Analýza rizik při chemické výrobě v Deza, a.s.

Bc. Kristýna Píchalová

Diplomová práce
2010

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta logistiky a krizového řízení

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta logistiky a krizového řízení
Ústav systémových studií
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Kristýna PÍCHALOVÁ**
Osobní číslo:	**L08715**
Studijní program:	**N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Řízení technologických rizik**
Téma práce:	**Analýza rizik při chemické výrobě v Deza, a.s.**

Zásady pro vypracování:

1. **Specifikovat konkrétní část chemické výroby**
2. **Analyzovat jednotlivá rizika při výrobě**
3. **Zpracovat analýzu rizik**
4. **Provést doporučení pro snížení rizik výroby**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] Krizové plány Deza, a.s.

[2] CROWL, Daniel A.; LOUVAR , Joseph F. Chemical Process Safety: Fundamentals With Applications. [s.l.] : Prentice Hall, 1990. 528 s.

[3] Zákon 356/2003 sb. o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů

[4] HAMÁČEK, Ladislav. Bezpečnost práce při výrobě, provozu, obsluze a údržbě vyhrazených technických tlakových, zdvihacích, elektrických a plynových zařízení . Praha : Informatorium, 1995. 42s. + 2 příl. s.

Vedoucí diplomové práce:	**Ing. Vladimír Mrkvička, Ph.D.** Ústav chemie
Datum zadání diplomové práce:	**12. února 2010**
Termín odevzdání diplomové práce:	**23. dubna 2010**

V Uherském Hradišti dne 17. února 2010

Ing. Vladimír Mrkvička, Ph.D.
děkan

L.S.

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta logistiky a krizového řízení

Mgr. Kristýna Vyhlídová
ředitelka ústavu

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na analýzu rizik v Deza a.s., Valašské Meziříčí, konkrétně na provoz jednotky výroby síry Clausovým způsobem. Je zde uveden popis jednotky a jednotlivá zjištěná rizika s doporučením jejich snížení.

Klíčová slova: síra, sulfan, Clausův způsob, analýza rizik

ABSTRACT

This thesis is focused on risk analysis in Deza corp., Valašské Mezříčí, namely the operation of the unit production of sulfur Claus‘s way. There is a description of the unit and individual risks identified with the recommendation to reduce them.

Keywords: Sulphur, sulphates, Claus‘s way, risk analysis

Děkuji všem, kteří mi byli oporou při mých studiích a tvorbě diplomové práce.

Když rozum nad něčím zůstane stát, o to rychleji se pak rozběhne. Rozum, který zůstane stát, je v pořádku. Nesmí si sednout.

Jan Werich

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v archivu Fakulty logistiky a krizového řízení Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval/a samostatně a použitou literaturu jsem citoval/a. V případě publikace výsledků budu uveden/a jako spoluautor/ka;
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

V Uherském Hradišti dne …….

…….

Podpis studenta/ky

OBSAH

ÚVOD **10**

1 POFIL SPOLEČNOSTI **12**

1.1 POLOHA A POPIS AREÁLU 13
1.2 KONSTRUKCE A ROZMÍSTĚNÍ OBJEKTŮ V AREÁLU 13
1.3 CHARAKTER VÝROBY A VÝROBNÍ PROGRAM 14

2 HISTORIE LIKVIDACE SIRNÝCH EXHALACÍ NA PROVOZE BENZOL **16**

2.1 OBECNÝ CHEMIZMUS CLAUSOVA PROCESU 17
2.2 KAPACITA NOVÉ JEDNOTKY 18
2.3 VYHODNOCENÍ ZKUŠEBNÍHO PROVOZU 18
2.4 GARANČNÍ TEST 20

3 SPECIFIKACE CLAUSOVY JEDNOTKY VÝROBY SÍRY **22**

3.1 PRINCIP CLAUSOVA PROCESU 22
3.2 ODPLYNĚNÍ SÍRY 25
3.3 TERMICKÝ INCINERÁTOR 26
3.4 SEZNAM STROJŮ A ZAŘÍZENÍ CLAUSOVY JEDNOTKY U-200 27

4 POPIS TECHNOLOGIE CLAUSOVY JEDNOTKY **29**

4.1 SEKCE CLAUS 29
4.2 SEKCE INCINERÁTORU 31
4.3 SEKCE ODPLYNĚNÍ SÍRY 31

5 SPECIFIKACE PRODUKTŮ **33**

5.1 KAPALNÁ SÍRA 33

6 SPECIFIKACE SUROVIN **34**

6.1 SIROVODÍKOVÝ PLYN Z AMINOVÉ JEDNOTKY (U-300) 34
6.2 ČPAVKOVÝ SIROVODÍKOVÝ PLYN ZE STRIPOVÁDNÍ ODPADNÍCH VOD (U-400) 34

7 SPECIFIKACE KATALYZÁTORŮ **35**

7.1 KATALYZÁTORY 35

8 VLASTNÍ ANALÝZA **37**

8.1 SPOLEHLIVOST LIDSKÉHO ČINITELE 37
8.2 SPECIFIKACE NEBEZPEČNOSTI CHEM. LÁTEK ZÚČASTŇUJÍCÍCH SE VÝROBY 38
8.2.1 H_2S – sulfan, sirovodík 38
8.2.2 SO_2 – oxid siřičitý 38
8.2.3 COS – karbonylsulfid 39
8.2.4 CS_2 – sirouhlík, sulfid uhličitý 39
8.2.5 S – síra 40

8.3 NEBEZPEČÍ VÝBUCHU A POŽÁRŮ 40
8.4 ENERGETIKA 41
8.5 OSTRAHA 41
8.6 ÚDRŽBA 42
8.7 NEBEZPEČÍ ZNEUŽITÍ CHEMICKÉ LÁTKY 42
8.8 NEBEZPEČÍ ÚNIKU CHEMICKÉ LÁTKY 42
9 VLASTNÍ HODNOCENÍ RIZIK 43
9.1 RIZIKO Č. 1 NEBEZPEČÍ VÝBUCHU H_2S 43
9.2 RIZIKO Č. 2 ENERGETIKA 43
9.3 RIZIKO Č. 3 OSTRAHA 44
9.4 RIZIKO Č. 4 ÚNIK CHEMICKÉ LÁTKY 45
ZÁVĚR 46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 47
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 48
SEZNAM OBRÁZKŮ 49
SEZNAM TABULEK 50
SEZNAM PŘÍLOH 51
PŘÍLOHA P I: SCHÉMA I SEKCE CLAUS 52
PŘÍLOHA P II: SCHÉMA III ICINERÁTORU 53
PŘÍLOHA P III: SCHÉMA II ODPLYNĚNÍ SÍRY 54
PŘÍLOHA P IV: BILANČNÍ DIAGRAM PROCESNÍCH PROUDŮ OBSAHUJÍCÍCH SIROVODÍK - PŘEPOČTENO NA SÍRU 55

ÚVOD

Cílem mé diplomové práce je zpracovat analýzu rizik na konkrétní části chemické výroby v Deza a.s., Valašské Meziříčí. Protože je v tomto podniku mnoho provozů a výrob, vybrala jsem si pro svou práci nejnovější jednotku, kterou je jednotka na zpracování síry Clausovým způsobem. Tato jednotka nahradila stávající výrobu kyseliny sírové, která byla díky působení kyseliny sírové v neopravitelném stavu a stala se tak nejnovější součástí provozu benzol. Zpracování sirných exhalací Clausovým způsobem má oproti předchozímu řešení mnoho výhod a je také ekonomicky výhodnější. Zpracovává se zde větší škála odpadních plynů a zařízení není tolik náročné na údržbu jako předchozí jednotka na výrobu síry. Z hlediska bezpečnosti je tato jednotka méně rizikovým místem a je nejlépe zabezpečenou jednotkou ve výrobě. Clausova jednotka výroby síry je v provozu od roku 2008 a do dnešního dne nebyla součástí žádné provozní havárie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POFIL SPOLEČNOSTI

Základní údaje:

DEZA, a.s. se sídlem ve Valašském Meziříčí
Masarykova 753, 757 28
IČ: 00011835
DIČ: CZ00011835

Zapsána v obchodním rejstříku vedeném Krajským soudem v Ostravě, oddíl B, vložka 120

Zaměření společnosti:

DEZA, a.s. je zpracovatelem surového benzolu a surového dehtu, což jsou vedlejší produkty vznikající při výrobě koksu z černého uhlí. Svou zpracovatelskou kapacitou 160.000 tun/rok surového benzolu a 450.000 tun/rok surového dehtu patří mezi významné podniky v uvedeném oboru na světě.

Předmět podnikání:

* výroba základních aromatických komodit

* výroba organických intermediátů

* výroba aromatických specialit

* výroba fenolových homologů

* nákup a prodej chemických produktů

* výzkumné, vývojové a analytické činnosti v oboru organické chemie

* výroba a prodej tepla a elektřiny

DEZA, a.s. má zaveden systém řízení jakosti podle normy ISO 9001-2000.

1.1 Poloha a popis areálu

DEZA, a.s. se nachází severozápadně od města Valašského Meziříčí a zaujímá území v délce cca 1600 m a šířce od 120 do 650 m. Výrobní část závodu je oddělena od nevýrobní části, s administrativní budovou a objekty hasičského záchranného sboru, Černým potokem. Areál je na severovýchodě ohraničen silnicí I. třídy Valašské Meziříčí – Hranice na Moravě, na jihozápadě obdobně směřující železnicí. V tomto směru protéká ve vzdálenosti 400 m od závodu řeka Bečva, do které jsou vypouštěny odpadní vody předčištěné na chemické a biologické ČOV. Na areál navazuje na jiho až jihovýchodní straně, v těsné blízkosti za skladovacími prostorami s hutním materiálem, stavební a dřevařská společnost.

