

XIII. VÝROBA A SPRACOVANIE GUMY

Činnosť "výroba a spracovanie gumy" je definovaná ako akákoľvek činnosť miešania, hnetenia, vytlačania, valcovania, lisovania, pretláčania, alebo vstrekovania elastomérnych zmesí na báze prírodného alebo syntetických kaučukov a akýchkoľvek pomocných operácií na premenu kaučukových zmesí na hotový výrobok. Táto štúdia je zameraná na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 15 ton.

Do tejto činnosti nie je zahrnutá výroba farieb alebo lepidiel s gumou.

Namiesto splnenia ustanovených emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií podľa špecifikácií uvedených v časti IV. prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. znení neskorších predpisov.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogénované VOC, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.). Existuje všeobecná povinnosť nahradiť CMR látky - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

13.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

V gumárenskom priemysle sa organické rozpúšťadlá používajú hlavne na výrobu samotných kaučukov (reťazové a stupňovité výstavbové polyreakcie), na výrobu kaučukových lepidiel, resp. ako činidlá na uvoľňovanie a čistenie foriem.

Gumárenský priemysel možno rozdeliť na tri hlavné skupiny činností:

- výroba všeobecných priemyselných gumárenských výrobkov,
- výroba plášťov pneumatík,
- výroba kaučukových lepidiel.

Všeobecný priemysel gumárenských výrobkov pozostáva väčšinou z malých a stredných podnikov.

13.2 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU VRÁTANE BLOKOVEJ SCHÉMY A OPISU JEDNOTLIVÝCH TECHNOLOGICKÝCH ÚKONOV, PRI KTORÝCH SA POUŽÍVAJÚ ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ ALEBO KDE DOCHÁDZA K EMISIÁM PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

13.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

13.2.1.1 VÝROBA GUMÁRENSKÝCH VÝROBKOV

Sektor gumárenských výrobkov pokrýva širokú škálu výrobkov, od technickej gumy (drobné tesnenia, oplášťovanie káblov, krytky, o-krúžky, športové výrobky, podrážky topánok, guferá, silentbloky) cez hnacie remene, dopravné pásy, plášte pneumatík, až po výrobky používané v zdravotníctve, kozmetike a medicíne atď. K spracovateľským technológiám možno zaradiť aj spracovanie kaučukov do formy latexov a výroba kaučukových lepidiel. Z hľadiska rôznorodosti

materiálovej skladby, ako aj tvaru a veľkosti gumárenských produktov, sa v priemyselnej praxi využívajú rôzne technológie spracovania kaučukových zmesí.

Tie možno rozdeliť na:

- prípravné (miešanie a hnetenie);
- základné (vytláčanie a valcovanie);
- pridružené (lisovanie, pretláčanie a vstrekovanie);
- doplnkové (spájanie a povrchové úpravy).

Nevyhnutnými operáciami spracovania kaučukových zmesí na konečný produkt sú miešanie (hnetenie) kaučukov so zložkami kaučukových zmesí (plnivá, zmäkčovadlá, antidegradačný systém, vulkanizačný systém, pomocné spracovateľské prísady, pigmenty a iné), spracovanie namiešaných kaučukových zmesí a ich vulkanizácia, zabezpečujúca tvar a definované vlastností finálnych gumárenských produktov.

Miešanie (hnetenie) kaučukových zmesí

Gumárenské výrobky sú zložené z viacerých zložiek, ktoré je treba homogénne zmiešať. Pri formulácii kaučukových zmesí sa okrem samotného kaučuku, resp. kaučukov prakticky vždy používajú plnivá, antidegradanty, zmäkčovadlá a vulkanizačné činidlá. V závislosti od typu konkrétneho výrobku, môžu byť súčasťou kaučukových systémov aj pigmenty, nadúvadlá, adhézne činidlá, peptizačné činidlá, či výstužné materiály. Okrem zmäkčovadiel, ktoré však nie sú definované ako rozpúšťadlá, sa v tejto etape prípravy kaučukových zmesí nepoužívajú žiadne organické rozpúšťadlá.

Spracovanie kaučukových zmesí

Na tvarovanie namiešaných kaučukových zmesí sa používajú najmä technológie valcovania (kalandrovania) a vytlačovania. Technológia valcovania sa používa na výrobu samotných gumových pásov, ktoré sa používajú pri konfekcii hotových výrobkov (napr. plášte pneumatík, dopravné pásy), na impregnáciu a pogumovanie textilu, frikčné nanášanie a iné.

Technológia vytlačovania sa používa na prípravu polotovarov zložitejších výrobkov (napr. výroba pneumatík), alebo na výrobu finálnych výrobkov (napr. hadice, tesnenia, rôzne profily), ak je vytlačovaný profil súbežne odťahovaný cez zónu, kde dochádza k jeho vulkanizácii (kontinuálna vulkanizácia). V tejto etape prípravy kaučukových zmesí sa nepoužívajú žiadne organické rozpúšťadlá.

