

Dioxiny ve Spolaně

Vypracoval: Ing. Petr Hudec, CSc.

11.10.2010

Obsah:

1	ÚVOD	3
2	VÝROBA CHLOROVANÝCH DERIVÁTŮ BENZENU	3
2.1	Stručný popis technologie	3
2.2	Vedlejší produkty reakcí	6
2.3	Případ zneužití 2,4,5-T vyráběné ve Spolaně.	7
3	LIKVIDACE OBJEKTŮ ZAMOŘENÝCH DIOXINY	8
3.1	Smlouva s Fondem národního majetku o odstranění starých ekologických zátěží	9
3.2	Vybraná technologie dekontaminace	9
4	POUŽITÉ ZDROJE:	11

1 Úvod

V šedesátých letech minulého století začal v Neratovicích příběh, který se značnou měrou podílel na prohloubení nedůvěry laické veřejnosti k chemii a chemickému průmyslu. Příběh, který účelovou interpretací poskytl některým oponentům z řad aktivistů argumenty pro tvrzení, že chemický průmysl se ve jménu zisku chová hazardně a nezodpovědně k životnímu prostředí a ke zdraví obyvatel. V té době obvyklá tendence vládnoucí garnitury zametat pod koberec obtížné problémy a maléry samozřejmě přispěla k pozdějšímu vzniku fám, polopravd a vyložených lží. Celý příběh přitom začal naopak snahou o ochranu životního prostředí, kdy se skupina výzkumníků a techniků pokoušela zamezit vzniku ohromného množství odpadu při výrobě insekticidu LINDAN (γ – izomer hexachlorcyklohexanu - HCH) a vyvinula uzavřenou technologii zpracování balastních izomerů HCH v době, kdy uzavřené technologie ještě patřily k téměř neznámým pojmům.

Před každým, kdo se pouští vpřed neznámými, nevyšlapanými cestičkami, ať už v běžném životě, či při výzkumu, leží řada rizik. Celá naše civilizace se vyvinula na základě principu přijatelného rizika, které v té, či oné formě musela podstoupit. Bez těchto rizik a jejich překonávání by naše civilizace dnes těžko byla tam, kde je.

Možnosti, jak tato rizika předem identifikovat a omezit na nejnižší možnou míru, jsou závislé především na stupni poznání a na technice, kterou toto poznání poskytuje. Kdysi výzkumníci sami na sobě testovali své hypotézy, zejména v oblasti medicíny, ale i letectví apod. Dnes je možné riziko plynoucí z takových testů téměř ve všech případech vyloučit pomocí počítačové simulace. Neměli bychom však zapomínat na to, že naši předchůdci, v historicky ještě zcela nedávné době, takové možnosti neměli a neměli bychom tedy jejich počínání a výsledky posuzovat z dnešního pohledu.

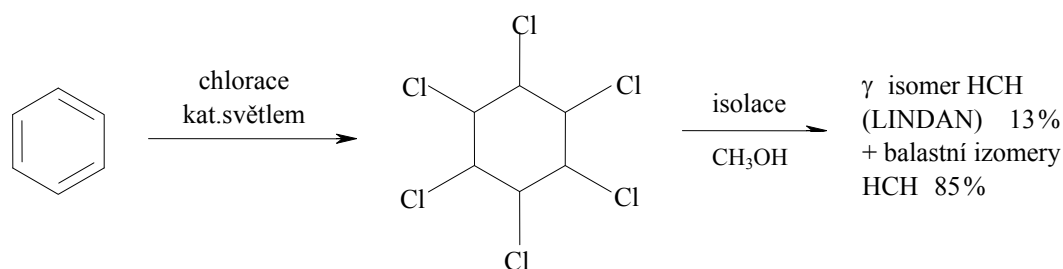
V následujících kapitolách je popsán případ výzkumu, který se střetl s rizikem, na jehož odhalení a eliminaci byl stupeň tehdejšího poznání nedostatečný.

