

Milan Kraitr, Václav Richtr i Vladimír Sirotek

Katedra Chemii
Uniwersytet Zachodnioczeski
Veleslavínova 42, 306 14 Plzeň, CZ
tel. 00420 377636647, e-mail: kraitr@kch.zcu.cz

UNIESZKODLIWIANIE DIOKSYN (PCDDs/PCDFs) ZE STARYCH OBCIĄŻEŃ ŚRODOWISKA ZA POMOCĄ TECHNOLOGII ZASADOWEGO ROZKŁADU KATALITYCZNEGO (BCD)

DISPOSAL OF POLYCHLORINATED DIOXIN COMPOUNDS (PCDDs/PCDFs) FROM OLD ENVIRONMENTAL LOAD BY THE BASE CATALYSED DECOMPOSITION (BCD) TECHNOLOGY

Streszczenie: Scharakteryzowano unieszkodliwianie polichlorowanych dioksyn (PCDDs/PCDFs), które należą do jednych z najbardziej toksycznych polutantów środowiska. Szczegółowo omówiono metodę zasadowego rozkładu katalitycznego (BCD - *Base Catalysed Decomposition*) i jej zastosowanie dla tego celu w zakładzie SPOLANA Neratovice, CZ. Z licznych procesów zaproponowanych do unieszkodliwiania dioksyn technologia BCD jest metodą najbardziej sprawdzoną w praktyce (poza metodami spalania). Technologia ta jest bezpieczniejsza i tańsza niż spalanie i jest najbardziej odpowiednia do likwidacji różnych typów polichlorowanych polutantów środowiska. Technologia BCD polega na całkowitej destrukcji związków polichlorowanych działaniem wodorotlenków oraz olejów mineralnych, będących donorem wodoru atomowego. Proces przebiega w atmosferze obojętnej w temperaturze ok. 350°C i pod podwyższonym ciśnieniem. Metodę BCD można też stosować dla ładunków o małym stężeniu zanieczyszczeń, dołączając pośrednią instalację desorpcji cieplnej (ITD - *Indirect Thermal Desorption*) przed instalacją BCD. Proces w instalacji ITD przebiega w atmosferze obojętnej w temperaturze ok. 650°C, jej produktem jest koncentrat polutantów. Obecnie na terenie nieczynnej wytwórni pestycydów w zakładzie SPOLANA Neratovice, CZ jest realizowany jeden z największych projektów likwidacji starych obciążeń dioksynami i innymi substancjami polichlorowanymi za pomocą technologii ITD/BCD. Eksploatacja instalacji doświadczalnej potwierdziła wysoką sprawność unieszkodliwienia polichlorowanych polutantów w tym dioksyn. Rozbudowa instalacji ITD/BCD na wielką skalę rozpoczęła się w drugiej połowie 2005 r.

Słowa kluczowe: związki polichlorowane, dioksyny, zasadowy rozkład katalityczny, desorpcja cieplna, stare obciążenia środowiska

Summary: Characterization of polychlorinated dioxin compounds disposal, is given. Method of basic catalyzed decomposition (BCD) and its application in SPOLANA DIOXINS remediation project are detailed. Among numerous proposed procedures of PCDDs/PCDFs disposal, besides incineration methods, the BCD technology is the most proven. This procedure is more safe and more cheap than incineration methods. BCD method is based on the complete destruction of the polychlorinated compounds by the effect of alkalis (such as sodium hydroxide) and mineral oils (which effect as a donor of atomic hydrogen) in the presence of a catalyst. Temperature about 350°C, raised pressure and inert atmosphere are used. Applicability of the BCD technology for decontamination of materials with low content of pollutants is enlarged by preranking of indirect thermal desorption (ITD) in the inert atmosphere at about 650°C. In this way concentrate of contaminants is obtained.

At

present

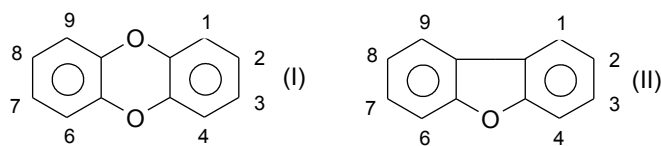
a project of old environmental load (PCDDs/PCDFs etc) liquidation is realized in an abandoned pesticides plant at SPOLANA Neratovice Company (CZ). Pilot scale of project SPOLANA - DIOXINS was succesfully finished. High efficiency of technologies ITD/BCD and their applicability for decontamination of various materials containing polychlorinated substances including dioxins are confirmed. Building of large-scale ITD/BCD installation began in 2nd half of 2005.

