

Ponaučenia - Bulletin MAHB



# CHEMICKÉ HAVÁRIE - PREVENCIA A PRIPRAVENOSŤ

Závažné havárie spôsobené nekontrolovateľnou chemickou reakciou



November 2017

© Slovenská agentúra životného prostredia,  
Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica, 2017

Grafický dizajn: Slovenská agentúra životného prostredia  
Tlač: DMS, s.r.o.  
Náklad: 600 ks

Spracované na základe anglického originálu MAHB bulletin č. 9.

Text neprešiel jazykovou úpravou.

*Publikácia bola vydaná Inštitútom pre ochranu a bezpečnosť občanov Európskej komisie, zložka Hodnotenia bezpečnostných technológií v anglickom jazyku v roku 2016 a vytlačená v rámci projektu SAŽP „Environmentálna výchova, vzdelávanie a osвета 2017“ financovaného z Environmentálneho fondu 2017.*



## OBSAH

Úvod	2
1. Nekontrolovateľná chemická reakcia a jej možné príčiny	3
2. Štatistiky havárií spôsobených nekontrolovateľnou chemickou reakciou	6
3. Príklady štandardných spúšťacích udalostí a najhorších možných scenárov	8
4. Havária č. 1: Výroba chemických látok - vysoká koncentrácia reaktantu a nesprávny postup	9
5. Havária č. 2: Výroba plastov v primárnych formách - polymerizačná reakcia kyseliny akrylovej	10
6. Havária č. 3: Výroba chemických látok - rozširovanie kapacity výrobných zariadení, zvýšenie objemu výroby	15
7. Havária č. 4: Výroba a skladovanie pesticídov, biocídov, fungicídov - výbuch spôsobený rozkladnými reakciami	18
8. Havária č. 5: Továreň na výrobu farbív - sekundárna reakcia rozkladu	20
9. Kontrolný zoznam ochranných opatrení	23

## Závažné havárie spôsobené nekontrolovateľnou chemickou reakciou

### Úvod

Havária v malom talianskom mestečku SEVESO vzdialeného približne 20 km od Milána, bola zničujúca chemická katastrofa. K explózií došlo v sobotu 10. júla 1976 o 12:37 hod., šesť hodín po odstavení výroby v reaktore TCP (2,4,5-trichlórfenol) chemickej továrne ICMESA. Pri nehode uniklo šesť ton 2,3,7,8-tetrachlórdibenzodioxínu (TCDD), vysoko toxické látky trvalo znečisťujúcej životné prostredie, ktorá sa rozptýlila v okruhu 18 km<sup>2</sup> od miesta výbuchu. Následne Európska únia, na pripomenutie tejto devastujúcej havárie, nazvala novú legislatívu - smernicu 82/501/EHS zameranú na riadenie nebezpečenstva závažných havárií, „Seveso smernicou“.

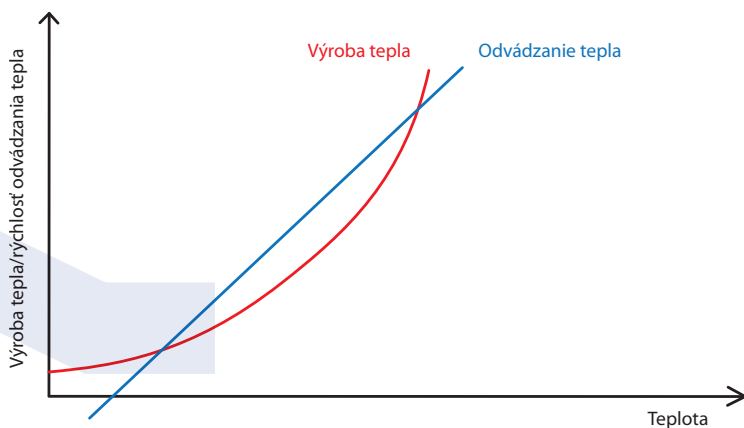
Publikácia obsahuje ponaučenia z nekontrolovateľných chemických reakcií (samovoľných reakcií), ktoré spracoval Inštitút pre ochranu a bezpečnosť občanov JRC EC (Spoločné výskumné centrum Európskej komisie), zložka Hodnotenia bezpečnostných technológií v júni 2016 na pamiatku 40. výročia katastrofy v Sevese.

Opisy havárií a ponaučenia sú rekonštruované zo správ o haváriách predložených do systému EÚ na ohlasovanie závažných priemyselných havárií <https://emars.jrc.ec.europa.eu> ako aj z iných dostupných informačných zdrojov. Systém eMARS obsahuje viac ako 900 správ o chemických haváriách, ktoré vložili členské štáty EÚ a krajiny OECD.

Z prípadov, ktoré boli vybrané vyplývajú viaceré ponaučenia, nie všetky sú však uvedené v tomto prehľade. Publikácia poukazuje na tie, ktoré autori považujú za najzaujímavejšie pre danú tému. Nakoľko všetky podrobnosti o havárii nie sú vždy k dispozícii, ponaučenia vychádzajú najmä z toho, čo sa dá odvodiť z poskytnutého opisu.

## 1. Nekontrolovateľná chemická reakcia a jej možné príčiny

Nekontrolovateľná chemická reakcia je proces, pri ktorom sa exotermická reakcia dostane mimo kontroly. Vyznačuje sa postupným nárastom rýchlosti tvorby tepla, teploty a tlaku. Začína sa vtedy, keď zariadenie v ktorom reakcia prebieha, nedokáže odvádzať teplo vytvorené reakciou (Barton a kol. 1989; IChemE Sympóziu č. 115). K nekontrolovateľnej chemickej reakcii môže dôjsť v dôsledku nárastu teploty, nakoľko rýchlosť, ktorou sa teplo odvádza má lineárny charakter, ale rýchlosť, ktorou sa tvorí, narastá exponenciálne (pozri **Obr. 1**) (HSE INDG254, 2014).



**Obr.1** Závislosť teploty od tvorby tepla/rýchlosti jeho odvodzovania (podľa HSE INDG254, 2014)

Pretože exponenciálny nárast tepla v reaktore nie je kompenzovaný dostatočným chladením (lineárna funkcia), teplota sa v reaktore zvyšuje a dôjde k nekontrolovateľnej chemickej reakcii alebo k tepelnej explózii (F. Stoessel, 2008). Pri mnohých priemyselných a rafinérskych procesoch hrozí isté riziko nekontrolovateľnej chemickej reakcie. Ide o hydrogenačné krakovanie, hydrogenáciu, alkyláciu (najmä nukleofilno-substitučný mechanizmus  $S_N2$ ), oxidáciu a nukleofilnú aromatickú substitúciu. Napríklad oxidácia cyklohexánu na cyklohexanol, cyklohexanónu a ortoxylénu na ftalanhydrid viedli ku katastrofickým výbuchom, keď zlyhalo riadenie reakcie.

Typickým príkladom nekontrolovateľnej chemickej reakcie je exotermická reakcia prebiehajúca v dávkovom reaktore. Klasický postup je nasledovný: Reaktanty sa dávajú do reaktora pri izbovej teplote, zahrievajú sa za súčasného miešania na reakčnú teplotu, pri ktorej sa udržiavajú po dobu určenú podľa optimalizácie cyklu a produktov reakcie. Po ukončení reakcie sa reaktor ochladí a vyprázdni.

Čo sa stane, keď nastane chyba pri chladení, napríklad kvôli prerušeniu dodávky elektrickej energie alebo chybe operátora (ktorý zabudne pustiť miešadlo)?