2 Výroba chlorovaných derivátů benzenu

2.1 Stručný popis technologie

V roce 1961 byla ve Spolaně Neratovice (tehdy ještě národním podniku) zahájena výroba hexachlorcyklohexanu světlem katalyzovanou adicí chlóru na benzenové jádro. Vzniklý produkt obsahoval směs prostorových izomerů α , β , γ , δ , ϵ -1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu, hepta- a okta-chlorcyklohexanu a dalších látek. Z hlediska použití byl insekticidně nejúčinnější složkou γ -izomer, kterého při reakci vznikalo jen cca 13 %.

Reakce I



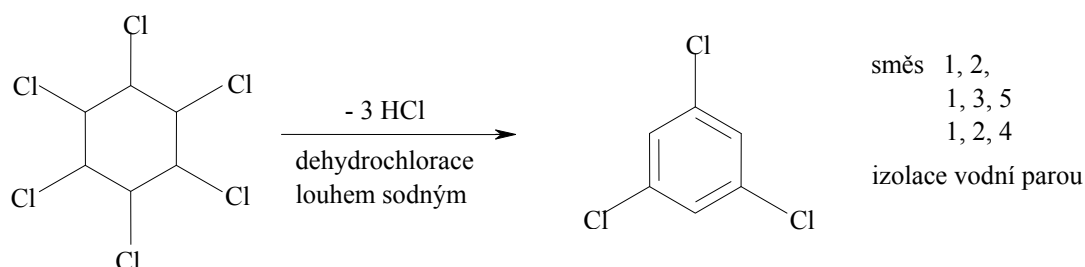
Hexachlorcyklohexan (dále jen HCH) se používal jako surovina pro výrobu trichlórbenzenu a různých pesticidních přípravků. Dále se používal pro přípravu přípravků na ochranu lesních porostů proti okusu zvěře, insekticidních prostředků, hlístopudných prostředků a také jako přípravek do některých barev.

Ne pro všechny aplikace bylo možné, nebo vhodné, používat HCH v té podobě jak vznikl adicí chlóru na benzenové jádro a proto byl γ -izomer HCH izolován ze směsi pomocí metanolu. Čistý γ -izomer byl pak prodáván pod obchodním názvem LINDAN jako insekticidní přípravek.

Z izolace γ -izomeru vznikalo poměrně velké množství tzv. balastních izomerů, jejichž další použití do zemědělských přípravků bylo, vzhledem k jejich řádově menší účinnosti ve srovnání s γ -izomerem, nevhodné. Určitou dobu byly přebytečné balastní izomery HCH likvidovány ukládáním na skládkách, což nebylo únosné ani z ekonomického, ani z ekologického hlediska.

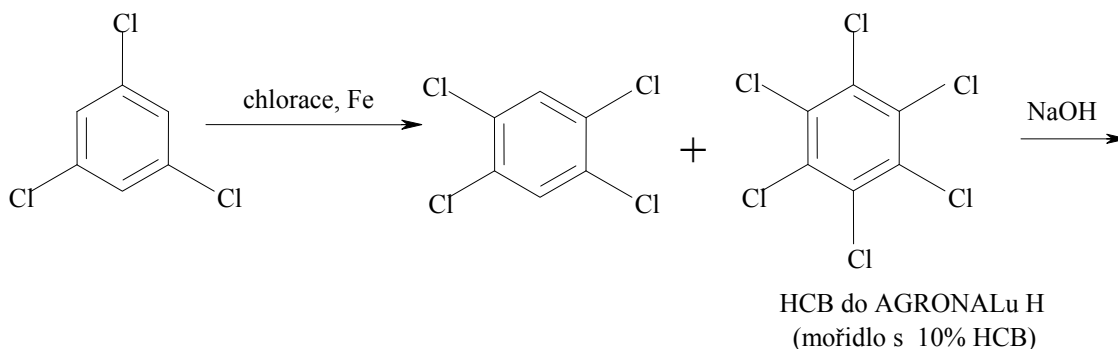
V roce 1965 bylo proto zavedeno komplexní zpracování balastních izomerů HCH podle technologie vyvinuté Výzkumným ústavem agrochemické technologie v Bratislavě. V první fázi byly balastní izomery podrobeny dehydrochloraci louhem sodným na trichlorbenzen (resp. směs izomerů trichlorbenzeny), který byl z reakční směsi izolován přeháněním vodní parou.