Vulkanizácia

Vulkanizácia je proces premeny plastickej kaučukovej zmesi na vysokoelastický finálny produkt – vulkanizát, alebo to, čo sa v bežnej praxi označuje ako guma. Vysokoelastické vlastnosti nadobúda v dôsledku vytvárania fyzikálnych a najmä chemických priečných väzieb medzi segmentmi reťazcov kaučukov, pri reakciách funkčných skupín kaučukov s funkčnými skupinami vulkanizačných činidiel. Vzniká tak priestorová trojrozmerná sieť kaučukovej matrice, v ktorej sú ostatné zložky kaučukových zmesí dispergované, rozpustené, fyzikálne, prípadne chemicky naviazané na reťazce kaučukov. Proces vulkanizácie zvyčajne prebieha pri zvýšenej teplote (150 – 200°C) a tlaku. Na vulkanizáciu kaučukových zmesí sa využívajú technológie lisovania, pretláčania a vstrekovania. V tejto etape prípravy kaučukových zmesí sa nepoužívajú žiadne organické rozpúšťadlá.

Pri formulácii a príprave kaučukových zmesí sa môžu použiť rôzne organické zlúčeniny (zložky vulkanizačných systémov, zmäkčovadlá, adhézne činidlá, nadúvadla, antidegradanty), ktorých termickým rozkladom pri miešaní, spracovaní, skladovaní, ale najmä v procese vulkanizácie, môže dochádzať k uvoľňovaniu prchavých organických látok.

Typickým príkladom je používanie niektorých typov organických urýchľovačov sírnej vulkanizácie, ako sú niektoré typy sulfénamidov (morfoly-2-benziazolsulfénamid), alebo tiuramov (tetrametyltiuramdisulfid). Tie v procese vulkanizácie generujú sekundárne amíny, ktoré sú potenciálnym zdrojom škodlivých N-nitrosoamínov. Podobne, v prípade používania ditiokarbamanov, môžu v ich prítomnosti tiež vznikať nitrozovateľné sekundárne amíny.

Pri používaní organických peroxidov vo forme vulkanizačných činidiel sa ich termickým rozkladom pri vulkanizačnej teplote tiež uvoľňujú prchavé organické látky. V prípade použitia dikumylperoxidu, najpoužívanejšieho peroxidového vulkanizačného činidla pri sieťovaní kaučukových zmesí, sa jeho termickým rozkladom uvoľňuje ako vedľajší produkt metán a acetofenón.

Používaním alkylfenolformaldehydových živíc a ich chlórovaných, alebo brómovaných derivátov vo funkcii vulkanizačných činidiel sa ich termickým rozkladom môžu uvoľňovať rôzne typy potenciálne škodlivých aromatických derivátov.

Vo forme najčastejšie používaných antidegradantov, spomaľujúcich starnutie gumárenských výrobkov, sa používajú rôzne typy amínových zlúčenín (p-fenyléndiamíny, difenylamíny, naftylamíny, dihydrochinolíny). V súčasnosti ich význam klesá, pretože viaceré z nich môžu v podmienkach výroby, skladovania alebo používania konkrétneho gumového výrobku generovať nitrozovateľné sekundárne amíny, alebo môžu pôsobiť ako nitrozačné činidlá (fenyl- β -naftylamín).

Rozkladom organických nadúvadiel, ktoré sa využívajú na výrobu penových a dutých výrobkov, sa uvoľňuje najmä plynný dusík, no potenciálne sa môžu uvoľniť aj iné typy organických prchavých látok.

Čistenie zariadení

Organické rozpúšťadlá sa používajú na čistenie zariadení používaných pri výrobe gumárenských produktov.

13.2.1.2 VÝROBA PNEUMATÍK

Plášte pneumatík sú konštrukčne zložité systémy, ktoré okrem samotných kaučukov a zložiek kaučukových zmesí, obsahujú aj výstužné materiály, ktoré sú zložené z iného materiálu ako guma (kostra - viskózové, polyamidové, polyesterové vlákna, nárazník - minimálne dva vrstvy kalandrovaného oceľového kordu, pätkové laná – oceľové lanká). Kvalita výsledných výrobkov v značnej miere závisí od súdržnosti týchto materiálov s kaučukovou matricou. Aby sa medzi výstužnými materiálmi a kaučukovou matricou vytvorila dostatočne pevná adhézna vrstva, musí sa ich povrch upraviť a vo väčšine prípadov sa aj do kaučukových zmesí pridávajú prísady, ktoré vytvorenie adhéznej vrstvy podporujú. Pri povrchovej úprave textilných materiálov sa využívajú RFL systémy (rezorcínformaldehydová živica, latex) systémy. RFK systémy pozostávajú z rezorcinolu, donora formaldehydu (etylster hexametylmelamínu, hexametyléntetramín) a oxidu kremičitého. Tieto v podmienkach vulkanizácie generujú rezorcínformaldehydovú živicu, ktorá je promótorom adhézie. Ako promótoary adhézie pri použití oceľokordov sa používajú soli kovov prechodného mocenstva, najčastejšie kobaltu vo forme naftenátov. Základným predpokladom vytvorenia dobrej adhézie medzi gumou a výstužnými materiálmi je povrchová čistota výstužných materiálov, najmä v prípade kovových výstužných materiálov, ktoré sa musia dokonale očistiť od zvyškov oleja a iných nečistôt. Pri tomto procese sa môžu využiť organické rozpúšťadlá.