Centrum města je vzdáleno cca 1,5 km a nejbližší obytná zástavba je vzdálená cca 700 m. Ve vzdálenosti od 300 do 800 m jsou obce Bynina, Příluky, Lhotka nad Bečvou a Juřinka. V okolí závodu je prováděno trvale monitorování životního prostředí.

1.2 Konstrukce a rozmístění objektů v areálu

Převládajícím typem jsou zděné objekty s rovnými střechami. Z hlediska stavebního provedení je většina technologických zařízení otevřená, venkovní. V technologiích kde se zpracovávají hořlavé kapaliny a plyny nejsou používány hořlavé konstrukční materiály. Provozní objekty jsou průběžně udržovány.

Výstavba byla prováděna na základě dokumentace schválené orgány PO, objekty a provozovny jsou kolaudovány a uvedeny do trvalého provozu řádným způsobem. Závod je členěn do bloků 150 x 250 m.

Meziblokové a hlavní vnitroblokové vozovky jsou vždy se dvěma jízdními pruhy. Ke všem objektům se zvýšeným požárním nebezpečím jsou zřízeny dvě přístupové cesty a jsou vybudovány zpevněné nástupní plochy.

1.3 Charakter výroby a výrobní program

DEZA, a.s. je výhradním zpracovatelem surového benzolu a surového dehtu, což jsou vedlejší produkty vznikající při výrobě koksu z černého uhlí. Svou zpracovatelskou kapacitou 150 tis. tun/rok surového benzolu a 450 tis. tun/rok surového dehtu patří mezi velké podniky v uvedeném oboru. Tato velikost umožňuje ekonomické zpracování dodaných surovin a zvýšenou efektivnost v důsledku dalších navazujících výrob.

Výrobní program je zaměřen na zpracování:

- surového benzolu 150 tis. tun/rok technologie Lurgi
- surového dehtu 450 tis. tun/ rok technologie ČR

Produkty:

- aromatické oleje (surovina pro saze, kreozotové oleje, prací oleje, dehtové oleje, silniční pojiva)
- aromatické rozpouštědla (benzen, toluen, technický xylen, solventní nafta I, solventní nafta II a cyklopentanová frakce)
- černouhelné smoly a pojiva (pojivové, impregnační a tvrdé smoly, speciální dehty)
- dehtochemické speciality (acenaften, anthracen, anthrachinon, karbazol, fluoren)
- naftalen
- fenoly (fenol, o-kresol, m-kresol 60, m-kresol 40, xylenové frakce, lehký xylenol)
- ftalanhydrid
- plastifikátory (dioktyl- , dibutyl- , diisobutyl- , diisodecylftalát, dioktyladipát, isobutylstearát)
- inden-kumaronová pryskyřice

Téměř 50 % dehtového zpracování tvoří černouhelná smola s roční produkcí 220 tis. tun. Černouhelná smola se vyrábí jako granulovaná cca 30 % z produkce a kapalná cca 70 % z produkce dle požadavků odběratelů.

Uvedení do provozu jednotlivých výrobních jednotek:

- Benzolové zpracování 1963
- Naftalen 1964
- Anthracen 1968
- Dehtové zpracování 1968
- Výroba ftalanhydridu 1971
- Dioktylftalát 1972

2 HISTORIE LIKVIDACE SIRNÝCH EXHALACÍ NA PROVOZE BENZOL

Při hydrogenační rafinaci surového benzolu, což je první procesní stupeň při výrobě benzolových produktů, vzniká ve významném množství sirovodík, odcházející ve formě koncového plynu s obsahem až 20% objemových sirovodíku. Koncový plyn zároveň obsahuje vodík a metan, které jsou potenciálním zdrojem tepla. Aby bylo možno koncový plyn spálit, musí být nejdříve odsířen. Odsíření koncového plynu se provádí na absorpční koloně aminové vypírky, kde dochází k téměř úplnému pohlcení sirovodíku spolu s malým množstvím oxidu uhličitého do 15%-ního vodného roztoku diethanolaminu (DEA). Odsířený koncový plyn, odcházející z absorpční kolony, se pak spaluje na teplárně. Pohlcený sirovodík se z DEA uvolňuje v desorpční koloně, odkud odchází k dalšímu zpracování.

Až do konce roku 2007 byl sirovodík přepracováván na kyselinu sírovou o koncentraci 94%. Kyselina sírová a oxid sírový, který je meziproduktem při její výrobě, jsou látky agresivního charakteru a obzvláště za zvýšených teplot snadno napadají běžné konstrukční materiály. To byl jeden z hlavních důvodů, proč byla jednotka výroby kyseliny sírové na hranici životnosti a její oprava nepřipadala do úvahy. Proto byly již delší dobu zvažovány různé alternativní technologie zpracování sirných exhalací.

Dalším odpadním produktem, při hydrogenační rafinaci surového benzolu, je tzv. čpavková voda, která kromě 10g čpavku obsahuje i 5g sirovodíku na jeden litr odpadní vody. Odpadní voda čpavková byla až do konce roku 2007 zpracovávána na vodním hospodářství, kde zvýšená množství odpadních vod čpavkových působila nemalé technické problémy při jejich likvidaci. Navíc vznikající čpavkový destilát nalézal jen minimální upotřebení a bylo jej nutno poměrně nákladně likvidovat.

Vzhledem k těmto faktům bylo rozhodnuto o zásadní změně v systému likvidace sirných exhalací na provoze benzol, a to náhradou výroby kyseliny sírové za výrobu elementární síry Clausovým procesem. Clausův proces jednak nezachází s agresivními látkami, ale hlavně je schopen zpracovávat odpadní vodu čpavkovou na vyčištěnou vodu, energii a elementární síru. Právě Clausův proces je jádrem nové jednotky likvidace sirných exhalací na provoze benzol.

Budování nové jednotky bylo rozčleněno na dvě etapy, první etapa byla zahájena v říjnu 2006 a zahrnovala výstavbu potrubních mostů, kondenzátního hospodářství, Clausova procesu a stripování odpadních vod. Druhá etapa byla zahájena v lednu 2008 a zahrnovala likvidaci staré výrobny kyseliny sírové, realizaci desorpční kolony a na provoze dehet realizaci absorpce sirovodíkových odplynů z destilace dehtu a z odparky. Součástí systému zůstala i nadále možnost zachycení a likvidace sirovodíkových odplynů z vodního hospodářství.

V listopadu 2007, po vysušení vyzdívek viz. obrázek č.1, byl Clausův reaktor napl-

Obrázek 1 Vyzdívka hořáku

něn katalyzátorem a v prosinci byl zahájen zkušební provoz první etapy. Kolaudace první etapy proběhla v prosinci 2008. Zkušební provoz druhé etapy byl zahájen v září 2008.

2.1 Obecný chemizmus Clausova procesu

Chemizmus Clausova procesu se skládá ze dvou hlavních kroků. Nejdříve dochází k řízenému spalování odplynu tak, aby se právě jedna polovina obsaženého sirovodíku zoxidovala na oxid siřičitý. Následně pak na katalyzátoru dochází ke vzájemné reakci zbytku sirovodíku se vzniklým oxidem siřičitým. Při této reakci vzniká elementární síra a

voda. Vzhledem k teplotám, které jsou v zařízení udržovány, je síra v kapalném stavu a průběžně odtéká do sběrné podzemní jímky. [1]

2.2 Kapacita nové jednotky

Kapacitně dokáže nová jednotka likvidovat veškeré sirné odplyny a čpavkovou vodu i v případě zpracovávání vysoce sirných surovin jak na provoze benzol, tak i dehet a vodní hospodářství. Špičkový výkon je až 7,2t elementární síry za den, v současné době produkuje jednotka přibližně 3t síry denně.

Pro zvýšení bezpečnosti jednotky likvidace sirných exhalací byla vybudována 45m vysoká polní pochodeň (tzv. fléra), kde v případě úniku sirovodíku dojde k jeho spálení na méně nebezpečný oxid siřičitý. Do doby realizace nové termické spalovny v r. 2010 je na fléře spalován odplyn lehkých nearomátů, které se v množství asi 2kg/h uvolňují z odpadní vody čpavkové na vstupu do jednotky.

2.3 Vyhodnocení zkušebního provozu

Vyhodnocení zkušebního provozu se týká následujících stavebních objektů, provozních a dílčích provozních souborů, které byly součástí investiční akce:

Stavební objekty:

SO 585	Zařízení pro zneškodňování koncových plynů
SO 586	Aminová jednotka
SO 587	Stripování kyselých vod
SO 588	Incinerátor a fléra
SO 807	Plnění železničních cisteren
SO 589	Zásobník síry a záchytná jímka

SO 260	Úpravy na stávající jednotce dehtu
SO 565	Čistící a chladící stanice plynu
SO 590	Potrubní most
SO 591	Kabelový most
SO 579	Terénní úpravy a ozelenění na bloku 45
SO 592	Komunikace a zpevněné plochy na bloku 45
SO 593	Podzemní rozvody
SO 594	Osvětlení komunikace a zpevněných ploch
SO 577	Přeložka dešťové kanalizace
SO 595	Kondenzátní hospodářství na bloku 45

Provozní soubory:

PS 6.07	Zpracování sirných exhalací
DPS 6.07/1	Zařízení pro zneškodňování koncových plynů
DPS 6.07/2	Aminová jednotka
DPS 6.07/3	Stripování kyselých vod
DPS 6.07/4	Incinerátor a fléra
DPS 6.07/5	Zásobník síry
DPS 8.01/9+10	Metanizace závodu I. a II. etapa (most Štramberk)
DPS 8.01/1	Vnější technologické rozvody
DPS 6.07/6	Potrubní mosty nové - technologické rozvody
DPS 6.03/3	SŘTP a detekce plynů - provoz Benzol
DPS 1.04/1	SŘTP a detekce plynů - provoz Dehet
DPS 6.03/2	Silnoproudé rozvody - provoz Benzol
DPS 1.05/1	Silnoproudé rozvody - provoz Dehet
DPS 6.07/7	Slaboproudé rozvody - provoz Benzol
DPS 6.07/8	Elektrická požární signalizace (EPS) - provoz Benzol

DPS 8.03/1	Úpravy ve stávající podružné trafostanici PTR 1
DPS 6.07/9	Kondenzátní hospodářství - provoz Benzol

2.4 Garanční test

Plná funkčnost technologického zařízení byla ověřena splněním podmínek garančního testu v období 21. – 23.7.2008 a je dokladována vydaným protokolem o autorizovaném měření číslo M/2288/2008 firmy TESO Ostrava. Součástí tohoto protokolu je i stanovení a vyhodnocení emisních limitů do ovzduší.

