

# Odpady a havárie

Pavel Danihelka ([danihelka@vubp-praha.cz](mailto:danihelka@vubp-praha.cz))

Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v.v.i.

## Souhrn

Prevence nehod s chemickými látkami včetně prevence závažných havárií je poměrně dobře zpracovaná problematika, avšak odpady mohou vykazovat obdobné nebezpečné vlastnosti jako NCHL, ale unikát pozornosti managementu rizik. Jednou z mála výjimek jsou odpady z hornické těžby v odkalištích, zahrnuté do směrnice Seveso III (2012/18/EU) a národních legislativ EU (zákon č. 224/2015 Sb.). Příspěvek se tak věnuje kromě rozboru tohoto problému i několika případovým studiím, ve kterých došlo k haváriím s odpady v ČR, nebo tyto havárie hrozily, a upozorňuje na některé obecné problémy bezpečnosti s odpady souvisejícími.

## Abstract

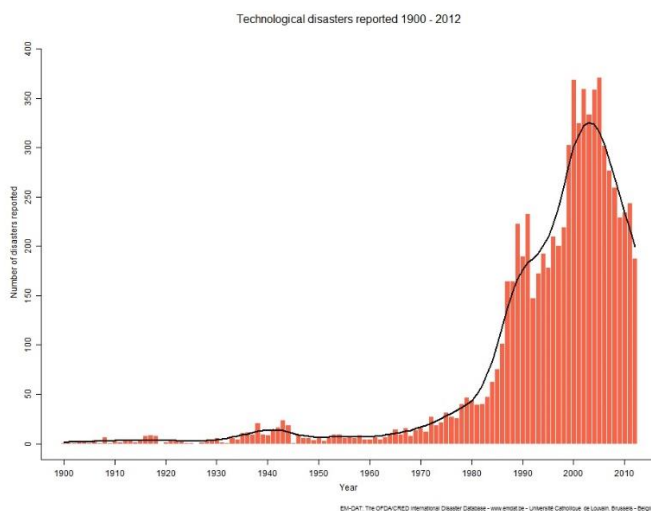
The prevention of major accidents involving hazardous substances is relatively well-controlled issue, nevertheless waste may exhibit similar hazardous properties as substances and mixtures, but to escape from the priorities of risk management. Among exceptions, mining wastes from processing, located in tailing facilities, are involved in the Seveso III Directive (2012/18/EU) and implemented in national legislations, e.g. Decree No. 224/2015 Coll. This contribution is then focused on analysis of this phenomenon, supplemented by case studies in the Czech Republic, and indicate certain general problems in the area of interaction between wastes and accidents.

**Klíčová slova:** Odpady, havárie, management rizik

**Keywords:** Wasres, accidents, risk management

## Úvod

Zkušenosti z průmyslovými haváriemi zahrnujícími nebezpečné chemické látky, včetně tzv. „vlajkových lodí havárií“ (flagship accidents) jako Bhópál, Seveso, Flixborough nebo Baia Mare vedly v minulosti k poznání, že tuto problematiku je nezbytné ošetřit systematickým přístupem – managementem rizik. Jak ukazuje následující obrázek, toto úsilí bylo na globální úrovni přinejmenším zčásti účinné, a i když se nepodařilo závažné havárie eliminovat úplně, došlo k jejich významnému snížení.



Obr. 1: Počet technologických havárií v minulém století. Zdroj: EM-DAT, Catholic University Louvain, (Belgie) a UNDRR

Významným momentem v managementu rizik chemických havárií je identifikace nebezpečí, která je mohou vyvolat, a to nebezpečí dvojího typu: nebezpečné látky, či lépe obecně materiály (odtud „HAZMAT“) a nebezpečné situace. U chemických látek je poměrně jednoduché identifikovat nebezpečí vzhledem k propracované metodologii v CLP a REACH, ale i zde muselo dojít k významnému posunu mezi Seveso II a Seveso III, ve kterém už nejsou zohledňovány „tabulkové“ nebezpečné vlastnosti za normálních podmínek, ale skutečný stav v provozu. Mnohem složitější je pak postup identifikace nebezpečných situací, kdy již přecházíme do scénářů a nalezení nebezpečných stavů je složitá expertní činnost, a to také u odpadů. Vystává proto otázka, zda odpady nezaslouží zvláštní pozornost také z hlediska možného vzniku chemických havárií, a to i v souvislosti s listopadovou havárií v provozu PURUM v Hamře nad Jezerem se smrtelným úrazem a řadou zranění. V dalších odstavcích se proto tomuto problému budeme věnovat.

## **Odpady a havárie – vztahy mezi nimi a zkušenosti s nimi**

Zvláštní situace nastává právě u odpadů. Také ty jsou hodnoceny z hlediska své nebezpečnosti, avšak procesy jejich zpracování vykazují některá specifika, například odpady jsou nepoměrně méně homogenní a více proměnného složení než vstupní suroviny nebo produkty a prakticky vždy se jedná o směsi, mnohdy velmi komplexní. Navíc, procedury zpracování odpadů jsou řízeny snahou o co nejjednodušší, nejlacinější a nejkratší operace, což nahrává možnostem havárií i při řádně vedených provezech, natož pak v případech, kdy jsou operace s odpady prováděné na hranici zákonnosti a mnohdy i za ní. Navíc, vztah mezi odpady a haváriemi je reciproční – havárie mohou být odpadem vyvolány, ale i naopak chemickými haváriemi mohou nebezpečné odpady nově vznikat, a to dokonce i z materiálů, které původně nebezpečné nebyly.

V ČR není vedena statistika, která by umožnila učinit závěr o zahrnutí odpadů do procesu vzniku či rozvoje havárií, a proto byl proveden průzkum mezinárodních databází. V databázi závažných havárií Evropské unie e-Mars<sup>1</sup> bylo ve 138 případech z uvedených 1078 havárií v nehodě zahrnut v různé formě odpad, u nejrozsáhlejší evropské databáze francouzské Aria<sup>2</sup> byly odpady zmiňovány 5488x z přibližně 50 tisíc případů, tedy nejméně každá desátá chemická havárie zahrnuje odpady. Je tedy zřejmé, že odpady tvoří významnou kategorii v chemických haváriích a měla by jim být věnována náležitá pozornost.

Typově lze rozlišit několik případů havárií s odpady:

### ***Havárie vyvolané provozními úniky odpadů samotných do životního prostředí***

Toto je typický případ nedbalostních záležitostí nebo provozních poruch a svým způsobem je to situace relativně dobře předvídatelná. Za zmínku však stojí specifický případ, a to havárie odkališť. V nich je ukládáno, a to dlouhodobě a s plánem na permanentní uložení, velké množství odpadů, obvykle s nebezpečnými vlastnostmi, takže selhání hráze odkaliště vede k environmentální katastrofě, jako byla Baia Mare (2000) nebo Aika-Kolontár (2010).

---

<sup>1</sup> <https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/search> stav ze dne 3.3.2020

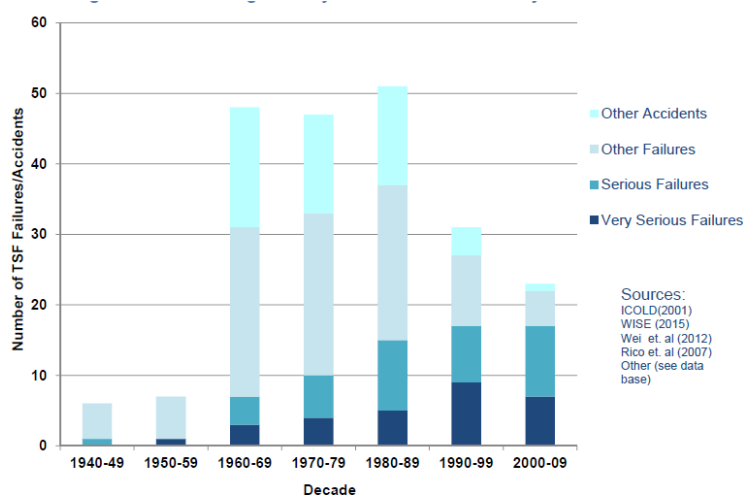
<sup>2</sup> <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr> stav ze dne 3.3.2020



Obr. 2: Následky havárie odkaliště v Aika-Kolontár (Zdroj: UNECE)

Historické zkušenosti s haváriemi odkališť máme i na území bývalého Československa, například havárie odkaliště popílku v roce 1965 v<sup>3</sup> a poslední se stala vloni v listopadu v odkališti bývalých antimonových dolů<sup>4</sup>.

Ačkoliv celkový počet havárií odkališť v posledních letech klesá, počet těch nejzávažnějších roste.



Obr. 3: Vývoj počtu havárií odkališť<sup>5</sup>

### **Havárie spojené s reakcemi mezi odpady (run-away reakce)**

Zde se jedná o případ, který zjevně nastal i v Hamru na jezeře a který hrozí při zpracování odpadů s nejednoznačně definovanými a ustálenými vlastnostmi, popřípadě při lidské chybě.

Nekompatibilní chemikálie mohou reagovat za vzniku toxických plynů (sulfan, kyanovodík...) nebo hořlavých plynů, speciálně vodíku. Zde je pravděpodobnost dosti vysoká, protože kyseliny přítomné ve velkém množství mohou reagovat s nejrůznějšími kovy (obsaženými například v elektrošrotu) za vzniku vodíku, jehož limity výbušnosti jsou velmi široké a jehož výbuchy jsou známé svými ničivými účinky. Vodík má navíc tendenci se shromažďovat v nahoru uzavřených „kapsách“, například pod otočenými nádobami a je snadno iniciován.

<sup>3</sup> <https://www.vtedy.sk/havaria-tragedia-popolcek-zemianske-kostolany>

<sup>4</sup> <https://www.noviny.sk/slovensko/488409-starosta-obce-pri-liptovskom-mikulasi-zvolal-krizovy-stab-z-odkalisk-bane-unikaju-nebezpecne-kaly>

<sup>5</sup> P.Danihelka, UNECE Safety Guidelines and Good Practices for Tailings Management Facilities and lessons learned from past tailings accidents in the UNECE region, including in view of NaTech risks, Almaty 2019

Reakce nekompatibilních chemikálií mohou vést přímo k výbuchu. Tento scénář je málo pravděpodobný, protože tyto kombinace jsou omezené a látek takto reagujících je relativně málo. Co však může být závažným problémem je smíchání oxidačních činidel s hořlavinami, neboť takto vzniklé směsi by mohly být k výbuchu iniciovány jinou reakcí. Jen obtížně lze odhadnout možnost vzniku výbušných organických peroxidů reakcemi organických rozpouštědel se vzdušným kyslíkem, v laboratorní i průmyslové praxi však řada explozí (obvykle zbytků po odpaření nebo destilaci) nastala. Příkladem je exploze se zraněním v ilegálním skladu chemikálií ve Chvaleticích:



Místo, kde explodovala láhev s odpadem

Obr. 4: Situace po výbuchu peroxidových zbytků. K explozi došlo při rozbíjení lahví. Foto autor.

### **Provozní havárie s požáry**

Tato situace je relativně častá, někdy dokonce je požár vyvolán úmyslně. Zajímavou skutečností je kontaminace životního prostředí látkami vzniklými a uniklými při požáru, obvykle spolu s hasební vodou. Tato problematika je tak zajímavá, že se jí věnuje i pracovní skupina UNECE při Joint Expert Group on Transboundary Accidents.

Nebezpečné produkty hoření vznikají i z původně „neškodných“ odpadů jako jsou například ojeté pneumatiky. Při hašení hořící hromady dochází ke tvorbě velkého množství dýmu obsahujícího nejrůznější toxické látky, takže v některých případech bývá zvolena taktika, při níž se izoluje hořící část skladu a nechá se vyhořet. Další možností je použití těžké techniky, rozebrání hořící hromady a její postupné oddělené hašení.

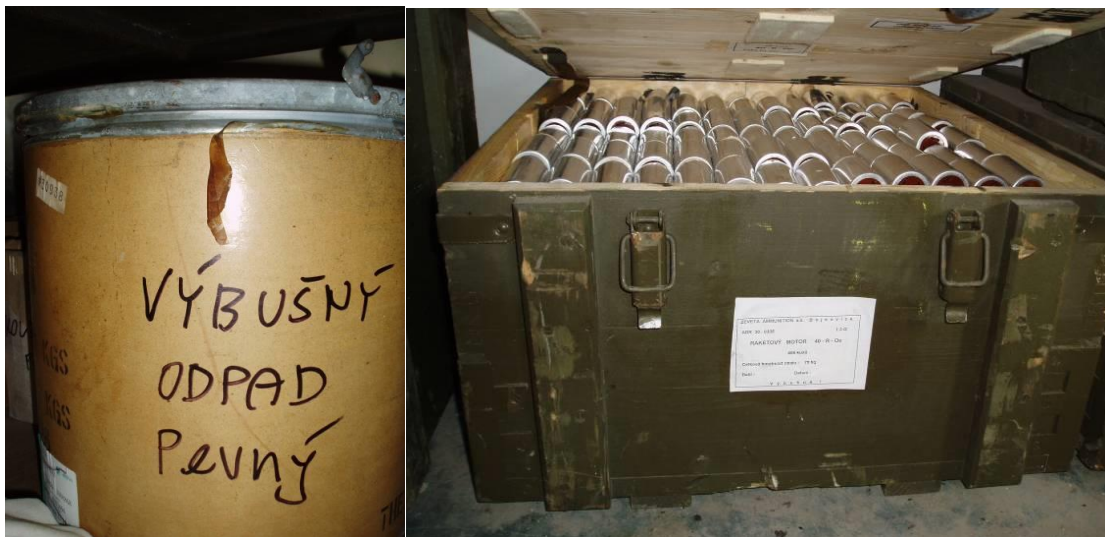
Závažným problémem této fáze hoření je to, že vysoké teploty a tlak způsobený vahou horních vrstev hořícího materiálu vedou k tepelnému rozkladu pneumatik, z nichž se uvolňuje pyrolýzní olej, který je vytlačován vahou polotekuté masy hořící pryže a vytéká ze spodní části hořící hromady. Použití velkého množství hasebních vod způsobuje vyplavení většího množství pyrolýzního oleje.

Pyrolýzní olej se skládá z uhlovodíků s velkým podílem aromatických frakcí a svým chováním včetně dopadu na životní prostředí se podobá lehkému topnému oleji. Množství pyrolýzního oleje, které se může uvolnit při požáru pneumatik, je značné. Při požáru milionu pneumatik vzniká až 500 m<sup>3</sup> pyrolýzního oleje (pneumatiky z jednoho osobního auta obsahují 6-7 litrů pyrolýzního oleje), tento olej může kontaminovat povrchové vody, podzemní vody i půdu. Součástí přípravy na požár tedy musí být také zabránění úniku uvolněného pyrolýzního oleje do životního prostředí a šíření požáru hořícím olejem.

Při požárech rozdrčených nebo rozdrásaných pneumatik, popřípadě separované drtě, dochází ke spečení hromady hořícího materiálu, která se pak chová do jisté míry jako hořící halda uhlí – voda stéká po povrchu hořícího materiálu jako po jílové vrstvě a rozžhavené ohnisko požáru se ochlazuje jen málo. Problém unikajícího pyrolýzního oleje zůstává stejný jako u požáru celých pneumatik.

### **Havárie s výbuchy původních látek v odpadech**

Za normálních okolností je ta to forma havárie jen málo pravděpodobná, přesto může nastat. Horší situace je u nelegálních aktivit, kdy jsou výbušné odpady skladovány bez řádného zabezpečení, což jsou případy i v ČR pozorované.



Obr. 5: Snímky z nelegálního skladu odpadů ve Chvaleticích. Foto autor

### ***Kriminální činy končící potenciálně haváriemi***

Odpadové hospodářství přitahuje pro možný finanční zisk také nelegální aktivity, což není jen specifika ČR, ale prakticky všech zemí. Na tuto problematiku upozorňuje i francouzská vláda v souvislosti s možností prevence havárií i haváriemi samotnými<sup>6</sup>. Také v ČR probíhají epizody zvýšené kriminality v této oblasti, často s využitím řízených bankrotů nebo nezákonného zpracování odpadů. Jedním z takovýchto historických příkladů byl případ skladu odpadů v Libčanech, který ukončily až spojené protesty obyvatel a úsilí samosprávy.