Plášte pneumatík sú zložené prvky pozostávajúce z viacerých častí: vnútorná guma, kostra, pätkové lano, jadro pätky, výstuž pätky, výplň pätky, pätková guma, bočnica, nárazník, prekryvací nárazník a behúň. Výroba plášťov pneumatík spočíva v príprave polotovarov, konfekcii polotovarov a samotnej vulkanizácie plášťa pneumatík. Konfekcia plášťov je výrobný proces, pri ktorom sa kompletovaním jednotlivých polotovarov a častí plášťa na konfekčnom stroji zhotoví tzv. surový plášť.

Príprava polotovarov pre konfekciu plášťov:

- výroba jadra, behúňa a bočnice plášťa vytláčaním;
- pogumovanie oceľokordov a textilných tkanín;
- strihanie a rezanie pogumovaných výstužných materiálov pre kostru, nárazníky a výstužné pásiky;
- výroba pätkových lán;
- jadrovanie a krídlovanie pätkových lán.

Vulkanizácia plášťov prebieha najčastejšie v hydraulických lisoch s využitím vulkanizačných membrán pri vysokej teplote a tlaku.

Pri výrobe a konfekcii plášťov pneumatík sa nevyžívajú organické rozpúšťadlá, môžu sa využiť systémy na zlepšenie spracovania kaučukových zmesí (najmä rôzne typy zmäkčovadiel), systémy na zvýšenie adhézie medzi jednotlivými gumovými časťami plášťa pneumatík, ako aj medzi gumovými časťami plášťa pneumatík a výstužnými materiálmi. Tieto adhézne činidlá však nemajú charakter organických rozpúšťadiel, ale rôznych organických živíc, zmäkčovadiel a iných spracovateľských prísad. Podobne, ako v prípade ostatných gumárenských produktov, sa prchavé organické zlúčeniny môžu uvoľniť termickým rozkladom zložiek vulkanizačných systémov, antidegradantov, zmäkčovadiel, či adhézných činidiel a to najmä pri spracovaní plášťov pneumatík do konečného tvaru v procese vulkanizácie, ktorá prebieha pri zvýšenej teplote a tlaku.

Organické rozpúšťadlá sa môžu využívať pri čistení strojov a zariadení, používaných pri spracovaní a výrobe plášťov pneumatík.

13.2.1.3 VÝROBA KAUČUKOVÝCH LEPIDIEL

Na výrobu lepidiel sa, podobne ako aj na iné gumárenské výrobky, používa prírodný kaučuk a rôzne typy syntetických kaučukov.

Z hľadiska fyzikálnej formy sa kaučukové lepidlá rozdeľujú na:

- roztokové lepidlá v organických rozpúšťadlách (technické benzíny, toluén, octan etylnatý, acetón, trichlóretylén, chlórované uhľovodíky, petrolej)
- vodné disperzie – latexy kaučukov

Hlavnou výhodou latexových kaučukových lepidiel je fyziologická nezávadnosť, keďže neobsahujú žiadne rozpúšťadlá, ďalej nevybušnosť, nehorľavosť, možnosť riedenia vodou, ľahké spracovanie i manipulácia. K nevýhodám patrí pomalé zaschnutie, menšia počiatočná pevnosť lepeného spoja, obmedzené použitie pri nízkych teplotách a malá odolnosť suchého filmu proti vode.

K výhodám roztokových lepidiel patrí dlhá skladovateľnosť, lepený spoj je odolný proti pôsobeniu vody, poveternostným vplyvom, pôsobeniu niektorých chemikálií a čiastočne aj olejov. Ich hlavnou nevýhodou je horľavosť

a častokrát aj toxicita rozpúšťadla. Prevažná časť roztokových lepidiel sa modifikuje prírodnými, alebo syntetickými živcami pre zvýšenie lepivosti a teplovzdornosti, reguláciu viskozity.

Roztokové kaučukové lepidlá možno rozdeliť podľa spôsobu vulkanizácie na:

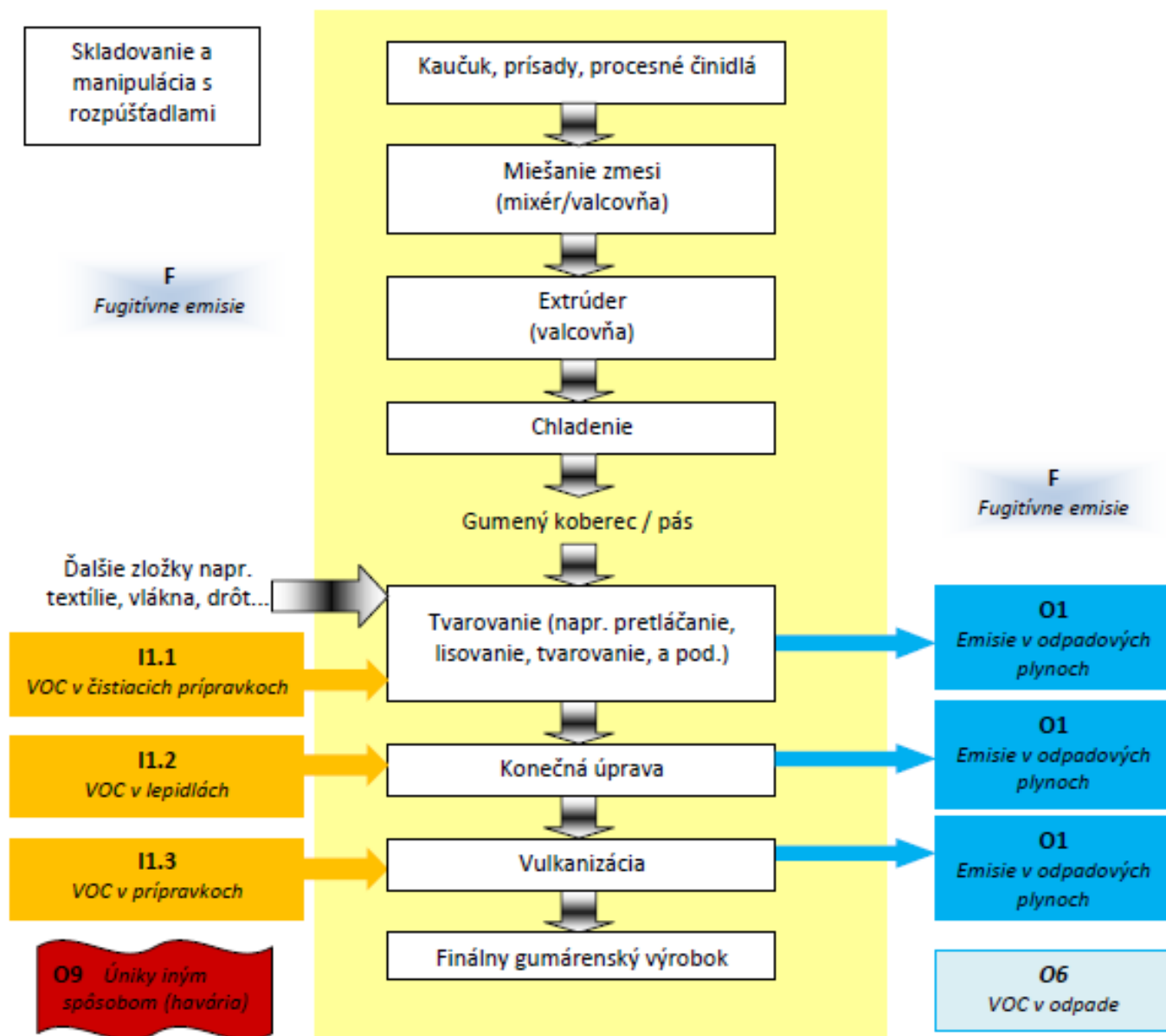
- nevulkanizujúce - jednozložkové lepidlá, pevnosť spoja sa dosahuje až po niekoľkých hodinách, resp. dňoch po odparení rozpúšťadla - lepidlá zo syntetických kaučukov;
- samovulkanizujúce lepidlá - najfrekvencovanejšie, jednozložkové roztokové lepidlá vulkanizujúce pri laboratórnej teplote (vulkanizácia za studena) - lepidlá zo syntetických kaučukov;
- vulkanizujúce lepidlá – najmenej používané, na dosiahnutie pevnosti lepeného spoja sa vyžaduje zvýšený tlak a teplota 140 až 150°C (vulkanizácia v lise, kotli, komore). Jednozložkové lepidlá na báze prírodného kaučuku.

Organické rozpúšťadla sa používajú na výrobu roztokových kaučukových lepidiel.

13.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

13.2.2.1 VÝROBA GUMÁRENSKÝCH VÝROBKOV

Bloková schéma poskytuje prehľad hlavných krokov procesu všeobecnej výroby gumárenských výrobkov, ktoré používajú produkty na báze rozpúšťadiel, a poskytuje prehľad možných emisií VOC počas výrobného procesu:

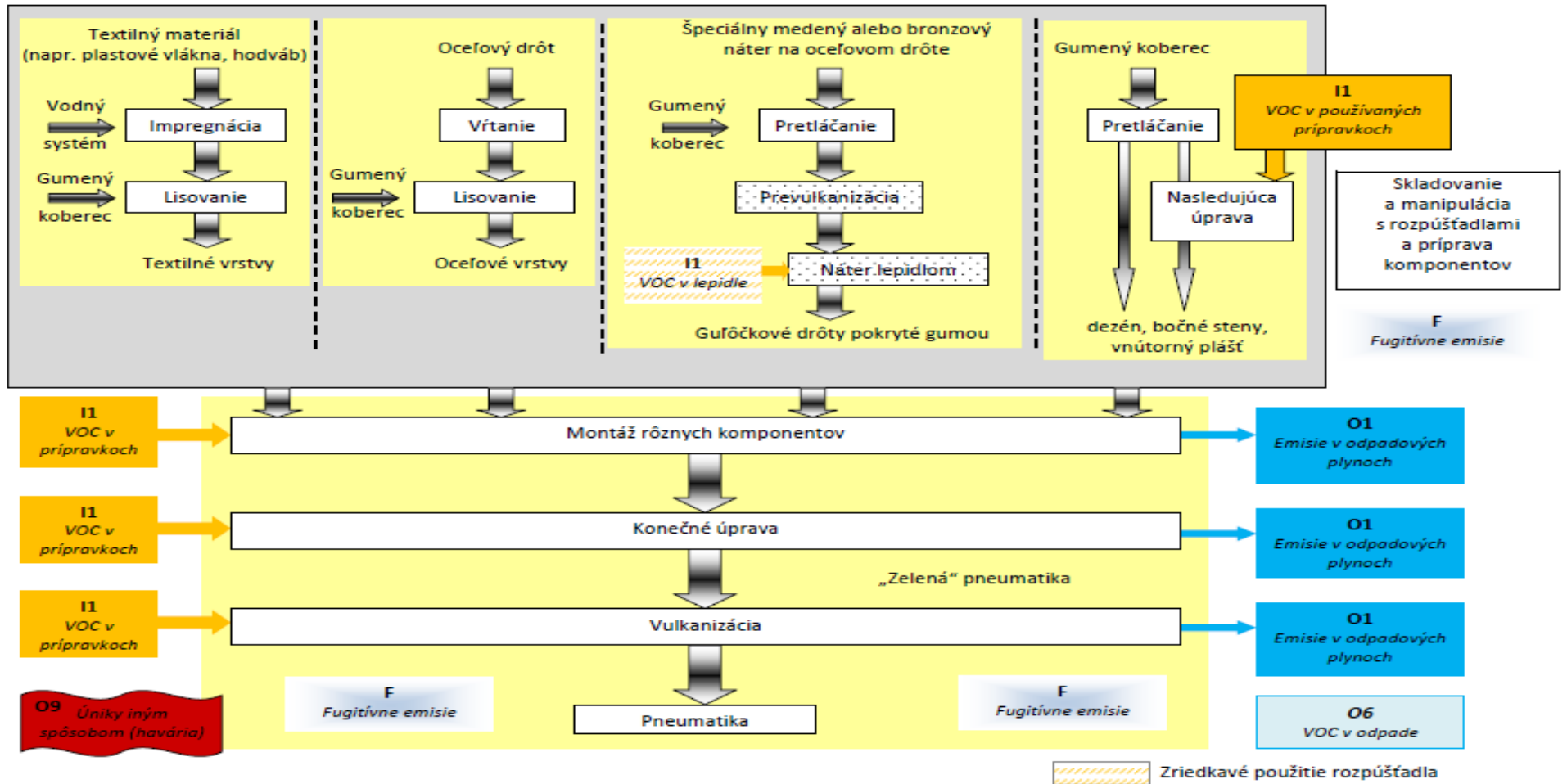


Upravené podľa pôvodného zdroja: *Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 18: Rubber conversion*

13.2.2.2 VÝROBA PNEUMATÍK

Bloková schéma poskytuje prehľad výroby pneumatík s použitím produktov založených na rozpúšťadlách a poskytuje súhrn možných emisií VOC počas výrobného procesu.

Zmiešavanie a miešanie gumového plátu je analogické s postupom opísaným pre všeobecný sektor gumárenských výrobkov. V nasledujúcich krokoch procesu, ako je príprava zložiek pneumatík, montáž, dokončenie a pred vulkanizačným procesom, sa používajú rozpúšťadlá.



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 18: Rubber conversion

13.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

13.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

V priemysle gumárenských výrobkov sa bežne používajú nasledujúce organické rozpúšťadlá predovšetkým na výrobu roztokových kaučukových lepidiel a čistiace činnosti:

Rozpúšťadlo	Funkcia
Toluén	Lepenie
Octan etylnatý	Lepenie
Petrolej	Lepenie
Trichlóretylén	Lepenie
Acetón	Lepenie, čistenie
Technické benzíny	Lepenie, čistenie
Etanol	Čistenie
Metyl-etyl-ketón (butanón) MEK	Čistenie

13.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekursorami tvorby prízemného ozónu. K emisiám do ovzdušia môžu prispievať aj úniky (rozliatie a pod.) zo skladovacích priestorov a tieto úniky majú tiež potenciál kontaminovať pôdu a/alebo podzemnú vodu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- prípravy zložiek,
- skladovaní polotovarov,
- dokončovacích prác,
- vulkanizácie gummy,
- čistenia technologického zariadenia.

Technologické úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd. V rámci tohto procesu vzniká aj odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktorý je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo uvoľňovaniu emisií do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

Pri výrobe a spracovaní gummy je osobitne sledované halogénované organické rozpúšťadlo trichlóretylén.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel zvyčajne používaných pri výrobe a spracovaní gummy:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Trichlóretylén	79-01-6	H350 H341 H336 H319 H315 H412	Môže spôsobiť rakovinu. Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Dráždi kožu. Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
Octan etylnatý	141-78-6	H225 H319	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
		H336 EUH 066	Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.
Benzínové rozpúšťadlo (ropné), ľahká aromatická frakcia	64742-95-6	H226 H304 H411 H332 H315 H335	Horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
Acetón	67-64-1	H225 H319 H336 EUH 066	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.
Petrolej (Zložitá, variabilná kombinácia parafinických a cyklických uhľovodíkov, prevažne s obsahom uhľovodíkov C10 až C14, zmes vrije v rozmedzí cca 180 - 250°C. Celkový obsah arómatov < 2%.)		H304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Metyl-etyl-ketón (butanón) MEK	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