Následující hodnoty byly sledovány a ověřovány během garančního testu:

Tabulka 1 Vyhodnocení zkušebního provozu jednotky

Položka	**Jednotka**	**Garantovaná hodnota**	**Hodnota dosažená během garančního testu**
Množství zpracovávaných odpadních vod čpavkových	m^3/h	5,0	4,8 - 5,1
Střední obsah H_2S ve vystripované vodě	mg/l	70	1,7 - 2
Střední obsah NH_3 ve vystripované vodě	mg/l	150	20 - 30
Provozní výkon jednotky	t/den	max. 7,2	3 *
Účinnost výroby síry	%	min. 98	98,4
Maximální koncentrace H_2S v odplynech	mg/m^3	10	1,33

Maximální koncentrace SO_2 v odplynech	mg/m^3	2500	1605
Obsah H_2S v expedované síře	mg/kg	10	2 - 4
Čistota produkované síry	%	99,8	99,9

* - maximálního výkonu jednotky nelze v současné době dosáhnout vzhledem k malému obsahu síry ve zpracovávaných surovinách

V průběhu zkušebního provozu byly postupně odstraněny veškeré drobné závady nebránící bezpečnému provozování zařízení.

Během garančních testů se nevyskytly žádné závady na provozovaném zařízení a všechny sledované parametry odpovídaly hodnotám platným pro normální technologický režim.

3 SPECIFIKACE CLAUSOVY JEDNOTKY VÝROBY SÍRY

Clausův způsob výroby síry našel nejširší uplatnění v těch průmyslových odvětvích, kde dochází ke vzniku plynů, obsahujících vysoce jedovatý sirovodík. Jedná se především o rafinerie ropy, chemické provozy, závody na zpracování zemního plynu atd.

3.1 Princip Clausova procesu

Tento proces je založen na spalování sirovodíkového plynu vzdušným kyslíkem, avšak v takovém poměru, aby se oxidovala na SO_2 pouze část obsaženého sirovodíku podle reakce

$$H_2S + 3/2\ O_2 = SO_2 + H_2O + \text{reakční teplo}$$

Vzniklý SO_2 pak následně reaguje se zbývajícím H_2S za vzniku elementární síry:

$$2\ H_2S + SO_2 = 3/2\ S_2 + 2\ H_2O - \text{reakční teplo}$$

Tato reakce je známa jako Clausova reakce a v této modifikaci probíhá z části v hlavní spalovací komoře (termická část jednotky výroby síry), viz. obrázek č.2. Reakční

Obrázek 2 Pohled na hlavní spalovací komoru

směs je ochlazena a z chladiče procesního plynu je vykondenzovaná síra v kapalné formě odváděna z procesu.

Procesní plyn, vystupující z chladiče procesního plynu a vykazující ještě poměrně vysokou koncentraci H_2S a SO_2 je veden do tzv. katalytické části jednotky, kde tyto komponenty spolu reagují za vzniku dalších podílů elementární síry. Tohoto efektu se dosahuje v reaktorech naplněných speciálním katalyzátorem podle Clausovy reakce v následující modifikaci:

$$2\ H_2S + SO_2 = 3/n\ S_n + 2\ H_2O + \text{reakční teplo}$$

Koeficient „n“ může nabývat hodnoty 2,4,6,8 a to v závislosti na teplotě, při níž reakce probíhá. Molekuly síry s „n“- počtem atomů se pak vyskytují v parní fázi, přičemž s klesající teplotou se „n“ blíží číslu 8.

Výše uvedená reakce je exotermní, tzn., že se snižující se reakční teplotou se produkce síry bude zvyšovat. Reakce však musí probíhat při takové teplotě, aby vznikající síra zůstávala v plynné fázi. Z tohoto důvodu se proudy procesního plynu ochlazené v kondenzátorech síry před vstupem do daného stupně Clausova reaktoru ohřívají na teplotu podle očekávané koncentrace par síry:

Vstup do	1. reaktoru	265°C
	2. reaktoru	210°C
	3. reaktoru	190°C

Výjimku tvoří první Clausův reaktor, ve kterém se udržuje reakční teplota značně vyšší. Důvodem je snaha podrobit hydrolýze sloučeniny síry, které by postupovaly dalšími zařízeními jako inerty, což by vedlo ke snižování výtěžnosti síry. Jedná se o sloučeniny COS a CS_2 vznikající při spalování sirovodíkového plynu obsahujícího uhlovodíky.

Tyto látky hydrolyzují v prvním Clausově reaktoru na vrstvě katalyzátoru podle rovnic, jejichž rovnováha se posunuje se zvyšující se teplotou doprava:

$$COS+2\ H_2O = H_2S + CO_2$$

$$CS_2+H_2O = 2\ H_2S+CO_2$$

Potřebnou vodu pro hydrolýzu představuje vodní pára obsažená v procesním plynu.

Nepříjemnou okolností při spalování sirovodíkového plynu s obsahem čpavku (H_2S plyn ze stripování kyselých vod) je vznik siřičitanu amonného, pokud není zajištěna dostatečná destrukce čpavku v termické části jednotky výroby síry.

Vznikající siřičitan amonný postupuje jednotkou a ve formě taveniny se ukládá na povrch katalyzátoru a vnitřní povrch zařízení, což v krátkém čase znemožní další provozování jednotky. Za tímto účelem je nutno použít na spalování H_2S plynu speciální typ hořáku, zabezpečující úplnou destrukci v sirovodíkovém plynu obsaženého čpavku a zabránění případných výše uvedeným provozním potížím.

$2NH_3+3/2O_2 = N_2 + 3H_2O$ + reakční teplo

Tato reakce je urychlována zvyšující se teplotou hoření, a je proto výhodné spalovací vzduch přiváděný do hlavního hořáku předehřívat zvláště v případech, kde je vyžadována větší provozní pružnost jednotky výroby síry.

3.2 Odplynění síry

Síra získávaná v Clausových jednotkách obsahuje sirovodík, který je částečně volně rozpuštěný v síře, částečně vázán ve formě polysulfidů. Koncentrace H_2S v síře odcházející ze zařízení Clausovy jednotky dosahuje hodnoty 100 - 300 mg/kg síry. Během dopravy a skladování síry dochází k uvolňování této látky s toxickými a hořlavými vlastnostmi a proto by měla být z kapalné síry co nejdříve odstraněna. Pomocí degasifikačního zařízení se sníží obsah H_2S pod 10 mg/kg síry, což jednak vylučuje vznik výbušné koncentrace sirovodíku ve směsi se vzduchem nad hladinou skladované síry a jednak redukuje zatížení okolí toxickými vlastnostmi H_2S. Z tohoto důvodu se v podzemní jímce viz. obrázek č.3,

Obrázek 3 Zásobník kapalné síry s topnými hady.

kam je kapalná síra ze zařízení odváděna, provádí odplynění síry před jejím expedováním.

Tento proces, při němž se kapalná síra probublává stlačeným vzduchem, je založen na následujících dvou jevech. Jednak je přítomný sirovodík vzduchem oxidován na síru podle rovnice

$$H_2S + 1/2\ O_2 = H_2O + 1/8\ S_8 + \text{reakční teplo}$$

a jednak je odstraňován kontinuálním snižováním parciálního tlaku vlivem vháněného vzduchu (stripování).

3.3 Termický incinerátor

Proces incinerace obecně představuje oxidaci toxických sloučenin na méně škodlivé látky. V případě incinerace koncových plynů z Clausových jednotek hovoříme o konverzi toxických sloučenin síry (H_2S, COS, CS_2, páry síry) na méně škodlivý SO_2.

Termická incinerace je založena na oxidaci těchto sloučenin při dostatečně vysoké teplotě (cca 750 – 850 °C). Protože koncové plyny z Clausových jednotek samy o sobě nehoří, je dosahováno požadované teploty v komoře incinerátoru současným spalováním koncových plynů se zemním plynem a dostatečným přebytkem vzduchu.

Během incinerace Clausových koncových plynů probíhají tyto hlavní reakce:

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

$$COS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2$$

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

Spaliny odcházející z komory incinerátoru jsou chlazeny směšováním s proudem chladicího vzduchu a odváděny do komína viz. obrázek č.4.

Obrázek 4 Komín s flérou.

Vezme-li se v úvahu skutečnost, že během oxidace koncových plynů může vznikat malé množství SO_3, je třeba věnovat zvýšenou pozornost tomu, aby teplota nechráněných ocelových povrchů uvnitř zařízení neklesla pod 180°C. V opačném případě hrozí nebezpečí lokální kondenzace kyseliny sírové se značnými korozivními účinky.

Spalování odplynů z Clausových jednotek výroby síry je vyžádáno legislativou.

