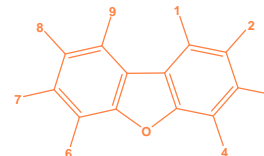
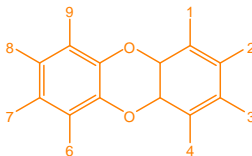


Konferencja Naukowo-Techniczna
PRZECIWDZIAŁANIE POWAŻNYM AWARIOM PRZEMYSŁOWYM
26-27 LISTOPADA 2009 r., Bełchatów

Mechanizmy powstawania polichlorowanych dioksyn i furanów w trakcie poważnych awarii przemysłowych

mgr Agnieszka Gajek,
prof. dr hab. inż. Jerzy S. Michalik
(Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy)



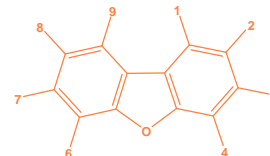
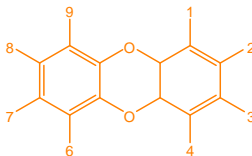
ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI

z dnia 31 stycznia 2006 r.

zmieniające rozporządzenie w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej

Tabela 1. Określone substancje niebezpieczne

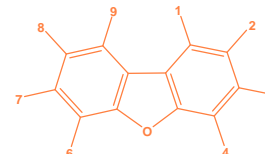
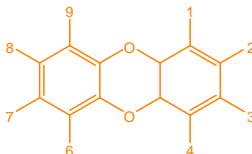
Lp.	Substancje lub grupy substancji	Numer CAS (Chemical Abstract Service)	Ilość substancji niebezpiecznej decydująca o zaliczeniu do zakładu o:	
			zwiększonym ryzyku [Mg]	dużym ryzyku [Mg]
1	2	3	4	5
28	Polichlorowane dibenzofurany i polichlorowane dibenzodiodksyny (z włączeniem TCDD - 2,3,7,8- tetrachlorodibenzoparadioksyny), z uwzględnieniem współczynnika równoważności F (uwaga 7 i tabela 3)			0,001



ICMESA (Seveso, Włochy, 1976 r.).

Zakłady ICMESA („Industrie Chimiche Meda Società Azionaria”), filia firmy „Givaudan” wytwarzały **ok. 150 t 2,4,5-trichlorofenolu rocznie**. 2,4,5-TCP produkowany był z glikolu etylenowego, ksylenu, tetrachlorobenzenu i sody kaustycznej.

W wyniku szeregu różnych przyczyn m.in. zamiany kolejności operacji, temperatura reagującej mieszaniny gwałtownie wzrosła i przekroczyła 230°C, przy której mogła nastąpić reakcja egzotermiczna. Szacuje się, że temperatura mogła wzrosnąć do ok. 400°C i w wyniku wybuchu spowodowanego gwałtownym przebiegiem reakcji niekontrolowanej do atmosfery zostało uwolnione ok. 2 ton gorących substancji chemicznych. W utworzonej chmurze chemikalii znajdowało się ok. 2-3 kg TCDD.

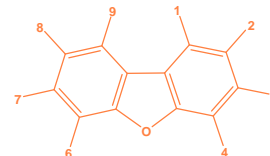
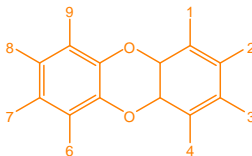


ICMESA (Seveso, Włochy, 1976 r.).

Wskutek wybuchu zostało poszkodowane w rezultacie oparzeń skóry przez wyrzuconą z reaktora mieszaninę reagentów kilkaset osób; **ok. 700 mieszkańców** zostało **poszkodowanych w wyniku zatrucia**, u 193 osób, w zdecydowanej większości dzieci (w liczbie 170) zidentyfikowano chloracne; wiele zwierząt zginęło.

Ogólna powierzchnia **skażonego terenu** wynosiła **17,1 km²**, na tych terenach zamieszkiwało 220 tysięcy ludzi i znajdowało się ok. 40 zakładów.

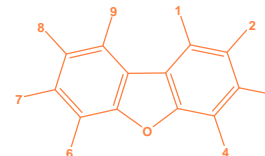
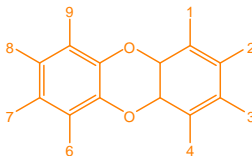
Straty materialne oszacowano na kwotę **72 mln ECU**. Skażone ziarna zbóż, siano i inne produkty spalono w specjalnie skonstruowanym piecu. Zakład ICMESA został zlikwidowany, całe wyposażenie zostało zdemontowane i wywiezione; teren zakładu oraz tereny przyległe zdekontaminowano.



