

OCHRANA **OZONOVÉ** VRSTVY **ZEMĚ** V ČESKÉ REPUBLICE

VLADIMÍR ŘEHÁČEK

*Milheimova 847, 530 02 Pardubice, externí pracovník Techem s.r.o., Kodaňská 46, 100 10 Praha 10*

Došlo dne 25. V. 1998

## Obsah

1. Úvod
2. Montrealský protokol a česká legislativa
3. Snižování výroby látek porušujících ozonovou vrstvu
4. Snižování spotřeby látek porušujících ozonovou vrstvu a zavádění náhrad
5. Další aktivity chemického průmyslu k ochraně ozonové vrstvy
6. Očekávaný vývoj
7. Závěr

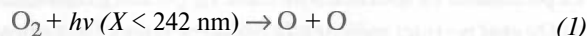
## 1. Úvod

Zhruba ve výšce 15-50 km nad povrchem Země se nachází vnější ozonová vrstva, která chrání před škodlivým slunečním ultrafialovým zářením. Toto záření je nebezpečné z řady důvodů. Např. u lidí způsobuje oční záněty, rakovinu kůže a snižuje obranyschopnost organismu. Má vliv na průběh fotosyntézy, což znamená nižší výnosy při sklizni hospodářských plodin a škodí i planktonu v mořích jako jednomu ze základních článků potravních řetězců.

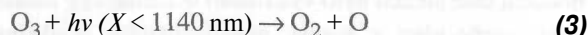
V roce 1974 američtí vědci Rowland a Molina<sup>1</sup> (pozdější nositelé Nobelovy ceny za tento objev) upozornili na možnost poškozování ozonové vrstvy Země chlorem z některých chlorfluoruhlovodíků (CFC), obchodně označovaných jako freony. Šlo o vážnou věc, protože freony byly v technice a hospodářství zejména v průmyslově vyspělých zemích značně rozšířeny. Užívaly se jako hnací plyny v aerosolových přípravcích, základní chladicí medium v chladírenství a klimatizaci, nadouvadla ve výrobě pěnových hmot a důležité čisticí prostředky ve strojírenství a elektronice.

Velký význam měly freony pro zdravotnictví (inhalační spreje) a ve vojenské technice. Spolu s freony se začalo uvažovat i o škodlivosti obdobných halogenovaných uhlovodíků, obsahujících navíc atomy bromu, které byly užívány pod názvem halony v hasících přístrojích.

Ozonová vrstva ve stratosféře vzniká působením slunečního ultrafialového záření o vlnové délce  $X$  kratší než 242 nm. Toto záření je schopné štěpit molekuly dvouatomového kyslíku na jednotlivé atomy, které pak reagují s dalšími molekulami kyslíku za vzniku ozonu. Reakce jsou popsány rovnicemi<sup>2,3</sup>



Ozon se ale ve stratosféře nehromadí. Působením dlouhovlnějšího ultrafialového a viditelného záření (s vlnovou délkou  $X$  kratší než 1140 nm) na molekulu ozonu dochází k jeho rozpadu podle rovnice



Vedle tohoto základního způsobu rozpadu ozonu dochází i k rozpadu způsobenému reakcemi vyvolanými radikály (jako H, OH, NO, Cl).

Označíme-li tyto radikály symbolem X, můžeme rozklad ozonu popsat reakcemi

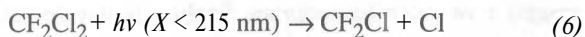


Radikály se tedy nespotřebovávají, ale regenerují a jedna částice X může vyvolat rozpad mnoha set molekul ozonu.

Procesy vzniku a rozpadu ozonu jsou v přírodě v dynamické rovnováze. Udržuje se tak určité množství ozonu. Práce Rowlanda a Moliny upozornily na možnost narušení této rovnováhy emisemi chlorfluoruhlovodíků z antropogenní činnosti, především plně halogenovaných CFC. Tyto látky se sice v troposféře vyznačují neobyčejně vysokou

chemickou stabilitou, ale po proniknutí do stratosféry běžnými difuzními a transportními pochody podléhají fotochemickému štěpení za uvolnění chloru.