3.4 Seznam strojů a zařízení clausovy jednotky U-200

A-201	Vzduchový kondenzátor
B-201A/B	Dmychadlo vzduchu

D-201	Odlučovač H_2S plynu
D-202	Odlučovač H_2S + NH_3 plynu
D-203	Odlučovač síry
D-204	Monžík
E-201	Vyvíječ páry
E-202	První elektrický ohřívač
E-203	Druhý elektrický ohřívač
E-204	Třetí elektrický ohřívač
E-205	První kondenzátor síry
E-206	Druhý kondenzátor síry
E-207	Třetí kondenzátor síry
J-201	Parní ejektor
P-201A/B	Čerpadlo kapalné síry
R-201	První Clausův reaktor
R-202	Druhý Clausův reaktor
R-203	Třetí Clausův reaktor
X-201A/B	Probublávací kolony
Z-201-204	Hydraulické uzávěry síry
Z-209	Podzemní jímka kapalné síry
Z-210	Komín
H-201	Spalovací komora
H-201-1	Hořák H_2S plynu
H-202	Incinerátor
H-202-1	Hořák incinerátoru

4 POPIS TECHNOLOGIE CLAUSOVY JEDNOTKY

4.1 Sekce Claus

viz. příloha P I

Sirovodíkový plyn z regenerační části aminové jednotky (U-300) vstupuje do odlučovače D-201.

Čpavkový sirovodíkový plyn ze stripování odpadních vod (jednotka U-400) je veden do odlučovače D-202.

Přívodní potrubí sirovodíkových plynů je plášťované a do mezitrubkového prostoru je přivedena nízkotlaká pára. Sirovodíkové plyny se tak ohřívají na teplotu cca 110°C a s touto teplotou společně vstupují do hořáku H-201.1 umístěného na spalovací komoře H-201.

Průtoky obou plynů jsou měřeny a údaje obou měření jsou vedeny do řídícího systému.

Na základě průtoků je regulováno množství spalovacího vzduchu přiváděného do procesu dmychadlem B-201A/B. Pro vlastní proces je důležité, aby molární poměr koncentrací H_2S a SO_2 v procesním plynu byl udržován na hodnotě 2:1. Ke sledování tohoto poměru slouží analyzátor H_2S : SO_2 umístěný za odlučovačem síry D-203. Na základě údajů tohoto analyzátoru je korigováno množství přiváděného vzduchu do hořáku H-201-1.

Horký procesní plyn je ze spalovací komory H-201 veden do trubkového svazku chladiče procesního plynu a kondenzátoru síry E-201, umístěným ve společném plášti aparátu s kondenzátory E-205 a E-206. Procesní plyn se tak ochlazuje, přítomné páry síry kondenzují a kapalná síra je odváděna z procesu.

Teplo uvolňované v chladiči/kondenzátoru E-201 stejně jako ve svazcích E-205 a E-206 je využíváno k výrobě páry o tlaku 400 kPa (př.), která je využívána pro vytápění jednotky. Přebytek vyráběné páry je odváděn do rozvodné sítě nízkotlaké páry. Přívod napájecí vody do pláště aparátu je regulován od hladiny.

Procesní plyn, ochlazený v aparátu E-201, je před vstupem do prvního Clausova reaktoru R-201 ohříván v prvním elektrickém předehřívači E-202 na teplotu optimální pro průběh katalytické konverze (cca 265°C). Elektrické napájení předehřívače je regulováno podle teploty procesního plynu jdoucím do prvního reaktoru.

Procesní plyn je z prvního předehřívače veden do prvního reaktoru R-201, kde probíhá reakce mezi H_2S a SO_2, dokud není dosaženo rovnováhy. Dostatečně vysoká teplota v reaktoru současně zaručuje dobrou konverzi COS a CS_2. Procesní plyn je z prvního reaktoru veden do trubkového svazku prvního kondenzátoru síry E-205. Kondenzující síra je odváděna z procesu.

Po ochlazení v E-205 je procesní plyn znovu ohříván v druhém elektrickém předehřívači E-203 a veden do druhého Clausova reaktoru R-202, kde je opětovně podroben konverzi. Po průchodu reaktorem je procesní plyn ochlazován v druhém kondenzátoru síry E-206.

Aby byla dosažena požadovaná výtěžnost síry, je za prvním a druhým Clausovým reaktorem zařazen třetí katalytický stupeň. Procesní plyn je v elektrickém předehřívači E-204 ohříván na teplotu 190 °C a směs vstupuje do reaktoru R-203. V reaktoru R-203 je zbývající H_2S a SO_2 obsažený v procesním plynu znovu podroben konverzi, přičemž teplota procesního plynu vzroste na 200-205 °C.

Za reaktorem R-203 je reakční směs chlazena v trubkovém svazku kondenzátoru síry E-207. Pára vyvíjená v kondenzátoru E-207 (cca 110 kPa /př./) je pro vytápění nevyužitelná. Proto je vedena do parního vzduchového kondenzátoru páry A-201 a kondenzát je vracen jako napájecí voda zpět do pláště aparátu E-207.

Za kondenzátorem E-207 je umístěn odlučovač kapek D-203 vybavený demistrem, který zachycuje poslední stopy kapalné síry obsažené v procesním plynu a procesní plyn postupuje do incinerátoru.

Případně odloučená kapalina v odlučovačích D-201 a D-202 je odpouštěna do monžíku D-204 a odtud je podle potřeby přetlačena tlakovým dusíkem do jednotky stripování kyselých vod U-400.

4.2 Sekce incinerátoru

viz. příloha P II

Procesní plyn (koncový plyn) odcházející z odlučovače D-203 stále obsahuje nebezpečné množství toxického H_2S, takže jej nelze vypouštět přímo do atmosféry. Proto je koncový plyn spalován v komoře termického incinerátoru H-202, kde jsou spalitelné složky oxidovány za přebytku vzduchu při teplotě cca 750 °C.

Vysoké teploty v komoře H-202 je dosahováno současným spalováním zemního plynu se vzduchem. Množství zemního plynu přiváděného do hořáku incinerátoru H-202-1 je ovládáno regulátorem teploty v komoře incinerátoru nastaveným na hodnotu 750 °C.

Vzduch potřebný pro hoření zemního plynu a incineraci koncového plynu je do hořáku přiváděn přímo z okolí vlivem podtlaku v incinerátoru, který je vyvolán tahem komínu, ke kterému je incinerátor připojen.

Odcházející spaliny jsou před vstupem do komína chlazeny směšováním s atmosférickým vzduchem na teplotu asi 350 °C.

4.3 Sekce odplynění síry

viz. příloha P III

Síra vyráběná v Clausových jednotkách obsahuje okolo 250 ppm hm. sirovodíku, který by se mohl uvolňovat a vytvářet výbušnou směs. Proto se před další manipulací s kapalnou sírou provádí se její odplynění.

Síra je z kondenzátorů síry vedena do sifonových uzávěrů Z-201 až Z-204 a odtud dále do podzemní sběrné jímky Z-209. V jímce síry jsou umístěny dvě identické probublávací kolony X 201 A/B čtvercového půdorysu, shora i zdola otevřené. Ve spodní části obou kolon je umístěn distributor stripovacího vzduchu. Vzduch je do distributorů přivá-

děn od dmychadla B-201A/B a před vstupem do jímky je v plášťovaném potrubí ohříván na teplotu 120 °C. Průtok vzduchu je regulován ručně.

Funkcí přiváděného vzduchu je probublávat kapalnou sírou, vyvolávat její cirkulaci uvnitř i vně kolon a současně vytěsňovat sirovodík. Tímto způsobem se získává síra, která obsahuje méně než 10 ppm hm. H_2S. Hladina ve stripovací části jímky je konstantní a je dána výškou přepadové hrany přepážky, která odděluje stripovací část jímky od skladovací části. Teplota síry se ve stripovací části udržuje na hodnotě 130-140°C pomocí topných hadů umístěných na dně nádrže.

Hladina ve skladovací části jímky je udržována v rozmezí maximální a minimální hladiny pomocí hladinových spínačů. Při dosažení nastavené horní úrovně hladiny je spuštěno čerpadlo síry P-201A/B, kterým je odplyněná síra čerpána z jímky do autocisterny. Při poklesu na spodní nastavenou úroveň hladiny čerpadlo automaticky vypíná.

Vzduch z probublávacích kolon je spolu s uvolněným sirovodíkem odsáván z plynového prostoru jímky pomocí paroproudého ejektoru J-201 a odváděn do incinerátoru. Aby nedocházelo k zanášení tuhou sírou, je sací i výtlačné potrubí ejektoru plášťované a otápěné nízkotlakou párou.

Sací kapacita ejektoru je taková, že další přídavný vzduch je do parního prostoru jímky přisáván vstupním potrubím větracího vzduchu, umístěným na krytu jímky. Také toto potrubí je plášťované a vzduch je před vstupem do jímky ohříván nízkotlakou párou na teplotu 80 °C.

5 SPECIFIKACE PRODUKTŮ

5.1 Kapalná síra

Produktem jednotky výroby síry je elementární kapalná síra o následujících parametrech:

Barva (pevné skupenství):		jasně žlutá	
Složení:		síra min. 99,8	% hm.
		popel max. 200	ppm hm.
		organické složky max. 500	ppm hm.
		H_2S max. 10	ppm hm.
Množství:	234	kg/h	(při účinnosti jednotky 97 %)
Teplota:	130	°C	

6 SPECIFIKACE SUROVIN

Surovinou jednotky výroby síry Clausovým způsobem je jednak sirovodíkový plyn přicházející z regenerační části aminové jednotky U-300 a jednak sirovodíkový plyn s obsahem čpavku přicházející z jednotky stripování kyselých vod U-400. Veškeré procesní proudy vstupující do Clausovy jednotky jsou znázorněny na bilančním diagramu, viz. příloha P IV.

6.1 Sirovodíkový plyn z aminové jednotky (U-300)

Složení:	H_2S	61% obj.
	CO_2	32% obj.
	H_2O	4,4% obj.
	uhlovodíky	2,6% obj.
Množství:		249Nm3/h
Teplota:		40°C
Tlak:		80kPa (př.)

6.2 Čpavkový sirovodíkový plyn ze stripovádní odpadních vod (U-400)

Složení:	H_2S	13,3% obj.
	NH_3	48,6% obj.
	H_2O	37,9% obj.
	uhlovodíky	0,2% obj.
Množství:		122Nm3/h
Teplota:		90°C
Tlak:		80kPa (př.)