Awarie typu „sevesowskiego”

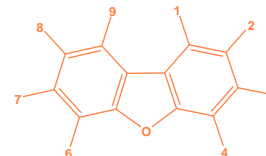
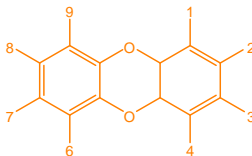
Wszystkie awarie miały miejsce w zakładach produkujących trichlorofenol 2,4,5-TrCP jako produkt wyjściowy do produkcji herbicydu 2,4,5-T (kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy), który w wielu przypadkach był wytwarzany na miejscu:

- Monsanto (Nitro, Zachodnia Wirginia, USA, 1949 r.).
- BASF (Ludwigshafen, Niemcy, 1953 r.)
- Rhône-Poulenc (Grenoble, Francja, 1956 i 1966 r.).
- Ufińskie zakłady chemiczne (Ufa, były ZSRR – Rosja, 1961 i 1962 r.).
- Philips-Duphar (Amsterdam, Holandia, 1963 r.).
- Dow Chemical (Midland, Michigan, USA, 1964 r.).
- Coalite and Chemical Products Ltd (Bolsover, Derbyshire, Wielka Brytania, 1968 r.).
- Österreichische Stickstoffwerke AG (Linz, Austria, 1972/1973 (?) r.).



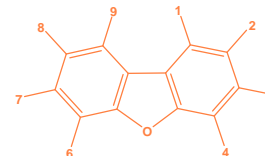
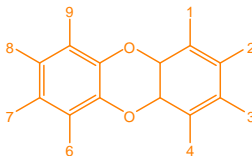
Awarie typu „sevesowskiego”

- **Monsanto (Nitro, Zachodnia Wirginia, USA, 1949 r.).** Wybuch jednego z trzech autoklawów w wyniku reakcji niekontrolowanej na wydziale do produkcji 2,4,5-trichlorofenolu (2,4,5-TrCP). W zakładzie produkowany był herbicyd 2,4,5-T (przemysłowa produkcja od 1948 r.) 228 osób poszkodowanych (pracujących na wydziale w czasie wybuchu oraz zatrudnionych przy usuwaniu skutków), 121 przypadki chloracne. Próby dekontaminacji okazały się bezskuteczne. Obiekt został rozebrany a pozostałości – zakopane.
- **Philips-Duphar (Amsterdam, Holandia, 1963 r.)** W wyniku reakcji niekontrolowanej miał miejsce wybuch podczas uruchomienia wydziału produkcyjnego 2,4,5-TrCP. Liczba poszkodowanych wyniosła 141 osób, w tym u 69 osób stwierdzono chloracne. Analiza przyczyn awarii wykazała, że w chwili wybuchu temperatura w autoklawie wzrosła do około 400-500°C, a wielkość ciśnienia wyniosła powyżej 80 atm. Podczas wybuchu zostało utworzone i rozproszone od 0,2 do 0,5 kg 2,3,7,8-TCDD. Liczne próby usunięcia dioksyny z wyposażenia i ścian wydziału okazały się bezskuteczne. Po 10 latach, po powtórnej analizie podjęto decyzję o likwidacji. Budynek wydziału został rozebrany a jego zawartość zatopiono w Atlantyku. Pełne zakończenie sprawy nastąpiło w 1973 r.

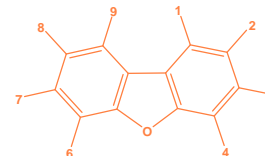
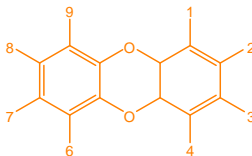


Awarie typu „sewesowskiego”