13.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Substitúcia alebo redukcia rozpúšťadiel sa často spája so zmenami vo výrobnom procese a náhradou používaných prípravkov, ak je to možné. Organické rozpúšťadlá sa v prípade gumárenských technológií používajú najmä na výrobu kaučukových lepidiel a ako čistiace prostriedky na niektoré komponenty kaučukových formulácií (najmä kovové výstužné materiály), resp. ako čistiace prostriedky na spracovateľské zariadenia. Potenciálnou náhradou využívania roztokových kaučukových lepidiel obsahujúcich organické rozpúšťadlá môže byť použitie vodných disperzií – latexov kaučukov, ktorých hlavnou výhodou je fyziologická nezávadnosť, keďže neobsahujú žiadne rozpúšťadlá. K ich nevýhodám oproti rozpúšťadlovým typom lepidiel však patrí pomalé zaschnutie, menšia pevnosť lepeného spoja, obmedzené použitie pri nízkych teplotách a malá odolnosť suchého filmu proti vode. Preto nemôžu byť adekvátnou náhradou roztokových lepidiel vo všetkých aplikáciách. Vo všeobecnosti teda platí, že alternatívami pre bežne používané rozpúšťadlové činidlá sú činidlá na báze vody (činidlá bez rozpúšťadiel). Tie sú však oveľa menej účinné nielen pri výrobe lepidiel, ale aj vo forme čistiacich prostriedkov. Ak úplná náhrada organických rozpúšťadiel nie je možná, je možné použiť systémy so zníženým obsahom prchavých organických látok (VOC). Môžu sa použiť činidlá so zníženým obsahom VOC alebo menej prchavými zložkami. Ale v tomto prípade je potrebné testovať ich použiteľnosť pre každý proces.

Pri adhéznej úprave kaučukových materiálov, resp. medzi kaučukovými matricami a výstužnými materiálmi (v prípade ak gumársky výrobok obsahuje aj výstužné materiály), sa využívajú rôzne typy systémov na báze živíc, zmäkčovadiel a pomocných spracovateľských prísad. Súčasťou prakticky všetkých kaučukových formulácií použitých pri výrobe gumárenských produktov sú rôzne organické zlúčeniny (zložky vulkanizačných systémov, zmäkčovadlá, adhézne činidlá, nadúvadla, antidegradanty), ktorých termickým rozkladom pri miešaní, skladovaní kaučukových zmesí, ale najmä v procese ich vulkanizácie, môže dochádzať k uvoľňovaniu VOC. Tu sa potenciálne riziko dá odstrániť adekvátnou

náhradou látok, u ktorých takéto riziko nehrozí, alebo je minimalizované. Stanovanie a eliminovanie potenciálneho rizika vzniku VOC je v tomto prípade podmienené kvalitatívnou a kvantitatívnou analýzou.

V prípade, že nie sú k dispozícii prípravky alebo systémy so zníženým obsahom VOC, uplatňujú sa koncové technológie znižovania emisií VOC, ako je adsorpcia aktívnym uhlím alebo použitie regeneratívnej termickej oxidácie.

13.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

13.4.1.1 SYSTÉMY NA BÁZE VODY

Čistiace činnosti založené na rozpúšťadlách môžu byť vo väčšine prípadov nahradené výrobkami VOC bez použitia čistiacich prostriedkov na báze vody s rovnakými čistiacimi vlastnosťami.

Výroba pneumatík

Systémy založené na vode sú k dispozícii a používajú sa na predvulkanizačnú úpravu, ktorá je v konvenčných systémoch hlavným zdrojom emisií VOC.

Použitie činidiel na uvoľňovanie foriem na báze vody má za následok vyššie náklady na energiu pre proces sušenia. Okrem toho sa predlžuje doba sušenia.

Výroba gumárenských výrobkov

Pre injekčné, lisovacie alebo prenosové formy sú k dispozícii alternatívy založené na vode.

13.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

13.5.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

13.5.1.1 VÝROBA GUMÁRENSKÝCH VÝROBKOV

Tlačové formy sa zvyčajne skladajú z troch rôznych vrstiev gummy. Výroba tlačiarenských foriem sa bežne uskutočňuje technológiou lakovania s rozpúšťadlom. Už niekoľko rokov je k dispozícii nový výrobný proces. Montáž valčeka v kombinácii s trojvalcovým kalandrom, čo umožňuje 100% náhradu VOC. Táto nová technológia si však vyžaduje vysoké investičné náklady.

13.5.1.2 VÝROBA PNEUMATÍK

Použitie gummy s vysokou lepivosťou alebo tenkých vrstiev gumených pásov s vysokou lepivosťou môže vyžadovať niektoré modifikácie procesu montáže a vysoké investičné náklady. Okrem toho prijatie lepiacich živíc a technická realizácia preformulovaného kaučuku je veľmi časovo a nákladovo náročná.

Všeobecne je zlepšenie lepivosti zlúčenín účinným opatrením na zníženie emisií VOC pre všetky extrudované zlúčeniny.