7 SPECIFIKACE KATALYZÁTORŮ

7.1 Katalyzátory

Typy jednotlivých katalyzátorů použitých v reaktorech jednotky výroby síry :

	Typ katalyzátoru	Vlastnosti
Reaktor R-201	CR 3 S	Tvar: kuličky
		Rozměry: 3-6 mm
		Sypná hmotnost: 700 kg/m3
		Dodavatel: Procatalyse
	CRS-31	Tvar: válečky
		Rozměry: Φ 3x4 mm
		Sypná hmotnost: 950-1150 kg/m3
		Dodavatel: Procatalyse
Reaktor R-202/203	AM	Tvar: kuličky
		Rozměry: 3 - 4mm
		Sypná hmotnost: 740-850 kg/m3
		Dodavatel: Procatalyse
	CR 3 S	Vlastnosti viz. výše

Jako podloží pod vrstvy katalyzátoru jsou použity keramické kuličky.

Opotřebený katalyzátor se vrací zpět výrobci k přepracování.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 VLASTNÍ ANALÝZA

8.1 Spolehlivost lidského činitele

Celkový počet pracovníků provozu je 53. Tito pracovníci jsou rozděleni do pěti směn, které se pravidelně střídají podle ročního rozpisu směn. Na ranní směně je 15 pracovníků, na odpolední a noční směně po 8 pracovnících, na So a Ne ranních dvanáctihodinových směnách 11 a na So a Ne nočních dvanáctihodinových směnách 8 pracovníků.

Z údržby pracuje na provozu ve všedních dnech průměrně 7 pracovníků. V So a Ne je údržba zajištěna pouze formou inspekční služby.

Práce v řídících funkcích a na řídících pracovištích významně ovlivňuje spolehlivost a bezpečnost procesů. Zvláště u těchto činností je kladen velký důraz na výběr zkušených a odborně i zdravotně způsobilých zaměstnanců, kteří procházejí pravidelným výcvikem a zdravotními kontrolami. Vzhledem k tomu, že řídící pracoviště je vybaveno signalizací a blokováním, což ve značné míře může ovlivnit při rychlém a správném zásahu nejen žádoucí průběh procesu, ale i zabránit vzniku nežádoucí události či minimalizovat její následky. Je u obsluhy prováděno pravidelné vyhodnocování všech zásahů ze záznamů řídícího systému. Takto je ověřována rovněž psychická způsobilost pracovníka, rychlost a správnost jeho reakce i jeho odborné znalosti. U pracovníků v řídících funkcích je prováděno pravidelné školení završené testy z odborné i psychické způsobilosti.

Všichni pracovníci provozu jsou povinni ovládat provozní předpisy, ze kterých jsou pravidelně proškolováni a zkoušeni. Účast a výsledky přezkoušení jsou zaznamenány v příslušné dokumentaci.

8.2 Specifikace nebezpečnosti chem. látek zúčastňujících se výroby

8.2.1 H_2S – sulfan, sirovodík

- bezbarvý plyn s charakteristickým zápachem po zkažených vejcích

- hořlavá, lehce vznětlivá látka

- dráždivé účinky způsobují záněty dýchacích cest a očních spojivek, možný též edém (otok) plic se zpožděním až dvou dnů

- vdechnutí vysoké koncentrace může mít bleskový průběh se ztrátou vědomí, zástavou dechu a srdeční činnosti

První pomoc:
- postiženého vyvést z kontaminovaného prostoru a uložit do klidné polohy, při zasažení očí rozevřít palcem a ukazováčkem víčka a důkladně promývat vodou nejméně 15 minut. Sledovat dýchání, při zástavě dechu okamžitě zavést umělé dýchání, případně kyslík. Při vdechnutí plynu vždy zajistit převoz na odborné lékařské pracoviště.

8.2.2 SO_2 – oxid siřičitý

- kapalný je nereaktivní, při odpařování tvoří mlhy, které jsou těžší vzduchu, tvoří lepkavé směsi, plyn je bezbarvý se štiplavým zápachem, rozpouští se ve vodě

- dráždí extrémně oči, dýchací cesty i plíce – tvorba otoku plic, možnost poškození hlasivek, vznik dráždivého kašle, dušnost, bezvědomí až smrt

První pomoc:

- zasažené oči důkladně promývat asi 10-15 minut vodou směrem od nosu při násilném otevření víček, použít mokrý kapesník (mul, tampon) nebo masku, vyvést postiženého ze zamořeného prostředí, sejmout zasažený oděv, zasažená místa opláchnout a přikrýt sterilním obvazem, udržovat postiženého v klidu případně zajistit přívod kyslíku, je nutná lékařská pomoc

8.2.3 COS – karbonylsulfid

- je za běžných podmínek bezbarvý, hořlavý, nepříjemně páchnoucí plyn

- škodlivý při vdechnutí, podráždění dýchacího ústrojí, podráždění pokožky, podráždění očí, útlum centrálního nervového systému

- vyvolává podráždění, nevolnost, bolesti hlavy, příznaky opilosti, křeče, kóma

První pomoc:

Pokud se vyskytnou nepříznivé účinky, přemístěte postiženého do nezasažené oblasti. Poskytněte umělé dýchání. Pokud je dýchání obtížné, podávání kyslíku kvalifikovaným personálem. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc. Omyjte pokožku mýdlem a vodou alespoň 15 minut při odstraňování kontaminovaného oděvu a obuvi. Vypláchněte oči velkým množstvím vody po dobu nejméně 15 minut. Pokud dojde k požití velkého množství, vyhledejte lékařskou pomoc.

8.2.4 CS_2 – sirouhlík, sulfid uhličitý

- plyn nebo bezbarvá až nažloutlá kapalina, silně hořlavá (nebezpečí vznícení za normální teploty), čistá látka téměř bez zápachu, technická - se zápachem po zkažených vejcích

- páry působí narkoticky, po přežití akutní otravy mohou po nějakou dobu přetrvávat poruchy centrálního nervového systému (např. poruchy vidění)

- po styku s tekutinou způsobuje poleptání očí, po delším působení i kůže

- je možné vstřebávání i kůží

- vyvolává euforii, stavy opilosti, delirantní stavy, bezvědomí, křeče, obrnu dýchání

- jsou možné nebezpečné chronické pozdní účinky na centrální nervový systém

První pomoc:

- postiženého uložit do klidné polohy na čerstvém vzduchu, uvolnit těsné části oděvu a uklidnit. Dojde-li k vstříknutí do očí, provést ihned důkladný výplach. Neprodleně vyžádat pomoc očního lékaře! Při zvracení je velké nebezpečí vdechnutí! Při zástavě dechu okamžitě zavést umělé dýchání.

8.2.5 S – síra

- pevná nebo kapalná žlutá až nahnědlá látka se slabým charakteristickým zápachem

- hořlavá, u práškové síry nebezpečí vzplanutí při styku s horkým povrchem, jiskrou, otevřeným plamenem nebo statickou elektřinou.

- při nadýchání prachu možné podráždění dýchacích cest

- látka není uvedena v Seznamu závazně klasifikovaných nebezpečných chemických látek

První pomoc:

- postiženého uložit do klidné polohy na čerstvém vzduchu, uvolnit těsné části oděvu a uklidnit. Dojde-li k vstříknutí do očí, provést ihned důkladný výplach. Neprodleně vyžádat pomoc očního lékaře! Při požití vyvolat zvracení. Při zástavě dechu okamžitě zavést umělé dýchání. [1]

8.3 Nebezpečí výbuchu a požárů

Vzhledem ke stáří jednotky jsou protipožární opatření moderní a vysoká. V areálu je profesionální jednotka HZS s obsazením 48 členů. Jedna směna má 12 členů + 1 služba ústředny, která je v pohotovosti 24 hodin denně. Jedná se o nepřetržitý provoz se stálou pohotovostí. Deza, a.s. je součástí požárního integrovaného systému, zajišťuje i sanitní službu (sanity) při poskytnutí první pomoci a převoz do nemocnice. V areálu je privátní lékařka, která je v nutných případech povolána k zásahu. Při těžších zdravotních problémech je zavolána rychlá záchranná služba.

Na jednotce je nainstalováno několik čidel a senzorů, které jsou napojené na velín. Za slabé místo může být považováno probublávání kapalné síry v zásobníku, kdy je množství probublávacího vzduchu regulováno ručně a koncentrace H_2S v jímce není nijak kontrolována, plyn je odsáván do icinerátoru.

8.4 Energetika

Deza, a.s má vlastní výrobu tepla a elektřiny, čímž se výrazně snižuje závislost na vnějších zdrojích energie. Elektrickou energii v Deza, a.s. vyrábí 2 turbogenerátory poháněné 2 parními protitlakými turbínami. Provoz turbogenerátoru je řízen řídícím systémem (ŘS), který zajišťuje odstavení zařízení při poruchových a havarijních provozních stavech. Teplo ve formě přehřáté vodní páry je vyráběno na 4 parních kotlích teplárny. Palivem pro všechny parní kotle je nízkosirnatý těžký topný olej, vlastní dehtová topná směs a zemní plyn, kotle a celý provoz teplárny je řízen ŘS. Provoz parních kotlů, spalovací proces (poměr palivo – vzduch), teplota přehřáté páry a napájení je automaticky řízeno ŘS. Bezpečnost a riziko havárie parních kotlů je eliminované pevně nastaveným SW programem, který nedovolí nebezpečné manipulace, dále je ještě více minimalizováno instalací měření koncentrace hořlavých látek v prostoru parních kotlů.

8.5 Ostraha

Areál je střežen profesionální hlídací agenturou Anim, a.s. v počtu 18 lidí, 24 hodin denně. Areál Deza, a.s. má v podstatě 4 vrátnice. Hlavní vstupní a vjezdová vrátnice je střežena nepřetržitě 24 hodin, taktéž hlavní nákladní vrátnice. Boční vrátnice je uzamčená a otevírá se pouze za dozoru pracovníka bezpečnostní agentury.

