

RIZIKO EXPOZICE PRŮMYSLOVÝM ŠKODLIVINÁM PŘI CHEMICKÝCH HAVÁRIÍCH

**pplk. prof. Ing. Jiří Cabal, CSc.
Katedra toxikologie
Fakulta vojenského zdravotnictví UO
Hradec Králové**

Obsah přednášky

- 1) Rizikové faktory chemického průmyslu
- 2) Regulace přepravy škodlivých a nebezpečných látek
- 3) Toxikologické aspekty požárů



Seveso (Itálie) 1976

Bhópál (Indie) 1984

Litvínov 1996



Kyjov – Boršov 1988



1) Rizikové faktory chemického průmyslu

Definice:

Chemický průmysl je souborem výrobních oborů připravujících substance nových vlastností ze surovin pocházejících převážně z těžebního průmyslu modifikací jejich molekulární struktury

Výrobní obory chemického průmyslu

- základní anorganické a organické výroby
- gumárenské a plastikářské výroby
- celulozopapírenské výroby
- farmaceutické výroby

Historické vymezení chemického průmyslu

1856

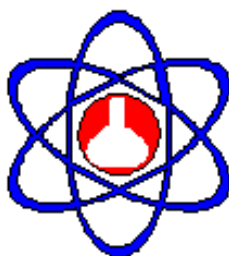
Spolek pro chemickou a
hutní výrobu
Ústí nad Labem

Synthesia Pardubice
Spolana Neratovice
MChZ Ostrava
Tonaso Neštětice

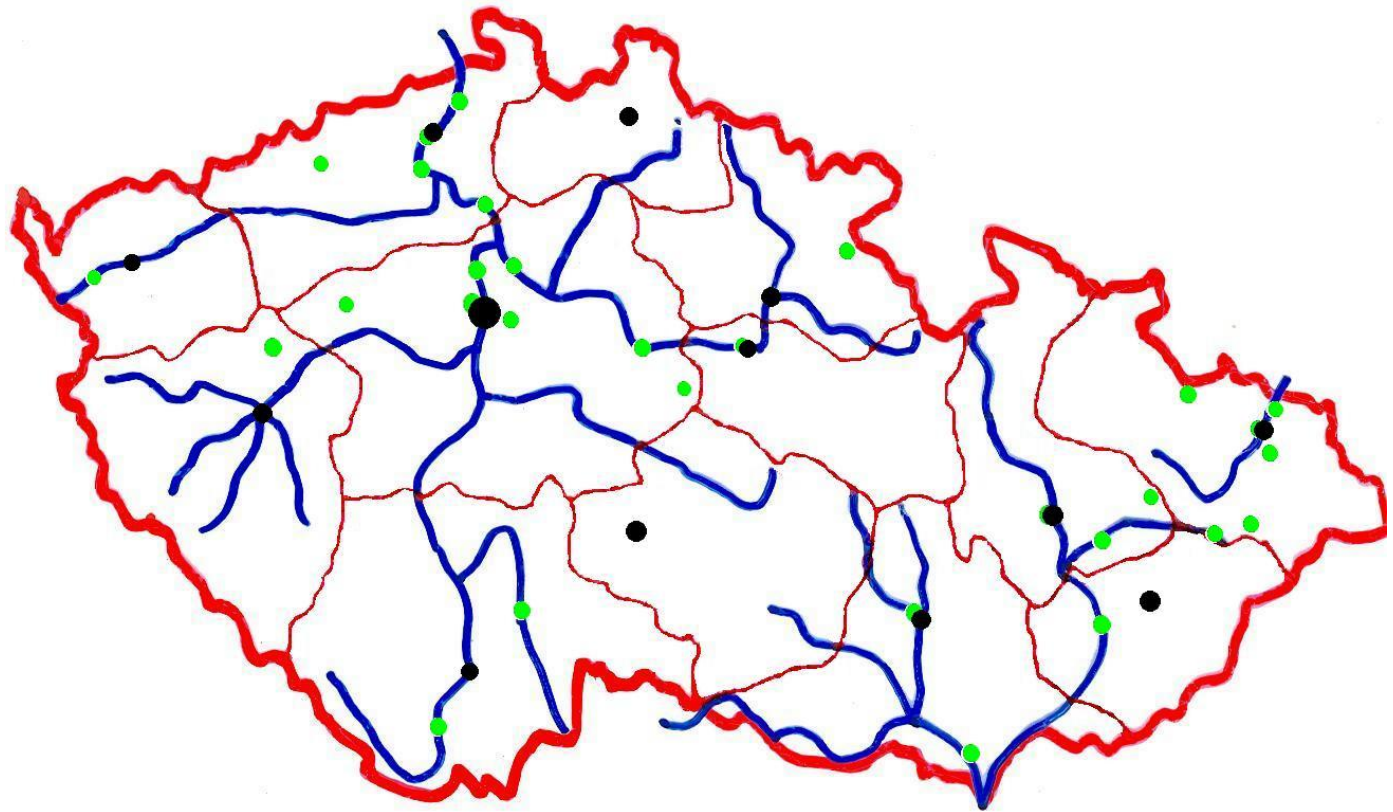


 **Synthesia** **LECIVA**

Chemický průmysl dnes
cca 50 výrobních jednotek

 **Česká
rafinérská** **LOVOCHEMIE**
LOVOSICE a.s. **DEZA** **farmak** **BENZINA** **BC-MCHZ**
BorsodChem MCHZ, s.r.o. **foma** **Snolana** **CHEMOPETROL** **DRASLOVKA
KOLÍN** **SILON** **TOSFA**
PRODUCTION **SPOFA** **PARAMO** **EASTMAN**
Eastman Sokolov, a. s. **PLIVA-Lachema** **ZENTIVA**