Koextrúzia znamená, že rôzne vrstvy alebo komponenty, pri ktorých sa predpokladá, že sú pri montáži pneumatiky spojené, sa vytlačujú v jednom výrobnom kroku. S touto technológiou je možné vyhnúť sa používaniu lepiacich prostriedkov, ktoré sú potrebné na príľnutie vrstiev.

Táto technológia si vyžaduje vysoké investičné náklady, pretože extrúzne stroje musia byť v najlepšom prípade upravené alebo nahradené novými.

13.6 PREHLAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

13.6.1 OPATRENIA ZAMERANÉ NA OPTIMALIZÁCIU APLIKÁCIE ROZPÚŠŤADLOVÝCH / GUMOVÝCH ROZTOKOV

13.6.1.1. VÝROBA A SPRACOVANIE GUMY - GUMÁRENSKÉ VÝROBKY

- inštalácia novej technológie extrúzie – koextrúzia,
- používanie systémov automatického striekania namiesto ručného čistenia komponentov,
- použitie uzavretých systémov nádrží s rozpúšťadlom.

13.6.1.2. VÝROBA PNEUMATÍK

- inštalácia nových extrúzných technológií, prostredníctvom ktorých je možné zredukovať počet výrobných procesov, ktoré používajú VOC zodpovedajúce gumové roztoky (napríklad rôzne výrobné kroky pre komponenty možno znížiť ich kombináciou v jednom kroku),
- inštalácia nových montážnych strojov spojených s extrúderom - Bezprostredne po procese extrúzie je gumový povrch zvyčajne teplý a tým lepiaci. Táto lepivosť sa v priebehu času postupne znižuje. Ak je proces extrúzie spojený priamo so zostavou, táto lepivosť súvisiaca s procesom môže byť použitá na lepenie vrstiev. Použitie adhezívnych činidiel môže byť významne znížené,
- inštalácia nového systému, ktorý nahrádza vytlačovanie/poťahovanie textilných vrstiev a iných vrstiev: to znamená úplné prepracovanie procesu a preto sa môže uplatňovať len na úplne nové inštalácie a len pre určité typy pneumatík (osobné pneumatiky),
- použitie automatických striekacích systémov na striekanie roztoku rozpúšťadlovej gumy (cementu) na extrudované komponenty namiesto ručného stierania komponentov,
- inštalácia peristaltických čerpadiel, čím dochádza k presnému nanieseniu roztoku rozpúšťadloveho kaučuku na extrudér, čím sa minimalizuje nadmerné používanie rozpúšťadiel namiesto ručných kefovacích alebo ponorných nádrží, ktoré často môžu viesť k nadmernému nanášaniu rozpúšťadla: rozpúšťanie sa aplikuje po kvapkách na behúne,
- použitie uzavretých systémov nádrží, ako sú rozpúšťacie boxy s piestovou nádobou namiesto otvorených boxov.

Okrem investičných nákladov môžu takéto opatrenia spôsobiť zvýšené náklady na údržbu (napríklad zablokovanie otvorov, z ktorých sa gumový roztok aplikuje na komponenty v dôsledku časovej akumulácie kaučukových tuhých látok).

13.6.2 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Odpadové plyny môžu byť upravené na zníženie emisií VOC pomocou uhlíkových filtrov na adsorbovanie rozpúšťadla a následné opätovné použitie VOC alebo termickou oxidáciou.

13.6.2.1. ADSORPCIA NA AKTÍVNOM UHLÍ

Filter s aktívnym uhlím je vhodný pre halogénované aj nehalogénované rozpúšťadlá. Spätne získavanie rozpúšťadiel sa môže uskutočňovať na mieste alebo externe. Obnova na mieste je pre malé spoločnosti len malým prínosom, pretože zariadenia na regeneráciu uhlíka sú nákladné a na to, aby boli správne použité, sú potrebné skúsenosti. To platí najmä pre systémy s halogénovanými rozpúšťadlami.

Adsorpcia s aktívnym uhlím je použiteľná pri prietokoch od 100 do 100 000 m³/hod s koncentráciou rozpúšťadla až do 50 g/m³. Rýchlosť regenerácie filtra závisí, okrem iného, od typu použitého aktívneho uhlia a od prevádzkových podmienok.

V porovnaní s investičnými nákladmi na termické oxidátory sú ceny filtrov s aktívnym uhlím podstatne nižšie, ale prevádzkové náklady sú podstatne vyššie.

Pri výrobe pneumatík sa aktívne uhlie používa len v malej miere kvôli vysokým prietokom a vysokým koncentráciám VOC, ktoré sú typické pre toto odvetvie.

13.6.2.2. TERMICKÁ OXIDÁCIA

Termická oxidácia sa odporúča iba pre nechlorované rozpúšťadlá, pokiaľ sa nepoužíva pri vysokej teplote (> 1 100°C). V opačnom prípade existuje riziko vytvárania chlórovaných znečisťujúcich látok (napríklad dioxínov).

V gumárenskom priemysle sa používajú dva typy termických oxidačných zariadení: regeneratívne a rekuperatívne. Obidve z nich redukovú VOC spaľovaním (oxidáciou), ale systémy sa líšia v tom, ako sa regeneruje odpadové teplo.