Návštěvy do závodu jsou uváděny pouze přes recepci, hlavní branou procházejí pouze zaměstnanci a externí zaměstnanci na speciální průkaz.

Obchůzky areálu jsou prováděny pravidelně po různě se měnících trasách. Na trase jsou umístěny po celém objektu Deza, a.s. čipové snímače a obchůzka se musí čidlem prokázat a potvrdit kontrolu obcházeného stanoviště. Obchůzku provádí na ranní směně jeden strážný se psem (slzný plyn). Obchůzku v noci provádějí 2 strážní se psem a jeden střídač. Po vniknutí aktivistů, v roce 2005, na komín byla posílena všechna bezpečnostní opatření a od té doby se žádné, veřejně známé, nepovolené vniknutí nepodařilo uskutečnit.

8.6 Údržba

Kontrola a údržba zařízení se provádí podle rozpisu a potřeby v době odstávek většinou jsou prováděny 4 zarážky ročně po dobu 21 dní. Revize jsou prováděny dle příslušných norem upravujících lhůty podle typu zařízení. Revize jsou prováděny vlastními zaměstnanci i externími firmami. Za dobu provozu Clausovy jednotky nebyly zjištěny žádné závažné závady ohrožující provoz či bezpečnost provozu.

8.7 Nebezpečí zneužití chemické látky

Vzhledem k tomu, že Clausova jednotka je uzavřeným celkem, nevzniká zde riziko zneužití chemické látky. Jedinou skladovanou surovinou v blízkosti Clausovy jednotky je kapalná síra o vysoké teplotě. S ohledem na způsob skladování v podzemní jímce, je nemyslitelné úmyslné zneužití.

8.8 Nebezpečí úniku chemické látky

Každá vstupní surovina je hlídána čidly, která určují další parametry reakce. Při velkém úniku by se toto projevilo nejdříve ve druhém plášti potrubí, kde by klesal tlak a teplota díky netěsnostem a průnikům. O tomhle by díky kontrolním čidlům byla obsluha informována signalizací na velíně. Při menších únicích by toto nebylo tolik patrné, protože je potrubí opatřeno izolací, která může tyto úniky tlumit, nebo pohlcovat. Únik síry z podzemní jímky by byl možný pouze v případě, kdy by tato jímka byla špatně techcniky provedena a zanedbána kontrola stavu. Nebezpečí úniku při expedici suroviny je miniální, protože je čerpána z podzemní nádrže přímo do autocisterny nejkratší cestou.

9 VLASTNÍ HODNOCENÍ RIZIK

9.1 Riziko č. 1 nebezpečí výbuchu H_2S

Vzhledem k výbušným vlastnostem, by únik a následná exploze znamenala minimálně lokální poškození Clausovy jednotky a ostatních blízkých zařízení. H_2S z jímky je odváděn do icinerátoru. Pokud nějakým způsobem zhasne plamen v icinerátoru, nebo by nebyl plyn z jímky odváděn, dojde k jeho hromadění v jímce. Tím, že není v jímce instalováno čidlo koncentrace H_2S, může koncentrace H_2S stoupat až k mezi výbušnosti. Meze výbušnosti H_2S jsou: horní mez (% obj.): 45,5; dolní mez (% obj.): 4,3. Aby plamen icinerátoru zhasnul, muselo by dojít k přerušení dodávky zemního plynu, díky kterému je zajištěno jeho hoření. Přerušení dodávky zemního plynu je indikováno zhasnutím plamene a zobrazeno na velíně, tudíž je přehled o ohoření plamene pod stálým dozorem pracovníků. Porucha čerpadla odvádějícího plyn z jímky je také napojena na velín. Vzhledem k tomu, že jednotka nebyla nikdy zatížena se 100% výtěžností, je předpoklad, že expedovaná síra je v jímce dostatečně dlouho probublávána a proto nehrozí riziko výbuchu H_2S při transportu v autocisterně. Ale opět není ověřována koncentrace H_2S v expedované síře. Pokud by se zvýšil objem výroby a probublávací vzduch by nebyl zregulován, vzniká riziko výbuchu i při přepravě málo probublané síry. Proto je zde důležitá spolehlivost pracovníků a dobrý úsudek v regulaci probublávacího vzduchu. Jako vhodné řešení a možnost eliminace rizika se zde nabízí instalace čidla koncentrace H_2S v jímce, jehož hodnoty budou průběžně vyhodnocovány a na základě těchto hodnot by byla síra expedována. Co se týká úniku H_2S z jímky do okolního prostředí, je zde také možnost instalace detektoru H_2S a takto upozornit na možnou hrozbu poškození zařízení výbuchem, či ohrožení lidských životů.

9.2 Riziko č. 2 energetika

Při dlouhodobém a nenadálém selhání dodávky el. proudu, i ze záložních zdrojů, dojde k odstávce nejen ŘS zabezpečujícího provoz turbogenerátoru, ale i parních kotlů. Toto by znamenalo nejen přerušení dodávek el. proudu, ale i tepla používaného pro ohřev potrubí a výrobních součástí. Došlo by k odstávce všech kontrolních, výrobních a ostatních

systémů řídících výrobu, dodávky surovin a parametry reakcí. Tato situace by znamenala zastavení provozu a také spoustu komplikací v podobě „uvíznutých“ surovin v potrubí a nekontrolovaných dobíhajících reakcí. Pro Clausovu jednotku by to neznamenalo velké riziko z hlediska zastavení jejího provozu, bylo by zde větší riziko poškození jednotky výbuchem okolních zařízení provozu benzol. Ochlazení potrubí by znamenalo zatuhnutí síry na stěnách potrubí Clausovy jednotky a v některých částech zařízení i možnost tvorby korozivní H_2SO_4. Dále by nebyla probublávána a ohřívána síra v jímce, kde by se hromadil H_2S a vzniká tím riziko výbuchu a úniku velkého množství toxického plynu do okolí, nemluvě o zatuhnutí velkého množství síry v jímce. Riziko poškození Clausovy jednotky při obnovení provozu zle eliminovat důkladnou kontrolou zařízení a vyčištění potrubí před spuštěním jednotky. Proto je riziko odstávky vysoké především z hlediska možnosti výbuchu plynu, zatuhnutí síry a ekonomické náročnosti obnovení provozu.

9.3 Riziko č. 3 ostraha

Přes veškerá bezpečnostní opatření je možnost vniknutí do areálu velmi reálná. Prakticky jsem si ověřila, že zde tato možnost existuje. Jako nejjednodušší cestu vniknutí jsem našla přes nákladní bránu umístěnou v zadní části areálu. I přesto, že by zde měla být nepřetržitá ostraha, stává se, že zde nikdo není. To platí i pro boční vrátnici, která by měla být otevírána pouze za dozoru pracovníka bezpečnostní agentury. Otevírána takto je, ale občas zůstane otevřená a dozor už zde není. Taktéž hrozba proniknutí přes oplocení je velmi vysoká, stačí najít méně frekventované, nepřehledné místo a plot překonat. Pokud bude daný člověk vhodně a nenápadně oblečen není problém se po areálu pohybovat. I když musí být všechny návštěvy označeny visačkou, nikdo to nekontroluje. Další možností, jak do areálu vniknout je při průjezdu automobilu, kdy spolujezdec není kontrolován ani legitimován. Není v silách několika členů ostrahy mít pod neustálým dozorem celé oplocení areálu, ale je nutné důkladně kontrolovat jeho stav, zabezpečit ho technicky tak aby byla možnost průniku co nejnižší a veškeré zjištěné nedostatky ihned ohlásit a řešit. Možností jak snížit riziko průniku je instalovat do nejrizikovějších míst průmyslové hlídací kamery. Ovšem tímto vzniká riziko jejich odcizení nebo poškození. Po průniku členů, hnutí Greanpeace, na komín, žádala Deza, a.s. prostřednictvím města Valašské Meziříčí o změnu v zákoně, kdy by nepovolené vniknutí do takovýchto provozů bylo považováno za trestný

čin stejně tak požadovala o omezení, či úplné zabránění přeletů nad areálem, kdy by pád letounu znamenal malou chemickou katastrofu.

9.4 Riziko č. 4 úniku chemické látky

Nejvyšším rizikem úniku chemické látky je únik H_2S z jímky na produkovanou síru. Pokud budeme uvažovat o riziku na lidské životy je zde vysoké. Umístění jednotky uprostřed areálu, nedaleko cesty Valašské Meziříčí - Hranice a správní budovy je dobrým výchozím bodem pro únik plynu do prostředí různými směry. Zápach má H_2S charakteristický a nebylo by obtížné rozpoznat, o jakou látku se jedná, bohužel nelze takhle rychle určit i koncentraci a množství unikajícího plynu. Při vyšších koncentracích však není zápach dostatečně varující a mohlo by dojít k otravě až usmrcení zasažených osob. H_2S je těžší než vzduch a drží se v níže položených místech. Mohl by proniknout do sklepních prostor okolních budov a kanalizace, kde může být koncentrace tohoto plynu nebezpečná. Příčinami mohou být stejně jako u rizika výbuchu selhání dodávky el. proudu, přerušení odvádění plynu ke spálení do icinerátoru, popřípadě nedostatečné odvětrávání jímky. Proto by bylo vhodné opatřit prostor kolem jímky čidlem a detektorem koncentrace H_2S, aby tato koncentrace nevzrostla natolik, aby ohrozila lidi na životech.

ZÁVĚR

Obecně lze říci, že rizika plynoucí z chemické výroby nemohou být zcela eliminována, ale jejich frekvence a následky mohou být redukovány. Lze toho dosáhnut použitím materiálů a procesních podmínek, které nenesou žádná rizika, eliminací nebo minimalizací rizik užitím odolnějších zařízení, minimalizací objemů chemikálií při transportu a skladování, použitím regulačních, kontrolních a nouzových systémů, kontrolami.