Keywords: polychlorinated compounds, dioxin compounds, base catalyzed decomposition, indirect thermal desorption, old environmental load

Dioksyny w środowisku

W sobotę dn. 10 VII 1976 r. o godz. 12.15 w fabryce koło niewielkiego miasta Meda, znajdującego się ok. 25 km na północ od Mediolanu, IT, produkującej herbicyd (2,4,5-trichlorofenol), miała miejsce awaria. W jej wyniku doszło do uwolnienia do atmosfery dość dużych ilości polichlorowanych dioksyn (przede wszystkim 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny), wytworzonych w sposób całkowicie niezamierzony. W rezultacie zostało nimi skażonych około 500 osób, na skórze ich ciał pojawiły się rany. W wyniku tej katastrofy najbardziej poszkodowani byli mieszkańcy niedużego miasta Seveso (dlatego tę katastrofę połączono z jego nazwą) oraz jego okolic. Na szczęście nie odnotowano przypadków śmiertelnych. Od tego czasu te substancje należą do polutantów bodajże najbardziej monitorowanych w środowisku [1], chociaż zatrucia nimi (ale nie śmiertelne) miały miejsce już wcześniej. Najbardziej znane przypadki to zatrucie się japońskich rybaków (Yusho, 1968) olejem ryżowym zanieczyszczonym m.in. polichlorowanymi dibenzofuranami (PCDFs). W czasie wojny wietnamskiej wojska amerykańskie stosowały w celach militarnych tzw. Agent Orange, będący roztworem dioksyn w oleju napędowym.

Tę grupę substancji polichlorowanych tworzą: dibenzo-*p*-dioksyny (PCDDs) (I) i dibenzofurany (PCDFs) (II)



Może istnieć 75 kongenerów (pochodnych chlorowych) PCDDs i 135 kongenerów PCDFs, zawierających od 1 do 8 atomów chloru w molekułach, różniących się toksycznością i innymi właściwościami; są one ciałami stałymi o temp. topnienia 190÷332°C [2].

PCDDs/PCDFs, często łącznie nazywane dioksynami, mogą powstawać jako produkty uboczne podczas syntez pochodnych chlorowanych, np. wyżej wspomnianego 2,4,5-trichlorofenolu lub węglowodorów polichlorowanych. Substancje te obok chlorowanych eterów fenyloowych należą do głównych prekursorów tworzenia dioksyn. Ważnym ich źródłem jest niedoskonałe spalanie substancji (np. tworzyw sztucznych), zawierających atomy chloru. Także przy poprawnie prowadzonym procesie spalania w zakładach spalania odpadów podczas ochładzania spalin może mieć miejsce ich powstawanie, tzw. nowa synteza (powtórne tworzenie się PCDDs/PCDFs [1-3]).

Dioksyny odznaczają się silną toksycznością, m.in. mają właściwości mutagenne (kancerogenne, teratogenne i immunotoksyczne). Ich działanie toksyczne jest potęgowane wolno przebiegającym rozkładem i kumulacją w organizmach żywych. Ich duże powinowactwo do tkanek tłuszczowych powoduje, że są one przenoszone w łańcuchu troficznym. Najbardziej toksyczną wśród wszystkich PCDDs/PCDFs jest 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-5,10-dioksyna (2,3,7,8-TCDD). Niektórzy autorzy podają, że jest ona 500 razy bardziej toksyczna niż cyjanek sodu [2]. Całkowicie chlorowana PCDD (OCDD) jest

1000 razy mniej toksyczna. Działanie toksyczne mieszaniny dioksyn podaje się w jednostkach *toksyczności ekwiwalentnej* (TEQ), która jest sumą udziałów masowych poszczególnych dioksyn pomnożonych przez współczynniki TEQ, wyrażające ich toksyczność względną. Dla 2,3,7,8-TCDD ten współczynnik (TEQ) ma wartość 1,00, a dla OCDD 0,001 [1].