Reakce II



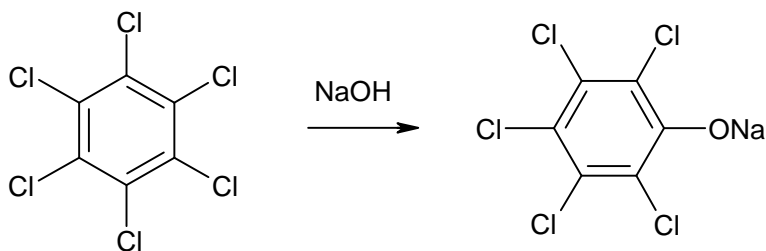
Trichlorbenzen pak byl zpracován katalytickou přímou chlorací na směs tetrachlor- a hexachlorbenzenu (dále jen HCB).

Reakce III:

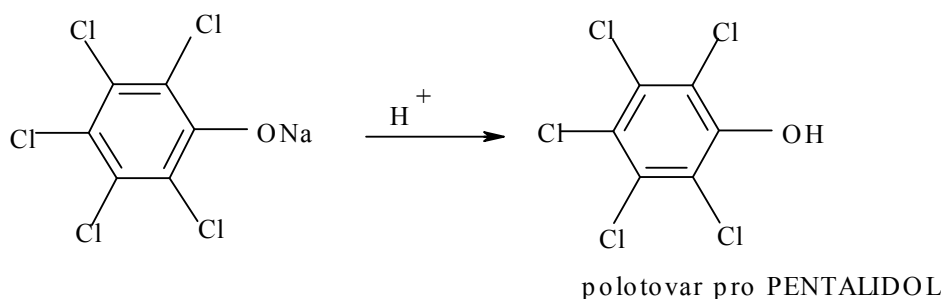


HCB se používal při výrobě kombinovaného fungicidního přípravku k suchému moření osiva proti houbovým chorobám - Agronalu H. Agronal H obsahoval 2 % organicky vázané rtuti a 10 % hexachlorbenzenu ve směsi s minerálními plnivými. Část HCB se pomocí louhu sodného převáděla na pentachlorfenolát sodný a poté na pentachlorfenol (dále jen PCP).

Reakce IV:

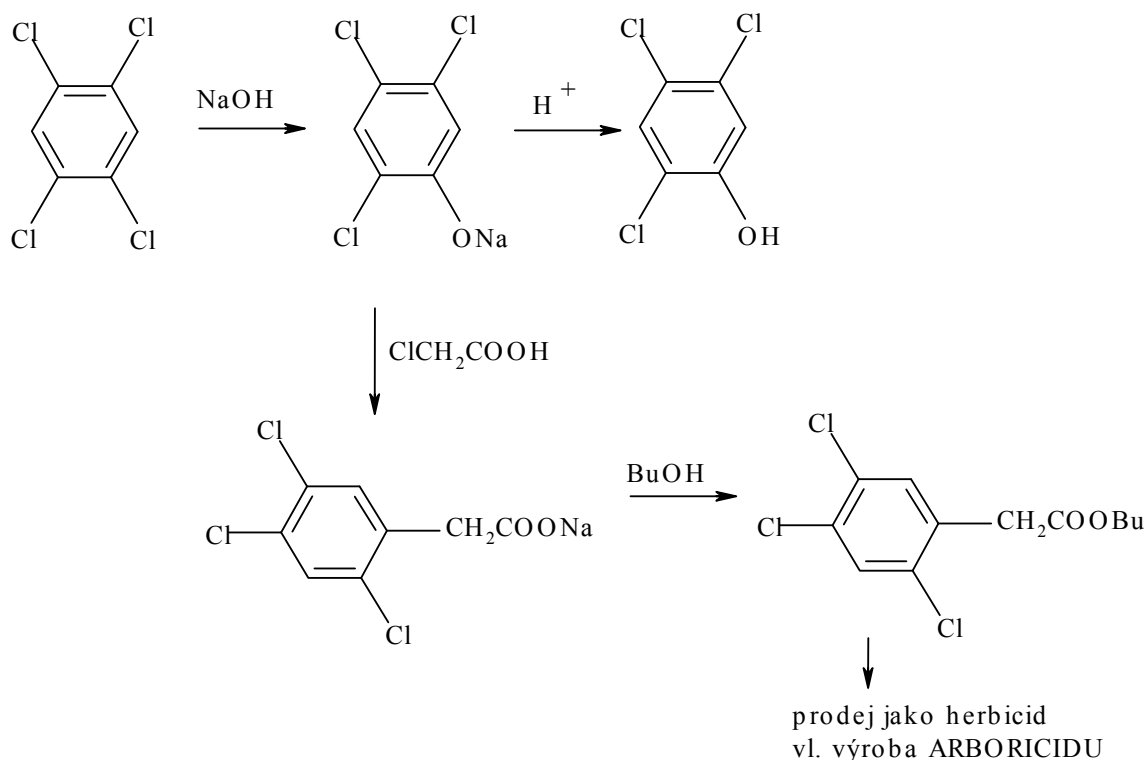


Reakce V:



Pentachlorfenolát sodný se prodával jako sušený a ve formě 7 - 11 % -ního vodného roztoku. Pentachlorfenol se prodával jako sušený a jako xylenový roztok s obsahem PCP min. 23 %. PCP se rovněž používal jako jedna z účinných složek v kombinovaném insekticidním a fungicidním přípravku PENTALIDOL pro ošetření dřeva všeho druhu, konstrukcí, zábradlí, nábytku, podlah a krovů proti dřevokaznému hmyzu, dřevokazným houbám a různým druhům plísní.

Tertachlorbenzen (dále jen TTCB) se působením louhu sodného přeměnil na trichlorfenolát sodný, který se buď okyselením převedl na trichlorfenol, nebo působením kyseliny chloroctové na sodnou sůl kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxyoctové (dále jen 2,4,5-T). Reakcí sodné soli 2,4,5-T s butylalkoholem pak vznikl butylester kyseliny 2,4,5-T, který byl hlavní účinnou složkou arboricidních přípravků ARBORICID E 50 a ARBORICID EC 50.

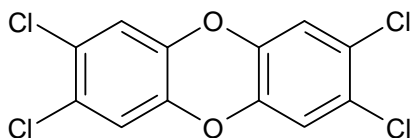


Nezreagované matečné louhy se během výroby vracely zpět do předchozích stupňů, což sice na jedné straně z této technologie činilo téměř bezodpadovou technologii, na druhé straně však docházelo ke koncentrování nečistot a vedlejších produktů reakce.

2.2 Vedlejší produkty reakcí

V době, kdy byla technologie zpracování balastních izomerů HCH ve Spolaně zaváděna, nebylo známo, že vedlejšími reakcemi vznikají při výše uvedených syntézách ve stopových množstvích látky nebezpečné lidskému zdraví, způsobující nekrózu jater a projevující se navenek zejména výskytem chlorakné.

Na příčinu problémů upozornili pracovníci VŠCHT Pardubice, kterým se podařilo v literatuře a pak při osobním jednání v zahraničí zjistit údaje o podobných potížích, které se vyskytly u firmy Behring & Son v Ingelheimu. Tam se zjistilo, že při dehydrochloraci HCH a při dalším zpracování chlorovaných derivátů benzenu vznikají ve stopovém množství polychlordibenzo-dioxiny, mimo jiné i 2,3,7,8,-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (dále jen dioxin, TCDD), který se ze všech dioxinů vyznačuje nejvyšší toxicitou.



Při pokusu o výrobu standardu této látky pro účely kalibrace analytického stanovení koncentrací dioxinu v pracovním prostředí a v okolí výroby se otrávil a na následky otravy zemřel jeden pracovník VŠCHT Pardubice.