Lokalizace výrobních závodů na teritoriu České republiky



Parametry určující havarijní nebezpečnost výrobního objektu

- suroviny vstupující do výrobního procesu
- meziprodukty výroby
- produkty výroby
- konfigurace terénu v okolí závodu
- meteorologické podmínky v dané lokalitě
- vzdálenost závodu od obytných center

Klasifikace úniku toxických látek

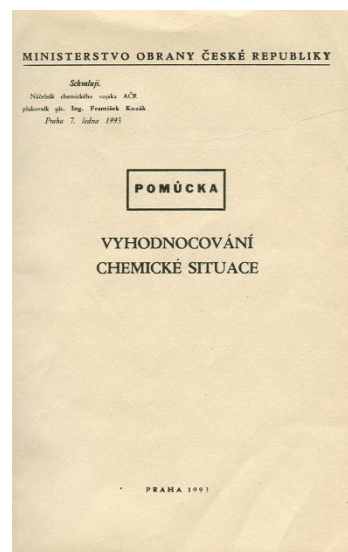
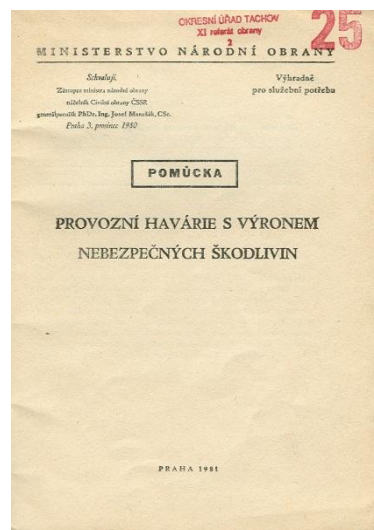
- 1) únik látek spojených se zavedenou technologií
- 2) únik látek, které nejsou charakteristické pro daný typ výroby (požár, exploze)

Odhad rizik spojených s provozem chemických technologií

- základní poznatky shromážděny v havarijním plánu závodu
- prioritu má predikce chování plynných škodlivin s vysokou akutní toxicitou
- jejich chování v atmosféře je hodnoceno pomocí poloempirických vztahů mezi stavem atmosféry a fyzikálně chemickými vlastnostmi škodliviny

Metody odhadu šíření škodlivin v atmosféře

- výpočtem na základě tabelovaných dat
- výpočet s využitím programového vybavení PC (jednoparametrové/víceparametrové programy)



Výstupní parametry kalkulace havárie

- velikost zamořené plochy, její tvar a umístění v terenu
- koncentrace škodliviny v závislosti na vzdálenosti od zdroje
- koncentrace škodliviny v závislosti na době uplynulé od konce uvolňování škodliviny ze zdroje
- předpokládané zdravotnické ztráty

8.2. DESTRUKCE ZÁSOBNÍKU AMONIAKU NA ZIMNÍM STADIONU

Na zimním stadionu došlo k totální destrukci osmitunového zásobníku amoniaku. Pomocí programu HAVÁRIE je odhadnut rozsah možných následků havárie pro 2 případy meteorologických a terénních podmínek.

Škodlivina:		AMONIAK	
Hmotnost škodliviny v zásobníku:		8 tun	
Meteorologická kategorie F Rychlost větru 1 m/s Teplota v místě havárie: -1°C	Tato situace je možná např. za podzimní, zimní nebo jarní noci		
Pohltivost par škodliviny v terénu (procent):		30 %	
VYPOČTENO:			
Mžikový odpar škodliviny při destrukci:		cca 0.8 tun	
Nejvyšší předpokládaná koncentrace škodliviny při průchodu jádra oblaku	Rozměry izočar ohraničujících danou oblast		
	Délka [m]	Max. šířka - ve vzdálenosti [m]	
	20 mg/m ³	11020	573 6300
	200 mg/m ³	3970	231 2300
2000 mg/m ³	1480	97 840	
Oblast zraňujících účinků	2670	163	1500
Oblast smrtelných účinků	1255	84	720

Situace ve vzdálenosti 1 km od místa havárie ve směru větru	
Nejvyšší předpokládaná koncentrace par: 5219 mg/m ³ v čase 17 minut od okamžiku havárie.	
Předpokládaná dávka: 4141 mg.min/m ³ za dobu 17 minut od okamžiku havárie.	
Předpokládaná dávka: 7413 mg.min/m ³ za dobu 33 minut od okamžiku havárie.	
Předpokládaná úmrtnost nechráněných osob: 8 %	
Ochrana pomocí ochranných masek s filtry MOF: není možná	
Ochrana v kolektivních úkrytech s filtry KF-100: možná i při režimu filtroventilace.	
Ochrana v kolektivních úkrytech s filtry KF-1000: možná i při režimu filtroventilace.	