Analýza rizik prokázala ohrožení obyvatel a sklad byl v režimu mimořádné události zlikvidován.



Obr. 6: Ilegální sklad odpadů v Libčanech

<sup>6</sup> <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/uploads/2016/05/2016-05-03-FL-SitesIllegauxDEEEetVHU-PA-FR-Vfin.pdf>

## Případová studie exploze zásobníku odpadních vod

Dne 9. dubna 2009 v ranních hodinách došlo v objektu Koksovny Svoboda v Ostravě-Přívoze k výbuchu nádrže na odpadní čpavkovou vodu, přičemž došlo k úmrtí dvou osob. Vzhledem k tomu, že z předchozího průběhu vyšetřování nebylo zřejmé, jak k výbuchu došlo, byla provedena studie, jejímž cílem je nalezení možných příčin vzniku exploze, především pak možných příčin vzniku výbušné atmosféry uvnitř zásobníku.



Obr. 7: Explodovaný zásobník

Vyšetřováním bylo nejprve prokázáno, že přítomný čpavek nemohl být zdrojem exploze a ani nebylo možné, aby z jiné části technologie došlo k průniku explosivních par nebo těkavých hořlavých kapalin, a tak bylo přistoupeno k vyšetřování samotné odpadní vody.

Vyšetřovanou alternativou byla možnost, že se do atmosféry nádrže s odpadní vodou vypařily hořlavé složky benzolu rozpuštěné v odpadní benzolové vodě. Tato voda byla totiž před přivedením do nádrže ve styku se surovým benzolem, a ačkoliv bylo v bezpečnostním listu benzolu dodaném provozovatelem uvedeno, že benzol je ve vodě nerozpustný, tato informace je pravdivá jen částečně, protože jednotlivé složky benzolu jsou ve vodě rozpustné sice málo, ale nikoliv zanedbatelně.

Nejrozpuštěnější ze složek surového benzolu je benzen. V odborné literatuře lze nalézt hodnoty rozpustnosti pohybující se od 1 do 3 gramů benzenu na litr studené vody, za relevantní lze považovat hodnotu 1,79 g/l udávanou v databázi TOXNET<sup>7</sup>. Toluén je méně rozpustný, odborná literatura<sup>8</sup> udává 0,59 g/l při 25°C a pro xyleny je udávána hodnota 0,1 g/l. Při rozpouštění směsi těchto uhlovodíků (surový benzol) dochází ke vzájemnému ovlivňování pomocí aktivit, takže rozpustnosti nelze jednoznačně odvodit přímo, při převažujícím obsahu benzenu je však jako směrnou hodnotu možno brát rozpustnost benzenu jako nejrozpuštěnější složky.

Benzen je těkavý a snadno a rychle těká i z vodných roztoků ve styku se vzduchem. To vedlo k formulaci hypotézy, že vznik výbušné atmosféry v nádrži mohl být způsoben vypařením benzenu z přitékající benzolové vody. Tuto hypotézu podpořily i svědecké výpovědi, konstatující vznik černého oblaku při výbuchu a dohořívání po výbuchu, což odpovídá hoření uhlovodíků a nikoliv hoření čpavku.

<sup>7</sup> May WE et al; J Chem Ref Data 28: 197-0200 (1983), citováno dle <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~botS6V:1>

<sup>8</sup> Sanemasa I et al; Bull Chem Soc Japan 55: 1054-62 (1982)

Yalkowsky, S.H., He, Yan., Handbook of Aqueous Solubility Data, CRC Press LLC, Boca Raton, FL. 2003., p. 490]

Pro ověření nebo vyvrácení hypotézy vzniku hořlavých par vypařením benzolu byly učiněny následující experimenty:

a) Byl připraven syntetický vzorek vody nasycené surovým benzolem. V první části byla zkoušena laboratorně připravená, benzolem nasycená voda, připravená ze vzorku surového benzolu (100 ml) doplněného do 1 litru destilovanou vodou. Tato směs byla promíchána a ponechána 24 hodin v klidu. Voda nasycená benzolem byla druhý den oddělena pomocí dělicí nálevky, rozdělena na 3 menší vzorky, a temperována v promývačce na 70 °C, což odpovídá teplotě vody přitékající do nádrže.