Metody unieszkodliwiania polichlorowanych zanieczyszczeń środowiska

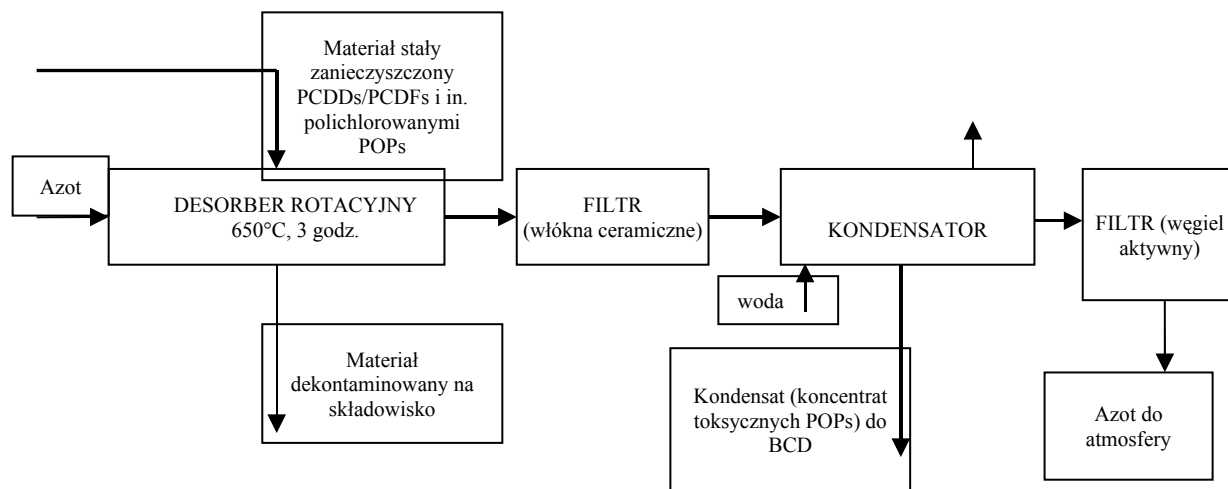
PCDDs/PCDFs wraz z innymi substancjami polichlorowanymi, np. polichlorowanymi bifenylami (PCBs), chlorofenolami, DDT, heksachlorocykloheksanem (HCH) i heksachlorobenzenem (HCB) przedstawiają najważniejszy typ trwałych, trudno rozkładalnych substancji zanieczyszczających środowisko, które są zazwyczaj określane terminem trwałe substancje organiczne (POPs, *Persistent Organic Pollutants*). Zanieczyszczenie środowiska przez PCDDs/PCDFs jest wprawdzie mniejsze niż przez inne wymienione substancje, ale one odznaczają się większą toksycznością, przede wszystkim 2,3,7,8-TCDD. Dioksyny zwykle towarzyszą innym chlorowanym POPs [4]. Współcześnie od nowych technologii wymaga się ograniczenia procesów, które mogą być źródłem POPs (np. ograniczenie emisji PCDDs/PCDFs w czasie procesów spalania); często także likwidacji starych ładunków POPs, dotyczy to m.in. unieszkodliwiania zapasów nieużytych substancji szkodliwych (np. nośników ciepła zawierających PCBs, pestycydy itp.) lub remediacji zanieczyszczonej gleby, budynków, urządzeń itp. [4]

Procesy, za pomocą których polichlorowane POPs są przekształcane w substancje nieszkodliwe, polegają albo na dehalogenowaniu niedestruktywnym, tj. na rozrywaniu wiązań C-Cl w ich molekułach, lub na głębszej degradacji, która prowadzi do destrukcji szkieletu ich molekuł. W literaturze opisano wiele sposobów unieszkodliwiania polichlorowanych POPs, zwłaszcza PCBs, dających się użyć również dla innych polichlorowanych substancji łącznie z PCDDs/PCDFs. Pozornie najprostszym sposobem likwidacji jest spalanie. Ale może ono prowadzić do powstawania PCDDs/PCDFs, o czym była mowa wcześniej. Niekiedy stosuje się metody biologiczne (np. rozkład za pomocą aerobowych kultur bakteryjnych) albo fizykalne (np. destrukcja mikrofalami, ultradźwiękami czy promieniowaniem laserowym) [5]. Jednak przytłaczająca większość metod opisanych w literaturze dotyczy procesów chemicznych. Przegląd metod stosujących: reakcje kondensacji, podstawienia nukleofilowego, reakcje redukcji lub utlenienia, rozszczepianie termiczne, degradację fotochemiczną i in. jest zebrany w [4]. Interesujące są procesy hydrodechlorowania na katalizatorach siarczkowych do uwodorniania [6, 7].

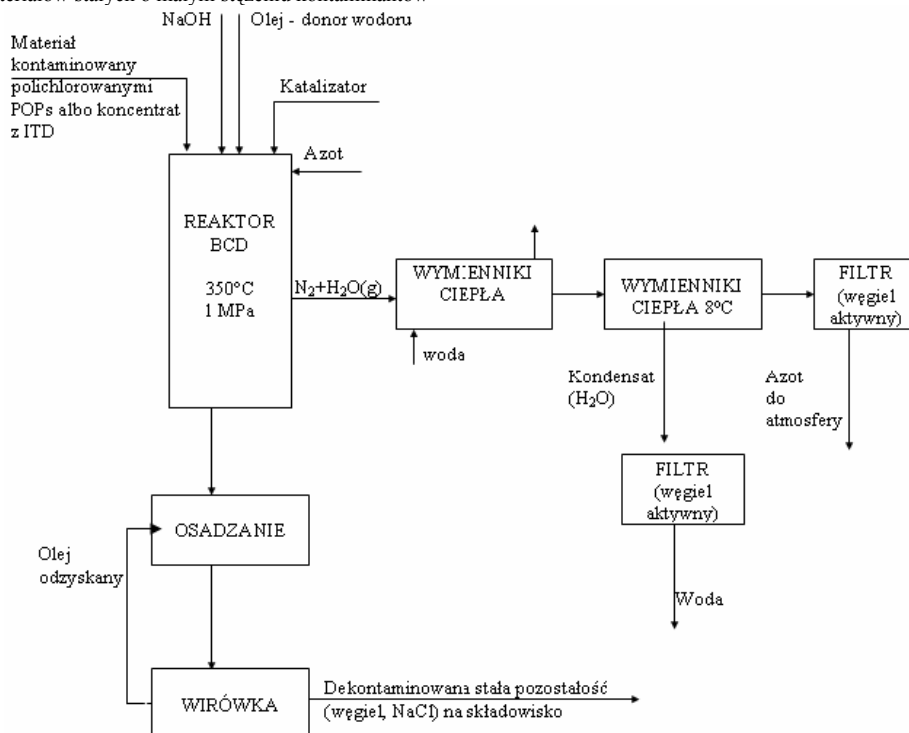
Aczkolwiek unieszkodliwienie polichlorowanych POPs jest opisane w setkach publikacji, żadna z proponowanych metod nie znalazła uniwersalnego zastosowania i tylko mały ułamek z nich (z wyjątkiem procesów spalania) jest stosowany w praktyce przemysłowej. Przeszkadzają temu

albo względy techniczne czy też ekonomiczne, albo

niedostateczna sprawność opisywanych procesów oraz brak możliwości ich stosowania w danych konkretnych



Rys. 1. Uproszczony schemat technologii pośredniej desorpcji cieplnej (ITD) dioksyn (PCDDs/PCDFs) i innych polichlorowanych POPs (*Persistent Organic Pollutants*) z materiałów stałych o małym stężeniu kontaminantów



Rys. 2. Uproszczony schemat technologii zasadowego rozkładu katalicznego (BCD) dioksyn (PCDDs/PCDFs) i innych polichlorowanych POPs

przypadkach. Dużym problemem jest m.in. dekontaminacja względnie małych ilości silnie toksycznych PCDDs/PCDFs zawartych w wielkich objętościach skażonej ziemi oraz w materiałach budowlanych.

Technologia zasadowego rozkładu katalicznego (BCD)

Jedną z nielicznych metod unieszkodliwiania chlorowanych polutantów środowiska włącznie z PCDDs/PCDFs, sprawdzoną pomyślną kilkuletnią eksploatacją w kilku instalacjach przemysłowych do

dekontaminacji różnych materiałów, jest amerykańska technologia *Base Catalyzed Decomposition (BCD)*, pierwotnie nazywana *Base Catalyzed Dechlorination*. Technologia BCD korzysta z patentów C. Rogersa i A. Kornela z 1989 r., pracowników amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (*US EPA*). Początkowo była ona ukierunkowana na odchlorowanie substancji szkodliwych, a następnie była sukcesywnie ulepszana. Obecnie umożliwia ona całkowity rozkład chlorowanych POPs; instalacje z technologią BCD funkcjonują w wielu krajach, m.in. w Stanach Zjednoczonych, Australii, Meksyku, Japonii, Hiszpanii i w Niemczech. Jeden z najobszerniejszych

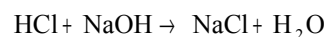
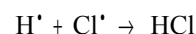
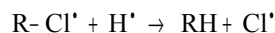
projektów jej zastosowania został rozpoczęty w 2003 r. w Republice Czeskiej [8, 9].

Zaletami procesu BCD, który przeprowadza się w fazie ciekłej, jest wysoka sprawność i stosowność do najróżniejszych typów materiałów - od odpadów skoncentrowanych (pestycydy itp.) aż po produkty ze względnie małą zawartością kontaminantów. Zastosowanie tej metody do zanieczyszczonych materiałów w stanie stałym o małej zawartości chlorowanych POPs (np. gleby, materiałów budowlanych, powierzchni metali itp.) umożliwia połączenie metody BCD z *pośrednią desorpcją cieplną* (ITD). W efekcie uzyskuje się koncentrat substancji szkodliwych, odpowiedni do efektywnej i ekonomicznej eksploatacji procesu wg technologii BCD [9].

