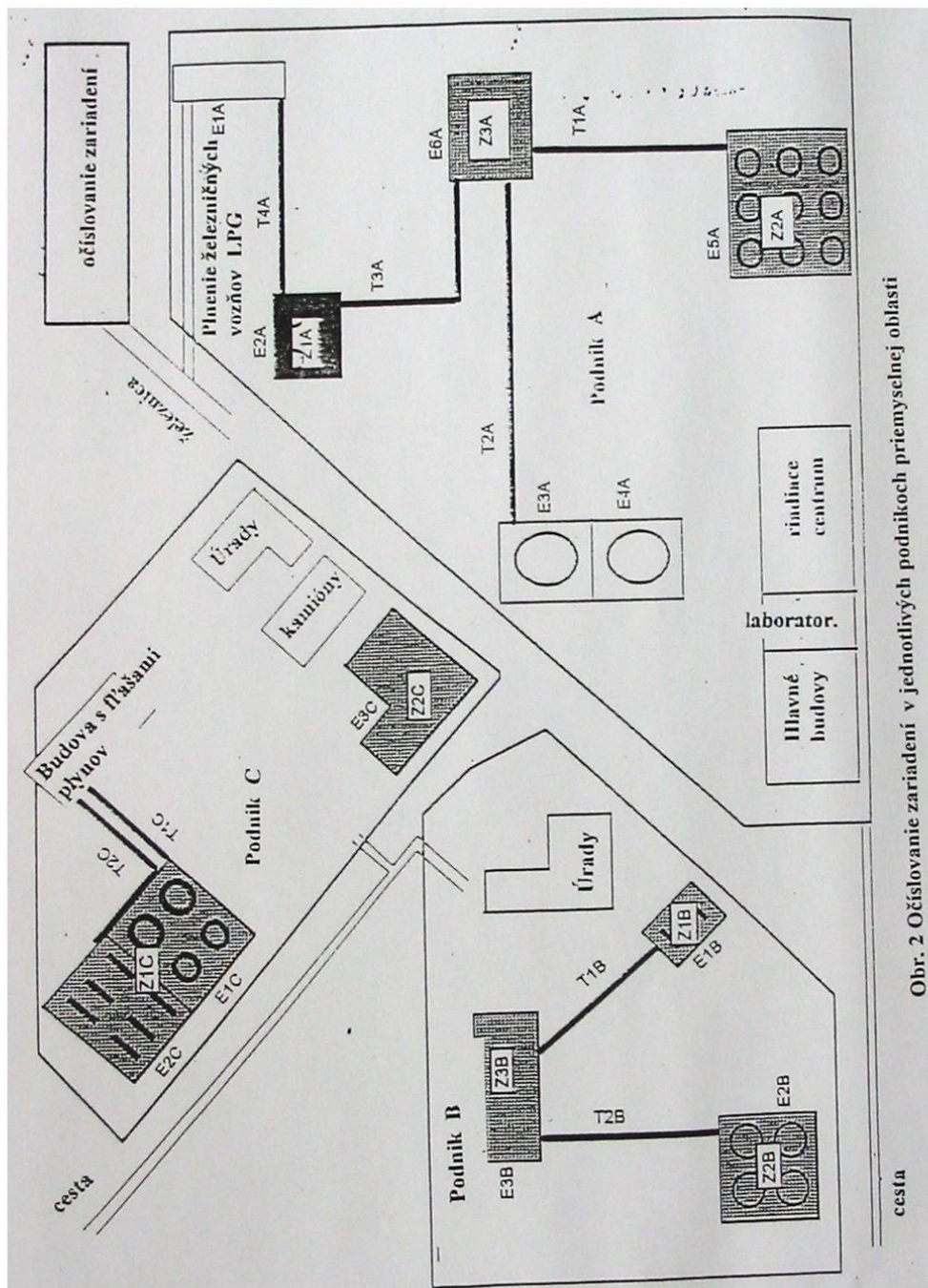
Podnik je miestom produkcie toxických látok (napr.: pesticídov). Je lokalizovaný v smere severozápadne od podniku A. Podnik B zahŕňa nasledovné sekcie :

- časť - zásobník chlóru,
- procesnú časť,
- zásobníky vyrobených produktov (pesticídov),
- hlavnú budovu.

Podnik C - prítomnosť vybraných nebezpečných látok (VNL) v zásobníkoch.

Podnik je aktívny v náplniach VNL v zásobníkoch. Je situovaný severne od podniku A, severovýchodne od podniku B. Zahŕňa nasledovné sekcie :

- sekcia nádrží - zásobníkov skvapalnených uhl'ovodíkov (propán - bután PB),
- sekcia fliaš s uhl'ovodíkmi (PB) - budova,
- valcové zásobníky s plynom



Obr. 2 Očíslovací zariadení v jednotlivých podnikoch priemyselnej oblasti

Havárie, ktoré sú príčinou uvoľnenia jedovatých látok, základné hodnotenia

Medzi variantné scenáre, ktoré sa môžu stať v podnikoch, ktoré spracúvajú a vyrábajú jedovaté látky a plyny, ktoré vytvárajú v zmesi so vzduchom výbušné atmosféry, vrátane ich generovania v havarijných stavoch, je nadmerná emisia jedovatých a výbušných látok vo forme pár a plynov do atmosféry, pričom sú vytvárané najnebezpečnejšie a najobtiažnejšie simulované stavy ohrozenia života a zdravia ľudí a životného prostredia.

To, čo robí tento úkaz - vyššie definované nebezpečné stavy tak zložitým, je veľký počet premenných, napríklad fyzikálny stav látky v čase emisie (plyn, skvapalnený plyn, kvapalina alebo pevná látka), výtok - únik (okamžitý alebo kontinuálny), mechanizmus transformácie do atmosféry - priamo vo forme plynov alebo so zohľadnením vyparovania pre kvapaliny a rýchlosť a povaha atmosférickej disperzie, ktorá je závislá od meteorologických podmienok. Naproti tomu skutočná jedovatosť látky, rozsah disperzie a stupeň zotrvačnosti v prostredí určuje úroveň nebezpečenstva. Dostupnosť prahových hodnôt na určenie zón zasiahnutia je veľmi zložitá a komplexná záležitosť, pretože nie je možné získať priamo informáciu o toxickom účinku o efekte účinku na živé bytosti a životné prostredie pri veľkom počte kontinuálne narastajúceho množstva jedovatých chemických látok používaných v priemysle s výnimkou informácií z reálnych vzniknutých havárií. V období rokov 1926 až 1997 bolo vo svete zaregistrovaných 3222 veľkých priemyselných havárií (škoda jednej - viac ako 1 milión USD) a zrejme nie sú všetky. V súčasnosti je na svete známych viac ako 8 miliónov chemických látok, každý rok pribúda približne 500 až 1000 nových chemických látok. Ročne sa používa približne 70 000 chemických látok. V roku 1992 predstavovala svetová produkcia chemických látok množstvo 400 miliónov ton. Svetová produkcia odpadov v roku 1990 predstavovala približne 9 miliárd ton, pričom z tohto množstva bolo približne 300 miliónov ton nebezpečného odpadu. Podľa niektorých informácií úniky chemických látok do životného prostredia ovplyvňujú zdravie 4 až 5 miliárd ľudí.

Experimentálny výskum vplyvov jedovatých látok na zvieratách má limitovanú hodnotu pre ľudí, pretože vo väčšine prípadov sa histopatologické a klinické štúdie podstatne líšia v závislosti od druhu testovaných zvierat. Rovnako tak extrapoláčne faktory nie sú spoľahlivo a jednoznačne stanovené pre väčšinu substancií.

Nedostatok regulačných štandardov - noriem v EÚ pokiaľ sa týka ustanovenia prahovej úrovne alebo kritérií presnejšieho vymedzenia pre projektované zóny jednoznačným stanovením toxicity je vážnym problémom. Tento stav vedie k rozdielnemu zvažovaniu prahových úrovní v rôznych krajinách a potom aj rôznemu hodnoteniu rozsahu a závažnosti havárie.

Prahové úrovne pre jedovaté a výbušné látky v havarijných stavoch.

Je to neobyčajne dôležité mať adekvátnu prahovú úroveň pre uvoľňovanú jedovatú látku do vzduchu - atmosféry. Na jednej strane veľmi konzervatívne priblíženie by prinieslo neúmerné ochranné opatrenia na veľmi rozsiahlych územiach; pričom opačný odhad by mohol viesť k vážnym ohrozeniam zdravia ľudí, u ktorých sa vopred predpokladalo, že sú v bezpečí.

Pre vybrané nebezpečné látky, ktoré vytvárajú v zmesi so vzduchom výbušné atmosféry sú koncentrácie pre stanovenie dosahu výbušného oblaku v definovanej lokalite určené

pomerne jednoznačne vo forme dolnej a hornej medzi výbušnosti, stechiometrickej koncentrácii, prípadne detonačnými medzami. Tieto hodnoty sú prístupné v tabuľkových formách v rôznych prameňoch a obsahujú ich aj karty bezpečnostných údajov látok. Nastávajú skôr problémy s určením stupňa konverzie uvoľnenej výbušnej látky do oblaku a stanovenie jeho veľkosti vo vzťahu k vygenerovanému pretlaku pri rôznych stupňom výbuchovej reakčnej premeny od deflagrácie cez explozívne horenie až po detonáciu.

Prahové úrovne pre uvoľňované jedovaté látky používané v oblasti hygieny na zamedzenie chorôb pri práci, ktoré sú navrhované pre bežné environmentálne situácie v priemyselnom kontexte a pre dlhodobé expozície (8h/deň, počas rokov) nie sú vhodné pre použitie a extrapoláciu na havarijné situácie. Z toho dôvodu môžu byť a aj sú odlišné kritériá uplatňované pre nebezpečné situácie - havarijné stavy. V ďalšom texte je možné uviesť inštitúcie, ktoré vytvárajú hodnotiace kritériá - prahovú úroveň pre definované vybrané nebezpečné látky, sú to :

Národný ústav bezpečnosti a hygieny práce (NIOSH) "National Institute for Occupational Safety and Health" dostáva do návrhu mieru bezprostredné - okamžité nebezpečenstvo pre život alebo zdravie IDLH [1], definovanú ako koncentráciu znesiteľnú počas tridsiatich minút pre najviac exponovaných ľudí bez vážnych symptómov alebo nezvratných (ireverzibilných) efektov pre ich zdravie. Toto kritérium by malo byť aplikované a platné pre pracovníkov. Jeho aplikácia - extrapolácia na ľudí všeobecne, by bola diskutabilná, vzhľadom k tomu, že zahŕňa ľudí, ktorí sú viac citliví, ako mladých, alebo starších ľudí a iných v špecifických okolnostiach (chorých, tehotné ženy atď.) Avšak je to najširšia dosiahnuteľná databáza - spektrum, ktoré zahŕňa 350 látok.

Národná výskumná rada (NRC) "National Research Council" predložila návrhy dvoch súborov hodnotení [2] :

(EEGLs) Emergency Exposure Guide Levels - Príručka pre úrovne nebezpečných expozícií pre vojenský personál a Short Period Guide Levels (SPEGLs) Príručka pre krátkodobé úrovne nebezpečných expozícií. Môže byť vedená polemika k vyššie uvedenému čo sa týka IDLH pomerov o EEGLs. SPEGLs je naproti tomu aplikovateľný pre väčšinu populácie v nebezpečných - mimoriadnych situáciách - havarijných stavoch. Zoznam súboru látok, ktorý je k dispozícii, je veľmi limitovaný.

Americká asociácia pre priemyselnú hygienu " American Industrial Hygiene Association" [3] publikovala takzvaný Emergency Response Planning Guide (ERPG). Príručka plánovania havarijnej odozvy, ktorá je aplikovateľná pre väčšinu populácie v nebezpečných situáciách. Tento je rozdelený na nasledovné skupiny :

ERPG -1 Pod touto koncentráciou môžu exponovaní počas hodiny alebo menej očakávať malý nevýznamný a prechodne pominuteľný efekt na ich zdravie, alebo vnímať jasne definovaný zápach.

ERPG - 2 Pod touto koncentráciou môžu exponovaní počas hodiny alebo menej očakávať nezvratné efekty na ich zdravie alebo akýkoľvek iný symptóm, ktorý by im znížil schopnosť uskutočňovať osobnú ochranu.

ERPG - 3 Pod touto koncentráciou môžu exponovaní počas hodiny očakávať život ohrozujúce efekty.

Databáza obsahuje 35 látok a 25 ďalších sa študuje.