Zkoušený vzorek (300 ml) vyplnil promývačku cca ze 2/3 a následně byl na teplotu 70° C vyhříván po dobu 30 minut. V sérii za promývačkou byly zapojeny vždy 2 sorpční trubičky s aktivním uhlím. Dále bylo zapojeno pomocné membránové čerpadlo, vytvářející konstantní podtlak a průtok vzduchu v promývačce. Závěr pokusné aparatury tvořilo připojené zařízení na měření průtoku odebraného vzduchu, přičemž byl dodržen požadavek, aby množství vzduchu tvořilo jen několiknásobek objemu testované vody, aby nedošlo k vyčerpání benzolu z vody. Celá aparatura byla umístěna v digestoři.

Byly provedeny tři nezávislé odběry par benzolu z promývačky na absorpční trubičky s aktivním uhlím. Nakonec byly trubičky analyzovány metodou GC/FID a obsah složek benzolu sečten v sériově zapojených trubičkách a přepočten na odpovídající objem par. Ve všech případech byl převažující složkou v plynné fázi (cca 90%) benzen. Z celkového obsahu složek surového benzolu (benzen, toluen, etylbenzen a xyleny) a ze známého objemu prosátého vzduchu byla vypočtena objemová koncentrace surového benzolu v prosátém vzduchu.

Jednotlivé hodnoty objemové koncentrace činily 6,8 % obj., 9,1 % obj. a opět 9,1 % obj., což ve srovnání s mezemi výbušnosti benzolu (DMV 1% obj. a HMV 8% obj.) znamená, že byla dokonce překročena ve dvou případech ze tří i horní mez výbušnosti. Je tedy zřejmé, že rozpustnost benzolu ve vodě je dostatečná k tomu, aby mohly být vytvořeny podmínky vedoucí ke vzniku výbušné atmosféry nad vodou nasycenou benzolem i v případě, že není přítomna žádná kapalná fáze benzolu.

b) K potvrzení toho, zda mohlo dojít k vytvoření výbušné koncentrace i v zásobníku, byl proveden obdobný experiment jako v bodě a), ale stripping (vybublání) benzolových par bylo provedeno z reálného vzorku odpadní vody z benzolového provozu. Následné uvolnění benzolu z vody do vzduchu bylo provedeno pro odpařování méně příznivým způsobem, tedy při 20°C; jinak byly zachovány podmínky identické jako v bodě a).

Experiment byl proveden trojmo a výsledky činily v jednotlivých případech 2,1 % obj., 3,8 % obj. a 2,8 % obj. benzolu, tedy množství jednoznačně odpovídající výbušné koncentraci.

Bylo tak prokázáno na reálných vzorcích z provozu, že atmosféra nad vodou původně nasycenou benzolem může dosáhnout výbušné koncentrace aromatických uhlovodíků (hlavně benzenu). Při vyšší teplotě je odpařování benzolu ještě významnější, oproti tomu fenolčpavková voda má nízký obsah těkavých uhlovodíků a tvorbu výbušné atmosféry sama o sobě nevyvolá.

#### **Závěr vyšetřování:**

Exploze zásobníku nastala kvůli explozivní atmosféře vytvořené odpařením benzenu rozpuštěného v malém množství v odpadní vodě v zásobníku, a to přes skutečnost, že tato voda nevykazovala bod vzplanutí ve standardních podmínkách. Je to závažné upozornění, že samotné stanovení materiálové nebezpečnosti není zárukou bezpečného provozu, nejsou-li důkladně prošetřeny také možnosti situačního nebezpečí. V daném případě se jednalo o zvýšenou teplotu, dlouhou dobu vypařování a stripping při natékání odpadní vody do nádrže.

#### **Závěr:**

Odpady tvoří specifickou kategorii potenciálně nebezpečných materiálů a jsou zahrnuty ve velkém množství nehod. Měla by jim proto být z hlediska prevence i řešení havárií věnována náležitá pozornost, a to včetně přenosu zkušeností mezi průmyslovými subjekty.