Obie fazy procesu ITD/BCD pracują niezależnie w układzie periodycznym, tj. surowiec jest przerabiany partiami. Uproszczone schematy technologiczne instalacji procesu ITD i metody BCD pokazano na rysunkach 1 i 2. Desorpcję cieplną zanieczyszczonych materiałów stałych przeprowadza się w cylindrze rotacyjnym z pośrednim nagrzewaniem elektrycznym i z płaszczem izolacyjnym. Proces desorpcji prowadzi się w atmosferze azotu (a zatem eliminuje się procesy spalania) w temperaturze 600÷650°C w ciągu 2÷3 godz. Cały cykl operacyjny obejmujący napełnianie, ochładzanie desorbera i odbiór próbek do analizy trwa ok. 8 godz. Azot ciągle opuszczający desorber przechodzi przez włóknisty filtr pyłowy do wymiennika ciepła chłodzonego wodą, gdzie po ochłodzeniu poniżej 50°C powstaje kondensat zawierający substancje szkodliwe i wodę. Azot jest potem odprowadzany do atmosfery przez filtry z węglem aktywnym, gdzie pozbawia się go śladów POPs. Sprawność ITD dla dioksyn jest wysoka, materiały zanieczyszczone przed dekontaminacją zawierają 10^1 ÷ 10^6 ng dioksyn(TEQ)/g, na wyjściu z procesu ITD zawartość dioksyn spada o kilka rzędów wielkości do pomijalnie małego poziomu. Dla innych polichlorowanych kontaminantów, np. dla HCB, ten spadek jest również wyraźny [9, 10]. Materiał dekontaminowany można deponować.

Instalacja BCD. Polutanty zateżone w kondensatach ewentualnie ciekłe lub stałe materiały z dużą ich zawartością są dozowane razem z reaktantami oraz z katalizatorem do mieszanego reaktora pionowego z pośrednim nagrzewaniem olejowym [9, 10]. Skomplikowany i dotąd nie całkiem objaśniony mechanizm rozkładu kontaminantów chlorowanych polega na transferze wodoru atomowego, którego źródłem jest olej mineralny, dozowany w znacznym nadmiarze. W umiarkowanym nadmiarze ze względu na zawartość chloru w substancjach szkodliwych jest dozowany wodorotlenek sodu. Proces prowadzi się w fazie ciekłej (w dyspersji olejowej) w atmosferze azotu, który ciągle przepływa przez reaktor. Temperatura reakcji osiąga 325÷350°C, ciśnienie 0,5÷1,0 MPa [10]. Proces zachodzi w obecności katalizatora, który dozuje się w ilości 1÷2% masy użytego oleju [9, 10]. Skład katalizatora nie jest opublikowany, jest on produktem firmy BCD Group, Inc., która jest właścicielem omawianej technologii.

Mechanizm reakcji omawianego procesu jest skomplikowany, ma on charakter rodnikowy. W pierwszym etapie ma miejsce odchlorowanie molekuł POPs przy udziale wodoru atomowego. Powstały chlorowodor wiąże się wodorotlenkiem sodu z wytworzeniem chlorku sodu:



W następnym etapie przebiega głęboka destrukcja szkieletów molekuł organicznych, które rozpadają się z wytworzeniem węgla pierwiastkowego [11, 12]. Azot z domieszką pary wodnej i pewnej ilości par związków organicznych przechodzi przez wymienniki ciepła, gdzie schładza się aż do temperatury 8°C. Ochłodzony azot przed wypuszczeniem do atmosfery wprowadza się do filtrów z węglem aktywnym. Przez podobne filtry przechodzi również kondensat powstający w wymiennikach ciepła [10].

Czas reakcji destrukcji polichlorowanych POPs zależy od ich rodzaju oraz stężenia w dekontaminowanym materiale. Na przykład dla PCBs wystarczy zwykle czas do 3 godzin, natomiast materiały z dużą zawartością PCDDs/PCDFs wymagają przeszło 8 godz. [10-12]. Sprawność destrukcji dla współczesnej technologii BCD jest bardzo wysoka i waha się w granicach 99,99÷99,9999%, a zatem jest bliska naturalnemu tłu. Produkty rozkładu likwidowanych POPs dyspergowane w oleju tworzą stałą pozostałość (przede wszystkim węgiel i chlorek sodu), od oleju oddziela się je przez sedymentację i odwirowywanie. Nie zawierają one szkodliwych substancji i po ewentualnym przemyciu mogą być deponowane na składowisku jako nietoksyczny produkt odpadowy. Olej i katalizator mogą być odzyskiwane i stosowane w następnym cyklu BCD. Recykling jest możliwy tylko przy używaniu rafinowanego oleju parafinowego, natomiast jeżeli używa się oleju opałowego, to po jednym użyciu należy go spalić w piecu [9].

Projekt SPOLANA - DIOKSYNY

SPOLANA Neratovice S.A., część koncernu UNIPETROL, którego właścicielem stał się w 2005 r. PKN ORLEN S.A., jest miejscem, gdzie będzie wybudowana najnowocześniejsza instalacja BCD do usuwania PCDDs/PCDFs i innych kontaminantów polichlorowanych. Przed jednostką BCD będzie włączona jednostka ITD. Instalacja ITD/BCD prawdopodobnie będzie największą tego rodzaju, będącą w eksploatacji. Powodem rozbudowy jest skażenie części terenu zakładu SPOLANA toksycznymi polichlorowanymi POPs z bardzo wysokim poziomem skażenia dioksynami, który należy do jednych najwyższych na świecie [8]. Źródłem skażenia jest wytwórnia pestycydów, która była czynna w latach 1961-1968. Oprócz insektycydu lindanu (HCH) wyrabiano tu także heksachlorobenzen (HCB), będący półproduktem do produkcji pentachlorofenolanu sodu oraz herbicyd 2,4,5-T (ester butylowy kwasu 2,4,5-trichlorofenoksyoctowego), który był eksportowany i m.in. był stosowany przez wojska