Clausova jednotka výroby síry, je novým zařízením v Deza a.s. a za dobu jejího provozu nedošlo k žádné situaci, která by ohrožovala provoz, či lidské životy. Vzhledem k množství obsahu síry ve vstupních proudech nebyl provoz jednotky ověřen při 100% zatížení. Jako největší riziko se jeví podzemní jímka kapalné síry, kde se tato síra probublává. Není zde měřena koncentrace přítomného ani odcházejícího plynu, který je zdraví nebezpečný a tvoří výbušnou směs. Vzhledem k ruční regulaci množství probublávacího vzduchu, by bylo vhodné opatřit jímku měřením koncentrace H_2S v jímce. Zařízení je uprostřed areálu, kde by daleko větší riziko znamenalo poškodit jinou část provozu a proto je zde velmi nízká pravděpodobnost násilné manipulace se zařízením. Díky těmto všem aspektům můžeme zařízení považovat za bezvýznamnou hrozbu. Nesmíme ovšem opomenout nutnost pravidelného proškolování zaměstnanců a provádění kontrol zařízení. Firma by měla brát zřetel na stáří zařízení a dále jej inovovat podle nejmodernějších technologií dostupných na trhu ať už z hlediska materiálu, či zabezpečení.

Z vlastního hodnocení rizik vyplývá, že by měly být instalovány vnitří čidla pro měření koncentrace H_2S v jímce a vnější čidla pro detekci úniku H_2S, tato čidla by měla být pravidelně kontrolována. Nejen z důvodu výbuchu, ale především s ohledem na ohrožení lidských životů. Z hlediska energetiky zde vzniká riziko zanesení zařízení, což při odstávce a vyčištění těchto nánosů představuje především ekonomické riziko. Pokud by toto nebylo provedeno, zvyšuje se tím riziko poškození a havárie zařízení. Ostraha areálu se jeví jako dostačující, ovšem možností vniknutí do areálu je stále mnoho a povinnosti ostrahy by měly být dodržovány.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Petroleum [online]. 2007-2010 [cit. 2010-06-04]. Výroba síry. Dostupné z WWW: http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-47.aspx

[2] MSDS Solutions center [online]. 1991-2010 [cit. 2010-04-11]. Free MSDS search. Dostupné z WWW: http://www.msds.com/

[3] Zákon 475/2009 Sb. O změně nař. vlády o emisních limitech pro ostatní stacionár. zdroje

[4] Krizové plány a Havarijní plány Deza, a.s.

[5] HAMÁČEK, Ladislav. Bezpečnost práce při výrobě, provozu, obsluze a údržbě vyhrazených technických tlakových, zdvihacích, elektrických a plynových zařízení. Praha : Informatorium, 1995. 42s. + 2 příl. s.

[6] Hazard and Operability Study Manual. ISHECON cc., March 2001

[7] J.C. Hill. Resolving Complexity in Accident Texts through Graphical Notations and Hypertext. PhD Thesis, University of York, 2001

[8] CROWL, Daniel A.; LOUVAR , Joseph F. Chemical Process Safety: Fundamentals With Applications. [s.l.] : Prentice Hall, 1990. 528 s. ISBN 0130181765

[9] Zákon 356/2003 sb. o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů

[10] Guidelines for Hazard Evaluation Procedures. Second edition with worked examples. Center for Chemical Process Safety. American Institute of Chemical Engineers. New York 1992 ISBN 081690491X

[11] Tichý, M. Ovládání rizika: analýza a management. 1. vydání, Praha: C. H. Beck, 2006. 396 s. ISBN 8071794155

Práce byla zpracována na základě interních materiálů Deza a.s., které si firma nepřeje zveřejňovat.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DEA	Diethanolamin
ŘS	Řídící systém

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vyzdívka hořáku 17
Obrázek 2 Pohled na hlavní spalovací komoru 23
Obrázek 3 Zásobník kapalné síry s topnými hady. 25
Obrázek 4 Komín s flérou. 27

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vyhodnocení zkušebního provozu jednotky 20