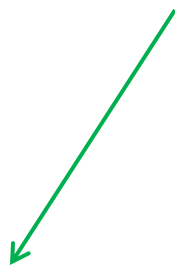
- **Coalite and Chemical Products Ltd, Bolsover, Derbyshire, Wielka Brytania, 1968 r.** W wyniku reakcji niekontrolowanej i wybuchu reaktora na wydziale produkcyjnym 2,4,5-TrCP (produkcja od 1965 r.) wykorzystywanego do produkcji herbicydu 2,4,5-T, nastąpiło uwolnienie surowego trichlorofenolu (TrCP), zanieczyszczonego dioksyną 2,3,7,8-TCDD. Bezpośrednio w wyniku wybuchu jedna osoba poniosła śmierć, a poszkodowanych zostało 79; objawy chloracne pojawiły się w okresie pół roku. Wydział został natychmiast zatrzymany i rozpoczęto prace dekontaminacyjne. Skażone urządzenia zostały zakopane w opuszczonej kopalni. Po rekonstrukcji i wprowadzeniu pełnej automatyzacji produkcja 2,4,5-TrCP została wznowiona w 1970 r. Po 3 latach wykryto 7 nowych przypadków chloracne. Produkcja 2,4,5-TrCP została wstrzymana dopiero w lipcu 1976 roku w celu wykonania prac zabezpieczających i profilaktycznych. Miało to miejsce na kilka dni przed awarią w Seveso (Włochy), i w związku z tym zdarzeniem produkcja nie została ponownie uruchomiona.



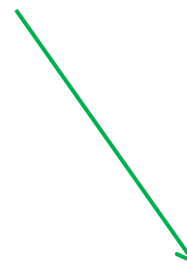
Zagadnienia dotyczące problematyki przewidywania powstawania niebezpiecznych substancji chemicznych, które mogą powstać w warunkach awaryjnych, były przedmiotem cyklu prac prowadzonych w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy. Ostatnia z nich (2007-2009) dotyczyła opracowania metody **prognozowania ilości kongenerów PCDD/PCDF powstających w trakcie poważnej awarii przemysłowej** w warunkach pożarów (ściślej – procesów spalania) oraz reakcji niekontrolowanych (runaway reactions), zachodzących z udziałem substancji chemicznych znajdujących się w instalacjach technologicznych.



**Powstawanie
polichlorowanych dibenzodioskyn i dibenzofuranów
w trakcie poważnych awarii przemysłowych**

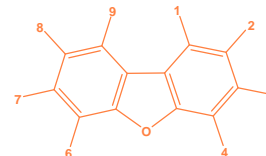
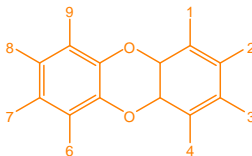


**nieuprzywilejowane -
równouprawnione
przebiegi reakcji
(POŻARY)**

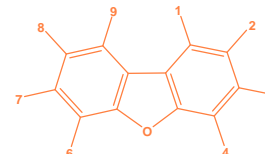
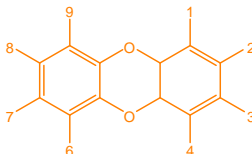


**uprzywilejowane –
specyficzne
(REAKCJE NIEPOŻĄDANE)**

konieczny - prekursor



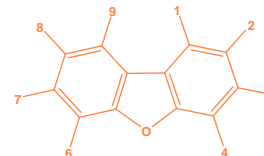
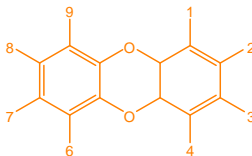
1. W wyniku scenariuszy pożarowych raczej nie jest możliwe powstanie w trakcie poważnej awarii ilości toksycznych 17 kongenerów PCDD/DFs (przeliczonych na ekwiwalentne ilości) równych lub większych od ustalonej w przepisach wartości progowej = 1 kg. Nie ma podstaw fizykochemicznych wystąpienia ryzyka utworzenia się wskutek poważnej awarii o scenariuszu pożarowym toksycznych PCDD/DFs w ilości zbliżonej do 1 kg.
2. W wyniku procesów spalania zachodzących w warunkach pożarów z udziałem substancji chemicznych występujących w realnych ilościach w instalacjach technologicznych oraz/lub zbiornikach magazynowych praktycznie niemożliwe jest, aby w wyniku takich scenariuszy awarii wystąpiła sytuacja powodująca potrzebę zaliczenia instalacji/zakładu do kategorii ZDR.



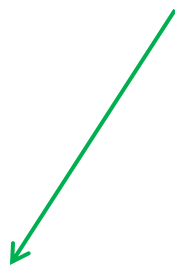
Całkowita ilość PCDD/PCDF wyemitowana do atmosfery **wskutek wszystkich pożarów awaryjnych w przemyśle** (2. połowa lat 90.) **w Niemczech** została oszacowana na poziomie **81 g ITEQ**, a **w Wielkiej Brytanii** – na poziomie **10-81 g**.

Globalne ilości PCDD/DFs emitowane w skali roku do otoczenia **ze wszystkich źródeł** zarówno w **RFN**, jak i w **Wielkiej Brytanii** oceniono na poziomie **około 1 kg**.