amerykańskie w czasie wojny wietnamskiej jako składnik BST (Bojowego Środka Toksycznego) *Agent Orange* [8, 13, 14]. Podczas produkcji dochodziło do reakcji ubocznych, przy których powstawała znaczna ilość PCDDs/PCDFs włącznie z silnie toksycznym 2,3,7,8-TCDD. Bardzo duże skażenie dioksynami terenu wytwórni było dodatkowo pogłębione przez recykling części używanych surowców i brakiem odpowiedniej wentylacji. Po śmiertelnych zatruciach kilku pracowników i po ciężkim zachorowaniu 80 dalszych pracowników wytwórnia, składająca się z dwóch dużych i jednego małego budynku, została wycofana z eksploatacji. Mały budynek został po 30 latach (1998) zalany betonem [8, 10].

W 2001 r. Ministerstwo Środowiska Republiki Czeskiej (RCz) zdecydowało o podjęciu działań, których celem jest odkażenie „hal dioksynowych” i ich otoczenia, które należą do najgorszych przypadków starych obciążeń ekologicznych w Republice. Akcję finansuje państwo czeskie poprzez Fundusz Majątku Narodowego (FNM), który amerykańskiej firmie Resource Applications (RA) zlecił przeprowadzenie badań nad możliwością odkażenia terenu byłych wytwórni zakładu SPOLANA [8]. Studium wykonane przez firmę Resource Applications zarekomendowało metodę BCD jako technologię najlepiej eksploatacyjnie sprawdzonej, która jest jednocześnie bezpieczniejsza i tańsza niż metody spalania. Były rozważane dwa warianty procesów spalania:

1. Spalanie w istniejącej w Ostravie jednostce wyposażonej w łuk plazmowy do wysokotemperaturowego spalania odpadów.
2. Wybudowanie analogicznego urządzenia wprost w Spolanie [10, 14].

Jako mniej odpowiednią oceniono także alternatywną metodę bez spalania, która jest w stadium komercyjnej eksploatacji. Metoda ta jest kanadyjską technologią GCPR (*Gas-phase Chemical Reduction*), polega na katalitycznym rozkładzie kontaminantów wodorem w temperaturze 850°C i pod wysokim ciśnieniem (dziesiątki MPa). Metoda GPCR dotychczas była eksploatowana w jedynej komercyjnej instalacji, rozbudowa drugiej instalacji jest w stadium przygotowań. Jej wadą jest stosowanie wysokiego ciśnienia i temperatury [8, 14].

FNM przyjął zalecenie RA i w 2003 r. została zawarta umowa o realizacji projektu SPOLANA DIOKSYNY z SITA BOHEMIA S.A., częścią francuskiej korporacji SUEZ. Właścicielem technologii jest firma BCD CZ S.A. Kosztorys projektu wynosi 2,8 mld Kč z gwarancją FNM do 4,3 mld Kč i z zakończeniem jego realizacji w 2008 r. [8, 13, 15]. W tym czasie trzeba poddać procesowi remediacji za pomocą technologii ITD/BCD: 23 Gg gleby kontaminowanej, 9 Gg materiałów ze zburzenia budynków i 3 Gg konstrukcji stalowych. W ten sposób otrzyma się przeszło 1 Gg koncentratów do przerobu metodą BCD. Bezpośrednio procesem BCD będzie zutylizowane przeszło 200 Mg przeterminowanych chemikaliów [9, 10].

W głównej fazie projektu planuje się pokrycie burzonych, skażonych budynków:

- a) płaszczem ochronnym o wysokości 23 m o konstrukcji stalowej, zakotwiczonej za pomocą żelazobetonu oraz wzmocnionej folią plastikową,
- b) konstrukcją dachową pokrytą blachami profilowanymi.

Wewnątrz schronu będzie utrzymywane podciśnienie. Odprowadzane powietrze będzie filtrowane na węglu aktywnym [11-13]. Właściwy proces dekontaminacji będzie przebiegać również pod płaszczem ochronnym w reżimie podciśnieniowym i będzie obejmować fazę obróbki mechanicznej kontaminowanych materiałów (rozdrabnianie materiałów budowlanych i rozcinanie konstrukcji metalowych), instalację do desorpcji termicznej i instalację BCD, pracującą zgodnie z wyżej opisaną technologią. Piec rotacyjny w jednostce ITD będzie miał długość 20 m, a średnicę 2,5 m. Do dekontaminacji konstrukcji metalowych będzie zastosowany piec mniejszych rozmiarów. Instalacja BCD będzie wyposażona w reaktor o objętości 10 m³ [9, 12]. Warunkiem realizacji umowy było przeprowadzenie najpierw projektu pilotowego, mianowicie dekontaminacji przynajmniej 1 Mg materiału na urządzeniu o mniejszych rozmiarach [8]. Dla *projektu pilotowego* (eksploatacja instalacji doświadczalnej) Czeska Inspekcja Środowiska (ČIŽP) określiła docelowe limity dekontaminacji materiałów [10], wymienione w tabeli 1.