PŘÍLOHA I

ke smlouvě č. 0301 2 5555 S

Kódové označení

Vyplní poskytovatel

Počet listů: 39

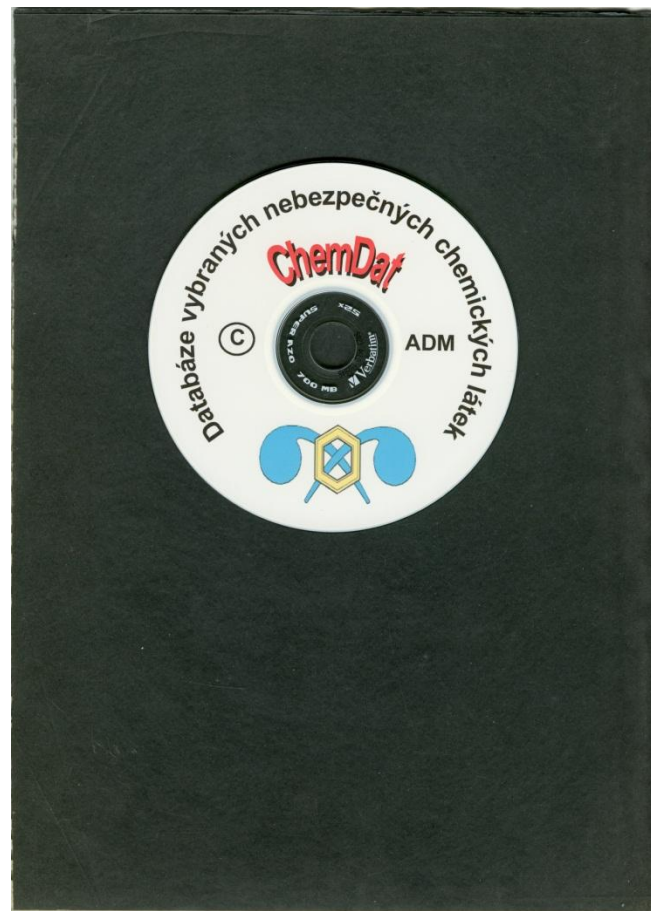
NÁVRH PROJEKTU VÝZKUMU (VÝVOJE) MINISTERSTVA OBRANY ČESKÉ REPUBLIKY

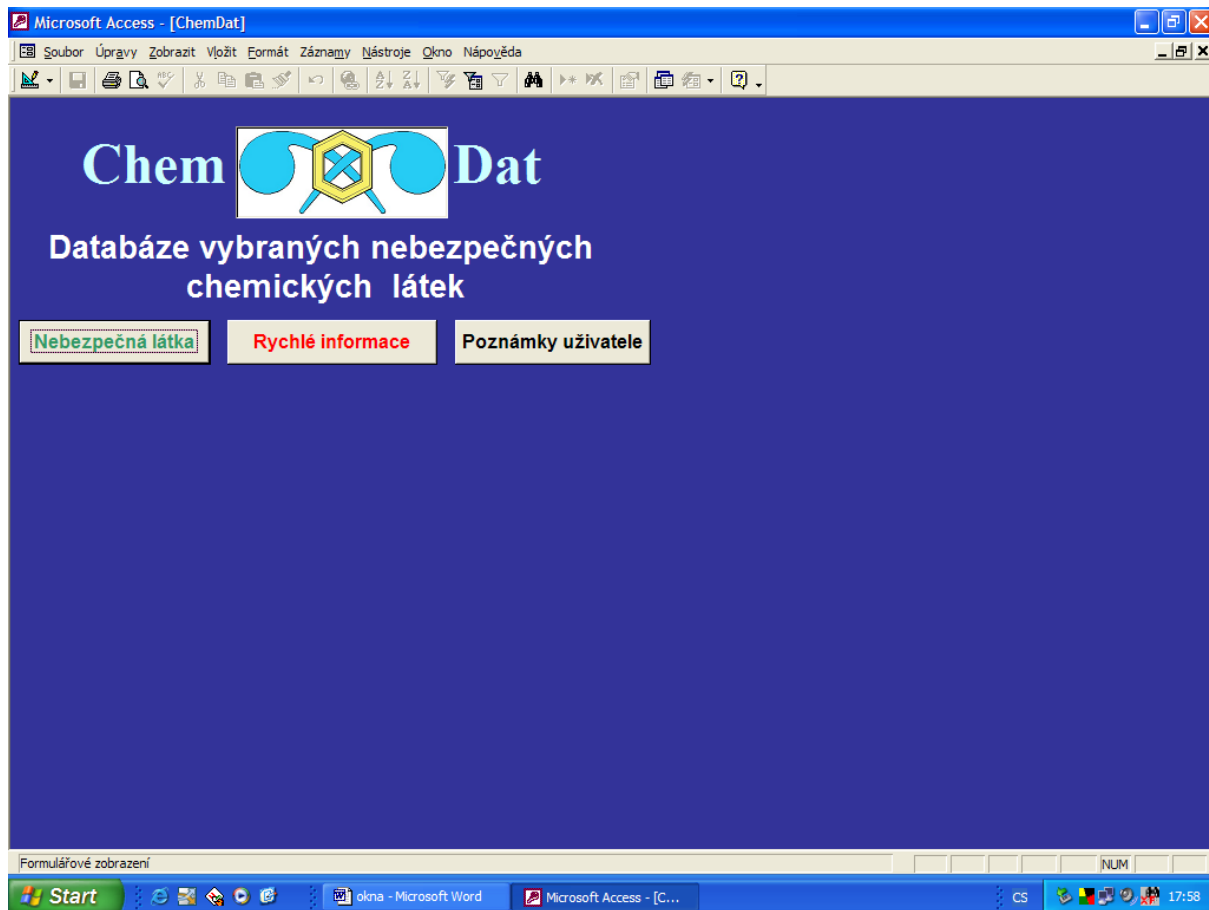
I. IDENTIFIKACE PROJEKTU OBRANNÉHO VÝZKUMU							
1.	Název programu:						
	NÁRODNÍ PROGRAM VÝZKUMU V OBLASTI OBRANY A BEZPEČNOSTI						
2.	Název projektu:						
	Systém pro podporu rozhodování řídicích subjektů během ohrožení infrastruktury státu						
3.	Výsledky řešení projektu (A,B,C,D,E,J,M,T,V,W): ¹						
	☐ V ☐ T ☐ W ☐ ☐						
4.	Celková doba řešení	Rok zahájení	2003				
		Rok ukončení	2004				
5.	Uznané náklady na řešení v jednotlivých letech (tis. Kč)	Celkem	1. rok	2. rok	3. rok	4. rok	5. rok
		11.240	2003	2004	200x	200x	200x
	z toho - účelové prostředky z rozpočtu MO	10.640	4.384	6.256			
	- ostatní veřejné zdroje financování (včetně dalších prostředků z rozpočtu MO)	600	240	360			
	- neveřejné zdroje financování						
	Celkem uznané náklady v jednotlivých letech řešení projektu	4.624	6.616				
6.	Stupeň utajení navrhovaného projektu (S, B, V, D, T): ²						
	☐ S						

¹ A - prezentace v oblasti VaV (elektronické dokumenty tj. dokumenty vydané pouze ve formě čitelné prostřednictvím počítače (např. dokumenty vydané pouze na CD), dokumenty dostupné pouze prostřednictvím Internetu, WEB prezentace), B - odborná monografie, C - kapitola v knize, D - článek ve sborníku z akce (publikovaná přednáška - proceeding), E - uspořádání (zorganizování) výstavy, J - článek v odborném periodiku, M - uspořádání (zorganizování) konference, T - prototyp, poloprovoz, ověření technologie (uplatnění ve výrobě atd.) apod., V - oponovaná výzkumná zpráva určená pro státní správu, W - uspořádání (zorganizování) workshopu.

² S - projekt nebude utajován žádným stupněm utajení, B - údaje o projektu budou podléhat obchodnímu tajemství podle § 17 až 20 obchodního zákoníku, V - vyhrazené (zákon č. 148/1998Sb., ve znění pozdějších předpisů), D - důvěrné (zákon č. 148/1998Sb., ve znění pozdějších předpisů), T - tajné (zákon č. 148/1998Sb., ve znění pozdějších předpisů).

Realizace a ověření komplexního programového systému pro analýzu průběhu a prediktivní hodnocení následků radiačních a chemických havárií, explozivních účinků klasických i kombinovaných výbušnin a následků zamoření (bojovými) otravnými látkami





Microsoft Access - [Látka]

Soubor Úpravy Zobrazit Vložit Formát Záznamy Nástroje Okno nápověda

Skupinové vlastnosti 14 Látka - další vlastnosti Rychlé informace TISK

ID 1 Hledání

UN kód 1005

Název CZ Amoniak bezvodý

Název UK anhydrous ammonia

Název DE amoniak wasserfria

Název FR ammoniak anhydre

Název RU

Synonyma

čpavek Nitro-sil

ammonia

Název chemický	Amoniak	CAS	7664-41-7
Sumární vzorec	NH3	Indexové číslo	007-001-00-5
Molekulová hmotnost	17,03 g/mol	ES	231-635-3
Kemler kód	268 Význam	RID/ADR	2/2TC
Hazard chem. kód	2PE Význam	R-věty Význam	10-23-34-50
Klasif. nebezpečnosti	R10 T; R23 C; R34 Význam	S-věty Význam	(1/2-)9-16-26-36/37/39-45-4
		Skupina výbušnosti	IIA

Poznámka:

Ohlašovací povinnost pro přepravu.

Literatura

Rozex 2001

Danala

Hazardous Substance Data Bank (<http://toxnet.nlm.nih.gov/>)

Budavari, S. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 1996. 87

Poznámky uživatele

Výstražné symboly

Dráždivý Xi

Neb. pro život prostředí N

Bezpečnostní značky

Toxické plyny (skupina T)

Žiravé látky

Prázdné

Prázdné

Prázdné

Prázdné

Záznam: 1 z 150

Formulářové zobrazení

NUM

Start

okna - Microsoft Word

Látka

CS

17:58

Microsoft Access - [Latka-další vlastnosti]

Soubor Úpravy Zobrazit Vložit Formát Záznamy Nástroje Okno Nápověda

Fyzikální vlastnosti Chemické vlastnosti Toxické vlastnosti Možnosti ochrany První pomoc První lékařské ošetření Likvidace havárie **Látka - základní vlastnosti**

UN kod 1005

Nazev CZ **Amoniak bezvodý**

Záznam: 1 z 150

Formulářové zobrazení

okna - Microsoft Word

NUM

Start

okna - Microsoft Word

Latka-další vlastnosti

CS

17:58

Microsoft Access - [Latka-další vlastnosti]

SouborÚpravyZobrazitVložitFormátZáznamyNástrojeOknoNápověda

Fyzikální vlastnosti
Chemické vlastnosti
Toxické vlastnosti
Možnosti ochrany
První pomoc
První lékařské ošetření
Likvidace havárie

Látka - základní vlastnosti

UN kod1005

Název CZAmoniak bezvodý

Biologický zdroj

Vzniká rozkladem dusíkatých látek, zejména močoviny

Toxikologická charakteristika

Dráždivý páchnoucí plyn, nemá kancerogenní účinky.

Zraňující projevy

Dráždí oči, nos, dýchací cesty a vede až k zánětu sliznice a dráždivému kašli

Mechanismus tox. účinků

Poleptání očí, kůže, dýchacího a zažívacího traktu, možná otrava krk a

Klin. průběh intoxikace

Vývolává celkovou nevolnost, zamlžené a nostré vidění v důsledku edému

Klinická diagnostika

-

Laboratorní diagnostika

Stanovení pomocí kyseliny chloristé - thiomochovina; detekován v tělesných

Toxicita LC50

0,0087 kg/m3

Toxicita LD50

1930 mg/kg (orálně u krys); 6

Cichový prah

0,0000035

Kg/m3

Cichový prah

5

PPM

Prahová koncentrace

0,000006

Kg/m3

Prahová koncentrace

2

PPM

Smrtelná koncentrace

0,0035

Kg/m3

Smrtelná koncentrace

300

PPM

Typický zápach

Čpavý plyn

Účinky na ekosystem

Látka škodlivá vodám kategorie I.

Záznam: 1 z 150

Formulářové zobrazení

Start
okna - Microsoft Word
Latka-další vlastnosti
CS
17:59

Microsoft Access - [Latka-další vlastnosti]

Soubor Úpravy Zobrazit Vložit Formát Záznamy Nástroje Okno Nápověda

Fyzikální vlastnosti Chemické vlastnosti Toxické vlastnosti Možnosti ochrany **První pomoc** První lékařské ošetření Likvidace havárie **Látka - základní vlastnosti**

UN kod 1005

Nazev CZ **Amoniak bezvodý**

Fixace zasaženého mimo kontaminované prostředí
Vynesení na čerstvý vzduch a držet v teple a klidu. Nesmí chodit.

Inhalace kyslíku	Ano, v případě dechových potíží (10 - 15 l/min).	Zasažení pokožky	Postiženou část kůže alespoň 10 minut důkladně oplachujeme tekoucí vodou. Používáme ochranné rukavice. Zůstane-li
Umělé dýchání	Ano, v případě zástavy dechu (ne z úst do úst, ale pomocí jednocetného ventilu)	Ošetření otevř. zranění	Dojde-li k vážným popáleninám, při kterých jsou části pokožky zničeny, zakryjeme spálenou oblast čistým suchým
Zasažení očí	vypláchnout proudem vody nejméně 20 min, výplach solným roztokem během transportu	Ošetření při požití	Nesnažit se o neutralizaci kyselými roztoky. Nikdy nenutíme postiženého ke zvracení! Pokud je postižený v
Zasažení ústní dutiny	Výplach vodou	Podávání medikamentů	Při náhlém zkrácení dechu zapříčiněné astmatickým náparem, kdy postižený cítí, že jeho prsa jsou stažená a jeho dech je
Zasažení dýchacích cest	Pokud je postižený při vědomí: Pohodlně jej usadíme nebo uložíme. Nedovolíme mu chodit ani vykonávat jinou fyzickou	Nezbytnost lékařského ošetření	Vždy když evidentní projevy zasažení - nejméně 48 hodin lékařský dozor. Projevy intoxikace se mohou projevit opožděně.

Záznam: 1 z 150

Formulářové zobrazení

Start okna - Microsoft Word Latka-další vlastnosti CS 17:59

Microsoft Access - [Latka-další vlastnosti]

Soubor Úpravy Zobrazit Vložit Formát Záznamy Nástroje Okno Nápověda

Fyzikální vlastnosti Chemické vlastnosti Toxické vlastnosti Možnosti ochrany První pomoc První lékařské ošetření Likvidace havárie **Látka - základní vlastnosti**

UN kód 1005

Nazev CZ Amoniak bezvodý

Terapie Nespecifická.