Regeneračná termická oxidácia má najmenej dva (častejšie tri) výmenníky tepla, ktoré pozostávajú z lôžok naplnených materiálom, ktorý umožňuje prechod vzduchu za súčasného absorbovania a kumulácie tepla. Jedno lôžko je ohrievané spalinami z horáka, ďalšie lôžko odovzdáva akumulované teplo privádzanému vzduchu s obsahom VOC. Regeneračná termická oxidácia je viac efektívna ako rekuperatívna, pretože účinnejšie využíva získanú energiu na predhriatie vstupujúceho vzduchu na teplotu oxidácie (~ 800°C) s čím súvisia aj prevádzkové náklady. Tie sú výrazne nižšie práve pri regeneračných oxidačných systémoch. Tieto systémy sú efektívnejšie v procesoch s relatívne nízkym obsahom rozpúšťadla, ale celkové náklady závisia od účinnosti výmenníka tepla. Výhodou je, že nie sú citlivé na zloženie odpadových plynov (druhy rozpúšťadiel, ktoré sa v odpadových plynach nachádzajú) a ich koncentráciu v prúde odpadového plynu privádzaného na termickú oxidáciu. Rekuperačné systémy sa používajú hlavne pri malých objemových prietokoch - pri vyšších rýchlostiach nie sú tieto systémy nákladovo efektívne. Často sa používajú v kombinácii s katalytickými oxidačnými systémami.

Rekuperačné termické oxidačné systémy sú široko používané, pretože sú relatívne necitlivé na druhy rozpúšťadiel v odpadových plynach a na ich koncentráciu.

Rekuperačné systémy sa používajú hlavne pri malých prietokoch - pri vyšších rýchlostiach systémy nie sú nákladovo efektívne. Často sa používajú v kombinácii s katalytickými oxidačnými systémami. Pri rekuperatívnej termickej oxidácii sa teplo prenáša priamo – cez výmenník tepla – od výstupného prúdu odpadového plynu k vstupujúcemu prúdu vzduchu. Používajú sa hlavne pri malých prietokoch vzduchu – pri vyšších nie sú efektívne vzhľadom na náklady. Často sa používajú v kombinácii s katalytickými oxidačnými systémami.

Katalytické oxidačné systémy pracujú na podobnom princípe ako termické oxidačné systémy. Z hľadiska konštrukcie ide o jednoposchodové jednotky. Katalytické systémy pracujú pri oveľa nižších teplotách (350 - 500°C), preto emisia NO_x je výrazne nižšia. Tieto systémy sú citlivé na prach a prítomnosť katalyzátorových jedov (napríklad zlúčenín síry) v odpadových plynch.

Zemný plyn je potrebný na ohrev termických oxidantov na prevádzkovú teplotu 800°C (alebo 350 - 500°C pre katalytické systémy) a proces je autotermický len v tom prípade, keď koncentrácia VOC v odpadovom plyne je vyššia ako 2 - 3 g VOC/Nm³ (pre regeneratívnu termickú oxidáciu). Výsledné teplo procesu horenia však môže byť kumulované a môže sa použiť na rôzne účely, napr. na výrobu pary pre ďalší výrobný proces.

13.6.3 ORGANIZAČNÉ OPATRENIA

Významné zníženie emisií VOC možno dosiahnuť organizačnými opatreniami, ktoré v prípade gumárenskej technológie možno zabezpečiť najmä náhradou roztokových kaučukových lepidiel obsahujúcich organické rozpúšťadlá, použitím vodných disperzií – latexov kaučukov. Ďalšie opatrenia zahŕňa nahradenie čistiach rozpúšťadlových činidiel, činidlami na báze vody (činidlá bez rozpúšťadiel), resp. používaním systémov so zníženým obsahom prchavých organických látok. Potenciálnou náhradou zložiek kaučukových systémov, ktoré môžu generovať VOC a to buď pri miešaní, skladovaní a vulkanizácii kaučukových zmesí, sú adekvátne materiály a prísady, ktoré toto riziko odstraňujú, alebo významne znižujú.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez obsahu VOC	<ul style="list-style-type: none"> - Použitie činidiel na uvoľňovanie foriem na báze vody - Používanie čistiach prostriedkov na báze vody - Koextrudovanie komponentov - Používanie gummy s vysokou lepivosťou
Systémy so zníženým obsahom VOC	<ul style="list-style-type: none"> - Použitie redukčných činidiel spôsobujúcich zníženie obsahu VOC
Optimalizácia procesov	<ul style="list-style-type: none"> - Používanie systémov automatického striekania namiesto ručného stierania komponentov - Používanie uzavretých tankových systémov - Inštalácia montážneho stroja spojeného s extrudérom - Inštalácia nového montážneho systému, ktorý nahradí vytlačanie / poťahovanie textilných vrstiev - Používanie systémov automatického striekania namiesto ručného stierania komponentov - Inštalácia ponornej nádrže na extrudér namiesto ručného čistenia behúňov roztokmi - Používanie uzavretých zásobníkov
Koncové odlučovacie zariadenia	<ul style="list-style-type: none"> - Filter s aktívnym uhlím - Regeneratívne alebo rekuperatívne termické oxidačné zariadenia - Filter s aktívnym uhlím (len pre malé zariadenia)