Tabela 1. Limity docelowe zawartości kontaminantów, określone dla dekontaminacji materiałów w fazie pilotowego projektu sanacji (eksploatacja instalacji doświadczalnej) SPOLANA-DIOKSYNY

Materiał kontaminowany/kontaminant	Limit docelowy
Gleba	
PCDD/PCDF (TEQ)	0,2 ng/g
heksachlorobenzen (HCB)	10 mg/kg
heksachlorocykloheksan (HCH)	10 mg/kg
Odpady stałe, pył, beton, cegły, gips	
PCDD/PCDF (TEQ)	5 ng/g
heksachlorobenzen	10 mg/kg
heksachlorocykloheksan	10 mg/kg

Tabela 2. Zawartość związków dioksynowych (PCDDs/PCDFs) w próbkach materiałów kontaminowanych i dekontaminowanych za pomocą technologii ITD/BCD lub BCD podczas fazy pilotowej projektu SPOLANA-DIOKSYNY (według [10])

Materiał	Zawartość PCDD/PCDF [TEQ ng/g]			
	Technologia			
	ITD/BCD		BCD	
	wejście	wyjście	wejście	wyjście (olej)
beton	4780	0,066		
gleba	45	0,0030		
kondensat z ITD			96 170	0
chemikalia odpadowe			209	0

Eksploatacja instalacji doświadczalnej (projekt pilotowy) została rozpoczęta w drugiej połowie 2003 r. w przybliżeniu zgodnie z wyżej podanym opisem i schematami przedstawionymi na rysunkach 1 i 2. Doświadczalne instalacje ITD i BCD zostały umieszczone w pomieszczeniach, w których utrzymywano podciśnienie [11]. W desorberze rotacyjnym o długości ok. 2 m umieszczano ok. 30 kg skażonego materiału. Reaktor BCD o pojemności 1 m³ pracował z zawartością ok. 500 kg oleju

mineralnego, 25 (50) kg NaOH, 10 kg katalizatora i 20 (40) kg odkazanego materiału (kondensat z instalacji ITD lub wsad stały z dużą zawartością POPs). Składniki mieszaniny reakcyjnej były mieszane z olejem i stopniowo materiałów budowlanych i metalowych oraz chemikaliów w fazie stałej) [10].

Poziom skażenia terenu byłych wytwórni zakładu SPOLANA SA i sprawność instalacji ITD i BCD były sprawdzane za pomocą *analiz chemicznych*. Próbkę materiałów do analiz były pobierane z różnych miejsc i z warstw o różnej głębokości, po czym były rozdrabniane i przesiewane w celu usunięcia grubych frakcji. W przypadku materiałów metalowych wyniki odnoszono nie do jednostek masy, ale ich powierzchni (w tym przypadku ČIŽP nie określiła limitów docelowych zawartości kontaminantów). Materiały dekontaminowane odprowadzane z instalacji ITD były traktowane tak samo jak partie chemikaliów niepodlegające obróbce w tej instalacji.

Pozostałości POPs na wyjściu z reaktora BCD znajdowały się tylko w próbkach oleju, a niekiedy w kondensacie unoszonym przez azot. Do oznaczenia dioksyn (PCDDs/PCDFs) stosowano metodę chromatografii gazowej z detekcją z spektrometrią masową (HRGC-MS), wyniki analizy przedstawiano w postaci wartości TEQ. Zawartości HCB i HCH oznaczano za pomocą kapilarnej chromatografii gazowej z detektorem wychwyty elektronów [10].

Wyniki analiz potwierdzają, że zarówno technologia BCD, jak i jej połączenie z ITD umożliwiają pełne spełnienie docelowych limitów resztkowej zawartości wszystkich oznaczanych kontaminantów, tj. PCDDs/PCDFs, HCH, HCB, dla wszystkich typów materiałów. W tabeli 2 zestawiono kilka przykładów dekontaminacji różnych materiałów za pomocą technologii ITD/BCD albo z bezpośrednim użyciem tylko technologii BCD. Wysoka sprawność dekontaminacji była stwierdzona nie tylko dla PCDDs/PCDFs, lecz również dla HCB i HCH, gdzie wartości wyjściowe zwykle nie przekraczały 1÷2 mg/kg. Nawet w najbardziej skażonej partii materiału, która zawierała 550 000 mg/kg HCB po procesie BCD, jego zawartość w oleju nośnym spadła poniżej 2 mg/kg [9, 10].