TNO (Netherland Organization for Applied Science Research - Holandská spoločnosť pre výskum aplikovanej vedy) publikoval monografiu [4] o určení rizikových zón pre 300 horľavých, výbušných a jedovatých látok definujúc pre posledne menované päť úrovni efektu - účinku :

B1 : slabé dráždenie - dávka odpovedá dvojnásobku STEL úrovne (krátkodobá hraničná expozičná hodnota) alebo ak to nie je vymedzené, trojnásobku špecificky definovanej úrovne,

B2 : vážne dráždenie - táto koncentrácia ak trvá tridsať minút môže spôsobiť akútne dráždenie 50 % exponovanej populácie,

B3 : vratné (reverzibilné) poškodenie - táto koncentrácia ak trvá tridsať minút, môže spôsobiť vratné poškodenie 50 % exponovanej populácie,

B4 : nevratné (ireverzibilné) poškodenie nie je explicitne (jednoznačne) definované v citovanej monografii, pretože význam je zrejмый,

B5 : smrteľný účinok : táto koncentrácia ak trvá tridsať minút, môže byť smrteľná pre viac ako 50 % zasiahnutej populácie,

Pre všetky študované jedovaté látky boli zavedené koncentračné hodnoty vypočítané pre desať minút expozície. Tieto odpovedajú zónam : B2 (nebezpečná zóna), B3 zóna poškodenia a B5 - smrteľná zóna.

Porovnávaním týchto štyroch kritérií definovaných uvedenými inštitúciami môžeme prísť k záveru, že existujú významné ťažkosti pri porovnávaní úrovní, ktoré navrhli citované organizácie, kvôli rozličným populáciám alebo rozličným uvažovaným expozičným časom.

Tabuľka 1 [5] Ukazuje prahové úrovne navrhnuté TNO (pre nebezpečné situácie a vratné poškodenia) IDLH (NIOSH) a ERPG 2 a ERPG 3 (AIHA) pre deväť látok najviac používaných v chemickom priemysle. Veľké rozdiely medzi nimi je možné pozorovať v hodnotách expozičných časov.

Tabuľka 1 Prahové úrovne (v mg/m³) pre niekoľko látok v mimoriadnych - havarijných situáciách.

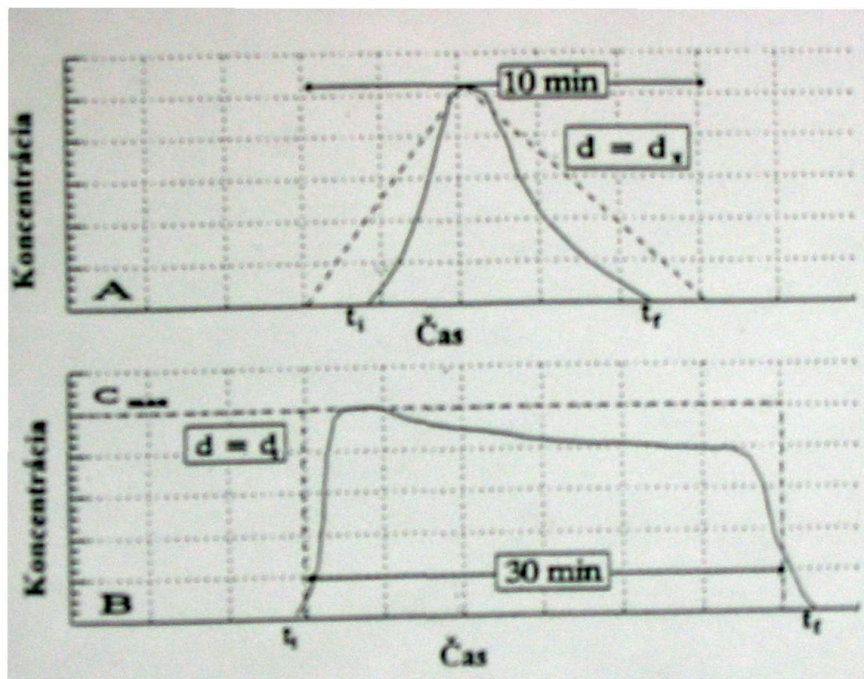
Názov inštitúcie	TNO		NIOSH	AIHA	
Čas expozície t _{exp} .	t _{exp} = 10 min		t _{exp} = 30 min	t _{exp} = 60 min	
Názov látky	1.nebezpečné 2.poškodzujúce 1. 2.		IDLH	1.ERPG-2 2.ERPG-3 1. 2.	
AKROLEIN	2.1	10	11.5	1.15	6.9
AMONIAK	100	420	340.0	136	680
BRÓM	8	40	66.0	6.6	33
CHLÓR	30	105	75.0	9	60
CHLOROVODÍK	25	150	150.0	30	150
SO ₂	50	250	260.0	7.8	39
HF	13	50	17.0	17.0	42
FOSGÉN	2.5	9	8.0	0.8	4
SULFÁN (SÍROVODÍK)	50	150	420.0	42	140

Pre aplikáciu v havarijných stavoch, ktoré zasahujú obecne definovanú populáciu v Report EUR 18733 EN - 1999 [5] považujú za vhodnejšie prahové úrovne tie, ktoré boli navrhnuté TNO, AIHA a NRC aj keď nanešťastie informácie z posledných dvoch databáz sa vyskytujú zriedka (sú obmedzené). Avšak ak zasiahnutí ľudia sú výlučne pracovníci aj kritériá NIOSH môžu byť brané do úvahy.

Význam dávky pre jedovaté látky v havarijných situáciách.

Prahová úroveň - "dávka" načrtnutá vyššie reprezentuje pojem "dávka", pretože expozičné časy sú zahrnuté v definícii **t_{exp}**. Tiež bolo predpokladané, že koncentrácia v priebehu expozičného času (spravidla 10,30 a 60 minút) je konštantná. Avšak toto nie je prípad pri reálnych havarijných stavoch. I keď charakteristiky a časové rozvrhnutie týchto havárií môže byť veľmi rozdielne, disperzia jedovatých látok zapríčiňuje, v každom bode priestoru v smere vetra, dva typy profilov koncentrácia - expozičný čas:

1. "v tvare piku" charakterizujúci náhly (rýchly) únik plynu alebo emisiu kvapaliny, ktorá sa rýchlo odparuje (pozri obr. 3A)
- 2."plochý - monotónny" viac alebo menej ideálny, ktorý charakterizuje kontinuálny výtok plynu alebo kvapaliny, alebo rýchly výtok kvapaliny s pomalým odparovaním obr.3B.



Obr. 3. Ideálny profil vývoja koncentrácie na čase v oblakoch jedovatých plynov, pri vzdialenosti d_x od zdroja výtoku v smere vetra.

Trvanie expozície je predurčené rozdielom medzi konečným časom (t_f) a časom vzniku časového profilu (t_i).

A - profil pre krátke trvanie uvoľňovania plynu alebo kvapaliny, ktoré sa rýchlo odparujú,

B - profil pre dlhé trvanie uvoľňovania plynu alebo rýchleho výtoku kvapaliny s pomalým odparovaním.

Ak akceptujeme význam aditivity dávky (Haberoz zákon), potom pre vyššie zmienené profily platí pre dávku :

$$D = \int_{t_i}^{t_f} c \cdot dt \quad 1.$$

alebo obecný vzťah :

$$D = \int_{t_i}^{t_f} c^n \cdot dt \quad 2.$$

Vzťah č.2 je modifikovaný Haberoz zákon. Exponent n pre väčšinu jedovatých látok je väčší ako jedna čo poukazuje na väčšiu dôležitosť toxického efektu koncentrácie pokiaľ ide o porovnanie s expozičným časom (za predpokladu že je kratší ako doba zvážená v referenčnej dávke).

Pre smrteľné dávky TNO [6] priradzuje špecifické hodnoty k "n" pre malú skupinu látok, zavádzajúc pre ne rozličné probit P (bezúhonnosť) funkciu :

$$P = A + \ln (c^n \cdot t) \quad 3.$$

kde A - je konštanta špecifická pre každú látku. TNO priradzuje hodnotu $n=2$ pre dávky uvažovaných jedovatých látok, ktoré nie sú smrteľné, teda určuje reverzibilnú alebo nebezpečnú úroveň poškodenia spomenutú vyššie. Niekoľko počítačových programov vyvinutých pre modelovanie rozptylov toxických oblakov prezentuje výsledky ako situáciu oblaku v rozličných časoch prostredníctvom charakteristických izopliet (izonadbytky zavedené užívateľom vopred) namiesto počítania dávkových izočiari. Z toho dôvodu je dôležité definovať najvzdialenejší dosah maximálnej koncentrácie, ktorý bol posudzovaný ako referenčná dávka.

Pre tento účel profil obrázku č. 3A môže byť zjednodušený do tvarovaného profilu trojuholníka so základňou ktorá predstavuje čas, ktorý je potrebný na prechod oblaku úseku ($t_f - t_i$) a s veľkosťou maximálnej koncentrácie - alebo, ešte lepšie, koncentrácie "c" umocnenej na mocninu "n". Čas potrebný na prechod oblaku akýmkoľvek bodom v smere vetra závisí na trvaní emisie a meteorologických podmienkach. V hodnoteniach radu prípadov pre rýchle uvoľnenia oblakov boli pozorované iba oblaky s časmi prechodu pod päť minút. Z toho dôvodu, ak je prijaté umiernené a všeobecné kritérium je odporúčané použiť maximálny čas prechodu 10 minút.

Podľa týchto podmienok, pre nejaký bod v zasiahnutej zóne dávka je definovaná :

$$D = \int_{t_i}^{t_f} C^n \cdot dt = (C_{max.})^n 10 \text{ min.} / 2 \quad 4.$$

Zámenou D vo vzťahu 4 s požadovanou - referenčnou dávkou ($D_{ref.}$: ERPG, IDLH atď.) dostávame výraz pre maximálnu koncentráciu v spojitosti s doporučenou dávkou

$$D = \int_{t_i}^{t_f} (C_{ref.})^n \cdot t_{ref.} = (C_{max.})^n \cdot 10 \text{ min.} / 2 \quad 5.$$

a teda:

$$C_{max.} = C_{ref.} \cdot (t_{ref.} / 5 \text{ min.})^{1/n} \quad 6.$$

Avšak vzhľadom na vykreslenie plánovaných zón, nie je isté či je relevantné prijať maximum okamžitých koncentrácií oveľa vyšších, ako referenčná dávka. Z tohto dôvodu, priradením hodnoty 30 minút referenčnému času a uvažujúc že $n = 2$ dáva maximum koncentrácie v hodnote 2,5 násobku referenčnej dávky. Je vhodné konvenčne stanoviť pre každú látku maximálnu koncentráciu pre každú úroveň poškodenia, hoci dávka je nižšia ako referenčná dávka. Toto priblíženie je podobné k jednému zo zavedených v oblasti priemyselnej hygieny, kde obecné látky majú prahové úrovne (TLV - TWA - hraničné hodnoty stanovené ACGIH - Národná konferencia vládnych priemyslových hygienikov), ale sú limitované krátkodobými hodnotami (TLV - STEL - hraničné hodnoty toxickej látky pre dobu expozície 15 min.).

Zrejme odpoveď na túto otázku bude daná prostredníctvom toxikologických štúdií.

Havarijné scenáre v ktorých je profil časového vývoja koncentrácie podobný jednému z predstavených na obr. 1B môže byť zjednodušený do tvaru obdĺžnika. V tomto prípade musia byť realizované testy prostredníctvom simulácie, aby prechodový čas pre oblak bol podobný kontrolnému obdobiu - definovanému ako čas potrebný pre zasahujúce skupiny na zastavenie výtoky, vo všeobecnosti nižší ako 30 minút.

Na druhej strane priradením hodnoty $(C_{\max})^n$ ku výške obdĺžnika je vytvorené umiernené hodnotenie. Podľa týchto podmienok dávka v ktoromkoľvek bode zasiahnutej zóny je definovaná :

$$D = \int_{t_i}^{t_f} c^n \cdot dt = (C_{\max})^n \cdot 30 \text{ min.} \quad 7.$$

Zámenou D vo vzťahu 7 doporučenou referenčnou dávkou dostávame maximálnu koncentráciu

$$D_{\text{ref.}} = (C_{\text{ref.}})^n \cdot t_{\text{ref.}} = (C_{\max.})^n \cdot 30 \text{ min} \quad 8.$$

teda $C_{\max.} = C_{\text{ref.}} \cdot (t_{\text{ref.}} / 30 \text{ min.})^{1/n} \quad 9.$

Z tohoto dôvodu územie zasiahnuté maximálnou koncentráciou (vzťah 6 alebo 9, to závisí na danom prípade) určuje zónu, vo vnútri ktorej je referenčná dávka prekročená, s prijatím konzervatívnej hypotézy definovanej vyššie.

Stanovenie dávky látok s toxickým účinkom na základe probit funkcie (funkcie bezúhonnosti).

[CPQRA - Guidelines Chemical Process Quantitative Risk Analysis, Center for Chemical Process Safety, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1989]

Ak boli stanovené zóny zasiahnutia toxickými látkami, je možné aplikovať pravdepodobnostnú funkciu na získanie doplnkovej informácie o rozsahu rizika. Pravdepodobnostná metóda používa logaritmický výraz probit funkciu (štatistická funkcia platiaca pre súbory s normálnym Gaussovským rozdelením), ktorá má tvar :

$$P_r = a + b \log_e (C^n t) \quad 1.$$

kde a , b , n - sú konštanty

Na základe vzťahu toxickéj dávky ku pravdepodobnostnej premennej z ktorej môžu byť určené odhadované percentá zasiahnutých ľudí (alebo odhad počtu úmrtí) s použitím štandardných pravdepodobnostných tabuliek **a)** a **b)**.