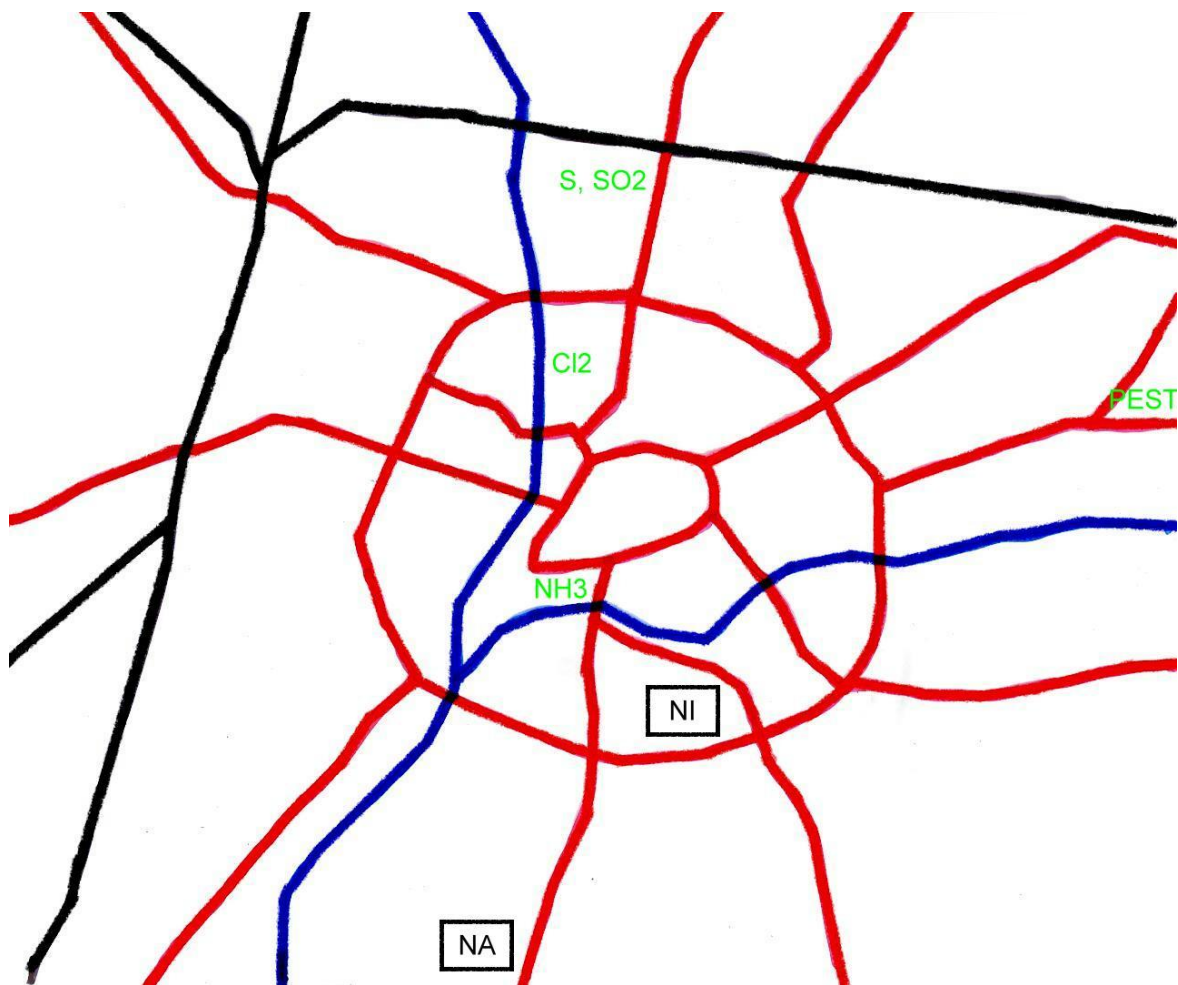
Další úkony Oční vyšetření, vyšetření ledvin, možnost hemoragické nefritidy. Sledovat kvůli plicnímu edému a šoku. Po vniknutí chemikálie do očí ulcerace rohovky: okamžité vyšetření očí. Po požití hematemeza a perforace žaludku nebo jícnu. Pokud dojde k vdechnutí, léčíme plicní edém přetlakovou ventilací. Striktura ezofágu.

Záznam: 1 z 150

Formulářové zobrazení

Start okna - Microsoft Word Latka-další vlastnosti CS 17:59

Zdroje ohrožení na teritoriu Hradce Králové





2) Regulace přepravy škodlivých a nebezpečných látek

Regulace probíhá na celoevropské úrovni, pro jednotlivé způsoby přepravy:

- železniční : **RID** – Règlement concernant le transport International des merchandise Dangereus par chemin de fer
- silniční: **ADR** – Accord europeen relatif au transport international des merchandise Dangereus par Route
- lodní: **IMDG** - International Maritime Dangerous Goods Code
- letecká: **IATA DGR** - International Air Transport Association /Dangerous Goods Regulations

Dohody regulují:

- způsoby balení materiálu
- označování obalů
- zacházení s materiálem při přepravě
- technický stav přepravních prostředků

Přepravce je povinen vybavit vozidlo/řidiče následujícím způsobem:

- vozidlo označit výstražnými cedulemi:
 - - UN kód, je evidenčním číslem látky
 - - Kemlerův kód, charakterizuje nebezpečnost látky
 - doplňkovými výstražnými značkami
- řidič je povinen mít u sebe nákladní list a pokyny pro případ nehody

Kemlerův kód charakterizuje nebezpečnost látky číselnou hodnotou:

- 1 výbušné látky a předměty
- 2 uvolňování plynů pod tlakem nebo chemickou reakcí
- 3 vznětlivost par kapalin nebo plynů
- 4 hořlavost pevných látek
- 5 oxidační účinky
- 6 jedovatost
- 7 radioaktivita
- 8 žíravost
- 9 nebezpečí prudké reakce
- X zakázaný kontakt s vodou, 0 – nehrozí jiné nebezpečí

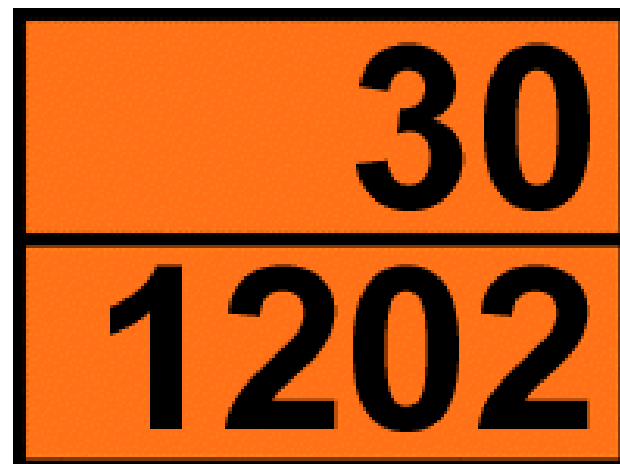
Příklady charakteristiky látek UN kódem a Kemlerovým kódem:

amoniak 268/1005

propan-butan 23/1011

fosfor 436/1381

sodík X423/1428



Výstražné značky pro označování nebezpečných látek





Vzor dokladu:

Pokyny k nehodám při přepravě po silnici

ADR
třída 3
č. 32c

2-ETHYLHEXYLAKRYLÁT

Vlastnosti látky:	Bezbarvá látka charakteristického zápachu, nemísí se s vodou, lehčí než voda
Nebezpečí:	Hořlavina (bod vzplanutí mezi 55°C-100°C) Při silném zahřátí tvoří páry se vzduchem výbušnou směs Látka velmi slabě jedovatá Mimě dráždí pokožku, oči a sliznici dýchacího ústrojí
Ochranné prostředky:	Ochranný obličejový štít nebo brýle a vhodná ochranná maska Ochranné rukavice z umělé hmoty Ochranný oděv a obuv v nehořlavé úpravě Láhev na vyplachování očí s čistou vodou
Nouzová opatření:	OKAMŽITĚ UVĚDOMIT POŽÁRNÍKY A POLICII Vozidlo odstavit pokud možno mimo silnici Vypnout motor vozidla K vozidlu se nepřibližovat se zápalným zdrojem Zamezit přístup nepovolaným osobám Označit místo havárie na silnici a varovat ostatní účastníky silničního provozu Zdržovat se na návětrné straně
Při netěsnosti:	Netěsnost odstranit pokud je to možné Zamezit pronikání tekutiny do vodních toků, kanalizace, studen apod., v opačném případě ohlásit únik požárníkům nebo policii
Při ohni:	Nádrž ochlazovat proudem vody, hasit vodou, pěnou nebo práškem
První pomoc:	Při nadýchání přenést postiženého na čistý vzduch, nenechat jej chodit, přivolat lékaře Při požití vypít asi 0.5 litru vlažné vody a vyvolat zvracení, postiženého předat lékaři Při pořísnění pokožky důsledně omýt vodou a mýdlem, vyměnit pořísněný oděv V případě, že látka zasáhla oči, vymýt velkým množstvím vody a vyhledat lékařskou pomoc

Odpovědnost za obsah pokynů:
Chemické závody Sokolov
356 00 S o k o l o v
ČSFR

Telefonické informace:
Sokolov 34 111 nebo 23 226

TRINS

Transportní **i**nformační a **n**ehodový **S**ystém

poskytuje prostřednictvím svých středisek nepřetržitou pomoc při řešení mimořádných situací spojených s přepravou či skladováním nebezpečných látek na území České republiky.