SEZNAM PŘÍLOH

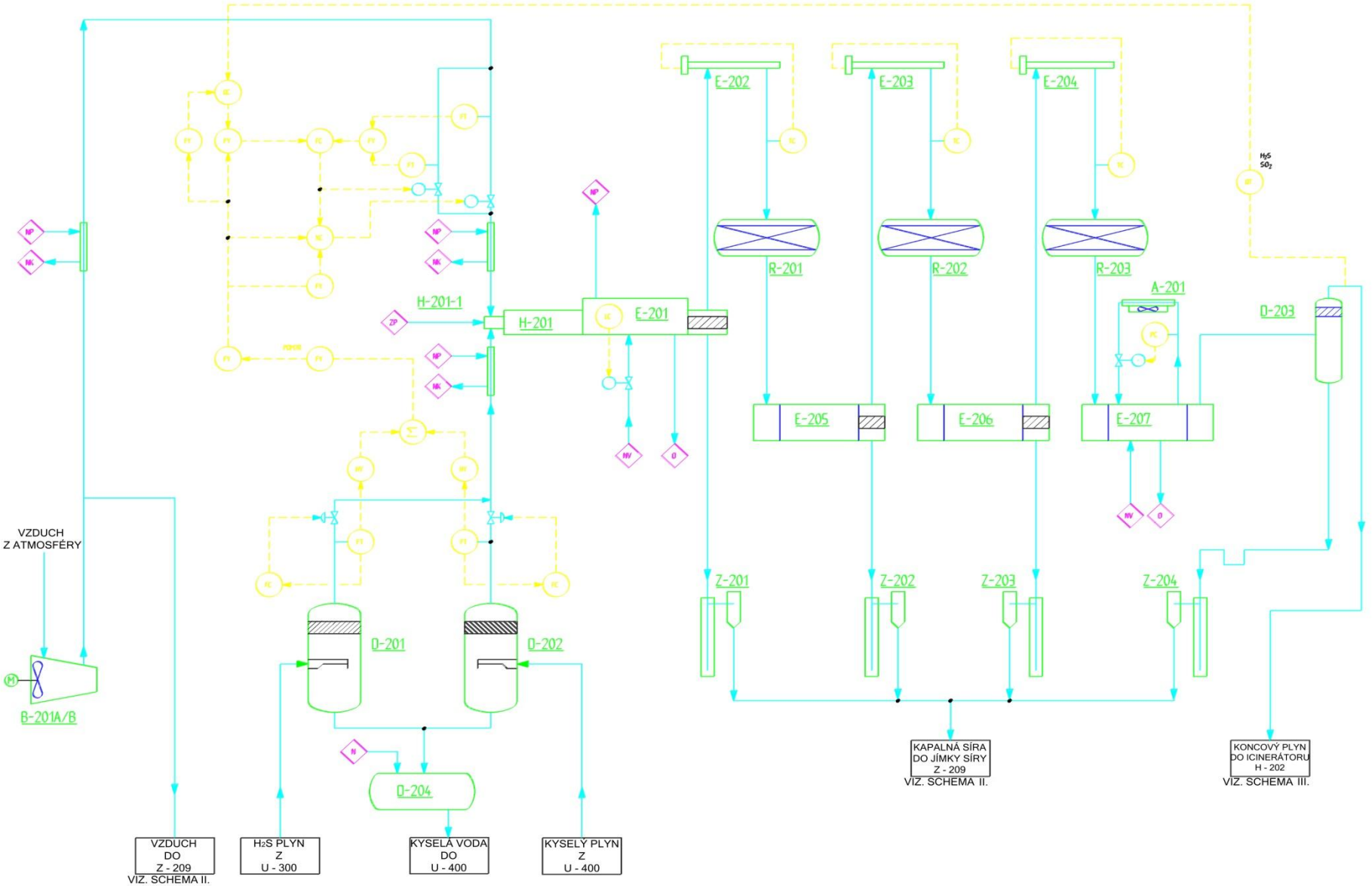
P I Schéma sekce Claus

P II Schéma icinerátoru

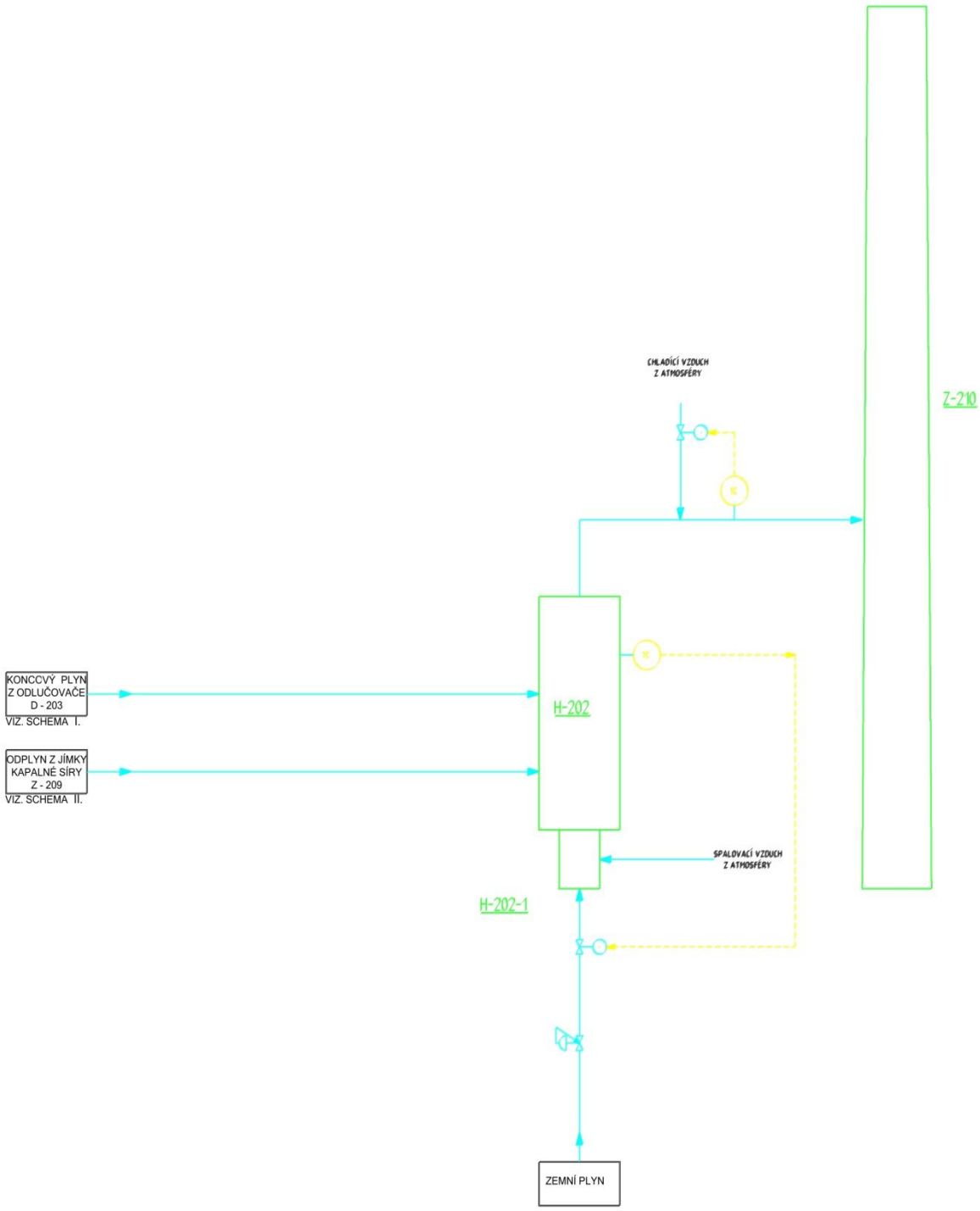
P III Schéma odplynění síry

P IV Bilanční diagram procesních proudů obsahujících sirovodík - přepočteno na síru

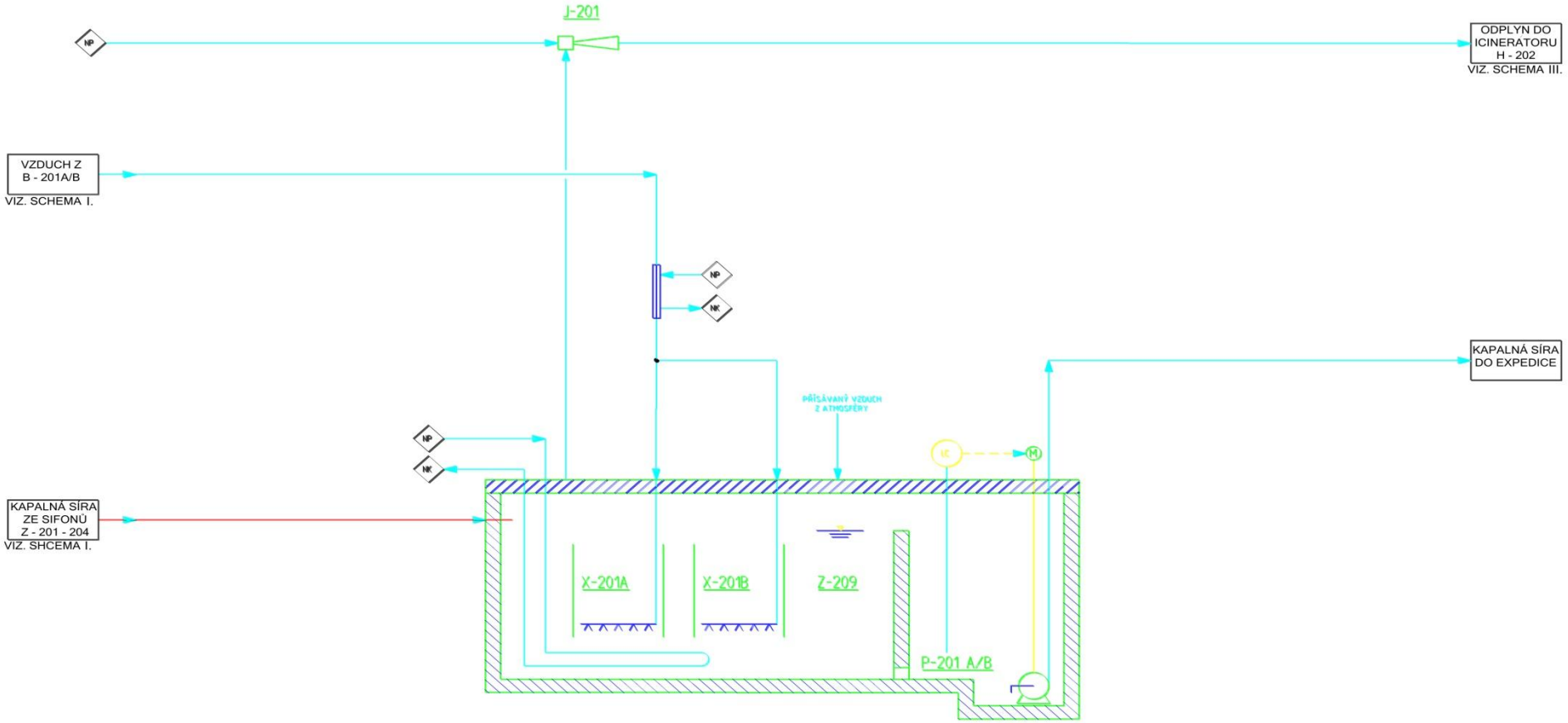
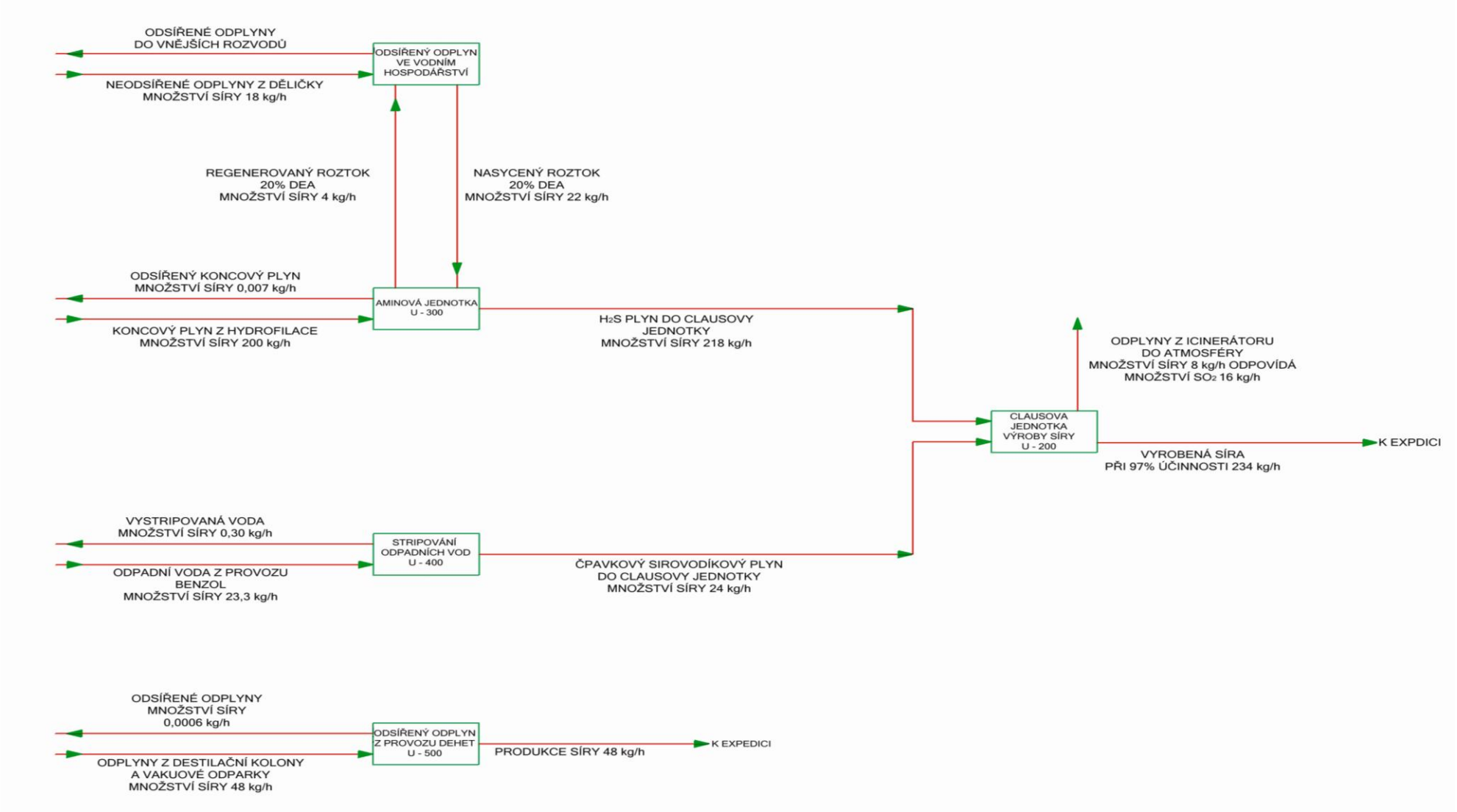
PŘÍLOHA P I: SCHÉMA I SEKCE CLAUS



PŘÍLOHA P II: SCHÉMA III ICINERÁTORU



PŘÍLOHA P III: SCHÉMA II ODPLYNĚNÍ SÍRY



PŘÍLOHA P IV: BILANČNÍ DIAGRAM PROCESNÍCH PROUDŮ OBSAHUJÍCÍCH SIROVODÍK - PŘEPOČTENO NA SÍRU