Tabuľka a) Transformácia probitov na percentá

	%	0	2	4	6	8
1	0	-	2,95	3,25	3,45	3,59
2	10	3,72	3,82	3,92	4,01	4,08
3	20	4,16	4,23	4,29	4,36	4,42
4	30	4,48	4,53	4,59	4,64	4,69
5	40	4,75	4,80	4,85	4,90	4,95
6	50	5,0	5,05	5,10	5,15	5,20
7	60	5,25	5,31	5,36	5,41	5,47
8	70	5,52	5,58	5,64	5,71	5,77
9	80	5,84	5,92	5,99	6,08	6,18
10	90	6,28	6,41	6,55	6,75	7,05
11	99	7,33	7,41	7,46	7,65	7,88

Tabuľka b) Konštanty pre probit funkciu - smrť z toxických látok

	Látka	a [ppm]	b [ppm]	n [minúty]
1	Akrolein	- 9,931	2,049	1,0
2	Akrylonitril	- 29,42	3,008	1,43
3	Amoniak	- 35,9	1,85	2,0
4	Benzén	-109,78	5,3	2,0
5	Bróm	-9,04	0,92	2,0
6	Oxid uhoľnatý	- 37,98	3,7	1,0
7	Chlorid uhličitý	-6,29	0,408	2,5
8	Chlór	- 8,29	0,92	2,0
9	Formaldehyd	-12,24	1,3	2,0
10	Chlorovodík	-16,85	2,0	1,0
11	Kyanovodík	-29,42	3,008	1,43
12	Fluorovodík	-35,87	3,354	1,0
13	Sulfán (sírovodík)	-31,42	3,008	1,43
14	Metylbromid	-56,81	5,27	1,0
15	Metylizokyanát	-5,642	1,637	0,653
16	Oxid dusičitý	-13,79	1,4	2,0
17	Fosgén	-19,27	3,686	1,0
18	Propylén oxid	-7,415	0,509	2,0
19	Oxid síričitý	-15,67	2,10	1,0
20	Toluén	-6,794	0,408	2,5

Toxická dávka je teda spravidla definovaná ako koncentrácia látky za časovú jednotku expozície - "n" a vynásobená časom "t" ($C^n \cdot t$), pričom "n" sa spravidla nadobúda hodnoty od 0,6 do 3 (autor Lees, 1980) . Pre kontinuálne úniky môže byť toxická dávka počítaná priamo, pre okamžité - časovo premenné dávky ("puff" úniky - krátkodobé úniky) toxická dávka je odhadovaná integráciou alebo sumáciou cez niekoľko prírastkov:

$$\text{toxická dávka} = \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} C^n \cdot dt \text{ alebo } \sum_{i=1}^m C_i^n \cdot \Delta t_i \quad 2.$$

C - je koncentrácia spravidla v ppm

n - je exponenciálne zaťaženie v rozmedzí od 0,6 do 3 (bezrozmerné), pričom ak nie je udaná, najvyhovujúcejšia aproximácia je $n = 1$.

t - je čas expozície v minútach

i - je časový prírastok (bezrozmerný).

Withers a Lees (1985) poskytli nasledovnú pravdepodobnostnú rovnicu pre úmrtia keď "regulárna" (bežná, normálna) populácia pri štandardnej úrovni aktivity je exponovaná

chlórom (sú aj iné pravdepodobnostné rovnice, ktoré sú aplikované na rôzne druhy populácie, chemické látky a zdravotné efekty) :

$$P_r = - 8,29 + 0,92 \log_e (C^2 \cdot t)$$

C - je koncentrácia v ppm

t - čas expozície v minútach

Táto rovnica je veľmi citlivá na koeficienty a) b) a n. Tabuľky a) a b) poskytujú použiteľné údaje pre skupinu toxických látok napr.: ak P_r nám vyjde 4,23 s použitím hodnôt z tabuľky b) z rovnice 2, potom na základe tabuľky a) zistíme % zasiahnutej populácie.

Projektovanie - tvorba zón pre jedovaté látky.

Je zrejmé, že ak môžu nastať havárie, ktorých dôsledkom sú vytvorené toxické oblaky, potom rizikové zóny - zóny ohrozenia je potrebné poznať vopred. Pri priemernej rýchlosti vetra $4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ toxický oblak môže dosiahnuť približne za 8 minút vzdialenosť 1920 metrov, pričom tento čas nie je dostatočný pre zásah záchranej skupiny, prípadne aby mohla vykonať ochranné opatrenia ako je absorpcia oblaku vodnou clonou, alebo vodou, alebo zvýšením disperzie. **Z toho dôvodu informovanie obyvateľstva o realizácii ochranných opatrení, ktoré vykonajú sami, rýchlosť obdržania týchto informácií a efektívnosť varovných systémov majú prvoradý význam.**

Počítačové programy (je ich značné množstvo) použiteľné na vymedzenie tohto fenoménu poskytujú vo väčšine prípadov disharmonické výsledky pre tú istú haváriu. Tento fakt, spolu s aspektmi komentovanými vyššie, dávajú podnet k miernej nedôvere čo sa týka prognózovania vývoja koncentrácie jedovatých látok v atmosfére.

Európska komisia - všeobecné riaditeľstvo - spojené výskumné centrum - Inštitút pre ochranu a bezpečnosť obyvateľstva, TERM - Technologický a ekonomický manažment rizika (European Commission , Directorate General - Joint Research Center, Institute for Protection and Security of the Citizen , TERM - Technological and Economic Risk Management) [7] rozbieha v súčasnosti (november 2002) projekt ACUTEX s deviatimi partnerskými organizáciami v ktorých sú reprezentované vlády, výskum, priemysel a je riadený INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).

Cieľom projektu ACUTEX je vývoj metodológie a príručiek pre určenie Európskych akútnych expozičných hladín (úrovni), ktoré sú aplikovateľné v stave chemického ohrozenia - havarijnom stave a sú pritom kompatibilné s AEGLs hodnotami vytvorenými v USA sponzorovaným programom AEGLs.

ACUTEX je zameraný na vývoj inovovaných metód na definovanie akútnych expozičných hladín pre havarijné plánovanie v zmysle smernice SEVESO II. Očakávajú sa výstupy na zaistenie zvládnutia závažných havárií v členských štátoch Európskej únie. Projekt by mal vytvoriť dlhodobú podporu trvalej spolupráce vo vývoji podporujúcich informácií v uvedenej oblasti. Bude vytvárať podmienky na zabezpečenie ekvivalencie a prehľadnosti v implementácii smernice SEVESO II v rámci členských štátov EÚ. Obsahom projektu je vývoj systému pre použitie existujúcich toxikologických údajov pre odvodenie akútnych expozičných hladín ako odozvy pri ohrození.

Výstupom projektu budú nasledovné podklady :

- metodológia pre výpočet akútnych expozičných hladín (AETLs), ktorá bude vysvetlená v príručke (TGD - Technická príručka štúdií chemických prípadov) a zhrnutie kritérií pre určenie prioritných látok, prahové hodnoty pre ľudské zdravie - konečné definície, definície sub -populácií a extrapoláčnych faktorov, vrátane metodológie pre výpočet vzťahov dávka - odozva, bude vychádzať z už založenej metodológie z USA AEGLs - program,
- prípadové štúdie, ktoré vytvoria akútne expozičné hladiny pre 21 rôznych chemických látok prostredníctvom ktorých bude metodológia overená,

- sprievodný nástroj pre užívateľov o praktickom použití AEGLs,
- konečná správa , ktorá bude spájať všetky odporúčania, ktoré budú prezentované na Paneli kritického zhrnutia,

Týmto stručným prehľadom aktivít vyššie uvedených inštitúcií je definovaný stav a ďalší vývoj v riešenej oblasti aj tohto metodického postupu pre hodnoty koncentrácií toxických látok pre havarijné plánovanie, pričom obsah tejto časti na základe vyššie uvedeného bude aktualizovaný pre podniky, ktoré budú čerpať poznatky z tohto metodického pokynu.

V Report EUR 18733 EN na predkladané určovanie zón sú pevne zavedené nasledovné kritériá:

- 1) vyjadrenie všeobecnej dávky v ktoromkoľvek bode zasiahnutej zóny :

- pre krátkodobé oblaky (menej ako 10 minút)

$$D = (C_{\max.})^n \cdot 5 \text{ minút} \quad 4.$$

- pre kontinuálne oblaky

$$D = (C_{\max.})^n \cdot 30 \text{ minút} \quad 7.$$

- 2) vyjadrenie dávky pre vratné poškodenie

v 50 % populácie táto dávka v priebehu krátkeho času vyvolá vážne efekty, ktoré sú reverzibilné ak sa exponovaní ľudia presunuli do oblasti - zóny bez toxických účinkov. V akomkoľvek prípade táto dávka pravdepodobne nemôže byť dostatočná na ovplyvnenie schopnosti uskutočňovať ochranné opatrenia - merania exponovanými ľuďmi.

- 3) maximálna koncentrácia pre vratné poškodenie :

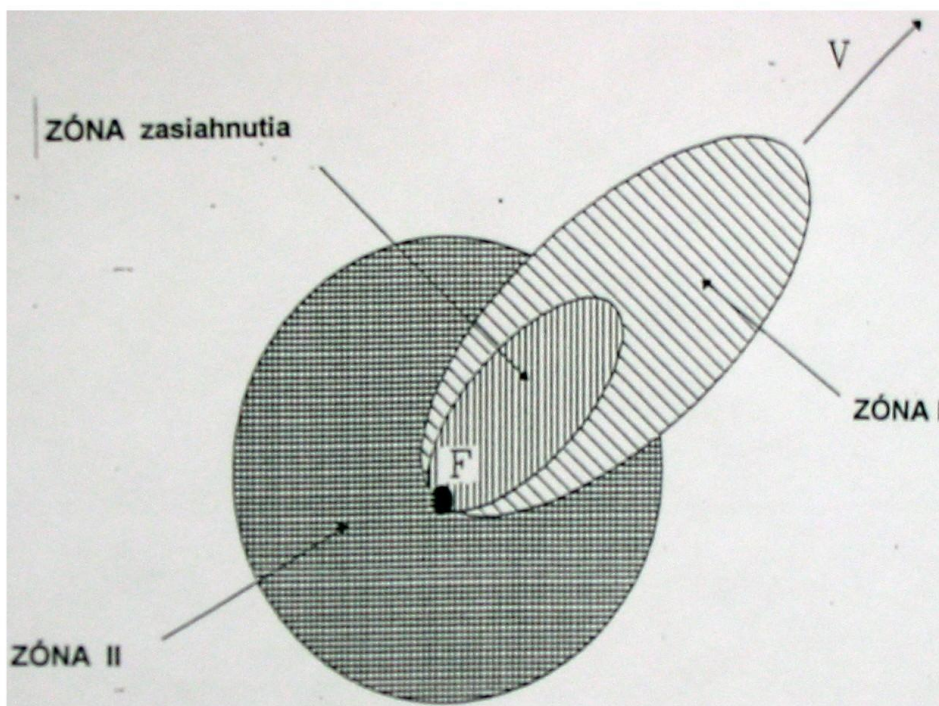
koncentrácia pri ktorej 50 % populácie je pociťuje neznesiteľnému dráždeniu alebo vážnym hoci vratným efektom pôsobiach v krátkych časových intervaloch (niekoľko sekúnd). V akomkoľvek prípade táto koncentrácia nemôže byť postačujúca na ovplyvnenie schopnosti uskutočňovať ochranné opatrenia - merania exponovanými ľuďmi.

- 4) Dávka pre ľahké dráždenie:

táto spôsobí nepohodlie alebo ľahké dráždenie u väčšiny exponovaných ľudí.

Plánovanie - projektovanie zón F a V sa vzťahuje k miestu vzniku havárie a k smeru vetra samostatne.

Vzhľadom k tomu, že nie je možné viedieť vopred meteorologické podmienky, keď sa hypotetická havária môže stať, ohrozené oblasti by mali byť určené vymedzením celkovej oblasti vo vnútri izolínií dávky (alebo koncentrácie), ktoré dávajú pseudo - kruhové oblasti - zóny, centrum ktorých tvorí zdroj úniku jedovatej látky. Ale keď sa nejaká havária stane, plánované zóny ohrozenia sú smerové so pseudo - eliptickým tvarom - závislé od meteorologických podmienok (kategória stability počasia, smer a rýchlosť vetra). Pásma ohrozenia navrhované nižšie berú do úvahy tento posledný aspekt, ale okrem toho berú do úvahy možnosť odchýlenia oblaku počas havárie v dôsledku zmien smeru vetra. Výpočtový program napr.: ALOHA je jeden z tých, ktorý predstavuje štandard v plánovaní zón ohrozenia po úniku jedovatých látok s obmedzeniami, ktoré program definuje.



Obr. 4 Projektovanie zón - F sa vzťahuje k miestu vzniku havárie a zóna V zohľadňuje meteorologické podmienky vo vzťahu k smeru vetra.

zóna zasiahnutia

I. zóna stavu pohotovosti I

II. zóna stavu pohotovosti II

ZÓNA ZASIAHNUTIA - toto je najväčšia - najrozsiahlejšia zóna určená nasledovnými izolínami :

- a) dávkou pre vratné poškodenie, ako už bolo definované,
- b) maximálnou koncentráciou pre vratné poškodenie,

ZÓNA I - Zóna stavu pohotovosti toto je oblasť medzi zónou zasiahnutia a izolíniou odpovedajúcou ľahkému podráždeniu dávkou.