Vzhledem k tomu, že k izolaci trichlorbenzenu bylo používáno přehánění vodní parou, jehož odvětrání bylo vyústěno dovnitř provozní haly, došlo k postupnému zamoření pracovního prostředí a kontaminaci celé budovy Ne 42 (dle současného značení A 1420). Ke kontaminaci přispěla i recyklace matečných louhů, neboť tímto způsobem se dioxin, vznikající původně ve stopovém množství, v roztocích postupně koncentroval a jeho uvolňování pak bylo při přehánění vodní parou snadnější.

Po zjištění těchto skutečností bylo zpracování balastních izomerů v roce 1968 ve Spolaně zastaveno. A to s okamžitou platností, takže v šatnách zůstaly i osobní věci pracovníků provozu a na stolech nedojedené svačiny.

Přes existenci železné opony se o této průmyslové nehodě ve světě poměrně dobře ví. Únik dioxinu a zasažení cca 100 pracovníků je uváděn i v literatuře zabývající se riziky spojeným s průmyslovou výrobou.

2.3 Příklad zneužití 2,4,5-T vyráběné ve Spolaně.

Arboricidní přípravky ARBORICID E 50 a ARBORICID EC 50, obsahující 40 %, respektive 50 % butylesteru kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxyoctové se prodávaly jako prostředky k ničení nežádoucích listnatých stromů a keřů, k ničení výmladků a k potlačování výmladnosti pařezů. Oba přípravky se prodávaly na tuzemském i zahraničním trhu. Po dohodě s odběratelem bylo možné ze Spolany dodat i samotný 2,4,5-trichlorfenoxyoctan sodný, nebo butylester kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxyoctové.

V období války ve Vietnamu bylo určité množství 2,4,5-T prodáno jistému překupníkovi do Holandska, který zboží údajně dodal do USA. V uvedené době byl obchod se zahraničím možný jen prostřednictvím státních podniků zahraničního obchodu (PZO), které na zahraničních trzích často prostředníky používaly. Konečný odběratel tak byl pro výrobce naprosto neznámý.

Smícháním 2,4,5-T s 2,4-D (kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová) vznikl nechvalně známý Agent Orange, který americké vojenské jednotky používaly ve Vietnamu jako defoliant. Smícháním obou složek, které obě samostatně vykazují herbicidní účinky, dochází k silnému synergickému efektu, takže výsledná směs je daleko účinnější než obě složky samostatně a působí jako defoliant. Spolana však nikdy 2,4-D nevyráběla.

Vzhledem k tomu, že 2,4,5-T i 2,4-D vyráběné v té době běžně dostupnými technologiemi mohly být a zřejmě také byly kontaminovány 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxinem,

vyskytly se určité zdravotní potíže u vojenských obsluh, které s Agent Orange (respektive s jeho složkami) manipulovaly, připravovaly roztoky defoliantu a plnily je do nádrží v letadlech.

Výskyt zdravotních potíží způsobených dioxinem u vojenského pozemního personálu je rovněž popsán v literatuře, dokonce i v The Merck Index, kde je dokonce výslovně napsáno, že ke kontaminaci Agent Orange došlo havárií u výrobce 2,4,5-T. Výrobce však není v tomto Indexu jmenován.

Informační portál Agent Orange Website, provozovaný s cílem poskytovat informace o Agent Orange a možných zdravotních důsledcích veteránům vietnamské války, uvádí jako výrobce na <http://www.lewispublishing.com/orange.htm> firmy Dow, Monsanto, Diamond Shamrock Corporation, Hercules Inc., Uniroyal Inc., T-H Agricultural & Nutrition Company, and Thompson Chemicals Corporation.

Ani v případě, že by skutečně byla 2,4,5-T ze Spolany do USA dodána, není jisté, zda by mohla způsobit uvedené zdravotní potíže. Záleží na tom, ze kterého období případná dodávka do USA pocházela. TCDD se ve výrobě postupně koncentroval recyklací matečných louhů a teprve po třech letech výroby byl provoz zastaven pro zjištěnou příčinu zdravotních obtíží obsluhy. Po zahájení výroby muselo existovat relativně dlouhé období, kdy byly produkty ze zpracování balastních izomerů prakticky nezávadné.

Nicméně je jisté, že Spolana nikdy vědomě nevyráběla tyto látky pro vojenské účely.