Ak je v tejto chvíli v reaktore stále prítomný nezreagovaný materiál, teplota sa zvýši v dôsledku premeny reaktantov na produkty. Nárast teploty bude úmerný množstvu nezreagovaného materiálu. Pri teplote dosiahnutej na konci tohto procesu môže zvýšenie teploty dosiahnutej v reaktore následne viesť k sekundárnym rozkladným reakciám, čo vedie k ďalšiemu nárastu teploty (<http://www.safety-s2s.eu/>).

### Všeobecné príčiny

- Nekontrolovateľná chemická reakcia môže byť výsledkom nežiadúcej vedľajšej exotermickej reakcie (reakcií), ktoré začínajú pri vyšších teplotách po úvodnom náhodnom prehriatí reakčnej zmesi.
- Nekontrolovateľnú chemickú reakciu najčastejšie spôsobuje zlyhanie chladiaceho systému reaktora, no môžu to byť aj iné príčiny, napríklad nesprávny pomer látok v reakčnej zmesi atď.
- Dôsledkom zlyhania miešadla môže byť lokálne prehriatie, ktoré spustí nekontrolovateľnú chemickú reakciu. Rovnako nedostatočné miešanie v reaktoroch spôsobuje lokálne vytvorenie horúcich miest, v ktorých vzniknú podmienky pre nekontrolovateľné chemické reakcie, a tie spôsobujú silné výbuchy obsahu reaktora a katalyzátorov. Nesprávna inštalácia prvkov v zariadení je tiež bežnou príčinou.
- Nedostatok vedomostí o rizikách súvisiacich s chemickou reakciou, chémiou procesu a termochémiou môže tiež viesť k nekontrolovateľnej chemickej reakcii. Napríklad môže viesť k tolerovaniu porušenia hraníc parametrov teploty a tlaku a k tomu, že operátor nebude vedieť interpretovať tieto porušenia ako signál, že proces je ohrozený.
- Integrita a správne nastavenie procesu a jeho zosúladenie s procesom údržby (napr. bežná údržba, vhodná modernizácia a výmena prvkov) počas životnosti procesu sú nevyhnutné pre zníženie rizika nekontrolovateľnej chemickej reakcie. Niektoré havárie boli spôsobené len preto, že zariadenia na ovládanie teploty, miešadlá alebo iné zariadenia používané pri procese neboli správne vybrané pre daný proces alebo nesprávne fungovali kvôli nedostatočnej údržbe.

- Existuje viacero techník pre zabránenie nekontrolovateľnej chemickej reakcie alebo zmiernenie jej účinkov, ako napríklad inhibítory chemických reakcií, veľkoobjemové núdzové odvetrávanie, zhášanie, vyprázdňovanie reaktora a iné. Systémy zmiernovania účinkov by mali byť vhodne navrhnuté na základe špecifických potrieb daného procesu.
- Záložné systémy elektrickej energie môžu byť dôležité pre zaistenie toho, že reaktívny proces sa ukončí bezpečne v prípade výpadku elektrickej energie.
- Zle zdokumentované alebo zle otestované postupy a nedostatočné školenia tiež prispievajú k vzniku nekontrolovateľnej chemickej reakcie.
- Všetky zmeny v procese alebo zariadeniach by mali prejsť procesom riadenia zmien. Zmeny ako napríklad zvýšenie produkcie, zmeny v postupoch, zmeny dodávateľa, jedného alebo viacerých procesných vstupov, všetko toto bolo už spomínané ako faktory vedúce k závažným haváriám v minulých číslach periodika.

## 2. Štatistiky havárií spôsobených nekontrolovateľnou chemickou reakciou

Toto vydanie periodika JRC EC s ponaučeniami skúma závažné havárie súvisiace s nekontrolovateľnou chemickou reakciou. Pri jeho príprave bolo preštudovaných 90 havárií, vrátane 65 správ zo závažných havárií v systéme eMARS (<https://emars.jrc.ec.europa.eu>), šesť prípadov z Japonskej databázy poznatkov o zlyhaniach (<http://www.sozogaku.com/fkd/en/>), desať správ z havárií z francúzskej databázy ARIA (<http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>), sedem havárií bolo vybraných zo zbierky vyšetrovaní Americkej rady pre chemickú bezpečnosť ([www.csb.gov](http://www.csb.gov)) a dva prípady našťudovali autori z britského Fóra o rizikách súvisiacich s chemickými reakciami (<http://www.crhf.org.uk>).

Vybrané správy z havárií mali viaceré spoločné znaky, napríklad:

- minimálne v siedmich prípadoch nebol zavedený postup riadenia zmien;
- v šiestich prípadoch prispelo k havárii nedostatočné školenie operátorov pred začatím procesu o chemických rizikách reakcie;
- v piatich haváriách sa nevzali do úvahy opatrenia na zmiernenie nebezpečenstva zamerané na riadenie rýchlosti reakcie, ako napríklad ventilácia a pod.

Okrem všeobecných faktorov sú častými faktormi tie, ktoré sa vyskytli aspoň v dvoch alebo troch prípadoch:

- nesprávny pracovný postup (nedostatočná dokumentácia);
- operátor zabudol zapnúť miešadlo alebo zabudol skontrolovať teplotu;
- voda alebo reaktant sa pridali naraz (nie postupne v malých dávkach) alebo v nesprávnej koncentrácii;
- reaktant sa zachytil na stene reaktora a keď sa otvoril, došlo k výbuchu.

*Poznámka: Autori uznávajú, že niektoré ponaučenia z uvádzaných havárií sú podobné alebo sa niektoré z nich opakujú.*

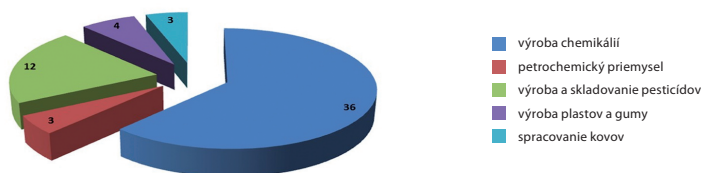


Vskutočnosti, neschopnosť vykonať správnu analýzu rizík a nedostatočná komunikácia a informovanie o riadení procesu v kritických situáciách (napr. parametre, opatrenia, odozva na odchýlky a pod.) sú hlavnými faktormi, ktoré ovplyvňujú poradie havarijných udalostí.

Ako ukazujú tieto prípady, najmä absencia analýzy rizík môže viesť k nevhodným postupom pri riadení procesu, k nedostatočným kontrolným opatreniam a opatreniam na zmiernenie následkov, k neschopnosti rozpoznať riziká súvisiace s rozšírením nekontrolovateľnej reakcie. Výber havárií ukazuje, ako môžu niektoré faktory naštartovať a ovplyvniť poradie udalostí, niekedy s katastrofickými následkami.

Nasledujúce dva grafy zobrazujú priemyselné aktivity a chemické procesy súvisiace s haváriami spôsobenými nekontrolovateľnými chemickými reakciami podľa eMARS.