ZÓNA II - Zóna stavu pohotovosti II

Odporúča sa ohraničiť doplnkovú zónu stavu ohrozenia, ktorá bude predstavovať kružnicu v strede ktorej je havarijný výtok s polomerom rovným maximálnej vzdialenosti k zasiahnutej zóne zo zdroja. Táto berie do úvahy možné zmeny v smere pohybu oblaku v dôsledku predvídateľných zmien smeru vetra.

V súčasnosti pre látky ako napr.: chlór, čpavok a pod. sú v rámci Smernice 96/82/ES "SEVESO II", zamietané údaje hodnôt koncentračných limitov - úrovní - stanovené pre pracovné prostredie k použitiu v dosahoch pre havarijné plánovanie - tvorbu havarijných scenárov a dosahov oblakov nebezpečných koncentrácií. V SR sú limity normovaných prípustných koncentrácií pracovného prostredia definované v Prílohe č.2 úpravy č.7/1978 (paragraf 17 ods.2) Vestník MZ SSR. V Reporte EUR 18733 EN Inštitútu pre systémové informácie a bezpečnosť (Institute for Systems Informatics and Safety) z roku 1999 je už publikovaný návrh najzávažnejších jedovatých plynov - prahové limity v mg/m^3 pre havarijné stavy. Týmto bol vykonaný prvý krok k charakteristike koncentračných hodnôt vo väzbe na expozičnú dobu t_{exp} v havarijných stavoch.

Realizované havarijné scenáre s hodnotami NPK v zmysle vyššie uvedeného Vestníka MZ SSR (aj keď sa pripravuje ich zmena) majú svoju výpovednú schopnosť a vypočítané dosahy definovaných koncentrácií predstavujú najnižšie použiteľné hodnoty na výpočty zasiahnutých oblastí, ktoré budú pravdepodobne najväčšie.

Hodnoty použitých koncentrácií pre výpočty dosahov toxických oblakov podľa návrhu Report EUR 18733 EN [5] - tabuľka 1 poskytuje výrazne vyššie hodnoty koncentrácií, ktorých použitie podlieha zodpovednému zváženiu pre konkrétny prípad - podnik (napr.: blízkosť obývaných oblastí a druh obyvateľstva) so zohľadnením konkrétnych meteorologických parametrov, ktoré vo významnej miere ovplyvňujú dosah vzdialeností zón ohrozenia z titulu toxických oblakov vytváraných v havarijných stavoch.

Vývoj koncentrácie vo vnútri uzatvorených priestorov

Spravidla ochrana pracovníkov podniku, a tiež obyvateľstva potenciálne ohrozeného uniknutými toxickými látkami v havarijných stavoch, je riešená ich ukrytím v uzatvorených priestoroch - budovách - bytoch. V tomto uzatvorenom priestore dochádza k zníženiu

veľkosti koncentrácie toxických látok okrem iného aj efektom interiérového usadzovania jedovatých látok. v miestnostiach budov.

Vzduch s obsahom toxikkej látky zvonku môže prúdiť do budovy alebo miestnosti cez ventilačné kanály (netesnosti okien a pod.), cez trhliny v stenách alebo cez izolačný materiál stien. Celková ventilácia definovaného objemu je daná celkovým množstvom výmen vzduchu za časovú jednotku k (s^{-1}). Každá cesta výmeny vzduchu môže byť sprevádzaná filtračnými efektmi, ktoré vedú ku tzv. externému filtračnému faktoru vyjadrenému ako :

$$f = (c_0 - c_f) / c_0 \quad 1.$$

kde c_0 je relatívna exteriérová koncentrácia,

c_f je koncentrácia prestupujúceho vzduchu. Celkový externý filtračný faktor f_0 je potom definovaný ako vážený aritmetický priemer filtračných faktorov každej ventilačnej cesty.

c_i reprezentuje interiérovú koncentráciu dobre miešaného vzduchu.

Interiérové pozorovania NO_2 a O_3 bez ventilácie vykazovali exponenciálny pokles [8-11], takže zmena interiérovej koncentrácie je úmerná samotnej koncentrácii. To je analogické s formuláciami týkajúcich sa exteriérového suchého usadzovania plynu, ktoré sa považuje za úmerné jeho koncentrácii [12]. Takže čistý pomer pri ktorom je znečisťujúca látka - polutant odstránená zo vzduchu v miestnosti usadzovaním na podlahách, stenách alebo iných povrchoch sa považuje za úmerný interiérovej koncentrácii, dávajúc klesajúci výraz rovný:

$$-v_d A / V c_i \quad 2.$$

kde : v_d - je rýchlosť usadzovania ($m s^{-1}$)

A/V - reprezentuje celkový povrchu k objemu miestnosti (m^{-1})

Hodnota v_d závisí od plynu, od vlastností povrchov, od turbulencie vzduchu v miestnosti [13] a pravdepodobne tiež od teploty. Vnútoraná filtrácia, napr. cez maskové filtre, adsorpcia v pľúcach, alebo cez špeciálne interné filtračné zariadenie, tiež poskytuje klesajúci výraz rovný:

$$-(V_{ei}/V)f_i c_i \quad 3.$$

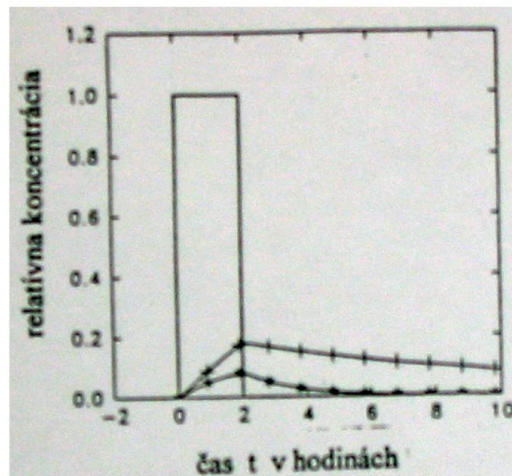
kde : V_{ei} - je prietok vzduchu ($m^3 s^{-1}$) internej ventilácie

f_i - je interný filtračný faktor.

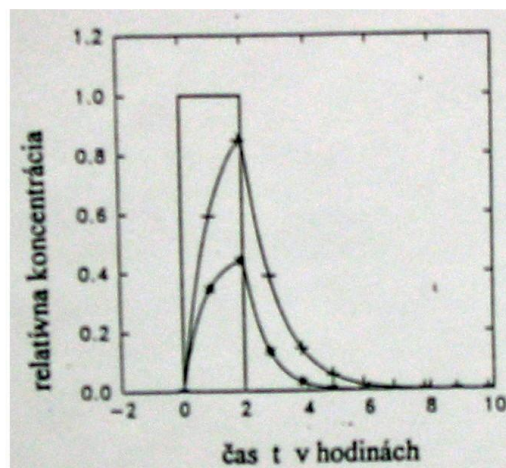
Interné zdroje, napr. desorpcia, sú reprezentované pomocou s . Avšak, kvôli nedostatku údajov, s je spravidla rovné nule. Ďalšie možné procesy, ako usadzovanie na aerosólových časticách, sú tiež vylúčené.

Rýchlosť interiérového usadzovania nebezpečnej látky je definovaná :

$$v_d = k / A/V \{ 1 - f_0 (c_0 / c_i) - 1 \} - V_{ei} \cdot f_i / A + s / A/V c_i \quad 4.$$



Graf č. 1. Závislosť relatívnej koncentrácie definovanej látky od času v hodinách. Exteriérová koncentrácia $c_0 = 1,0$ počas časovej periódy 0-2 h, ale inak je nulová. k je $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($0,1 \text{ h}^{-1}$), s a V_{ei} sú považované za nulové. (-) Exteriérová koncentrácia; (+) interiérová koncentrácia s $f_0 = 0$ a $v_d = 0$ (žiadna filtrácia/usadzovanie); (*) interiérová koncentrácia s $f_0 = 0,3$ a $v_d A/V = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($0,5 \text{ h}^{-1}$).



Graf. č. 2 Závislosť relatívnej koncentrácie od času v hodinách.

Exteriérová koncentrácia $c_0 = 1,0$ počas časovej periódy 0-2 h, ale inde je nulová. k je $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (1 h^{-1}), s a V_{ei} sú považované za nulové. (-) Exteriérová koncentrácia; (+) interiérová koncentrácia s $f_0 = 0$ a $v_d = 0$ (žiadna filtrácia / usadzovanie), (*) interiérová koncentrácia s $f_0 = 0,3$ a $v_d A/V = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($0,5 \text{ h}^{-1}$).

Graf č. 1 a 2 zobrazujú c_i pre uzatvorenú miestnosť a obyčajnú miestnosť s k rovným $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($0,1 \text{ h}^{-1}$), respektíve $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (1 h^{-1}), pre dve kombinácie f_0 a $v_d A/V$. Teda V_{ei} je tiež položené rovné nule.

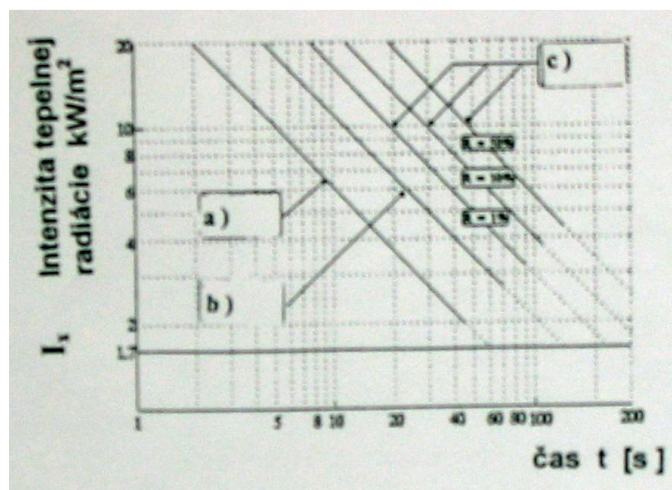
V stručnej podobe sme upriamili pozornosť pri tvorbe scenárov na vývoj koncentrácie nebezpečných látok vo vnútri interiéru. Má význam najmä pre riadenie havarijného stavu a je teda potrebné aby vývoj koncentrácie nebezpečnej látky bol v scenároch definovaný tak pre vnútorný ako aj vonkajší priestor. Je potrebné použiť modely a výpočtové programy, ktoré tieto údaje poskytnú.

Je dôležité použiť meteorologické údaje ako je rýchlosť vetra, trieda stability počasia, výskyt inverzných stavov a všetky tie, ktoré používané výpočtové programy vyžadujú z miesta, kde je podnik pre ktorý sú scenáre spracúvané lokalizovaný. Spravidla ide o údaje, ktoré vychádzajú z dlhodobých meteorologických pozorovaní.

Hodnotenie zón vo vzťahu k závažným haváriám produkujúcich tepelnú radiáciu

Aj keď rozličné druhy plameňa produkujú rôzne priebehy závislosti intenzity tepelnej radiácie na čase, je obecné považované za potrebné navrhnuť prahové hodnoty tepelnej radiácie pre všeobecnú aplikáciu a charakteristiku zón ohrozenia, za účelom ohraničenia území pre plánovanú činnosť či už priemyslového charakteru alebo za účelom výstavby obývaných území, pričom treba myslieť na niektoré diferencujúce aspekty, ktoré budú nižšie charakterizované.

Čo sa týka vyššie zvažovaných aspektov graf č. 3 reprezentuje závislosť intenzity tepelnej radiácie kW/m^2 na čase - izolínie vybrané pre rôzne úrovne poškodenia z ktorej môžeme vidieť, že ak je už prah veličiny "bezpečnej" intenzity tepelnej radiácie - $1,7 \text{ kW/m}^2$ - prekročený, časy expozície, ktoré spôsobujú bolestivé efekty sú veľmi krátke.



Graf č. 3 Intenzita tepelnej radiácie - izočiary dávky vybrané pre rôzne hladiny - úrovne poškodenia. R - reprezentuje očakávané percentá usmrtenia.

D_{TI} - dávka tepelnej radiácie pre I. stupeň popálenia, D_{TII} - dávka tepelnej radiácie pre II. stupeň popálenia,

a) $D_{TI} = I^{4/3} \cdot t = 113 \text{ (kW/m}^2\text{)}^{4/3} \cdot \text{s}$ **b)** $D_{TII} = I^{4/3} \cdot t = 246 \text{ (kW/m}^2\text{)}^{4/3} \cdot \text{s}$

c) $D_{TIII} = I^{4/3} \cdot t = \exp. \{ P + 15,34 / 3,0186 \}$

I - intenzita tepelnej radiácie (kW/m²)

t - čas (s)

Z toho dôvodu ľudia exponovaní tepelnou radiáciou musia konať rýchlo, buď sa ukrývať za steny - prekážky ktoré znižujú tepelnú radiáciu, alebo ak nie je táto možnosť, presúvajú sa čo najďalej od tohoto zdroja. Pre posledne uvedený prípad v TNO [14] bola vypracovaná metodika s názvom "doba expozície" na stanovenie dávky tepelnej radiácie D_T prijatej osobami, ktoré sa pohybujú preč od tepelného zdroja - ohňa.

Je vyjadrená nasledovne :

$$D_T = I_{Xi}^{4/3} t + \int_{t_r}^{t_{exp.}} I_x dt \quad 1.$$

integráciou vzťahu 1 dostávame :

$$D_T = I_{Xi}^{4/3} [t_r + 3x_i/5u \{ 1 - [1 + u/x_i (t_{exp.} - t_r)^{-5/3} \}] \quad 2.$$

Kde I_{Xi} - je intenzita tepelnej radiácie prijatá osobami, ktoré sú spočiatku vo vzdialenosti x od centra tepelného toku - plameňa - fireballu. Vzťah 2 - predpokladá, že intenzita tepelnej radiácie zo vzdialenosti dostatočne veľkej od plameňa sa riadi modelom bodového zdroja, vyjadrené vzťahom

$$I_{Xi} = K/x_i^2 \quad 3.$$

Kde K je závislé od typu závažnosti a charakteru havárie

x_i - hranica - vzdialenosť s vymedzenou hodnotou dávky tepelného toku - m ,

t_r - reakčný čas osoby. Hymes [15] ustanovil, že keď plameň začína pôsobiť z miesta jeho vzniku, ubehne doba 5 sekúnd pokiaľ osoba naň zareaguje,

u - rýchlosť úniku osoby. TNO [14] postavili túto rýchlosť na priemernej hodnote $4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Obecne je hodnotená táto hodnota ako príliš veľká pre skupinu mladistvých ľudí a starých ľudí alebo ľudí fyzicky hendikepovaných,

$t_{exp.}$ - expozičná doba, ktorá zahŕňa reakčný čas a rýchlosť úniku exponovaných osôb - s .

Vzťah 2 môže byť upravený, preto aby presne určil izočiary nebezpečenstva v súlade s nasledovnými kritériami:

1) ak ide o rozsiahly požiar, vzťah 2 je možné použiť pokiaľ osoba dosiahne bezpečnú zónu: $x = x_{1.7}$, kde $I = 1.7 \text{ kW/m}^2$.

Pre tieto podmienky dostávame nasledovné :

$$t_{exp.} - t_r = x_{1.7} - x_i / u \quad 4.$$

Zámenou I_{Xi} a $t_{exp.} - t_r$ vo vzťahu 2 so vzťahom 3 resp. 4 a použitím citovaných hodnôt $t_r = 5 \text{ s}$ a $u = 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ dostaneme :

$$D_T = K^{4/3} / x_i^{8/3} [5 + 3x_i/20 \{ 1 - (x_{1.7} / x_i)^{-5/3} \}] \quad 5.$$

2) ak je plameň krátky napr.: fireball, čas expozície definovaný vzťahom 4, môže byť dlhší ako trvanie plameňa t_d . Potom $t_{exp.} = t_d$ a vzťah 2 môže byť vyjadrený v nasledovnom tvare :

$$D_T = K^{4/3} / x_i^{8/3} [5 + 3x_i/20 \{ 1 - (1 + 4/x_i (t_d - 5))^{-5/3} \}] \quad 6.$$

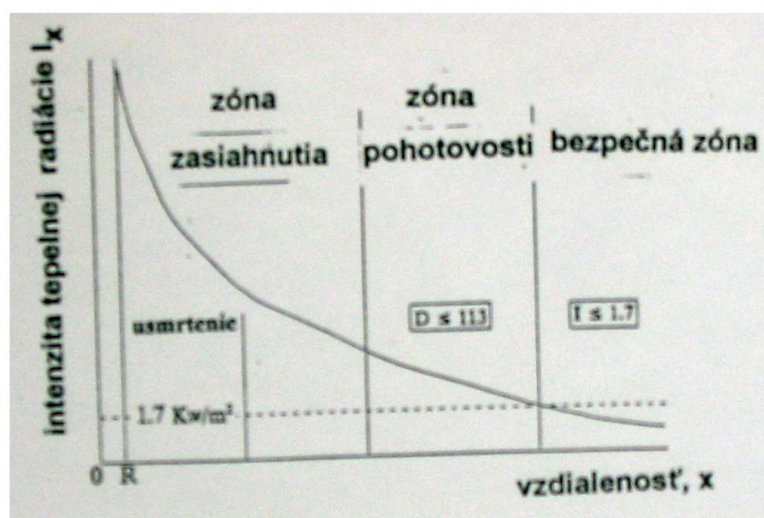
Pri použití hodnoty dávky intenzity tepelného toku pre prvý stupeň popálenia $D_{TI} = 113 \text{ (kW/m}^2\text{)}^{4/3} \cdot s$ a druhý stupeň popálenia $D_{TII} = 246 \text{ (kW/m}^2\text{)}^{4/3} \cdot s$ vo vzťahu 5 alebo 6, môžu byť určené hodnoty x_i , ktoré ohraničujú možné rizikové územia.

Na základe vyššie uvedených úvah môžeme navrhnúť stanovenie - projektovanie zón :

1) Bezpečná zóna : toto je oblasť v ktorej je najvyššia intenzita tepelnej radiácie 1.7 kW/m^2 . Oblasť môže byť považovaná za bezpečnú pre dlhé časové obdobie a neexistujú tu žiadne špeciálne požiadavky.

2) Zóna dynamického stavu pohotovosti : táto je ohraničená na jednej strane dávkovou izočiарou získanou zo vzťahu 5 alebo 6 čo zodpovedá popáleninám prvého stupňa, a na druhej strane "Bezpečnou zónou".

3) Zóna zasiahnutia : táto odpovedá najbližšej zóne k plameňu a je ohraničená zónou dynamického stavu pohotovosti. Niekoľko rizikových izolínií môže byť stanovených v rámci tejto oblasti za použitia vzťahu 5 alebo 6 a pri aplikácii požadovaných hodnôt dávok intenzity tepelného toku D_T .



Obr. č. 5 Znáozornenie projektovania zón pre plošný plameň - plameň kaluže ako príklad. R - polomer kaluže - usmrtenie.

V spracovanej metodickkej príručke : "Metodická príručka pre zaradovanie rizikových podnikov s podprahovými množstvami vybraných nebezpečných látok a pre predbežný odhad rizík v podnikoch podliehajúcich režimu zákona o závažných priemyselných haváriách, november 2001" sme charakterizovali ako zdroj tepelného toku fireball - ohnivá guľa, ktorá je dôsledok vzniku reprezentatívneho havarijného scenára typu BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion - výbuch pár vriacej kvapaliny). Boli uvedené príklady výpočtov parametrov uvedeného reprezentatívneho havarijného scenára. Ide o riešenie náročného problému tepelných účinkov nežiadúcich reakčných premien zmesí horľavých kvapalín, plynov a pár so vzduchom v stave spravidla po tepelnej expozícii skladovacieho zásobníka. Pravdepodobnosť vzniku BLEVE je v súčasnosti zaradovaná pred havarijný stav, ktorý vznikne po rozptyle uniknutého plynného média (UVCE efekt - Unconfined Vapor Cloud Explosion - výbuch pár neohraničeného plynného oblaku).

Tento proces je možné charakterizovať postupnosťou nasledovných identifikačných znakov :

- nahrievanie zásobníka vyhoriavaním horľavej kvapaliny, pary ktorej tvoria so vzduchom výbušnú, alebo horľavú zmes,
- v zásobníku s teplotou stúpa tlak pár, ktoré sú v určitom medznom stav uvoľnené trhlinou - otvorom v plášti zásobníka,
- dochádza k uvoľneniu prehriatych pár spolu s vriacou kvapalnou fázou v typickom guľovom tvare na povrchu ktorého nastáva prudké vyhoriavanie zmesi pár kvapaliny so vzduchom (fireball - FB) s typicky zápornou kyslíkovou bilanciou (intenzívne uvoľňovanie sadzí),
- vyššie popísaný stav môže byť dosiahnutý spravidla dejom vonkajšej tepelnej expozície zásobníka až do stavu jeho zborštenia,
- doba života FB je závislá od média, ktoré sa v tepelne exponovanom zásobníku nachádza, hmotnosti obsahu v zásobníku, a množstva média, ktoré sa uvoľní v okamihu vzniku únikového otvoru,
- spravidla tlaková vlna je výrazne slabá, nedosahuje ani hodnôt slabej deflagračnej formy reakčnej premeny,
- výrazný je tepelný radiálny tok, ktorého tepelný dosah má dominantné postavenie u tohoto druhu nežiadúcej reakčnej premeny,
- v počiatočnej fáze vzniku BLEVE efektu je významná iniciačná hemisferická rozťažnosť uvoľnených pár a sčasti aj kvapalnej fázy, pričom táto fáza rozťažnosti je krátka a efekt "výtlaku" spôsobuje formovanie sférického tvaru uvoľnenej skladovanej horľavej - výbušnej látky,
- v prípadoch, kedy je zásobník naplnený kvapalnou fázou, výraznou tepelnou expozíciou nastáva jeho deštrukcia meraná po uplynutí desiatok minút (v závislosti na intenzite požiaru - tepelnej expozícii zásobníka, pracovných podmienkach a druhu skladovaného média), pričom spravidla dochádza k "otvoreniu" časti zásobníka na rozhraní vriacej kvapaliny - plynnej a parnej fázy, časť kde sa nachádza vriaca kvapalina je deformovaná vzniknutým podtlakom po uniknutej vriacej kvapalnej a parnej fáze vo forme fireballu,

- vyššie popísaný dej môže byť realizovaný aj reakčným teplom dvoch, alebo viacerých kvapalín, ktoré generujú výrazné hodnoty zlučovacieho tepla po ich vzájomnom zmiešaní v zásobníku resp. reakčnej nádobe,

- typicky "hríbový tvar" fireballu počiatočného štádia vývoja BLEVE efektu v rozpore s názvom (explosion - výbuch) produkuje silnú tepelnú radiáciu, pričom energia je uvoľňovaná v rádo v desiatkach sekúnd v závislosti od množstva uvoľnených pár a vriacej kvapaliny.

Na prognózu vzniku BLEVE efektu a analýzu samotného deja, ako aj tvorbu metodického postupu, sme použili dostupné hodnotiace matematické modely. Vzhľadom na pomerne veľký výskyt hodnôt "a,b,c,d" v literárnych prameňoch [16] prezentujeme ich hodnoty.

Pre priemer fireballu - ohnivej gule D_{FB} (FB) a dobu jeho života t_{FB} (čas trvania) sú definované nasledovné obecné vzťahy :

$$D_{FB} = a * M^b \quad [m] \quad \text{priemer FB}$$

$$t_{FB} = c * M^d \quad [s] \quad \text{doba života FB}$$

M - je hmotnosť látky v zásobníku (napr.: skvapalnený propán LPG) v kg.

Hodnoty "a,b,c,d" sa menia podľa použitého modelu, pričom ich použitím môžu vzniknúť významné rozdiely v hodnotiacich parametroch FB. V tabuľke 2 uvádzame sumárny prehľad modelov a v nich použitých hodnôt "a,b,c,d".

Tabuľka 2 : Sumárny prehľad hodnotiacich modelov BLEVE a hodnoty "a,b,c,d"
[17].

Model - autor

hodnoty "a,b,c,d"

č.

	priemer FB		doba života FB	
	a	b	c	d
1. Gayle 1	3,68	0,326	0,245	0,356
2. Gayle 2	6,14	0,325	0,410	0,340
3. Brasie	3,80	0,333	0,300	0,333
4. Marshall	5,50	0,333	0,380	0,333
5. Roberts	5,80	0,333	0,450	0,333
6. SRD	6,00	0,333	0,005	
7. Fay Lewis	6,36	0,333	2,570	0,167

8. Hardee	6,24	0,333	1,110	0,167
9. Hasegawa1	5,28	0,277	1,099	0,097
10.Hasegawa2	5,25	0,314	1,070	0,181
11.Moorhouse	5,33	0,327	0,923	0,303
12.TNO	6,48	0,325	0,852	0,260
13.Maurer	3,51	0,333	0,320	0,333
14.High	6,20	0,320	0,490	0,320
15.HSCC	6,45	0,333	5,530	0,333
16.API	5,33	0,327	1,089	0,327

vysvetlenie dostupných skratiek:

SRD - Safety and Reability Directorate

HSCC - nepoznáme

API - American Petroleum Institute

..... hodnota nie je uvedená

Hodnoty "a,b,c,d" uvedených modelov v tabuľke 2 boli analyzované štatistickými postupmi a porovnávané s experimentálne získanými hodnotami. Výsledkom porovnania je stanovené ako najvhodnejšie použiť pre výpočet D_{FB} t_{FB} - hodnoty "a,b,c,d" z Gayleho modelu 2 a TNO modelu. Z niektorých uvedených hodnôt "a,b,c,d" boli vyhotovené závislosti priemeru D_{FB} a doby života t_{FB} FB na hmotnosti M. Graf č. 4 a graf č. 5.

Za pozoruhodný moment, ktorý stojí za povšimnutie najmä vo vzťahu pre tvorbu scenárov z titulu reprezentatívneho scenára BLEVE je fakt, že nárast tak D_{FB} ako aj t_{FB} je exponenciálny pričom nárast oboch hodnôt je aj pri relatívne malých hodnotách hmotnosti paliva značný. Tento moment sa prejaví najmä v prehustených zónach s vysokým stupňom zahradenia - záver : venovať náležitú pozornosť hodnoteniam parametrov D_{FB} a t_{FB} v prehustených technologických zónach s následným hodnotením možného rozvoja a zvyšovania havarijného stavu.

Podľa charakteristických tepelných účinkov na okolie v blízkosti havarovaných zásobníkov, tvarových deformácií zvyškov zásobníkov, ako aj odhadovanej doby života fireballu (z výpovedí) je možné podložiť hodnotiacimi argumentmi a hodnotiť havarijný stav za stav odpovedajúci typovému modelu BLEVE.

Na základe hodnotiaceho modelu [CPQRA] zhodnotíme maximálny priemer FB, dobu života t fireballu (FB), intenzitu tepelného žiarenia na vzdialenosť 200 m samostatného zásobníka na propán o objeme $V_{zásob.} = 200 \text{ m}^3$ s obsahom 100 000 kg (M) propánu pri

podmienkach teploty 20 °C a tlaku v zásobníku 0,82 MPa. Atmosferická vlhkosť odpovedá parciálnemu tlaku pár vody 2810 N/m² - vstupný parameter P_w.

[CPQRA - Guidelines Chemical Process Quantitative Risk Analysis, Center for Chemical Process Safety, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1989]

$$\begin{aligned} D_{\max.} &= 6,48 \times M^{0,325} = 6,48 \times 100\,000^{0,325} = 273 \text{ m} \\ t_{\text{BLEVE}} &= 0,825 \times M^{0,26} = 0,825 \times 100\,000^{0,26} = 16,5 \text{ s} \\ H_{\text{BLEVE}} &= 0,75 \times D_{\max.} = 0,75 \times 273 = 204 \text{ m} \\ D_{\text{initial}} &= 1,3 \times D_{\max.} = 1,3 \times 273 = 354 \text{ m} \end{aligned}$$

Faktor pohľadu - vzdialenosť 200 m

$$F_{2,1} = D_{\max.}^2 / 4 r^2 = 273^2 / 4 \times 200^2 = 0,47$$

r - je vzdialenosť medzi terčom (objektom) na ktorý očakávame tepelné žiarenie a stredom fireballu v [m].

Dĺžka dráhy prenosu tepelného žiarenia - prepona X

$$X = (H_{\text{BLEVE}}^2 + V_{\text{zásob.}}^2)^{0,5} - 0,5 \times D_{\max.}$$

$$X = (204^2 + 200^2)^{0,5} - 0,5 \times 273 = 150 \text{ m}$$

Tepelná transmisivita :

$$\tau = 2,02 (P_w \cdot X)^{-0,09}$$

$$\tau = 2,02 (2810 \cdot 150)^{-0,09} = 0,63$$

Tepelné žiarenie povrchu :

$$E = F_{\text{rad.}} \times M \times H_c / \pi \times D_{\max.}^2 \times t_{\text{BLEVE}}$$

$$E = 0,25 \times 100\,000 \times 46,350 / 3,14 \times 273^2 \times t_{\text{BLEVE}} = 300 \text{ kW/ m}^2$$

V [CPQRA] je zavedený F_{rad.} - faktor, ktorý charakterizuje časť - podiel radiačného toku, pričom uvádza hodnotu F_{rad.} = 0,25.

Podľa autorov ☼ K. Satyanarayana, M. Barah a P.G. Rao : J. Loss Prev.Process Ind. Vol. 4, October, 1991 sa táto hodnota mení v rozsahu 0,13 až 0,35 a volí sa ľubovoľne. Uvedení autori uvádzajú aj ďalšie modely pre Q_r.

H_c - je spalné teplo propánu [kJ/kg]

Prijatý tepelný tok na terč - sledovaný objekt je :

$$Q_r = \tau \times E \times F_{2,1}$$

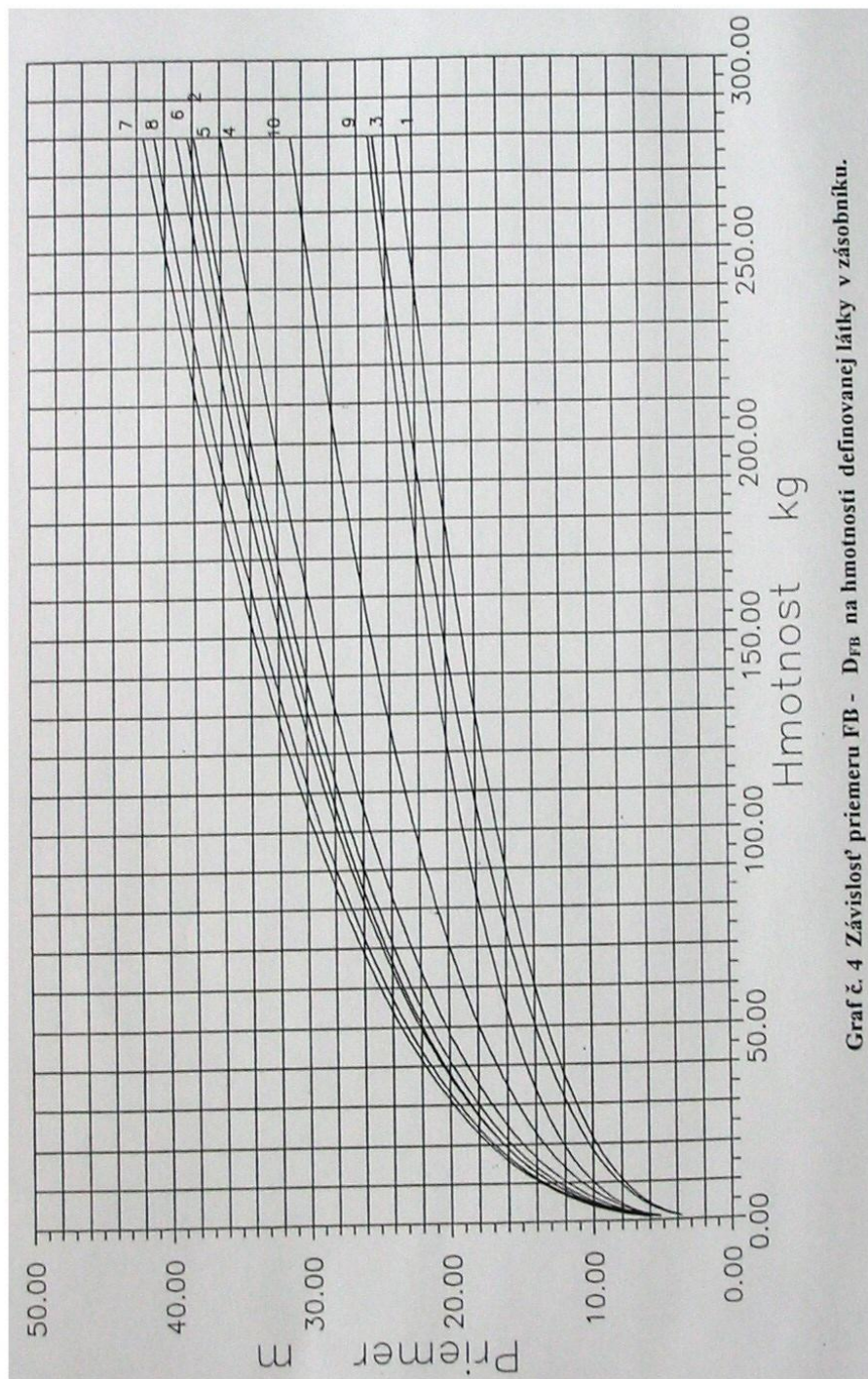
$$Q_r = 0,63 \times 300 \times 0,47 = 89 \text{ kW/m}^2$$

Podľa vyššie uvedených autorov ☼ je uvedená hodnota prijatého tepelného toku 37,5 kW/m² dostatočná na zničenie technologického zariadenia bližšie nedefinovaného a 100 % usmrtených osôb.

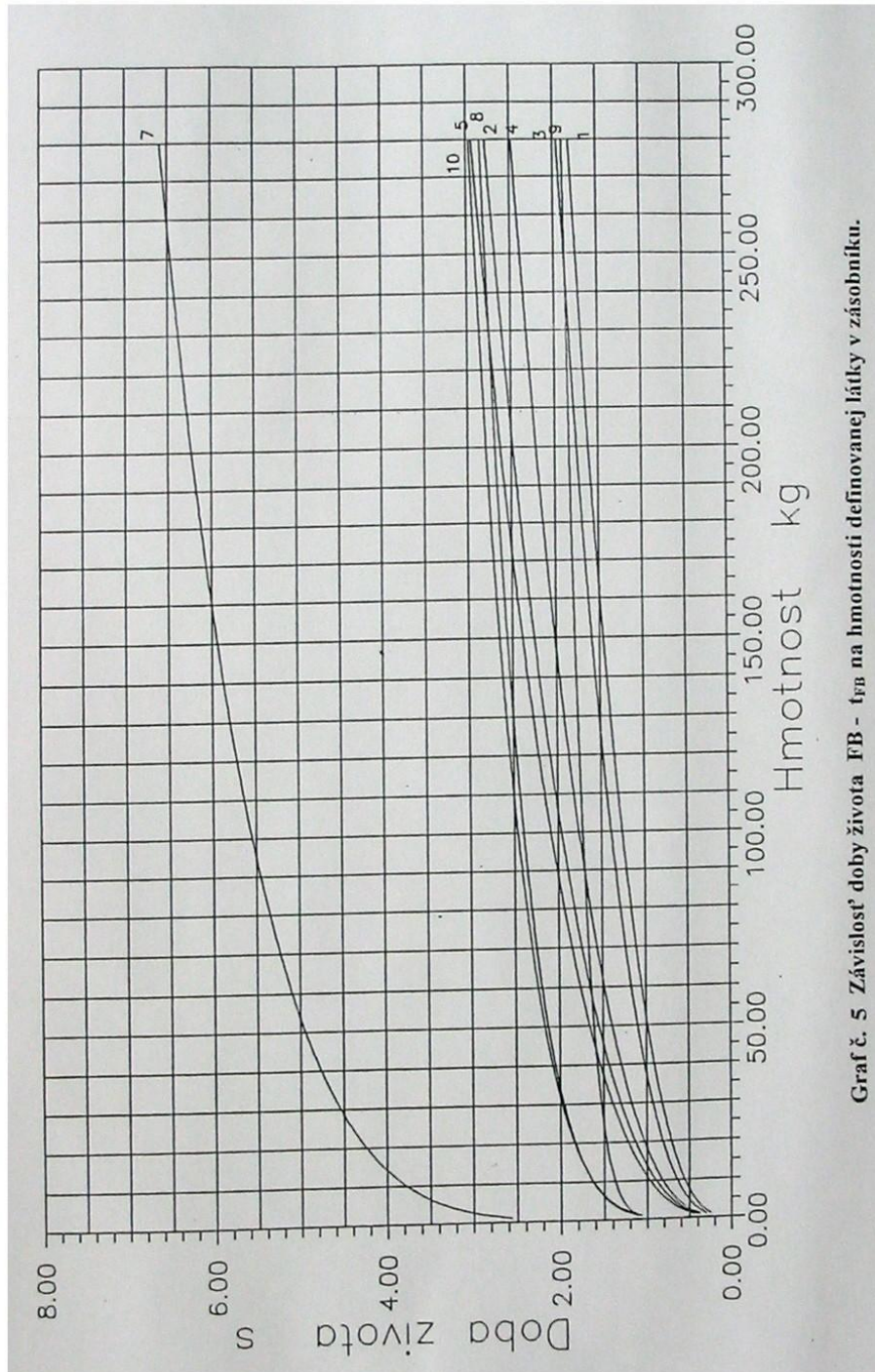
Vyššie uvedené hodnotenie sme uviedli z dôvodu naznačenia prístupu v snahe hodnotiť tepelné účinky od BLEVE efektu. Postupy tohto charakteru majú celý rad priblížení a nie je možné ich považovať v súčasnosti za dostatočne presné pre rozhodovací proces.

Ak vychádzame z popisu priebehu vzniku a rozvoja fireballu potom je možné hodnotiť postupu stanovenia účinkov BLEVE nasledovne:

- odhadovať a ľubovoľne stanoviť podiel uvoľneného spalného tepla - teda podiel zhoreného paliva z ktorého sa uvoľňuje teplo do atmosféry je významný parameter v polohe odhadu, spravidla výpočtom je vysoko nadhodnotený, alebo je podhodnotený ak to niekomu vyhovuje,
- z pohľadu stavu kvapalnej fázy vo fireballu po jeho hemisférickej rozťaznosti nastáva proces stekania kvapaliny, ktorá sa nesplyní smerom dole k zemi, rozvoj hemisférickej rozťaznosti je v významnej miere závislý na tlaku v ktorom nastane rozvoj BLEVE - TLOC,
- tepelná transmisivita nezohľadňuje fakt tvorby významnej vrstvy dymu v tesnej blízkosti fireballu,
- je veľmi zložitá ustanoviť podmienky a štruktúru prognóz v zmysle scenárov potenciálne možných tepelných dosahov v dôsledku alternatívnych hmotností paliva M a parciálnemu tlaku pár vody v atmosfére,
- technologická realita je taká, že zásobníky sú spravidla súčasťou prehustených technologických zón s vysokým a miernym stupňom zahradenia,
- parametre BLEVE vo významnej miere závisia na hmotnosti paliva M v zásobníku, ktoré je veľmi problematické stanoviť v čase vzniku BLEVE, mení sa v závislosti na teplote, tlaku a pomeroch na rozhraní kvapalnej a plynnej fázy,
- riešenie tohto reprezentatívneho scenára spočíva v disponibilite prostriedkov pre zabránenie vzniku BLEVE pri zohľadnení prejavov, ktoré sú uvedené popisnou formou a ilustratívnymi grafickými priebehmi,
- významný a overený postup zábrany vzniku BLEVE, ktorý je aplikovaný v štátoch EÚ je uloženie zásobníkov s palivami, ktoré potenciálne môžu vytvárať BLEVE efekt do zeme (pod úroveň zeme v betónových krytoch), čím sa významne zabráni tvorbe podmienok vzniku BLEVE. V technologických priestoroch je takáto realizácia zložitejšia.



Graf č. 4 Závislosť priemeru FB - D_{FB} na hmotnosti definovanej látky v zásobníku.



Graf č. 5 Závislosť doby života t_{FB} na hmotnosti definovanej látky v zásobníku.

Postup hodnotenia BLEVE efektu - identifikačné stopy

- technologická časť, kde nastala reakčná premena - reprezentatívny scenár typu BLEVE v zásade nie je poznačená výraznými tlakovými prejavmi presahujúcimi tlakový účinok deflagračnej výbuchovej reakčnej premeny,
- je potrebné získať parametre skladového zásobníka, ktorý podľa uvedeného typu reakčnej premeny (alebo, na ktorý tvoríme prognózu - scenár pre možné účinky BLEVE - ak množstvo média sa pravidelne mení parametre BLEVE pre scenár počítame s variantnými hodnotami M) : druh skladovaného média, tlak, skladované množstvo v čase havárie, hrúbku steny plášťa havarovaného zásobníka,
- identifikovať úlomky skladového zásobníka, časť namáhanú pretlakom, časť skladového zásobníka z ktorého nastal únik fireballu - namáhanú podtlakom,
- veľkosť otvoru - štrbiny, ktorou nastal únik skladovaného média v prípade, že dôjde len k uvoľneniu média cez štrbinu a proces úplného rozvoja BLEVE efektu nenastane,
- identifikovať tepelný dosah na tepelne exponovaných materiáloch v okolí napr.: tepelná degradácia polymérnych materiálov, tepelná expozícia drevených súčastí, stupeň tepelnej expozície živých organizmov, vrátane obsluhy resp. členov zasahujúcej jednotky.

Obecná charakteristika a prejavy vzniku BLEVE na zásobníkoch

Ak zásobník je tlakovou nádobou (nie je podmienkou) a znáša tlak skvapalneného plynu a je vystavený nárastu teploty z plameňa, vzniká nebezpečenstvo účinku plameňa a vznik trhliny na plášti zásobníka. Ak sa tento zásobník roztrhne potenciálne nebezpečenstvo na okolie, ktoré vznikne zahŕňa :

- výbuch,
- lietajúce fragmenty z plášťa zásobníka,
- pôsobenie tepelnej radiácie z ohňa,
- vznik toxických splodín.

Zásobník napr.: na LPG (Liquified Petroleum Gas) v podmienkach, že je vystavený vonkajšiemu pôsobeniu teploty, vzniká nebezpečenstvo, že sa zásobník poškodí a ak bude poškodenie významné, potom môže vzniknúť BLEVE efekt v postupnosti, ktorá bola vyššie definovaná. Bezprostredným nebezpečenstvom na okolie sú tepelné účinky a fragmenty. Ak bude obsah zásobníka toxický, potom sa nebezpečenstvo rozširuje aj o toxické účinky. Ak obsah zásobníka je horľavý a okamžite nastane zapálenie, potom je možný vznik fireballu s jeho tepelným pôsobením a termálnou radiáciou na okolie. Ak horľavý obsah nie je ihneď

zapálený, ale proces horenia je opozdený, toto môže viesť k rozšíreniu požiaru alebo v niektorých prípadoch aj k výbuchu.

Podmienky - dôvody poškodenia zásobníkov

Uvedieme základné faktory, účinkom ktorým môže byť zásobník vystavený v priebehu požiaru :

- nekontrolovateľný vývoj tlaku v zásobníku, ktorý je spôsobený v dôsledku rastu teploty alebo reakčnej premeny,
- deformácia stien zásobníka, ktorá môže byť vyvolaná zmršťovaním vystužujúcich oblúkov a degradácia materiálu vyvolaná vysokou teplotou,
- namáhanie materiálu plášťa zásobníka v dôsledku nerovnomerného tepelného pôsobenia na plášť zásobníka, prirodzenými rozdielmi teplôt hornej a dolnej plochy zásobníka,
- mechanické poškodenie zásobníka, spôsobené koróziou, nárazom, alebo zlým zaobchádzaním.

Aby bol zásobník vyššie uvedeným postupom poškodený, musia byť jeho steny zahriate na určitú teplotu a potom stlačené tak, aby došlo k deformácii materiálu. Po určitej dobe, dôsledkom deformácie vznikajú v plášti zásobníka trhliny alebo doslova diery. Trhlina sa môže zväčšovať, alebo môže ostať v stabilnom stave po jej vzniku, závisí to len od podmienok a stavu steny a termodynamických podmienok obsahu zásobníka. Rozsah tlaku hrá významnú úlohu v obmedzení a rozvoji havarijného stavu zásobníka. Predkladáme poznatky ako rozsah tlaku ovplyvňuje následky a proces rozvoja havarijného stavu počas vystavenia zásobníka pôsobeniu ohňa. Ide o nasledovné vplyvy :

- prenos tepla do zásobníka,
- degradácia materiálu stien zásobníka v dôsledku teploty,
- vznik pretlaku v zásobníku a prvé tlakové odľahčenie cez ventil - proces PRV (pressure relief valve)
- rozdelenie energie kvapaliny a pary,
- čas na uvoľnenie cez PRV proces,
- namáhanie zásobníka a jeho porušenie,
- obnovenie - vyrovnanie prehriatia - super teploty a tlaku,
- šírenie a vývoj trhliny,
- časový rozvoj poškodenia zásobníka

Vystavenie zásobníka tepelnému účinku - scenár

Prenos tepla do zásobníka pri požari je veľmi špecifická problematika. Prestup tepla z plameňa bude závisieť na mnohých parametroch, ako sú druh vyhoriavaného "paliva", podmienky vetra - stálosť plameňa, veľkosť plameňa - intenzita horenia, kvality krytia

povrchu zásobníka a pod. Nie je možné zahrnúť do hodnotenia všetky prípady vyhotovení zásobníkov.

Zásobník čiastočne naplnený s LPG môže byť vystavený nárastu teploty z ohňa v polohe nad kvapalinou. Táto vysoká teplota vedie k výraznému ohriatiu stien zásobníka a následne oslabeniu materiálu. Vnútorný tlak v zásobníku vzrastá ako vzrastá teplota obsahu zásobníka a tento fakt vedie k zvršťovaniu a stenčovaniu stien v oblastiach významných nahriatí, čo môže dokonca viesť k vytvoreniu trhlin alebo prasklín v stene zásobníka. Ak trhlina zväčšuje vonkajšiu dĺžku potom nasleduje BLEVE. Ak sa trhlina zastaví, nasleduje spravidla uvoľnenie prechodného prúdu (Jet fire). Opísané procesy sa uplatňujú pri všetkých uhl'ovodíkových skvapalnených plynov.

Prenos tepla požiaru

Zovšeobecnenie vyššie uvedených poznatkov je možné sumarizovať nasledovne: pôsobenie ohňa na zásobník spôsobuje dva efekty

- 1) zahrievanie obsahu zásobníka
- 2) zahrievanie stien zásobníka.

Zahrievanie obsahu zásobníka zvyšuje obsah energie v zásobníku a vzrastá tlak. Zahrievanie stien zásobníka spôsobuje prehrievanie a oslabovanie stien zásobníka, čo sú faktory, ktoré vyvolávajú poškodenie (vznik praskliny) zásobníka. Zásobník sa môže poškodiť - vzniknúť na stene zásobníka prasklina, aj keď obsah zásobníka nebol významne zahriaty, ale stena zásobníka bola oslabená dostatočným mechanickým poškodením, alebo významným dopadom tepelnej expozície plameňa.

Teplota steny zásobníka a degradácia materiálu

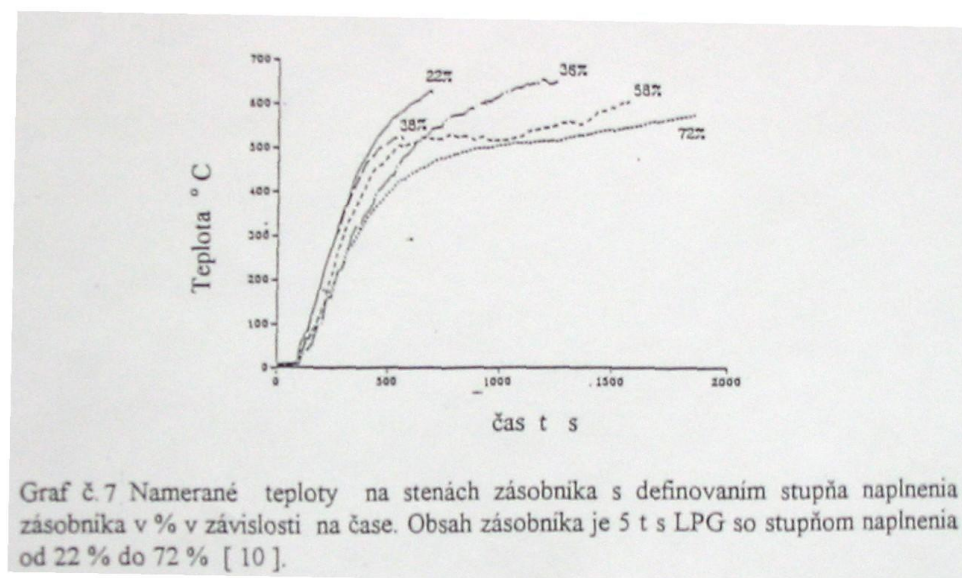
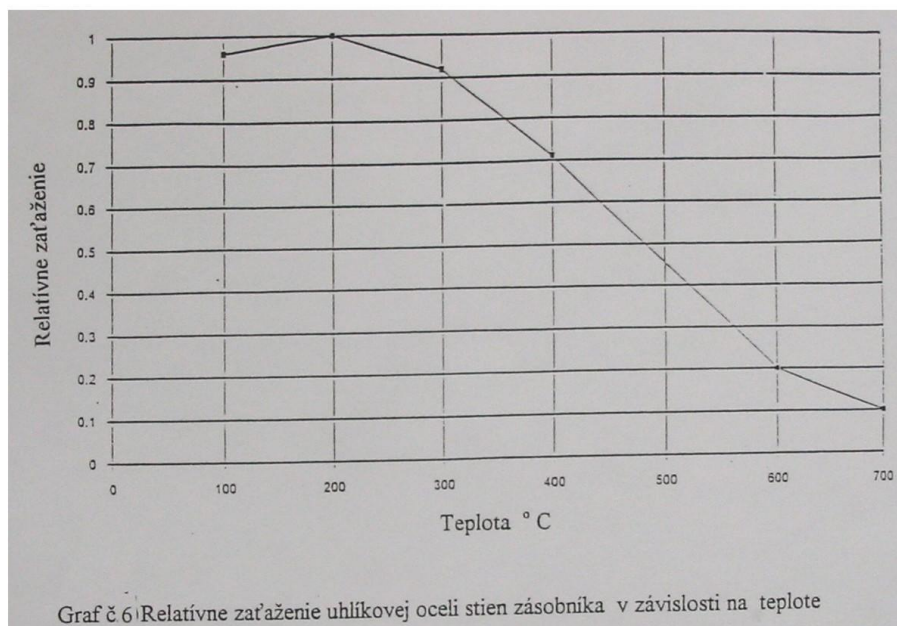
Vzrast teploty steny zásobníka spôsobuje oslabenie zásobníka a môže spôsobiť náhle poškodenie zásobníka. Preto čas, za ktorý vzrastá teplota steny zásobníka zohráva významnú úlohu v časovom vývoji havárie zásobníka vplyvom expozície plameňa. Ak plamene pôsobia na plášť zásobníka pod úrovňou kvapaliny, ktorou je zásobník naplnený, kvapalina v kontakte s vnútornou stenou je schopná zachovávať veľmi vysoký koeficient tepelného transferu - prenosu do kvapaliny, alebo fázovou zmenou kvapaliny na parnú fázu. Toto nie je zachované, ak lokálny ohrev plášťa zásobníka prekračuje kritické pomery ohrevu plášťa. V tomto prípade kvapalná fáza už nezvlhčuje z vnútornej strany plochu steny. Ak ohrev plášťa zásobníka zasiahne stenu v kontakte s parou potom para nevytvára ochladzovanie steny účinne a toto vedie k rapídному vzrastu teploty steny. Sila a odolnosť materiálu stien zásobníka z uhlíkovej oceli prudko klesá ak teplota steny zásobníka prekračuje 300 °C. Graf č. 6 vyjadruje závislosť relatívnej pevnosti oceli na teplote. Vo väčšine prípadov sa zaujímate o teploty stien v priestoroch pár, ktoré spravidla vysvetľujú a určujú následky poškodenia zásobníka.