3 Likvidace objektů zamořených dioxiny

Po uzavření kontaminovaných objektů v roce 1968 se delší dobu nic nedělo. Čas od času byla zkontrolována koncentrace dioxinů v objektech a obnovováno utěsnění objektů v závislosti na stupni přirozeného chátrání. Jedním z podstatných důvodů této nečinnosti v té době byla nezalost způsobu řešení dekontaminace.

V sobotu 10.7.1976 došlo v italském městečku Seveso k výbuchu reaktoru v chemické továrně patřící švýcarské firmě Givaudan, která je součástí koncernu Hoffmann – Leroche. Zaměstnanci závodu sice závadu během dvaceti minut odstranili, ale firma zatajila únik mraku jedovatých látek do okolí. Teprve po 17 dnech, během kterých se v zasaženém prostoru dále pohybovali lidé bez jakýchkoliv bezpečnostních opatření, firma přiznala, že uniklý plyn obsahoval i dioxin, konkrétně TCDD, kterého unikly asi 2 kg.

Spolaně se podařilo po několika letech od výbuchu v Sevesu získat dokumentaci z likvidace této havárie. Nicméně v tehdejší ČSSR stále chyběla technologie vhodná k dekontaminaci budov a zařízení. Obrat k lepšímu nastal teprve po „sametové revoluci“ a následující privatizaci průmyslu, kdy se součástí privatizačních projektů stalo i odstraňování starých ekologických zátěží.

3.1 Smlouva s Fondem národního majetku o odstranění starých ekologických zátěží

Vláda ČR svým usnesením č. 55 z 5. února 1994 odsouhlasila uzavření smlouvy mezi FNM ČR a SPOLANOU a.s. Neratovice o úhradě nákladů vynaložených na vypořádání ekologických závazků vzniklých před privatizací. Smlouva č. 33/94, týkající se ekologických závazků, byla mezi FNM ČR a SPOLANOU a.s. Neratovice podepsána 6.5.1994.

Ekologické závazky definované v citovaném „Vyhodnocení závazku podniku z hlediska ochrany ŽP“ a Ekologickém auditu dle výše uvedené smlouvy jsou:

1. Skládky odpadů včetně laguny čistírenských kalů
2. Objekty kontaminované dioxiny včetně shromážděných kapalných odpadů s obsahem dioxinů
3. Podloží a objekt staré amalgamové elektrolýzy kontaminované rtuť
4. Podzemní vody kontaminované chlorovanými uhlovodíky v prostorech zasažených výrobou kaprolaktamu, vinylchloridu monomeru a PVC

Výše závazku – Garance FNM ČR byla smlouvou č. 33/94 stanovena na maximálně 4 329 266 tis. Kč. Dodatkem z 25.1.2005 byla hodnota této Garance navýšena na 6,330 mld. Kč vč. DPH.

3.2 Vybraná technologie dekontaminace

Objekt A114 A

Ze třech kontaminovaných objektů byl jako první asanován objekt A114 A s nejmenší dioxinovou zátěží. V srpnu 1996 byla vydána a projednána studie analýzy rizik, na jejímž základě byla vybrána technologie asanace spočívající v solidifikaci kontaminovaných materiálů a jejich uložení v betonové obálce. Tato „technologie“ odpovídala v té době dostupným postupům a převažujícím názorům. Pro tento způsob asanace byla zpracována studie vlivu stavby na životní prostředí EIA v září 1996. V listopadu 1997 pak byla zahájena vlastní stavba, která byla ukončena koncem roku 1998. V lednu 1999 proběhlo úspěšně kolaudační řízení. Následný monitoring potvrdil úspěšnost sanačního zákroku.

Objekty A1030 a A1420

Vzhledem k velikosti objektů a stupni jejich zamoření byla příprava asanace objektů A1030 a A1420 složitější a delší. I s ohledem na fakt, že se očekávaly vysoké investiční náklady na asanaci.