Např. pro dichlordifluormethan  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (freon 12), široce užívaný jako chladicí medium v běžných domácích i průmyslových chladicích zařízeních a jako hnací plyn v aerosolových přípravcích, lze odvodit reakci



Fotochemické štěpení má za následek další poškozování ozonové vrstvy podle reakcí



Hypotéza Rowlandse a Moliny byla v době svého vzniku pokládána za spekulativní. Dala ale podnět k rozsáhlému ověřování pomocí měření síly ozonové vrstvy Dobsonovými spektrofotometry z pozemních i satelitních stanic.

Podrobnější zkoumání ukázala, že problém chemických a meteorologických poměrů v oblasti tzv. „ozonových děr“ je ještě složitější než původní hypotéza. Nicméně původní úvaha připisující odpovědnost za narušování ozonové vrstvy chlorfluoruhlovodíkům je správná.

Pro předpověď stupně narušení ozonové vrstvy v budoucích desetiletích bylo využíváno matematické modelování, vycházející z popisu nejdůležitějších fyzikálních a chemických procesů. V době, kdy se objevily práce Rowlanda a Moliny, obnášely světové emise CFC necelých půl milionů tun ročně. Předpoklad dalšího zvyšování byl asi o 10 % každým rokem. Při tomto scénáři by např. již v roce 2000 obnášel úbytek ozonu téměř 30 % (cit.<sup>3</sup>). To by se projevilo v kvalitě a množství dopadajícího ultrafialového záření pronikajícího na povrch Země již v nejbližší době. I při okamžitém zákazu používání freonů by trvalo ještě 50 let, než by se freony nakumulované v ovzduší odbouraly ve stratosféře, což je jediný známý způsob jejich přirozeného zániku.

Naštěstí není tento scénář reálný. Světová veřejnost reagovala v rámci OSN (UNEP - Program OSN pro životní prostředí) nejprve deklarativní Vídeňskou úmluvou o ochraně ozonové vrstvy Země<sup>4</sup> z roku 1985 a Montrealským protokolem o látkách, které porušují ozonovou vrstvu<sup>5</sup> v roce 1987. Lidstvo si uvědomilo, že stav ozonové vrstvy Země je jedním z indikátorů udržitelného života. Současná technika a jiné lidské aktivity dosáhly globálních rozměrů,

kdy člověk může svou činností ovlivňovat celoplanetární jevy a procesy.

Řešení není ovšem možné pouhým zavedením tržních principů u producentů, distributorů a uživatelů látek poškozujících ozonovou vrstvu, ale vyžádalo si zásahy legislativní a hlavně aktivitu celého světového společenství vyjádřenou výše uvedenou úmluvou a protokolem.

## 2. Montrealský protokol a česká legislativa

Montrealský protokol<sup>6</sup> je prvním příkladem pokusu o globální řešení celosvětového problému životního prostředí, ke kterému se dnes spojily prakticky všechny státy světa. Bez mezinárodní spolupráce by řešení problému ochrany ozonové vrstvy postrádalo smysl. Současně představuje jakýsi model pro řešení dalších složitějších světových problémů do budoucna, na kterém je nyní možné vyzkoušet vhodné technické, ekonomické a organizační postupy. Pro signatáře vyhláší závazky v oblasti regulačních pravidel výroby a spotřeby látek porušujících ozonovou vrstvu a postupně tato pravidla ve svých dodatcích zpřísňuje.

V současné době se regulace týká plně halogenovaných chlorfluoruhlovodíků (CFC, tzv. „tvrdé freony“), chlorfluorbromuhlovodíků (halony), tetrachlormethanu (chlorid uhličitý), 1,1,1-trichlorethanu (methylchloroform), methylbromidu, neúplně halogenovaných chlorfluoruhlovodíků (HCFC). Tyto látky zahrnuje česká legislativa na ochranu ozonové vrstvy, konkrétně zákon č. 86/1995 Sb. Zákon obsahuje regulační pravidla plně kompatibilní s Montrealským protokolem a jeho zpřísňujícími dodatky. Rovněž postihuje dodržování vyhlášené závazné regulace, problematiku povolování výjimek, ilegální obchod s látkami porušujícími ozonovou vrstvu atd. Dodržování zákona je pro právnické a fyzické osoby oprávněné k podnikání v ČR naprosto závazné a Česká republika v tomto směru má shodnou legislativu s ostatními průmyslově vyspělými zeměmi světa.

Plnění závazků Montrealského protokolu a jeho dodatků se významně kromě jiných hospodářských odvětví dotýkalo i české chemie.

## 3. Snižování výroby látek porušujících ozonovou vrstvu

Monopolním výrobcem látek porušujících ozonovou vrstvu v bývalém Československu a později v České repub-

lice byla Spolchemie Ústí n. Labem. Produkce zahrnovala trichlorfluormethan (CFC 11), dichlordifluormethan (CFC 12) a trichlortrifluorethan (CFC 113).

Kromě toho byl vyráběn tetrachlormethan, vznikající jako koprodukt při jiné chemické výrobě. Výroba všech těchto látek byla v souladu s regulací podle Montrealského protokolu i s českou legislativou ukončena k 1.1.1996. Malé množství koprodukčního tetrachlormethanu se ekologicky správným postupem likviduje.

Přehled o snižování výroby regulovaných látek v ČR podává tabulka I.

Česká republika úspěšně plnila požadavky na regulaci výroby CFC podle příslušného Kodaňského dodatku Montrealského protokolu (tabulka II). Podle tabulky II je patrné, že snižování výroby probíhalo ještě rychleji, než vyžadovaly mezinárodní závazky. Kromě restrukturalizace hospodářství k tomu napomáhala česká legislativa a vstřícný přístup našeho průmyslu, především Spolchemie.

#### 4. Snižování spotřeby látek porušujících ozonovou vrstvu a zavádění náhrad

Přehled o snižování spotřeby v ČR podává tabulka III).

Také snižování spotřeby CFC v České republice probíhalo rychleji než vyžadoval Kodaňský dodatek Montrealského protokolu (tabulka IV).

Prvním relativně jednoduchým krokem, kterého se účastnil i náš chemický průmysl, byla náhrada freonů v aerosolových přípravcích, hlavně kosmetických a technických. Byla ukončena v r. 1993. Řešení bylo technicky

Tabulka I

Roční výroba látek porušujících ozonovou vrstvu v ČR v tunách<sup>6,7</sup>

Látka	Rok				
	1986	1990	1992	1994	1996
CFC 11	114	105	84	0	0
CFC 12	1750	1744	1490	226	0
CFC 113	142	129	134	166	0
CFC celk.	2006	1978	1708	392	0
CCl <sub>4</sub>	..	4863	3368	700	0

schůdné - povětšinou náhrada freonů uhlovodíky. Po r. 1993 zůstala jen nepatrná část spotřeby freonů jako hnacích plynů pro zdravotnické aerosoly. To je z hlediska Montrealského protokolu legální spotřeba pro nezbytné případy

Tabulka II

Srovnání povolené úrovně výroby CFC v ČR se skutečnou výrobou<sup>6,7</sup>

Rok	Povolená výroba		Skutečná výroba	
	tr. <sup>-1</sup>	%	t.r. <sup>-1</sup>	%
1986	2006	100	2006	100
1990	2006	100	1978	98,6
1992	2006	100	1708	85,1
1994	501,5	25	391,9	19,5
1996	0	0	0	0

Tabulka III

Snižování roční spotřeby látek porušujících ozonovou vrstvu v tunách<sup>6-7</sup>

Látka	Rok				
	1986	1990	1992	1994	1996
CFC	5514	5044	2790	675	0
CCl <sub>4</sub>	..	2979	2278	317	0
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	..	122	118	18	0
Halony	15,8	17,6	3	11,3	0

Tabulka IV

Srovnání povolené potřeby CFC v ČR se skutečnou spotřebou<sup>6,7</sup>

Rok	Povolená výroba		Skutečná výroba	
	t.r. <sup>-1</sup>	%	t.r. <sup>-1</sup>	%
1986	5513,7	100	5513,7	100
1990	5513,7	100	5044	91,5
1992	5513,7	100	2790	49
1994	1378	25	674	12,2
1996	0	0	0	0

ochrany lidských životů a zdraví. Tyto výjimky jsou udělovány na základě povolení MŽP ČR po zdůvodnění expertními pracovišti a příslušnými ministerstvy na omezenou dobu, po jejímž uplynutí jsou přezkoumávány. Konkrétně se tato záležitost týká Galeny Opava-Komárov, kde je ale nyní i tato spotřeby freonů prakticky ukončena.

Spolchemie, velký spotřebitel freonů jako hnacích plynů vlastními silami a technologií upravil své výrobní linky na aerosolové přípravky na náhradní užití uhlovodíků (výroba v Lybaru Velvěty). Toto zařízení dnes využívají i další čeští výrobci aerosolů.

Freony byly vyloučeny i jako nadouvadla při výrobě pěnových hmot, kde význačnou aktivitu projevil velký výrobce pěn Gumotex Břeclav, Tanex-plasty Jaroměř a další podniky z oblasti chladírenského průmyslu (Bratři Horákové, Lužec nad Vltavou).

Nejbližší zaváděnou náhradou byly tzv. měkké freony, neúplně halogenované chlorfluoruhlodíky (HCFC) s malým potenciálem ničení ozonu. Vzhledem k postupnému zpřísnování regulace není tato náhrada perspektivní a přechází se na bezfreonové nadouvání. I toto většina českých podniků už úplně zvládla.

Nejsložitější byl problém náhrad za freony v chladírenství. Jako náhradní chladicí medium jsou dnes užívány asymetrický tetrafluorethan ( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ , označovaný kódom jako HFC 134a), případně uhlovodíky, které byly ostatně užívány již před zavedením freonů.

Pro prodloužení životnosti starších chladících a klimatizačních zařízení jsou vypracovány systémy „retrofitu“, při němž se staré chladivo v aparátu nahradí novým. Současně se vymění i olej a plastové těsnění za jiné typy látek. Výzkum i výrobu nových ekologicky nezávadných chladících medií, olejů a těsnících materiálů v posledních letech zavedly přední světové chemické koncerny ve vzájemné spolupráci. Je jen škoda, že tohoto úsilí se nepodařilo účastnit se i české chemii. Vlastní výzkum včetně hygienických testů nových látek byl ovšem nesmírně nákladný. Odhaduje se, že vedoucí koncern Du Pont vložil asi 2 mld. amerických dolarů v posledních cca 10 letech. Dále na výzkumu spolupracovaly koncerny jako Akzo, Atochem, Hoechst, ICI, Kali Chemie, Solvay a další.

Přechod na výrobky neobsahující látky porušující ozonovou vrstvu je dnes ukončen a na našem trhu by se jiné neměly objevovat. Přesto nelze vyloučit, že v některých obchodech může prodej ekologicky závadných výrobků ze starých zásob ještě přetrvávat. Je proto na spotřebiteli, aby takový postup zvážil.

## 5. Další aktivity chemického průmyslu k ochraně ozonové vrstvy

Spolchemie Ústí n. L. se podílí na dalších aktivitách v ochraně ozonové vrstvy Země:

- recyklaci použitých chladiv na bázi CFC i HCFC,
- ekologické likvidaci (spalování) nevyužitelných látek poškozujících ozonovou vrstvu.

Recyklace je zdrojem pro udržení provozu starších chladících zařízení, která by se technicky obtížně a neekonomicky konvertovala na náhradní chladivo. Recyklované látky nepodléhají regulaci podle Montrealského protokolu. Spolchemie disponující kvalifikovaným personálem, technologickými zkušenostmi a odstaveným výrobním zařízením na freony, jehož část lze dále využít, získala povolení ke sběru a recyklaci od MČP ČR.

Recyklační zařízení s kapacitou minimálně 150 tun/rok bylo v Ústí n. L. vybudováno za podpory mezinárodního grantu GET spravovaného finančně Světovou bankou. Zařízení je připraveno k trvalému provozu a pracoviště je vybaveno i moderní analytickou kontrolou.

Recyklace se v ČR může týkat řádově několika tisíce tun chladiv na bázi látek porušujících ozonovou vrstvu, instalovaných ve stávajících chladících a klimatizačních zařízeních. Nyní se ale potýká s překážkami ekonomického rázu. Přes jisté zvýhodnění výkupní ceny použitých chladiv se zatím nedaří sebrat významnější množství. Nabídku odčerpává „černý“ domácí trh, kdy jsou odtahovaná chladiva zpětně používána s minimálním nebo nedostačujícím přečištěním u chladírenských servisních organizací.

Spolchemie se rovněž hlásí k zajištění spalování nerecyklovatelných a dále nevyužitelných látek a připravuje vybudování speciální spalovny pro tyto účely.