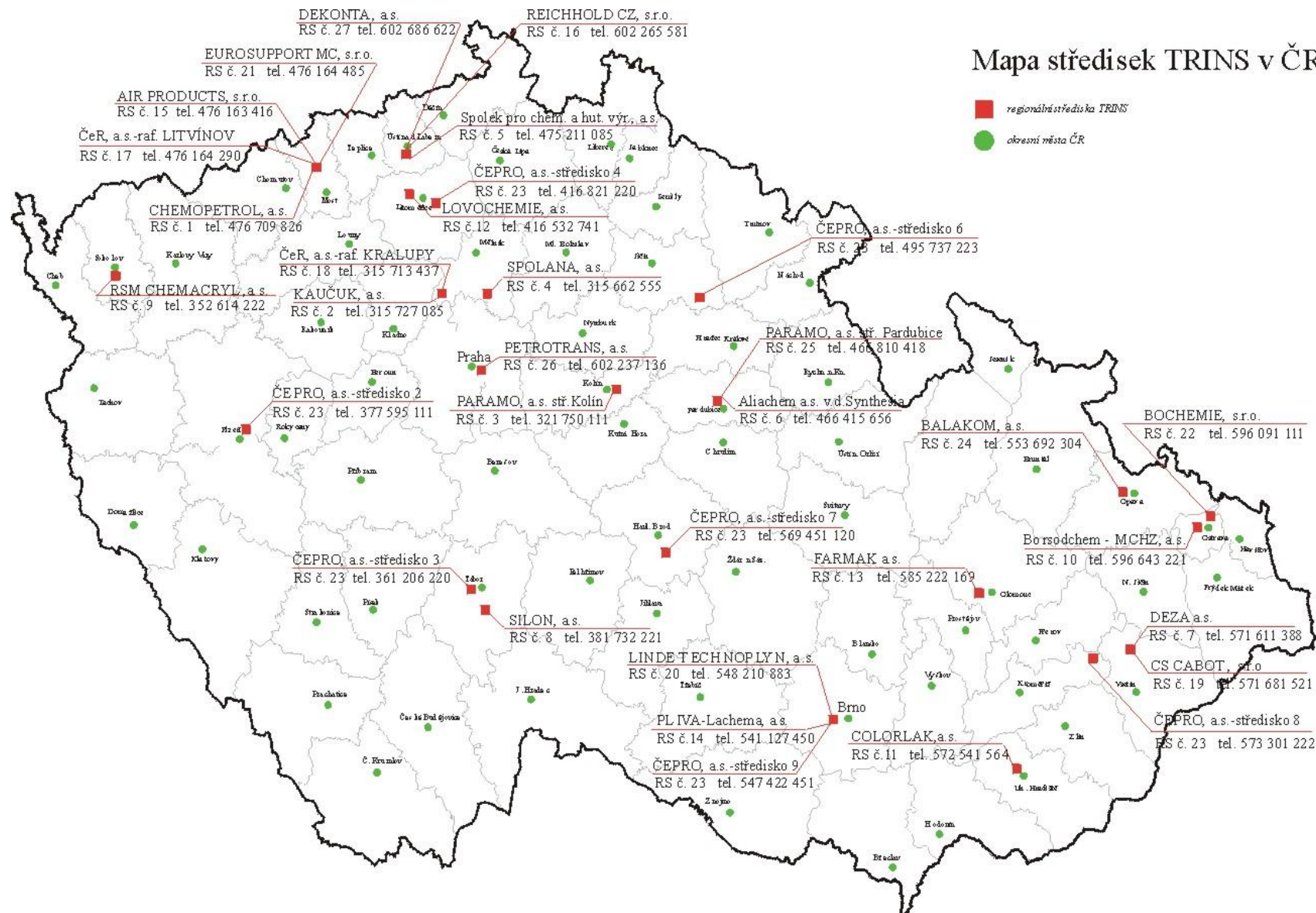
Podmínky, cíle a funkce TRINS

Svaz chemického průmyslu, respektive společnosti sdružené v něm jsou připraveny dobrovolně, v souladu s cíli programu Responsible care - Odpovědné podnikání v chemii, poskytovat v rámci svých možností pomoc při mimořádných situacích spojených s přepravou nebo jinými manipulacemi s nebezpečnými látkami na území ČR.

Základem systému je síť regionálních a jednoho republikového centra, vybavených úměrně deklarovanému stupni poskytované pomoci v rámci TRINS.

Pomoc je poskytována výhradně na žádost operačních středisek HZS (IZS).

Mapa středisek TRINS v ČR



Odstupňování pomoci systému TRINS

- **stupeň**
Telefonická porada
Podání informace
- **stupeň**
Porada v místě zásahu (nehody)
Vyslání odborníka
- **stupeň**
Praktická pomoc v místě zásahu (nehody)
Vyslání sil a prostředků

KONTANTY na TRINS

CHEMOPETROL, a.s.

Litvínov 476709826*, 476163111*, 476164322*

<http://www.chemopetrol.cz/html/>

ALIACHEM, a.s. výr. divize Synthesia

Semtín 466415656, 466824448

3) Toxikologické aspekty požárů



Hotel Olympic

Praha

26. května 1995

Rizika spojená s požáry budov:

- tepelné účinky
- statická nestabilita v důsledku prohoření konstrukcí
- vývin toxických plynů a par

Podmínky určující toxicitu zplodin hoření:

- druh hořícího materiálu
- kyslíková bilance hoření
- teplota v požářišti
- reakce hořlaviny s jinými látkami než kyslíkem

Typy kyslíkových bilancí hoření:

- nadbytek kyslíku: oxidace hořlaviny na konečné oxidační produkty (CO_2 , H_2O , SO_2)
- nedostatek kyslíku: nedokonalé spalování
- bez přístupu kyslíku: tzv. suchá destilace – vznik hořlavých par

Hořlavé konstrukční materiály obytných a kancelářských budov:

- dřevo
- umělé hmoty a pryž
- textil
- papír

Zplodiny tepelného rozkladu konstrukčních materiálů budov

Materiál	Konstrukce	Zplodiny
dřevo, papír, len, bavlna	nábytek, podlahy, oděvy	CO, methanol, formaldehyd
PVC	lino, odpad. potrubí, izolace vodičů	CO, HCl
polystyren	nádobí, hračky, termoizol. materiály	CO, saze, benzen
polyakrylonitril	koberce, oděvy	CO, NH ₃ , HCN
polyuretan	sedací nábytek, obuv	CO, HCN, isokyanáty
vlna	oděvy	pyridin, chinolin

Příklad:

V třípokojovém bytu o rozloze 50m^2 se při požáru přeměnila část hmoty v bytě položených koberců o úhrnné ploše 28m^2 na kyanovodík. Je koncentrace vzniklého HCN život ohrožující?

- plocha bytu 50m^2 , při výšce stropu $2,5\text{ m}$ je objem vzduchu v bytě 120 m^3
- plocha koberců 28 m^2 , váha $1\text{ m}^2 = 1,5\text{ kg}$, tj. 40 kg celkem
- z 1 kg koberce z PAN vznikne cca $1,5 - 15\text{ g HCN}$
- pro střední hodnotu 8g z 1 kg je to celkem 320 g HCN
- při rozptýlení v objemu 120 m^3 vznikne koncentrace $2,6\text{ g/m}^3$

Výsledek

Koncentrace	Účinek
0,3 g/m ³	EX do 5 min
0,15 g/m ³	EX do 30 min
0,03 g/m ³	lehké příznaky otravy
0,011 g/m ³	NPK pro pracovní prostředí