První analýza rizik byla zpracována v lednu 2001 společností AQUATEST. Na jejím základě pak byla zpracována v období srpna až prosince 2001 studie uskutečnitelnosti asanace. Analýzu rizik aktualizoval v období dubna až června 2002 Ing. Muzikář, CSc. Po oponentuře aktualizované analýzy rizik vydala Česká inspekce životního prostředí Rozhodnutí o opatření k nápravě v oblasti kontaminace objektů A1030 a A1420.

Tímto rozhodnutím uložila ČIŽP akciové společnosti SPOLANA a.s. povinnost odstranit a asanovat objekty kontaminované dioxiny nejpozději do konce roku 2008. Nicméně všechny rozhodovací pravomoci v otázkách výběru asanační technologie, dodavatelů a uzavírání smluv zůstaly v rukou investora, tj. Fondu národního majetku ČR (po jeho zániku MF ČR).

Z technologií, které již byly prověřeny při likvidaci znečištění objektů a zeminy v rozsahu obdobném jako ve Spolaně, se zdála být nejlepším řešením technologie BCD (Base Catalysed Decomposition) - termická desorpce s následným zásaditým katalytickým rozkladem.

Celý proces dekontaminace je charakterizován následujícími kroky:

1. Zakrytí objektů a oddělení od atmosféry podtlakovou vzduchotechnikou
2. Hrubá dekontaminace budov
3. Demolice budov
4. Sanace zemin
5. Asanace stavební suti a zeminy
 - Stavební suť a zemina se zrnitostí 50 mm se dopraví do desorbéru, který je tvořen rotační pecí s nepřímým ohřevem plynovými hořáky. Kontaminovaný materiál je zahřát na teplotu 500-600 °C a dochází k jeho dekontaminaci.
 - Plynné zplodiny procházejí vysokoteplotním filtrem, následně kondenzují a před vstupem do atmosféry procházejí kaskádou filtrů z aktivního uhlí
 - Kondenzát a voda odcházejí do skladovacího tanku a následně do olejového separátoru
 - Kaly a organické složky jsou dopraveny do BCD systému
 - Katalytickou reakcí chlorovaných organických látek s NaOH dochází k rozkladu chlorovaných organických sloučenin na NaCl a jednoduché organické molekuly ($t= 350\text{ °C}, p=500\text{ kPa}$). V procesu je řešena recirkulace odpadních látek až do doběhnutí všech chemických reakcí a je řešen systém filtrace odplynů a čištění odpadních vod

V závěru roku 2002 byla mezi FNM ČR a společností SITA Bohemia a.s. (později SITA CZ a.s.) uzavřena a v 03/2003 vstoupila v platnost realizační smlouva na provedení asanace. Hlavním subdodavatelem, pověřeným přípravou a řízením celého projektu se stala společnost BCD CZ. V roce 2003 byl proveden pilotní pokus, při kterém byly v malém pokusném reaktoru zpracovány vzorky stavební suti, ocelových konstrukcí a zeminy. Na základě vyhodnocení pilotního projektu připravil zhotovitel asanace definitivní koncepci realizace dekontaminace objektů A1030 a A1420. Po projednání příslušných podkladů a dokumentace převzal zhotovitel v roce 2005 lokalitu, získal stavební povolení a prováděl stavební práce a instalaci technologického zařízení. V 05/2006 byla uvedena do provozu nespalovací dekontaminační technologie umístěná spolu s objekty určenými k demolici a dekontaminaci v podtlakových halách.

Společnost BCD CZ ukončila dekontaminaci objektů a dalších odpadů znečištěných dioxiny v listopadu 2008. V prosinci 2008 byla zpracována aktualizovaná analýza rizik zbytkového znečištění po provedeném sanačním zásahu, která byla po dopracování schválena. Hlavní sanační zásah byl ukončen a následně byla provedena dekontaminace technologického zařízení použitého při asanaci.

4 Použité zdroje:

1. Katalog výrobků průmyslové a všeobecné chemie, SPOLANA, 1969
2. Katalog pesticidní chemie, SPOLANA 1973-74
3. Technologický reglement výroby HCH
4. Osobní vzpomínky Ing. Milana Cejnara
5. Osobní vzpomínky Ing. Jiřího Kořana
6. The Merck Index