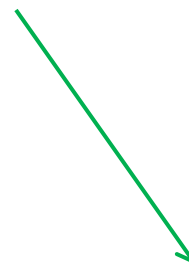
Podobne relacje można zaobserwować także **w Polsce**. Całkowita emisja dioksyn i furanów do powietrza w Polsce w 2000 r. została oszacowana na poziomie **505 g TEQ**, przy czym główne źródła PCDD/DFs to procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (ok. 37% całkowitej emisji) oraz sektor gospodarki odpadami (ok. 30%).



**Powstawanie
polichlorowanych dibenzodioskyn i dibenzofuranów
w trakcie poważnych awarii przemysłowych**

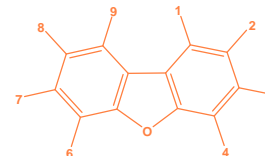
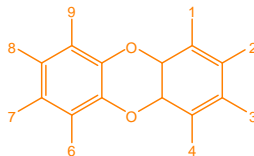


**nieuprzywilejowane -
równouprawnione
przebiegi reakcji
(POŻARY)**

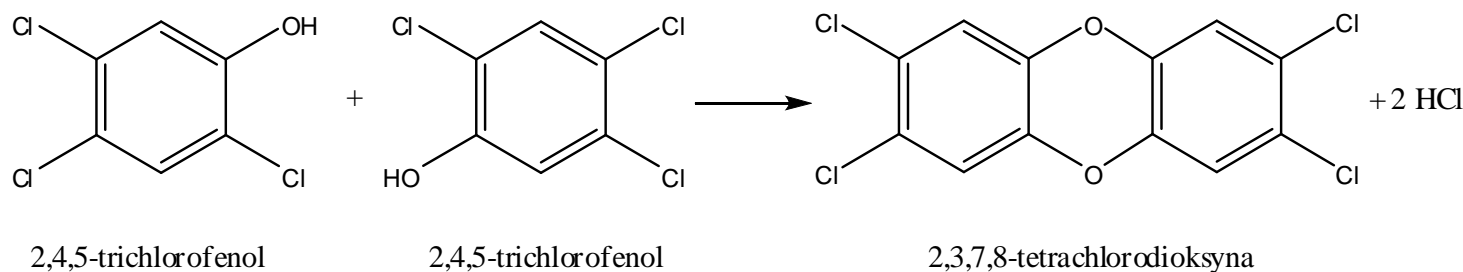


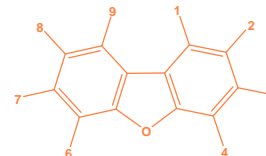
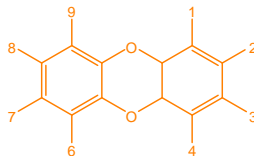
**uprzywilejowane –
specyficzne
(REAKCJE NIEPOŻĄDANE)**

konieczny - prekursor



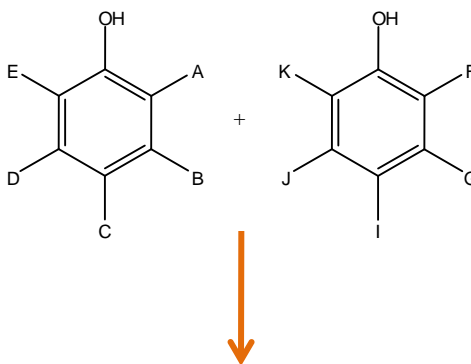
Trichlorofenol 2,4,5-TrCP jest niewątpliwie szczególnym prekursorem, który w określonych warunkach fizykochemicznych powoduje „uprzywilejowane” powstawanie **2,3,7,8-TCDD**:



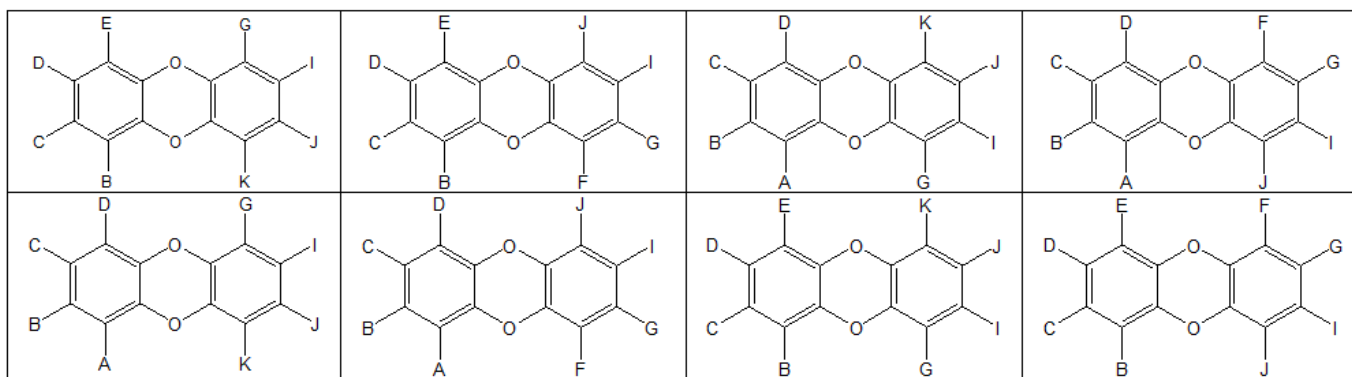


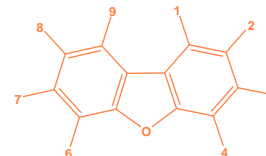
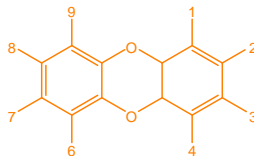
Model:

Został opracowany model pozwalający na określenie wszystkich możliwych kongenerów polichlorowanych dioksyn mogących powstać w wyniku homogenicznych reakcji dwóch dowolnych chlorofenoli. Model uwzględnia wszystkie możliwe homogeniczne reakcje kondensacji i reakcje rodnikowe.



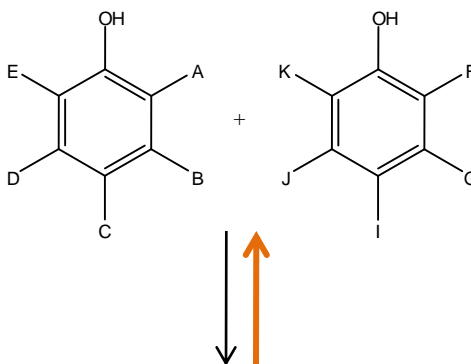
A, B, C, D, E, F, G, I, J, K – są podstawnikami (mogą to być atomy wodoru lub chloru)



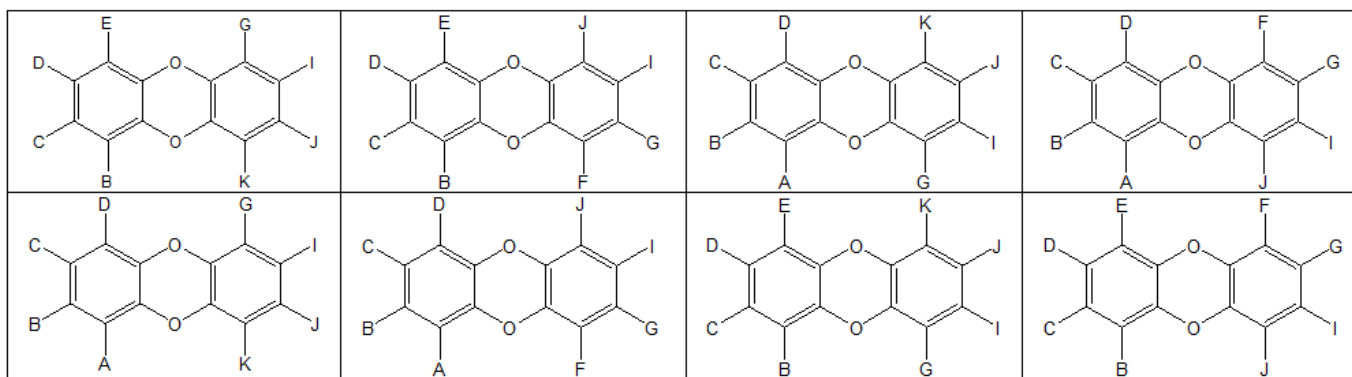


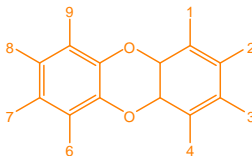
Model:

Został opracowany model pozwalający na określenie wszystkich możliwych kongenerów polichlorowanych dioksyn mogących powstać w wyniku homogenicznych reakcji dwóch dowolnych chlorofenoli. Model uwzględnia wszystkie możliwe homogeniczne reakcje kondensacji i reakcje rodnikowe.