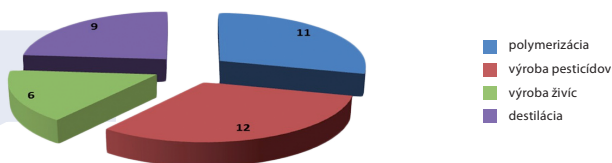
### Priemyselné odvetvie



**Obr. 2** Počet závažných havárií spôsobených nekontrolovateľnou chemickou reakciou podľa typu odvetvia (Zdroj: eMARS)

Z Obr. 2 vyplýva, že najčastejším odvetvím je výroba chemikálií, pri ktorej často dochádza k nekontrolovateľným reakciám pri procesoch polymerizácie a destilácie (55% alebo 36 prípadov), takmer 20% udalostí (12 prípadov) súviselo s výrobou pesticídov.

### Súvisiace chemické procesy



**Obr. 3** Druhy súvisiacich chemických procesov

Obr. 3 ukazuje druhy procesov uvádzané pri haváriách v eMARS, pričom polymerizácia a výroba pesticídov boli najčastejšie. Z nich bolo 20% procesov (12 prípadov) procesov dávkového spracovania.

### 3. Príklady štandardných spúšťacích udalostí a najhorších možných scenárov

- |                                                                                                     |                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Vysoká počiatková alebo prevádzková teplota                                                      | 16. Fázové oddelenie reaktantov                                                      |
| 2. Vysoká koncentrácia reaktantu                                                                    | 17. Nečakaná strata aktivity (katalyzátora)                                          |
| 3. Nízka koncentrácia riedidla alebo rozpúšťadla                                                    | 18. Zmena doby zdržania (vrátane dlhšej doby uskladnenia reaktívnych medziproduktov) |
| 4. Vysoká hladina                                                                                   | 19. Vysoký prietok                                                                   |
| 5. Vysoká koncentrácia katalyzátora                                                                 | 20. Nízky alebo žiaden prietok                                                       |
| 6. Nízka koncentrácia katalyzátora                                                                  | 21. Nízka počiatková alebo prevádzková teplota                                       |
| 7. Zvýšené zahrievanie alebo nižšie chladenie procesu                                               | 22. Náhla zmena prietoku alebo tlaku (plyn)                                          |
| 8. Vystavenie priamemu plameňu                                                                      | 23. Nefunkčný procesný postup                                                        |
| 9. Prerušenie dodávky elektrickej energie                                                           | 24. Prevádzka zbernej nádrže/ pretečenie nádrže                                      |
| 10. Kontakt medzi zvyčajne oddelenými reagujúcimi chemikáliami                                      | 25. Zmena v zásobovaní (v prívide)                                                   |
| 11. Expozícia materiálov citlivých na vzduch či vodu                                                | 26. Poruchy v spojených jednotkách alebo zdieľaných zariadeniach                     |
| 12. Manipulácia s prašným materiálom                                                                | 27. Prechodové procesy v recyklačných tokoch                                         |
| 13. Potenciál akumulovať reaktant alebo vytvárať kaluž reaktantu (napr. počas štartovania jednotky) | 28. Spätný tok alebo narušenie prívodu zo spojených jednotiek                        |
| 14. Špeciálne problémy pri nábehu alebo odstavovaní procesu                                         | 29. Presakovanie (únik) výmenníka tepla                                              |
| 15. Zmena druhu, fyzikálnej formy katalyzátora, jeho kvality alebo dodávateľa                       |                                                                                      |

**Tabuľka 1** Príklady bežných iniciačných udalostí a najhorších možných scenárov (podľa Lees' *Loss Prevention in the Process Industries*, 3. vydanie, Tabuľka 33.11)

## 4. Havária č. 1: Výroba chemických látok - vysoká koncentrácia reaktantu a nesprávny postup

### Sled udalostí

Počas polymerizácie dicyclopentadiénu (DCPD) sa reakčná nádoba naplnila 40 tonami zmesi monomérov, ktoré obsahovali približne 75% podiel DCPD (30 t) namiesto požadovaných 50% (20 t). Procesom, ktorý viedol k havárii, bolo vytvorenie syntetickej živice vzniknutej polymerizáciou za tepla. Vysoká koncentrácia DCPD spôsobila nekontrolovateľnú chemickú reakciu, pri ktorej vybuchla reakčná nádoba a spôsobila veľký požiar. V továrni zahynuli traja ľudia a 11 bolo zranených. Všetky zariadenia v okruhu asi 100x100 m<sup>2</sup> boli zničené. Ťažké časti zariadení sa našli až 1 km od továrne. Správa z vyšetrovania havárie tiež hovorí o lokálnom znečistení vody a pôdy v dôsledku hasenia.

### Príčiny

Operátor pravdepodobne omylom naplnil reakčnú nádobu zmesou monomérov obsahujúcich viac DCPD než bolo potrebné. Prítomnosť vyššieho obsahu DCPD viedla k nekontrolovateľnej chemickej reakcii.

### Dôležité zistenia

- Vyšetrovanie odhalilo nedostatky v bezpečnostných postupoch spoločnosti. Operátori si napríklad pred začiatkom polymerizácie neoverili reakčnú schému a súvisiace postupy. Zamestnanci si očividne neuvedomovali citlivosť reakcie na podiel DCPD.
- Nádoba bola síce vybavená bezpečnostným ventilom, no ten nedokázal riadiť danú reakciu.

### Ponaučenia

- Operátori pracujúci s reaktívnymi chemickými látkami by mali dobre rozumieť chemickému procesu. Školenie zamestnancov by malo zahŕňať informácie o rizikách spojených s vysokou reaktivitou substrátov, vedľajších či nežiadúcich produktov, možných vedľajších reakciách – t.j. reaktívnych chemických rizikách.
- Súčasťou prevádzkových postupov by malo byť overenie postupov, prísad a zariadení pred začiatkom procesu. Systematické precvičovanie a overovanie pred spustením procesu zabezpečí, že zamestnanci budú dobre rozumieť postupnosti procesu.
- Tento prípad opäť ilustruje dôležitosť správneho nadimenzovania veľkosti vetracích otvorov a bezpečnostných ventilov pre účinné opatrenia na zmiernenie nebezpečenstva v prípade nekontrolovateľnej chemickej reakcie.

[EMARS havária #617;

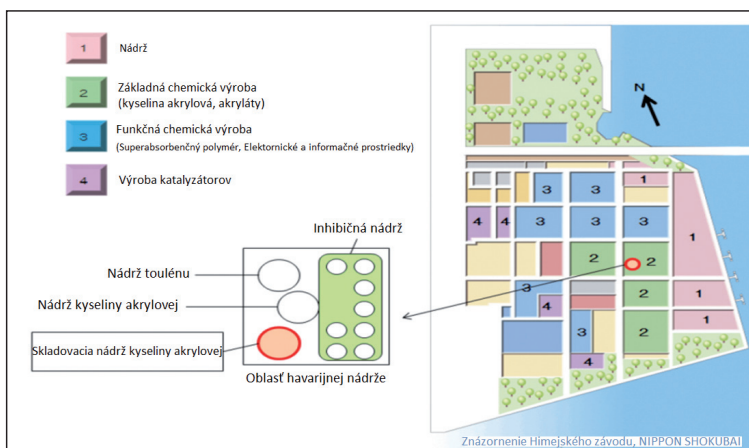
Podobné havárie: <http://www.csb.gov/t2-laboratories-inc-reactive-chemical-explosion/> a <http://www.csb.gov/synthron-chemical-explosion/>; EMARS havárie #472, #572, a ARIA č. 40312]

## 5. Havária č. 2: Výroba plastov v primárnych formách - polymerizačná reakcia kyseliny akrylovej

### Sled udalostí

Dňa 29. septembra 2012 došlo k výbuchu a následnému požiaru v skladovacej nádrži pre medziprodukt (V-3138) vo výrobe kyseliny akrylovej (ďalej len „AA“) v závode Nippon Shokubai Co., Ltd. Himeji v Japonsku. Počas zmeny zbadal zamestnanec závodu na výrobu špeciálnych chemických produktov unikať biely dym cez vetracie otvory v skladovacej nádrži obsahujúcej AA. Nádrž s objemom 70 m<sup>3</sup> bola plnená a pripravovaná na záťažový test regeneračnej destilačnej kolóny; bola tepelne izolovaná a inertizovaná dusíkom. Teplota vstupujúcich destilačných zvyškov z rektifikáčnej kolóny sa pohybovala okolo 100°C. Keď zamestnanec spozoroval dym, zapol poplachovú signalizáciu. Skupina závodného hasičského zboru sa pokúsila zastaviť samovoľnú exotermickú reakciu polymerizácie AA striekaním vody vodnými delami, keďže prídanie vody a inhibítora už nebolo možné kvôli dymu. Keď sa tieto opatrenia ukázali byť nedostatočné, zavolať operátor mestskú hasičskú službu. Približne o hodinu v dôsledku vysoko – exotermickej reakcie začal produkt v nádrži vriť.

Nárast tlaku vytvoril v plášti nádrže pukliny, cez ktoré unikal obsah. Potom, čo hasiči dorazili na miesto, boli technikmi spoločnosti upozornení na možné riziko výbuchu nádrže. Napriek varovaniu začali mestskí hasiči používať ďalšie vodné delá, aby pomohli hasičom závodného zboru. Náhle nádrž vybuchla - výbuch typu BLEVE rozmetol viaceré úlomky nádrže s veľkým množstvom prehriateho polyméru do okruhu až 70 m. Následne sa z 5 susediacich nádrží poškodených pri výbuchu uvoľnilo 66 m<sup>3</sup> AA a 28 m<sup>3</sup> toluénu a rozliali sa do záchytnej nádrže, čím zosilnel lokalizovaný požiar, ktorý vznikol z horúceho miesta. Výbuch mal 37 obetí. Jeden hasič zomrel na popálenie, piati boli vážne zranení a ďalších 31 prítomných utrpelo ľahké poranenia. Dve z troch záchranných vozidiel boli zničené a viac než 500 zamestnancov v susediacich spoločnostiach bolo potrebné evakuovať. Požiar sa podarilo uhasiť až nasledujúci deň. Na základe administratívneho nariadenia bola celá oblasť na mesiac uzatvorená a dotknutá prevádzka bola zatvorená 9 mesiacov, čo spôsobilo 10% pokles v svetovom objeme výroby AA.



**Obr. 4** Polymerizácia kyseliny akrylovej a esterov kyseliny akrylovej

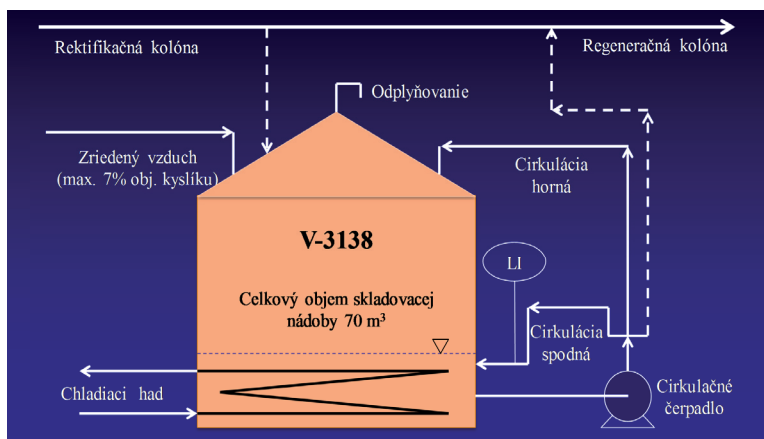
## Príčiny

Na základe vyšetrovania sa určili nasledujúce priame príčiny havárie:

- Prečerpávanie AA zo spodnej časti nádrže do jej hornej časti (pozri **Obr. 4**) sa nespustilo a spôsobilo, že AA stála dosť dlho pri vysokej teplote v hornej časti nádrže.
- V kvapalnej zložke v nádrži sa urýchlila tvorba dimérov, čím vznikli zóny s vysokou teplotou. Teplo vytvorené dimerizáciou spôsobilo, že teplota kvapaliny sa opätovne zvýšila a to viedlo k ďalšej samovoľnej polymerizácii AA do vyššieho stupňa, a tým k ďalšiemu nárastu teploty.
- Kvôli nedostatku meračov teploty a nedostatočnému sledovaniu teploty nebolo možné zistiť abnormálne podmienky skôr ako začala prebiehať samovoľná polymerizácia.

## Dôležité zistenia

- Kvôli svojej reaktívnej dvojitej väzbe sa AA ľahko premení na dimér a ďalej polymerizuje. Aby sa zabránilo polymerizácii, zvyčajne sa drží v prostredí obsahujúcom aspoň 5 obj. % kyslíka a pridávajú sa do nej inhibítory.
- V roku 1994 nastala udalosť súvisiaca so spontánnou polymerizáciou AA v tom istom type nádrže v inej prevádzke, no iba nádrže, kam pritekala tekutina zo



**Obr. 5** Schematický náčrt nádrže s kyselinou akrylovou  
(Zdroj: správa z vyšetrovania)

spodku kolóny pri teplote viac než 80°C boli vybavené zariadeniami na nepretržité meranie teploty. Nevykonali sa žiadne ďalšie následné opatrenia.

- Počas prípravy procesu sa nezohľadnila chladiaca kapacita nádrže ako bezpečnostného faktoru vzhľadom na koncentráciu inhibítora v kvapaline a prítomnosť regulačného systému kúrenia parou. Preto sa tiež nekontrolovala teplota kvapaliny na vstupe do nádrže.
- Systém kontroly procesu sa demontoval krátko pred haváriou kvôli opakovanej nefunkčnosti. Analýza bezpečnostných dôsledkov tohto rozhodnutia nebola vykonaná.
- Technici nedostali aktuálne postupy pre spustenie a prevádzku horného systému cirkulácie. Systém cirkulácie sa za posledné 2 roky prevádzkoval iba výnimočne (po úprave procesu).
- Jediný informačný panel, ktorý informoval technika o potrebe otvoriť systém pri väčších množstvách, sa nachádzal 15 m od technickej miestnosti.
- Kvôli nedostatku meračov teploty a nedostatočnému sledovaniu teploty nebolo možné zistiť abnormálne podmienky skôr ako začala prebiehať polymerizácia.
- Zamestnanci neboli poučení o dôležitosti sledovania teploty v nádrži, pretože panoval názor, že vysoký (reakčný) obsah inhibítora v kvapaline stačí na zníženie

všetkých potenciálnych rizík. Okrem toho sa pri bežnej prevádzke zvyčajne pracovalo s malými objemami. Z tohto dôvodu sa zdá, že kontrola procesu pomocou zariadení, monitorovanie a súvisiace školenie neboli prioritou. Okrem toho, predchádzajúce prípady polymerizácie sa dostali pod kontrolu pomocou krozenia vodou, čo viedlo k presvedčeniu, že polymerizácia by mohla byť riadená podobne.

### Ponaučenia

- Všetky fázy a všetky možné situácie, ktoré môžu súvisieť s priebehom procesu musia podstúpiť analýzu rizík. Nie je možné pripustiť, ako tomu bolo v tomto prípade, že neexistuje analýza možných účinkov dlhšej prítomnosti látky v nestabilných podmienkach (napr. vplyv vysokej teploty). Bežné prevádzkové podmienky môžu mať niekoľko variantov a všetky varianty by mali byť analyzované z pohľadu ich potenciálu rizika.
- Každý možný scenár si vyžaduje vlastnú analýzu, aby sa určili náležité kontrolné opatrenia. V tomto prípade sa proces mal analyzovať z hľadiska reakčného tepla a pomeru odplyňovania pre všetky potenciálne reakcie (želané i neželané), vrátane tepla, ktoré vzniká v dôsledku akumulácie reaktantov alebo pomalej tvorby medziproduktov, pričom kontrolné opatrenia by mali byť vhodne navrhnuté s cieľom zabrániť akejkoľvek nechcenej eskalácii.
- Proces obsahoval chyby v zavádzaní zmien na poslednú chvíľu (neplánované zmeny) ako aj v prípade plánovaných zmien.
- Nikdy by sa nemali povoliť zmeny na poslednú chvíľu, ako napríklad demontáž riadiacich zariadení. Reaktívne procesy sú založené na dobre kalibrovannej postupnosti interakcií medzi vstupmi na základe zvládnutia prítomných špecifických prevádzkových podmienok.
- Technická zmena alebo úprava postupu reaktívneho procesu, hoci i malá, môže zásadne zmeniť iniciačnú analýzu rizík a s ňou i konštrukciu bezpečnostných bariér. Preto je dôležité mať zavedený manažment zmien s cieľom analyzovať riziká súvisiace so zmenami. Žiadna zmena by sa nemala povoliť v prípade, že nie sú dobre pochopené jej dôsledky. Hodnotenie potrieb zaškolenia spojeného so zmenami je súčasťou procesu manažmentu zmien a je relevantné predovšetkým pre plánované permanentné zmeny postupov v procese, ako napríklad v tomto prípade, prídanie systému cirkulácie.
- Prevádzkoví zamestnanci by mali poznať riziká vznietenia, rozkladu alebo nekontrolovateľnej chemickej reakcie, kontrolné parametre považované za

kritické a mali by vedieť, čo je potrebné robiť v prípade odchýlok. Spätná väzba z predchádzajúcich havárií, výsledky analýzy HAZOP a iné aktuálne informácie by sa mali systematicky oznamovať všetkým relevantným zamestnancom. Školenie a nácvik pracovníkov by sa mal zameriavať aj na menej časté a mimoriadne stavy ako napríklad testovanie zariadení.



**Obr. 6** *Následky výbuchu kyseliny akrylovej  
(Zdroj: Správa z vyšetrovania havárie)*

*[Správa z vyšetrovania je k dispozícii na adrese [https://www.shokubai.co.jp/en/news/file.cgi?file=file1\\_0071.pdf](https://www.shokubai.co.jp/en/news/file.cgi?file=file1_0071.pdf) a ARIA č. 42817]*



## 6. Havária č. 3: Výroba chemických látok - rozširovanie kapacity výrobných zariadení, zvýšenie objemu výroby

### Sled udalostí

V noci 12. apríla 2004, počas pokusu urobiť prvú výrobnú sériu triallyl kyanurátu (TAC) v závode MFG Chemical, Inc. (MFG) v Daltone, štát Georgia, sa do neďalekého okolia pri chemickej reakcii uvoľnil vysoko toxický a horľavý alylalkohol a toxický alylchlorid. V laboratóriu fungoval proces prípravy TAC vynikajúco. Keď sa ho však pokúsili urobiť vo výrobnom reaktore, radikálne sa prehrial obsah reaktora a uvoľnil sa toxický a horľavý oblak plynnej látky, ktorý donútil takmer 200 rodín k evakuácii. Hasičská služba nariadila evakuáciu obyvateľov a podnikov do pol míle od závodu.

### Príčiny

Priamou príčinou nekontrolovateľnej chemickej reakcie bolo nesprávne rozšírenie 30-galónového (113 l) laboratórneho reaktora na 4000-galónový (15 000 l) výrobnú nádobu. Zamestnanci spoločnosti si neuvedomili, že pomer objemu reaktora k veľkosti plochy sa značne zvyšuje pri zväčšení veľkosti reaktora, čo viedlo k slabšiemu chladeniu reakčného materiálu (vzťahnuté na jednotku objemu). Nakoľko si operátori neuvedomili tento dôležitý rozdiel, pridali celé množstvo reakčných zložiek a katalyzátora do reaktora naraz a následne už nedokázali ovládať rýchlosť reakcie.

### Dôležité zistenia

- Výrobný postup nešpecifikoval postupné pridávanie a neutralizačné kroky, ktoré boli použité v prvých dvoch testovacích sériách.
- Spoločnosť jednoznačne nevykonala príslušné hodnotenie rizík chemických reakcií spojených s výrobou TAC, predtým, než začala s výrobou prvej série. Je pravda, že zamestnanci vedeli o exotermickej povahe neutralizačnej reakcie medzi hydroxidom sodným a kyselinou chlorovodíkovou. Plánovali cirkuláciu chladiacej látky cez plášť reaktora, aby zabránili prehriatiu zmesi. Nevedeli však o exotermickej reakcii medzi alylalkoholom a kyanurchloridom. Výsledky laboratórnych testov spoločnosti podporili predpoklad, že teplo vytvorené počas fázy neutralizácie si bude vyžadovať najvyššiu rýchlosť chladenia reaktora.
- Spoločnosť neuskutočnila podrobné preskúmanie procesu v laboratórnom meradle a nevyhodnotila riziká rozšírenia laboratórneho pokusu na plnú výrobu predtým, ako začala s výrobou prvej série. Dôsledkom bolo, že odvod tepla z výrobného reaktora nebol dostatočne účinný. Spoločnosť sa nepoučila z existujúcej odbornej literatúry o chemických rizikách pri rozširovaní produkcie.

- Zdá sa, že výrobca alylkoholu jasne neoznámil vedeniu spoločnosti, že musí rešpektovať súvisiace národné predpisy, čo viedlo k tomu, že si spoločnosť neurobila podrobnú analýzu rizík procesu, neprehodnotila proces pred jeho štartom ani pohotovostné jednotky pre zásah v havarijných situáciách, ktoré sú požadované podľa predpisov a národných noriem.
- Spoločnosť nezabezpečila systém odsávania nebezpečných pár/kvapalín z reaktora. Toxické pary/kvapaliny sa uvoľnili rovno do atmosféry a blízkeho vodného toku.
- Okrem toho zamestnanci spoločnosti vykonávali zásahy v havarijných situáciách bez potrebných postupov, zaškolenia a bez ochranných odevov. V dôsledku toho utrpel jeden zamestnanec popáleniny.

### Ponaučenia

- Výrobný proces neobsahoval žiadne obmedzenia pre rýchlosť pridávania chemických látok, ktorá je kritická pre riadenie rýchlosti reakcie. Nedostatočne podrobné, presné a primerané prevádzkové postupy môžu zvýšiť riziko vzniku závažných havárií. Poznanie rizík a tvorba prevádzkových postupov s ohľadom na informácie o rizikách sú kľúčovými krokmi v chemických podnikoch.
- Vzhľadom na to, že spoločnosť nemala informácie o možnej exotermickej reakcii rozkladu, pri rozširovaní kapacity laboratórneho reaktora na výrobnú nádobu, technici nezávážili správny pomer povrchu k objemu nádoby, čo ovplyvnilo bezpečné odvádzanie prebytočného tepla. Spoločnosť, ktorá pracuje s reaktívnymi chemickými látkami alebo ich vyrába, by mala mať komplexné znalosti o rizikách aj pri rozširovaní postupu z laboratórnych podmienok do výroby.
- Existencia systému núdzového odvetrávania mohla zabrániť úniku toxického plynu do atmosféry a havarijný plán mal zohľadniť možné následky toxického úniku a zabrániť znečisteniu neďalekého vodného toku toxickou kvapalinou. Havarijná odozva má počítať s havarijnými situáciami vo vnútri i mimo podniku. Pre každú havarijnú situáciu má byť určený postup, ľudské a materiálne zdroje, ako aj ďalšie konkrétne opatrenia (napr. poskytnutie úkrytu alebo evakuácia obyvateľstva, zabezpečenie zóny ohrozenia pred vstupom nechránených osôb a iné) podľa typu rizík, ktoré určí chemický podnik.
- Okrem toho je dôležité, aby zamestnanci zodpovední za zásah v prípade havárie mali príslušné zaškolenie a ochranné prostriedky.
- Pri zväčšovaní kapacity zariadenia by mal operátor zvážiť vplyv veľkosti nádoby na tvorbu tepla a odvod tepla. Zvážiť vplyv nárastu vyššej teploty vo výrobných zariadeniach v porovnaní s laboratórnym alebo poloprevádzkovým reaktorom. Je takmer isté, že miešanie bude menej účinné vo výrobnom reaktore a že teplota

reakčnej zmesi blízko teplovýmennej plochy môže byť vyššia (pre vykurované systémy) alebo nižšia (pre chladené systémy) než teplota celej zmesi. (CCPS Safety Alert, 2004)

- Operátor sa nepoučil z informácií o minulých haváriách pri výrobe TAC, ktoré boli zverejnené už v roku 1979 (ICChemE Loss Prevention Bulletin Issue No. 25). Okrem toho, v čase havárie už boli známe poznatky o tom, že reaktant by sa mal pridávať kontrolovanou rýchlosťou, aby nedošlo k náhlemu nárastu teploty.

[<http://www.csb.gov/mfg-chemical-inc-toxic-gas-release/>;

Podobné havárie: <http://www.csb.gov/synthron-chemical-explosion/> a *ICChemE LPB* vydanie č. 239 str.7; <http://www.csb.gov/t2-laboratories-inc-reactive-chemical-explosion/>]



## 7. Havária č. 4: Výroba a skladovanie pesticídov, biocídov, fungicídov - výbuch spôsobený rozkladnými reakciami

### Sled udalostí

Problém nastal pri prvom použití nového reaktora na výrobu O,O-dimetyl-fosforochloridotiátu (MP-2). Podobné zariadenie sa už predtým na tú istú výrobu používalo, ale nový reaktor ovládal mikroprocesor, ktorý riadil najmä rýchlosť pridávania chlóru a chladenie, aby sa udržiavali podmienky procesu (30°C a atmosférický tlak), pretože chlorácia kyseliny O,O-dimetyl-ditiofosforečnej (MP-1) na MP-2 je exotermická. Reakcia prebiehala extrakciou v naftě. Vedľajšími produktmi procesu boli tetrametyléster kyseliny tioperoxy-difosforečnej (MP-11), chlorovodík a síra. Počas uvedenia do prevádzky bolo zariadenie na riadenie teploty dočasne zablokované z dôvodu testovania mikroprocesora. Výroba potom začala, ale zariadenie na riadenie teploty zostalo zablokované.

Asi po 2 hodinách po naštartovaní výroby kvôli vysokej rýchlosti pridávania chlóru a bez chladenia vzrástla teplota na viac než 120°C. Rozpúšťadlo (nafta) sa vyparilo a došlo k náhlemu a rýchlemu rozkladu – reakcii s nekontrolovateľným priebehom. Vyšší tlak spôsobil roztrhnutie poistného kotúčového ventilu, deformáciu veka reaktora a nadvíhnutie matíc na veku. Cez vetrací systém a cez otvorené veko reaktora sa uvoľnili horľavé plyny do výrobnéj haly. Oblak pary sa vznietil a explodoval, keď sa dostal do riadiacej miestnosti. Podľa deformácií reaktora a budovy odhadol prevádzkovateľ podniku, že tlak v reaktore dosiahol hodnoty 25-35 bar a nadmerný tlak v budove dosiahol 100-150 mbar. Oheň uhasili hasiči spoločnosti za pomoci miestneho hasičského zboru. Boli zranení šiesti operátori v riadiacej miestnosti.

### Príčiny

Teplotný senzor bol zablokovaný a teplota v reaktore vzrástla príliš rýchlo po pridaní chlóru a bez chladenia. Toto viedlo k rýchlej rozkladnej reakcii v dôsledku ktorej sa zdeformoval reaktor a došlo k uvoľneniu horľavých plynov, ktoré nakoniec vybuchli. Je pravdepodobné, že zdrojom vznietenia boli elektrické zariadenia v riadiacej miestnosti.

### Dôležité zistenia

- Ukázalo sa, že operátori neboli vyškolení na uvedenie zariadenia do prevádzky, o jeho obsluhu, ale najmä o dôležitosti riadenia procesu. Keď sa začala výroba, operátori nevenovali pozornosť teplote, ktorá sa zaznamenávala.
- Pri procese sa využíval odvetrávací systém a odfukovacie potrubie s poistným regulačným kotúčovým ventilom. Tieto zariadenia však nedokázali zvládnuť potenciálny objem plynu, ktorý sa uvoľnil kvôli zrýchlenému procesu rozkladu.