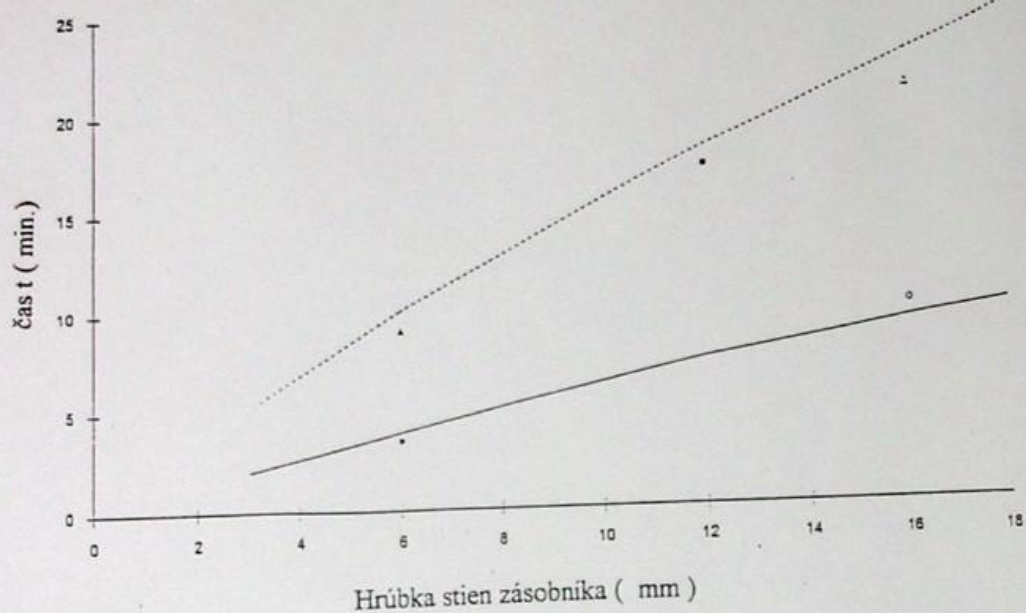
Miera vzrastu teploty v stene zásobníka v priestore s parou je funkciou množstva dodaného tepla, tepelných strát zo zahrievaných a nezahrievaných strán, straty tepla vedením

kolmo na hlavný tok tepla, hrúbky steny a vlastností oceli plášťa zásobníka vo vzťahu k expozícii plameňom. Tepelné straty zo zadnej strany (čelná stena zásobníka zahrievaná napr.: horákovým plameňom) zásobníka sú primárne spôsobené tepelnou radiáciou k povrchu kvapaliny a prúdením k priestoru pár a tieto budú závisieť od úrovne naplnenia zásobníka. Ak sa úroveň kvapaliny zväčší (vzrastie v dôsledku TLOCu - Total Loss of Containment - celkové uvoľnenie) počas tlakového odľahčenia, objem kvapaliny môže skutočne vzrásť, aby spojila priestor pár steny a straty tepla zadnej steny. Vedenie (kondukcia) strát tepla bude tiež závisieť od úrovne - hladiny naplnenia zásobníka. Keď sa hladina kvapaliny dvíha (v dôsledku zovretia celého objemu - akoby nastal utajený var) odvod tepla zo stien priestoru pár k chladnejšej stene - vlhkej vzrastá. Výška náplne nádrže rozhoduje o účinku chladenia - čím viac je zásobník naplnený, tým väčší účinok chladenia sa prejaví na teplotu radiácie ohňa spôsobeného jednak hmotnosťou ohniska (terču) a dĺžkou chladenej kvapaliny zahrievanou stenou zásobníka. Toto je ilustrované na grafe č.7, ktorý prezentuje Moodie a kol. [18], a ktorý vyjadruje vzrast teploty steny zásobníka na čase pre zásobníky s odlišnou úrovňou naplnenia v priebehu vystavenia účinkom plameňa. Graf č. 8 znázorňuje veľkosť vzrastu teploty stien zásobníkov na čase meraných nezávisle v niekoľkých testoch. Vo všetkých testoch plamene pôsobiace na zásobníky boli realizované pomocou kaluží, ktorých priemer bol väčší ako 1 m a pôsobila dominantne termálna radiácia. Je potrebné pripustiť určité rozdiely v podmienkach testov, nakoľko boli realizované rôznymi autormi a rôznom čase, ale jednoduchá termálna analýza ukazuje určitú objektívnu závislosť - ten istý trend, napr.: hrubé steny vykazujú pomalší nárast teploty ako steny tenké. Graf č. 9 sumarizuje približné časy potrebné na zahriatie oceľových plátov rozličnej hrúbky na 600 alebo 700 °C pri aplikácii horákového alebo radiačného požiaru. Hodnotenia sú založené na predpokladoch :

- tepelný tok horáku je charakterizovaný teplotou plameňa 1300 K a koeficientom prúdenia tepla - tento je $200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$,
- tepelný tok požiaru kaluže je založený na plameni s charakteristikou žiariča čierneho telesa pri teplote 1073 K,
- sálanie povrchu oceli = 0,9,
- vlastnosti materiálu odpovedajú rovnej - hladkej uhlíkovej oceli,

Vo všeobecnosti - čas rastu teploty je takmer lineárny s ohľadom na hrúbku steny zásobníka. Avšak také faktory ako úroveň naplnenia zásobníka, vietor a iné, môžu do značnej miery ovplyvniť čas zahrievania. Pre tie isté podmienky požiaru, ak je hrúbka stien dvojité, potom čas na zahriatie je takmer dvojnásobný. Toto je dôležitý fakt vzhľadom k tomu, že čas zahrievania steny zásobníka v priestore s parou, predurčuje čas na poškodenie zásobníka vo väčšine prípadov. Inými slovami, väčšie zásobníky majú tendenciu poškodiť sa za dlhší čas, čo je spôsobené účinkami prenosu tepla na stenu v priestore s parou.





Graf č. 9 Odhadovaný čas pre ohrev stien zásobníka na dosiahnutie teploty 700 °C

- čas na dosiahnutie 700 °C pre intenzívny horák
- - čas na dosiahnutie 600 °C pohlčovanie tepla z požiaru
- horákový model Birk (1988)
- ▲ pohlčovanie tepla z požiaru Appleyard (1980) Howier
- △ pohlčovanie tepla z požiaru Townsend (1974) RAX201
- pohlčovanie tepla z požiaru Moodie 36 % palivo (1988)

Časové údaje poškodenia zásobníkov

Čas ktorý uplynie do stavu poškodenia zásobníka - poruchy, ktorá vedie ku vzniku BLEVE závisí významne na detailných polohách plameňa vo vzťahu k zásobníku, exponovanie jeho častí, PRV - procesu, tepelnej ochrany zásobníka a pod. Budeme hodnotiť zásobník, ktorý má správne hodnoty PRV a nemá tepelnú ochranu. V tomto prípade presné nastavenie PRV znamená, že PRV môže udržať konštantný tlak pri PRV súbore tlaku pre definované podmienky plameňa. Ak je použitý intenzívny ohrev - horákový plameň v priestore pary zásobníka, potom je možné vyvolať veľmi rýchlo poškodenie zásobníka. Niekoľko autorov napr.: Birk [19] predpokladá, že čas 8 až 10 minút je minimálny čas potrebný na poškodenie zásobníka. Avšak výsledky testov ukazujú, že čas potrebný na poškodenie zásobníka môže byť kratší v závislosti od veľkosti zásobníka a intenzity ohrevu.

Čas na poškodenie zásobníka pre horákový plameň závisí významne od toho, kde na ktorej časti zásobníka je aplikovaný. Birk predstavil počítačový predikčný model horákového plameňa na zásobníky a ukázal akú úlohu zohráva umiestnenie plameňa vo vzťahu k úrovni naplnenia zásobníka kvapalnou fázou. Ak expozícia plameňom nastane na dne zásobníka, potom jeho poškodenie nie je pravdepodobné až kým sa úroveň naplnenia nezlúči na bod, kde horák môže začať pôsobiť na stenu s parným priestorom v zásobníku, pričom pri zásobníkoch veľkých rozmerov to bude predstavovať značný čas.

Graf č. 10 znázorňuje približný čas na poškodenie zásobníkov rôznych priemerov. Tieto časy je možné aplikovať na rôzne objemy zásobníkov s naplnením do 80 % svojej kapacity. Výsledky sú aplikáciou údajov od Birka Cunninghama [20] a čiastočne z údajov simulácií výsledkov Birka [21]. Pre prípad použitého horákového plameňa na zásobník propánu sú použité nasledovné predpoklady :

- 1) zásobník je naplnený na 80 % svojej kapacity,
- 2) zásobník je poškodený, keď je plný na 20 % svojho objemu,

Je potrebné zdôrazniť, že získané časy sú približné a môžu sa meniť v závislosti na mnohých neurčitých faktoroch v rátane :

- prvotného poškodenia zásobníka (koróziou, nárazom, nekvalitou zváraných spojov a pod.),
- zlou funkčnosťou PRV alebo nesprávnym nadimenzovaním,

Uvedené časy poškodenia sú významne ovplyvnené časmi pôsobenia plameňa na priestor pary v zásobníku, intenzitou a rozšírením plameňa, hrúbkou stien zásobníka a úrovňou naplnenia zásobníka.

LITERATÚRA :

- 1) Machinson F. W. Stricoff R. S.: NOISH / OSHA Pocket Guide to Chemical Hazards. D.H.E.W. (NIOSH), n° 2, 78 - 210.
- 2) National Academic of Sciencies Guideline for short exposures of the public to air Pollutions, National Research Council, Committe on Toxicology. National Academic Press. Washington. DC. 1967.
- 3) AIHA Emergency response guidelines, American Industrial Hygiene Association, EPRG Committee, 345 White Pond. Drive, Akon OH 44320, 1992.
- 4) Werger D., Jensen C. M. A. : TNO Hazardous materials damage distance handbook, Ministry of the Interior Crisis Management and Fire Services Directorate. The Hague. 1992.
- 5) Report EUR 18 733 EN " Accident scenarios and emergency response", Institute for systems informatics and safety, 1999.
- 6) Lie T.T.: Brandoverslag door straling Polytechnische Tijdschrift, uitg. A, 12e jaargang nr.11 -12.1957.
- 7) Request for nominations to the ACUTEX Critical Review Panel. MAHB, 2002
- 8) Wade W. A., Cote W. A. and Yocom J.E. : A study of indoor air quality, JAPCA,25,933,1974.
- 9) Moschandreas J.W.C., Start J.E. McFadden and Morse S. S. : Indoor air pollution in the residential environment, Vols. I and II, Final report. GEOMET EF 668, Contract no.68-02-2294, 1978.
- 10) Sabersky R.H., Sinema D. A., Shair F. H.: Concentrations decay rates and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air. Environ. Sci. Tech. Vol. 7, 347,1973.
- 11) Miyzaki T.: Adsorption characteristics of NO_x by several kinds of interiors materials, in Berglund Lindvall and Sundel (Eds.) Indoor Air, Chemical Characterization and Personal Exposure, Vol. 4, Swedish Council for Building Research, Stockholm, pp.103 - 110, 1994.
- 12) McMakon T. A. Dension P. J.: Review paper, Empirical atmospheric deposition parameters - A survey. Atm. Environ., 13, 571 - 585, 1979.
- 13) Nazaroff W. W. and Cass G. R.: Mathematical modeling air, Environ. Sci. Technol. 20, 924 -934, 1986.
- 14) TNO - Methods for the determination of possible damage CPR 16 E. CIP - data of the Royal Library. The Hague. 1989.
- 15) Hymes I.: The physiological and pathological effects of the thermal radiation, UK. Atomic Energy Authority, Safety and Reliability Directorate, Culchetch, Warington, SRD R 275.
- 16) Edwards D. H., Fearnley P., Netletton M. A. : Shock diffraction in channels with 90 °, Flame 11,329,1975.
- 17) Bagster D. F., Pitblado R. M.: Thermal Hazard in the Process Industry, CEP, pp.69 -75, 1989.
- 18) Moodie K., Cowley L.T., Denny R. B., Small L.M. and Williams I.J. : J. Hazard Mater. 20, 55 - 71, 1988.
- 19) Birk A. M. : Development Centre. Montreal, Canada. 1980.
- 20) Birk A. M., Cunningham M.H.: J. Loss Prev. Process Ind. 7,474 - 480, 1994.
- 21) Birk A. M. : Fire Safety J. 15, 277 - 296, 1989.