## 6. Očekávaný vývoj

„Tvrdé“ freony, tetrachlormethan a methylchloroform jsou u nás prakticky vyřazeny. Dále se bude při plnění Montrealského protokolu postupovat v souladu s českou legislativou a dalšími doplňky, zpřísnujícími regulaci, které budou nepochybně přijímány na dalších zasedáních signatářských zemí. Hlavní pozornost se nyní soustřeďuje na omezování spotřeby „měkkých“ freonů HCFC. Jako náhrady jsou proto již nyní málo perspektivní a vývoj v hledání ekologických a přitom ekonomických náhrad stále pokračuje. Prozatím se na budoucích 10 až 20 let jeví jako nejlepší náhrada neúplně fluorované nižší alifatické uhlo-

vodíky, především již zmíněný HFC 134a. Tyto látky nepoškozují vůbec ozonovou vrstvu. Na druhé straně se vyznačují určitým negativním vlivem z hlediska globálního oteplování a klimatických změn. Vývoj proto bude zřejmě pokračovat až k nalezení ideálních náhrad, především pro chladírenství. Dnes hojně zaváděné náhrady ve formě uhlovodíků (isobutan, pentan, cyklopentan atd.) jako hnací plyny v aerosolech a chladicí media jsou z hlediska klimatických změn rovněž nepříliš žádoucí.

Problém není tedy definitivně uzavřen. Úplné vyloučení výroby a spotřeby látek porušujících ozonovou vrstvu se nyní předpokládá v průmyslově vyspělých zemích k roku 2030, postupně se ale očekává zkrácení k roku 2015 (bude se týkat užití HCFC, příp. methylbromidu). Jisté úlevy mají rozvojové země, kde se konečný termín vyloučení posunuje až k roku 2040. Dlužno ale poznamenat, že tlak na urychlení regulace stále sílí a řada zemí, např. USA a Evropská unie si dobrovolně termíny vyloučení zkracují více než vyžadují mezinárodní úmluvy.

## 7. Závěr

Česká republika jako signatářský stát Montrealského protokolu a jeho doplňků plní své závazky v ochraně ozonové vrstvy Země. Významnou měrou se podílí i chemický průmysl. Výrobu látek porušujících ozonovou vrstvu úplně zastavil a totéž se týká i spotřeby. Spolchemie Ústí nad Labem využila svého technologického zázemí a kvalifikovaného personálu a s podporou z mezinárodního fondu na ochranu ozonové vrstvy vybuodovala velkou regenerační kapacitu na použitá chladiva na bázi CFC a HCFC. Nyní je nutné tuto kapacitu využívat.

Malý podíl HCFC zůstává ještě v užití jako chladicí medium, tato spotřeba se ale rovněž rychle snižuje a chladírenství přechází na ozonu neškodící neúplně halogenované fluorovodíky. Vzhledem k jejich až o dva řády vyšší ceně oproti ceně původních chladicích medií bude recyklace těchto látek aktuální i v budoucnosti.

## LITERATURA

1. Molina J. M., Rowland F. S.: *Nature* 249, 810 (1974).
2. Lippert E. a kol.: *Ozonová vrstva Země (Vznik, funkce, poškozování a jeho důsledky, možnosti nápravy)*. Vesmír, Praha 1995.
3. UNEP: *Action on Ozone*, Nairobi, Kenya 1993.
4. UNEP: *Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer*. Final Act. Vienna, March 22, 1985.
5. UNEP: *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*. Final Act. Montreal, September 16, 1987. (Český překlad: Montrealský protokol. Zpravodaj MŽP ČR 3, 17 (1993); 4, 18 (1993); 5, 17 (1993))
6. Kotaška M., Dobiášovský J., Řeháček V.: *Montrealský protokol o látkách, které porušují ozonovou vrstvu a jeho plnění v České republice*, Národní klimatický program ČR, sv. 13. ČHMÚ, Praha 1994.
7. Řeháček V., Maxa M., Michálek L.: *Chem. Prum.* 8, 15 (1996).

### V. Řeháček (Techem, Prague): Protection of the Ozone Layer of Earth in the Czech Republic

As a signatory of Montreal Protocol and of its amendments the Czech Republic accepted pertinent legislation (Law Nr 86 - 1995) which includes the regulating rules for the production and consumption of substances depleting the ozone layer. These are comparable to the above-mentioned international documents. In the years between 1986 and 1996 the production and consumption of fully halogenated chlorofluorohydrocarbons (CFC), of tetrachloromethane and methylchloroform was lowered in accordance with the protocol resulting finally in their full exclusion. In addition to other branches of economy a considerable activity could be also observed in the chemical industry in searching for substitutes of propelling gases in aerosol products and in preparing capacities for regeneration and recyclization of applied refrigerating media.