Projekt pilotowy likwidacji chlorowanych POPs w SPOLANA S.A., zrealizowany jesienią 2003 r., osiągnął cele określone przez ČIŽP i w grudniu 2003 r. był oceniony jako pomyślnie zakończony [16]. Po kolejnym dopracowaniu omawiany projekt był oceniany w aspekcie jego wpływu na środowisko (EIA). Postępowanie to zostało zakończone w marcu 2005 r. udzieleniem odpowiedniego pozwolenia przez Ministerstwo Środowiska RCz. Po wydaniu w czerwcu 2005 r. potrzebnego pozwolenia przez władze regionalne w lipcu 2005 r. rozpoczęła się rozbudowa instalacji ITD/BCD do skali eksploatacyjnej.

Wnioski

Teren byłej wytwórni pestycydów SPOLANA S.A. Neratovice jest skażony bardzo dużymi obciążeniami toksycznych dioksyn (PCDDs/PCDFs) i również innymi

dodawane do reaktora, w którym znajdowała się już podstawowa ilość oleju. Podczas projektu pilotowego odkazono ok. 1 m³ kontaminowanych materiałów (gleby,

polichlorowanymi trwałymi polutantami organicznymi. W 2002 r. Fundusz Majątku Narodowego RCz zdecydował o usunięciu tych starych obciążeń ekologicznych poprzez wykorzystanie technologii zasadowego rozkładu katalitycznego w połączeniu z pośrednią desorpcją cieplną. Projekt pilotowy sprawdzenia stosowności technologii ITD/BCD na instalacji doświadczalnej zrealizowała firma SITA BOHEMIA S.A. wraz z właścicielem technologii BCD CZ S.A. Docelowe wartości odkazania określone dla doświadczalnej fazy projektu przez Czeską Inspekcję Środowiska zostały spełnione. Wykazano, że technologie ITD/BCD są właściwe do rozwiązania tego problemu. Po zakończeniu serii postępowań zezwalających rozpoczęła się w drugiej połowie 2005 r. rozbudowa instalacji ITD i BCD na wielką skalę. Te instalacje będą prawdopodobnie dotychczas największym etgo rodzaju projektem remediacyjnym na świecie. Faza główna projektu SPOLANA-DIOKSYNY powinna być zrealizowana w latach 2006-2008.

Spis akronimów

BCD	zasadowy rozkład katalityczny
ČIŽP	Czeska Inspekcja Środowiska
FNM	Fundusz Majątku Narodowego RCz
GC-MS	połączenie chromatografii gazowej i spektrometrii masowej
GPCR	redukcja chemiczna w fazie gazowej
HCB	heksachlorobenzen
HCH	heksachlorocykloheksan
ITD	pośrednia desorpcja cieplna
PCBs	bifenyle polichlorowane
POPs	trwale polutanty organiczne
PCDDs	dibenzo- <i>p</i> -dioksyne polichlorowane
PCDFs	dibenzofurany polichlorowane
RA	Resource Applications
TCDD	tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioksyna
TEQ	toksyczność ekwiwalentna

Podziękowania

Autorzy dziękują P. Sokoloff za konsultacje, które bardzo pomogły w przygotowaniu niniejszej pracy.

Literatura

- [1] Hyžík J.: Odpady, 2004, (3), 23-24.
- [2] Pekárek V., Hettflejš J. i Kašťánek F.: Chem. Listy, 1995, **89**, 343-353.
- [3] Pekárek V., Hettflejš J. i Kašťánek F.: Chem. Listy, 1995, **89**, 671-681.
- [4] Hettflejš J.: Chem. Listy, 1993, **87**, 407-417.
- [5] www.ceu.cz/SUR/Dokumenty/odpady.pdf
- [6] Novák M.: Chem. Listy, 1994, **88**, 157-163.
- [7] Frimmel J.: Chem. Listy, 1997, **91**, 840-845.
- [8] Činčera J.: <http://www.blisty.cz/2003/9/19/art15428.html>
- [9] POPs Technology Specification and Data Sheet. BCD group, Inc., 2004.

-
- [10]** Kubal M., Fairweather J., Crain P. i Kuraš M.: [w:] Proc. 2nd Int. Conf. UNEP 13-24, Rhodes 2004.
- [11] Anonim: Chemagazin, 2003, (5), 16-17.
- [12] Šťastná J.: Odpady, 2003, (10), 13-14.
- [13] Anonim: Technický týdeník, 2003, (43), 19.
- [14]** Uhlíř M.: Lidové Noviny, 2003, 1.2, 22.
- [15]** Anonim: Unipetrol magazin, 2004, 7(2), 11.
- [16] <http://www.env.cz>, 7.5.2004.