### Ponaučenia

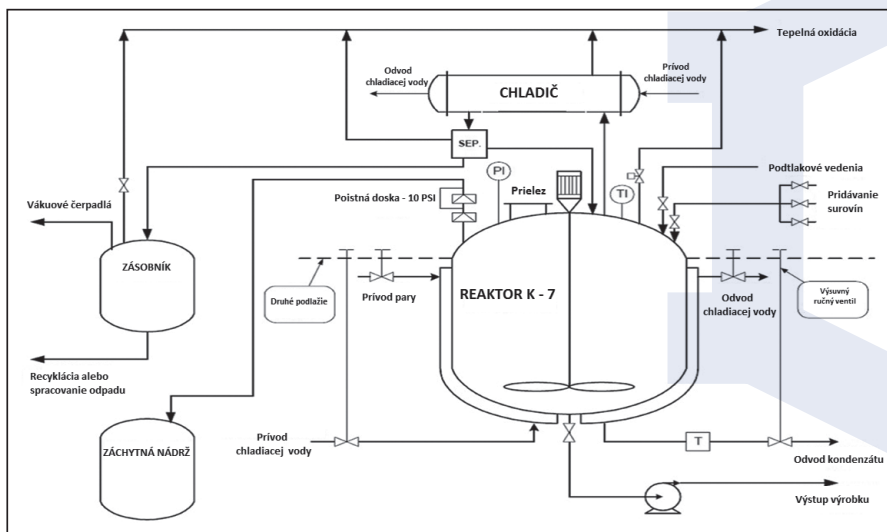
- Reaktívne procesy musia byť prísne riadené, aby nedošlo k haváriám. Mali by byť zavedené všetky potrebné opatrenia, aby sa minimalizovalo odchylenie od pracovného postupu a jeho prevádzkových parametrov, vrátane teploty, tlaku, poradia procesov, vstupných objemov, vstupnej koncentrácie a iných parametrov, ktoré môžu byť dôležité pre proces. Z tohto dôvodu je potrebné zabezpečiť primeranú úroveň školenia a precvičovania všetkých postupoch na zariadeniach predtým, než sa zamestnanci pridelia do jednotiek, kde prebiehajú reaktívne procesy. Mimoriadne opatrenia, ako napríklad zobrazovanie prekročenia kritických parametrov v riadiacej miestnosti sa môžu považovať za dopĺňujúcu úroveň ochrany.
- Analýza rizík by mala určiť špecifikácie kontrolných a riadiacich opatrení podľa potenciálnych scenárov. Ich charakter sa nedá určiť na základe všeobecných predpokladov, ale mal by sa odvodiť priamo z analýzy konkrétneho procesu.
- Aby sme dokázali riadiť zdroje vznietenia, je dôležité zachovať vhodnú vzdialenosť medzi riadiacou miestnosťou a výrobnou halou. Pri vyšetrovaní sa zistilo, že elektrické zariadenia v riadiacej miestnosti boli zdrojom vznietenia, ktoré spôsobilo výbuch.
- V tomto konkrétnom prípade by mal operátor vziať do úvahy možné reakcie plynnej fázy v analýze rizík. Tá by mala zahŕňať aj reakcie spaľovania, ako tomu bolo v tomto prípade, kedy sa do atmosféry uvoľnili horľavé pary.

[EMARS Havária #234 a ARIA č. 27]

## 8. Havária č. 5: Továreň na výrobu farbív - sekundárna reakcia rozkladu

### Sled udalostí

8. apríla 1998 došlo v Paterson, New Jersey k silnému výbuchu a požiaru v továrni na výrobu farbív. Zranilo sa deväť zamestnancov a dvaja z nich utrpeli vážne popáleniny. V deň havárie prebiehala reakcia v jednom 40-ročnom reaktore z uhlíkovej ocele s objemom 7 500 l (výška 2,7 m). Pracovníci zapli dodávku pary do reaktora a predpokladali, že naštartovali rutinnú 6-8 hodinovú výrobu farbiva pre ropné palivové produkty. No ani nie o pol hodinu začala prebiehať nekontrolovateľná chemická reakcia a urýchlila sa natoľko, že teplo, ktoré v jej dôsledku vznikalo sa nestačilo odvádzať z reaktora. Výsledná vysoká teplota viedla k sekundárnej rozkladnej reakcii, ktorá spôsobila výbuch. V dôsledku toho nadmerný tlak vyrazil veko reaktora a uvoľnil obsah kotla. Pri výbuchu vyletel horľavý materiál cez strechu budovy a chemické látky padali na zem v okolí. Obyvatelia neďalekého sídliska museli zostať vo svojich domovoch a dobrovoľne sa tam ukrývali až tri hodiny, kým odborníci nezhodnotili zdravotné riziká.



Obr. 7 Zjednodušený diagram priebehu procesu  
(Zdroj: CSB)

### Príčiny

Počiatočnú nekontrolovateľnú chemickú reakciu s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobila kombinácia faktorov. Dôležité je, že reakcia začala pri vyššej teplote než zvyčajne a para používaná na naštarovanie reakcie bola zapnutá príliš dlho. Okrem toho sa včas nepoužila chladiaca voda na kontrolu rýchlosti reakcie.

Pri vyšetrowaní sa zistilo, že prevádzkovateľ nevyhodnotil náležité riziká reaktora tak, aby boli včas zavedené bezpečnostné opatrenia. Výsledkom bolo, že reaktor nebolo možné dostatočne ochladiť, nemal núdzové vypnutie a nemal ani ventilačné systémy pre prípad zvýšenia teploty.

### Dôležité zistenia

- Podľa vyšetrowania sa zaviedli dve zmeny v procese, a to v roku 1990 (pridanie reaktantu v jednej dávke namiesto v štyroch) a v roku 1996 (zvýšenie objemu dávky). Obe zmeny mohli potenciálne vytvárať viac možností pre zvýšenie teploty. Žiadna z týchto zmien však nebola predmetom procesu riadenia zmien v podniku.
- Pôvodný výskum materskej spoločnosti opísal dve exotermické chemické reakcie:
  - želaná exotermická reakcia na vytvorenie produktu - farbiva, ktorá začína pri teplote 38°C (100°F) a rýchlo postupuje pri teplote približne 75°C (167°F) a
  - neželaná exotermická reakcia, ktorá je dôsledkom tepelného rozkladu farbiva a ktorá začína pri teplote okolo 195°C (383°F).
- Zistenia týkajúce sa rozkladnej reakcie neboli komunikované na mieste s operátormi procesu.
- Problémy s ovládaním teploty sa objavili v ôsmich z 32 predchádzajúcich sérií, no neanalyzoval sa ani jeden z týchto prípadov, kedy takmer došlo k havárii.
- Chladiaci systém reaktora nedokázal bezpečne ovládať exotermickú reakciu syntézy. Technické riešenie poistných ventilov nepostačovalo pre bezpečné odventilovanie pretlaku v reaktore v prípade ktorejkoľvek z dvoch predvídateľných nekontrolovateľných chemických reakcií. Nádoba reaktora nebola vybavená bezpečnostným zariadením, na uhasenie reakcie alebo automatickým systémom núdzového vypnutia, ktoré by dokázali zastaviť prebiehajúcu reakciu alebo znížiť jej následky.
- Prevádzkovateľ neposkytol personálu adekvátne precvičenie situácií s cieľom zmierniť následky, ak sa nekontrolovateľná chemická reakcia nedá ovládať.

### Ponaučenia

- Bezpečné prevádzkové a kontrolné opatrenia pre reaktívne procesy si vyžadujú mimoriadnu pozornosť vo fáze plánovania. Každý jednotlivý reaktívny proces si vyžaduje vlastnú identifikáciu rizík s cieľom stanoviť vhodný systém prevencie a opatrení na zmiernenie následkov, ktorý ovplyvní postup procesu a rozhodnutia o vybavení zariadení. Tieto voľby závisia od mnohých faktorov, vrátane procesných parametrov a vstupov nadväzujúcich procesov a zariadení, od rozsahu možných únikov a dopadov, ako aj potenciálnej expozícii ľudí a životného prostredia.
- V tomto konkrétnom prípade nebol reaktor aj napriek výskumným zisteniam z roku 1989 vybavený dostatočnou chladiacou kapacitou ani vhodným systémom núdzového vypnutia alebo systémom odvetrania.
- Reaktívne procesy môžu byť vysoko senzitívne aj na najmenšie zmeny v štruktúre procesu, prevádzke, údržbe a zariadeniach. Z tohto dôvodu by sa mala akákoľvek potenciálna zmena procesu pokladať za kandidáta pre proces riadenia zmien. Ak vzniknú akékoľvek pochybnosti o bezpečnostných rizikách, mal by sa vykonať celý proces riadenia zmien.
- Pri tejto havárii sa porušilo tiež viacero noriem v systéme riadenia bezpečnosti, najmä:
  - nezabezpečilo sa, že analýza rizík procesu má byť plne zdokumentovaná s náležitým zaškolením pred začatím prevádzky,
  - nezabezpečila sa kompletná dokumentácia a zaškolenie celého relevantného personálu o prevádzkových postupoch a prevádzkových parametroch, vrátane toho, ako reagovať na odchýlky a núdzové situácie,
  - nezabezpečilo sa systematické vyšetrovanie a analýza prípadov, ktoré takmer viedli k havárii, a nebezpečných odchýlok v procese ako i ďalších krokov (zavedenie, dokumentácia a oznámenie výsledných odporúčaní všetkým príslušným zamestnancom),
  - nezabezpečili sa informácie o najnovších poznatkoch v oblasti chemickej reaktivity, ktoré môžu pomôcť zabrániť haváriám.

Príručky osvedčených postupov „Loss Prevention in the Process Industries“ alebo príručky, ktoré vydáva Centrum pre bezpečnosť chemických procesov, by mali byť k dispozícii pri posudzovaní reaktívnych chemických procesoch.

Program prevencie a bezpečnostný riadiaci systém spoločnosti však nepožadoval dodržiavanie odporúčaní týchto publikácií.

[<http://www.csb.gov/morton-international-inc-runaway-chemical-reaction/>, ARIA č. 13397.

Podobné havárie: <http://www.csb.gov/t2-laboratories-inc-reactive-chemical-explosion/> EMARS havárie #164 a #903; <http://www.sozogaku.com/fkd/en/cfen/CC1200039.html>]



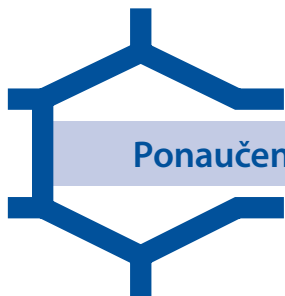
## 9. Kontrolný zoznam ochranných opatrení

- Sú postupy, ktoré tvoria súčasť procesu úplne, presne a dostatočne podrobne zdokumentované, vrátane:
  - špecifikácie rýchlosti pridávania, aby sa zabránilo preplneniu reakčnej nádoby,
  - špecifikácie teploty reakcie a vstupnej teploty podávaného reaktantu,
  - parametrov kontroly pH,
  - rýchlosti, akou by mali prebiehať všetky chemické reakcie,
  - rýchlosti, akou by mala rásť chemická reakcia pri náraste teploty,
  - tepelnej stability reakčnej zmesi pri širokom rozsahu teplôt?
- Stanovujú postupy jednoznačne kritické parametre a prijateľné rozsahy?
- Rozumejú operátori tomu, ako proces funguje, ako rozpoznať odchýlky a s nimi súvisiace riziká? Sú pokyny jasné, stručné a jednoznačné?
- Uvádzajú postupy v každej fáze náležité varovania o rizikách, kde jasne vysvetľuje, čo sa musí urobiť vrátane identifikácie požadovaných bezpečnostných opatrení?
- Určujú postupy jednoznačne, čo by mali pracovníci urobiť, ak sa pri procese prekročí niektorý z kritických parametrov?
- Je pre proces k dispozícii zodpovedajúce a vhodné prístrojové vybavenie na sledovanie odchýlok od rozsahov kritických parametrov?
- Sú zariadenia správne kalibrované na sledovanie kritických parametrov procesu?
- Existuje matica chemickej interakcie pre materiály prítomné v reakčnej zmesi s klasifikáciou ich reaktivity? Ak áno, sú tieto informácie komunikované so zamestnancami prevádzky, ktorí majú na starosti proces?
- Zistili sa potenciálne kontaminanty reakcie, ako napr. vzduch, voda, hrdza, olej a mastnota, tzn. látky typické v prostredí prevádzky?
- Sú operátori vyškolení o všetkých bezpečnostných aspektoch procesu, vrátane riadenia techniky, no tiež o všeobecných pracovných postupoch, ktoré znižujú riziká, ako napr. nosenie vhodných osobných ochranných prostriedkov, atď.?
- Je školenie zdokumentované a aktualizované o súčasné požiadavky na proces?
- Aká je história zmien procesu? Boli zmeny neustále zaznamenávané? Boli predmetom hodnotenia riadenia zmien?
- Došlo k rozšíreniu procesu (zvýšený objem výroby) z pôvodných špecifikácií? Vykonala spoločnosť proces riadenia zmien pred rozšírením?
- Pri zväčšení reakčného objemu bol zvážený vplyv veľkosti nádoby na tvorbu a odvádzanie tepla? Objem reakčnej zmesi sa zvyšuje o tretiu mocninu polomeru nádoby, no zmáčaná teplo-výmenná plocha sa zvyšuje iba o druhú mocninu polomeru.

- Existuje varovný signál ohlasujúci vysokú teplotu a možnosť vypnúť prídavanie reaktantu?
- Aké konštrukčné opatrenia sa používajú na obmedzenie reakčnej rýchlosti okrem riadenia teploty?
- Vykonala spoločnosť analýzu rizík procesu, aby zistila potenciálne reakčné riziká procesu súvisiace s používanými materiálmi, ako aj žiadúcimi a nežiadúcimi? Oznamovali sa výsledky prevádzkovým zamestnancom?
- Aké sú prvky systému opatrení pre zmiernenie nebezpečenstva a havarijnej odozvy v núdzových situáciách (napr. hasenie, ventilácia, inhibítory)?
- Ako boli vybrané komponenty systému opatrení pre zmiernenie nebezpečenstva a havarijnú odozvu v núdzových situáciách?
- Existujú záložné systémy na kontrolu rýchlosti reakcie, ako napr. odvodušňovacie, hasiaci, nezávislý záložný chladiaci systém, atď.?
- Sú opatrenia na zmiernenie nebezpečenstva a havarijnej odozvy v núdzových situáciách zosúladené s havarijnými scenármi?
- Zodpovedajú špecifikácie systému opatrení veľkosťou, množstvom a inými potrebami najhoršiemu možnému scenáru?
- Sú v štruktúre procesu začlenené kontrolné opatrenia, ako napríklad použitie polo - kontinuálneho spracovania (pri ktorom môže byť teplota reakčnej zmesi, resp. množstvo tvoriaceho sa plynu udržiavané prostredníctvom riadeného prídávania reakčného činidla)?

*Organizácia AICHE tiež zverejnila kontrolný zoznam opatrení, ktorý je potrebné zvážiť, aj s vysvetlením ich dôležitosti. Nachádza sa na adrese <http://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/CCPSAlertChecklist.pdf>*





## Ponaučenia - Bulletin MAHB



### MOTTO PUBLIKÁCIE

*„Je to samovoľná chemická reakcia, ktorú nikto nepredpokladal.“*

*Robert Wright*

### KONTAKT

Pre viac informácií o tejto publikácii a ponaučeniach zo závažných priemyselných havárií prosím kontaktujte:

[emars@jrc.ec.europa.eu](mailto:emars@jrc.ec.europa.eu)

**zložka Hodnotenie bezpečnostných technológií**

**Európska komisia**

**Spoločné výskumné centrum,**

**Ústav pre ochranu a bezpečnosť občanov**

Via E. Fermi, 2749

21027 Ispra (VA)

Taliansko

<https://minerva.jrc.ec.europa.eu>

**Slovenská agentúra životného prostredia**

Rok spracovania: 2016

Rok vydania: 2017

ISBN 978-80-89503-72-8

e-mail: [havarie@sazp.sk](mailto:havarie@sazp.sk)

[www.sazp.sk](http://www.sazp.sk)