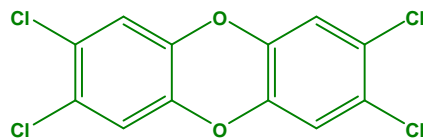
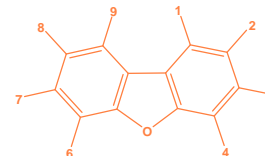


A, B, C, D, E, F, G, I, J, K – są podstawnikami (mogą to być atomy wodoru lub chloru)



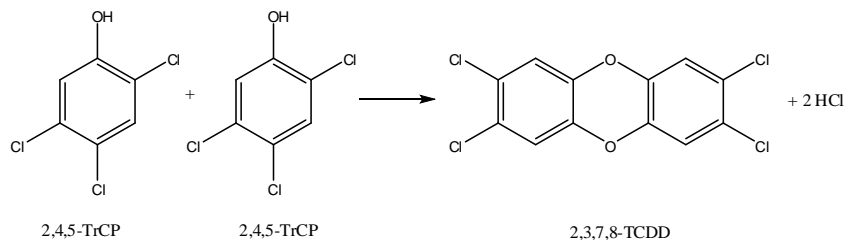


Konferencja Naukowo-Techniczna
PRZECIWDZIAŁANIE POWAŻNYM AWARIOM PRZEMYSŁOWYM

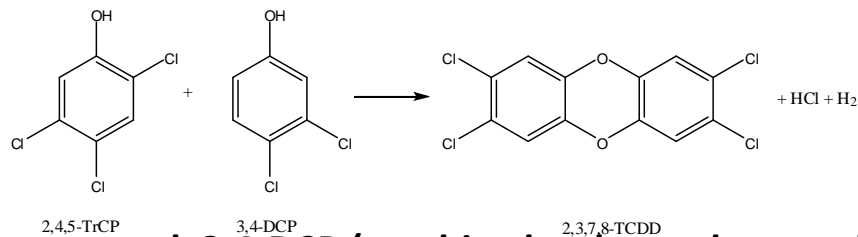


2,3,7,8-TCDD

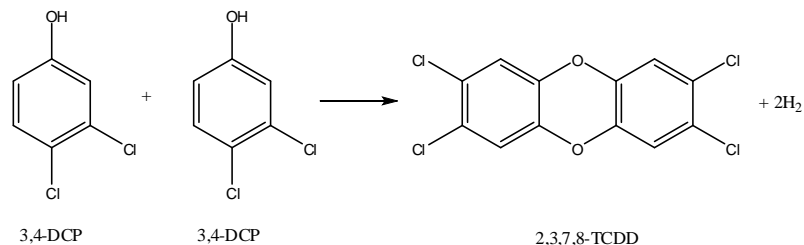
Reakcja 2 cząsteczek 2,4,5-TrCP (jest to przebieg najbardziej uprzywilejowany)



Reakcja cząsteczki 2,4,5-TrCP i 3,4-DCP (przebieg średnio uprzywilejowany)



Reakcja 2 cząsteczek 3,4-DCP (przebieg bardzo mało prawdopodobny)



W nawiasach podano ocenę prawdopodobieństwa zajścia takich reakcji, która została dokonana na podstawie porównania wartości energii reakcji oraz energii aktywacji.

Podsumowując:

zarówno przebiegi „sewesopodobnych” katastrof, jak i analiza mechanizmów uprzywilejowanych reakcji dokonana przy pomocy opracowanego modelu pokazują, że **jedyna możliwość powstania PCDD/DFs w ilościach powodujących poważną awarię (ilości rzędu 1 kg. lub więcej) może mieć miejsce tylko w obecności związków chlorofenolowych**, stanowiących specyficzne prekursory polichlorowanych dibenzodioskyn i polichlorowanych dibenzofuranów. Wszystkie chlorofenolowe prekursory powodujące takie uprzywilejowane przebiegi zostały określone przy pomocy opracowanego modelu.

Konferencja Naukowo-Techniczna
PRZECIWDZIAŁANIE POWAŻNYM AWARIOM PRZEMYSŁOWYM
26-27 LISTOPADA 2009 r., Bełchatów

Mechanizmy powstawania polichlorowanych dioksyn i furanów w trakcie poważnych awarii przemysłowych

mgr Agnieszka Gajek,
prof. dr hab. inż. Jerzy S. Michalik
(Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy)