

ŠTÚDIA

**o referenčných technikách zodpovedajúcich BAT pre zariadenia
používajúce organické rozpúšťadlá,
ktoré nespádajú pod zákon č. 39/2013 Z. z. o integrovanej
prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia
a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších
predpisov**

Autori: Baran Peter
Vladimír Dvonka
Grenčíková Anna
Gschweng David
Halasz Ladislav
Hrubá Jarmila
Kováčová Monika
Kruželák Ján
Mackuľak Tomáš
Meszárosová Dóra
Popovičová Alena
Sulová Janka
Škulcová Andrea
Škulcová Emília
Šuleková Dáša
Žemlička Lukáš

OBSAH

Použité skratky	15
Výstražné upozornenia	17
Legenda k bilančným schémam	20
0. ÚVOD	21
Komu je štúdiá určená ?	21
Ktorých kategórií ZZO v členení podľa prílohy č. 1 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z. z. v znení neskorších predpisov sa týka ?.....	21
Ako vymedziť zariadenie používajúce organické rozpúšťadlá ?.....	22
Definície	25
Najlepšie dostupné techniky a možnosti obmedzovania prchavých organických látok – všeobecne pre všetky vymedzené zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá.....	27
1.1.1 Skladovanie rozpúšťadiel a manipulácia s nimi	27
1.1.2 Výber vhodného technologického zariadenia, resp. procesu a používaných materiálov s obsahom organických rozpúšťadiel	27
1.1.3 Koncové odlučovacie zariadenia	29
Rekuperatívna termická oxidácia	29
Regeneratívna termická oxidácia	30
Rekuperatívna katalytická oxidácia	31
Regeneratívna katalytická oxidácia.....	33
Zeolitový rotačný koncentrátor.....	34
Biofiltrácia	37
Elektrostatický separačný systém - E-SCRUB (EISENMANN).....	39
Suchý odlučovací systém – ECO DRY Scrubber (DÜRR)	41
I. Polygrafia	43
(najmä tepelný rotačný ofset, publikačná rotačná hĺbkotlač vrátane kníhtlače, ostatné rotačné hĺbkotlače, flexografia, rotačná sieťotlač na textil, kartón a lepenku, lakovanie a lepenie, laminovanie).....	43
I.a AKCIDeNČNÁ ofsetová rotačná tlač.....	44
A.1.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	44
A.1.2 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 látok.....	44
A.1.2.1 Opis štandardného technologického procesu	44
A.1.2.2 Bloková schéma procesu	47
A.1.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	48
A.1.3.1 Charakteristika používaných rozpúšťadiel	48
A.1.3.2 Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	48
A.1.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	49
A.1.4.1 Systémy bez obsahu VOC	50
A.1.4.2 Systémy s redukovaným obsahom VOC	51

A.1.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	51
A.1.5.1	Optimalizácia procesov	52
A.1.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	52
A.1.6.1	Efektívne využívanie emisií rozpúšťadiel	52
A.1.6.2	Minimalizácia fugitívnych emisií	53
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	53
I.B	Publikačná rotačná hĺbkotlač	55
B.1.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	55
B.1.2	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 látok.....	55
B.1.2.1	Opis štandardného technologického procesu	55
B.1.2.2	Bloková schéma procesu	58
B.1.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	58
B.1.3.1	Charakteristika používaných rozpúšťadiel	58
B.1.3.2	Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	58
B.1.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	59
B.1.4.1	Systémy bez obsahu VOC	59
B.1.4.2	Systémy s redukovaným obsahom VOC	59
B.1.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	60
B.1.5.1	Optimalizácia procesov	60
B.1.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	61
B.1.6.1	Koncové odlučovacie zariadenia	61
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	62
I.C	Ostatná rotačná hĺbkotlač, flexografia, rotačná sieťotlač, LEPENIE, laminovanie a lakovanie	63
C.1.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	63
C.1.2	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 látok.....	64
C.1.2.1	Opis štandardného technologického procesu	64
C.1.2.2	Bloková schéma procesu	66
C.1.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	67
C.1.3.1	Charakteristika používaných rozpúšťadiel	67
C.1.3.2	Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	68
C.1.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	69
C.1.4.1	Systémy bez obsahu VOC	69
C.1.4.2	Systémy s redukovaným obsahom VOC	72
C.1.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	73
C.1.5.1	Optimalizácia procesov	73
C.1.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	73
C.1.6.1	Koncové odlučovacie zariadenia	73

Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	74
II. Odmastovanie a čistenie povrchov.....	76
2.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	76
2.2 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 látok.	77
2.2.1 Opis štandardného technologického procesu	77
2.2.2 Blokova schéma procesu	78
2.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	79
2.3.1 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika	79
2.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	80
2.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	81
2.4.1 Systémy bez VOC	81
2.4.2 Systémy so zníženým obsahom VOC	84
2.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	84
2.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	85
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	86
III. Chemické čistenie odevov.....	87
3.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	87
3.2 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 látok.....	87
3.2.1 Opis štandardného technologického procesu.....	87
3.2.2 Blokova schéma procesu	88
3.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	89
3.3.1 Charakteristika používaných organických rozpúšťadiel	89
3.3.2 Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	89
3.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	90
3.4.1 Systémy bez VOC	90
3.4.2 Náhrada látok so špecifickými H-vetami	91
3.4.2.1 Čistenie tekutým silikónom.....	91
3.4.2.2 Systémy na báze uhľovodíkov	92
3.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	93
3.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	93
3.6.1 Nasledujúce opatrenia sa bežne používajú pri procese čistenia	93
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	94
IV. Nanášanie náterov.....	95
<i>(najmä nanášanie náterov na kovy, plasty, textil, tkaniny, fólie, papier, nanášanie náterov na drevené povrchy a nanášanie náterov na kožu)</i>	<i>95</i>
IV.A Nanášanie náterov na kovy.....	95

A.4.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	96
A.4.2	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 látok	98
A.4.2.1	Opis štandardného technologického procesu	98
A.4.2.2	Bloková schéma procesu	103
A.4.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	103
A.4.3.1	Charakteristika používaných organických rozpúšťadiel.....	103
A.4.3.2	Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká.....	104
A.4.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	105
A.4.4.1	Systémy bez obsahu VOC.....	106
A.4.4.2	Systémy s redukovaným obsahom VOC	106
A.4.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	106
A.4.5.1	Optimalizácia procesov	107
A.4.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	108
A.4.6.1	Koncové odlučovacie zariadenia.....	108
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	108
IV.B	Nanášanie náterov na plasty, textil, tkaniny, fóliu a papier	110
B.4.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	110
B.4.2	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 látok	111
B.4.2.1	Opis štandardného technologického procesu.....	111
B.4.2.2	Bloková schéma procesu.....	115
B.4.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	115
B.4.3.1	Charakteristika používaných rozpúšťadiel.....	115
B.4.3.2	bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká.....	116
B.4.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	117
B.4.4.1	Systémy bez obsahu VOC	117
B.4.4.2	Systémy s redukovaným obsahom VOC.....	119
B.4.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	120
B.4.5.1	Preventívne opatrenia.....	120
B.4.5.2	Optimalizácia procesov.....	121
B.4.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	121
B.4.6.1	Technológie znižovania emisií.....	121
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	123
IV.C	Nanášanie náterov na drevené povrchy	124
C.4.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	124

C.4.2 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 látok	124
C.4.2.1 Opis štandardného technologického procesu	124
C.4.2.2. Bloková schéma procesu – nanášanie náterov Na drevené povrchy	127
C.4.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	128
C.4.3.1 Charakteristika používaných rozpúšťadiel	128
C.4.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	128
C.4.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	129
C.4.4.1 Systémy bez obsahu VOC	129
C.4.4.2 Systémy s redukovaným obsahom VOC	129
C.4.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	130
C.4.5.1 Elektrostatické nanášanie	130
C.4.5.2 Organizačné opatrenia	130
C.4.5.3 Optimalizácia procesov	130
C.4.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	130
C.4.6.1 Koncové odlučovacie zariadenia	130
C.4.6.2 Nové techniky znižovania VOC	131
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	132
IV.D Nanášanie náterov na kožu	133
D.4.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	133
D.4.2 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 látok	133
D.4.2.1 Opis štandardného technologického procesu	133
D.4.2.2 Bloková schéma procesu – nanášanie náterov Na kožu	135
D.4.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	136
D.4.3.1 Charakteristika používaných rozpúšťadiel	136
D.4.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	136
D.4.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	137
D.4.4.1 Systémy bez obsahu VOC	138
D.4.4.2 Systémy s redukovaným obsahom VOC	139
D.4.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	139
D.4.5.1 Preventívne opatrenia	139
D.4.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	140
D.4.6.1 Koncové odlučovacie zariadenia	140
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	140
V. Nanášanie náterov na cestné vozidlá	142
(najmä priemyselná výroba automobilov s prahovou spotrebou organických rozpúšťadiel ≥ 15 t/rok)	142

5.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	143
5.2 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 látok	144
5.2.1 Opis štandardného technologického procesu	144
5.2.2 Bloková schéma procesu	150
5.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	151
5.3.1 Charakteristika používaných organických rozpúšťadiel	151
5.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	152
5.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	153
5.4.1 Systémy bez obsahu VOC	153
5.4.2 Systémy s redukovaným obsahom VOC	153
5.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	154
5.5.1 Optimalizácia procesov	154
5.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	156
5.6.1 Koncové odlučovacie zariadenia	156
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	156
VI. Následná povrchová úprava cestných vozidiel	157
(pôvodné nátery v priemyselnej výrobe automobilov s kapacitou spotreby organických rozpúšťadiel < 15 t/rok, nátery na návesy a prívesy, pôvodné nátery na cestné vozidlá alebo ich časti, ak sa táto činnosť vykonáva mimo výrobnéj linky)	157
6.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	158
6.2 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 látok	158
6.2.1 Opis štandardného technologického procesu	158
6.2.2 Bloková schéma procesu	164
6.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	164
6.3.1 Charakteristika používaných organických rozpúšťadiel	164
6.3.2 Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	165
6.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	166
6.4.1 Systémy bez obsahu VOC	166
6.4.2 Systémy s redukovaným obsahom VOC	167
6.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	167
6.5.1 Optimalizácia procesov	167
6.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	169
6.6.1 Koncové odlučovacie zariadenia	169
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	170
VII. Nanášanie náterov na navíjané pásy z kovových materiálov	171

7.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	171
7.2 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 látok	172
7.2.1 Opis štandardného technologického procesu	172
7.2.2 Bloková schéma procesu	175
7.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	176
7.3.1 Charakteristika používaných rozpúšťadiel	176
7.3.2 Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	176
7.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	177
7.4.1 Systémy bez obsahu VOC	177
7.4.2 Systémy s redukovaným obsahom VOC	178
7.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	179
7.5.1 Optimalizácia procesov	179
7.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	179
7.6.1 Koncové odlučovacie zariadenia	179
7.6.2 Iné techniky	180
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	180
VIII. Povrchová úprava navíjaných drôtov	182
8.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	182
8.2 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 látok	183
8.2.1 Opis štandardného technologického procesu	183
8.2.2 Bloková schéma procesu	185
8.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	186
8.3.1 Charakteristika používaných rozpúšťadiel	186
8.3.2 Bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	186
8.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	187
8.4.1 Systémy bez VOC	187
8.4.2 Systémy so zníženým obsahom VOC	188
8.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	188
8.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	188
8.6.1 Katalytická oxidácia	188
8.6.2 Samomazné laky	189
8.6.3 Povrchová vrstva na báze vody	189
8.6.4 UV laky	189
8.6.5 Povrchová úprava laku za tepla	190
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	190

IX. Nanášanie lepidiel	191
9.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	191
9.1.1 Lepidlá na báze rozpúšťadiel	192
9.1.2 lepidlá s vysokým obsahom tuhých látok	192
9.2 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 látok	193
9.2.1 Opis štandardného technologického procesu	193
9.2.2 Bloková schéma procesu	194
9.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	195
9.3.1 Charakteristika používaných rozpúšťadiel	195
9.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	195
9.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	196
9.4.1 Systémy bez VOC	196
9.4.2 Systémy so zníženým obsahom VOC	198
9.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	199
9.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	199
9.6.1 Koncové odlučovacie zariadenia	199
9.6.2 Optimalizácia výrobných procesov	200
9.6.3 Organizačné opatrenia	200
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	200
X. Výroba obuvi	201
10.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	201
10.1.1 Módná Obuv	201
10.1.2 Pracovná, bezpečnostná a vysokohorská obuv	201
10.1.3 Detské topánky	202
10.2 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 látok	202
10.2.1 Opis štandardného technologického procesu	202
10.2.2 Bloková schéma procesu	204
10.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	206
10.3.1 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika	206
10.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	207
10.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	208
10.4.1 Systémy bez VOC	209
10.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	210
10.5.1 Montáž	210
10.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	211

10.6.1 Alternatívy pre predbežnú náhradu halogenácie	211
10.6.2 návrhy Opatrení na znižovanie emisií VOC	211
10.6.3 návrhy techník na znižovanie emisií VOC	212
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	214
XI. Výroba náterových zmesí, lakov, tlačiarenských farieb a lepidiel	215
11.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	215
11.2 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 látok	216
11.2.1 Opis štandardného technologického procesu	216
11.2.2 Bloková schéma procesu	219
11.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	220
11.3.1 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika	220
11.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	221
11.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	223
11.4.1 Substitúcia rozpúšťadiel premiestnením do rôznych konečných produktov	223
11.4.2 Nahradenie čistiacich prostriedkov s obsahom VOC	223
11.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	224
11.5.1 Znižovanie obsahu rozpúšťadla	224
11.5.2 Optimalizácia výrobných procesov	224
11.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	227
11.6.1 koncové odlučovacie zariadenia	227
Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	227
XII. Výroba farmaceutických produktov	229
12.1 Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	229
12.2 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 látok	229
12.2.1 Opis štandardného technologického procesu	229
12.2.2 Bloková schéma procesu	233
12.3 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	237
12.3.1 Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika	237
12.3.2 bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká	237
12.4 Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá	240
12.4.1 Systémy bez VOC	240
12.5 Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch	242
12.5.5 Optimalizácia procesov	242
12.5.6 Organizačné opatrenia	243
12.6 Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok	243

12.6.1	Kondenzácia.....	243
12.6.2	Termická oxidácia (regeneratívna/rekuperatívna).....	245
12.6.3	Katalytická oxidácia.....	245
12.6.4	Bio-oxidácia.....	246
12.6.5	Nové výrobné možnosti a nové technológie.....	246
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	246
XIII.	Výroba a spracovanie gummy	247
13.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch.....	247
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 látok.....	247
13.2.1	Opis štandardného technologického procesu.....	247
13.2.2	Bloková schéma procesu.....	252
13.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká).....	254
13.3.1	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika.....	254
13.3.2	bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká.....	254
13.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	255
13.4.1	Systémy bez obsahu VOC.....	256
13.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	256
13.5.1	Systémy bez obsahu VOC.....	256
13.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	257
13.6.1	Opatrenia zamerané na optimalizáciu aplikácie rozpúšťadlových / gumových roztokov.....	257
13.6.2	Koncové odlučovacie zariadenia.....	257
13.6.3	Organizačné Opatrenia.....	259
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	259
XIV.	Extrakcia rastlinných olejov, živočíšnych tukov a rafinácia rastlinných olejov	260
14.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch.....	260
14.2	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 látok.....	261
14.2.1	Opis štandardného technologického procesu.....	261
14.2.2	Bloková schéma procesu.....	265
14.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká).....	266
14.3.1	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika.....	266
14.3.2	bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká.....	266
14.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	267
14.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	267
14.5.1	Koncové odlučovacie zariadenia.....	267
14.5.2	Optimalizácia procesov.....	268

14.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	268
14.6.1	<i>Nové techniky</i>	268
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	269
XV.	Impregnácia dreva	270
15.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	270
15.2	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 látok	270
15.2.1	<i>Opis štandardného technologického procesu</i>	270
15.2.2	<i>Bloková schéma procesu</i>	273
15.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	274
15.3.1	<i>Impregnačné činidlá na báze vody</i>	275
15.3.2	<i>Impregnačné činidlá na báze organických rozpúšťadiel</i>	276
15.3.3	<i>Impregnačné činidlá na báze oleja</i>	277
15.3.3	<i>bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká</i>	278
15.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	279
15.4.1	<i>Systémy so zníženým obsahom VOC</i>	279
15.4.3	<i>Konzervačné látky na báze vody</i>	279
15.4.4	<i>alternatívne spôsoby impregnácie</i>	279
15.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	281
15.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	282
15.6.1	<i>Technológie znižovania emisií / koncové odlučovacie zariadenia</i>	282
15.6.2	<i>Nové impregnačné systémy</i>	282
15.6.3	<i>Nové technológie</i>	283
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	283
XVI.	Laminovanie dreva a plastov	284
16.1	Všeobecný opis činnosti a jej najčastejšie využitie v priemyselných sektoroch	284
16.2	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 látok	285
16.2.1	<i>Opis štandardného technologického procesu</i>	285
16.2.2	<i>Bloková schéma procesu</i>	286
16.3	Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristiky (najmä bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká)	287
16.3.1	<i>Použitie organických rozpúšťadiel a ich charakteristika</i>	287
16.3.2	<i>bezpečnostné, environmentálne a zdravotné riziká</i>	287
16.4	Najlepšie dostupné techniky - náhrady štandardných techník používajúcich organické rozpúšťadlá.....	288
16.4.1	<i>Systémy bez VOC</i>	288
16.4.2	<i>Systémy so zníženým obsahom VOC</i>	289
16.4.3	<i>Modifikácia lepidiel s biopolymérmí</i>	289

16.5	Možnosti prevencie a znižovania emisií prchavých organických látok pri štandardných procesoch.....	290
16.6	Prehľad najlepších dostupných techník a možností obmedzovania prchavých organických látok.....	290
16.6.1	Odlučovacie zariadenie / zariadenia na znižovanie emisií VOC.....	290
	Zhrnutie opatrení na zníženie emisií VOC	291
	AUTORI:	293
	LITERATÚRA:.....	293
	Úvod.....	293
I.	Polygrafia.....	294
II.	Odmasťovanie a čistenie povrchov.....	296
III.	Chemické čistenie odevov	296
IV.	Nanášanie náterov.....	297
V.	Nanášanie náterov na cestné vozidlá	298
VI.	Následná povrchová úprava vozidiel	299
VII.	Nanášanie náterov na pásy z kovových materiálov	299
VIII.	Povrchová úprava navíjaných drôtov	299
IX.	Nanášanie lepidiel	300
X.	Výroba obuvi.....	300
XI.	Výroba Náterových zmesí, lakov, tlačiarenských farieb a lepidiel.....	300
XII.	Výroba farmaceutických produktov	301
XIII.	Výroba a spracovanie gumy	302
XIV.	Extrakcia rastlinných olejov, živočíšnych tukov a rafinácia rastlinných olejov	302
XV.	Impregnácia dreva.....	302
XVI.	Laminovanie dreva a plastov.....	303

Štúdia o referenčných technikách zodpovedajúcich BAT pre zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá, ktoré nespadajú pod zákon č. 39/2013 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.

Štúdia je zameraná na nasledovné činnosti uvedené v prílohe č. 6 - Špecifické požiadavky pre zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá, Vyhlášky Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 410/2012 Z. z. ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší v znení neskorších predpisov:

- I. Polygrafia (najmä tepelný rotačný ofset, publikačná rotačná hĺbkotlač vrátane kníhtlače, ostatné rotačné hĺbkotlače, flexografia, rotačná sietotlač na textil, kartón a lepenku, lakovanie a lepenie, laminovanie)
- II. Odmasťovanie a čistenie povrchov
- III. Chemické čistenie odevov
- IV. Nanášanie náterov (najmä nanášanie náterov na kovy, plasty, textil, tkaniny, fólie, papier, nanášanie náterov na drevené povrchy a nanášanie náterov na kožu)
- V. Nanášanie náterov na cestné vozidlá (najmä priemyselná výroba automobilov s prahovou spotrebou organických rozpúšťadiel ≥ 15 t/rok)
- VI. Následná povrchová úprava cestných vozidiel (pôvodné nátery v priemyselnej výrobe automobilov s kapacitou spotreby organických rozpúšťadiel < 15 t/rok, nátery na návesy a prívesy, pôvodné nátery na cestné vozidlá alebo ich častí, ak sa táto činnosť vykonáva mimo výrobných linky)
- VII. Nanášanie náterov na navíjané pásy z kovových materiálov
- VIII. Povrchová úprava navíjaných drôtov
- IX. Nanášanie lepidla
- X. Výroba obuvi
- XI. Výroba náterových zmesí, lakov, tlačiarenských farieb a lepidiel
- XII. Výroba farmaceutických produktov
- XIII. Výroba a spracovanie gumy
- XIV. Extrakcia rastlinných olejov, živočíšnych tukov a rafinácia rastlinných olejov
- XV. Impregnácia dreva
- XVI. Laminovanie dreva a plastov.

POUŽITÉ SKRATKY

ABS	Akrylonitrilbutadiénstyrén
API	Aktívne farmaceutické zložky (<i>Active Pharmaceutical Ingredient</i>)
APPS	Plazmový systém s atmosférickým tlakom (<i>Atmospheric Pressure Plasma System</i>)
ATEX	Prevedenie do výbušného prostredia
BAT	Najlepšie dostupné techniky (<i>Best Available Technique</i>)
BAT_AEL	Rozsah úrovní emisií získaných pri normálnej prevádzke pomocou najlepšej dostupnej techniky alebo kombinácie najlepších dostupných techník tak, ako sú opísané v príslušných záveroch o BAT
BC	Base coat – základný náter (farebný odtieň)
CC	Clear coat – priesvitný vrchný lak
CED	Katodické elektroforetické namáčanie (<i>Cathodic electrodeposition</i>)
CIP	Automatizované čistiace procesy s integrovanými systémami CIP (čistenie na mieste, <i>Clean in place</i>)
CMR	Karcinogénne, mutagénne a látky toxické pre reprodukciu, resp. látky, ktoré majú karcinogénne, mutagénne alebo reprotoxické vlastnosti (<i>Substances which have carcinogenic, mutagenic or reprotoxic properties</i>)
CPO	Chlórovaný polyolefín
EB	Elektrónový lúč (<i>Electron beam</i>)
EDB	Etylén dibromid
GMP	Špecifický farmaceutický manuál pre správnu výrobnú prax (<i>Good Manual Practice</i>)
HCA	Vysokovriace čistiace prostriedky (<i>High Cleaning Adsorbent</i>)
Hi-Fi	Segment spotrebnej elektroniky s vysokou vernosťou reprodukcie akustického signálu
HSWO	Akциденčná ofsetová rotačná tlač (<i>Heat Set Web Offset</i>)
HVAC	Segment priemyslu, ktorý sa venuje vykurovaniu, ventilácii a klimatizáciám (<i>Heating, Ventilation, Air Conditioning</i>)
HVLP	Nízkotlakové striekanie náterovej látky s vysokým objemom (<i>High volume Low Pressure</i>)
IČ/IR	Infračervený
IED	Smernica o priemyselných emisiách č. 2010/75/EÚ (<i>Industrial Emission Directive</i>)
IFF	IFF Projekt Nr.: BWD 20007] University Stuttgart, Science report FZKA-BWPLUS, Einsatz lacksparender, elektrostatischer, hochrotationsglocken beim lackieren von Holz und Holzwerkstoffen – praxisgerechte Maßnahmen -, Use of lacquer saving, electrostatic high rotation bells when lacquering wood and wood timber products –practice orientated, measures, May 2003
IPA	Izopropanol = 2-propanol
IPKZ	Integrovaná prevencia a kontrola znečistenia
LEL	Dolná hranica výbušnosti (<i>Lower Explosive Limit</i>)
LOSP	Ľahké konzervačné látky na báze organických rozpúšťadiel (<i>Light Organic Solvent Preservative</i>)
LPG	Skvapalnený plyn (<i>Liquefied/Light Petroleum Gas</i>)
LPPS	Nízkotlakový plazmový systém (<i>Law Pressure Plasma Spraying</i>)
M_c	Mólová hmotnosť uhlíka
M_{voc}	Mólová hmotnosť prchavej organickej látky
MDF	Drevovláknitá doska s veľmi kompaktnou štruktúrou a vďaka čomu sa dobre opracováva (<i>Medium Density Fibreboard</i>)
MEK	Metyletylketón
MF	Melamín formaldehyd
MPC	Mikrofázový čistiaci systém (<i>Micro Phase Cleaning</i>)
MRO	Podsektor leteckej dopravy, ktorý má na starosti údržbu, opravy a generálne opravy lietadla
MŽP SR	Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky
NH	Náterové hmoty/Náterová hmota
OEM	Podsektor leteckej dopravy, ktorý má na starosti pôvodné časti zariadenia lietadla = pôvodný výrobca
OR	Organické rozpúšťadlá

OU OSŽP	Okresný úrad, Odbor starostlivosti o životné prostredie
PE	Polyetylén
PER	Perchlóretylén
PET	Polyetyléntereftalát
PMMA	Polymetylmetakrylát
PP	Polypropylén
Primer	Podkladový náter
PTFE	Polyéter-sulfón
PUR	Polyuretán
PVDF	Polyvinylidifluorid
PVF	Polyvinylfluorid
PVC	Polyvinyl chloride
RFL	Rezorcínformaldeydová živica, latex
RFK	Etylester hexametylmelamínu, hexametyléntetramín
RTO	Regeneratívna termická oxidácia
SPE	Smernica o priemyselných emisiách č.75/2010
TOC	Celkový organický uhlík (<i>Total Organic Carbon</i>)
TV	Televízny
TWG	Technická pracovná skupina k referenčnému dokumentu o BAT (<i>Technical Working Group</i>)
TZL	Tuhé znečisťujúce látky
SIŽP	Slovenská inšpekcia životného prostredia
UF	Močovínový
UV	Ultrafialový
Z	Zariadenie
ZPN	Zemný plyn naftový
ZPOR	Zariadenie používajúce organické rozpúšťadlá
ZZO	Zdroj znečisťovania ovzdušia
ŽP	Životné prostredie
VOCs	Prchavé organické látky
WGC	Čistenie odpadových plynov v chemickom priemysle (<i>Common Waste Gas Treatment in the Chemical Industry</i>)

VÝSTRAŽNÉ UPOZORNENIA

Zdroj: https://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/SK/Safety/HP_SK.htm

H-veta	Výstražné upozornenie
H200	Nestabilné výbušniny.
H201	Výbušnina, nebezpečenstvo rozsiahleho výbuchu.
H202	Výbušnina, závažné nebezpečenstvo rozletenia úlomkov.
H203	Výbušnina, nebezpečenstvo požiaru, výbuchu alebo rozletenia úlomkov.
H204	Nebezpečenstvo požiaru alebo rozletenia úlomkov.
H205	Nebezpečenstvo rozsiahleho výbuchu pri požiari.
H220	Mimoriadne horľavý plyn.
H221	Horľavý plyn.
H222	Mimoriadne horľavý aerosól.
H223	Horľavý aerosól.
H224	Mimoriadne horľavá kvapalina a pary.
H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H226	Horľavá kvapalina a pary.
H228	Horľavá tuhá látka.
H240	Zahrievanie môže spôsobiť výbuch.
H241	Zahrievanie môže spôsobiť požiar alebo výbuch.
H242	Zahrievanie môže spôsobiť požiar.
H250	Pri kontakte so vzduchuom sa spontánne vznieti.
H251	Samovoľne sa zahrieva; môže sa vznietiť.
H252	Vo veľkých množstvách sa samovoľne zahrieva; môže sa vznietiť.
H260	Pri kontakte s vodou uvoľňuje horľavé plyny, ktoré sa môžu spontánne zapáliť.
H261	Pri kontakte s vodou uvoľňuje horľavé plyny.
H270	Môže spôsobiť alebo prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.
H271	Môže spôsobiť požiar alebo výbuch; silné oxidačné činidlo.
H272	Môže prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.
H280	Obsahuje plyn pod tlakom, pri zahriatí môže vybuchnúť.
H281	Obsahuje schladený plyn; môže spôsobiť kryogénne popáleniny alebo poranenia.
H290	Môže byť korozívna pre kovy.
H300	Smrteľný po požití.
H301	Toxický po požití.
H302	Škodlivý po požití.
H304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
H310	Smrteľný pri kontakte s pokožkou.
H311	Toxický pri kontakte s pokožkou.
H312	Škodlivý pri kontakte s pokožkou.
H314	Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
H315	Dráždi kožu.
H317	Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu.
H318	Spôsobuje vážne poškodenie očí.
H319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
H330	Smrteľný pri vdýchnutí.
H331	Toxický pri vdýchnutí.
H332	Škodlivý pri vdýchnutí.
H334	Pri vdýchnutí môže vyvolať alergiu alebo príznaky astmy, alebo dýchacie ťažkosti.
H335	Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
H336	Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
H340	Môže spôsobovať genetické poškodenie.
H341	Podозrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.
H350	Môže spôsobiť rakovinu.
H351	Podозrenie, že spôsobuje rakovinu.

H-veta	Výstražné upozornenie
H360	Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.
H360F	Môže poškodiť plodnosť.
H360D	Môže poškodiť nenarodené dieťa.
H360FD	Môže poškodiť plodnosť. Môže poškodiť nenarodené dieťa.
H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
H360Df	Môže poškodiť nenarodené dieťa. Podozrenie z poškodzovania plodnosti.
H361	Podozrenie, že spôsobuje poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.
H361f	Podozrenie z poškodzovania plodnosti.
H361d	Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
H361fd	Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
H362	Môže spôsobiť poškodenie u dojčených detí.
H370	Spôsobuje poškodenie orgánov.
H371	Môže spôsobiť poškodenie orgánov .
H372	Spôsobuje poškodenie orgánov.
H373	Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
H300 + H310	Pri požití alebo styku s kožou môže spôsobiť smrť.
H300 + H330	Pri požití alebo vdýchnutí môže spôsobiť smrť.
H310 + H330	Pri styku s kožou alebo pri vdýchnutí môže spôsobiť smrť.
H300 + H310 + H330	Pri požití, pri styku s kožou alebo pri vdýchnutí môže spôsobiť smrť.
H301 + H311	Toxický pri požití a pri styku s kožou.
H301 + H331	Toxický pri požití alebo vdýchnutí.
H311 + H331	Toxický pri styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
H301 + H311 + H331	Toxický pri požití, styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
H302 + H312	Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.
H302 + H332	Zdraviu škodlivý pri požití alebo vdýchnutí.
H312 + H332	Zdraviu škodlivý pri styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
H302 + H312 + H332	Zdraviu škodlivý pri požití, styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
H400	Veľmi toxický pre vodné organizmy.
H410	Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
H411	Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
H412	Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
H413	Môže mať dlhodobé škodlivé účinky na vodné organizmy.
H420	Poškodzuje verejné zdravie a životné prostredie tým, že ničí ozón vo vrchných vrstvách atmosféry.
Ďalšie informácie o nebezpečnosti	
<i>Fyzikálne vlastnosti</i>	
EUH 001	V suchom stave výbušný.
EUH 014	Prudko reaguje s vodou.
EUH 018	Pri použití môže vytvárať horľavú/výbušnú zmes pár so vzduchom.
EUH 019	Môže vytvárať výbušné peroxidy.
EUH 044	Riziko výbuchu pri zahrievaní v uzavretom priestore.
<i>Vlastnosti vplývajúce na zdravie</i>	
EUH 029	Pri kontakte s vodou uvoľňuje toxický plyn.
EUH 031	Pri kontakte s kyselinami uvoľňuje toxický plyn.
EUH 032	Pri kontakte s kyselinami uvoľňuje veľmi toxický plyn.
EUH 066	Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.
EUH 070	Toxické pri kontakte s očami.
EUH 071	Žieravé pre dýchacie cesty.
<i>Environmentálne vlastnosti</i>	
EUH 059	Nebezpečný pre ozónovú vrstvu.
<i>Doplňujúce prvky označovania/informácií o určitých látkach a zmesiach</i>	
EUH 201/ 201A	Obsahuje olovo. Nepoužívajte na povrchy, ktoré by mohli žuť alebo oblizovať deti. Pozor!
EUH 202	Kyanoakrylát. Nebezpečenstvo o. V priebehu niekoľkých sekúnd zlepí pokožku a oči.

H-veta	Výstražné upozornenie
	Uchovávajú mimo dosahu detí.
EUH 203	Obsahuje chróm (VI). Môže vyvolať alergickú reakciu.
EUH 204	Obsahuje izokyanáty. Môže vyvolať alergickú reakciu.
EUH 205	Obsahuje epoxidové zložky. Môže vyvolať alergickú reakciu.
EUH 206	Pozor! Nepoužívajte spolu s inými výrobkami. Môžu uvoľňovať nebezpečné plyny (chlór).
EUH 207	Pozor! Obsahuje kadmium. Pri používaní sa tvorí nebezpečný dym. Pozri informácie od výrobcu. Dodržiavajte bezpečnostné pokyny.
EUH 208	Obsahuje . Môže vyvolať alergickú reakciu.
EUH 209/ 209A	Pri používaní sa môže stať veľmi horľavou. Pri používaní sa môže stať horľavou.
EUH 210	Na požiadanie možno poskytnúť kartu bezpečnostných údajov.
EUH 401	Dodržiavajte návod na používanie, aby ste zabránili vzniku rizík pre zdravie ľudí a životné prostredie.

LEGENDA K BILANČNÝM SCHÉMAM

Príloha č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp časť VI. POSTUP VYPRACOVANIA ROČNEJ BILANCIE ROZPÚŠŤADIEL

Vstupy organických rozpúšťadiel (I)		[g, kg alebo t]
I1	Množstvo organických rozpúšťadiel alebo ich množstvo v zmesiach, ktoré boli zakúpené a ktoré sa používajú ako vstup do procesu za časové obdobie, za ktoré sa vypočítava hmotnostná bilancia.	
I2	Množstvo organických rozpúšťadiel alebo ich množstvo v použitých zmesiach, ktoré boli recyklované a opätovne sa použijú ako vstup do procesu. Recyklované organické rozpúšťadlo sa započítava vždy, keď sa použije na danú činnosť.	
Výstupy organických rozpúšťadiel (O)		[g, kg alebo t]
O1	Emisie v odpadových plynoch.	
O2	Úniky organických rozpúšťadiel do odpadových vôd, ktoré sa odvádzajú z procesu; ak sú odpadové vody čistené, je to potrebné pri výpočte O5 zohľadniť.	
O3	Organické rozpúšťadlá, ktoré zostávajú ako znečistenie alebo zvyšky vo výrobkoch vychádzajúcich z procesu.	
O4	Nezachytené emisie organických rozpúšťadiel uvoľnené do ovzdušia; všeobecne sa sem zahŕňa bežné vetranie miestností, pri ktorej vzduch z pracovného prostredia uniká do ovzdušia cez okná, dvere, vetracie alebo iné otvory.	
O5	Straty organických rozpúšťadiel alebo organických zlúčenín spôsobené chemickými alebo fyzikálnymi reakciami (napríklad spálením alebo inou úpravou odpadových plynov alebo odpadových vôd, alebo ktoré sa zachytili, napr. adsorpciou, ak neboli započítané do položiek O6, O7 alebo O8).	
O6	Organické rozpúšťadlá obsiahnuté v zhromaždenom odpade.	
O7	Organické rozpúšťadlá alebo organické rozpúšťadlá obsiahnuté v zmesiach, ktoré sa predali alebo sú určené na predaj ako komerčné výrobky.	
O8	Organické rozpúšťadlá obsiahnuté v zmesiach, ktoré sa regenerovali na opätovné použitie, ak sa nepovažujú za vstup do procesu, a neboli už započítané v rámci položky O7.	
O9	Úniky organických rozpúšťadiel iným spôsobom.	

0. ÚVOD

KOMU JE ŠTÚDIA URČENÁ ?

Štúdia je vypracovaná pre potreby orgánov štátnej správy ochrany ovzdušia (OÚ OSŽP; SIŽP). Je tiež určená prevádzkovateľom, konzultantom a projektantom zdrojov znečisťovania ovzdušia, ktorých súčasťou sú zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá.

KTORÝCH KATEGÓRIÍ ZZO V ČLENENÍ PODĽA PRÍLOHY Č. 1 VYHLÁŠKY MŽP SR Č. 410/2012 Z. Z. V ZNENÍ NESKORŠÍCH PREDPISOV SA TÝKA ?

Číslo kategórie	Názov kategórie	Prahová kapacita	
		1 Veľký zdroj	2 Stredný zdroj
4.	CHEMICKÝ PRIEMYSEL		
4.19	Výroba náterových látok, lakov, tlačiarenských farieb, lepidiel s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 100	≥ 5
4.20	Výroba farmaceutických produktov s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 50	≥ 5
4.33	Výroba a spracovanie gumy: - projektovaná spotreba organických rozpúšťadiel v t/rok - výroby surových gumárenských zmesí	> 15 > 0	≥ 0,6 -
4.35	Priemyselná extrakcia rastlinných olejov a živočíšnych tukov a rafinácia rastlinných olejov s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 10	≥ 0,6
4.38	Priemyselné spracovanie plastov: c) spracovanie polyesterových živíc s prídavkom styrénu alebo epoxidových živíc s aminmi, napríklad výroba člnov, vozíkov, automobilových dielov, s projektovanou spotrebou surovín v kg/d d) spracovanie aminoplastov alebo fenolových živíc s projektovanou spotrebou surovín v kg/d e) výroba polyuretánových výrobkov s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	- - -	≥ 100 ≥ 100 ≥ 0,6
6.	OSTATNÝ PRIEMYSEL A ZARIADENIA		
6.1	Lakovne v priemyselnej výrobe automobilov s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 15	-
6.2	Povrchová úprava cestných vozidiel s celkovou projektovanou spotrebou organického rozpúšťadla v t/rok: a) výroba automobilov v malých sériách b) pôvodné nanášanie náterov na cestné vozidlá materiálmi určenými na následnú úpravu vozidiel, ak sa činnosť vykonáva mimo výrobnéj linky, vrátane nanášania náterov na prívesy a návesy c) autoopravárstvo – prestriekavanie automobilov	- > 15 -	< 15 > 0,5 > 0,5
6.3	Nanášanie náterov na povrchy, lakovanie s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v /rok: a) kovy a plasty, vrátane povrchov lodí, lietadiel, koľajových vozidiel, textilu, tkanín, fólií, papiera b) na navíjané drôty c) na navíjané pásy z kovových materiálov	> 5 > 5 > 25	≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6
6.4	Odmastovanie a čistenie povrchov kovov, elektrosúčiastok, plastov a iných materiálov		

Číslo kategórie	Názov kategórie	Prahová kapacita	
		1 Veľký zdroj	2 Stredný zdroj
	vrátane odstraňovania starých náterov organickými rozpúšťadlami s projektovanou spotrebou v t/rok a) organické rozpúšťadlá podľa § 26 ods. 1 b) iné organické rozpúšťadlá	> 1 > 2	≥ 0,1 ≥ 0,6
6.5	Chemické čistenie textílií, bielenie a farbenie textilu a ostatných vláknitých materiálov napr. ľanu, bavlny, juty podľa: a) projektovanej spotreby organických rozpúšťadiel v t/rok	-	> 0
6.6	Nanášanie lepidiel – lepenie ostatných materiálov okrem dreva, výrobkov z dreva a aglomerovaných materiálov, kože a výroby obuvi, s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 5	≥ 0,6
6.7	Polygrafia podľa projektovanej spotreby organických rozpúšťadiel v t/rok: a) publikačná rotačná hĺbkotlač b) ostatná rotačná hĺbkotlač c) tepelný rotačný ofset d) flexografia e) lakovacie a laminovacie techniky f) rotačná sieťotlač na textil, lepenku	> 25 > 15 > 15 > 15 > 15 > 30	≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6
6.9	Priemyselné spracovanie dreva: Spracovanie a povrchová úprava s použitím organických rozpúšťadiel vrátane pridružených činností, napríklad začisťovanie, podľa projektovanej spotreby organických rozpúšťadiel v t/rok: d) nanášanie lepidiel e) laminovanie dreva a plastov f) nanášanie náterov g) impregnácia	> 5 > 5 > 15 > 25	≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6 ≥ 0,6
6.10	Priemyselná výroba a spracovanie kože: b) spracovanie kože okrem výroby obuvi, lakovanie a iné nanášanie náterov (nátery) na kožu, s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 10	≥ 0,6
6.11	Výroba obuvi s projektovanou spotrebou organických rozpúšťadiel v t/rok	> 5	≥ 0,6

AKO VYMEDZIŤ ZARIADENIE POUŽÍVAJÚCE ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ ?

Podľa (§ 24 ods. 1 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z v znep)

Zariadenie používajúce organické rozpúšťadlá (ďalej aj „ZPOR“) sa vymedzuje ako súhrn všetkých častí a súčastí zdroja, v ktorých sa vykonáva jedna činnosť alebo viac činností uvedených v zozname podľa prílohy č. 6 prvej časti vrátane všetkých pridružených činností, ktoré technicky súvisia s činnosťami vykonávanými na určenom mieste a ktoré môžu mať vplyv na emisie.

Súčasťou zariadenia sú aj súvisiace činnosti – čistenie nástrojov a technologického vybavenia zariadenia, balenie finálnych výrobkov, tlač na obaly a pod.. Súčasťou zariadenia nie je čistenie výrobkov, pokiaľ v časti IV. prílohy č. 6 nie je uvedené inak. Vždy treba prihliadať, čo je hlavná činnosť, ako je hlavná činnosť vymedzená a čo sú súvisiace činnosti, na ktoré sa tiež môžu, ale aj nemusia uplatňovať požiadavky ako na ZPOR.

!!! POZOR !!!

Existujú aj technológie, kde sa používajú organické rozpúšťadlá, ktoré ale nie sú vymenovanými činnosťami v prílohe č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z v znep. Ide napr. v polygrafii o studený ofset a vymenované polygrafické techniky alebo používanie regulovaných výrokov (vyhláška MŽP SR č. 127/2011 Z. z., ktorou sa ustanovuje zoznam regulovaných

výrobných, označovanie ich obalov a požiadavky na obmedzenie emisií prchavých organických zlúčenín pri používaní organických rozpúšťadiel v regulovaných výrobkoch).

Príklady vymedzenia ZPOR:

1. Polygrafia

Máme tlačiarenskú prevádzku, kde je inštalovaná linka používajúca technológiu tepelného ofsetu a linka používajúca studený ofset. Obe tieto linky majú spoločné dokončovacie pracovisko, t.j. úpravy formátu vytlačených materiálov (brožúr, letákov, časopisov, ...), zošívanie brožúr a časopisov a expedičné pracovisko.

Vymedzenie zdroja znečisťovania ovzdušia: Tlačiareň

Každá z inštalovaných liniek používa iný typ technológie a obe dokážu urobiť potlač samostatne, ale sú technologicky prepojené spoločným dokončovacím pracoviskom. Súčasťou zdroja znečisťovania ovzdušia je:

- tlačiarenská linka tepelného ofsetu, vrátane prípravy formy, čistenia formy a gumových valcov,
- tlačiarenská linka studeného ofsetu, vrátane čistiacich procesov a orezávačky formátu (so zabudovanou odsávačkou orezkov) s baliacou linkou,
- spoločné činnosti – spoločné dokončovacie pracovisko, na ktorom sú vykonávané činnosti bez obsahu organických rozpúšťadiel – napr. zošívanie, orezávanie papiera, expedícia.

Vymedzenie zariadení v rámci zdroja:

Zariadenie Z1 - Tlačiarenská linka tepelného ofsetu, vrátane prípravy formy, čistenia formy a gumových valcov.

Na linku tepelného ofsetu sa uplatňujú požiadavky podľa prílohy č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp – činnosť Ia

Zariadenie Z2 - Tlačiarenská linka studeného ofsetu, vrátane čistiacich procesov.

Na linku studeného ofsetu sa požiadavky prílohy č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp nevzťahujú.

Zariadenie Z3 – Spoločné dokončovacie pracovisko, na ktorom sú vykonávané činnosti bez obsahu organických rozpúšťadiel – napr. zošívanie, orezávanie papiera, expedícia.

Na spoločné dokončovacie pracovisko sa požiadavky prílohy č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp nevzťahujú.

2. Povrchová úprava kovových výrobkov

Máme linku povrchových úprav kovových výrobkov s inštalovanou kombinovanou striekacou a sušiacou kabínou, vrátane pracoviska predprípravy, kde prebieha príprava dielov na lakovanie, t.j. brúsenie, odstraňovanie pôvodného náteru a odmasťovanie lakovaných dielov a pod..

Vymedzenie zdroja znečisťovania ovzdušia: Linka povrchových úprav

Vymedzenie zariadení v rámci zdroja:

Zariadenie Z1 – Odstraňovanie pôvodného náteru, čistenie, odmasťovanie lakovaných dielov (odmasťovanie povrchu výrobkov pred lakovaním).

Zariadenie Z2 – Kombinovaná striekacia a sušiacia kabína.

Zariadenie Z3 – Brúsenie a ostatné činnosti, pri ktorých sa nepoužívajú organické rozpúšťadlá, ale sú zdrojom znečisťujúcich látok.

Na odmasťovanie a lakovanie sa používajú prípravky s obsahom organických rozpúšťadiel, preto sa v prípade zariadení Z1 a Z2, jedná o zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá v zmysle prílohy č. 6 a uplatňujú sa na ne požiadavky v závislosti od vykonávanej činnosti:

- *Zariadenie Z1* – Odmasťovanie pred lakovaním – činnosť II. Odmasťovanie a čistenie povrchov.

- Zariadenie Z2 – Povrchová úprava kovov – činnosť IV. Nanášanie náterov (v ktorej je zahrnuté aj čistenie technologického zariadenia).

V prípade odmasťovania je potrebné rozlíšiť, ako sa prípravky na odmasťovanie používajú. Podľa časti IV. bod 2 prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp čistenie pozostávajúce z viacerých krokov pred skončením alebo po skončení akejkoľvek inej činnosti sa považuje za jednu činnosť. Samostatne sa hodnotí činnosť II.a a II.b, t.j. samostatne sa hodnotí používanie látok s označením rizika podľa § 26 ods. 1 vyhlášky.

3. Autoopravárstvo

V bežných autoservisoch je možné používať, či na čistenie, odmasťovanie, tmelenie, ale aj na lakovanie, výhradne regulované výrobky (vyhláška MŽP SR č. 127/2011 Z.z.). Preto takáto autolakovňa nebude zariadením, na ktoré by sa uplatňovali požiadavky v zmysle prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

!!! POZOR !!!

V rámci jedného zdroja znečisťovania ovzdušia môže byť vymedzených viacero zariadení používajúcich organické rozpúšťadlá, na ktoré sa budú uplatňovať špecifické požiadavky podľa prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

Príklady vymedzenia zariadení používajúcich organické rozpúšťadlá v rámci zdroja znečisťovania ovzdušia:

Kateg. zdroja	Činnosť používajúca organické rozpúšťadlá*															
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
4.19	●										●					
4.20	●											●				
4.33	●	●											●			
4.35	●													●		
4.38 c)	●	●		●												●
4.38 d)	●	●		●												●
4.38 e)	●	●														
6.1		●			●											
6.2 a)		●				●										
6.2 b)		●				●										
6.2 c)		●				●										
6.3 a)		●		●												
6.3 b)		●						●								
6.3 c)		●						●								
6.4 a)		●														
6.4 b)		●														
6.5 a)			●													
6.6	●	●								●						
6.7 a)	●			●						●						
6.7 b)	●			●						●						
6.7 c)	●			●						●						
6.7 d)	●			●						●						
6.7 e)	●			●						●						
6.7 f)	●			●						●						
6.9 d)	●	●								●						
6.9 e)		●														●
6.9 f)		●		●												
6.9 g)	●														●	
6.10 b)		●		●												
6.11		●		●						●	●					

*členenie činností pri ktorých sa používajú OR podľa tejto štúdie (nie v zmysle prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp)

- Hlavná činnosť
- Súvisiaca (vedľajšia činnosť) – napr. potlač obalov na expedícii, alebo značenie finálnych výrobkov a pod.

DEFINÍCIE

VOC = volatile organic compounds – prchavé organické látky

Smernica Európskeho parlamentu a Rady o priemyselných emisiách č. 2010/75/EÚ - čl. 3 bod 45:

„prchavá organická zlúčenina“ je akákoľvek organická zlúčenina, vrátane frakcií krezotolu, ktorá má pri teplote 293,15 K, tlak pár 0,01 kPa alebo viac, alebo ktorá má zodpovedajúcu prchavosť za konkrétnych podmienok použitia;

Zákon č. 137/2010 Z.z. o ovzduší v znp - § 2 písm. o):

prchavou organickou zlúčeninou sa rozumie každá organická zlúčenina antropogénneho a biogénneho pôvodu iná ako metán, schopná tvoriť fotochemické oxidanty reakciou s oxidmi dusíka za prítomnosti slnečného žiarenia,

Vyhláška MŽP SR č. 410 /2012 Z.z. v znp - § 24 ods. 2

Na účely uplatňovania špecifických požiadaviek pre zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá sa rozumie:

písm. a) **organickým rozpúšťadlom** prchavá organická zlúčenina, ktorá sa používa:

1. na rozpúšťanie surovín, výrobkov alebo odpadových látok, samostatne alebo v kombinácii s inými činidlami bez toho, že by prechádzala chemickou zmenou,
2. ako čistiaci prostriedok na rozpúšťanie znečisťujúcich látok,
3. ako rozpúšťadlo,
4. ako disperzné médium,
5. ako prostriedok na úpravu viskozity,
6. ako prostriedok na úpravu povrchového napätia,
7. ako zmäčkovadlo,
8. ako konzervačný prostriedok,

písm. b) **prchavou organickou zlúčeninou** organická zlúčenina, ktorá má pri teplote 20 °C (293,15 K) tlak pár 0,01 kPa a viac alebo ktorá má zodpovedajúcu prchavosť za konkrétnych podmienok použitia vrátane frakcií krezotolu.

TOC = total organic carbon – celkový organický uhlík

Pod TOC sa rozumie množstvo uhlíka obsiahnuté v konkrétnej organickej zlúčenine (OZ).

Je dôležité rozlišovať medzi VOC a TOC, zvlášť vo vzťahu k uplatňovaniu emisných limitov – emisný limit pre odpadové plyny býva obvykle vzťahovaný na TOC, naproti tomu, emisný limit pre fugitívne emisie a ročná bilancia (ako aj blokované schémy jednotlivých činností) sú vzťahované na VOC.

Každú organickú zlúčeninu je možné prepočítať na TOC podľa nasledovného vzťahu:

$$\text{TOC} = m_{\text{OZ}} * K_{\text{TOC/VOC}}$$
$$K_{\text{TOC/VOC}} = x * M_{\text{C}} / M_{\text{VOC}}$$

kde: m_{OZ} - množstvo (hmotnosť) organických zlúčenín v g, resp. kg
 K - prepočítavací koeficient
 x - počet uhlíkov v molekule organickej zlúčeniny
 M_{VOC} - mólová hmotnosť prchavej organickej zlúčeniny v g/mol
 M_{C} - mólová hmotnosť uhlíka (12 g/mol)

Príklad:

Prchavou organickou zlúčeninou v sledovanej činnosti je napr.: etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)

$$K_{\text{TOC/VOC}} = x \cdot M_c / M_{\text{VOC}}$$

$x = 2$ – molekula etanolu obsahuje 2 atómy uhlíka

$$M_c = 12 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{VOC}} = 46 \text{ g/mol}$$

$$K_{\text{TOC/Et}} = 2 \cdot 12 / 46 = 0,52$$

Potom 1 gram etanolu = 0,52 g TOC

Z uvedeného je zrejmé, že univerzálny prepočítavací koeficient „K“ neexistuje. Vždy je nutné poznať konkrétnu zlúčeninu (resp. zlúčeniny), ktoré sa v používaných prípravkoch s obsahom organických rozpúšťadiel v rámci sledovanej činnosti nachádzajú, ich %-tuálne zastúpenie v prípravku a ročnú spotrebu. Prepočítavací koeficient K sa potom určuje na základe vyššie uvedených údajov a pre každú činnosť, resp. zariadenie, obvykle býva špecifický.

!!! POZOR !!!

Prepočítavací koeficient 0,82 uvedený vo Vestníku Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky ročník XVI, čiastka 5/2008, časť III. bod 1. v znení doplnenia vo Vestníku Ministerstva životného prostredia SR, ročník XVII, čiastka 1/2009 v znení zmeny z roku 2011, oprava preklepu na str.1 zo dňa 29.05.2012 sa viaže k emisiám zo spaľovania pohonných hmôt (benzíny, motorová nafta). Uvedený prepočítavací koeficient by nemal byť používaný v prípade zariadení používajúcich organické rozpúšťadlá. V ich prípade je potrebné prepočítavací faktor špecificky určiť (vypočítať) pre každú činnosť samostatne.

Fugitívne emisie

Smernica o priemyselných emisiách č. 2010/75/EÚ - čl. 57 bod 3

„fugitívne emisie“ sú akékoľvek emisie prchavých organických zlúčenín s výnimkou odpadových plynov do ovzdušia, pôdy a vody, ako aj rozpúšťadiel, ktoré sú obsiahnuté v akýchkoľvek výrobkoch, pokiaľ v prílohe VII časť 2 nie je stanovené inak;

Vyhláška MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp - § 2 písm. b)

fugitívnymi emisiami

1. emisie znečisťujúcej látky, ktoré nie sú odvádzané do ovzdušia v odpadových plynoch; sú to emisie, ktoré sa dostávajú do ovzdušia z plošných stacionárnych zdrojov, napríklad emisie zo skladov palív, surovín alebo skládok odpadov alebo z pracovných priestorov, odvetraním cez okná, dvere, svetlíky alebo odsávané vzduchotechnikou,
2. emisie prchavých organických zlúčenín zo zariadení používajúcich organické rozpúšťadlá podľa § 4 písm. d), ktoré sa dostávajú do ovzdušia inak ako v emisiách odpadových plynov, zahŕňajú sa sem emisie cez okná, dvere, svetlíky alebo odsávané vzduchotechnikou, ako aj emisie do pôdy, vody a emisie zo zvyškov organických rozpúšťadiel vo výrobkoch, ak v prílohe č. 6 štvrtej časti, nie je ustanovené inak,

NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY A MOŽNOSTI OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK – VŠEOBECNE PRE VŠETKY VYMEDZENÉ ZARIADENIA POUŽÍVAJÚCE ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Najlepšie dostupné techniky (z anglického Best available techniques - BAT) musia zabezpečiť lepšiu úroveň ochrany životného prostredia ako dovtedy používané techniky. Prevádzky spadajúce pod Smernicu o priemyselných emisiách (tzv. Smernicu IED) - 2010/75/EÚ a sú vymedzenými zariadeniami v zmysle prílohy č.1 k zákonu o integrovanej prevencii a kontrole znečistenia NR SR č. 39/2013 Z.z. v znení neskorších zmien a predpisov (ďalej len Zákon o IPKZ), majú, resp. budú mať nastavené limity BAT- AEL v príslušných Záveroch o BAT. V ostatných prevádzkach sa dajú/môžu aplikovať vybrané z navrhnutých techník podľa Záverov o BAT. V niektorých prípadoch by ale využitie týchto techník mohlo byť pre „podprahové“ prevádzky (prevádzky nespádajúce pod Zákon o IPKZ) kontraproduktívne. Preto treba vždy veľmi dobre zvážiť ekologický prínos konkrétnej techniky a ekonomické náklady na jej zavedenie a udržanie.

Pre návrh najlepších dostupných techník si možno vymedziť nasledovné oblasti:

- skladovanie rozpúšťadiel a manipulácia s nimi,
- výber vhodného technologického zariadenia resp. procesu,
- používané materiály s obsahom organických rozpúšťadiel,
- inštalácia koncového odľučovacieho zariadenia.

1.1.1 SKLADOVANIE ROZPÚŠŤADIEL A MANIPULÁCIA S NIMI

- zabezpečiť, aby pracovníci boli vyškolení na predchádzanie a zabezpečenie prípadných únikov rozpúšťadiel,
- vypracovať a dodržiavať interné usmernenie týkajúce sa organizačného zabezpečenia odpadového hospodárstva pri úniku organických rozpúšťadiel aj pri bežnej prevádzke,
- identifikovať oblasti, kde by mohlo prísť k úniku organických rozpúšťadiel a zabezpečiť vhodnú preventívnu ochranu z pohľadu ochrany podzemných vôd– napr. nepriepustná podlaha, zdvojenie dna a pod.,
- vykonávať pravidelné prehliadky skladovacích a prevádzkových priestorov,
- zabezpečiť skladovanie organických rozpúšťadiel v uzavretých kontajneroch,
- skladovať len také množstvá organických rozpúšťadiel, ktoré sú potrebné pre zabezpečenie najbližších potrieb v prevádzke,
- zabezpečiť primeranú veľkosť nádrží na skladovanie organických rozpúšťadiel,
- ak je to možné, mať nádrže vybavené vizuálnymi alebo zvukovými signálmi pre prípad preplnenia
- vypracovať samostatné plány pre malý únik organického rozpúšťadla a pre veľký únik organického rozpúšťadla,
- ak je to možné, zaviesť systémy na automatické dávkovanie farieb, ich výmenu a čistenie a minimalizovať priamu manipuláciu s prípravkami s obsahom organických rozpúšťadiel obsluhou, (minimalizuje sa tým riziko úniku organických rozpúšťadiel)
- využívať pri manipulácii s nádobami obsahujúcimi organické rozpúšťadlá na transport vozík s kontajnerom aby sa predišlo možnému úniku organických rozpúšťadiel,
- v ideálnom prípade zabezpečiť odsávanie alebo zachytávanie pár aj pri prečerpávaní organických rozpúšťadiel z cisterny do prevádzkových skladovacích nádrží a pri nakladaní a vykladaní nádob s organickými rozpúšťadlami.

1.1.2 VÝBER VHDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO ZARIADENIA, RESP. PROCESU A POUŽÍVANÝCH MATERIÁLOV S OBSAHOM ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Nižšie je uvedený prehľad najlepších dostupných techník, ktoré nahrádzajú štandardné techniky využívajúce organické rozpúšťadlá a minimalizujú vplyv na životné prostredie.

Vždy však treba systematicky vyhodnotiť, ktorá náhrada má aj environmentálny prínos. Je vhodné, aby prevádzkovateľ mal vypracovaný a zavedený napr. Plán minimalizácie použitia organických rozpúšťadiel v procese. Výber techniky povrchovej úpravy je obmedzený typom činnosti, tvarom a typom podkladu, na ktorý sa náter aplikuje, požiadavkami na kvalitu, potrebou vzájomnej kompatibility materiálov, spôsobov sušenia a vytvrdzovania.

Možné zmeny v procesoch, ktoré vedú k zníženiu spotreby organických rozpúšťadiel:

- tenšie vrstvy náteru,
- zníženie počtu používaných farieb (používaná farebná škála),
- efektívnejšie dávkovanie farieb – napr. optimalizácia rozstrekovania sprejom,
- použitie náterov, farieb alebo lepidiel na báze vody, kde je organické rozpúšťadlo čiastočne nahradené vodou – pri takejto náhrade treba zväžiť skutočný environmentálny prínos: napr. pri lakovaní plastov je možné takto nahradiť len prípravky používané pre nátery na časti, ktoré sa používajú v interiéri, pri kovových častiach je lepšia krycia schopnosť, pri syntetických náteroch, dá sa nanieť tenšia vrstva, pri vodou riediteľných farbách je dlhšia doba zasychania a vyššia možnosť poškodenia náteru a potom nutnosť následnej častejšej reparácie, ako pri syntetickom nátere, čo vedie k zvýšenej spotrebe organických rozpúšťadiel pri následnej oprave. Aj pri vodou riediteľných náteroch sa musí linka čistiť pri každej zmene farebného odtieňa s využitím organických rozpúšťadiel, čím vzniká veľké množstvo nebezpečného odpadu s obsahom organických rozpúšťadiel
- zavedenie farebných blokov pre zníženie potreby čistenia systémov po každej aplikácii
- použitie čistiacich materiálov na báze vody namiesto čistiacich prostriedkov s vysokým podielom organických rozpúšťadiel
- galvanické nanášanie náteru – farba sa disperguje vo vodnom roztoku a na substrát sa nanáša pod vplyvom elektrického poľa (elektroforetické nanášanie),
- využitie náterov, farieb alebo lepidiel, ktoré sa vytvrdzujú UV alebo IČ žiarením – aktiváciou určitých chemických skupín pod týmto žiarením, bez emisií VOC,
- využívanie dvojzložkových lepidiel bez organických rozpúšťadiel zložených zo živice a vytvrdzovača,
- použitie lepidiel tavených zo syntetických kaučukov a živíc bez použitia organických rozpúšťadiel,
- využívanie práškových náterov, kde sa náter nanáša ako jemne rozomletý prášok, ktorý sa potom termálne vytvrdzuje,
- uprednostnenie robotického nanášania pred manuálnym. V prípade, že je manuálne nanášanie nevyhnuté, správne vyškolenie a dobrá zručnosť operátorov (striekačov) môže viesť k zníženiu spotreby organických rozpúšťadiel.

Pre malé a stredné prevádzky môže byť využitie niektorých z uvedených postupov nielen ekonomicky nevýhodné, ale aj ekologicky neprípustné (keď napr. v dôsledku zníženia emisií VOC vo vstupných materiáloch vzniká veľké množstvo „nového“ druhu odpadu, niekedy s veľmi vysokým obsahom OR), čo je v rozpore so základným princípom Smernice IED, ktorý stanovuje, minimalizáciou znečisťovania jednej zložky životného prostredia nesmie viesť k prenášaniam znečistenia do inej zložky ŽP. Najjednoduchšie sa teda javí riešenie náhrady materiálov s organickými rozpúšťadlami za vodou riediteľné materiály (napr. nátery, farby, ...). No aj táto náhrada môže mať svoje nevýhody, predovšetkým v súvislosti s vyššími prevádzkovými nákladmi (vyššia spotreba elektrickej energie, dlhšia doba taktu výroby, vyššia kazovosť výsledného produktu, častejšie opravy, a pod.). Z vyššie uvedených dôvodov je dôležité zhodnotiť celkové posudzované kapacity a náklady spojené s implementáciou týchto opatrení.

Zhodnotenie výhod a nevýhod náhrady tradičných systémov s organickými rozpúšťadlami sa vodouriediteľné farby z pohľadu malého a stredného prevádzkovateľa je zhrnuté v nasledovnej tabuľke:

Výhody	Nevýhody
<ul style="list-style-type: none"> • nízky obsah VOC – chráni životné prostredie aj zdravie ľudí 	<ul style="list-style-type: none"> • kratšia životnosť a vyššia doba spotreby – farba sa dá využívať kratší čas, čo u malého a stredného prevádzkovateľa predstavuje problém – farba zaschne pred využitím balenia – produkovanie zbytočného odpadu
<ul style="list-style-type: none"> • minimálny zápach, resp. systémy bez pachovej stopy (zápachu) 	<ul style="list-style-type: none"> • umývanie výrobných liniek je stále nutné vykonávať s využitím OR, neodpadá problém s produkciou nebezpečného odpadu s obsahom OR (niekedy je dokonca jeho produkcia vyššia ako v prípade konvenčných systémov)

Výhody	Nevýhody
<ul style="list-style-type: none"> • nehorľavosť 	<ul style="list-style-type: none"> • vodou riediteľné farby potrebujú dlhšiu dobu sušenia aj vyššiu teplotu, pri požiadavke na kvalitné nátery je nutné obstarat' sušiacu kabínu – obstarávanie náklady niekoľko tisíc eur + zvýšené prevádzkové náklady na spotrebu energií a údržbu, čo môže byť pre malého prevádzkovateľa ekonomicky neúnosné
<ul style="list-style-type: none"> • na riedenie (zmenu viskozity NH pred použitím) nie je potrebné organické rozpúšťadlo 	-

1.1.3 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

V prípadoch, keď náhrada organického rozpúšťadla v používanom prípravku, alebo zníženie jeho obsahu, nie je možné, vykonané opatrenia neprinesli očakávaný výsledok, na zníženie emisií VOC sa môžu použiť aj rôzne techniky tzv. koncového odlučovania VOC. Najbežnejšie používané sú nasledovné zariadenia:

REKUPERATÍVNA TERMICKÁ OXIDÁCIA

Pri rekuperatívnej termickej oxidácii sú odpadové plyny s obsahom VOC čistené priamym spaľovaním (oxidáciou) organických látok obsiahnutých v odpadovom plyne.

Funkčný princíp

Jedná sa o pomerne jednoduchý systém pozostávajúci z:

- centrálnej oceľovej spaľovacej komory s plynovým horákom,
- integrovaného spalínového výmenníka tepla so zväzkom trubiek usporiadaných do kruhu,
- ventilátora pre transport čisteného odpadového plynu.

Čistený odpadový plyn najskôr prechádza integrovaným výmenníkom tepla, kde sa prehreje. Z výmenníka vystupuje do spaľovacej komory s plynovým horákom, v ktorom sa odpadový plyn nahreje na reakčnú (prevádzkovú) teplotu, obvykle medzi 700 - 800°C.

Veľkosť komory je dimenzovaná tak, aby bola doba zdržania čisteného plynu na reakčnú teplotu po dobu minimálne jednej sekundy. V komore dochádza k spáleniu VOC a vzniká CO₂ a H₂O a uvoľneniu reakčného tepla. Toto teplo je následne v integrovanom výmenníku predané privádzanému znečistenému odpadovému plynu.

Táto technológia dosahuje bežne účinnosť čistenia nad 95%. Hranica autotermného procesu, kedy zariadenie už nepotrebuje dodávku externej tepelnej energie (nábehový a stabilizačný horák na zemný plyn) a je úplne sebestačné, sa pohybuje na úrovni cca 3 g_{TOC}/m³.

Typická oblasť použitia

Toto zariadenie je vhodné na čistenie plynu so stredným a vyšším obsahom VOC, cca 3 - 10 g/m³. Z hľadiska objemu čisteného odpadového plynu sa jedná o jednotky schopné čistiť až desiatky tisíc m³/h odpadového plynu. Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie sú chemický priemysel, povrchové úpravy materiálov a výrobkov.

Výhody použitia

- robustnosť zariadenia a spoľahlivosť prevádzkovania,
- vysoká flexibilita zariadenia z hľadiska koncentrácií VOC,
- efektívne využitie odpadového tepla,
- nízke prevádzkové náklady pri používaní zariadenia nad hranicou autotermného prevádzkovania.

REGENERATÍVNA TERMICKÁ OXIDÁCIA

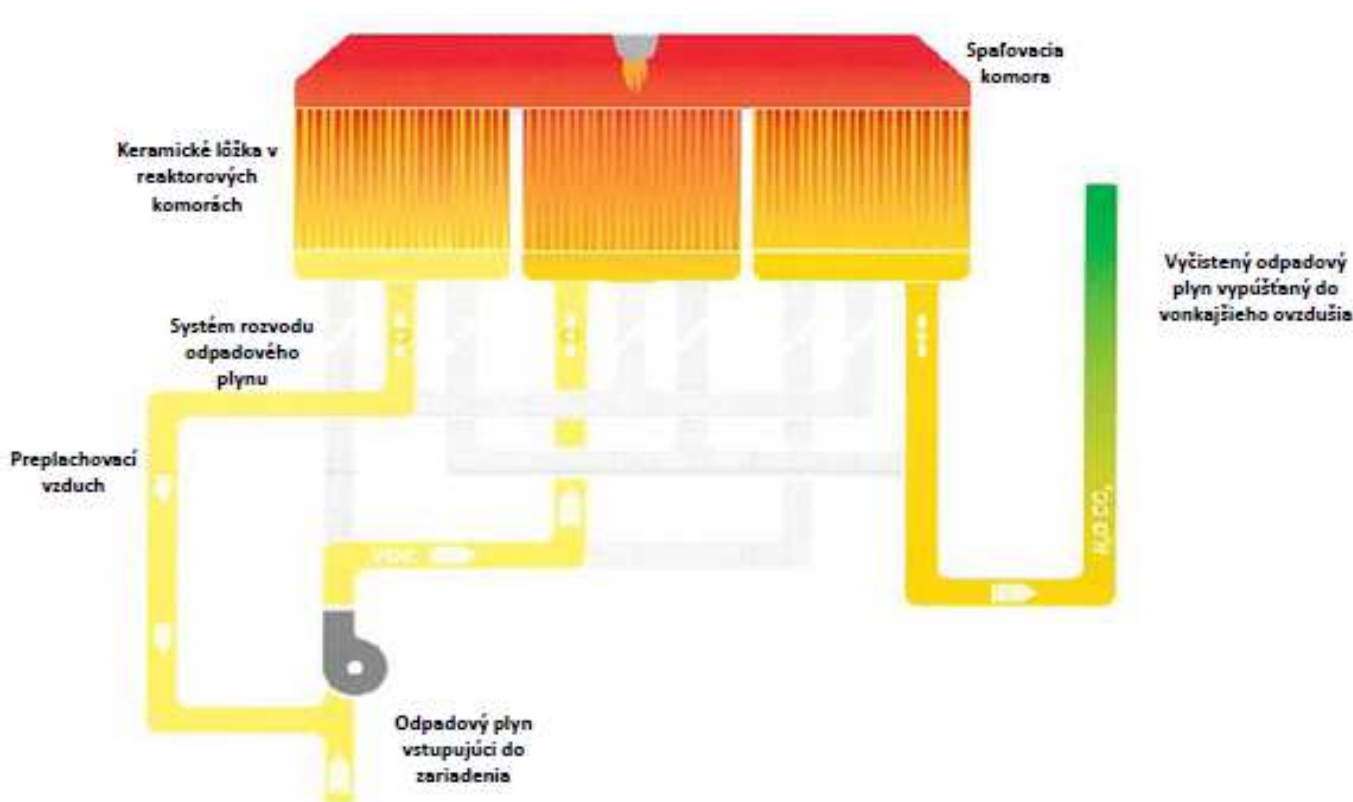
Pri regeneratívnej termickej oxidácii sú odpadové plyny s obsahom VOC čistené priamym spaľovaním (oxidáciou) organických látok obsiahnutých v odpadovom plyne a uvoľnené teplo sa používa na predohrev privádzaného odpadového plynu určeného na čistenie.

Funkčný princíp

Zariadenie pre regeneratívnu termickú oxidáciu obvykle pozostáva z:

- troch komôr (možný počet 2 až 5),
- prepojovacích kanálov s armatúrami,
- ventilátorov na transport čisteného a vyčisteného odpadového plynu.

Komory sú vyplnené keramickým lôžkom, ktoré je tvorené sypanou keramickou náplňou alebo voštinovými monolitmi, ktoré fungujú ako integrovaný výmenný tepelný systém. V hornej časti je spaľovací priestor s plynovým horákom, s ktorým sú komory prepojené.



Zdroj: Odlučovacie zariadenia VOC_ELVAC KOTECHNIKA a.s., Ostrava – Vítkovice, Česká republika

Tento systém pracuje na princípe periodického prepínania prúdenia čisteného vzduchu medzi všetkými reaktorovými komorami. Jedna z nich je vždy vo fáze predávania tepla (predhrievanie vstupujúceho odpadového plynu, ktorý je čistený), druhá vo fáze akumulovania tepla vyprodukovaného plynovým horákom a uvoľneného oxidáciou VOC a tretia komora je vyplachovaná vyčisteným vzduchom.

Predávanie tepla dosahuje účinnosť cca 96%, takže znečistený odpadový plyn vstupujúci do spaľovacieho priestoru je takmer na prevádzkovej teplote zariadenia a prídavným horákom (zvyčajne na zemný plyn) je iba dohrievaný na teplotu spaľovaciú 750 - 850°C. Za týchto podmienok sú prítomné VOC, prípadne CO zo spaľovania zemného plynu, oxidované na CO₂ a H₂O za súčasného uvoľňovania reakčného tepla.

Táto technológia dosahuje bežne účinnosť čistenia nad 95%. Hranica autotermného procesu, kedy zariadenie už nepotrebuje dodávku externej tepelnej energie a je úplne sebestačné, sa pohybuje na úrovni cca 1,5 g_{TOC}/m³.

Typická oblasť použitia

Tieto zariadenia sú vhodné pre čistenie vzduchu so stredným obsahom VOC, cca 2 - 5 g/m³. Z hľadiska objemu čisteného vzduchu sa jedná o jednotky schopné čistiť desiatky tisíc m³/h odpadového plynu. Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie sú chemický priemysel, povrchové úpravy materiálov a výrobkov, tlačiarne a farmaceutický priemysel.

Výhody použitia

- nízke prevádzkové náklady priameho spaľovania v oblasti optimálneho použitia,
- prijateľná nákupná cena,
- robustnosť zariadenia a spoľahlivosť prevádzky,
- flexibilita zariadenia s hľadiska premenlivej koncentrácie VOC.

REKUPERATÍVNA KATALYTICKÁ OXIDÁCIA

Pri rekuperatívnej katalytickej oxidácii sú odpadové plyny s obsahom VOC čistené spaľovaním (oxidáciou) organických látok obsiahnutých v odpadovom plyne na katalyzátore.

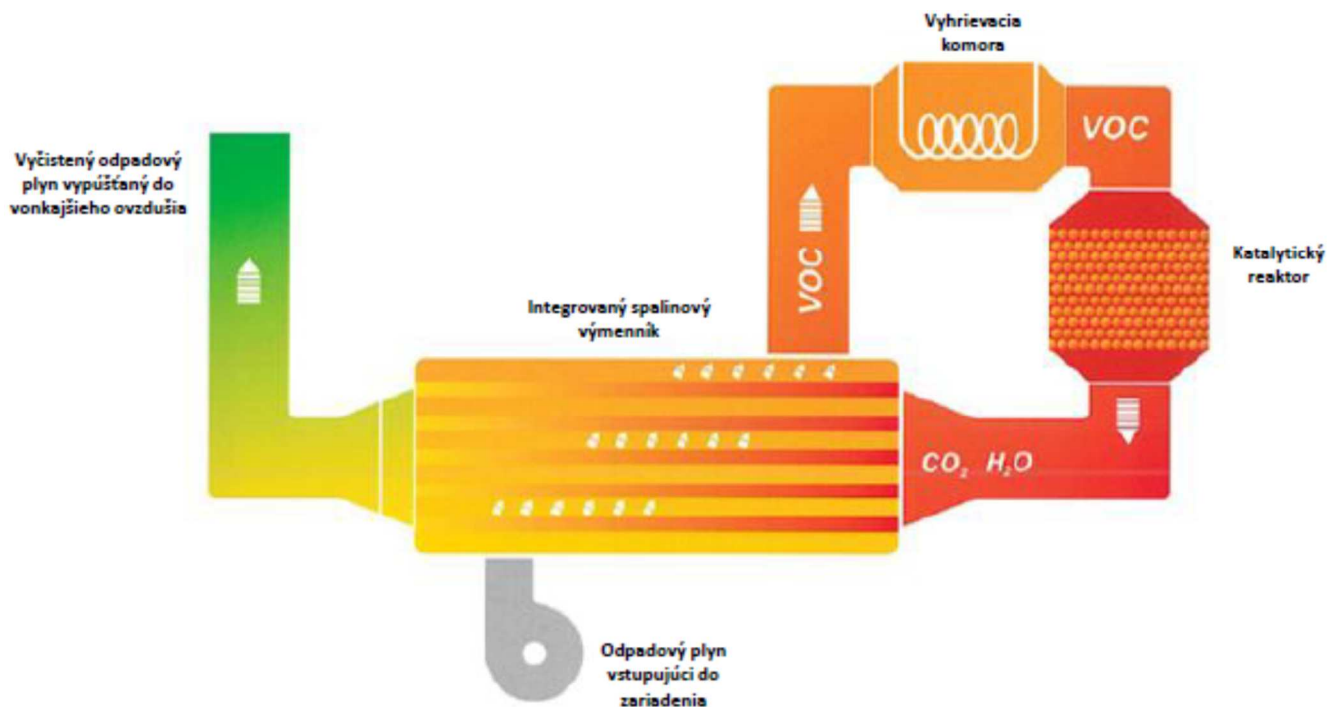
Funkčný princíp

Jedná sa o jednoduchý systém pozostávajúci z:

- katalytického reaktora s uloženou katalytickou vrstvou (granulovaná náplň alebo voštinové monolity),
- predradeného spalínového výmenníka tepla,
- vykurovacích komôr (ohrievačov) a
- ventilátora pre transport čisteného odpadového plynu.

Čistený vzduch či iný procesný plyn najskôr prechádza výmenníkom tepla, kde sa prehreje. Za výmenníkom nasleduje vyhrievacia komora (s elektrickými vyhrievacími telesami, prípadne s plynovým horákom), v ktorej sa vzduch, ak je to potrebné, nahreje na prevádzkovú teplotu katalytickej reakcie, zvyčajne nad 300°C.

Priechodom cez katalytické lôžka v reaktore sú VOC v odpadovom plyne oxidované na CO₂ a H₂O. Výhodou je, že katalytická oxidácia prebieha pri nízkych teplotách, pri ktorých sa netvorí oxid dusíka. Pri katalytických reakciách sa uvoľní teplo, ktoré je následne vo výmenníku predané prichádzajúcemu znečistenému odpadovému plynu.



Zdroj: Odlučovacie zariadenia VOC_ELVAC KOTECHNIKA a.s., Ostrava – Vítkovice, Česká republika

Toto zariadenie dosahuje bežne účinnosť nad 95%, v prípade potreby sa dá úpravami dosiahnuť aj vyššia účinnosť. Hranica autotermného procesu, kedy zariadenie už nepotrebuje dodávku externej tepelnej energie a je úplne sebestačné, sa pohybuje na úrovni cca 2 g_{TOC}/m³.

Typická oblasť použitia

Technológia je vhodná na čistenie plynu so stredným a vyšším obsahom VOC, cca 2 - 6 g/m³. Z hľadiska objemu čisteného odpadového plynu sa jedná o jednotky až desiatky tisíc m³/h. Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie sú tlačiarne, chemický priemysel, farmaceutický priemysel, povrchové úpravy materiálov a výrobkov.

Výhody použitia

- relatívne nízka nákupná cena vzhľadom k objemu čisteného odpadového plynu,
- robustnosť zariadenia a spoľahlivosť prevádzky,
- vysoká flexibilita zariadenia z hľadiska koncentrácií aj prítokov vzduchu,
- veľmi nízke prevádzkové náklady pri používaní zariadenia nad hranicou automatického prevádzkovania.

REGENERATÍVNA KATALYTICKÁ OXIDÁCIA

Pri regeneratívnej katalytickej oxidácii sú odpadové plyny s obsahom VOC čistené oxidáciou organických látok obsiahnutých v odpadovom plyne na katalyzátore.

Funkčný princíp

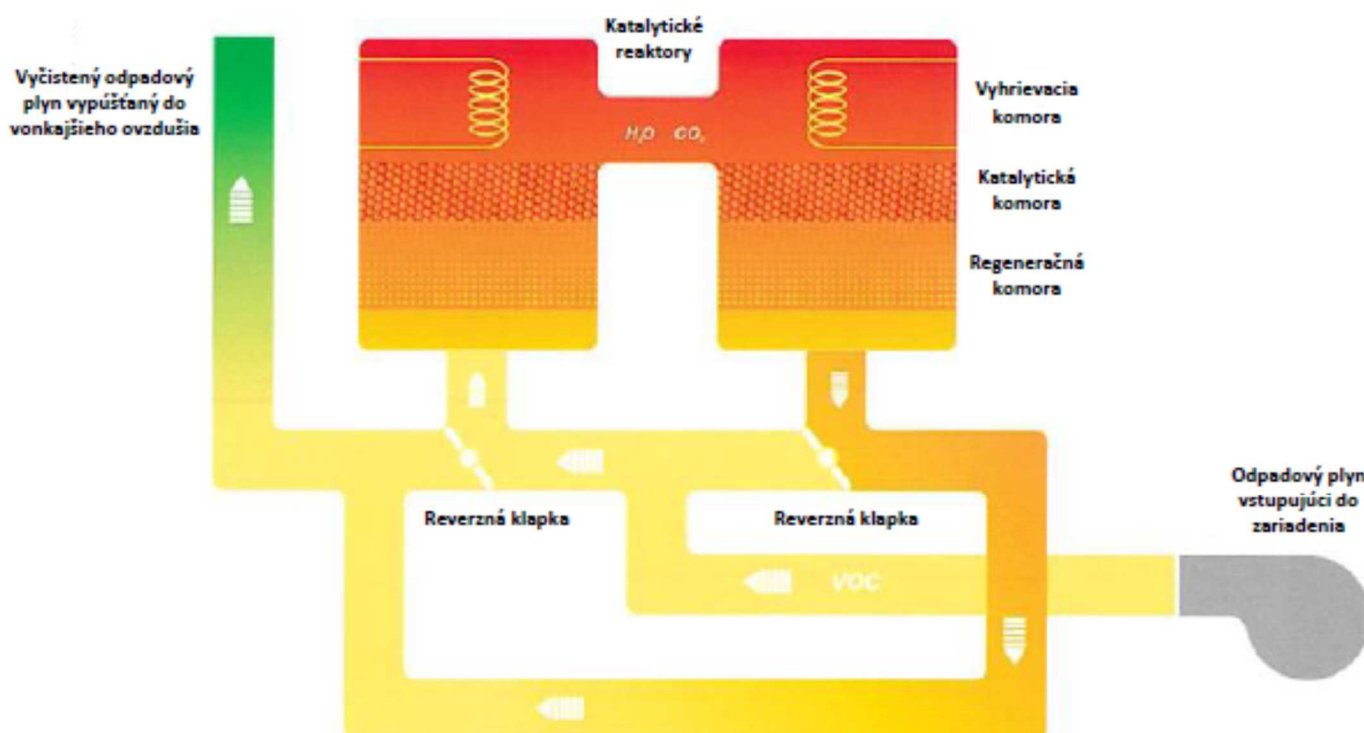
Zariadenie pre regeneratívnu katalytickú oxidáciu pozostáva z:

- dvoch reaktorov (komôr),
- expanznej časti na vyrovnanie koncentračných výchylek v systéme,
- ventilátorov na transport čisteného a vyčisteného odpadového plynu.

V dolnej časti oboch reaktorov (generačná komora) sa nachádza keramická výplň (Raschigové krúžky, keramické voštiny). Nad keramickou výplňou je katalytická komora s vrstvou katalyzátora (granulovaná náplň alebo voštinové monolity). V hornej časti, kde sú reaktory prepojené spojovacím článkom, sú vykurovacie komory s elektrickými vykurovacími telesami, prípadne horákom na zemný plyn alebo LPG.

Tento systém pracuje na princípe periodického prepínania smeru prúdenia čisteného odpadového plynu medzi oboma reaktormi (komorami). Znečistený vzduch najprv prechádza ohriatou keramickou výplňou prvého reaktoru, kde sa nahreje na prevádzkovú teplotu katalytickej reakcie.

Priechodom cez katalytické lôžko prvého aj druhého reaktora sú VOC v čistenom odpadovom plyne oxidované na CO_2 a H_2O , pričom sa uvoľní reakčné teplo. Toto teplo je s účinnosťou cca 96 % následne akumulované v keramickej náplni druhého reaktoru. V jednom smere prúdenia keramická náplň prvého reaktoru chladne, v druhom reaktore sa nahrieva. Preto je generátor doby reverzného smeru prúdenia periodicky prepínaný.



Zdroj: Odľučovacie zariadenia VOC_EL VAC KOTECHNIKA a.s., Ostrava – Vítkovice, Česká republika

Táto technológia dosahuje bežne účinnosť čistenia nad 95%. Hranica autotermného procesu, kedy zariadenie už nepotrebuje dodávku externej tepelnej energie (zvyčajne elektrickej) a je úplne sebestačné, sa pohybuje na úrovni cca $0,55 \text{ g}_{\text{TOC}}/\text{m}^3$.

Zariadenie je možné odstaviť bez potreby jeho vychladnutia. Po odstávke, netrvajúcej viac ako približne jednu pracovnú zmenu, sa môže jednotka okamžite naštartovať do režimu katalytického spaľovania bez nároku na jej vyhriatie na prevádzkovú teplotu. Naakumulované teplo je dostatočné pre naštartovanie katalytickej reakcie.

Typická oblasť používania

Technológia je vhodná pre čistenie plynov s nízkym a stredným obsahom VOC, cca $0,3 - 3,0 \text{ g}/\text{m}^3$. Z hľadiska objemu čisteného odpadového plynu sa jedná o jednotky až desiatky tisíc m^3/h . Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie sú tlačiarne, chemický priemysel, farmaceutický priemysel, povrchové úpravy materiálov a výrobkov, laminovanie, odmasťovanie a čistenie povrchov.

Výhody použitia

- najnižšie prevádzkové náklady priameho spaľovania typického použitia,
- robustnosť zariadenia a spoľahlivosť prevádzkovania pri vysokej účinnosti oxidácie,
- flexibilita zariadenia z hľadiska koncentrácií VOC aj prietokov vzduchu,
- prijateľná nákupná cena.

ZEOLITOVÝ ROTAČNÝ KONCENTRÁTOR

Účelom rotačného zeolitového koncentrátora je skoncentrovanie prchavých organických látok (VOC) zastúpených v nízkych koncentráciách vo veľkých objemoch odpadového plynu do malého objemu vzduchu s vysokým obsahom VOC.

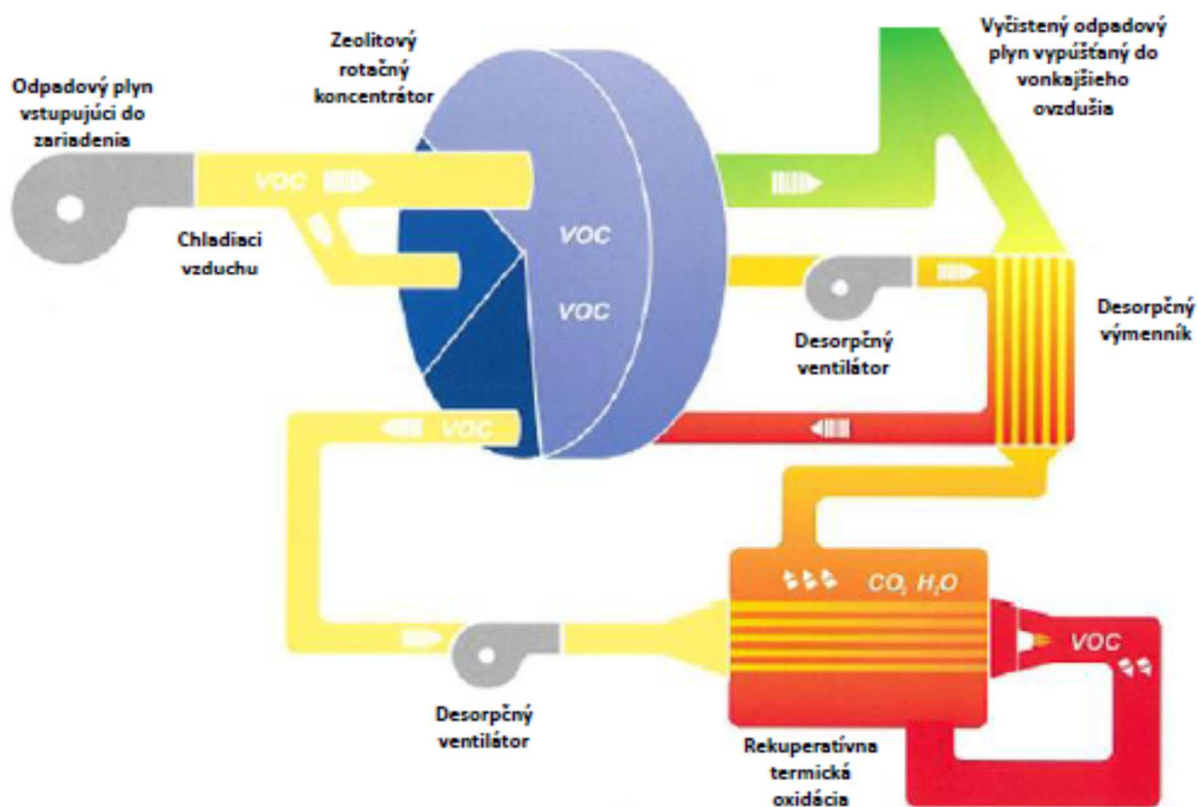
Funkčný princíp

Veľké objemy znečisteného vzduchu prechádzajú otáčajúcim sa adsorpčným diskom (rotorom). Disk je rozdelený na tri časti:

- adsorpčná zóna (najväčšia plocha, cca 80%),
- chladiaca zóna
- desorpčná zóna.

V adsorpčnej časti sú VOC adsorbované na vrstve zeolitu (syntetický hlinito-kremičitánový keramický adsorbent) nanesej na lamelách z minerálnych vlákien alebo sú zachytávané v aktívnom uhlí. Vyčistený odpadový plyn, zbavený VOC, odchádza do vonkajšej atmosféry. Účinnosť záchytu VOC je zvyčajne cca 95%.

Časť čisteného odpadového plynu je z hlavného prúdu oddelená a využitá najskôr ako chladiaci vzduch pre ochladzovanie zeolitej výplne pred jej opätovným použitím (chladiaca časť) a potom, po prechode desorpčným výmeníkom, ako desorpčný vzduch po vytesnení VOC z vrstvy zeolitu (desorpčná časť).



Zdroj: Odlučovacie zariadenia VOC_EL VAC KOTECHNIKA a.s., Ostrava – Vítkovice, Česká republika

Tento vzduch s vysokou koncentráciou VOC (jednotky g/m^3) je odvádzaný priamo do jednotky termickej, prípadne katalytickej oxidácie. Teplo, ktoré v tejto jednotke vzniká (z plynového horáku aj spálením VOC) je čiastočne využité k predhriatiu vstupujúceho odpadového plynu a v následnom desorpčnom výmeníku, k nahriatiu desorpčného vzduchu.

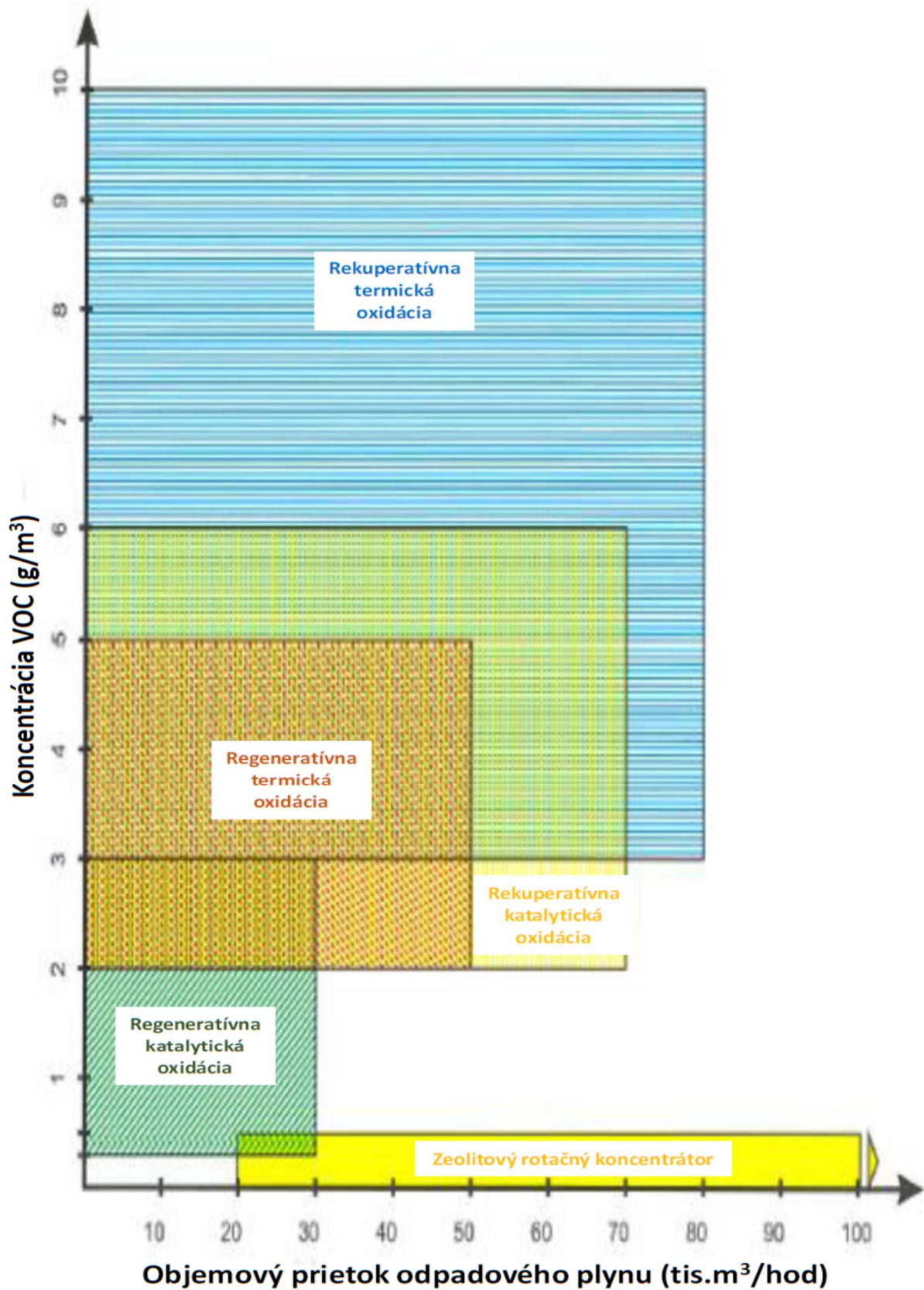
Typická oblasť použitia

Toto zariadenie je vhodné pre nízke koncentrácie VOC ($50 - 500 \text{ mg}/\text{m}^3$) a veľké objemy čisteného vzduchu na úrovni desiatok až stoviek tisíc m^3/h . Obmedzujúcimi parametrami sú vysoká vlhkosť vstupujúceho vzduchu a obsah tuhých prachových častíc. Tieto problémy sa musia vyriešiť pred privedením odpadového plynu do tejto jednotky. Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie sú tlačiarne, chemický priemysel, povrchové úpravy materiálov a výrobkov, laminovanie.

Výhody použitia

- nízka nákupná cena vzhľadom k objemu vyčisteného odpadového plynu,
- najnižšie prevádzkové náklady v oblasti typického používania,
- flexibilita zariadenia z hľadiska koncentrácií aj prítokov odpadového plynu,
- požiarne bezpečnosť (v porovnaní s aktívnym uhlím),
- dlhá životnosť adsorpčného materiálu.

Oblasti typického použitia, resp. inštalovania jednotlivých typov koncových odlučovacích zariadení, v závislosti od koncentrácie VOC v odpadovom plyne a jeho objemového prietoku, sú uvedené na nasledovnom obrázku:



Zdroj: Odlučovacie zariadenia VOC_ELVAC KOTECHNIKA a.s., Ostrava – Vítkovice, Česká republika

BIOFILTRÁCIA

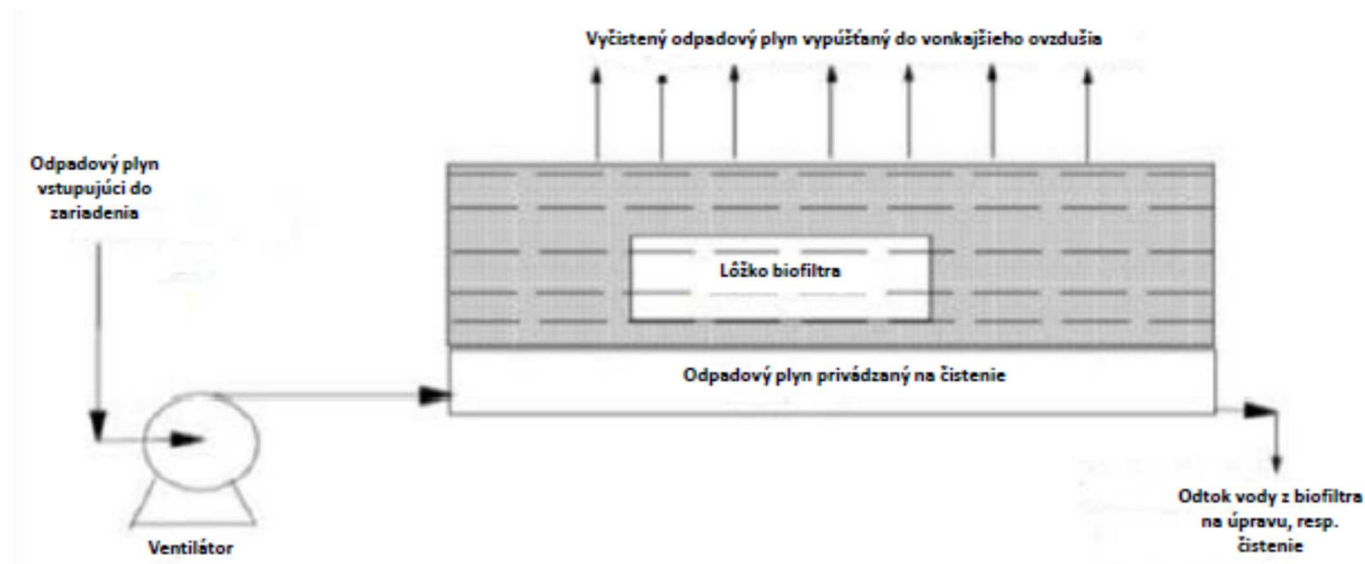
Biofiltrácia je čistenie vzduchu založené na využití mikroorganizmov na rozklad alebo biotransformáciu organických znečisťujúcich látok alebo pachových látok. Mikroorganizmy (nižšie huby, baktérie, kvasinky) využívajú organické látky väčšinou ako zdroj energie na svoj rast a rozmnožovanie.

Funkčný princíp

Princíp biologického rozkladu plyných látok spočíva v tom, že molekuly VOC sa sorbujú na povrchu biofilmu, ktorý sa vytvára na pevných časticiach náplne – biofilmu. Biofiltrácia je niekoľkostupňový proces. Prvým krokom je rozpustenie molekúl znečisťujúcich látok vo vode, nasleduje transport molekuly biofilmom k bakteriálnej bunke a transport molekuly cez bunkovú membránu do baktérie. Tam prebieha samotný metabolizmus a rozklad znečisťujúcich látok.

Na elimináciu znečisťujúcich látok v plynnom stave sa využíva niekoľko biologických technológií. Princíp je pri všetkých rovnaký, odlišné sú len technické riešenia. Najznámejšie a najviac používané je čistenie vzduchu v biofiltroch s pevným lôžkom.

Biofilter s pevným lôžkom je najjednoduchšia alternatíva z hľadiska technického riešenia aj investičných nákladov. Má však najnižšiu odbúravaciu kapacitu v jednotkovom objeme zariadenia. Princípna schéma biofiltra s pevným lôžkom je na nasledovnom obrázku:



Zdroj: <https://www.slideshare.net/AshishkumarYadav3/biofilters-for-control-of-air-pollution>

Ďalšími technickými alternatívami sú kropený biofilter a biovypieranie. Kropený biofilter sa využíva predovšetkým na elimináciu znečisťujúcich látok rozpustných vo vode. Biovypieranie je najvhodnejšie na odstraňovanie vo vode rozpustných znečisťujúcich látok, avšak s vyššími vstupnými koncentraciami, prípadne na odstraňovanie pevných častíc.

Typická oblasť použitia

Biofiltrácia je veľmi vhodná pri výskyte jednej alebo dvoch VOC ľahko rozpustných vo vode v nízkej koncentrácii v odsávanom odpadovom plyne. Obyčajne sa nepoužíva pri odpadových plynch s veľkým množstvom rôznych druhov VOC (zmes VOCs). Pri vyššej koncentrácii znečisťujúcich látok (približne 1,5 až 2,0 g/m³) sú ekonomicky výhodnejšie oxidačné metódy (termická a/alebo katalytická oxidácia). Obmedzujúcimi parametrami sú nutnosť dotovania biofiltra

odpadovým plynom aj v čase odstávok, prítomnosť biologických jedov a obsah tuhých prachových častíc. Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie, sú laminátovne a farmaceutické prevádzky.

Výhody použitia:

- jednoduchá konštrukcia,
- vysoká efektívnosť pre selektívne VOC a pachové látky.

Nevýhody použitia:

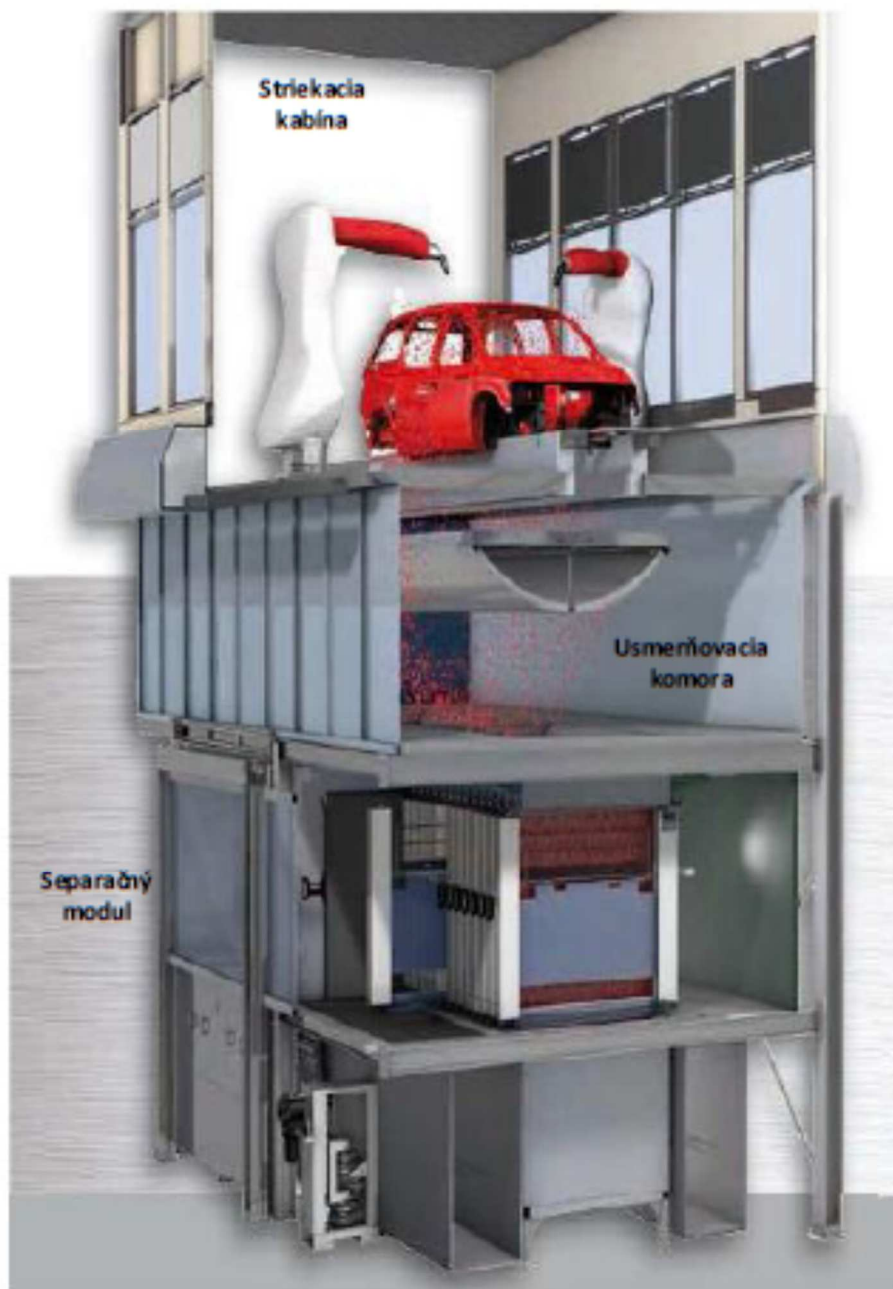
- priestorová náročnosť,
- optimálna pracovná teplota biofiltra je 18 – 32°C (preto je v lete potrebné jeho chladenie),
- teplota biofiltra by nemala na dlhší čas klesnúť pod 8°C (v zimnom období je preto potrebné vyhrievanie),
- možnosť vysušenia lôžka biofiltra, ktorého opätovné zvlhčenie býva technicky aj ekonomicky náročné, optimálna vlhkosť lôžka dosahuje takmer úplné nasýtenie vodou (95%),
- chýlostivosť náplne na kolísanie koncentrácie, intoxikáciu alebo prekyslenie a prach,
- v prípade dlhšie trvajúcich prevádzkových odstávok je potrebné dotovanie biofiltra „živinami“ = VOC,
- prúd vzduchu môže dosahovať maximálnu rýchlosť 100 – 400 m³ za hodinu na m² filtračného povrchu.

ELEKTROSTATICKÝ SEPARAČNÝ SYSTÉM - E-SCRUB (EISENMANN)

Účelom elektrostatického separačného systému je zachytávanie prestrekov farieb a lakov priamo v striekacej kabíne a tak znižovať predovšetkým emisie TZL.

Funkčný princíp

V striekacej kabíne prúdi vzduch zhora nadol. Prestreky farieb a lakov ostávajú v pracovnom prostredí kabíny v podobe aerosólov. Tieto prestreky sú núteným obehom vzduchu „vťahované“ do odstreďovacej sústavy. Zvyčajne je v striekacích kabínach inštalovaná vodná clona.



Zdroj: NEW-GENERATION ELEKTROSTATIC OVERSPRAY SEPARATION SYSTEM E-SCRUB V.2, EISENMANN, Böblingen, Nemecko

E-scrub pracuje na princípe elektromagnetického poľa a riadeného pohybu aniónov a katiónov. Častočky lakov a farieb sú priamo v striekacej pištoli robota nabíjané elektrickým nábojom. Pri nanášaní na upravovaný povrch výrobku, ktorý je nabitý opačne, sa určitá časť aerosólu NH nezachytí na výrobku a vzduchom v kabíne je strhávaná do E-SCRUBu. Vyčistený odpadový vzduch zo striekacej kabíny je z 90% znovu použitý ako cirkulačný vzduch späť v kabíne a len 10% je vypúšťaných do vonkajšieho ovzdušia. Týchto 10% je nahradených čerstvým vzduchom.

Separáčny modul sa nachádza pod striekacou kabínou. Modul obsahuje striedavo usporiadané aktívne a pasívne prvky. V aktívnych prvkoch je koróna pod vysokým napätím, ktorá nabíja všetky častice striekanej NH. Tieto častice potom priťahuje pasívny, uzemnený, modul (deliaca doska). Deliaca doska je pokrytá tenkou vrstvou separačného činidla (separačného gélu). Častice NH priťahované na oddeľovaciu dosku sú zachytávané priamo v separačnom gély. Takto obohatený gél prúdi do zberného zariadenia pod nádržou E-Scrubu. Časť gélu s obsahom prestrekov sa vymyje, zvyšok gélu, sa cez systémú nádrž, vráti späť do kabíny.

Detail separačného modulu je na nasledovnom obrázku:



Zdroj: NEW-GENERATION ELEKTROSTATIC OVERSPRAY SEPARATION SYSTEM E-SCRUB V.2, EISENMANN, Böblingen, Nemecko

Typická oblasť použitia

Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie sú povrchové úpravy materiálov a výrobkov, resp. všetky činnosti, pri ktorých sa NH nanášajú v uzavretých striekacích kabínach.

Výhody použitia

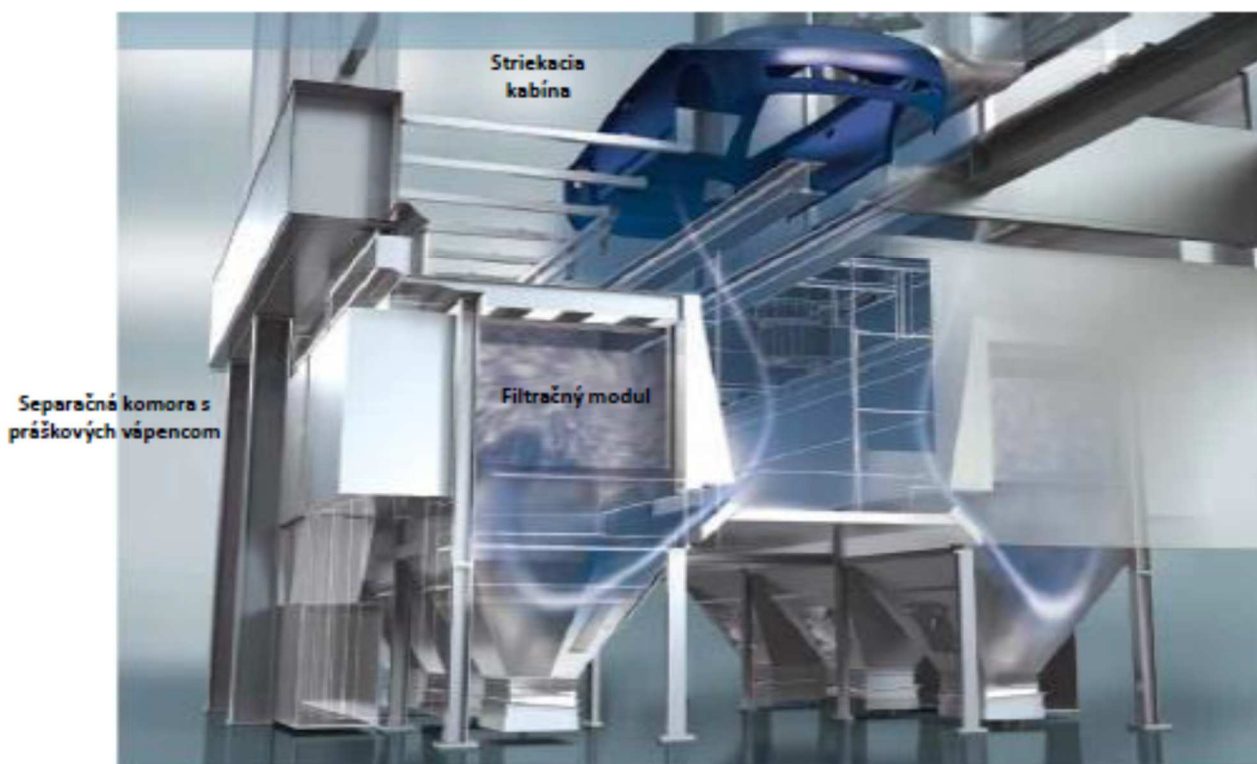
- nízky obsah vlhkosti v odpadovom plyne odvádzanom zo striekacej kabíny,
- nižšia energetická náročnosť lakovania z dôvodu recirkulácie čisteného vzduchu v striekacej kabíne (oproti systémom s vodnou clonou, kde dochádza k 100% nahradeniu privádzaného vzduchu, je v tomto prípade potrebné upravovať len 10% privádzaného čerstvého vzduchu),
- podstatne vyššia účinnosť zachytávania TZL v porovnaní s vodnou clonou,
- zníženie množstva vznikajúcich odpadov s obsahom VOC (kal a kalová voda je nahradená separačným gélom).

SUCHÝ ODLUČOVACÍ SYSTÉM – ECO DRY SCRUBBER (DÜRR)

Účelom tohto suchého separačného systému je zachytávanie prestrekov farieb a lakov do prúdu zvíreného práškoveho vápenca pod striekacou kabínou (do suchej práčky vzduchu) a tak znižovať predovšetkým emisie TZL.

Funkčný princíp

Častice farieb a/alebo lakov sú zo striekacej kabíny strhávané prúdiacim vzduchom pod ňu, k suchému scrubberu (do suchej práčky). V tomto zariadení sa prestreky NH zachytávajú na kompaktnej vrstve zvíreného mletého vápenca. Pred zahájením filtračného procesu (striekanie farbou v striekacej kabíne) je čerstvý filtračný materiál – práškový vápenec, potrubím privedený do násypky odlučovača. Vzduchové trysky rozvíria suchý ochranný materiál a spôsobia jeho cirkuláciu spolu so vzduchom, ktorý prichádza zo striekacej kabíny. Častice ochranného materiálu priľnú na povrch filtra a celého filtračného modulu ako uzatvorená kompaktná ochranná vrstva. Toto zabráni priamemu kontaktu prestrekov farby s povrchom filtra a prevažne aj s vonkajšími časťami filtračného modulu. V striekacej kabíne prúdi vzduch zhora nadol okolo automobilovej karosérie a strháva prebytočné častice farby dole k separátoru farby (Scrubber), ktorý je umiestnený pod striekacou kabínou. Vzduch obsahujúci časti prebytočnej farby je nasávaný cez povrch filtrov potiahnutých vrstvou vápenca, ktorý viaže na seba farbu a vytvára tak filtračný koláč. Odpor filtra je monitorovaný meraním diferenčného tlaku. Po dosiahnutí max. poklesu tlaku na čistej strane filtra je automaticky spustené čistenie filtra. Ochranný materiál s časticami zachytenej farby padá do násypky a zostáva na filtračnom obvode. Po dosiahnutí nasýtenia ochranného materiálu farbou je tento materiál odstránený a nahradený novým. Vyprázdňovanie násypky filtra je prevádzkané automaticky. Filtračné zariadenie je umiestnené pod striekacími kabínami a je koštrukčne riešené tak, že priestor vstupu štrbín odpadového plynu s obsahom prestrekov z lakovania je umiestnený vo vzduchotenej komore pod podlahou striekacej kabíny. Táto komora koštrukčne oddeľuje ostávajúcu časť práčky vzduchu od priestoru znečisteného farbou.



Zdroj: <https://www.durr.com/en/products/paint-shop-application-technology/overspray-separation/ecodryscrubber/>

Tento separačný systém slúži predovšetkým na znižovanie emisií TZL. Časť prefiltrovanej vzdušiny (cca 80%) môže byť opätovne privedená do striekacej kabíny a časť (cca 20%) je vypúšťaná do vonkajšieho ovzdušia.

Typická oblasť použitia

Typickými zdrojmi znečisťovania ovzdušia, kde tieto zariadenia nachádzajú uplatnenie, sú povrchové úpravy materiálov a výrobkov, resp. všetky činnosti, pri ktorých sa NH nanášajú v uzavretých striekacích kabínach.

Výhody použitia

- nízky obsah vlhkosti v odpadovom plyne odvádzanom zo striekacej kabíny,
- nižšia energetická náročnosť lakovania z dôvodu recirkulácie čisteného vzduchu v striekacej kabíne (oproti systémom s vodnou clonou, kde dochádza k 100% nahradeniu privádzaného vzduchu, je v tomto prípade potrebné upravovať len 20% privádzaného čerstvého vzduchu),
- vysoká účinnosť účinnosť zachytávania TZL,
- vznik odpadu, ktorý je možné energeticky zhodnotiť (cementárne, spaľovne), prípadne použiť na ďalšie spracovanie pri výrobe bitúmenových zmesí, solidifikácii kvapalného odpadu, a pod.

I. POLYGRAFIA

(NAJMÄ TEPELNÝ ROTAČNÝ OFSET, PUBLIKAČNÁ ROTAČNÁ HÍBKOTLAČ VRÁTANE KNÍHTLAČE, OSTATNÉ ROTAČNÉ HÍBKOTLAČE, FLEXOGRAFIA, ROTAČNÁ SIEŤOTLAČ NA TEXTIL, KARTÓN A LEPENKU, LAKOVANIE A LEPENIE, LAMINOVANIE)

Tlač je definovaná ako akákoľvek reprodukčná činnosť textu a/alebo obrázkov, pri ktorých sa pomocou nosiča obrázkov prenáša atrament na akýkoľvek druh povrchu. Zahŕňa súvisiace lakovanie, nanášanie a laminovanie.

Tepelná (akcidenčná) ofsetová rotačná tlač je definovaná ako tlač pomocou nosiča obrázkov, v ktorom je tlačiacia a netlačiacia oblasť v rovnakej rovine, kde podávač pod tlakom znamená, že materiál, ktorý sa má vytlačiť, je privádzaný do stroja z kotúča a nie vo forme samostatných listov (hárkov). Netlačiacia plocha je upravená tak, aby priťahovala vodu a tým odmietala atrament. Oblasť tlače je upravená tak, aby prijímala a prenášala atrament na povrch, ktorý sa má vytlačiť. Odparovanie prebieha v peci, kde sa vytlačený materiál zahrieva teplým vzduchom.

Nanášanie lepidiel a lakov je definované ako činnosť, ktorou sa na pružný materiál aplikuje lak alebo adhezívny náter (lepidlo) na účely neskoršieho utesnenia obalového materiálu. Lakovanie je definované ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa vytvára jedna alebo viacnásobná súvislá vrstva náteru.

Laminovanie súvisiace s tlačovou činnosťou je definované ako prífnutie dvoch alebo viacerých flexibilných materiálov na vytvorenie vrstvy.

Ďalšie bežné tlačiarenské techniky, ako je ofsetová tlač za studena alebo digitálna tlač, nespádajú do pôsobnosti prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

Nasledujúce tlačové činnosti, spadajúce do prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp, sú riešené v samostatných častiach:

- tepelná ofsetová rotačná tlač - pozri činnosť A.I,
- publikačná rotačná hĺbkotlač - pozri činnosť B.I,
- ostatná rotačná hĺbkotlač, flexografia, rotačná sieťotlač, lepenie, laminovanie a lakovanie - pozri činnosť C.I.

I.A AKCIDENČNÁ OFSETOVÁ ROTAČNÁ TLAČ

A.1.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Podľa definície je VOC akákoľvek organická zlúčenina, ktorá pri teplote 293,15 K (20°C) má tlak pár 0,01 kPa alebo viac alebo má zodpovedajúcu prchavosť za určitých podmienok použitia. V prípade ofsetovej technológie je dôležitá druhá časť definície VOC, pretože atramentové oleje sú v sušiarňach zahrievané a za týchto podmienok majú podobnú prchavosť ako látky s tlakom pary > 0,01 kPa pri 20°C.

Akcidenčná ofsetová rotačná tlač (Heat Set Web Offset – HSWO) sa používa na tlač výrobkov s nákladom viac ako 10 000 kópií. Približne 50 % všetkých katalógov a 40 % všetkých časopisov sa vyrába touto technikou tlače, zvyšok sa zvyčajne vyrába publikačnou rotačnou hĺbkotlačou (len v zahraničí). Ďalšími typickými produktmi heatsetovej ofsetovej rotačnej tlače sú cestovné brožúry, reklamný materiál a farebné knihy (len vo vysokých nákladoch, ináč sa knihy tlačia hárkovým ofsetom).

Heatsetové tlačiarske stroje dokážu tlačiť 8 až 40 strán časopisu za každú otáčku. Tlač je realizovaná po obidvoch stranách (výsledkom je až 80 strán na každú otáčku) pomocou štyroch štandardných atramentov: čierna, modrá, žltá a purpurová. V niektorých strojoch je možné použiť ďalšie farby a laky.

Namiesto plnenia ustanovených emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií (redukčný plán) podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

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

A.1.2 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 LÁTOK

A.1.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Hlavnými zdrojmi emisií VOC sú:

- proces sušenia,
- použitie rozpúšťadiel (zvyčajne izopropanolu) v tlmiacom roztoku,
- čistenie strojového zariadenia.

Oblasti tlačových a netlačových miest na tlačovej forme, ktoré sa používajú pri ofsetovej tlači, majú rôzne vlastnosti materiálu:

- hydrofóbne (olejofilné) oblasti, ktoré prijímajú tlačovú farbu a
- hydrofilné oblasti, ktoré priťahujú vodný vlhčiaci roztok a odpudzujú tlačovú farbu (tento prístup je v kontraste s inými tlačovými technikami, kde sú tlačové plochy voči netlačovým plochám vyvýšené pri tlači z výšky alebo zahĺbené pri hĺbkotlači).

Emisie je možné minimalizovať znížením podielu izopropanolu v tlmiacom roztoku použitím nízko prchavých alebo neprchavých čistiacich prípravkov a zavedením účinného koncového čistenia odpadových plynov pre emisie VOC z tlače (v súčasnosti sa vyvíjajú náhrady za atramenty emitujúce VOC). Ak je v tlmiacom roztoku nahradený izopropanol, môže sa vyžadovať zaučenie a určitá manuálna zručnosť personálu, aby sa predišlo chybám pri tlači, ktoré sa vyskytnú, ak je hladina izopropanolu nízka (< 3 obj.%).

Zníženie prchavosti čistiacich prípravkov vedie k zníženiu emisií VOC. Bezúdržbové čistiace prípravky môžu byť použité na automatické čistenie valčekových systémov a na ručné čistenie valčekov a zásobníkov atramentu. Pravidelné čistenie stroja je možné vykonať pomocou systémov bez VOC.

A.1.2.1.1 TLAČ

Heatsetová ofsetová rotačná tlač je charakterizovaná nasledovne:

- tlač na papier z kotúča (nie jednotlivých listov),
- prechod tlačovej farby nepriamo z tlačovej formy pomocou ofsetového valca (valca s gumovým návlekom) na tlačový papier. Táto nepriama technika zabraňuje obrusovaniu tlačovej formy ako nosiča tlačového obrazu,
- použitie ohriateho vzduchu (do 260°C) na urýchlenie sušenia tlačových farieb. (Iné metódy ofsetovej tlače používajú tlačové farby schnúce „za studena“, kde farba schne zapíjaním do papiera). Schnutie oxidačnou polymerizáciou (chemicky reakciou s okolitým vzduchom) sa využíva pri hárkových ofsetových tlačových strojoch.
- heatsetové ofsetové rotačné stroje tlačia na papier rýchlosťou 30 000 až 100 000 obrátov za hodinu. Rýchlosť určuje dĺžku sušiča (až 18 m), aby sa umožnila retenčná doba 1 sekundy potrebná na vysušenie tlačovej farby.

Tepelné (heatsetové) ofsetové rotačné tlačiarenské stroje majú zdvojené tlačové jednotky pre každú farbu – jedná sa teda o obojstrannú tlač. Tlačové farby a vlhčiaci roztok sa automaticky čerpajú do každej jednotky. Farebníkové valce a valce s vlhčiacim roztokom transportujú tlačovú farbu a vlhčiaci roztok z oddelených zásobníkov na tlačovú formu. Nános tlačovej farby na tlačovú formu sa realizuje viacerými pogumovanými nanášacími farebníkovými valcami až po nanosení vlhčiaceho roztoku na tlačovú formu.

Pretože vlhčiaci roztok počas tlače je neustále kontaminovaný papierovým prachom a tlačovou farbou, cirkulujúci vlhčiaci roztok musí prechádzať cez účinný filter pred tým, ako sa pridá čerstvá voda, izopropanol a ďalšie prísady, aby sa získali požadované vlastnosti pre tlač.

Vlhčiace valce, ktoré sú v styku s tlačovou formou majú na povrchu textilný návlek. Vlhčiaci systém je vybavený chladením. Na úpravu vlhčiaceho roztoku sa používajú prísady na úpravu tvrdosti vody, prípadne sa použije priamo demineralizovaná voda. Tiež sa používajú prísady na úpravu pH na 4,8 až 5,5, antimikrobiálne a antifungicídne prísady. Na úpravu povrchového napätia sa používa izopropylalkohol (izopropanol = IPA = 2-propanol)

Keď sa tlačiar dozvie o chybách pri tlači, tlačová forma a ofsetový valec sa vyčistia, aby sa odstránil prach z papiera alebo prebytočný atrament. Čistenie sa môže vykonať ručne alebo automatickým čistiacim systémom. Automatické systémy používajú čistiace prostriedky pomocou sprejových, kefových alebo tkanivových/utieracích mechanizmov. Okrem takéhoto „ad-hoc“ čistenia sa bežne vykonáva pravidelné čistenie stroja (napríklad po skončení tlače zákazky).

Po vytlačení papier prechádza cez sušiacie zariadenie. Odpadové plyny sa odvádzajú do systému úpravy odpadových plynov (koncové odlučovacie zariadenia). Stroje tepelných tlačiarň sú často uzavreté, hlavne z dôvodov ochrany proti hluku.

A.1.2.1.2 TLAČOVÉ FARBY A ADITÍVA

Tlačové farby na ofsetovú tlač sú založené na olejoch. Je to preto, lebo táto technika používa tlačové jednotky, ktoré priťahujú lipofilné látky (oleje) pre farebné oblasti a hydrofilné látky (na báze vody) pre bezfarebné oblasti.

Ofsetové tlačové farby - heatsety sú založené na minerálnych olejoch s vysokou teplotou varu, ktoré sa neodparujú pri teplote okolitého vzduchu a preto rýchlo nezasychajú. Preto môžu ostávať bez poškodenia v stroji aj niekoľko hodín, napr. počas prestávok na údržbu.

Väčšina obrázkov je vytvorená pomocou troch štandardných farieb a čiernej farby. Preto je čistenie farebných systémov nevyhnutné len vtedy, ak sa používajú ďalšie farby alebo pri bežnom čistení stroja. Heatsetové atramenty zvyčajne obsahujú približne 35% oleja. Asi 85% obsahu oleja v atramentoch sa v sušiarňi odparí pri 180°C - 300°C. Z toho dôvodu sa v sušiarňi odparí asi 30% celkového množstva vstupných VOC.

Pri bežných tlačových jednotkách musí procesná voda pevne priliehať k povrchu, aby oddelila tlač z netlačenej oblasti. To si vyžaduje konštantnú úroveň pH. Preto sa vo výrobnéj vode používajú aditíva na stabilizáciu rovnováhy vody na atramentovej tlačovej jednotke a na zníženie povrchového napätia vody.

Bežne sa používajú dve hlavné prísady:

- ISOPROPANOL A • izopropylalkohol, 2-propanol ("izopropanol" alebo "IPA") na zníženie povrchového napätia,
- soli na reguláciu úrovne pH.

Namiesto izopropanolu sa niekedy používa etanol. Ďalšími prísadami sú: roztok fosfátovej kyseliny, arabská guma, inhibítory korózie, zmáčacie činidlo, stimulátor sušenia, fungicíd, protipeniace činidlo. Izopropanol a etanol nielenže znižujú povrchové napätie, keď sa vlhký roztok prepravuje na tlačiarenskú platňu, ale tiež ochladzujú tlačový systém (odparovaním) a zabraňujú tiež rastu mikroorganizmov v tlmiacom roztoku.

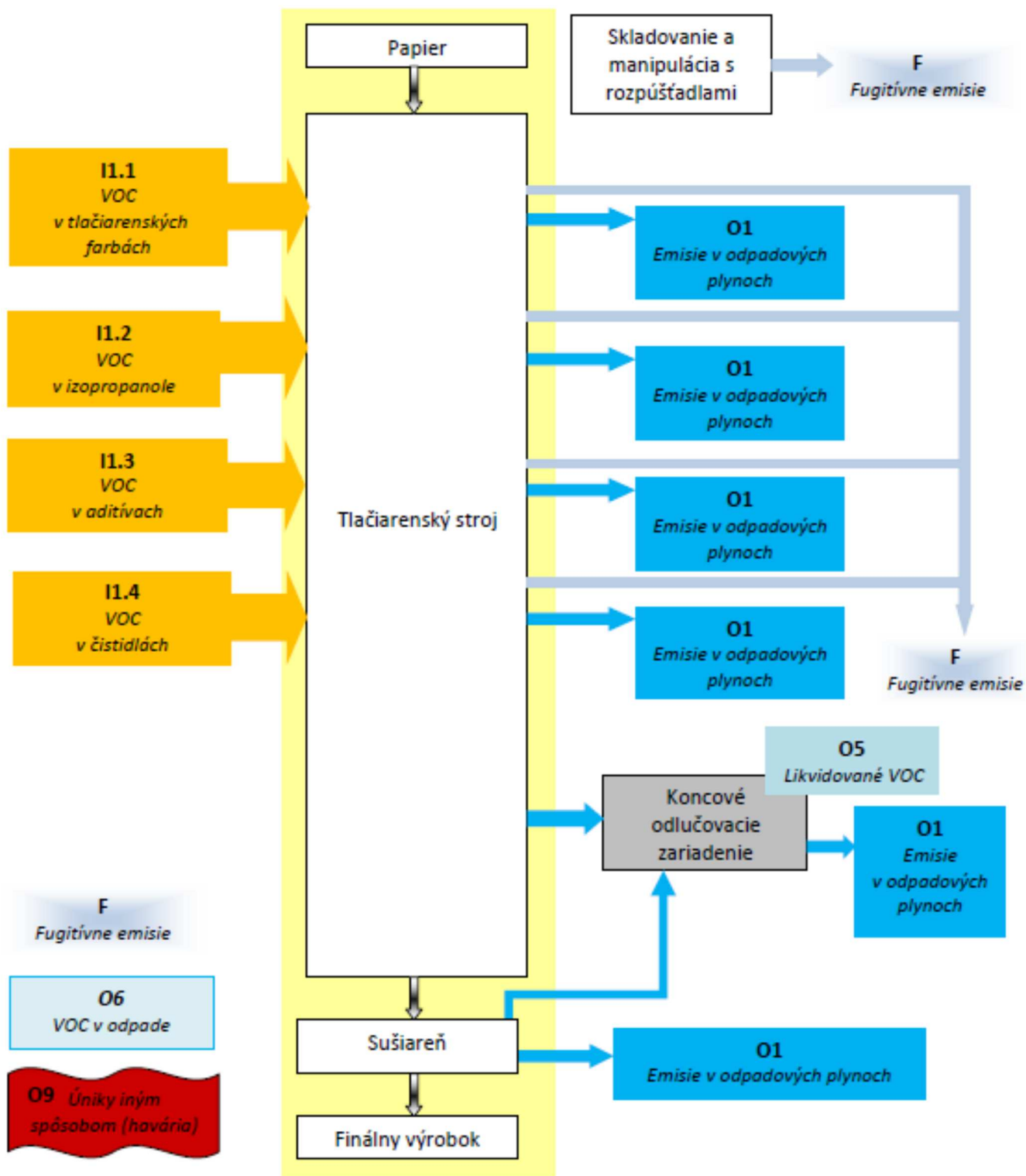
Za podmienok použitia (v sušiarňi) je prchavosť organických rozpúšťadiel v heatsetových atramentoch porovnateľná s prchavosťou látok s tlakom pár > 0,01 kPa pri 20°C.

Podľa smernice SPE sa zvyšky rozpúšťadiel v hotových výrobkoch nemajú považovať za súčasť fugitívnych emisií. VOC sú emitované v sušiarňi z atramentov, z tlmiaceho roztoku a - v prípade čistenia počas prepravy papiera - z čistiacich prípravkov. Odpadové plyny s obsahom VOC sú odvedené do termického oxidačného zariadenia. Ak nie je v odpadových plynch dostatočné množstvo VOC na udržanie minimálnej teploty plameňa (asi 2 g/m³), používa sa zemný plyn ako prídavné (nábehové a stabilizačné) palivo.

A.1.2.1.3 ČISTENIE

Prchavé organické rozpúšťadlá sa bežne používajú na čistenie stroja a všetkých jeho častí (hlavne tlačové jednotky, atramentové nádrže a početné valce). Väčšina ofsetových strojov s heatsetom má automatické systémy na čistenie farebníkových valcov. Dodatočné týždenné ručné čistenie celého stroja sa považuje za správnu prevádzkovú prax údržby.

A.1.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 1: Heatset web offset printing

A.1.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

A.1.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Pri tejto tlačiarenskej technike sa používajú nasledujúce látky relevantné pre VOC:

- 1. **Atramenty – tlačové farby** sú zložené z približne 33 - 35% alifatických uhľovodíkov (rozpúšťadiel). Rozpúšťadlá sú vyrobené z minerálneho oleja. Nie sú prchavé pri teplotách okolia, ale v sušiarňi, vzhľadom na prevádzkovú teplotu sušiarne, sú prchavé. Približne 85% olejovej frakcie sa v sušiarňi odparí ako VOC (čo zodpovedá približne 30% celkového množstva VOC z farieb). Zvyšok rozpúšťadla v hotovom výrobku sa nepovažuje za súčasť fugitívnych emisií, pretože nie je prchavý pri okolitých teplotách.
- 2. **Tlmiaci roztok** pozostáva prevažne z vody. Všeobecne obsahuje približne 3% rozpustné soli a od 0% do 20% IPA. Menej často sa v tlmiacom roztoku, namiesto IPA, používa etanol. Pri 20°C má izopropanol tlak pár približne 4 kPa a etanol približne 5,9 kPa. Obidve sú preto klasifikované ako VOC.
- 3. Na zníženie obsahu izopropanolu v tlmiacom roztoku sa používajú **prísady** na báze menej prchavých alebo neprchavých organických zlúčenín (často glykolov). Obsah VOC týchto prísad môže kolísať od 0% do 30%. Zvyčajne je to približne 3%, čo vedie ku konečnej koncentrácii 0 - 1% VOC v tlmiacom roztoku.
- 4. **Čistiace prípravky** sú založené najmä na uhľovodíkoch. Aromatické uhľovodíky majú dobré čistiace vlastnosti, ale ich použitie bolo obmedzené z dôvodov ochrany zdravia. Spoločnými čistiacimi prostriedkami sú najmä alifatické uhľovodíky s tlakom pár 0,1 - 11 kPa pri 20°C (100% VOC, bod vzplanutia 30 - 80°C). V nižšej miere sa nachádzajú aromatické uhľovodíky. Olejové čistiace prostriedky sú založené na prírodných olejoch, vysokovriacich minerálnych olejoch alebo ich zmesiach (0% VOC, tlak pár < 0,01 kPa pri 20°C, bod vzplanutia > 100°C).

A.1.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri akcidenčnej ofsetovej rotačnej tlači sa používa široká škála rozpúšťadiel, hlavne izopropanol, etanol, glykoly ako prísady tlmiaceho roztoku a prevažne alifatické uhľovodíky na čistenie. V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekursorami tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania rozpúšťadiel,
- procesu tlače (hlavne z tlmiaceho roztoku),
- čistenia (automatické a ručné).

Emisie VOC vo vode sa vyskytujú pri zneškodňovaní vlhčiaceho roztoku.

Technologické a procesné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd. Tento proces vytvára odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktorý je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo úniku emisií do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

Čistiace prostriedky môžu obsahovať aromatické uhľovodíky, ako je xylén a toluén. Tieto látky majú väčší vplyv na ľudské zdravie ako aromatické uhľovodíky.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa nachádzajú vo zvyčajne používaných tlačových farbách a čistiacich prostriedkoch používaných pri akcidenčnej ofsetovej rotačnej tlači:

Rozpúšťadlo	CAS	Riziková veta	Výstražné upozornenie
Izopropanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Etylénglykol	107-21-1	H302 H373	Škodlivý po požití. Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
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.

A.1.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Nasledujúce časti popisujú potenciálne náhrady za VOC (používajúce systémy bez VOC a s redukovaným obsahom VOC). Emisie VOC sú výsledkom núteného sušenia olejových uhľovodíkových rozpúšťadiel v tlačiarenských farbách (atramentoch). Týmto emisiám je možné sa vyhnúť iba prispôbením procesu tlače. V týchto tlačiarenských strojoch nie je možné používať UV atramenty (sušenie pomocou ultrafialového svetla bez emisií VOC), pretože rýchlosť tlače je príliš vysoká.

Nahradenie je teda možné pre tieto dva hlavné zdroje emisií:

- izopropanol v tlmacom roztoku,
- čistiace prostriedky na báze VOC (pre čistenie technologického zariadenia).

Toto je možné vykonať nasledovne:

- vyhnite sa úplnému použitiu tlmiaceho roztoku - toto sa musí kombinovať s temperovaním valcov, použitím prispôbených atramentov, tlačových jednotiek a zariadení na vývoj dosiek,
- zníženie obsahu izopropanolu v tlmacom systéme a jeho nahradenie špeciálnymi prísadami - vyžaduje si to presné meranie všetkých prísad, špeciálnych valcových materiálov, udržiavanie čistej a chladnej procesnej vody s konštantným obsahom soli a riadenie teploty a vlhkosti okolitého vzduchu v tlačiarňi,
- úprava tvrdosti vody a jej pH môže optimalizovať koncentráciu izopropanolu v tlmacom roztoku a tým znížiť jeho spotrebu,
- používanie neprchavých výrobkov na čistenie technologického zariadenia, na tlačové valce a čistenie nádrží - nahradenie prchavých čističov prípravkov organickými látkami, ktoré majú tlak pár < 0,01 kPa; pre pravidelné ručné čistenie tlačového stroja je možné použiť techniku čistenia pomocou suchého ľadu (CO₂).

A.1.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

A.1.4.1.1 NAHRADENIE TLMIACEHO ROZTOKU BEZVODÝMI OFSETOVÝMI DOSKAMI

Nahradenie celého tlmiaceho roztoku (a súvisiacich emisií VOC z izopropanolu a iných prísad) sa môže dosiahnuť pomocou bezvodých ofsetových dosiek. Sú to dosky, ktoré majú špeciálny náter, čím sa eliminuje spotreba tlmiaceho roztoku (izopropanolu) a tým aj emisie VOC, dochádza tiež k zníženiu množstva odpadovej vody.

A.1.4.1.2 ÚPLNÁ SUBSTITÚCIA IZOPROPANOLU V TLMIACOM ROZTOKU

Nahradenie izopropanolu v tlmiacom roztoku môže byť praktickejšie ako zmena celého ofsetového tlačového systému. Zníženie izopropanolu na nulu, bez straty kvality tlače, je možná iba na strojoch inštalovaných po roku 2000, pretože staršie stroje nemajú vhodné systémy na aklimatizáciu valcov a staršie valce nie je možné nastaviť s dostatočnou presnosťou.

Tiež boli vyvinuté špeciálne aditíva – prísady, ktoré znižujú povrchové napätie vody a zabraňujú rastu mikroorganizmov. Prídavné látky obsahujú až 30% organických uhľovodíkov (najmä glykolov) a niektoré z nich sú klasifikované ako VOC. Na dosiahnutie celkového zníženia emisií VOC zo zariadenia, môžu byť, odpadové plyny s obsahom glykolov likvidované v termickom oxidačnom zariadení.

A.1.4.1.3 ČISTIACE PROSTRIEDKY BEZ VOC

Čistiace prostriedky bez VOC nielenže vylučujú emisie, ale taktiež výrazne zlepšujú zdravie a bezpečnosť na pracovisku kvôli zníženým rizikám horľavosti. Aj ich skladovanie je menej nákladné.

S čistiacimi prostriedkami, ktoré sú olejovitými látkami, treba zaobchádzať opatrne. Pri používaní týchto materiálov by pracovníci mali používať rukavice. Rozliatie môžu spôsobiť, že podlahy sú klzké a môže to viesť k väčšiemu riziku nehôd. Rozliatie môže tiež viesť k znečisteniu tlmiaceho roztoku a tlačových jednotiek. Môže to spôsobiť chyby tlače a čo môže vyžadovať opätovnú tlač a súvisiace zvýšenie emisií a odpadov. Vhodné školenie zamestnancov môže pomôcť zabrániť nesprávnej prevádzkovej praxi.

Zatiaľ čo automatické systémy na čistenie bez VOC vytvárajú veľké množstvo kvapalného odpadu (čistiace prostriedky zmiešané s vodou a nečistotami), predbežné čistiace systémy s VOC vytvárajú tuhý odpad (textil nasiaknutý špinavými čistiacimi prípravkami). Manipulácia a vhodná úprava odpadu je často jednoduchšia pri tuhom, ako kvapalnom odpade.

Na regeneráciu čistiacich prostriedkov je možné použiť membránovú filtráciu, čo je energeticky účinnejšie ako destilácia. Membránová filtrácia nie je ani zdrojom VOC, kvôli vysokej teplote varu čistiacich prostriedkov.

Namiesto obvyklých prchavých produktov (prípravkov na čistenie) sa môžu použiť bežné bezvzduchové, vysokovriace čistiace prostriedky ("HCA") alebo čistiace prostriedky na báze rastlinného oleja bez obsahu VOC. Na efektívne čistenie je potrebné menšie množstvo a môže sa zriediť až do 50% vody. Výsledné zníženie spotreby plne kompenzuje ich vyššiu cenu. Tieto čistiace prostriedky však vyžadujú nové pracovné postupy. Výrobky s nízkou prchavosťou často nepracujú ihneď, keď sa nanášajú na čistený povrch. Musia sa opláchnuť vodou - ako druhý krok. Preto prechod na netradičné látky na čistenie vyžaduje od pracovníkov, aby upravili svoje pracovné postupy. Keď sa takéto čistiace prostriedky aplikujú ručne, musia sa používať šetrne, pretože ak kvapkajú do stroja, môžu spôsobiť chyby tlače.

Automatické čistiace systémy sa často musia prispôbiť tak, aby umožňovali používanie čističov bez VOC, pretože sú potrebné oveľa menšie množstvá (asi 50%) a kanály a otvory musia byť prispôbené tak, aby poskytovali rovnaké množstvá po celej dĺžke valcov. Niektoré zariadenia z elastických materiálov nie sú odolné voči používaniu mastných čistiacich prostriedkov.

A.1.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

A.1.4.2.1 ČIASTOČNÁ SUBSTITÚCIA IZOPROPANOLU V TLMIACOM ROZTOKU

Miera, do akej je možná redukcia izopropanolu, závisí od jednotlivých strojov. Podiel organických zlúčenín v tlmiacich roztokoch by nemal vo všeobecnosti presiahnuť 10% v prípade starších zariadení a 5% v prípade nových zariadení. Používanie prídavkov s nízkym obsahom izopropanolu, môže byť obmedzené požiadavkou na kvalitu tlače.

Ďalšie zníženia možno dosiahnuť vtedy, ak sa optimalizujú podmienky procesu. Redukcie sa najlepšie stanovujú v malých krokoch, čím sa zaručuje, že každý redukčný krok sa testuje minimálne na obdobie 2 až 3 mesiace, pričom sa dodržiavajú tlačové charakteristiky pri každej redukčnej úrovni. Pre zníženie izopropanolu je nevyhnutné, aby sa charakteristiky tlmiaceho roztoku udržiavali konštantné. Zloženie roztoku musí byť stabilné. Na udržanie konštantnej teploty je potrebný chladič.

Zníženie emisií vyplývajúce zo substitúcie izopropanolom závisí od použitých počiatočných úrovní. Keďže hlavná časť VOC z tlačových farieb je likvidovaná v termickom zariadení, fugitívne emisie z izopropanolu predstavujú približne 80% emisií VOC (zvyšných 20% je z čistiacich prostriedkov). Takže substitúciou izopropanolom sa dá vyhnúť väčšej časti emisií VOC. Ak sa napríklad úroveň koncentrácie izopropanolu v tlmiacom roztoku zníži z 10% na 5%, môže sa dosiahnuť zníženie celkových emisií VOC o 40%.

Substitúcia izopropanolu má nielen priame zdravotné výhody: skladovanie nehorľavých substitučných látok nesie menšie riziko, a preto si vyžaduje menej bezpečnostných opatrení. Pri použití náhradných látok sa spotrebuje viac energie v procese chladenia pracovného priestoru a valcov, pretože odparenie izopropanolu má chladiaci účinok v stroji. Okrem toho je potrebná energia na presnejšie meranie a filtrovanie vlhčiaceho roztoku, aby sa zabezpečila kvalita tlače.

Isopropylalkoholové náhrady, ako sú látky proti znečisteniu a niektoré glykoly, môžu mať škodlivé účinky na ľudské zdravie. Preto by sa mala venovať osobitná pozornosť kartám bezpečnostných údajov s cieľom zabezpečiť, aby sa používali najmenej škodlivé výrobky.

A.1.4.2.2 NAHRADENIE ČISTIACICH PROSTRIEDKOV VOC POMOCOU ČISTIACICH PROSTRIEDKOV S NÍZKYM OBSAHOM VOC

Prchavé organické rozpúšťadlá s nízkou prchavosťou sa môžu použiť namiesto tradičných čistiacich prostriedkov s vysokou prchavosťou (tlak pár 3 - 11 kPa pri 20°C s tlakom pary okolo 0,1 kPa pri 20°C a bodoch vzplanutia približne 60°-80°C).

Rovnako, ako pri čistiacich prostriedkoch, ktoré nie sú VOC, prechod na organické látky s nízkou prchavosťou vyžaduje flexibilné pracovné postupy, ale existujú prevádzkové výhody. Tieto produkty je možné riediť až do 50% vody, čo vedie k menšej spotrebe a zníženiu nákladov.

Automatické čistiace systémy môžu byť prispôsobené tak, aby používali nízke prchavé čistiace prostriedky ako flexibilné materiály a objem dávok nemusí byť dostatočný.

A.1.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak nie je možná náhrada VOC v prípravkoch používaných na tlač a čistenie, pre zníženie emisií VOC sa môžu použiť aj preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a rôzne techniky koncového znižovania. Bežne sa uplatňujú nasledujúce opatrenia:

A.1.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Aby sa dosiahli nízke hladiny izopropanolu, je potrebné jeho presné dávkovanie, ako aj presné dávkovanie ostatných prísad. To si vyžaduje použitie presných meracích a dávkovacích zariadení. Tradičné metódy merania hustoty a konvenčné dávkovanie bez merania sú nedostatočné. Na trhu sú infračervené a ultrazvukové meracie systémy, ktoré sú presnejšie.

Akumulované znečistenie prachu a atramentu v tlmiaacom roztoku môže byť problémom, pretože pri nízkych hladinách izopropanolu hrozia častejšie chyby tlače. Filtre s vysokou účinnosťou znižujú kontamináciu, ale sú náchylné na upchatie, takže sa bežne používajú paralelné filtre s automatickým prepínaním. Alternatívne sa môžu použiť membránové filtre s automatickým čistiacim systémom.

Pri práci so zníženou hladinou izopropanolu je nevyhnutné udržiavať konštantný výkon valcov. To vyžaduje pravidelnú údržbu, vrátane kalibrácie, ako aj zabezpečenie hydrofilných vlastností povrchu valca, aby sa zaručil konštantný prívod vody.

Na dosiahnutie zníženej koncentrácie izopropanolu v tlmiaacom roztoku môžu byť konvenčné valce nahradené valcami potiahnutými špeciálnym povrchom hydrofilnej gumy alebo hydrofilnou keramikou. V záujme optimalizácie výsledkov s automatickým čistením sa v rôznych častiach čistiaceho zariadenia môžu použiť rôzne typy kefiek.

Celkové zníženie emisií VOC z izopropanolu a čistiacich prostriedkov sa môže tiež dosiahnuť uplatnením opatrení dobrej prevádzkovej praxe, napr.:

- školenie pracovníkov na posúdenie a zlepšenie podmienok procesu pred zvýšením hladiny IPA v tlmiaacom roztoku,
- školenie pracovníkov, aby pri ručnom čistení nosičov obrazov, častí strojov a strojov používali čo najmenšie množstvá čistiacich prostriedkov,
- školenie pracovníkov, aby sa zabránilo úniku čistiacich prostriedkov,
- školenie pracovníkov o tom, ako zabrániť emisiám z rozliatia počas manipulácie alebo prepravy a z otvorených kontajnerov (pôvodný materiál, ako aj použité čistiace prostriedky a handry),
- uchovávanie predimpregnovaných handier v uzavretej nádobe pred použitím a po ich použití.

A.1.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

A.1.6.1 EFEKTÍVNE VYUŽÍVANIE EMISIÍ ROZPÚŠŤADIEL

Bežne sa používa tepelná úprava a využitie energie na sušenie tlačových farieb. Spätné získavanie rozpúšťadla nie je efektívna alternatíva, pretože regenerovaná frakcia by potrebovala ďalšiu úpravu na opätovné použitie (izopropanol z tlmiaaceho roztoku a zmes uhlíkov z atramentov a čistiacich prostriedkov okrem vody z tlmiaaceho roztoku). Najefektívnejšia metóda znižovania emisií VOC v odpadových plynch s účinnosťou > 95% - čo vedie k emisným hodnotám nižším ako 20 mg/m³.

Pre vyššiu energetickú účinnosť používajú najlepšie systémy energetický obsah prichádzajúcich VOC a získavajú energiu v odpadových plynch na vykurovanie sušiarne (rekuperácia tepla). Tento "integrovateľný" systém sa môže inštalovať aj v existujúcich zariadeniach. Autotermické spaľovanie je ťažké dosiahnuť pri strojoch s tlačou 16 strán za otáčku, ale je možné aj pre väčšie stroje (dĺžka valca 1,80 m - 2,25 m). V sušiarňach, po vykurovacích zónach, sú sušiacie zóny s teplotou okolo 180°C. V poslednej zóne pred chladiacou zónou, aby sa zabránilo výbuchu, musí byť zavedený riediaci vzduch. Riedenie odpadového plynu zabráni dosiahnutiu koncentrácie vyššej ako 25% dolnej medze výbušnosti. Meranie koncentrácie rozpúšťadla sa môže použiť na optimalizáciu riedenia a zriedovací vzduch môže byť predhrievaný

vo výmenníku tepla s použitím odpadových plynov. Energia zo spaľovaných rozpúšťadiel minimalizuje spotrebu stabilizačného a nábehového plynu (zvyčajne zemný plyn), ktorý je potrebný na dosiahnutie potrebnej minimálnej prevádzkovej teploty 770°C termického koncového odľučovacieho zariadenia.

Energia vznikajúca pri oxidácii VOC vedie k prebytočnému teplu, ktoré je k dispozícii na iné účely, ako je napr. vykurovanie prevádzkových miestností/ohrev vody prostredníctvom účinnej výmeny tepla (tiež v kombinácii s integrovanými systémami používajúcimi spaľovanie VOC na sušenie atramentu).

Uzavreté stroje znižujú fugitívne emisie, najmä v kombinácii s klimatizačným systémom, ktorý extrahuje všetok okolitý vzduch z tlačiarne cez čistiaci systém odpadových plynov.

Čistiace prostriedky sa ťažko zachytia v systémoch čistenia odpadových plynov - z bezpečnostných dôvodov sa sušiareň počas čistenia zvyčajne vypne (teplota sušiarne je príliš vysoká a mohlo by dôjsť k výbuchu, ak by bola v prevádzke).

A.1.6.2 MINIMALIZÁCIA FUGITÍVNYCH EMISÍ

Ak sú stroje správne uzavreté a sušiarne pracujú s integrovaným čistením odpadových plynov, môže byť všetok odpadový plyn s obsahom VOC odvádzaný od tlačiarenskeho stroja cez sušiareň do systému na koncovú úpravu odpadových plynov. V takomto prípade môže byť miera odsávania regulovaná (kontrolovaná), aby sa zabezpečilo, že fugitívne emisie sú minimalizované.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez VOC	Náhrada čistiaceho prípravku bez VOC	Použitie čistiacich prostriedkov s tlakom pár < 0,01 kPa pri 20°C.
	Upravená ofsetová potlač	Použitie špeciálnych tlačových platní a prispôbienených atramentov, ktoré umožňujú tlač bez VOC.
	Bezvodý tlmiači roztok bez VOC	Použitie špecifických prísad bez VOC v kombinácii s opatreniami na optimalizáciu procesu.
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Redukcia izopropanolu v tlmiačom roztoku	Postupné zníženie obsahu izopropanolu v tlmiačom roztoku na < 5% v kombinácii s opatreniami na zlepšenie procesu (pozri nižšie).
		Použitie špecializovaných prísad na tlmiače roztoky, ktoré napodobňujú funkčnosť izopropanolu.
	Čistiace prípravky s nižším alebo žiadnym obsahom VOC	Použitie čistiacich prostriedkov s tlakom pár okolo 0,1 kPa pri 20°C.
		Na bežné čistenie stroja použitie suchého ladu (CO ₂).
Optimalizačné procesy	Optimalizované dávkovanie a meranie	Použitie presných meracích a dávkovacích systémov pre izopropanol a prísady.
	Optimalizovaná kvalita tlmiačeho roztoku	Použitie regulácie teploty, efektívne filtre častíc, čistenie čerstvej vody
	Optimalizácia valcov tlmiačeho systému	Použitie špeciálnych valcov so špeciálnymi povrchmi (keramika, špeciálna guma).
	Optimalizácia čistenia	Použitie automatických čistiacich systémov pre všetky valce.

Cieľ	Opis	
	Optimalizovaná spotreba izopropanolu	Školenie pracovníkov na zlepšenie podmienok procesu namiesto zvyšovania spotreby izopropanolu.
	Optimalizovaná manipulácia s čistiacimi prostriedkami a odpadmi z čistenia	Školenie pracovníkov, aby sa predišlo nadmernému použitiu, rozliatiu a emisiám z manipulácie s uskladnením.
Koncové odlučovacie zariadenia	Termická oxidácia	Systémy úpravy s účinnosťou > 95% a emisnými hodnotami < 20 mg/m ³ . Spätné získavanie odpadového tepla (pre integrovaný systém a pre vodný a/alebo miestny vykurovací systém).
	Odvod odpadového plynu do systému znižovania emisií	Odsávanie odpadového plynu z uzavretého tlačiarenskeho stroja, sušiarne a pod.

I.B PUBLIKAČNÁ ROTAČNÁ HÍBKOTLAČ

B.1.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Podľa definície je VOC akákoľvek organická zlúčenina, ktorá pri teplote 293,15 K (20°C) má tlak pár 0,01 kPa alebo viac alebo má zodpovedajúcu prchavosť za určitých podmienok použitia. V prípade rotačnej hĺbkotlače je dôležitá druhá časť definície VOC, pretože atramentové oleje sú v sušiarňach zahrievané a za týchto podmienok majú podobnú prchavosť ako látky s tlakom pary > 0,01 kPa pri 20°C.

Rotačná hĺbkotlač je definovaná ako tlač s využitím valcovej tlačovej formy, kde sú tlačové miesta zahĺbené pod netlačovými miestami, s použitím nízkoviskózných tlačových farieb, ktoré sa sušia odparením. Stieracím nožom sa do tlačových jamiek vtlačia tlačové farby a zároveň sa aj zotiera prebytok tlačovej farby. Tlačová farba sa prenáša kontaktom s potlačovaným materiálom, v prípade použitia potláčaného papiera sa farba z tlačových jamiek vsaje do papiera.

Publikačná rotačná hĺbkotlač je definovaná ako rotačná hĺbkotlač používaná na tlač papiera pre časopisy, brožúry, katalógy alebo podobné výrobky s použitím tlačových farieb na báze toluénu.

Nasledujúce tlačové činnosti, ktoré sú zariadeniami používanými organické rozpúšťadlá, sú riešené v samostatných častiach:

- tepelný rotačný ofset – pozri činnosť A.I,
- ostatná rotačná hĺbkotlač, flexografia, rotačná sieťotlač, lepenie, laminovanie a lakovanie – pozri činnosť C.I.

Namiesto plnenia ustanovených emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií (redukčný plán) podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogénované VOCs, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (podozrenie, že spôsobuje rakovinu) alebo H341 (podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie). Existuje všeobecná povinnosť nahradiť látky CMR - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase. Publikačná rotačná hĺbkotlač nepoužíva VOC klasifikované ako látky CMR alebo halogénované VOC s označeniami rizika H351 alebo H341. Hoci toluén je klasifikovaný s H351, nevzťahujú sa naň obmedzenia smernice SPE, keďže nie je halogénované VOC.

B.1.2 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

B.1.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Hlavným organickým rozpúšťadlom používaným pri publikovaní rotačnej hĺbkotlače je toluén. Substitúcia tlačových farieb na báze toluénu atramentami na báze vody sa zatiaľ nedá dosiahnuť.

Toluén sa odparuje z hotového výrobku, z tlačového stroja a minimálne z odpadového plynu po regenerácii (rekuperácii aktívnym uhlím a spätným skvapalnením). V súčasnosti nie sú k dispozícii žiadne náhrady za toluén, ale použitie

rekuperačného zariadenia a systému uzatvorenia tlačového stroja v samostatnom priestore výrazne minimalizuje uvoľňovanie toluénu do ovzdušia. Systémy bez VOC existujú pre bežné čistenie stroja. Pre potlač fólií plastových obalov sa používajú tlačové farby na báze alkoholu, prípadne iné organické rozpúšťadlá.

Emisie sa môžu znížiť sušením hotových výrobkov tak dlho, ako je to možné, za kontrolovaných podmienok a zvýšením účinnosti odsávania odpadových plynov a systému spätného získavania rozpúšťadiel z odpadových plynov rekuperáciou. Zachytenie toluénu vo vnútri rekuperačného zariadenia – aby sa zabránilo fugitívnym emisiám – je možné dosiahnuť aj zvýšením teploty v tlačiarňi a zvýšením dĺžky sušiaceho zariadenia (platí len pre nové zariadenia).

V prípade mnohých navrhovaných opatreniach sa musia vziať do úvahy medzisektorové účinky, najmä zvýšená spotreba energie.

B.1.2.1.1 TLAČ

V porovnaní s inými spôsobmi tlače je publikačná rotačná hĺbkotlač spojená s najvyššími investičnými nákladmi na strojové zariadenia a najvyššími nákladmi na výrobu tlačovej formy. Publikačná rotačná hĺbkotlač je preto vo veľkej miere využívaná veľkými spoločnosťami, niekedy aj v prevádzke s heatsetovým ofsetovým tlačovým strojom v rovnakej prevádzke, aby bolo možné vytlačiť rôzne výrobky.

Približne 60% všetkých časopisov a 50% všetkých katalógov je vytlačených pomocou publikačnej rotačnej hĺbkotlače, zvyšok sa vyrába ofsetovou tlačou. Výrobky vytlačené publikačnou rotačnou hĺbkotlačou majú najmenej 200 000 výtlačkov, čo je náročné na výrobu tlačových foriem, ktoré sa zvyknú pochrómovávať alebo sa vyrobí nová tlačová forma, aby sa dokázali vytlačiť aj vysoké náklady. Tlačová forma dokáže tlačiť aj niekoľko miliónov kópií bez straty kvality.

Publikačná rotačná hĺbkotlač sa zvyčajne používa pri tlači na papier. V porovnaní s ofsetovou tlačou, môže publikačná rotačná hĺbkotlač tlačiť s veľmi dobrými výsledkami potláčať natierané aj nenatierané papiere.

Publikačná rotačná hĺbkotlač je charakterizovaná použitím gravírovaných valcov, tlačových farieb na báze toluénu a systému na zhodnocovanie rozpúšťadla pre toluén v odpadovom plyne (rekuperácia). Technika tlače pracuje s najvyššou výrobnou rýchlosťou do 15 m/s. Používa najdlhšie tlačové formy (max. 4,32 m) a je preto schopná vytlačiť najviac strán na jeden obrat v porovnaní s ostatnými tlačovými strojmi.

Zariadenia na publikačnú rotačnú hĺbkotlač pozostávajú najmä z:

- tlačovej jednotky (farebníkový systém, tlačová forma, tlakový valec),
- sušiace jednotky (pracujúca pri 35 – 40 °C),
- systému odsávania odpadového plynu s jednotkami na regeneráciu rozpúšťadla (zvyčajne aktívne uhlie) – rekuperačné zariadenie.

Tlačiarske stroje v publikačnej rotačnej hĺbkotlači používajú valce pozostávajúce z ocelevej základne s medeným povrchom. Obráz je vyrytý do medenej vrstvy digitálnym laserovým gravírovaním, menej často s elektromechanickým rytím. Ak je potrebné zabezpečiť odolnosť a stálosť gravírovaného valca, tlačové prvky sú chránené galvanickým pokovovaním tenkou vrstvou chrómu na povrchu valca.

Pri tlači je najskôr na tlačovú formu naniesie tlačová farba, potom sa povrch zotrie stieracím nožom, aby tlačová farba nezostala na netlačových miestach a odtiaľ sa prenáša na papier. Prenos tlačovej farby prebieha, keď je papier stlačený medzi tlačovou formou a tlakovým valcom. Množstvo atramentu prenášaného na papier je riadené zmenou hĺbky a veľkosti zapustených jamiek na valci. Farba sa prenáša procesom tlaku, osmózou a elektrostatickým ťahom.

Tlačiarske stroje na rotačnú hĺbkotlač tlačia na obe strany v jednej fáze s použitím štyroch štandardných tlačových farieb: čierna, azúrová, žltá a purpurová. Len málo strojov je vybavených ďalšou tlačovou jednotkou pre tlač ďalšou

farbou (napr. Pantone) pre špecifické potreby zákazníka. Za každou tlačovou jednotkou je sušiareň. Po vytlačení jednej farby papier prechádza sušiacim zariadením, aby sa pred vstupom do ďalšej tlačovej jednotky vyparilo rozpúšťadlo (toluén). Aby sa zabránilo zmenám rozmerov papierového pásu (jeho zmršťovaniu), sušenie obvykle prebieha bez vykurovania prúdom vzduchu.

Na pracovisko sa musí privádzať dostatočný vzduch, aby sa zabránilo tomu, že koncentrácia toluénu presiahne 50% dolnej medze výbušnosti. Na tento účel sa uskutočňuje meranie koncentrácie rozpúšťadla aspoň na vstupe do systému na rekuperáciu rozpúšťadla. Na optimalizáciu aklimatizácie pracoviska, je možné vykonávať ďalšie merania koncentrácie rozpúšťadla v blízkosti stroja.

B.1.2.1.2 TLAČOVÉ FARBY - ATRAMENTY

Tlačové farby pre publikačnú rotačnú hĺbkotlač sú založené na toluéne. Majú veľmi nízku viskozitu, čo umožňuje rýchly prenos farieb z vyrytých jamiek na papier. Hĺbkotlačové farby zvyčajne obsahujú okolo 50 % toluénu. Viskozita atramentov je prispôsobená vnútru zásobníkov tlačovej farby strojov, ktoré sú vybavené miešačmi. Pred tlačou sa upraví množstvo zárezu a toluénu v tlačovej farbe.

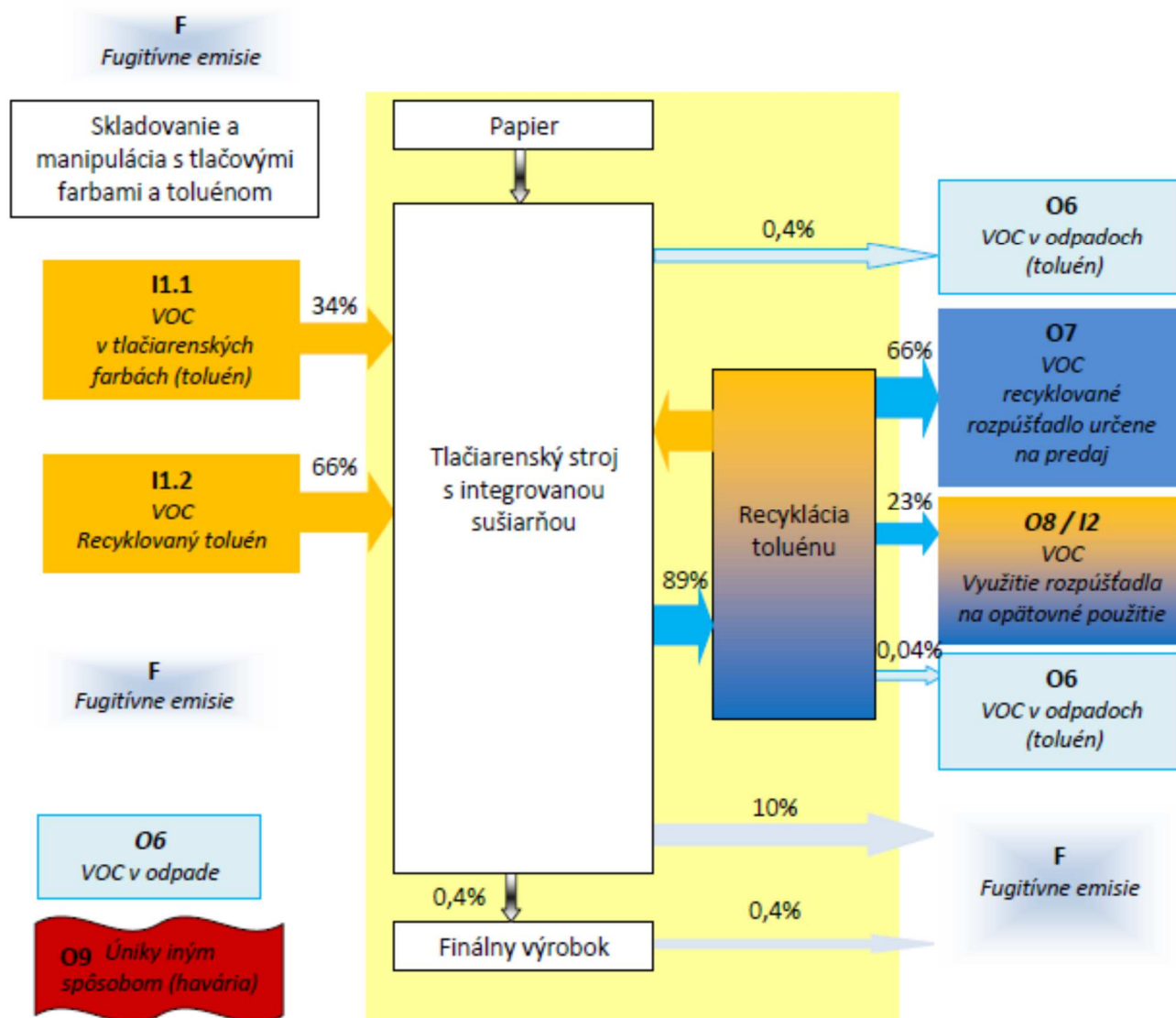
Väčšina obsahu toluénu v tlačových farbách sa v sušiarňi odparuje a odvádza do systému na rekuperáciu rozpúšťadla. Regenerácia sa uskutočňuje adsorpciou na niekoľkých jednotkách aktívneho uhlia (napríklad v priebehu 70 minút), desorpciou toluénu prechodom horúcej pary (asi 45 min) a sušením uhlíkom s extrahovaným vzduchom (1 – 7 min). Horúca para sa ochladí, výhodne s výmenou tepla a toluén, ktorý je ľahší ako voda, môže byť oddelený v gravitačnom separačnom systéme. Získaný toluén sa čiastočne používa na rozpúšťanie atramentov späť pri následnej tlači, čiastočne je predávaný výrobcovi tlačových farieb.

B.1.2.1.3 ČISTIACI SYSTÉM

Keďže väčšina tlačených výrobkov je vyrábaná v troch štandardných farbách a čiernej, čistenie nádrží je potrebné iba pri bežnom čistení stroja.

Ak farby uschnú vo vnútri stroja, môžu sa znovu rozpustiť toluénom. Preto je toluén aj hlavným rozpúšťadlom, ktoré sa používa na čistenie strojov (napr. tlačové formy a farebníkový systém). Okrem toluénu sa môže použiť acetón.

B.1.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 2: Publication rotogravure printing

B.1.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

B.1.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

V publikačnej rotačnej hĺbkotlačí je použitý toluén ako rozpúšťadlo pre atramenty a aj na čistenie technologického zariadenia a jeho častí.

B.1.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekursorami tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- procesu tlače a jeho čistenia,
- systému na regeneráciu rozpúšťadla,
- tlačeného výrobku.

Tento proces vytvára veľmi málo odpadu obsahujúceho rozpúšťadlá, ktoré je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisiám do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

Procesné a technologické úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Toluén dráždi pokožku. Výpary môžu spôsobiť ospalosť a závrat. Pracovný priestor preto musí byť dobre vetraný, aby bola zabezpečená bezpečnosť na pracovisku.

V nasledovnej tabuľke je uvedená charakteristika typického rozpúšťadla používaného pri publikačnej rotačnej hĺbkotlačí:

Rozpúšťadlo	CAS	Riziková veta	Výstražné upozornenie
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa

B.1.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

V nasledujúcom texte sa popisujú potenciálne náhrady za VOC (použitie systémov bez VOC a systémov s redukovaným množstvom VOC).

B.1.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

Publikačnú rotačnú hĺbkotlač s tlačovými farbami bez obsahu VOC nie je možné spustiť. Systémy bez VOC môžu byť použité iba na čistenie, pretože kvôli ich vysokej rýchlosti výroby, rotačná hĺbkotlač potrebuje atramenty s nízkou viskozitou a rýchlymi vlastnosťami. Toto je ťažké dosiahnuť s inými rozpúšťadlami ako toluoén alebo s tlačovými farbami na báze vody.

Pre bežné čistenie stroja možno použiť CO₂ ("suchý ľad"). Pelety suchého ľadu sa fúkajú tlakovým vzduchom rýchlosťou približne 300 m/s na povrch, ktorý sa má čistiť. Je dosiahnuteľný vysoký stupeň čistoty a nezostávajú žiadne zvyšky. Čistiace stroje stoja približne 9 000 až 14 000 EUR a suchý ľad asi 0,6 EUR/kg. Spotreba suchého ľadu je asi 30 - 50 kg/h. Ak používanie suchého ľadu presiahne asi 60 000 ton ročne, prenájom peletizujúceho stroja je ekonomickejšie riešenie (cenu za prenájom 900 €/mesiac). Keďže vysoké koncentrácie oxidu uhličitého predstavujú zdravotné riziko, na uzavretých pracoviskách je potrebná dostatočná ventilácia, aby sa zachovala bezpečnosť na pracovisku. Okrem iného je potrebné zabezpečiť aj ochranu proti hluku a prachu.

B.1.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

Keďže úplné nahradenie toluénu v tomto sektore nie je možné, znížiť emisie VOC môžu znížiť nasledovné náhrady:

B.1.4.2.1 RETENČNÉ ATRAMENTOVÉ SYSTÉMY

Retenčné farby boli vyvinuté na zníženie emisií z konečného výrobku (mimo zariadenia) s cieľom dosiahnuť obsah toluénu menej ako 300 mg na kilogram tlačených materiálov. V porovnaní s konvenčnými atramentmi sa 30 až 50% emisií toluénu z konečných produktov môže znížiť retenčnými farbami.

System retenčného atramentu sa odlišuje od bežných atramentov tým, že vytvára sušený povrch filmu neskôr než bežné atramenty. Tento efekt umožňuje vyššiu rýchlosť odparovania rozpúšťadiel z tlačiarenských farieb (toluénu) vo vnútri zariadenia. V dôsledku toho je obsah toluénu v konečnom produkte nižší a znižujú sa emisie VOC. Za predpokladu celkových emisií VOC okolo 5 - 7% zo vstupného rozpúšťadla, môžu retenčné farby znížiť celkové emisie približne o 10%. Výhodou je, že ak sa používajú retenčné atramenty, je spotreba atramentov nižšia, pričom retenčné farby majú rovnakú cenu ako bežné atramenty. Pri použití retenčných farieb sa znižujú aj náklady na regeneráciu toluénu v adsorpčnej jednotke, čo vedie k zvýšeným výhodám pri predaji alebo opätovnom použití opätovne získaného rozpúšťadla.

B.1.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOK

Na zníženie emisií VOC spolu s náhradným prípravkom s obsahom VOC, resp. so zníženým obsahom VOC, sa môžu použiť preventívne opatrenia, zlepšenia procesov a techniky znižovania emisií. V prípade publikačnej rotačnej hĺbkotlače možno použiť nasledujúce opatrenia:

B.1.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

B.1.5.1.1 PREDĹŽENIE SUŠIARNE

Zvýšením dĺžky sušičky sa dosiahne predĺžený retenčný čas pásu pre odparovanie toluénu. Toto platí len pre nové zariadenia, pretože dodatočné vybavenie nie je možné. Na zvýšenie kapacity sušiarne je potrebná ďalšia energia. Vyššie emisie toluénu budú vyžadovať viac energie na desorpciu, ale povedú k ekonomickému prínosu zo zvýšenia regenerácie toluénu.

B.1.5.1.2 INŠTALÁCIA SKLADOVACÍCH PRIESTOROV S ODSÁVACÍMI SYSTÉMAMI

Samostatné skladovacie priestory pre handry a odpadové farby na pracovisku môžu byť vybavené účinným odsávaním, ktoré je spojené so systémom na regeneráciu rozpúšťadla. Tým sa zabraňuje emisiám do ovzdušia pri manipulácii s rozpúšťadlom, čistiacimi handrami naplnenými toluénom a odpadom z atramentu.

Pre zabezpečenie bezpečnosti na pracovisku je potrebná dostatočná ventilácia na oddelených skladoch. Väčšia emisia toluénu v zariadení vyžaduje účinnejšiu adsorpciu, aby sa zabránilo zvyšovaniu emisií zo zásobníka. Vyššia adsorpcia toluénu vyžaduje viac energie na desorpciu, ale vedie k zvýšeným výhodám pri predaji alebo opätovnom použití regenerovaných rozpúšťadiel.

B.1.5.1.3 KONTINUÁLNE ODSÁVANIE ODPADOVÉHO PLYNU OD TLAČIARENSKÉHO STROJA A SUŠIARNE

Kontinuálne odsávanie odpadového plynu od tlačiarenského stroja a zo sušiarne, umožňuje extrakciu toluénu nielen počas výroby, ale aj pri zastavení strojov počas prípravy, údržby alebo čistení.

B.1.5.1.4 KONTINUÁLNE ODSÁVANIE ODPADOVÉHO PLYNU Z CELEJ TLAČIARNE

Ďalšie zníženie emisií VOC je možné dosiahnuť, ak je odpadový plyn odsávaný nie len od tlačiarenského stroja a sušiarne, ale zo všetkých prevádzkových priestorov tlačiarne. Takto odsávaný odpadový plyn obsahuje veľké množstvo toluénu, ktoré môže byť v regeneračnej jednotke opätovne získané pre ďalšie použitie alebo predaj. Nevýhodou je, že tento systém potrebuje adaptáciu systému aktívneho uhlia, aby mohol účinne adsorbovať a desorbovať nižšie koncentrácie toluénu z veľkého množstva odsávaného plynu. Nevýhodou je, že desorpcia aktívneho uhlia je v tomto

prípade menej účinná (energeticky náročnejšia), pretože nízke koncentrácie odpadového plynu nemôžu dosiahnuť rovnaké zaťaženie. Systémy kontinuálneho odvádzania odpadového plynu sú schopné neustále udržiavať podtlak na vstupe a výstupe papierového pásu. Týmto opatrením sa znižujú emisie VOC z atramentových nádrží a zásobníkov.

B.1.6 PREHLÁD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

B.1.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

B.1.6.1.1 ÚČINNÁ ADSORPCIA A DESORPCIA

Regeneráciou rozpúšťadla je možné dosiahnuť vysokú úroveň adsorpcie toluénu. Najefektívnejšie techniky na regeneráciu toluénu z rotačnej hĺbkotlače dosahujú hodnoty výťažnosti > 95% z prichádzajúceho toluénu a približne > 96% zo vstupného množstva rozpúšťadla. Tieto úrovne sa dosahujú inštaláciou väčšieho množstva aktívneho uhlia a tým, že sa pracuje s desorpciou v kratších intervaloch.

Intervaly desorpcie je možné optimalizovať konštantným monitorovaním výstupnej koncentrácie toluénu z regeneračného systému a presmerovaním extrakčného vzduchu do druhej, nezaťaženej adsorpčnej jednotky, ak je aktívne uhlie v prvej jednotke nasýtené. Vstupné aj výstupné monitorovanie adsorpčnej jednotky sa môže použiť aj na riadenie adsorpčnej kapacity a určenie okamihu, kedy sa má extrakčný vzduch smerovať do inej adsorpčnej jednotky.

Desorpcia aktívneho uhlia je energeticky náročná. Hoci efektívne systémy vedú k vyššej recyklácii toluénu a k zníženiu emisií, energetická náročnosť desorpcie musí byť vyvážená výhodami vyššej účinnosti spätného získavania.

B.1.6.1.2 ZACHYTÁVANIE EMISÍ DO OVZDUŠIA POČAS SUŠENIA AKTÍVNEHO UHLIA PO DESORPCII

Pri desorpcii VOC z aktívneho uhlia sa aktívne uhlie stáva vlhké a potrebuje dobu sušenia asi 30 - 60 sekúnd na zotavenie jeho adsorpčnej kapacity. Počas tejto doby sa odpadový plyn z tlačiarne odvádza mimo adsorpčného systému. Aby sa zabránilo emisiám toluénu počas sušenia aktívneho uhlia, môžu byť emisie z adsorpčnej jednotky nasmerované späť do zariadenia, až kým sa neobnoví plná adsorpčná kapacita aktívneho uhlia.

B.1.6.1.3 SYSTÉM UZATVORENEJ SLUČKY

Systém potrebuje vysokú kapacitu systému na znovuzískanie rozpúšťadla, aby získal nízku koncentráciu VOC v recirkulovanom vzduchu. To sa dá dosiahnuť zvýšením kapacity aktívneho uhlia a/alebo častejšími desorpčnými cyklami. Systém je použiteľný iba pre nové tlačiarne v kombinácii s novým systémom na znovuzískanie rozpúšťadiel. Častejšia desorpcia vytvára viac odpadovej vody a vyžaduje spotrebu energie. Dodatočná energia je tiež potrebná z dôvodu zvýšenej adsorpčnej kapacity. Výhody možno získať, ak sa generuje chladiaca energia z odpadového tepla, napr. z kombinovanej výroby tepla a elektrickej energie na mieste.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis	Aplikovateľnosť
Systém bez obsahu VOC	Čistiace prípravky bez obsahu VOC	Použitie suchého ľadu (CO ₂) na čistenie.
Systémy so zníženým obsahom VOC	Použitie retenčných tlačiarenských farieb	Použitie atramentov s neskoršími filmotvornými vlastnosťami – retenčné farby.
Optimalizácia procesov	Predĺženie sušiarne	Dlhší čas sušenia pre efektívnejšie odvádzanie emisií toluénu z tlačiarne.
	Sklady – pridať k odsávaným priestorom	Samostatné skladovacie priestory s odsávaním odpadového plynu a odvádzanie do systému na čistenie a regeneráciu toluénu.
	Kontinuálne odsávanie odpadového plynu z tlačiarenskeho stroja, aj zo sušiarne	Opätovné získavanie toluénu aj pri odstavkách tlačiarenskeho stroja, počas jeho údržby a čistení.
	Kontinuálne odsávanie odpadového plynu z tlačiarenskeho stroja, zo sušiarne a aj z ostatných prevádzkových priestorov tlačiarne	Opätovné získavanie toluénu aj z miest s nižšou koncentráciou toluénu.
Koncové odlučovacie zariadenia	Efektívna adsorpcia	Inštalácia dostatočnej adsorpčnej kapacity, efektívne desorpčné intervaly, meranie koncentrácie toluénu na vstupe aj výstupe z extrakčnej jednotky na spätné získavanie toluénu.
	Zachytávanie emisií toluénu aj počas sušenia aktívneho uhlia	Odpadový plyn z extrakcie je opätovne nasmerovaný späť do zariadenia, až kým sa neobnoví aktívna adsorpčná kapacita aktívneho uhlia.
	Systém uzavretej slučky	Vyčistený odpadový plyn z adsorpčnej jednotky je nasmerovaný späť do tlačiarne.

I.C OSTATNÁ ROTAČNÁ HÍBKOTLAČ, FLEXOGRAGIA, ROTAČNÁ SIEŤOTLAČ, LEPENIE, LAMINOVANIE A LAKOVANIE

C.1.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Podľa definície je VOC akákoľvek organická zlúčenina, ktorá pri teplote 293,15 K (20°C) má tlak pár 0,01 kPa alebo viac alebo má zodpovedajúcu prchavosť za určitých podmienok použitia. V prípade ofsetovej technológie je dôležitá druhá časť definície VOC, pretože atramentové oleje sú v sušičke zahrievané a za týchto podmienok majú podobnú prchavosť ako látky s tlakom pary > 0,01 kPa pri 20°C.

Tlač je definovaná ako akákoľvek reprodukčná činnosť textu a/alebo obrázkov, pri ktorých sa pomocou nosiča obrázkov prenáša atrament na akýkoľvek druh povrchu. Zahŕňa súvisiace činnosti ako je lakovanie, nanášanie farieb a laminovanie.

Rotačná hĺbkotlač je definovaná ako tlačiarenská činnosť, pri ktorej sa používa valcový nosič obrazu, pri ktorej je tlačiacia plocha pod netlačiacou plochou, za použitia tekutých tlačiarenských farieb schnúcich vyparovaním. Priehlbiny sú vyplnené farbou a zvyšná farba sa z netlačiacej plochy odstráni skôr, ako sa povrch, na ktorý sa má tlačiť, dostane do kontaktu s valcom a nasaje farbu z priehlbínok.

Flexografia je definovaná ako tlač z výšky, ktorá ako nosič obrazu využíva flexibilnú gumu alebo elastické fotopolyméry a pri ktorej sú tlačiace plochy nad netlačiacimi plochami. Tlačí sa nízkoviskóznymi (kvapalnými) tlačovými farbami, ktoré sa sušia odparovaním.

Rotačná sieťotlač je definovaná ako tlačová technika, pri ktorej tlačová farba prechádza cez tlačovú formu, pričom netlačiace miesta sú tvorené exponovanou svetloutilivou vrstvou a tlačové miesta sú od neexponovanej svetlocivlivej vrstvy vymyté. Viskózne tixotropné tlačové farby sa sušia len odparovaním. Rotačná sieťotlač potláča kotúč papiera, textilie alebo iného materiálu v kotúči. .

Nanášanie lepidiel a lakov je definované ako činnosť spojená s tlačou, pri ktorej sa lak alebo lepidlo nanáša na účel nalepenia obalového materiálu na flexibilný materiál.

Laminovanie spojené s tlačou je proces zošľachťovania tlačoviny, pri ktorom sa povrch potlačeného papiera pokrýva priehľadnou polymérou fóliou.

Ďalšie bežné tlačiarenské techniky, ako je ofsetová tlač, ofsetová tlač za studena - coldsetová ofsetová tlač (novinová tlač), digitálna tlač alebo sieťotlač, nespádajú medzi rozpúšťadlové činnosti.

Nasledujúce činnosti sú riešené v samostatných častiach:

- tepelná (heatsetová) rotačná ofsetová tlač – pozri činnosť I.A,
- publikačná rotačná hĺbkotlač - pozri činnosť I.B,
- laminácia - nesúvisiaca s tlačiarenskou činnosťou - pozri činnosť XVI.

Rotačná hĺbkotlač a flexografia sa používajú pre potlač veľkého množstva obalov. V Potlačené sú flexibilné materiály (plastové fólie, papier, lepenka), ako aj tvrdé materiály (sklo, kovy, lamináty rôznych materiálov, napr. lepenka, drevovláknité dosky, plasty, kovy).

Rotačná sieťotlač sa používa hlavne pre textílie a obklady stien (napr.: papier, plastové podklady).

Flexografiou sa potláča väčšina TETRAPACKových obalov a asi polovica všetkých flexibilných obalov. Druhá polovica flexibilných obalov sa potlačí pomocou rotačnej hĺbkotlače. Ďalšie typické produkty flexografie sú darčkové obaly, skladacie kartóny, etikety, pásky a obálky, papierové šálky a dosky.

Požiadavky na kvalitu potlače balenia sa značne líšia – od nízkej kvality (napr. pri obaloch hnojív) až po vysokú kvalitu (napríklad pri balení potravín alebo pri označovaní kozmetických výrobkov). Požiadavky na vysokú kvalitu atramentu pri tlači obalov sú napr. v potravinárskom alebo farmaceutickom priemysle, aby sa zabránilo kontaminácii potravín migráciou atramentových látok cez obal.

Namiesto plnenia ustanovených emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií (redukčný plán) podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogénované VOCs, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (podozrenie, že spôsobuje rakovinu) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie). Existuje všeobecná povinnosť nahradiť látky CMR - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase. Tlačové farby a laky by nemali obsahovať VOCs, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H350 a/alebo H350i (Môže spôsobiť rakovinu.), H340 (Môže spôsobovať genetické poškodenie.), H360Fd (Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.).

C.1.2 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 LÁTOK

C.1.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Hlavnými zdrojmi emisií VOC z týchto činností sú:

- fugitívne emisie z tlačiarskych strojov a iných zariadení,
- VOC z atramentových rozpúšťadiel zostávajúcich na tlačených výrobkoch,
- VOC v odpadovom plyne.

Nahradenie atramentov na báze rozpúšťadiel atramentmi na báze vody alebo vytvrdzované žiarením je možné pri tlači na papieri a – s určitými obmedzeniami - na plastových fóliách.

Pravidelné čistenie stroja je možné vykonať pomocou systémov bez VOC. Každodenné čistenie častí sa môže vykonávať pomocou ultrazvukových čistiacich prostriedkov na báze vody a v uzavretých automatických práchkach. Práčky môžu použiť namiesto rozpúšťadiel aj alkalické čistiace systémy. Pre atramenty založené na vodnej báze, môže byť na denné čistenie používaná voda. Rozpúšťadlá používané na manuálne alebo automatické čistenie sa môžu následne regenerovať destiláciou a opätovne použiť na čistenie.

Emisiám z atramentu je možné zabrániť prekrytím skladovacích nádob a zásobníkov s obsahom rozpúšťadla, ako aj priamym spojením nádrží s rozpúšťadlom so zásobníkmi atramentu. Emisie VOC môžu byť tiež znížené použitím účinného systému na čistenie odpadových plynov.

Typické zariadenia v tomto sektore pozostávajú najmä z/zo:

- tlačovej jednotky (farebníkový systém, tlačová forma a tlakový valec),
- sušiackej jednotky (ohrievanej vzduchom),
- systému odsávania odpadového plynu (s/bez úpravy odpadového plynu).

C.1.2.1.1 OBALOVÁ HÍBKOTLAČ

Rotačná hĺbkotlač je charakteristická použitím gravírovaných valcov vyrobených z oceľového jadra (telo valca) a medeneho povrchu. Obraz je vyrytý do medenej vrstvy, hlavne digitálnym laserovým rytím, alebo menej často elektromechanickým rytím. Na zabezpečenie odolnosti voči opotrebovaniu počas dlhých cyklov je obraz chránený tenkou vrstvou chrómu, ktorá sa na povrch valca nanáša elektrolyticky.

Počas tlače sa na rotujúcu tlačovú formu nanáša tlačová forma, pričom sa nepotrebný zvyšok tlačovej farby zotiera stieracím nožom z netlačových miest. K prenosu tlačovej farby dochádza v mieste styku tlačovej formy s tlakovým valcom, medzi ktorými prechádza tlačový papier.

Množstvo tlačovej farby prenesenej na papier alebo fóliu je regulované zmenou hĺbky a veľkosti zapustených jamiek tlačovej formy. Rotačné hĺbkotlačové stroje môžu tlačiť 6 – 10 tlačovými farbami a lakmi na jednej strane materiálu. Používajú sa štyri štandardné farby (CMYK), laky a farby špecifické pre zákazníka (napr. Pantone farby). Stroje sa líšia podľa konštrukcie tlačových jednotiek:

- konštrukcia môže byť riešená centrálnym tlakovým valcom (satelitný systém),
- alebo
- tlačové jednotky sú v sérii, čo tiež umožňuje kombinovať ofset a flexografiu.

Rotačná hĺbkotlač s obratom do 10 000 hárkov za hodinu sa využíva pre vysoko kvalitné dekoratívne efekty, ako je použitie kovových farieb na metalizovaných papieroch a fóliách.

C.1.2.1.2 FLEXOGRAFIA

Flexografická tlač používa flexibilné tlačové formy vyrobené z fotopolyméru, ktoré sú prilepené na kovový tlačový valec pomocou obojstrannej samolepiacej pásky alebo sa používajú ako návleky. Tlačové miesta sa vytvrdia vystavením UV žiareniu a po odstránení netlačiacich miest vzniká reliéf s vyvýšenými tlačovými prvkami.

Pri tlači sa na tlačovú formu prenáša tlačová farba z aniloxového valca (valec s presne definovaným zahĺbením jamiek a počtom jamiek). Nadbytok tlačovej farby sa z aniloxového valca odstraňuje stieracím nožom. Staršie systémy navalovania tlačovej farby na tlačovú formu sa už nepoužívajú. Z tlačovej formy sa pomocou tlakového valca prenáša tlačová farba na potlačovaný materiál.

C.1.2.1.3 ROTAČNÁ SIEŤOTLAČ

Rotačná sieťotlač je charakterizovaná použitím šablóny, ktorá čiastočne pokrýva kovovú sieťovinu tlačovej formy umiestnenej na rotačnom tlačovom valci. Šablóna môže byť rezaná počítačom ovládanou čepeľou (ploterom), fotochemicky alebo ručne. Šablóna zabraňuje prechodu tlačovej farby tlačovou formou v netlačiacich miestach. Vo vnútri tlačovej formy je upevnená stierka, ktorá pretláča tlačovú farbu cez časti sita, ktoré nie sú blokované šablónou na potlačovaný materiál. Potlačovaný materiál prechádza postupne jednotlivými tlačovými jednotkami, na ktorých sa tlačí potrebnou tlačovou farbou. Dávkovací systém zabezpečuje stály prísun tlačovej farby do formového valca.

C.1.2.1.4 POUŽÍVANÉ TLAČOVÉ FARBY

Tlačové farby pre rotačnú hĺbkotlač, flexografiu a sieťotlač môžu byť na báze rozpúšťadiel, na báze vody alebo sú vytvrdzované UV žiarením. Na vysušenie konvenčných tlačových farieb na báze rozpúšťadiel a tlačových farieb na báze

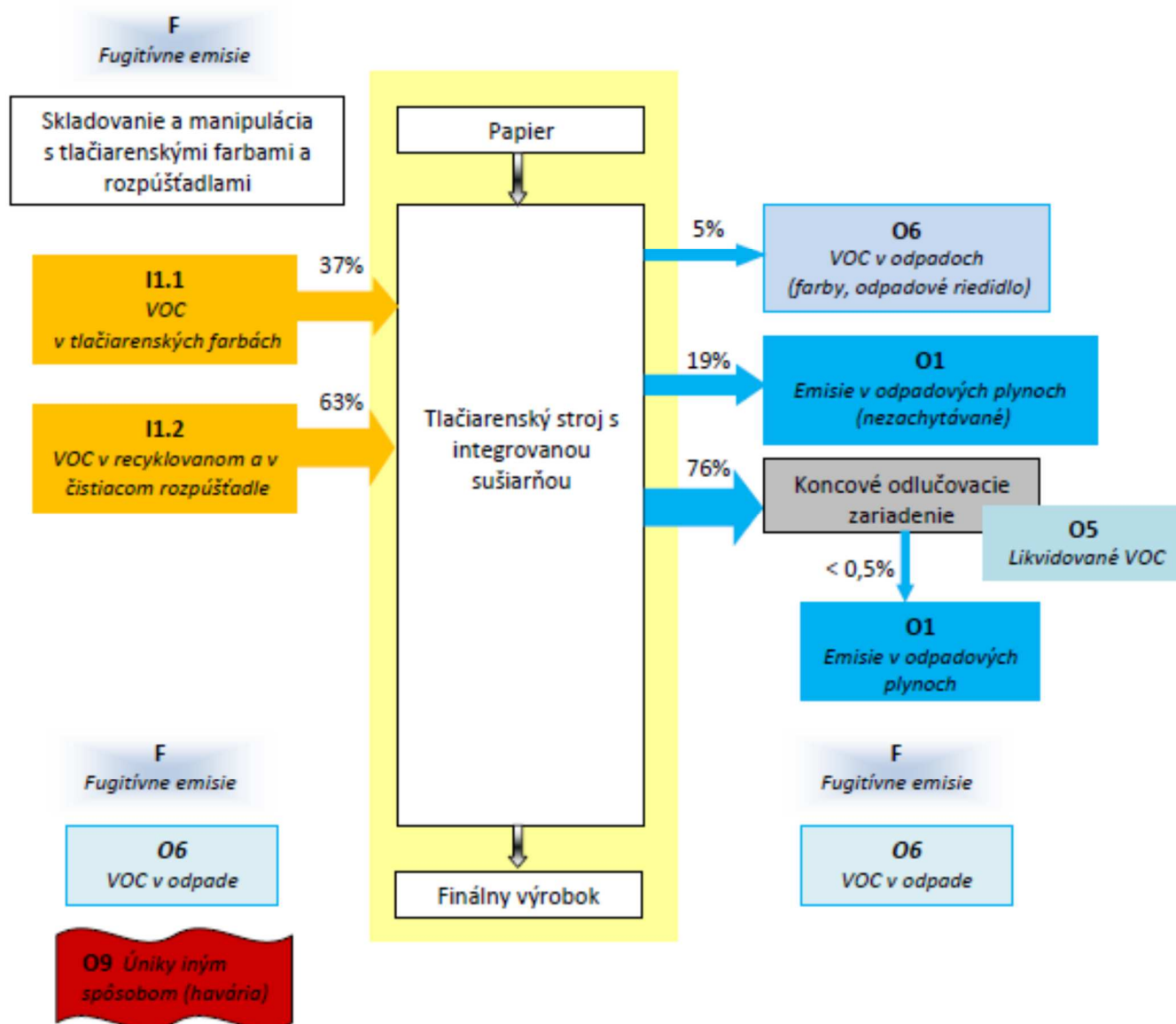
vody sa po každej tlačovej jednotke inštaluje sušička. Každá tlačová farby sa musí vysušiť skôr, ako sa tlačový podklad dostane do ďalšej tlačovej jednotky. Typické teploty na sušenie tlačovej farby sú 50°C – 100°C, s rýchlosťou 40 – 60 m/s.

Tlačové farby, ktoré sa vytvrdzujú žiarením, neobsahujú rozpúšťadlá. Používajú fotoiniciátory na spustenie polymerizácie spojiva pri vystavení žiareniu. Tlačové farby sa môžu vytvrdiť UV žiarením alebo elektrónovými lúčmi. Na tento účel sú v každej tlačovej jednotke inštalované UV lampy alebo vákuové trubice produkujúce elektrónové prúdy.

C.1.2.1.5 ČISTENIE

Systémy čistenia valcov pre rotačnú hĺbkotlač, flexografiu a rotačnú sieťotlač môžu byť buď manuálne (in-situ alebo externé) alebo automatické (najmä v nových strojoch). Farebníkový systém sa musí po každej zmene farby vyčistiť. Okrem toho je bežnou praxou pravidelné čistenie stroja, aby sa odstránila striekajúca farba z častí stroja. Tradične sa čistenie vykonáva ručne pomocou handier navlhčených rozpúšťadlom, čo vedie k tvorbe fugitívnych emisií VOC.

C.1.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 3: Other rotogravure, flexography, rotary screen printing, and laminating or varnishing units

C.1.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

C.1.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

C.1.3.1.1 HĽBKOTLAČ A FLEXOGRAFIA

Hlavné organické rozpúšťadlá používané pri rotačnej hĺbkotlačovej tlači a flexografii sú etanol a izopropylalkohol. Používajú sa na atramentové systémy založené na rozpúšťadlách, v mnohých atramentoch na báze vody, na riedenie atramentu a na čistenie. Etylacetát sa tiež často používa ako atramentové rozpúšťadlo, niekedy zmiešané s etanolom. Metyl etylketón sa používa pre laky. Aromatické rozpúšťadlá sa už nepoužívajú, pretože nie sú povolené pre sektor potravín (tlač obalov potravín).

V nasledovnej tabuľke sú uvedené typické rozpúšťadlá používané na potlač obalov s rotačnou hĺbkotlačou alebo flexografiou:

Rozpúšťadlo	Tlak pár pri 293 K (kPa)	Použitie
Rozpúšťadlové systémy		
Etanol	5.9	Atrament, farby, prostriedok na čistenie
Izopropanol	4.3	Atrament, farby, prostriedok na čistenie
Izopropyl acetát	6.1	Úprava viskozity
Etyl acetát	9.2	Tvrdidlo, prostriedok na čistenie
Metyl etyl ketón	10.5	Laky
n-Butanol	1.2	Spomaľovač schnutia
n-Propanol	2.5	Spomaľovač schnutia
Metoxy propanol	1.1	Spomaľovač schnutia
Etoxy propanol	0.65	Spomaľovač schnutia
Vodouriediteľné systémy		
Etanol	5.9	Rozpúšťadlo farieb, lak, prostriedok na čistenie
Izopropanol	4.3	Rozpúšťadlo farieb, prostriedok na čistenie
n-Propanol	2.5	Rozpúšťadlo farieb

Atramenty na báze rozpúšťadiel pre rotačnú hĺbkotlač a flexografiu majú obsah rozpúšťadiel 40 - 75%. Zásobníky strojov sú zvyčajne naplnené tlačovými farbami s vyššou viskozitou, ako je potrebné, aby sa prevádzkovateľom poskytla flexibilita v pridávaní rozpúšťadla a tak sa dosiahol určitý čas schnutia. Rozpúšťadlové atramenty pripravené na použitie obsahujú asi 80% rozpúšťadla.

Vodouriediteľné atramenty môžu obsahovať malé množstvá organických rozpúšťadiel. Okrem toho, že umožňujú rýchlejšie sušenie a lepší kontakt na plastových substrátoch, pôsobia ako protipeniace činidlá a biocídy. Celkový obsah rozpúšťadiel v atramentoch a lakoch na báze vody je zvyčajne medzi 0 - 5%. Ak sa vyžaduje rýchlejší čas schnutia (napríklad pri tlači na tenký papier), obsah rozpúšťadiel v atramentoch na báze vody sa môže zvýšiť na 25%.

Priemerný obsah rozpúšťadiel, v typických prípravkoch pri používaní rôznych tlačových systémov, je uvedený v nasledovnej tabuľke:

	Rotačná hĺbkotlač		Flexografia	
	Riedidlový systém (%)	Vodouriediteľný systém (%)	Riedidlový systém (%)	Vodouriediteľný systém (%)
Rozpúšťadlá v atramentoch	60	5	60	5
Tvrdidlá	101	2	81	2
Čistiace prostriedky	17	10	14	10

Existujúce stroje na rotačnú hĺbkotlač a flexografiu nie sú vo všeobecnosti úplne uzavreté, aby uľahčili prístup obsluhy k všetkým častiam stroja. Zariadenia preto môžu mať vysokú úroveň emisií z valcov a zásobníkov atramentu - či už pri tlači, alebo aj pri zastavení výroby. Viskozita sa často upravuje manuálne pridaním rozpúšťadla do zásobníka atramentu z otvorenej nádoby v dôsledku čoho vznikajú ďalšie emisie VOC.

C.1.3.1.2 ROTAČNÁ SIEŤOTLAČ

Rotačná tlač je určená pre širokú škálu výrobkov, a preto používa širokú škálu atramentov a rozpúšťadiel. V nasledovnej tabuľke sú uvedené typické príklady používaných rozpúšťadiel:

Rozpúšťadlo	Tlak pár pri 293 K (kPa)	Atramentový systém
Rozpúšťadlové systémy		
Ropné rozpúšťadlá	rôzne	Rozpúšťadlový systém
Xylén	0.7 - 0.9	Rozpúšťadlový systém
1-Metoxypropyl acetát	0.37	Rozpúšťadlový systém
Etanol	rôzne	Rozpúšťadlový systém
Benzyl alkohol	0.002	Rozpúšťadlový systém aj vodouriediteľný systém
Diacetón alkohol	0.1	Rozpúšťadlový systém aj vodouriediteľný systém
Glykolová kyselina, n-Butylester	0.13	Rozpúšťadlový systém aj vodouriediteľný systém
1-metoxipropanol-2	1.15	Rozpúšťadlový systém aj vodouriediteľný systém
Cyklohexanón	0.5	Rozpúšťadlový systém aj vodouriediteľný systém
Dipropylén glykol	0.0029	Rozpúšťadlový systém aj vodouriediteľný systém
Butan-2-ol	1.7	Vodouriediteľný systém
3-metoxy-1-butanol	0.13	Vodouriediteľný systém

C.1.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri rotačnej hĺbkotlači, flexografii a rotačnej sieťotlači sa na celý rad procesov používa veľa rôznych rozpúšťadiel. Najbežnejšie používané rozpúšťadlá sú etanol a izopropylalkohol. V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekursorami tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania rozpúšťadiel,
- procesu tlače,
- čistenia (prevažuje ručné čistenie),
- zariadenia na regeneráciu rozpúšťadla.

Procesné a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktorý je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisie do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa nachádzajú vo zvyčajne používaných tlačových farbách a pomocných prípravkoch používaných pri ostatnej ročnej hĺbkotlači, flexografii, rotačnej sieťotlači, lepení, laminovaní a lakovaní v polygrafii:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Izopropanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Izopropylacetát	108-21-4	H225 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Metyl etyl ketón	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
n-Butanol	78-92-2	H226 H319 H335 H336	Horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
n-Propanol	71-23-8	H225 H318 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne poškodenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Metoxy propanol	107-98-2	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.

C.1.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

V nasledujúcom texte sa popisujú potenciálne náhrady za VOC (s použitím systémov bez VOC a s redukovaným množstvom VOC).

C.1.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

C.1.4.1.1 ATRAMENTY NA BÁZE VODY

Vo väčšine prípadov, keď sa tlač aplikuje na papier alebo lepenku, je možné nahradiť systémy farieb a lakov na báze rozpúšťadiel, systémami na báze vody. Problémy môžu vzniknúť, ak sa má tlačiť papier s nízkou hmotnosťou (napr. papierové tašky). Moderné sušiarne majú dostatočnú kapacitu na sušenie nielen farieb založených na rozpúšťadlách, ale aj na vodných farbách, takže nie sú potrebné žiadne ďalšie investície. Na sušenie atramentov na báze vody je potrebných približne o 10% viac energie v porovnaní so systémami na báze rozpúšťadiel.

C.1.4.1.2 ATRAMENTY VYTVRDZOVANÉ ŽIARENÍM

V niektorých prípadoch môžu atramentové systémy založené na rozpúšťadlách nahradiť atramentové systémy vytvrdzované UV a elektrónovou úpravou (najmä pre nové stroje). Dodatočné vybavenie existujúcich strojov je obtiažne, pretože v tomto prípade je potrebné vyvinúť menší tlak na podklad, ktorý sa má vytlačiť.

UV atramenty a atramenty na vytvrdzovanie elektrónov sa používajú na flexografickú tlač na papier, kartóny a samolepiace papierové etikety, najmä ak je potrebný vysokokvalitný výsledok. Elektronizované vytvrdzované atramenty dokážu dosiahnuť vysoký lesk a podporujú aplikácie na zdobenie kovov. Ak sú vytlačené veľké biele oblasti, môžu sa vyskytnúť problémy s vysychaním pri používaní UV atramentu.

Pretože je ťažké dosiahnuť úplnú polymerizáciu monomérov spojiva, malé množstvá z nich môžu migrovať do obalu. Môže to spôsobiť nedodržanie právnych predpisov pre potraviny. Preto sa výrobcovia obalových materiálov na potraviny často zdráhajú používať tlačové farby vytvrdzované žiarením. Takéto problémy sa nevyskytujú, ak sa použijú lamináty z lepenky a hliníka (napríklad nápojové balenie).

Okrem toho, radiačne vytvrdzované farby obsahujú reaktívne akryláty, monoméry a oligoméry, z ktorých niektoré majú alergénny potenciál, čo je nebezpečné pre obsluhu. UV žiarovky majú tiež vysokú spotrebu energie a potrebujú chladenie. Vytvárajú ozón, a preto je potrebné ďalšie odsávanie odpadových plynov. UV lampy ďalej obsahujú ortuť a staré lampy musia byť zlikvidované s náležitou starostlivosťou. Prevádzkovatelia musia prijať bezpečné pracovné systémy, aby sa zabránilo vystaveniu sa žiareniu UV žiarením a elektrónovým lúčom.

C.1.4.1.3 TLAČ LATEXOVÝMI FARBAMI

Pigmentové farby môžu byť nahradené ekologickými latexovými farbami, ktoré sa sušia pri vysokej teplote len veľmi krátku dobu. Ich prednosťou je, že sú takmer ihneď suché a je možné týmto spôsobom vytvoriť pružný a ohybný výťah, ktorý sa neláme (fólie pre autá). Moderné tlačiarenské stroje majú zabudovaný spektrofotometer, na kontrolu spotreby farby. Šírka tlače môže byť až 2,64 m.



Zdroj: MSc. Vladimír Dvonka, PhD.(FCHTP STU) - Electronic publishing and printed electronics - HP Designjet L65500 (L25500)

C.1.4.1.4 BEZDOTYKOVÉ TLAČOVÉ TECHNOLOGIE

Ink-jet – kontinuálne dávkovanie kvapiek alebo kvapka na požiadanie (Drop On Demand). Rozpustné, pigmentované alebo UV farebné. Rozpustnými farbami je možné dosiahnuť vyšší (lepší) farebný odtieň – sýtosť farby; pigmentované farby majú vyššiu optickú stabilitu; UV farby majú výhody oboch uvedených, ale sú drahšie. Umožnená je aj tlač pomocou UV lakov. Používa sa na potlač papierov, fólií i textílií.



Zdroj: MSc. Vladimír Dvonka, PhD.(FCHTP STU) - Electronic publishing and printed electronics

SCREEN Truepress Jet – ink-jetová tlač klasická (Jet520) i pre UV atramenty (Jet6500UV).

JetSX – hárkový stroj, max. 530 x 740 mm, min. 279 x 210 mm, hrúbka média 0,1 až 0,4 mm, max. potlačiteľná plocha 520 x 730 mm, 1440 x 720 dpi, pigmentované farby na vodnom základe, CMYK, 1600 hárkov/h.



Zdroj: MSc. Vladimír Dvonka, PhD.(FCHTP STU) - Electronic publishing and printed electronics- FIJIFILM B2 formát Jet Press 720

C.1.4.1.5 MAGNETOGRAFIA

Zobrazovací valec tlačiarenského stroja je magnetický. Sústava magnetizujúcich hláv vytvára latentný obraz na zobrazovacom valci, na ktorý sa potom preniesie toner, ktorý obsahuje farbivo s magnetickými časticami. Nevýhodou tohto systému je, že sa dajú reprodukovat' len tmavé farby, pretože obsah magnetických častíc v toneri znižuje jeho sýtosť – azúrová, modrá, purpurová, červená, zelená. Žltá farba by bola sivo-žltá vzhľadom na obsah magnetických častíc v toneri. Používajú sa najčastejšie pre tlač jednofarebných formulárov pre bankovníctvo.

Magnetografia má špeciálne využitie pre ofsetovú tlač s tlačovou formou tvorenou mikromagnetickými hlavami ako súčasť zobrazovacieho kovového váľca.

C.1.4.1.6 NANOGRAFIA

Nanografia pracuje na princípe inkjetu - pri inkjete sa vytvorená kvapka dostáva priamo na papier. Pri nanografii sa používajú veľmi podobné tlačové hlavy, ale kvapka sa vystrekne na zahriaty transportný pás. Takto vytvorené zobrazenie sa kompletne vysuší horúcim vzduchom a voda sa odparí. Čo zostane, je pigment a veľmi tenká vrstva polymérneho filmu. Následne sa tento film, iba tlakom, laminuje na papier. Prenos obrazu na papier je na 100 % a vytvára plastický film, ktorý sa prilepí na papier. V momente kontaktu s papierom sa na ňom zachytí a je suchý. Všetka vlhkosť sa odstráni ešte pred kontaktom s papierom. Túto techniku je možné prirovnať k obtlačku. Takto vytvorená vrstva je veľmi tenká, kopíruje reliéf papiera a tiež podstatne zmení stupeň lesku. Výhodou je, že prilepenie je veľmi účinné, či už na papier alebo na fóliové obalové materiály, vrátane polyetylénu. Tlačové body sú ostré, lesklé,

homogénne a odolné voči poškrabaniu či voči oderu. Z dôvodu vysokej optickej hustoty pigmentov, je možné tlačiť s vysokým krytím bez technologických problémov.

Nanopigmenty sú veľké niekoľko desiatok nanometrov. Sú veľmi malé a majú úplne iné vlastnosti oproti klasickým pigmentom. Nanoatramenty sú neškodné. Farby NanoInk sú distribuované ako koncentrát a až následne sa riedia v tlačovom stroji použitím vody. Stroj má integrovanú filtračnú a deionizačnú jednotku. Používajú sa aj v kvalite určenej pre potravinárske materiály a sú porovnateľné s obalovými materiálmi. Niektoré tlačové hlavy sa použijú pre laky, špeciálne farby a ochranné nátery.

C.1.4.1.3 ČISTIACE SYSTÉMY BEZ VOC

Ak sa aplikujú tlačové farby na báze vody, môžu byť všeobecne použité čistiace prostriedky na báze vody, Čistenie je potrebné vykonať pred vysušením atramentu, pretože inak sú, na dodatočné čistenie, potrebné organické rozpúšťadlá.

Za predpokladu, že sa nedá použiť automatické čistenie valca, valce sa zo stroja odstránia a čistenie sa môže vykonať pomocou čistiacich prostriedkov na báze vody a zariadenia na čistenie ultrazvukom. Automatizované čistenie technologických častí sa môže vykonávať s použitím organických rozpúšťadiel alebo žieravého (alkalického) roztoku. Ak sa použije tento prvok, musia byť čistené časti opláchnuté vodou.

Pri bežnom čistení tlačiarenskeho stroja sa môže použiť CO₂ ("suchý ľad"). Pelety suchého ľadu sa fúkajú pomocou stlačeného vzduchu rýchlosťou asi na 300 m/s na čistený povrch. Je dosiahnuteľný vysoký stupeň čistoty a nezostávajú žiadne zvyšky. Alkalické roztoky na čistenie vyžadujú starostlivé zaobchádzanie. Udržiavajú vynikajúcu čistiacu schopnosť dlhú dobu, ale vyžadujú národnú likvidáciu vzniknutého odpadu v porovnaní so systémami založenými na rozpúšťadlách, ktoré môžu byť destilované a opätovne použité.

Pri používaní čistenia suchým ľadom musia operátori prijať ochranné opatrenia proti hluku a prachu. Ak sa práce uskutočňujú v uzavretom priestore, je potrebné vetranie, aby sa zabránilo toxickým koncentráciám CO₂.

C.1.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

C.1.4.2.1 ATRAMENTOVÝ SYSTÉM SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Namiesto konvenčných tlačových farieb na báze rozpúšťadiel, môžu byť použité farby na báze vody, ktoré ale taktiež obsahujú malé množstvo organických rozpúšťadiel; môže to byť 3 - 5% pre normálne potlačované povrchy, ale táto hodnota sa môže zvýšiť až na 25% pre špeciálne aplikácie, napr. pre tenký papier.

S týmito atramentmi je možné flexograficky úspešne potlačiť jednoduché plastové obalové materiály (ako sú plastové tašky, tašky na odpadky, tašky na chlieb a vrecia na ťažké použitie). Kvalitu zlepšuje použitie keramických aniloxových valcov.

Boli vyvinuté nové živice, ktoré umožňujú flexografickú tlač na širokú škálu plastových substrátov. Na polyetylénovej fólii pri rýchlosti do 600 m/min je možné použitím atramentov na báze vody dosiahnuť ekvivalentnú kvalitu, ako pri použití atramentov na báze rozpúšťadiel.

Zavedenie atramentov na báze vody na trh pre potlač plastov (fólií) je obtiažne z dôvodu, že pre tento typ tlače sa používa mnoho rôznych plastových materiálov. Pre každý typ plastov sú potrebné rôzne atramenty na báze vody, zatiaľ čo na všetkých plastových materiáloch je možné použiť rovnaký atrament založený na rozpúšťadlách.

C.1.4.2.2 ČISTIACE SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Čistenie technologických častí sa môže vykonávať v uzavretých automatických zariadeniach s destiláciou na regeneráciu rozpúšťadiel, čím sa šetria finančné zdroje a znižuje sa environmentálny vplyv použitého odpadového rozpúšťadla.

C.1.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNÍŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak nie je možná náhrada VOC v používaných prípravkoch na povrchovú úpravu, pre zníženie emisií VOC sa môžu použiť preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a techniky koncového znižovania emisií:

C.1.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

C.1.5.1.1 VŠEOBECNÉ OPATRENIA

Emisie sa môžu znížiť prekrytím nádob, nádob a zásobníkov atramentu obsahujúcich rozpúšťadlá, ako aj priamym pripojením zásobných nádrží obsahujúcich rozpúšťadlá so zásobníkmi atramentu.

C.1.5.1.2 OPTIMALIZOVANIE ODSÁVANIA ODPADOVÝCH PLYNOV Z TLAČIARENKÉHO STROJA

Emisie z atramentových systémov založených na rozpúšťadlách sa najlepšie znížia, ak je stroj čo najviac uzavretý. To sa dá ľahšie dosiahnuť s novšími strojmi. Odpadový plyn s obsahom rozpúšťadiel môže byť odvádzaný nielen zo sušiarne a nad tlačiarenskou jednotkou, ale aj zo spodnej časti stroja. To si vyžaduje úpravy systémov odpadových plynov.

Na zníženie emisií VOC môže byť odsávaný aj vzduch z oblastí s vysokými koncentraciami VOC, ako je miešanie a/alebo počas čistenia technologického zariadenia. Ak sú odpadové plyny s vysokými koncentraciami VOC smerované do zariadenia na spracovanie, je potrebné nainštalovať spoľahlivé zariadenie na kontrolu dolnej medze výbušnosti.

C.1.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

Ak nemožno použiť primárne opatrenia, VOC môžu byť likvidované termickou oxidáciou, biologickým spracovaním alebo rozkladom tepelnou plazmou. Biologické a plazmové zariadenia sa používajú hlavne pri nízkych koncentraciách VOC (< 1 g/m³).

C.1.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Termická oxidácia môže dosiahnuť účinnosť znižovania emisií VOC o viac ako 99,9%. Biologická úprava má všeobecne nižšiu účinnosť, ale aj nižšie investičné a prevádzkové náklady.

C.1.6.1.1 ADSORPCIA NA AKTÍVNE UHLIE ALEBO ZEOLIT

Adsorpcia na aktívne uhlie alebo zeolitové materiály, po ktorej nasleduje riadená desorpcia, sa môže použiť na zakonzentrovanie odpadového plynu s nízkymi hodnotami VOC a jeho následnú úpravu v termickom oxidačnom zariadení. Prúdy odpadového plynu sa musia monitorovať, aby sa zabezpečilo, že obsah uhlíka nikdy neprekročí 25 - 50% dolnej medze výbušnosti.

C.1.6.1.2 TERMICKÁ OXIDÁCIA

Termická oxidácia sa môže použiť, ak sú koncentrácie VOC v odpadovom plyne vyššie ako 1 g/m^3 . Aby sa udržala konštantná teplota plameňa, v prípade, že koncentrácie VOC v odpadovom plyne sú nízke a kolíšu, je potrebné dodatočné napájanie zemným plynom. Autotermické spaľovanie sa dá dosiahnuť s celkovými koncentraciami VOC približne $> 2 \text{ g/m}^3$.

Rekupačné oxidačné systémy spätne získavajú odpadové teplo zo spaľovania a cez výmenníky tepla, ho využívajú na predhrievanie prichádzajúceho odpadového plynu alebo na procesné operácie, ako sušenie, alebo na vykurovanie prevádzkových miestností.

Regeneračné oxidačné systémy sú efektívnejšie ako regeneračné systémy. Horúci výfukový plyn prechádza komorami, ktoré obsahujú teplo zadržiavajúci voštinový materiál. Keď komora dosiahla plné tepelné zaťaženie, výfukový plyn je vedený do inej komory. Chladný plyn sa ohrieva prechodom cez horúci voštinový materiál predtým, ako vstúpi do spaľovacej komory. Regenerácia odpadového tepla výrazne znižuje energetickú náročnosť procesu.

Katalytická oxidácia sa môže použiť, ak nie sú prítomné žiadne "katalytické jedy"; pretože katalytická oxidácia nastáva pri relatívne nízkej teplote, spotreba energie je nižšia.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez VOC	Vodouriediteľné systémy bez VOC	Použitie atramentov na báze vody s obsahom 0% organických rozpúšťadiel.
	Atramenty vytvrdzované UV žiarením	Použitie atramentov vytvrdzovaných UV žiarením alebo atramentov vytvrdzovaných pomocou elektrónových lúčov.
	Latexové farby	Použitie latexových farieb,, ktoré sa sušia pri vysokej teplote len veľmi krátku dobu
	Bezdotykové tlačové technológie	Ink-jet – použitie rozpustných, pigmentovaných alebo UV farbív
	Magnetografia	Použitie magnetizujúcich hláv, ktoré vytvárajú obraz prenosom farbiva s magnetickými časticami
	Nanografia	Použitie nanopigmentov riedených vodou
	Čistiace prostriedky bez obsahu VOC	Použitie čistiacich prostriedkov na báze vody. Použitie ultrazvukového čistenia. Použitie čistiaceho činidla. Použitie čistenia suchým ľadom.
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Atramenty s redukovaným obsahom VOC	Použitie atramentov na báze vody s obsah 0 až 25% organických rozpúšťadiel.
	Čistiace prostriedky s redukovaným obsahom VOC	Použitie automatických práčok na čistenie častí. Pripojenie automatických umývacích systémov ku koncovým zariadeniam na čistenie odpadových plynov.
Optimalizačné procesy	Vylepšená manipulácia s riedidlami	Zatváranie otvorených nádob. Pripojenie zásobných nádrží rozpúšťadiel priamo na zásobníky atramentu na tlačiarenskom stroji.
	Optimalizácia odsávania odpadových plynov	Zavretie strojov a zintenzívnenie odsávania. Odsávať odpadové plyn aj zo spodku tlačiarenských strojov.

Cieľ	Opis	
Znižovanie emisií v koncovom odlučovacom zariadení	Adsorpcia	Zakoncentrovanie odpadových plynov na aktívnom uhlí alebo zeolite a jeho následná likvidácia na koncovom odlučovacom zariadení.
	Koncové odlučovacie zariadenie	Regeneračná termická oxidácia. Katalytická oxidácia. Termická plazma. Biologická degradácia. Oxidácia v kombinovanej výrobe tepla a elektrickej energie (KVET).

II. ODMASŤOVANIE A ČISTENIE POVRCHOV

Čistenie a odmasťovanie povrchov výrobkov je nevyhnutné v mnohých priemyselných odvetviach, vrátane elektronického priemyslu, kovoobrábania a strojárstva, od výroby ťažkých strojov a vozidiel, až po výrobu lekárskeho, presných a optických prístrojov. Výber čistiaceho rozpúšťadla závisí od typu čistiaceho procesu, požadovaného stupňa čistenia, od spôsobu odstraňovania kontaminantu a od príslušných výrobkov.

Medzi látky, ktoré sa bežne používajú na čistenie povrchov, patria organické rozpúšťadlá (nehalogénované a halogénované uhľovodíky) a systémy na báze vody. Systémy na báze vody sú široko používané a v mnohých prípadoch už aj nahradili organické rozpúšťadlá.

Nehalogénované uhľovodíky sa používajú v niekoľkých priemyselných odvetviach na výrobu výrobkov z gumy/plastov, sklenených výrobkov, potrubných prác, strojov a dopravných zariadení. Existujú tiež aplikácie v oblasti presnosti/elektrotechniky, elektroniky a presnej optiky a vo výrobe dosiek s plošnými spojmi. Typ a veľkosť čistiacich systémov sa pohybuje od malých, otvorených a ručne ovládaných až po veľké uzavreté priemyselné prevádzky. Nehalogénované rozpúšťadlá sa používajú aj na odstraňovanie voskov z automobilov (v distribučných spoločnostiach alebo v predajniach automobilov) a v autoservisoch.

Rozpúšťadlá klasifikované ako látky CMR alebo halogénované rozpúšťadlá sa používajú na odstránenie znečistenia z kovov, skla, keramiky alebo kompozitných povrchov, ako sú dosky s plošnými spojmi. Halogénované rozpúšťadlá sú zvlášť účinné na odstránenie mastných kontaminantov. Nie sú vhodné pre väčšinu gumy a plastov, pretože tieto môžu byť rozpustné v týchto rozpúšťadlách.

Rozpúšťadlá bez halogénov a s obsahom halogénov používajú špecializované firmy na odstraňovanie náterov v automobilovom a leteckom priemysle.

2.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTORCH

Čistenie povrchu je proces, ktorý sa uplatňuje vo viacerých priemyselných odvetviach a zvyčajne prebieha pred alebo po inom výrobnom kroku (napríklad pred lakovaním, či inou povrchovou úpravou). Do tejto činnosti je zahrnuté odstraňovanie farby, či odstraňovanie vosku, resp. odstraňovanie starých náterov, okrem chemického čistenia. Táto činnosť sa netýka čistenia technologického zariadenia (čistenie výrobných nástrojov v rámci údržby), ale len čistenia povrchu výrobkov.

Odvoskovanie

Na ochranu automobilov, prípadne komponentov počas prepravy, sa môže použiť náter "vosku". „Odvoskovanie“ je potom potrebné na odstránenie vosku v mieste vykládky (napríklad u predajcov áut) a niekedy aj pri montáži vozidla počas výrobného procesu. Tieto vosky sa odstránia rozpúšťadlami pred ďalším spracovaním alebo predajom vozidla. Zvyčajne sa pri vysokotlakovom postreku aplikuje zmes rozpúšťadiel a vody (napríklad kerozín) pri teplotách približne 80°C (na odvoskovanie priemerného vozidla sa používa približne 6 až 10 litrov odparafínovej zmesi). Uvedená činnosť však už nie je často využívaná, na ochranu vozidiel, častí vozidiel alebo komponentov počas ich prepravy sa používajú recyklovateľné „textilné návleky“.

Odstraňovanie náterov (farieb a lakov)

Odstraňovanie chemických farieb sa zvyčajne vykonáva ponorením alebo, v menšej miere, striekaním. Odstraňovanie náterov prebieha v kúpeli s rozpúšťadlom (ponorná nádrž) pri teplotách okolo 80 - 90°C. Voľba stripovacej látky (látka, ktorá odstráni pôvodný náter) závisí od materiálu, ktorý sa má ošetriť. Čisté rozpúšťadlá sa často používajú pre ľahké kovy a neželezné kovy; na oceľ sa môže použiť zmes rozpúšťadiel alebo vodných alkalických roztokov.

2.2 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.

2.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Čistenie na báze rozpúšťadla sa môže rozdeliť na tri typy procesov:

1. čistenie alebo odmasťovanie v parnej fáze: na povrchu výrobku kondenzujú pary rozpúšťadiel,
2. čistenie v kvapalnej fáze (alebo otvorené čistenie): znečisťujúce látky sú namočené / ponorené do rozpúšťadla,
3. ručné čistenie: kvapalné alebo aerosólové rozpúšťadlá sa nanášajú pomocou utierok, handier, kefy atď.

Najbežnejšie technológie na čistenie povrchov s VOC sú popísané nižšie. Patria sem aplikačné systémy pre rozpúšťadlá používané na odstraňovanie starých voskov (odvoskovanie) a odstraňovanie starých náterov.

2.2.1.1 ČISTENIE ALEBO ODMASŤOVANIE V PARNEJ FÁZE

Tieto čistiace stroje ponúkajú najvyššie štandardy čistenia povrchu a znižovania emisií VOC. Počas čistenia sa emisia VOC znižuje na minimum pomocou vákuu. Všetky procesy, v ktorých sa môžu vyskytnúť emisie rozpúšťadiel, prebiehajú v uzavretej komore vo vákuu. Komora má integrovaný filter s aktívnym uhlím na čistenie odpadového plynu a automatické otváranie dverí, aby sa zabránilo emisiám VOC. Takéto zariadenia sú vybavené nízkoteplotným vákuovým destilačným systémom (na integrovanú recykláciu rozpúšťadiel), ktorý oddeľuje rozpúšťadlo od olejov a tukov na opätovné použitie. Stroj obsahuje bezpečnostné systémy, aby sa zabránilo emisiám - dokonca aj v prípade nesprávnej manipulácie. Použitie rozpúšťadla je obmedzené na určenú oblasť manipulácie, kde je možné znížiť mieru spotreby na minimum. Konštrukcia stroja je taká, že sa nevytvára žiaden odpadový vzduch a odstránené nečistoty sú zachytávané v utesnených filtroch, ktoré sa automaticky sušia.

Tieto stroje môžu pracovať buď s chlórovanými rozpúšťadlami alebo uhľovodíkovými rozpúšťadlami triedy A3 (bod vzplanutia je vyšší ako 55°C, čo znamená, že nie sú horľavé vo vákuových podmienkach). Pre vylepšené čistenie môžu byť tieto zariadenia vybavené aj ultrazvukovým čistením. Zvyčajne sú tieto zariadenia k dispozícii v rôznych štandardných rozmeroch s objemom čistiacej komory od 100 l do 5 000 l.

2.2.1.2 ČISTENIE V KVAPALNEJ FÁZE (ALEBO OTVORENÉ ČISTENIE)

Typické otvorené zariadenie má zásobník obsahujúci ohrievač na generovanie pary rozpúšťadla. Časti, ktoré sa majú čistiť, sú ponorené do parnej zóny a na obrobku (výrobku) kondenzuje rozpúšťadlo, až sa zohreje na teplotu pár. Zvyškové kvapalné rozpúšťadlo sa rýchlo odparuje, pretože vyčistené časti sa pomaly odstraňujú z parnej zóny. Čistenie je často doplnené rozstrekovaním rozpúšťadla na časti zhora alebo ponorením do kvapalného rozpúšťadlového kúpeľa. Takmer všetky parné odmasťovače sú vybavené odľučovačom vody, ktorý umožňuje (bez vody) rozpúšťadlo vracieť späť do odmasťovača.

Na zníženie emisií VOC a na ochranu pracovníkov by mali byť takéto systémy aspoň okapotované a odpadové plyny odvádzané mimo pracovný priestor. Ideálne je, keď takéto odpadové plyny sú pred vypustením do vonkajšieho ovzdušia

aj čistené a VOC je zachytávané. Príklady vhodného odlučovacieho zariadenia, v závislosti od koncentrácie VOC v odpadovom plyne a objemového prietoku odpadového plynu sú uvedené v úvode tejto štúdie.

2.2.1.3 RUČNÉ ČISTENIE

Čistiace prostriedky na čistenie sú bežne používané tým, ktorí vykonávajú údržbárske a výrobné činnosti. Sú to hlavne vsádzkové dávky a - v porovnaní s čistením v parnej fáze - používajú odmasťovače rozpúšťadiel s vyššou teplotou varu.

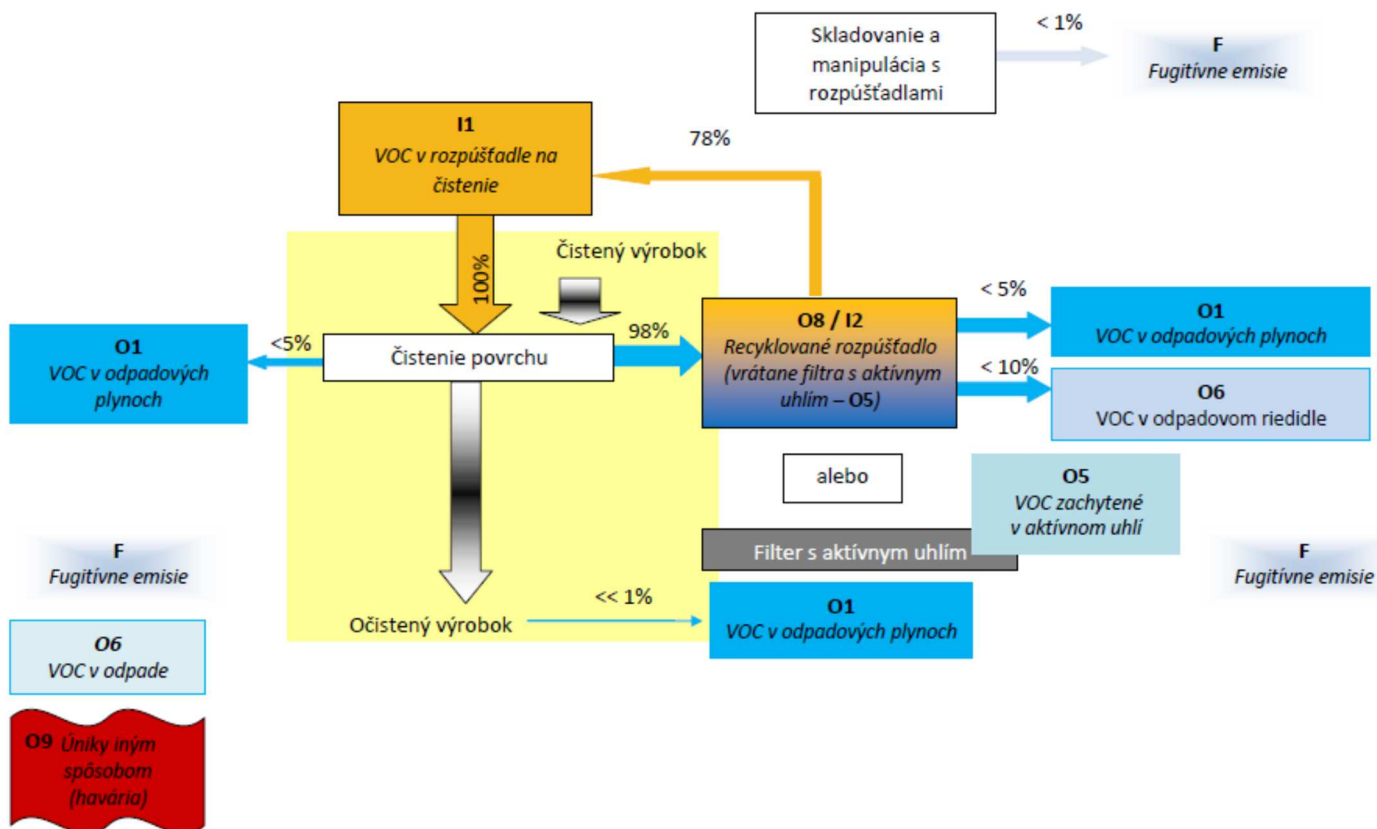
Operácie čistiaceho zariadenia zahŕňajú:

- postrek,
- čistenie,
- oplachovanie a
- ponorenie.

Aby sa zvýšil čistiaci účinok, znečistené časti sú často predčistené ručne (mechanicky) postrekom pred ponorením do nádrže. Po čistení sú časti buď zavesené nad nádrž alebo umiestnené na samostatnom stojane. Odtčené rozpúšťadlo sa potom znovu použije.

Typické zariadenia tohto druhu sa značne líšia dizajnom, existujú však dva základné konštrukčné riešenia: jednoduchý rozprašovač a ponorná nádrž. Emisie VOC vznikajú v otvorenej nádrži počas procesu čistenia. Preto sa často používa tesne priliehajúci kryt na zatvorenie jednotky a zabráneniu emisiám VOC v čase, keď sa nádrž nepoužíva.

2.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 4/5: Surface cleaning

Väčšina emisií do ovzdušia vzniká počas čistenia a pri manipulácii a skladovaní prípravkov s obsahom rozpúšťadiel. Úniky zo skladovacích priestorov môžu mať za následok aj emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára odpad obsahujúci VOC, ktorý je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo úniku emisií do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

Typické je zachytávanie VOC v odpade, prípadne jeho ďalšie spracovanie formou recyklácie alebo regenerácie rozpúšťadla na opätovné použitie.

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

2.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

2.3.1.1 VOC SO ŠPECIFICKÝMI H-VETAMI

Použitie látok CMR alebo halogénovaných rozpúšťadiel, ktoré nesú označenie špecifického rizika H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.); H350 (Môže spôsobiť rakovinu.); H360fd (Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.) podlieha osobitným požiadavkám. Halogénované rozpúšťadlá sú však stále široko používané, pretože majú vynikajúce čistiace vlastnosti. Majú vysokú schopnosť rozpúšťať veľké množstvo látok, nízke povrchové napätie, nehorľavosť, rýchle sa odparujú, majú dobrú recyklovateľnosť a sú vhodné pre široké spektrum materiálov.

Najčastejšie používané halogénované VOC na čistenie povrchu sú:

Chemická látka	Typická oblasť použitia	Možná náhrada	Poznámka
Perchlóretylén (PER, perc, tetrachlóretylén), halogénované VOC	Priemyselné čistenie hliníka, horčíka, zinku, mosadze a ich zliatin v uzavretých zariadeniach. Najbežnejšie používaným halogénovaným rozpúšťadlom na čistenie kovových pár v parnej fáze	Modifikované alkoholy alebo alternatívne technológie.	
dichlómetán (DCM, metylénchlorid), halogénovaný VOC	Zvyčajne sa používa na odstraňovanie farieb	Alternatívne technológie	
trichlóretylén (TRI, trike), látka CMR	Používa sa na parné čistenie a čistenie za studena. Používa sa hlavne na odstránenie mazív používaných pri zváraní, vosku, oleja a tuku z častí elektroniky, kovov a iných materiálov.	Modifikované alkoholy, PER alebo alternatívne technológie.	Zistilo sa však, že nájdenie vhodnej náhrady čistiacich prostriedkov pre čistenie výrobkov so zložitou geometriou (napr. nápravové ložisko) vedie k nekontrolovateľným stratám kvality.
N-propylbromid (nPB), látka CMR	Použitie nPB na čistenie povrchov je už zakázané	Modifikované alkoholy, PER alebo alternatívne technológie.	Používal sa v tých istých sektoroch a spôsobom ako trichlóretylén.

Ďalšie často používané VOC na čistenie povrchov sú:

Chemická látka	Typická oblasť použitia
alkány (izododekán, izo-parafíny, N-parafíny, petrolej)	odvoskovanie
alicykly (cyklohexán)	
alkoholy (izopropanol, 1-butoxypropan-2-ol)	odmasťovanie
polárne aprotické látky (N-metylpyrolidón)	odstraňovanie farieb
ketóny (acetón, diketón)	odmasťovanie
estery (N-butylacetát)	

Chemická látka	Typická oblasť použitia
étery (glykoléter)	odstraňovanie farieb

2.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Na čistenie povrchov sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel. Procesné emisie rozpúšťadiel, spolu s emisiami NO_x, sú, v prítomnosti slnečného žiarenia, prekuzormi tvorby prízemného ozónu.

2.3.2.1 VOC SO ŠPECIFICKÝMI H-VETAMI

Hlavné environmentálne a zdravotné problémy rozpúšťadiel označených CMR vyplývajú z ich klasifikácie ako karcinogénne, mutagénne alebo toxické pre reprodukciu.

Rozpúšťadlá trichlóretylén a N-propylbromid sú klasifikované ako látky CMR kategórie 2 a existujú určité obmedzené dôkazy o karcinogénnych účinkoch perchlóretylénu a dichlórmétánu.

Perchlóretylén a trichlóretylén sú jedovaté/škodlivé pre vodné organizmy a môžu spôsobiť dlhodobé nepriaznivé účinky vo vodnom prostredí.

Halogénované rozpúšťadlá okrem látok znečisťujúcich ovzdušie sú toxické pre vodné prostredie.

Rozpúšťadlá 1-butoxypropan-2-ol, izopropanol, cyklohexán, N-metylpyrolidón a acetón sú klasifikované ako škodlivé a spôsobujú podráždenie očí a/alebo pokožky.

Izopropanol, cyklohexán, acetón a N-butylacetát sú klasifikované ako "Pary môžu spôsobiť ospalosť a závrat".

Cyklohexán, izododekán a petrolej sú škodlivé a pri požití môžu spôsobiť poškodenie pľúc.

Opakovaná expozícia **N-butylacetátu a acetónu** môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.

Niektoré rozpúšťadlá sú tiež toxické vo vodnom prostredí. Cyklohexán je vysoko toxický pre vodné organizmy a môže spôsobiť dlhodobé nepriaznivé účinky. Väčšina organických rozpúšťadiel je veľmi horľavá. Izopropanol, cyklohexán, acetón, izododekán sú klasifikované ako vysoko horľavé, zatiaľ čo N-butylacetát je klasifikovaný ako horľavý.

Opakovaný alebo dlhší kontakt pokožky s rozpúšťadlami môže spôsobiť, že prirodzené prostredie pokožky mizne a môžu spôsobiť vyrážky, vysušenie až popraskanie kože, svrbenie atď. Tieto rozpúšťadlá majú navyše tendenciu vyvolať alergie, dráždiť pľúca, oči a oči. a dýchacích ciest a ovplyvňujú krvný obraz.

Okrem toho, ak sa rozpúšťadlo používa v uzavretých priestoroch, existuje potenciálne nebezpečenstvo požiaru alebo výbuchu. Skladovanie týchto prípravkov je preto komplikované kvôli množstevným obmedzeniam.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných odmasťovacích prípravkoch:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
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.
Perchlóretylén	127-18-4	H351	Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
dichlórmután	75-09-2	H351	Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.
trichlóretylén	79-01-6	H350	Môže spôsobiť rakovinu.
N-propylbromid	106-94-5	H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
Cyklohexán	110-82-7	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami
Butylacetát	123-86-4	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.

2.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKE ROZPÚŠŤADLÁ

Najlepšie dostupné techniky:

- minimalizovať potrebu čistenia,
- odstránenie nečistôt ručne,
- čistenie s vopred impregnovanými utierkami,
- použitie čistiacich prostriedkov s nízkou prchavosťou,
- čistenie v uzavretých pračkách,
- čistenie s regeneráciou rozpúšťadla,
- čistenie pomocou vysokotlakého vodného postreku, prípadne vodnou parou,
- čistenie ultrazvukom,
- čistenie suchým ľadom/snehom otryskávaním.

2.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

2.4.1.1 NÁHRADA ROZPÚŠŤADIEL VOC ZA ČISTIACE SYSTÉMY NA BÁZE VODY

Čistiace systémy na báze vody - roztok vody a čistiaceho prostriedku - sú vhodné pre veľké množstvo aplikácií. Vodné roztoky kyslých, alkalických alebo neutrálnych čistiacich prostriedkov sa môžu použiť na priemyselné čistenie niektorých tvrdých povrchov - kovových, ako je oceľ, hliník, horčík, meď atď., plasty, povrchy s povrchovou úpravou, sklenené a elektronické komponenty.

Neutrálne čistiace prostriedky (pH = 7) sa primárne používajú na čistenie medzifahlých a konečných povrchov, zatiaľ čo silne alkalické produkty (pH > 7) sa používajú na získanie veľmi čistých povrchov pred aktivovaním povrchu, fosfátovaním alebo potahovaním. Kyslé produkty (pH < 7) sa používajú v špeciálnych aplikáciách, ako je čistenie kovov, napr. hliník na odstránenie oxidov kovov, trosiek a anorganických zvyškov z povrchu.

Čistiace systémy na báze vody môžu nahradiť halogénované aj nehalogénované rozpúšťadlá.

Systémy založené na vode sú teraz dobre zavedené pre veľké množstvo priemyselných čistiacich prác - niektoré dokonca s lepšími výsledkami čistenia ako systémy na báze rozpúšťadiel, ktoré nahradili. Dve hlavné techniky, ktoré sa používajú pri vodných systémoch, sú ponorenie (od malých, ultrazvukových nádrží až po viacnásobné systémy) a striekanie / postrekovanie.

Náklady na investície pre inštaláciu zariadenia na báze vody sú zvyčajne o viac ako 50% nižšie ako porovnateľné systémy rozpúšťadiel (uzavreté s odsávaním vzduchu). Prevádzkové náklady na systémy založené na vode sú vysoko závislé od výberu čistiaceho média a potreby údržby kúpeľa. Okrem čistiacich systémov na báze vody môžu byť kvôli potrebe sušiacoho stupňa viac energeticky náročné ako čistenie na báze rozpúšťadiel. V niektorých prípadoch môže byť potrebné aj konečné čistenie pomocou deionizovanej vody. Systémy na báze vody môžu produkovať viac odpadu - obsah vody v ropnom odpade je často vyšší. Čistiace systémy môžu byť pravidelne udržiavané/vymenené, aby sa zabezpečila stála kvalita produktu (životnosť od 3 týždňov do 3 mesiacov), čo vedie k ďalšiemu odpadu.

Účinnosť čistenia na báze vody môže byť zvýšená ďalšími ultrazvukovými alebo megasonickými čistiacimi systémami. Tieto systémy pozostávajú z meniča schopného generovať určité zvukové vlny. Zvukové vlny sa prenášajú cez čistiaci roztok a vytvárajú malé parné bubliny (mikro-kavitácia), ktoré podporujú čistiacu činnosť. Megasonic systémy vytvárajú menšie bubliny a sú vhodnejšie na čistenie citlivých častí alebo čistenie, kde je potrebné odstrániť menšie množstvo kontaminantov. S touto technológiou je možné retrofitovať existujúce systémy.

Ďalším systémom, ktorý zlepšuje čistiaci účinok, je injekčné umývanie - kde sa v kvapaline používa prúd, ktorý vytvára silné turbulencie.

Existuje mnoho možností čistenia na báze vody - pre mnoho rôznych aplikácií. Vo všetkých prípadoch je však nevyhnutné, aby sa činidlá na báze vody dobre hodili na výrobky, ktoré sa majú ošetriť, dosiahli požadovanú čistotu a boli vhodné pre špecifické podmienky procesu, ktoré spoločnosť používa. Vo väčšine prípadov budú potrebné niektoré testy alternatívnych systémov na nájdenie správneho riešenia.

2.4.1.2 BIOLOGICKÉ ČISTIACE PROSTRIEDKY

Čistiaci proces je podobný inému štandardnému vodnému čisteniu. Kontaminanty sa odstraňujú z kovových povrchov povrchovo aktívnymi látkami a emulgátormi a prenesú sa do čistiaceho kúpeľa. Táto emulzia sa potom privádza do samostatnej nádrže. Ak je systém udržiavaný v teple (zvyčajne až do 38°C), mikroorganizmy v čističke rozkladajú oleje a masť na vodu a CO₂, čistiaca kvapalina sa regeneruje a obnovuje sa jej čistiaci výkon a životnosť čistiaceho prostriedku sa výrazne zvyšuje. Tento systém založený na vode generuje relatívne nízke množstvo odpadu v porovnaní s bežnými metódami čistenia za studena.

2.4.1.3 ČISTENIE SUCHÝM ĽADOM CO₂

CO₂ sa môže použiť ako rozpúšťadlo na odstraňovanie oleja, tuku a iných organických nečistôt. Pelety suchého ľadu sa fúkajú tlakovým vzduchom približne rýchlosťou 300 m/s na povrch, ktorý sa má čistiť. Táto technika je zvlášť vhodná pre odstraňovanie malých množstiev organických nečistôt - vo všeobecnosti nie je vhodné na odstraňovanie hrdze, práškových lakov, dvojzložkových farieb a väčšiny anorganických zlúčenín. Je dosiahnuteľný vysoký stupeň čistoty a nezostávajú žiadne zvyšky. Čistenie elektrických častí a citlivých častí je možné na mieste.

2.4.1.4 PLAZMOVÁ TECHNOLOGIA

Na odstránenie tenkých vrstiev organických nečistôt sa môže použiť plazmová technológia („bombardovanie“ čisteného povrchu pomocou iónov). K dispozícii sú dve technológie:

- nízkotlakový plazmový systém (LPPS) - je obzvlášť vhodný na spracovanie komponentov v dávkových procesoch,
- plazmový systém s atmosférickým tlakom (APPS) - je možné integrovať do automatizovaných systémov (kontinuálne procesy).

Ako procesný plyn sa používa buď kyslík alebo argón - v závislosti od materiálov, ktoré sa majú čistiť, a od zloženia kontaminantu.

Typickými oblasťami použitia je:

- odstraňovanie tukov, oxidov, olejov, silikónov v automobilovom a elektronickom priemysle,
- pred priemyselným lakovaním alebo na predbežné spracovanie pred lepením alebo spájkovaním.

Čistenie plazmou v kombinácii s povrchovou aktiváciou sa často používa ako predbežná úprava v priemysle plastov na zlepšenie príľnavosti farieb na báze vody. Čistenie plazmou nezanecháva na povrchu žiadne zvyšky, takže nie je potrebné odstreďovanie.

Vodné alebo polokvapalné čistenie sa často používa na krok pred čistením, ošetrovaním plazmou, pretože čistenie plazmou je účinné len na kontaminanty s tenkým filmom (<1 µm) a je neúčinné, ak sú prítomné anorganické materiály.

Investičné náklady závisia od veľkosti zariadenia a pohybujú sa v rozmedzí od 8 000 € do 400 000 € (pri obrobkoch do priemeru 2,5m). Zariadenia sú k dispozícii od 2 litrov (laboratórna stupnica) až po 13 000 l, ale sú k dispozícii aj zariadenia vyrábané "na mieru".

Prevádzkové náklady sú veľmi nízke, pretože nie sú potrebné žiadne špecifické chemikálie.

2.4.1.5 UV ČISTENIE

Ultrafialové (UV) svetlo a ozón sa môžu použiť na odstránenie organických kontaminantov z povrchu substrátov, ako sú fotorezisty a polovodiče. Čistiace prostriedky sú voľné radikály kyslíka, ktoré vznikajú pri rozklade ozónu a peroxidu vodíka; tieto reagujú a rozkladajú organické znečistenie. Rovnako ako pri čistení plazmy môže byť potrebný aj krok predčistenia.

2.4.1.6 ČISTENIE LASEROM

Čistenie laserom je vhodné najmä pre vysokokvalitné povrchy v automobilovom, leteckom a elektronickom priemysle. Táto technika využíva impulzné laserové žiarenie na odstránenie organických ochranných vrstiev a náterov buď vrstvou po vrstve, alebo v celom rozsahu. Nie sú potrebné žiadne ďalšie čistiace prostriedky. Rovnako ako vhodná pre farby, lepidlá a iné nátery, táto technológia môže byť použitá na odstránenie plastových a gumových zvyškov a oxidových vrstiev.

Prevádzkové náklady tejto technológie sú veľmi nízke, ale existujú vysoké investičné náklady.

2.4.1.7 ODVOSKOVANIE

V automobilovom sektore samolepiace fólie (PVC alebo PU) fixované vodným filmom na povrchu a rozprašovacie filmy (vodné polyesterové polyuretánové disperzie), či textilné návleky nahrádzajú odvoskovanie organickými rozpúšťadlami z hospodárskych aj environmentálnych dôvodov.

2.4.1.8 TEPELNÉ ODSTRÁNENIE NÁTEROVEJ HMOTY

Odizolovanie farby sa aplikuje na všetky tepelne odolné materiály, ako je nehrdzavejúca oceľ, hliník atď. Proces prebieha v peci pri teplote 250 - 430°C po dobu medzi 3 a 12 hodín (v závislosti od materiálu). Farba príľnutá na výrobok sa spáli a po ochladení sa môžu použiť dodatočné úpravy, ako pieskovanie alebo vysokotlakové umývanie vodou, aby sa odstránil zostávajúci popol. Táto metóda nie je vhodná pre plasty a drevo. VOC sa zlikvidujú touto technikou, ale odpadové plyny sa musia spracovávať termickou oxidáciou. Na druhej strane nevzniká žiadna odpadová voda alebo kal, ktoré by sa mali likvidovať a náklady na údržbu sú nižšie ako pri systémoch založených na rozpúšťadlách, zatiaľ čo spotreba energie bude vyššia.

2.4.2 SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Ak je úplná náhrada organických rozpúšťadiel nepraktická, zmena na systémy so zníženým obsahom VOC, ako sú tie, ktoré sú opísané v tejto časti, môže znížiť emisie.

2.4.2.1 POUŽITIE PRÍPRAVKOV S NÍZKYM OBSAHOM VOC

Na trhu sú dostupné niektoré prípravky s nízkym obsahom VOC, ktoré by mohli nahradiť systémy s vyšším obsahom rozpúšťadiel. Okrem toho sú k dispozícii polokvapalné čistiace systémy, ktoré obsahujú len malé množstvo rozpúšťadla. Napríklad v mikrofázovom čistiacom systéme (MPC) sa zahrieva a premieša vodná zmes polárnych a nepolárnych zložiek (pri koncentrácii ~ 10%), odstránená nečistota sa neviaže s aktívnymi čistiacimi prostriedkami a môže byť odstránená filtráciou. Okrem zníženia emisií VOC má tento systém dlhú životnosť.

2.5 MOŽNOSTI PREVENIE A ZNIŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOCH PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak sa tradičné prípravky používané na čistenie a odmasťovanie povrchov výrobkov, obsahujúce vysoké % VOC, používajú v otvorenom alebo polo-uzavretom procese s malým alebo žiadnym odvetrávaním odpadových plynov a bez aktívneho zachytávania organických plynov a pár, môžu byť zdrojom predovšetkým fugitívnych emisií.

Najefektívnejším substitučným opatrením pre zníženie emisií VOC je teda nahradenie rozpúšťadiel vodným systémom, osvedčilo sa predovšetkým čistenie parou, alebo vodným lúčom, prípadne nahradenie rozpúšťadla anorganickým roztokom – napr. roztokom NaOH (hydroxid sodný) alebo KOH (hydroxid draselný). Ako dobrý odmasťovací prostriedok pri čistení kovových výrobkov sa ukázala aj kys. fosforečná (H_3PO_4). V poslednej dobe sa do popredia dostáva aj čistenie laserom, ultrazvukom, či otryskávanie CO_2 . Hoci prevádzkové náklady sú pomerne nízke, tieto technológie často vyžadujú vysoké investičné náklady.

V prípadoch, keď sa na čistenie používajú čistiace prostriedky obsahujúce rozpúšťadlá so špecifickými H-vetami, ktoré nie je možné nahradiť menej škodlivými látkami, mal by sa použiť uzavretý komorový systém s integrovaným znižovaním a recykláciou rozpúšťadla nachádzajúceho sa v prípravku používanom na čistenie.

Pre rozpúšťadlá obsahujúce iba VOC, ktoré nemajú špecifické H-vety, by mali byť použité uzavreté čistiace stroje alebo kúpele s integrovanými technológiami znižovania a recyklácie rozpúšťadiel.

Dôležitými opatreniami na zníženie emisií VOC z čistenia povrchov, ktoré môžu viesť k významnému zníženiu emisií VOC je aj:

- minimalizácia manipulácie s čistiacim prípravkom (napr. jeho dávkovanie, dopĺňanie a pod.),

- optimalizácia a automatizácia technologického procesu čistenia (čistiť len na nevyhnutne nutný stupeň čistoty),
- a/alebo reorganizácia výrobného procesu, aby sa zabránilo dočasným, prípadne nadbytočným „čistiacim krokom.

2.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Nie vždy je možná úplná náhrada VOC, ale v mnohých prípadoch existujú ďalšie možnosti na zníženie emisií VOC. Na zníženie emisií VOC z procesov čistenia povrchu sa bežne používajú tieto opatrenia:

- použitie postreku na zlepšenie namáčania za studena a odmasťovanie parou - striekanie môže zvýšiť účinnosť čistenia za studena a odmasťovania parou. (Emisie sa však môžu zvýšiť, ak sa vykonajú nesprávne - mal by sa použiť postrek s nízkym tlakom a mal by sa vykonávať pod hornou hranicou výparov.),
- vylepšená izolácia dosiahnutá lepšou krycou vrstvou - odparovanie z chladiacich čistiacich kúpeľov je možné kontrolovať pomocou krytu, umožnením dostatočnej výšky voľného boku a predchádzaním nadmerného ponoru v dielni,
- zlepšená manipulácia s rozpúšťadlami - rozpúšťadlá by sa mali skladovať v samostatných bezpečnostných kontajneroch - jeden pre čerstvé a jeden pre použité rozpúšťadlo. Spojky suchého brzdenia môžu byť použité na zabezpečenie neprepúšťajúceho presunu rozpúšťadiel z kontajnerov do uzavretých čistiacich strojov. Vo všeobecnosti by všetky nádoby (vrátane nádob na odpad) mali mať kryty na zabránenie stratám spôsobeným odparovaním.,
- návrh výrobku / procesu na zníženie potreby čistenia - pravidelné prehodnocovanie výrobného procesu môže zlepšiť účinnosť výroby a pomôcť minimalizovať emisie VOC tým, že identifikuje príčiny kontaminácie a eliminuje alebo minimalizuje ju pri zdroji. Typické opatrenia, ktoré je potrebné zvážiť, zahŕňajú:
 - sledovanie zdroja znečistenia (napríklad nečistôt v olejoch) a podľa možnosti odstránenie, zmenu alebo zníženie úrovne znečistenia, aby sa predišlo čisteniu alebo znížilo čistenie,
 - eliminácia alebo úprava priebežných procesov čistenia;
 - zníženie času medzi čistením a ďalším spracovaním;
 - predčistenie, napr. manuálne odstránenie prebytočného oleja pred čistením;
 - použitie protiprúdového čistenia.
- optimalizované čistenie - optimálne výsledky čistenia s minimálnymi emisiami VOC sa dajú dosiahnuť len vtedy, keď sa technológia a použité výrobky zhodujú s požiadavkami na čistenie. Výber by sa mal týkať:
 - druh povrchu (napríklad kov, guma);
 - geometria povrchu, ktorý sa má čistiť;
 - rozmanitosť častí, ktoré sa majú čistiť;
 - požadovaná "čistota" povrchu;
 - typ prítomných kontaminantov;
 - pridružené procesné technológie;
 - množstvo častí, ktoré sa majú čistiť;
 - priebežný alebo dávkový proces,
 - mnoho dodávateľov rozpúšťadiel a zariadení má optimalizované riešenia pre rôzne sektorové aplikácie a poskytuje informácie na internete.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez obsahu VOC	Odmasťovacie systémy na báze vody bez VOC (napr. alkalické systémy)
Náhrada CMR prípravkov	Systémy s čiastočnou náhradou prípravkov na báze vody (semivodné čistiace systémy) Biologické systémy Technológie čistenia plazmy Technológie čistenia CO ₂ Technológie čistenia UV Čistenie laserom Vyhnutie sa potrebe odparafínovania Tepelné odstraňovanie náterov
Systémy so zníženým obsahom VOC	Systémy s čiastočnou náhradou prípravkov na báze vody (semivodné čistiace systémy) Používanie prípravkov so zníženým obsahom VOC
Optimalizácia procesov	Použitie uzavretých systémov Použitie postreku na zlepšenie namáčania za studena a odmasťovanie parou Zlepšenie manipulácie s rozpúšťadlami Zníženie potreby čistiacich činností Výber najlepších technológií
Koncové odlučovací zariadenia	Filter s aktívnym uhlím Termická oxidácia VOC (regeneratívne / rekuperatívne systémy)

III. CHEMICKÉ ČISTENIE ODEVOV

Činnosť "**chemické čistenie odevov**" je definovaná ako akákoľvek priemyselná alebo komerčná činnosť využívajúca VOC v zariadení na čistenie odevov, bytového textilu a podobného spotrebného tovaru s výnimkou ručného odstraňovania škvŕn a škvŕn v textilnom a odevnom priemysle. Uvedená štúdia zahŕňa všetky zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva, nezávisle od ročnej spotreby organických rozpúšťadiel. Chemické čistenie prebieha v komerčnom sektore, ako aj v priemyselnom meradle v špecializovaných firmách.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogénované VOCs, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.). Vypúšťanie VOC je kontrolované ako emisie zo zariadenia v uzavretých podmienkach, pokiaľ je to technicky a ekonomicky možné na ochranu verejného zdravia a životného prostredia. Pre látky CMR existuje všeobecná povinnosť čo najskôr ich nahradiť menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

3.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Pri použití moderných strojov na suché čistenie a suchých strojov vybavených chladičom a filtrom s aktívnym uhlím vzniká väčšina emisií pri napíňaní pracovnej komory. Komora predstavuje približne 20-násobok objemu zaťaženia, čo znamená, že objem komory 1 m³ je možné naplniť 50 kg odevov na jeden cyklus. Typicky je koncentrácia VOC v odpadovom plyne po dokončení cyklov čistenia a sušenia menšia ako 2 g/m³. Ak sa predpokladá, že všetky tieto VOC sú emitované pri čistení odevov, potom sú tieto emisie nižšie ako 0,04 g/kg. Emisie môžu tiež vzniknúť z destilačného zvyšku, ktorý môže obsahovať 10 až 15% PER.

Odpad s obsahom PER sa musí zhromažďovať a spracovávať vhodným spôsobom odborne spôsobilou spoločnosťou. Interval likvidácie cca 100 litrov kalu s obsahom PER je zvyčajne v intervale od 2 týždňov do 6 mesiacov. V tomto období musí byť kal zlikvidovaný. Časový interval likvidácie kalu sa mení v závislosti od rôznych faktorov, napr. druh čistených odevov, stupeň znečistenia, miera využitia stroja, a pod..

3.2 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 LÁTKOV

3.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Stroje na chemické čistenie majú typicky kapacitu od 10 do 50 kg odevov na jeden cyklus čistenia. Odevy sú umiestnené v perforovanom oceľovom bubne, ktorý sa otáča asi 38-krát za minútu. Moderné, tzv. suché stroje, sú schopné odev nie len vyčistiť, ale aj vysušiť, čím sa eliminuje potreba prenášať vlhké odevy z čistiaceho stroja do sušičky a tým sa aj znižujú emisie VOC. Zavedenie strojov s integrovanou funkciou sušenie umožňuje recyklovať takmer celý PER používaný počas čistenia.

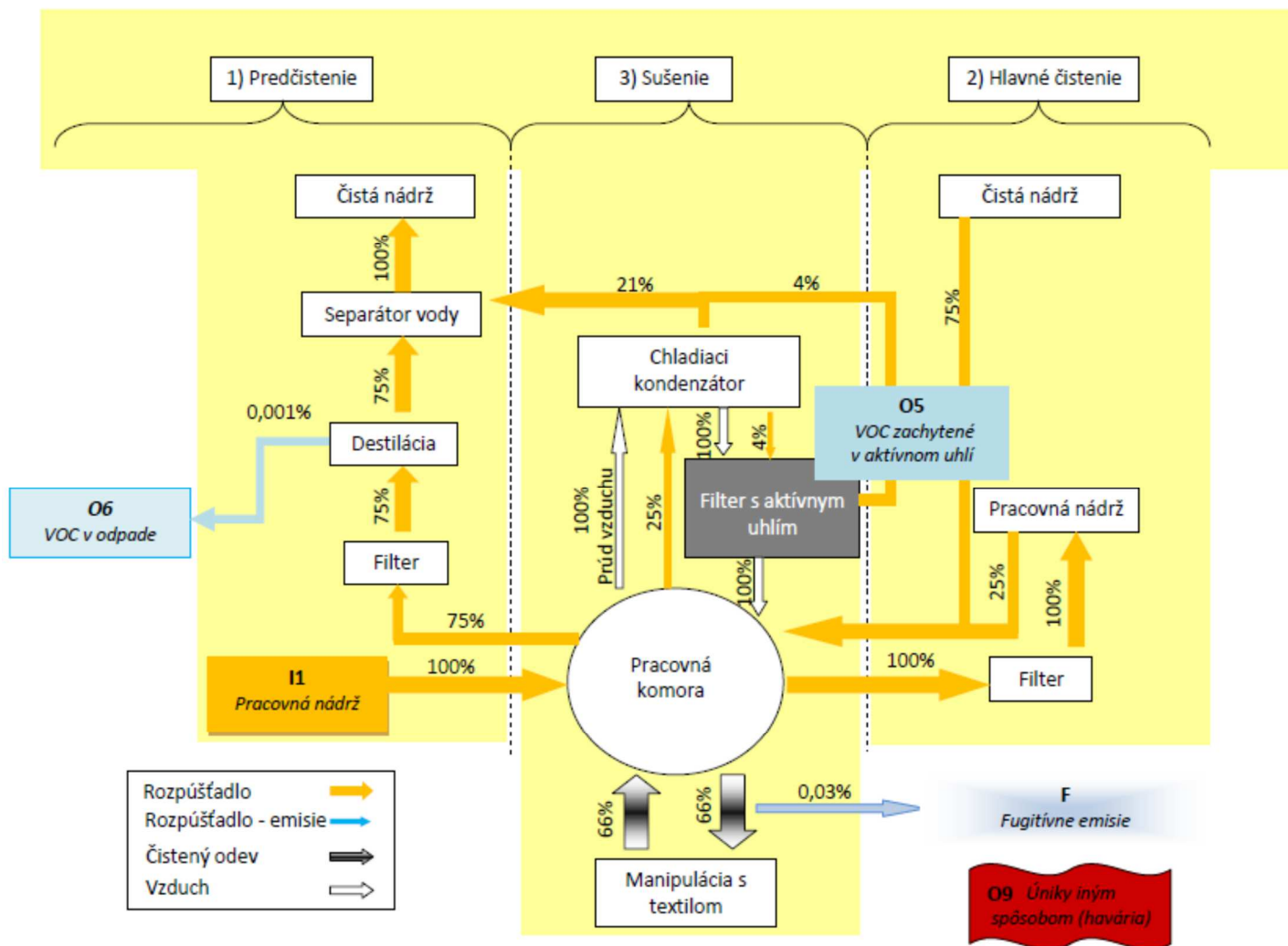
Cyklus čistenia pozostáva z dvoch krokov:

- *Prvým krokom* je cyklus predčistenia, pri ktorom je odstránená väčšina nečistôt. Rozpúšťadlo pre tento stupeň pochádza z pracovnej nádrže. Počas tohto cyklu sa PER stáva silne kontaminovaným. Potom nasleduje destilácia, aby sa znečistený PER získal na čisté rozpúšťadlo. Prečistený PER sa uskladní v čistiacej nádrži na opätovné použitie, zatiaľ čo kal sa zhromažďuje ako odpad. Ak nie je PER silne znečistený, je uložený v pracovnej nádrži.

- Druhý krok odstráni všetky zvyšné nečistoty. PER sa odoberá z čistiacej nádrže a pracovnej nádrže. Po dosiahnutí úrovne ponoru sa PER kontinuálne čerpá z čistiacej nádrže cez filter späť do bubna. Na konci druhého cyklu sa PER prefiltruje a uskladní v pracovnej nádrži.

Počas **procesu sušenia** sa cez odevy cirkuluje teplý vzduch a zvyškové rozpúšťadlo sa odparuje a extrahuje z pracovnej komore. Vzduch s naloženým rozpúšťadlom prechádza chladeným chladičom, kde sa PER a voda získavajú pomocou chladiacich cievok. Pretože PER a voda sú nemiesateľné a rozdelené na dve fázy, voda môže byť jednoducho odstránená a PER recyklovaný.

3.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 11: Dry cleaning

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

3.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL

V súčasnosti sa na chemické čistenie používajú nasledujúce rozpúšťadlá:

Perchlóretylén (Cl₂C = CCl₂ alebo PER)

PER je najrozšírenejším rozpúšťadlom v priemysle chemického čistenia. Je nehorľavý, schopný rozpúšťať škvvrny na báze oleja a s detergentmi rozpúšťať škvvrny bez oleja.

Uhlíkovodíky

Niektoré nehalogénované uhlíkovodíkové čistiace prípravky (napr.: DF-2000TMFluid, EcoSolv®- čistiace tekuté kvapaliny, Pure Dry®, Shell Sol 240 HT, Stoddard Solvent, SolvonK4), majú dobré čistiace vlastnosti a sú menej škodlivé ako PER. Sú však horľavé a vyžadujú použitie protipožiarnych opatrení. Stroje, ktoré na chemické čistenie používajú uhlíkovodíky, vyžadujú systémy vákuovej destilácie a nemôžu byť prevádzkované pomocou PER.

Výhoda čistiach prípravkov na báze uhlíkovodíkov spočíva v tom, že znižujú spotrebu energie, pretože na prevádzku čistiacich strojov sa vyžaduje menej pary, čistí 3 až 4-krát viac oblečenia a nie je potrebné ich tak často dopĺňať. Znamená to, že na 1 kg čistených odevov sa spotrebuje menej rozpúšťadla a vyprodukuje sa menej odpadu, ktorý už nie je tak nebezpečný v porovnaní s odpadom pochádzajúcim z rozpúšťadiel na báze halogénov.

Ďalšie výhody použitia prípravkov na báze uhlíkovodíkov sú nasledovné:

- sú šetrné k životnému prostrediu – sú netoxické, niektoré už aj biologicky odbúrateľné,
- majú porovnateľný čistiaci výkon a niekedy aj lepšie výsledky ako pôvodné suché čistiace systémy,
- sú šetrnejšie k čisteným odevom,
- sú dermatologicky testované, čím je zabezpečené, že môžu byť využívané aj pre zákazníkov s citlivou pokožkou,
- sú takmer bez zápachu - dôležitý aspekt pre osoby, ktoré sú veľmi citlivé na pachy.

Tekutý silikón

Kvapalný silikónový prípravok, dekametylcyklopentasiloxán, je rozpúšťadlo, ktoré sa počas niekoľkých dní degraduje na prírodné zložky: oxid kremičitý, vodu a oxid uhličitý. Nemá žiadne výstražné upozornenia/bezpečnostné vety, ale v niektorých krajinách sa skúma, pretože by to mohlo byť škodlivé pre životné prostredie.

Iné

Okrem vyššie uvedených rozpúšťadiel, môžu byť použité aj nasledujúce látky, ktoré sú bez VOC:

- voda a prípravky báze vody obsahujúce rôzne detergenty,
- vodná para,
- kvapalné CO₂.

3.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Procesné emisie rozpúšťadiel spolu s emisiami NO_x sú, v prítomnosti slnečného žiarenia, prekurzormi tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC môžu vznikáť počas:

- procesu čistenia a sušenia,
- pri nakladaní a vykladaní čistených odevov z bubna.

Pracovné procesné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktoré je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisiám do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

PER je klasifikovaný ako karcinogénna látka kategórie 3 - čo znamená, že môže spôsobiť rakovinu. Je jedovatý/škodlivý pre vodné organizmy a môže spôsobiť dlhodobé nepriaznivé účinky vo vodnom prostredí. Halogénované rozpúšťadlá, pri nevhodnom používaní a skladovaní, sú bežnými znečisťujúcimi látkami v podzemných vodách. V súčasnosti existuje niekoľko výskumných projektov zameraných na substitúciu PER. Jediné praktické alternatívy oproti PER sú ropné frakcie (zmesi alifatických uhľovodíkov).

Najčastejšie používané prípravky a ich možné náhrady

Chemická látka	Typická oblasť použitia	Možná náhrada	Poznámka
Perchlóretylén (PER), halogénované VOC	Chemické čistenie odevov	Modifikované alkoholy, tekutý silikón, kvapalnú CO ₂ , voda a prípravky na báze vody alebo alternatívne technológie.	-
	Najbežnejšie používaným halogénovaným rozpúšťadlom na čistenie odevov v parnej fáze		

Ich veľkou nevýhodou je však skutočnosť, že sú horľavé a nemôžu sa používať v rámci jestvujúcich čistiacich strojov. Okrem toho substitúcia PER systémami na báze uhľovodíkov nezníži množstvo emisií VOC z tohto druhu priemyselného odvetvia. Ďalšou možnosťou je zavedenie nadkritických kvapalín, napr. je CO₂ pri 300 baroch, ale investičné a prevádzkové náklady sú veľmi vysoké.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne používajú na čistenie odevov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Perchlóretylén (PER)	127-18-4	H351	Podозrenie, že spôsobuje rakovinu.
Izopropanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Podrobný opis čistiacich prostriedkov je uvedený v kapitole nižšie.

3.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Najlepšie dostupné techniky:

- minimalizovať potrebu čistenia,
- odstránenie nečistôt ručne,
- použitie čistiacich prostriedkov s nízkou prchavosťou,
- čistenie v uzavretých pračkách min. 5. generácie so zabudovanou regeneráciou organického rozpúšťadla.

V nasledujúcich kapitolách sú ďalej uvedené potenciálne náhrady za VOC a súvisiace technológie. Sú tu zahrnuté aplikačné podmienky, ako aj výhody a nevýhody v porovnaní s VOC systémami.

3.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

Táto časť opisuje spôsoby, akými sa môžu výrobky alebo systémy bez obsahu VOC používať na nahradenie bežne používaných organických rozpúšťadiel.

3.4.1.1 MOKRÉ ČISTENIE

Pri mokrom čistení sa ako rozpúšťadlá používajú roztoky na báze vody obsahujúce rôzne detergenty. Tieto systémy sú úplne bez VOC, ale spôsobujú vypúšťanie kontaminovanej vody.

Technologický postup sa odlišuje od postupu prania v domácnostiach v použitých čistiacich prostriedkoch, veľkosti stroja a mechanického spracovania textílií. Čistiace prostriedky pozostávajú hlavne z tenzidov (alkylbenzénsulfonátov) na odstránenie škvŕn na báze oleja. Účinnosť čistenia závisí od skúseností čistiaceho personálu.

Mokrú čistenie je veľmi účinné pre škvŕny rozpustné vo vode, ako je krv alebo víno, a odstraňuje tieto škvŕny lepšie ako PER. Táto technika je menej vhodná pre odevy, ktoré majú vrstvy rôznych materiálov (napríklad obleky). Ďalšou nevýhodou mokrého čistenia v porovnaní so suchým čistením je to, že sa počas prania vytvárajú záhyby (čistené odevy sú „krčené“); preto je dokončovací proces rozsiahlejší (je potrebné hľadanie a žehlenie), čo zvyšuje energetické a ekonomické náklady na čistenie.

Napriek tomu, z ekonomického hľadiska, je aspoň 35% oblečenia vhodné na mokré čistenie. Typický suchý prací cyklus trvá asi 21 minút (ale odevy sú predsušené a dokončenie suchého pracieho cyklus trvá 3-5 min), zatiaľ čo mokré čistenie zaberá asi 45 až 50 minút.

3.4.1.2 ČISTENIE KVAPALNÝM CO₂

Kvapalný oxid uhličitý (CO₂) sa môže použiť ako rozpúšťadlo. CO₂, ktorý môže existovať ako kvapalina pri izbovej teplote, ak je udržiavaný pri vysokom tlaku v uzavretom systéme, má plynovú konzistenciu a nízke povrchové napätie. Funguje ako veľmi účinný čistiaci prostriedok v kombinácii s čistiacimi prostriedkami na odstránenie nečistôt z odevov. Tekutý CO₂ je účinný na väčšine materiálov a môže odstrániť širokú škálu škvŕn a nečistôt. Je nehorľavý a úplne bez VOC. CO₂ sa tiež používa na čistenie odevov po požari a vode kvôli jeho účinnosti pri odstraňovaní toxických rezíduí, sadzí a súvisiaceho zápachu požiaru.

Keďže kvapalná technológia CO₂ pracuje pri izbovej teplote, akékoľvek škvŕny, ktoré zostanú na odevu po umývacom cykle, neboli vystavené teplu - ako tomu bolo v prípade tradičných systémov čistenia suchou cestou; teda odstraňovanie škvŕn po umývaní je veľmi účinné. Tekutý CO₂ má dobré vlastnosti na zachovanie farby, ktoré sa rovnajú alebo presahujú výkonnostným charakteristikám pre PER chemické čistenie pre širokú škálu farebných textílií.

Táto technika je však menej vhodná pre odevy vyrobené z triacetátových a acetátových tkanín, najmä ak sa použili žlté disperzné farbivá. Proces sa uskutočňuje vo vysokotlakovom nádobu s hodnotou približne 30 až 40 barov, preto sú stroje relatívne nákladné.

Keďže neexistuje cyklus sušenia, systémy CO₂ majú zvyčajne celkový cyklus čistenia 30 minút alebo menej, čo je výrazne kratšie ako cyklus čistenia v PER. Pri výpadku kyslíka je potrebné nainštalovať alarm. Jedinou emisiou z tohto systému je CO₂.

3.4.2 NÁHRADA LÁTKO SO ŠPECIFICKÝMI H-VETAMI

K dispozícii sú nasledujúce alternatívy pre látky so špecifickými H-vetami: napríklad tekutý silikón. Hoci tieto alternatívy nie vždy vedú k zníženiu celkových emisií VOC, sú uprednostňované, pretože znižujú zdravotné riziká.

3.4.2.1 ČISTENIE TEKUTÝM SILIKÓNOM

Tekutý silikónový produkt, dekametylcyklopentasiloxán, známy pod obchodným názvom GreenEarth®, je rozpúšťadlo VOC používané v tomto priemysle. Prípravok počas niekoľkých dní degraduje na prírodné zložky: oxid kremičitý, vodu a

oxid uhličitý. Na rozdiel od uhľovodíkových rozpúšťadiel nespôsobuje podráždenie pokožky alebo kontamináciu podzemnej vody. Toxikologické štúdie uvádzajú rôzne nálezy, od úplne neškodného až po pozorovanie malého, ale štatisticky významného zvýšenia rakoviny maternice u potkanov, v dôsledku veľmi vysokého vystavenia kvapalnému silikónu.

Účinnosť kvapalných silikónových výrobkov pri odstraňovaní škvŕn je menšia ako účinnosť PER, ale je porovnateľná s prípravkami rozpustnými vo vode. Pri každej záťaži (pracovnom cykle) sa automaticky vstrekuje 1% koncentrácie detergentu, aby sa zabezpečilo dobré odstránenie škvŕn.

Zmena čistiaceho stroja z PER na stroj GreenEarth® je možná, avšak je potrebné počítať s istými technickými a obchodnými obmedzeniami/resp. ťažkosťami. Prevádzkové náklady pri čistení tekutým silikónom sú vyššie v porovnaní s čistením PER. Trvanie cyklu prania je 53 - 58 minút, čo je o 10 minút dlhšie ako pri chemickom čistení.

3.4.2.2 SYSTÉMY NA BÁZE UHL'OVODÍKOV

Čistiace systémy na báze uhľovodíkov, ktoré sa používajú na chemické čistenie, sú zmesou rôznych halogénovaných zložiek - typicky n- a izo-parafíny. Niektoré uhľovodíky sú horľavé, a preto je potrebné vziať do úvahy zodpovedajúce bezpečnostné opatrenia. Hlavný rozdiel medzi čistiacími strojmi pracujúcimi so systémami na báze uhľovodíkov a tými, ktoré používajú PER, spočíva v tom, že prvé používajú vákuovú destiláciu na regeneráciu uhľovodíkového rozpúšťadla, ktorá v prípade PER nie je potrebná.

Niektoré, ale nie všetky, čistiace stroje PER môžu byť prevedené na použitie systémov na báze uhľovodíkov. Vo všeobecnosti je takýto čistiaci stroj o 40% drahší. Účinnosť a efektívnosť čistenia sa blíži k PER, ale sušenie odevu vyžaduje viac energie najmä pre hrubé odevy. Výhodou systémov na báze uhľovodíkov je ich minimálna pachová stopa. Čistiace cykly sú približne rovnaké. Čistiace prípravky na báze uhľovodíkov, na rozdiel od PER, nenesú označenie špecifického rizika. V jednom čistiacom stroji môžu byť inštalované viaceré pracovné a zásobné nádrže na rôzne druhy uhľovodíkov:

Príklad uzavretej pračky 5.generácie so zabudovanou regeneráciou organického rozpúšťadla:



Zdroj: <http://www.laundryandcleaningnews.com/features/featuretechnology-creates-greater-choice-6063555//featuretechnology-creates-greater-choice-6063555-492477.html>

3.5 MOŽNOSTI PREVENIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Existuje niekoľko možností chemického čistenia bez VOC vrátane mokrého čistenie a čistenia kvapalným CO₂. Žiadne z nich však nemajú úplne rovnakú schopnosť odstraňovať škvrny ako najbežnejšie používané rozpúšťadlo, perchlóretylénu (PER) a môžu byť drahšie.

Uzavreté stroje, vybavené chladičom a filtrom s aktívnym uhlím na získanie rozpúšťadla, majú nižšiu spotrebu PER a emisie sú zvyčajne nižšie ako 10 g/kg. Použitie uzavretých jednotiek na zber destilačných zvyškov ešte viac znižuje emisie VOC. Pri manipulácii s kalom (uzavreté nádoby) je dôležitá dobrá prevádzková prax.

Ďalšie možnosti prevencie a znižovania emisí VOC je možné nájsť aj v príručke pre dobrú prevádzkovú prax pre chemické čistenie:

http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d017_best_practice_dry_cleaning.pdf

3.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

Iné opatrenia na prevenciu emisí VOC a techniky znižovania emisí VOC. Pre zníženie emisí VOC sa môžu použiť preventívne opatrenia, zlepšenia procesov a techniky znižovania, ak nie je možná náhrada VOC.

3.6.1 NASLEDUJÚCE OPATRENIA SA BEŽNE POUŽÍVAJÚ PRI PROCESE ČISTENIA

3.6.1.1. UZAVRETÁ DESTILAČNÁ JEDNOTKA A BUBON

Uzavreté destilačné jednotky sa môžu použiť, aby sa zabránilo emisiám počas odstraňovania zvyškov destilácie. Tieto systémy poskytujú alternatívu k ručnému odstraňovaniu škvŕn a flakov. V uzavretej destilačnej jednotke sa zvyšok čerpá priamo do bezpečnostnej nádoby. Uzavretý bubon zabraňuje emisii počas cyklu prania. Pri použití v kombinácii s monitorovacím zariadením PER, ktoré zabraňuje predčasnému otvoreniu komory, je možné zabrániť emisiám spôsobeným operátorom. Kombinácia kondenzátora a filtra s aktívnym uhlím môže znížiť emisie počas kroku výmeny odevu o viac ako 80%.

3.6.1.2 REGENERÁCIA AKTÍVNEHO UHLIA

Regenerácia aktívneho uhlia je najúčinnjšou technológiou, ktorá sa v súčasnosti používa na zníženie emisí z čistiacich strojov PER alebo uhľovodíkov. Ak je nainštalovaný systém na rekuperáciu aktívneho uhlia, môže byť navrhnutý menší chladiaci kondenzátor.

V priebehu umývacieho cyklu sa PER cirkuluje v uzavretom systéme, ale keď sú odevy vybraté, systém sa otvorí a môžu sa uvoľňovať pary PER. Koncentrácia PER v pracovnej komore stroja, ktorý nie je vybavený aktivovaným filtrom, je asi 10 až 14 g/m³. Stroje s filtrom s aktívnym uhlím recirkulujú vzduch v pracovnej komore cez uhlíkový filter, kým nedosiahne prednastavenú (nízku) prahovú koncentráciu PER - preto je potrebné meracie zariadenie. Pomocou tejto techniky môže byť dosiahnutá výsledná koncentrácia PER < 2 g/m³. Nákupná cena filtračného systému s aktívnym uhlím, ktorá sa automaticky regeneruje, je približne 6 000 až 7 000 EUR pre čistiaci stroj s kapacitou 10kg a približne 22 000 EUR čistiaci stroj s kapacitou 70kg. Z prevádzkových dôvodov je užitočné namontovať do jedného čistiaceho stroja dva jednotky s aktívnym uhlím. V tomto prípade sa znižujú prestoje, pretože vždy pracuje jedna jednotka (filter) a druhá sa automaticky regeneruje.

3.6.1.3 KONDENZÁCIA

Chladiace zariadenia a chladiče sa používajú na izoláciu rozpúšťadiel z obidvoch strojov – systémy s PER aj na báze uhľovodíkov. Počas procesu čistenia a pred otvorením bubna na vybratie vyčistených odevov, preteká cez kondenzátor teplý vzduch obohatený rozpúšťadlom. Kondenzátor znižuje teplotu vzduchu, čím spôsobuje kondenzáciu väčšiny rozpúšťadla a jeho odstránenie z prúdu vzduchu. Chladené kondenzátory (kondenzátory s integrovaným chladičom) sú približne o 60% účinnejšie ako len vodou chladené kondenzátory. V prípade chladených kondenzátorov je možné dosiahnuť zníženie koncentrácie VOC z približne 1 100 ppm na 450 ppm.

3.6.1.4 PRAKTICKY BEZVODÁ PRÁČKA

V posledných rokoch sa vyvinulo mnoho nových technológií, ktoré nahrádzajú používanie PER. Technológia, ktorá je pripravená na trh, je prakticky bezvodá práčka.

Tento stroj používa o 98% menej vody (asi 100 ml vody na kg čisteného odevu) a energie ako bežná práčka. Spôsob je založený na použití plastových granúl (alebo čipov), ktoré sa prepadajú s odevom na odstránenie škvŕn. Tento proces dokáže prakticky odstrániť všetky typy každodenných škvŕn rovnako efektívne ako existujúce procesy, pričom necháva oblečenie rovnako čisté a svieže pri bežnom praní. Navyše oblečenie je hneď po vyčistení takmer suché, čo znižuje energetickú náročnosť celého procesu a znižuje potrebu bubnových sušičiek.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez VOC	Mokrú čistenie. Čistenie tekutým CO ₂ .
Nahradenie CMR látok	Systém na báze uhľovodíkov. Čistenie kvapalným silikónom.
Optimalizačné procesy	Uzatvorené čistiace jednotky.
Znižovanie emisií v koncových odlučovacích zariadeniach	Filter s aktívnym uhlím. Kondenzačné chladenie.

IV. NANÁŠANIE NÁTEROV

(NAJMÄ NANÁŠANIE NÁTEROV NA KOVY, PLASTY, TEXTIL, TKANINY, FÓLIE, PAPIER, NANÁŠANIE NÁTEROV NA DREVENÉ POVRCHY A NANÁŠANIE NÁTEROV NA KOŽU)

Nanášanie náterov je akákoľvek činnosť pri ktorej sa aplikuje jedna alebo viac súvislých vrstiev náteru na povrch výrobku (napríklad elektroforetické a chemické procesy nanášania náterov, striekanie, navaľovanie, máčanie, polievanie a pod.). Zaraďujú sa sem tieto činnosti:

- a) nanášanie náterov na povrchy kovov, plastov, textílií, tkanín, fólií a papier,
- b) nanášanie náterov na drevené povrchy,
- c) nanášanie náterov na kožu.

Zaraďuje sa sem aj nanášanie náterov na povrchy kovov a plastov vrátane povrchov lietadiel, lodí, koľajových vozov, cestných strojov, súčiastok pre automobilový priemysel, ak ide o samostatnú výrobu, a pod. Ak je súčasťou natierania aj potlač na ten istý povrch bez ohľadu na to, aká technika sa použije, potom sa táto potlač považuje za súčasť natierania.

Do tejto činnosti sa nezahŕňa:

- nanášanie substrátov s obsahom kovov (pokovovanie) za pomoci elektroforetických, chemických a iných nanášacích techník,
- tlačiarenské činnosti, ktoré sa vykonávajú ako samostatná činnosť.

IV.A NANÁŠANIE NÁTEROV NA KOVY

„**Povrchová úprava**“ je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa na kovové povrchy, vrátane povrchov lietadiel, lodí, vlakov atď., aplikuje jedno alebo viacnásobné nanášanie kontinuálneho filmu náterovej látky.

Táto časť štúdie sa zaoberá nanášaním náterov na kovy iné ako vozidlá. Povrchová úprava vozidiel a následná povrchová úprava vozidiel (autoservis) sú riešené v samostatných častiach:

- nátery na vozidlá malých sérií a na opravy vozidiel, resp. následnú povrchovú úpravu vozidiel – pozri činnosť VI.,
- nátery veľkých sérií vozidiel – priemyselná výroba vozidiel - pozri činnosť V.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií - redukčný plán, podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

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

A.4.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Pri povrchovej úprave kovov emisie VOC závisia najmä od množstva rozpúšťadla v používaných prípravkoch. Emisie VOC sa môžu znížiť použitím vysoko účinných aplikačných techník (napríklad znížením nadmerných prestrekov).

V praxi je dosahovaná účinnosť nanášania náteru medzi 5% až 60% v závislosti od geometrie výrobku (rovinný povrch alebo mriežka) a zručnosti pracovníka, ktorý prípravok nanáša (striekača).

Procesy nanášania sa môžu výrazne líšiť, vďaka tomu sa pokryje široká škála rôznych výrobkov s rôznymi požiadavkami.

A.4.1.1.1 POVRCHOVÁ ÚPRAVA STROJÁRENSKÉHO ZARIADENIA

Povrchy strojov musia mať odolnosť voči olejom, chladiacim prostriedkom a iným tekutinám. Nátery preto vyžadujú vysokokvalitnú povrchovú úpravu a musia poskytovať ochranu aj proti korózii.

Zvyčajne sa základný náter, na báze vody, nanáša najprv na povrch elektrostatickým namáčaním alebo postrekom. Zvyčajne nasledujú dve vrstvy vrchného náteru, buď dvojzložkový náterový systém na báze akrylu, polyuretánu (PUR) alebo epoxidov ako farebný základný náter (base coat - BC), za ním nasleduje číry náter (clear coat - CC). Jednotlivé vrstvy sa zvyčajne aplikujú pomocou striekacích techník, ale v závislosti od aplikácie sa môže použiť tiež liatie, valcovanie, ponáranie a zaplavenie alebo práškové lakovanie.

A.4.1.1.2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA POĽNOHOSPODÁRSKÝCH STROJOV

Požiadavky na kvalitu nanášaného náteru na poľnohospodárske vozidlá nie sú také prísne, ako požiadavky na kvalitu osobných automobilov, no ochranný význam povrchovej úpravy týchto strojov je vyšší - väčšina strojov musí mať neporušený náter aj po dlhej dobe externého skladovania v extrémnych zimných, resp. letných podmienkach.

Hlavnou úlohou povrchovej úpravy je aj v tomto prípade ochrana proti korózii. Lak musí vydržať silné mechanické a chemické namáhanie. Chemická korózia sa môže vyskytnúť v dôsledku agresívnych zvyškov rastlín a vlhkosti a lak zvyčajne nemá trvácnosť počas celej životnosti stroja.

Základný náter sa často aplikuje ručne, a to sprejovým náterom na báze rozpúšťadiel. Postupne však túto techniku vytesňuje elektroforetické ponorné namáčanie s použitím prípravkov na báze vody.

Krycí náter, zvyčajne na báze rozpúšťadla, môže byť striekaný ručne, hoci čoraz viac sa používajú práškové aplikácie.

V snahe o väčšiu automatizáciu majú výrobcovia tendenciu aplikovať základný a vrchný náter ešte pred montážou celého stroja.

A.4.1.1.3 POVRCHOVÉ ÚPRAVY ŠPECIÁLNYCH VOZIDIEL

Špeciálne vozidlá (Smernica Rady 70/156/EH) zahŕňajú vozidlá mestskej rady - ako sú zametacie stroje, alebo stroje určené na údržbu miest a obcí, vozidlá na výrobu ciest, stroje na asfaltovanie alebo kosenie a stavebné vozidlá.

Zvyčajne sú lakované "sériovým" alebo "povrchovým" náterom, v závislosti od požiadaviek zákazníka na konečnú úpravu a povahu jednotlivých častí, ktoré sa lakujú.

A.4.1.1.4 POVRCHOVÁ ÚPRAVA BICYKLOV A RÁMOV MOTOCYKLOV

Povrchová úprava bicyklov a rámov motocyklov pozostáva z jednej až troch vrstiev:

- základný náter,
- farebný základný náter a
- číry vrchný náter (lak).

Či sa používa jednovrstvový alebo viacvrstvový náter, závisí od požiadaviek na finálny výrobok, jeho veľkosti a aj použitého zariadenia na aplikáciu náterov.

Práškové nátery stále viac nahrádzajú tradičné systémy na báze rozpúšťadiel a číry lak. Problémy sa však môžu vyskytnúť, ak teplota potrebná na vytvrdenie práškoveho laku je vyššia ako 180°C, čo je teplota, pri ktorej dochádza k oslabovaniu lepených spojov rámov.

A.4.1.1.5 POVRCHOVÁ ÚPRAVA VYKUROVACÍCH PRVKOV

Pri povrchovej úprave vykurovacích prvkov sa najčastejšie používajú práškové aplikačné systémy.

A.4.1.1.6 POVRCHOVÁ ÚPRAVA KOVOVÉHO NÁBYTKU

Na nanášanie lakov na kovový nábytok sa používajú bežné systémy založené na rozpúšťadlách, systémy na báze vody a aj práškové laky.

Aplikačné techniky zahŕňajú striekanie (konvenčné/elektrostatické, ručné/automatické), elektroforetické namáčanie a práškové lakovanie. Kovový nemocničný nábytok je zvyčajne lakovaný polyesterovým práškovým náterom, ktorý zaručuje vyššiu odolnosť voči horúcej vode a poškrabaniu, ako aj dezinfekčným prostriedkom a sterilizácii parou.

Regály sú vyrábané v širokej škále farieb a tvarov, takže sa používajú bežné aplikačné systémy na báze rozpúšťadiel, systémy na báze vody a práškové lakovacie systémy.

Konečný lak pre štandardné farby sa môže aplikovať striekacími technikami alebo ponorením; v niektorých prípadoch je možné použiť práškové aplikačné techniky.

Spínacie skrinky vysokého napätia sú zvyčajne povrchovo upravené základným elektrickým ponorom. Na nanášanie vrchných vrstiev sa bežne používajú dvojzložkové systémy, vodné systémy alebo práškové laky.

A.4.1.1.7 POVRCHOVÁ ÚPRAVA LIETADIEL

Povrchová úprava lietadiel podlieha osobitným povoleniam podľa medzinárodných pravidiel leteckej dopravy v závislosti od typu lietadla, či druhu lakovaných častí – iné požiadavky sú kladené na vonkajšie a iné na vnútorné časti lietadla. Trup lietadla pozostáva z dvoch podsektorov: OEM (pôvodný výrobca zariadení) a MRO (údržba, opravy a generálne opravy).

Povolené náterové systémy pre OEM sa môžu líšiť od tých, ktoré sú povolené pre MRO. Nové systémy nanášania náterov sa zvyčajne zavádzajú najprv v sektore OEM a podobné systémy sa môžu použiť iba pre jestvujúce lietadlá po zrealizovaní osobitných dodatočných vývojových postupov, testovania a povoľovania pre sektor MRO.

A.4.1.1.8 POVRCHOVÁ ÚPRAVA LODÍ

Povrchová úprava lodí pozostáva z nanášania jednej alebo viacerých vrstiev lakov na báze rozpúšťadiel, s nízkym obsahom rozpúšťadla alebo bez obsahu rozpúšťadiel. Prevažujúcimi spojivami sú epoxidové živice (zvyčajne 2-zložkové), polyuretány, akryláty, alkydové živice a chlórovaný kaučuk.

Na povrchovú úpravu lodí sa používajú vrstvy s hrúbkou 200 a 1 000 µm. Silnejšia vrstva špeciálnych vrchných lakov sa zvyčajne aplikuje na rampy a pracovné plochy.

Prípravky povrchovej úpravy sa zvyčajne aplikujú pomocou bezvzduchového striekacieho procesu, ktorý umožňuje nanášanie náterov s nízkym obsahom rozpúšťadiel. Pri povrchovej úprave jacht sa najčastejšie využíva aplikácia valčekmi a štetcami. Valce sa používajú aj na predbežné lakovanie osobných lodí.

A.4.2 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 LÁTOK

A.4.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Vo všeobecnosti možno rozlíšiť dva typy činností:

- povrchové úpravy, ktoré sa aplikujú v uzavretých podmienkach – striekacích kabínach (napr. povrchová úprava strojov, stavebných materiálov, domácich spotrebičov, kovového nábytku) a
- povrchová úprava, ktorá sa za týchto podmienok nemôže vykonávať (napríklad povrchová úprava lodí alebo lietadiel a pod.).

Typické kroky procesu a techniky nanášania náterov na kovy sú opísané nižšie:

A.4.2.1.1 ODMASŤOVANIE

Vo väčšine prípadov je potrebné upravované povrchy pred samotnou povrchovou úpravou pripraviť na lakovanie – napr. odmasťiť. V prípadoch lokálnej kontaminácie, napr. olejom z vŕtania alebo rezania, sa tieto časti výrobku zvyčajne čistia ručne - čistením alebo stieraním. Odmasťovače používané pre tento typ aplikácie majú zvyčajne vysoký obsah organických rozpúšťadiel - od asi 50% do 100%.

Malé kovové časti sa predčistia buď čistiacim prostriedkom na báze vody pomocou tlakovej umývačky alebo striekaním čistiaceho prípravku s obsahom rozpúšťadla. Ďalšie informácie o odmasťovaní výrobku sú uvedené v kapitole: Odmasťovanie a čistenie povrchov - činnosť II.

A.4.2.1.2 NÁTEROVÉ SYSTÉMY

Výber náterového systému závisí nielen od požiadaviek lakovaného výrobku (napr. odolnosť proti korózii), ale aj od veľkosti, dostupného vybavenia a hlavnej činnosti lakovne alebo spoločnosti, ktorá túto činnosť vykonáva. Náterové systémy na povrchovú úpravu kovov vo väčšine prípadov pozostávajú aspoň z dvoch vrstiev, základného náteru (BC) a jednej alebo viacerých vrchných vrstiev krycieho laku (CC).

Primer sa používa ako prvý náter. Primer má antikoroziu funkciu a pomáha zvyšovať účinnosť následného základného náteru. Primery majú celkový obsah rozpúšťadiel 55 až 65%. Typický bežný základný náter na povrchovú úpravu kovov je založený na polyvinylbutyralovej živici. Modernejšie systémy sú buď epoxidové (s obsahom organického rozpúšťadla

približne 40%) alebo polyesterové (obsah rorganického rozpúšťadla približne 20%). Základný náter udáva farbu/vzhľad a tvorí ochrannú vrstvu proti chemickým alebo iným účinkom (slnečné svetlo, mechanický náraz atď.).

Vo väčšine prípadov sa vrchná vrstva vykonáva ako jednovrstvový systém. Vrchný lak môže byť buď jednozložkový s obsahom organického rozpúšťadla približne 45 až 55% alebo dvojzložkový systém s obsahom organického rozpúšťadla približne 25 až 35%. Alternatívne sa môžu používať systémy na báze vody s obsahom organických rozpúšťadiel asi 10 až 15%.

V prípadoch, keď je potrebné dosiahnuť špecifické farebné efekty, používajú sa dvoj alebo viacvrstvé systémy. Dvojvrstvový systém pozostáva zo základnej farby, ktorá poskytuje farbu, po ktorej nasleduje nanosenie vrstvy s čírym lakom. Pre viacvrstvé systémy sa aplikuje prídavný farebný náter (medzivrstva).

Vodivé vrchné nátery s menej ako 10% obsahom vody, ktoré sú v súčasnosti vyvinuté pre veľkoplošný náter vozidiel, môžu byť v budúcnosti uplatniteľné aj na iné činnosti súvisiace s povrchovou úpravou kovov.

A.4.2.1.3 APLIKAČNÉ TECHNIKY

Použitie aplikačné techniky sa líšia v závislosti od výrobku, ktorý má byť povrchovo upravovaný a jeho konečnej funkčnosti.

Elektroforetické nanášanie je hlavnou aplikačnou technikou pre základné systémy. Pre následné náterové vrstvy sa v prípade výroby v malom meradle používajú rôzne typy postrekových náterov, zatiaľ čo v prípade výroby vo veľkom meradle, sa hlavne používajú práškové systémy. Účinnosť aplikácie náteru je asi 45 - 65%.

Elektroforetické namáčanie

Elektroforetické namáčanie sa používa predovšetkým na predbežnú povrchovú úpravu (úpravu, po ktorej nasleduje nanášanie ďalších vrstiev farieb a/alebo lakov). Po náteroch aplikovaných elektroforetickým namáčaním sú často nanášané práškové vrchné nátery.

Pri tomto procese sa privádza priamy elektrický prúd medzi výrobok a elektródy s opačnou polaritou, ktoré sú inštalované v nádrži. Bežne sa používajú katódové systémy, pretože ponúkajú lepšiu odolnosť proti korózii ako anodické systémy. Elektroforetické namáčanie sa používa len v prípade náterov na báze vody s obsahom organických rozpúšťadiel medzi 1 - 4%.

Elektroforetické namáčanie je účinná aplikačná technika, ktorá vytvára vysoko kvalitné nátery. Jedná sa však o nákladovo náročný systém (investičné a materiálové náklady) a vyžaduje vysokú úroveň údržby nádrží na farbu kvôli zabezpečeniu kvality. Účinnosť aplikácie náteru je asi 95 - 100%.

Konvenčné striekanie vysokým a nízkym tlakom

Náterový prípravok sa nanáša z trysky striekacej pištole pomocou stlačeného vzduchu. Vzduch dopravuje častice prípravku na povrch výrobku. Účinnosť aplikácie náteru je asi 20 - 65%.

Čím vyšší je tlak vzduchu v striekacej pištoľi, tým jemnejšie sú častice striekaného prípravku. Jemné častice zvyšujú kvalitu a hladkosť nanoseného povrchu. Na druhej strane, jemnejšie častice sú ľahšie rozptýliteľné, čo môže spôsobiť nerovnomernosť nástreku a zvýšiť množstvo prestrekov. V konečnom dôsledku to môže viesť k nadmernému rozprašovaniu nanášaných farieb a/alebo lakov a tým k vyšším emisiám VOC.

Vysokotlakové striekanie (HVLP)

Pri nízkotlakovom striekaní s vysokým objemom (HVLP) sa rozprašovací tlak zníži zo zvyčajných 3 až 6 barov na hodnotu 0,7 baru. V porovnaní s vysokotlakovým striekaním sa dá zabrániť až 20% nadmernému rozprašovaniu (prestrekom) a účinnosť aplikácie náteru je asi 40 - 80%.

Vzhľadom na väčšie častice striekaného materiálu vytvorené rozprašovačmi HVLP, sa kvalita nástreku nemusí rovnať kvalite, ktorá sa dosiahne konvenčnými vysokotlakovými vzduchovými pištoľami.

Bezvzduchové striekanie

Pri bezvzduchovom striekaní sa farba pretláča cez veľmi malé kovové dýzy (< 2 mm) s tlakom 80 až 250 barov. Farba prúdi stacionárnym vzduchom mimo dýzy a rozpadá sa na jemné častice v dôsledku sily tohto nárazu. Do trysky sa farba dostáva pomocou vysokotlakových čerpadiel, čo zabraňuje rýchlym zmenám farieb. Bezvzduchová striekacia vrstva je lacná, rýchla a môže sa používať ako pre 1-zložkovú tak aj pre 2-zložkovú farbu.

Bezvzduchovo striekaná vrstva vytvára hrubú povrchovú úpravu, ktorá sa musí pred aplikáciou jemnejších náterov obrúsiť. Tým sa zavádza dodatočná fáza procesu v porovnaní s použitím striekania vysokotlakového vzduchu. Avšak optimalizácia striekania môže zlepšiť kvalitu nanášania až na úroveň dosiahnutú pomocou HVLP striekacích pištoľí, najmä pri základných náteroch. Na maximalizáciu výkonu systémov bezvzduchového striekania je nevyhnutná určitá miera zručnosť operátora (striekača).

Táto technika nástreku môže byť použitá buď ako manuálna technika alebo ako automatická technika. Materiálová účinnosť pre bezvzduchové striekanie je približne 5% (mriežkové diely) až do 40 - 75% (veľké plochy).

Elektrostatické nanášanie s riadeným stlačeným vzduchom

Pri elektrostatickom nanášaní musí byť striekaný výrobok vodivý. Medzi výrobkom a materiálom, ktorý sa nanáša, sa vytvára elektrické pole. Striekané častice majú opačnú polaritu ako povrch, ktorý sa touto technikou upravuje. Náterový systém sa rozprašuje a/alebo strieka, častice farieb alebo lakov sú priťahované k povrchu upravovaného výrobku. Proces sa zastaví, keď je hrúbka filmu takmer rovnaká na všetkých plochách a okrajoch. Katódový náter je najpoužívanejšou technikou, pretože anódové diely majú tendenciu korodovať.

Všeobecne platí, že účinnosť elektrostatického nanášania je od 95% do 100%. V porovnaní s konvenčným striekaním je elektrostatický postrek časovo a materiálovo efektívnejší a ľahšie automatizovaný. Pri použití tejto techniky striekania vzniká menej prestrekov a striekacie kabíny si vyžadujú menej čistenia.

Využitelnosť tejto techniky obmedzuje práve skutočnosť, že striekaný výrobok musí byť vodivý. Touto technikou nie je možné napr. pretierať existujúce nátery. Navyše je potrebné vyhnúť sa geometriám, ktoré pôsobia ako Faradayova klieťka, pretože nanášanie náterov na také povrchy bude nerovnomerné.

Elektrostatický asistovaný stlačený vzduch, bezvzduchové a postrekované vzduchom

Tieto techniky spájajú bežný stlačený vzduch alebo bezvzduchové striekanie s elektrostatickým nabíjaním častíc farby. Pre stlačený vzduch je materiálový tok striekaného prípravku až do 1 000 ml/min, pri bezvzduchových alebo asistovaných vzduchových technikách môže tok materiálu dosahovať až 3 000 ml/min. Účinnosť aplikácie náteru je 45% až 85%. V porovnaní s konvenčným postrekom sa generuje menej prestrekov a striekacie kabíny sú menej znečistené. Preto je potrebných menej čistiacich prostriedkov. Pri elektrostaticky asistovanom postreku môžu byť, v porovnaní s elektrostatickým striekaním, povrchovo upravované aj výrobky zložitejších geometrií.

Bežné namáčanie

Pracovné kusy sú buď namočené ručne alebo prepravované a ponárané pomocou dopravných systémov. Ponorenie do náterov na báze vody môže spôsobiť penu. Farby na báze vody sú stabilné len v malom rozsahu pH a preto sú veľmi citlivé na kontamináciu, ktorá by mohla byť spôsobená procesmi predbežného spracovania.

Táto technika je pomerne nákladovo efektívna a môže dosiahnuť materiálovú účinnosť až do výšky 100%. Kvalita naneseného náteru je však pomerne nízka a technika nie je aplikovateľná na povrchovú úpravu štruktúr s otvormi.

Aplikácia práškových náterov

Práškové laky sú zvyčajne epoxidové živice. Pretože je možné opotrebovaný materiál, ktorým sa vykonáva povrchová úprava, opätovne použiť, dosahujú vysokú účinnosť až do výšky 100%. Nanášaný práškový lak sa potom roztaví a vytvrdzuje zahriatím výrobku vo vytvrdzovacej peci pri teplotách 200 - 250°C.

Častice práškových systémov sa elektrostaticky naplnia a striekajú na výrobok pomocou stlačeného vzduchu. Striekacia kabína a aplikačné nástroje je možné čistiť vákuovým čistením alebo fúkaním stlačeným vzduchom. Pri tomto postreku nevznikajú žiadne emisie VOC.

Efektívnosť jednotlivých aplikačných systémov v závislosti od spôsobu nanášania a vhodnosť použitia je uvedená v nasledovnej tabuľke:

Metóda	Účinnosť aplikácie (%)	Geometria výrobku	Ďalšie obmedzenia pre použitie
Elektrofoterické nanášanie	45 – 65	Bez obmedzenia	-
Elektrofoterické namáčanie	95 - 100	Výrobky s dutinami	Vysoká strata rozpúšťadla
Konvenčné striekanie vysokým a nízkym tlakom	20 – 65	Bez obmedzenia	-
Vysokotlaké striekanie (HVLP)	40 – 80	Veľké výrobky, jednoduché tvary	-
Bezvzduchové striekanie	približne 5 40 - 75	Mriežkové diely Veľké výrobky, jednoduché tvary	-
Elektrostatické nanášanie s riadeným stlačeným vzduchom	95 – 100	Výrobok nesmie vytvárať Faradayovu klietku	Sú potrebné elektricky vodivé materiály, Touto technikou nie je možné napr. pretierať existujúce nátery
Elektrostatický asistovaný stlačený vzduch, bezvzduchové a postrekované vzduchom	45 – 85	Výrobok nesmie vytvárať Faradayovu klietku	Sú potrebné elektricky vodivé materiály, Výrobok nesmie vytvárať Faradayovu klietku
Kombinované striekacie pištole (stlačený vzduch/elektromagnet)	35 – 75	Veľké výrobky, jednoduché tvary	-
Bežné namáčanie	do 100	Technika nie je aplikovateľná na povrchovú úpravu štruktúr s otvormi	Nízka kvalita naneseného náteru
Aplikácia práškových náterov	do 100	Bez obmedzenia	-
Zaplavovanie	95 – 100	Výrobky s dutinami	Vysoká strata rozpúšťadla

A.4.2.1.4 SUŠENIE

Po nanosení prípravku na povrchovú úpravu sa náter musí vysušiť. Doba schnutia sa môže znížiť použitím sušiarň (pecí). Striekacie kabíny môžu fungovať aj ako pece.

Doba schnutia závisí od predmetu alebo podkladu, druhu náteru a hrúbky náteru a pohybuje sa od niekoľkých sekúnd až po jednu hodinu.

Odvlhčený vzduch sa používa na sušenie náterov na báze vody alebo na predbežné vyprchávanie mokrých vrstiev - druhý náter prebieha pred úplným vysušením prvého náteru. V dôsledku odstraňovania vody vyprchávaním môže byť doba sušenia výrazne znížená.

Pri riadených podmienkach môže byť odpadový plyn zo sušiarň zachytávaný a odvádzaný na čistenie, prípadne, odpadový plyn s nízkym obsahom VOC, sa pred čistením ešte zakoncentruje v aktívnom uhlí alebo zeolite. Ak sa sušenie nemôže uskutočniť za kontrolovaných podmienok (v uzavretých peciach, resp. sušiarňach), musí sa čo najviac minimalizovať vplyv poveternostných podmienok - redukcia zdrojov prachu, zníženie priameho vystavenia slnečnému žiareniu počas nanášania a pod.

A.4.2.1.5 ČISTENIE

Čistenie sa musí vykonať vo všetkých aplikačných technikách. Čistené musia byť:

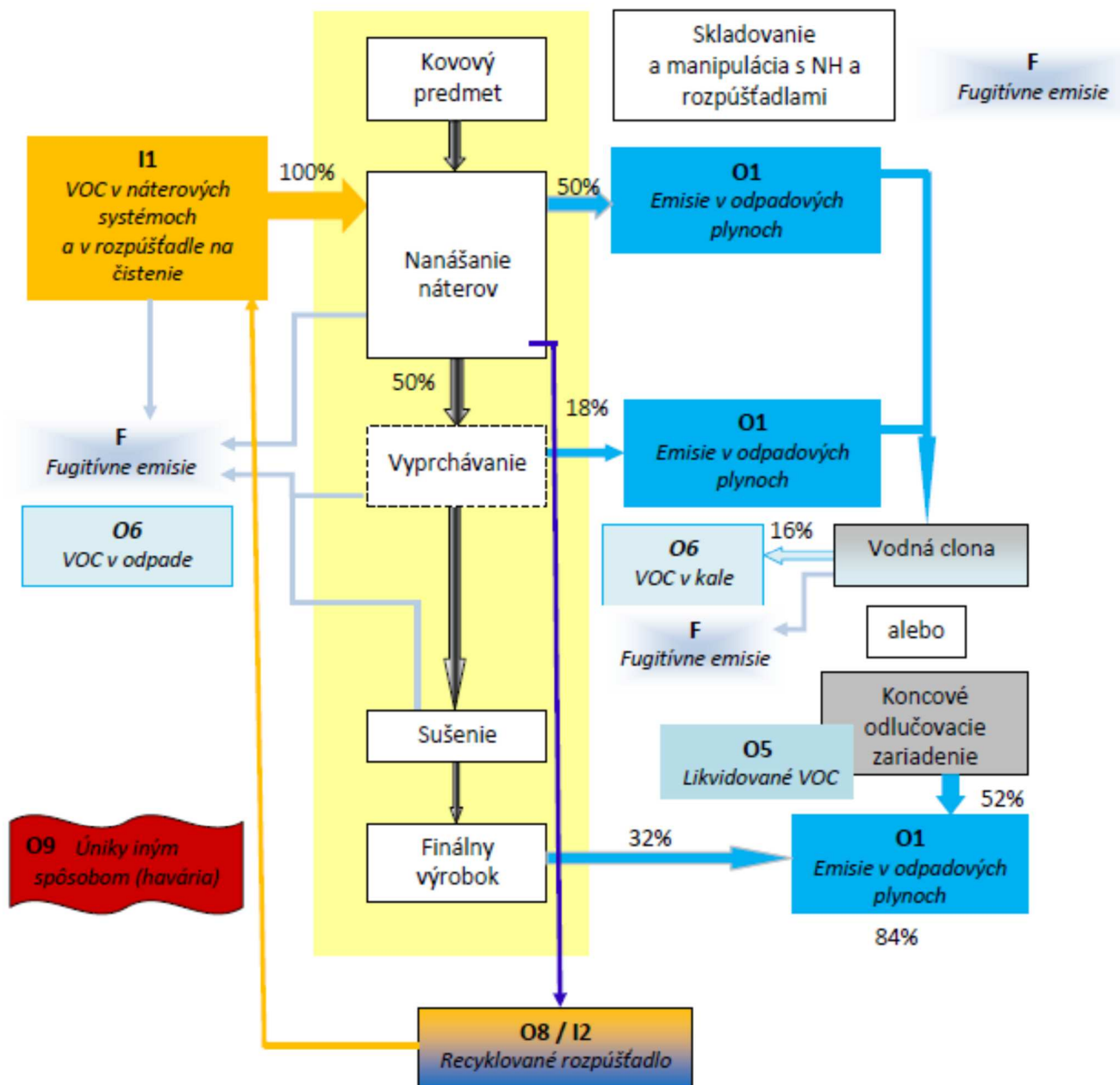
- jednak výrobky, na ktoré sa bude nanášať farba a/alebo lak (v tom prípade pozri aj činnosť: II. Odmasťovanie a čistenie povrchov),
- pracovné prostredie,
- technologické zariadenie a jeho časti.

Môže sa použiť celý rad čistiacich techník, od ručného čistenia až po automatické čistenie pomocou uzatvorených systémov s regeneráciou rozpúšťadiel (napríklad pre striekacie pištole). Ako čistiace prostriedky sa používajú organické rozpúšťadlá (majú vyššiu účinnosť), aj voda. Čistenie vodou je možné pri používaní náterových systémov na báze vody a pri čistení pred úplným vysušením farieb.

Čistenie musí byť účinné a rýchle. Intenzita čistenia sa mení v závislosti od charakteru zmien farieb a závisí aj od toho, či je kontaminácia polosuchá alebo suchá. Procesy čistenia organickými rozpúšťadlami predstavujú približne 20% z celkového množstva emisií VOC z povrchovej úpravy kovov.

Striekacie kabíny sa obvykle čistia čistiacimi prostriedkami s nízkym obsahom organických rozpúšťadiel. Alternatívnym prístupom je použitie fólie alebo stripovateľného laku aplikovaného na steny kabíny.

A.4.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 8 – Part 1: Other metal coating

A.4.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

A.4.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL

A.4.3.1.1 KONVENČNÉ LAKY NA BÁZE ROZPÚŠŤADIEL

Pri povrchovej úprave kovov a v čistiacich prostriedkoch sa používa široká škála rozpúšťadiel. Obvyklé prípravky na povrchovú úpravu kovov na báze rozpúšťadiel obsahujú približne 30 až 80% rozpúšťadiel. Na čistenie sa zvyčajne používajú „čisté“ rozpúšťadlá (až do 100%).

Ako rozpúšťadlá v aplikačných systémoch sa používajú hlavne:

- zmesi uhľovodíkov (xylén, toluén a benzín),
- alkoholy,
- estery,
- ketóny.

Sú klasifikované ako nátery založené na polykondenzácii (napríklad: fenol/močovina; močovino/elamínová živica), polymerizácii (napríklad: polyestery, akrylátové živice, alkydové živice) alebo polyadícii (napríklad: epoxidová alebo polyuretánová živica).

A.4.3.1.2 NÁTERY NA BÁZE ROZPÚŠŤADIEL S VYSOKÝM OBSAHOM TUHÝCH LÁTOK

Takéto nátery obsahujú < 35% rozpúšťadiel. Používajú sa nasledujúce rozpúšťadlá:

- xylén,
- benzín,
- zmesi aromatických uhľovodíkov,
- butylacetát,
- alkoholy,
- glykolétery,
- ketóny,
- toluén.

Náterové systémy s vysokým obsahom tuhých látok sú založené na epoxidových živiciach, dvojzložkových polyuretánoch, polysiloxánových, oxiránových alebo alkydových živiciach.

A.4.3.1.3 NÁTERY NA BÁZE VODY

Obsah rozpúšťadiel v náteroch na báze vody je asi 3 - 18%. Vodné nátery často obsahujú organické rozpúšťadlá ako zložku, ktorá zlepšuje vlastnosti mokrej vrstvy. Nátery na báze vody sú založené na alkydových, polyesterových, akrylátových, melamínových a epoxidových živiciach.

A.4.3.1.4 PRÁŠKOVÉ LAKOVANIE

Práškové laky sú bez VOC. Práškové nátery sú zvyčajne na báze akrylových živíc s kyselinou alebo anhydridom.

A.4.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Emisie VOC, spolu s emisiami NO_x, sú, za prítomnosti slnečného žiarenia, prekursori tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť zo/z:

- skladovania rozpúšťadiel,
- procesu nanášania náterov,
- čistenia povrchu výrobku pred jeho úpravou,
- čistenia technologického zariadenia.

Procesné, technologické a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných náterových hmotách pri nanášaní náterov na kovy:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H- veta	Výstražné upozornenie
2-metoxy etanol	109-86-4	H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
2-metoxyethanol acetát	110-49-6	H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
2-etoxy etanol	110-80-5	H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
2-etoxyetanol acetát	111-15-9	H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
Trichlóroetylén	127-18-4	H350	Môže spôsobiť rakovinu.
Dichlórometán	75-09-2	H351	Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.
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.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Butylacetát	123-86-4	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa

Je potrebné, aby rozpúšťadlá, ktoré sú označené špecifickým rizikom H360Fd (Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.) alebo H350 (Môže spôsobiť rakovinu.), boli nahradené. Ak nie je možná substitúcia, emisie z nich musia byť minimalizované.

A.4.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Nižšie emisie VOC je možné dosiahnuť aj:

- znížením obsahu organických rozpúšťadiel v náteroch (farebný odtieň a lak) a primeroch (podkladoch),
- použitím prípravkov s redukovaným obsahom VOC alebo
- zmenou náterového systému (napr. z bežných systémov s obsahom organických rozpúšťadiel približne 70% až na produkty na báze vody, s obsahom organických rozpúšťadla približne 4 - 15%).

V niektorých prípadoch môže byť možná aplikácia substitučnej techniky bez obsahu VOC – napr. práškovou úpravou. Ak sa nemôžu použiť primárne opatrenia, emisie VOC môžu byť znižované úpravou odsávaného odpadového plynu, prípadne jeho zakoncentrovaním adsorpčnou technikou a následným spaľovaním v termickom zariadení.

A.4.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

A.4.4.1.1 PRÁŠKOVÉ LAKOVANIE

Práškové laky môžu v mnohých prípadoch nahradiť nátery na báze rozpúšťadiel alebo na báze vody, ale všetko závisí od teploty výrobku pri vytvrdzovaní a vlastností upravovaného výrobku. Výrobok musí byť schopný odolávať vysokým teplotám použitým na roztavenie a vytvrdzovanie neseného prášku. Nevýhodou je, že na vysušenie práškových lakov je potrebná väčšia energia v porovnaní s konvenčnými nátermi na báze rozpúšťadiel. Na druhej strane, výhodou je okrem zníženia celkových emisií VOC na nulu, aj podstatné zníženie množstva vznikajúceho odpadu, pretože opätovné použitie práškového laku je možné.

A.4.4.1.2 ČISTIACE SYSTÉMY

Na čistenie technologického zariadenia sa používajú čistiace prostriedky na báze vody. Systémy kombinujú detergenty s alkáliami a inými látkami v závislosti od podkladov a materiálov, ktoré sa majú odstrániť. Čistenie pomocou čistiacich prostriedkov na báze vody môže trvať dlhšie ako pri systémoch založených na rozpúšťadlách. Tieto systémy môžu vyžadovať dodatočné vykurovanie a následné čistenie odpadových vôd.

A.4.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

Ak úplná náhrada organických rozpúšťadiel nie je možná, na zníženie emisií VOC je možné použiť systémy so zníženým obsahom VOC.

A.4.4.2.1 ZNÍŽENIE OBSAHU ROZPÚŠŤADIEL V NÁTEROVÝCH SYSTÉMOCH

Najvýraznejšie zníženie emisií VOC je možné dosiahnuť najčastejšie prechodom od konvenčných systémov založených na rozpúšťadlách, k systémom s vysokým obsahom pevných látok alebo systémom založeným na vodnej báze. Z tohto dôvodu možno dosiahnuť celkové zníženie emisií o približne 30 - 55%. V prípade systémov s vysokým obsahom tuhých látok je ich vyššia cena je vyvážená vyššou účinnosťou nástreku.

Systémy založené na vode vyžadujú používanie zariadenia z nehrdzavejúcej ocele a tiež zvyšujú dobu schnutia. Sušenie možno zefektívniť inštaláciou trysiek na turbulenciu vzduchu, vykurovacích systémov a zvýšením teplovýmenných plôch. Predbežné čistenie sa musí robiť so špeciálnou starostlivosťou pri použití vodných systémov na nanášanie farieb a lakov na výrobky s nerovnou geometriou.

Systémy náterov na báze vody, ktoré sa používajú na elektroforetické namáčanie, súvisia s nákladmi na nové zariadenie a jeho údržbu.

Na sušenie lakov na báze vody je potrebné viac energie v porovnaní s konvenčnými nátermi na báze organických rozpúšťadiel. Efektívnejšie aplikačné systémy produkujú však menšie množstvo odpadu zo striekania a menej emisií z čistenia striekacieho boxu.

A.4.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNÍŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOK

Ak nie je možná náhrada VOC v používaných prípravkoch na povrchovú úpravu kovov, pre zníženie emisií VOC sa môžu použiť preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a techniky koncového znižovania emisií:

A.4.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

A.4.5.1.1 VŠEOBECNÉ OPATRENIA

Všeobecné opatrenia na zníženie emisií VOC sú napríklad:

- udržiavanie krátkej vzdialenosti od striekania po striekaný povrch,
- udržiavanie sprejového prúdu vertikálne k povrchu,
- nastavenie šírky striekaného prúdu,
- pri striekaní kopírovať presné obrysy výrobku,
- udržiavanie tlaku vzduchu v striekacej pištoli na čo najnižšej hodnote, pri ktorej sú splnené zodpovedajúce požiadavky na kvalitu nástreku,
- zníženie počtu nanášaných vrstiev s prihliadnutím na individuálne okolnosti, odolnosť voči korózii a požiadavky na špecifický vzhľad výrobku požadovaný zákazníkom, kvalitu a pod.,
- nanášanie čo najtenších vrstiev náteru, pri ktorom sú splnené zodpovedajúce požiadavky na kvalitu nástreku - ak je možné dosiahnuť hrúbku vrstvy 50 µm (pomocou nanášania postrekom) namiesto 85 µm (ponorným náterom), spotreba materiálu je nižšia (aj keď účinnosť je nižšia v dôsledku aplikácie spreja). V tomto prípade sú náklady na materiál a likvidáciu menšie v porovnaní s ponorením,
- optimalizovať počet farieb, prípadne obmedzovať striedanie farebných odtieňov (vytváranie skupín výrobkov rovnakej farby),
- dávkovanie farieb – napr. optimalizácia rozstrekovania sprejom, používanie striekacích pištolí s riadeným lúčom nástreku,
- v niektorých prípadoch môžu byť emisie VOC znížené zmenou náterového systému. Napríklad, poľnohospodárske stroje môžu byť upravené dvojvrstvovým systémom, pričom základný náter sa aplikuje elektroforetickým namáčaním a vrchný náter sprejovým náterom použitím konvenčného systému založeného na rozpúšťadlách. Pri udržiavaní dvojvrstvového systému môže byť vrchná vrstva nahradená práškovým náterom bez rozpúšťadiel. Alternatívne môže byť použitý jednovrstvový systém aplikovaný elektroforetickým namáčaním.
- uprednostniť robotické nanášanie pred manuálnym, v prípade manuálneho nanášania náterov, zabezpečenie potrebnej zručnosti operátorov (striekačov).

A.4.5.1.2 ZNÍŽENIE EMISÍI VOC Z ČISTENIA

Približne 80% emisií rozpúšťadiel z čistenia sa môže znížiť použitím uzavretých systémov na čistenie pištolí a aplikátorov. Automatické práčky sú uzavreté stroje, ktoré môžu čistiť časti technologického zariadenia, ale aj výrobku. Výhodou je, že rozpúšťadlá používané na čistenie sú zhromažďované na opätovné použitie. Automatické pranie sa môže kombinovať s recykláciou rozpúšťadla destiláciou, ktorá môže dosiahnuť až 80 - 90% opätovného využitia rozpúšťadla. Problémy sa môžu vyskytnúť pri dvojzložkových čírych lakoch, ktoré môžu viesť k upchatiu zberných nádrží.

V tomto prípade sa môžu použiť aj tieto opatrenia:

- použitie čistiacich rozpúšťadiel v čo najmenšej miere,
- recyklované rozpúšťadlo použiť na čistenie zariadení pre základné nátery alebo nátery s nízkymi optickými požiadavkami,
- pri čistení potrubných trás a rozvodov uprednostňovať „krtkovanie“(pig cleaning) pred preplachom čistým riedidlom,
- okamžité čistenie technologických častí, únikov, rozliatia a pracovného prostredia pred ich vysušením a následným čistením,
- pravidelné kontroly skladových priestorov a pracovného prostredia, aby sa zabezpečila správna manipulácia s rozpúšťadlom,
- minimalizovať vystavenie otvoreného povrchu kvapalného rozpúšťadla na čistenie alebo z náterov na báze rozpúšťadiel,

- použitie systémov, ktoré umožňujú odvádzanie rozpúšťadiel do uzatvorenej nádoby. Čistiace prostriedky sa prečerpávajú cez vodovodný kohútik alebo sa striekajú na objekt v čiastočne uzavretom pracovnom priestore nad skladovacím zásobníkom (sud, IBC kontajner, kanister, tank, a pod). Pracovná plocha umožňuje odvádzanie nadbytočných rozpúšťadiel cez hrubé filtre späť do zásobníka.

A.4.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

A.4.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Ak sa primárne opatrenia nedajú použiť, potom môžu byť emisie VOC likvidované termickou oxidáciou, biologickým spracovaním alebo rozkladom tepelnou plazmou. Biologické a plazmové ošetrovania sa používajú hlavne pri nízkych koncentráciách VOC (< 1 g/m³).

Termická oxidácia môže dosiahnuť účinnosť znižovania emisií VOC o viac ako 99,9%, biologické spracovanie má všeobecne nižšiu účinnosť, ale aj nižšie investičné a prevádzkové náklady.

Adsorpcia na aktívne uhlie alebo zeolitové materiály, po ktorej nasleduje riadená desorpcia, sa môže použiť na zakoncentrovanie odpadového plynu, ktorý bude vedený na následnú úpravu. Koncentrované prúdy odpadového plynu sa musia monitorovať, aby sa zabezpečilo, že obsah TOC (celkový organický uhlík) nikdy neprekročí 25 - 50% dolnej medze výbušnosti.

Termická oxidácia sa môže použiť, ak sú koncentrácie VOC vyššie ako 1 g/m³. Nízka a rôzna koncentrácia VOC môže vyžadovať dodatočné spaľovanie zemného plynu, aby sa udržala konštantná teplota plameňa. Autotermické spaľovanie sa dá dosiahnuť s koncentraciami VOC približne > 2 g/m³. Rekuperačné oxidačné systémy spätne získavajú odpadové teplo zo spaľovania cez výmenníky tepla, na predhrievanie prichádzajúceho odpadového plynu alebo na procesné operácie, ako sušiarne / pece alebo na vykurovanie prevádzkových miestností.

Regeneračné oxidačné systémy sú efektívnejšie ako rekuperatívne systémy. Horúci výfukový plyn prechádza komorami, ktoré obsahujú teplo zadržiavajúci voštinový materiál. Keď komora dosiahne plné tepelné zaťaženie, výfukový plyn je vedený do inej komory. Chladný prúd plynu sa ohrieva prechodom cez horúci voštinový materiál predtým, ako vstúpi do spaľovacej komory. Regenerácia odpadového tepla výrazne znižuje energetickú náročnosť procesu.

Katalytická oxidácia sa môže použiť, ak nie sú prítomné žiadne "katalytické jedy" a koncentrácia VOC je pomerne konštantná. Pretože katalytická oxidácia je prevádzkovaná pri relatívne nízkej teplote, spotreba energie je nižšia.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez VOC	Nahradenie VOC zmenou aplikačných systémov	Použitie práškových systémov.
	Nahradenie čistiacich prostriedkov	Použitie čistiacich prípravkov na čistenie technologických zariadení a výrobkov bez VOC, napr. čistiace prostriedky na báze vody (s čistiacimi prostriedkami).
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Zníženie obsahu rozpúšťadiel v náterových systémoch	Zámena bežných náterových systémov za systémy s vysokým obsahom tuhých látok alebo systémy na báze vody.

Cieľ	Opis	
<p>Optimalizácia procesov</p>	<p>Zlepšenie a/alebo modifikácia aplikačnej techniky</p>	<p>Optimalizácia techniky striekania, zníženie počtu nanášaných vrstiev, vylepšenie alebo nahradenie aplikačnej techniky takou, ktorá má vyššiu účinnosť. Použitie automatických miešacích systémov.</p>
	<p>Zníženie frekvencie čistenia technologického zariadenia</p>	<p>Zníženie farebných zmien. Minimalizovanie čistenie pred aplikáciou základných náterov alebo náterov s nízkymi optickými požiadavkami. Okamžité čistenie (pred sušením). Minimalizácia používania čistiaceho prostriedku. Uprednostnenie vyprázdňovania potrubí pomocou „krtkovania" (pig cleaning) pred čistením organickým rozpúšťadlom. Postupné potiahnutie farebných pracovných kusov. Automatické umývanie striekacích pištolí a častí.</p>
<p>Koncové znižovanie emisií</p>	<p>Likvidácia VOC</p>	<p>Termická oxidácia Biologické čistenie (biofilter)</p>

IV.B NANÁŠANIE NÁTEROV NA PLASTY, TEXTIL, TKANINY, FÓLIU A PAPIER

Činnosť: "**Nanášanie náterov**" je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa aplikuje jedna alebo viacnásobná vrstva náteru. Táto štúdia sa vzťahuje na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 5 t.

Táto činnosť zahŕňa rôzne priemyselné sektory (napríklad papierenský priemysel, textilný priemysel, výroba komponentov pre vozidlá a pod.) a môže byť vykonávaná ako hlavný výrobný proces v špecializovaných firmách, ako aj samostatným výrobným krokom v rôznych podnikoch.

Súčasťou tejto časti nie je:

- povrchová úprava kovov - pozri činnosť IV.A,
- rotačná sieťotlač na textil - pozri činnosť I.B,
- potlačovacie činnosti, ktoré sú vykonávané ako samostatná činnosť - pozri činnosť I. - Polygrafia,
- odmasťovanie a čistenie povrchu výrobku - pozri činnosť II..

Ak povrchová úprava zahŕňa krok, v ktorom je potláčaný ten istý výrobok, tento krok tlače sa považuje za súčasť tejto činnosti nezávisle od použitej techniky. Do vstupnej spotreby rozpúšťadiel je započítaná aj spotreba rozpúšťadiel určených na čistenie technologického zariadenia používaného na povrchovú úpravu.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií (redukčný plán) podľa špecifikácií uvedených v prílohe č.6 k vyhláske MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

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.

B.4.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Táto činnosť zahŕňa nanášanie náterov na povrchy z plastu, textilu, tkaniny, fólie a papiera.

Rôzne priemyselné odvetvia vykonávajú tento proces pomocou rôznych technológií a náterových systémov. Na mnohé aplikácie sú už dostupné alternatívy bez rozpúšťadiel alebo s nízkym obsahom rozpúšťadla, ako napríklad na báze vody (napr. primery - základ a základný náter (BC) v automobilovom priemysle) alebo nanášanie náterov za tepla (napríklad potravinársky priemysel). V prípade, že požiadavky na výkon alebo kvalitu výrobku vyžadujú používanie náterových systémov na báze rozpúšťadiel, sú k dispozícii aj prípravky s redukovaným obsahom VOC, ako napríklad nátery s vysokým obsahom tuhých látok.

V prípade nanášania náterov na fólie, je možné použiť náterový systém bez VOC alebo s ich zníženým obsahom, ktoré sú vytvrdzované radiačne (UV, IČ alebo elektrónovým lúčom (EB)).

V prípade, že používanie náterových systémov so zníženým obsahom VOC alebo bez nich nie je technicky alebo z dôvodu vysokých kvalitatívnych požiadaviek na výrobok možné, na znižovanie emisií VOC, je možné inštalovať koncové odlučovacie zariadenia. Zvyčajne sa používajú adsorpčné zariadenia (aktívne uhlie alebo zeolit) alebo termická oxidácia (regeneračná / rekuperačná).

B.4.2 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 LÁTOK

B.4.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Táto činnosť zahŕňa procesy nanášania náterov organickými rozpúšťadlami na rôzne povrchy - plasty, textil, tkaniny, fólia a papier.

Technologické jednotky na povrchovú úpravu veľkých plôch, ako je papier a fólia, obvykle pozostávajú z odvíjačky, odkladacej stanice alebo staníc, sušiacej časti a cievky na navíjanie. Aplikácia náteru sa vykonáva s valčekom, namáčaním vo vaničke, dýzami alebo systémom náteru na tyči, aby sa zabezpečila konzistentná hrúbka. Približne 70% všetkých použitých rozpúšťadiel sa emituje z poťahovacích línií, pričom väčšina prichádza z prvej zóny sušiacej pece. Ostatných 30% sa emituje z manipulácie s rozpúšťadlom, skladovania a miešania. Typickými technológiami znižovania emisií v tomto odvetví sú koncové odlučovacie zariadenia - termická oxidácia, resp. adsorpcia aktívnym uhlím.

Aplikačné technológie

Techniky nanášania sa značne líšia, ale vo všeobecnosti možno ich rozdeliť do troch skupín:

- použitie štetca / valčeka,
- máčanie,
- postrek.

Najčastejšie sa používajú techniky striekania. Počet vrstiev a následné kroky sušenia závisia od požadovanej povrchovej úpravy. Na poťahovanie fólií sa často používajú komplexné lakovacie jednotky. Nanášaná vrstva môže byť na povrch aplikovaná buď valcovaním alebo striekaním v uzavretej komore.

Vrchná vrstva

Číry lak má ochrannú a/alebo dekoratívnu funkciu. Vrchné laky často majú zvláštny účinok na základný náter (napríklad nasýtenejšiu farbu, lesk a pod.), ale môžu tiež odolávať potenciálnym vonkajším nárazom (napríklad abrázií).

Číry lak je obvyčajne založený na rozpúšťadlách. Použitie primeru a základného náteru na báze vody nie je pre automobilový priemysel žiadnym problémom, ale pred nanášaním vrchného laku, ktorý je na báze rozpúšťadiel, musí byť povrchu výrobku úplne vysušený.

Špeciálne vrstvy:

Stimulátor príľnavosti

Pre plastové časti sa používajú takzvané "podporné látky na zlepšenie adhézie" ako predbežná úprava pred elektrostatickým lakovaním. Skladajú sa z chlórovaného polyolefínu (CPO) a vodivých živíc, ktoré umožňujú následné elektrostatické lakovanie plastových povrchov. Prípravky na podporu adhézie sú zvyčajne k dispozícii ako systémy na báze rozpúšťadiel a na báze vody.

Elektrický náter

Elektro-lakovanie sa môže aplikovať iba na vodivé podklady alebo povrchy. Hlavnými funkciami „elektrovrstvy“ sú vytvorenie hladkého povrchu pre ďalšie vrstvy náteru a zvýšenie odolnosti voči korózii. „Elektro-laky“ sú vhodné na potiahnutie zložitých tvarov.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené účinnosti rôznych aplikačných technológií. Tieto technológie sú použiteľné pre všetky typy náterov (primer, základný náter, vrchné nátery):

Aplikačná technika	Účinnosť aplikácie (%)	Poznámka
Nanášanie prípravku štetcom	95 - 100	Zhoršená jednoduchosť lakovaného povrchu v porovnaní s inými aplikačnými technikami.
Plastové vytlačanie - extrúzia	95 - 100	Aplikácia roztavenej termoplastickej fólie, ktorá je extrudovaná zo štrbinovej matrice pri teplotách až do 315°C.
Striekacie, bežné (vysokotlakový stlačený vzduch)	30 - 60	Vysoké množstvo prestrekov v závislosti od geometrie (zložitosti tvaru) lakovaného výrobku. Pre väčšinu aplikácií je účinnosť nástreku v rozmedzí 30 - 45%.
Postrek HVLP (vysoký tlak, stlačený vzduch)	40 - 75	Aplikácia systémov farieb s nízkou viskozitou.
Striekacie za horúca	40 - 60	Aplikácia farieb s vysokým obsahom tuhých látok, použiteľné aj na nanášanie horúceho vosku.
Aplikácia stlačeným vzduchom	40 - 75	Spojenie rozprašovacieho lúča, teda vyššia účinnosť v porovnaní s konvenčným striekaním.
Riadené striekanie stlačeným vzduchom	35 - 50	Spojenie rozprašovacieho lúča, teda vyššia účinnosť v porovnaní s konvenčným striekaním.
Striekacie, elektrostaticky asistovaný mokrý lak	50 - 70	Je potrebná elektrická vodivosť (minimálna vlhkosť 8% alebo je potrebný vodivý základný náter), môže byť použitá s ľubovoľným z vyššie uvedených spôsobov postreku.
Postrek, elektrostaticky asistovaný prášok	80 - 95	Požadovaná elektrická vodivosť.
Clonové nanášanie náteru	95	Obmedzené geometriou obrobku.
Valcovanie	95	Obmedzené geometriou obrobku; znížená rovnomernosť natretého povrchu (valcovanie).
Vákuové techniky	95	Použiteľné iba pre úzke časti a okraje, farby na báze vody a materiály vytvrdzované UV žiarením s vysokým obsahom tuhých látok, treba tiež zväziť geometriu obrobku.
Namáčanie / ponáranie	95 - 100	Obmedzené geometriou obrobku.

B.4.2.1.1 POVRCHOVÁ ÚPRAVA PLASTOV

Povrchová úprava plastov sa používa predovšetkým v automobilovom priemysle (~ 75%). Najmä vonkajšie časti vozidla, ako nárazníky a blatníky, sú povrchovo upravované tak, aby dosiahli rovnakú dekoráciu / farbu ako zvyšok vozidla. Pre ostatné činnosti (približne 25%) sa používajú hlavne na nátery v elektronickom priemysle, napr. pre TV, Hi-Fi a počítačové kryty.

V 99% prípadov má samotný plast požadované fyzikálne a dekoratívne vlastnosti (vzhľad, farba), čo sa využíva hlavne pre použitie plastov v interiéroch. Povrchová úprava plastov sa všeobecne používa na vonkajšie použitie plastov.

Hlavným dôvodom pre povrchovú úpravu plastov je pridanie hodnoty a špeciálnych efektov k plastovému komponentu, ale aj dosiahnutie požadovaného povrchu/pocitu a/alebo odolnosti voči vode. Obvykle sa používajú živice na báze vody a na báze rozpúšťadiel, živice s obsahom tvrdidla a/alebo práškové laky. Výber správneho systému na povrchovú úpravu je ovplyvnený povahou upravovaného povrchu, aplikačnou metódou, funkčnou požiadavkou a v neposlednom rade aj požiadavkou na kvalitu.

Práškové lakovanie povrchov citlivých na teplotu, vrátane plastov, sa môže dosiahnuť aplikáciou práškových systémov, ktoré sa vytvrdzujú UV svetlom. V tomto prípade sa prášok nechá „predtuhnúť“ krátkym IR ohrevom, po ktorom nasleduje vytvrdzovanie UV žiarením.

Použitie technológie vytvrdzovania UV žiarením sa zvyšuje kvôli zlepšeným výkonnostným vlastnostiam existujúcich UV-živíc a vývoju nových UV-väzieb. Tento vývoj umožnil dosiahnuť kvalitnejšie výsledky náteru pre plastové povrchy, ako sú polyetylén (PE), polypropylén (PP), akrylonitrilbutadiénstyrén (ABS) a polymetylmetakrylát (PMMA). Výhodou

technológie vytvrdzovania UV žiarením je rýchle vytvrdzovanie, žiadne alebo veľmi nízke emisie VOC a vysoko výkonné vlastnosti náteru - odolnosť voči poškriabaniu a škvŕnám.

Voľba vhodnej technológie povrchovej úpravy závisí od podkladu a zamýšľaného použitia hotového výrobku. V mnohých prípadoch môžu byť použité dve alebo viac vrstiev vytvorených z rôznych typov náterov:

- primer (základ),
- základná vrstva (BC),
- číry náter - vrchný náter, resp. lak (CC).

Prípravky na povrchovú úpravu plastov sú zvyčajne mokrými farbami, ktoré sa aplikujú vysokotlakovým alebo vzduchom podporovaným striekaním. Nízkotlakové nanášanie laku s vysokým objemom (HVLP) môže zvýšiť účinnosť náteru z 20 - 40% na 25 - 50%. Ak je to možné, aplikácia sa vykonáva roboticky, v uzavretej striekacej kabíne, aby sa zabezpečila konzistentná hrúbka vrstvy.

Techniky elektrostatického nanášania sa môžu použiť na vytvorenie viacvrstvových nadstavieb. Plast je citlivý na teplo a pri krokoch sušenia by teploty nemali prekročiť 80°C. V niektorých prípadoch (špeciálne tvrdených plastov) je možné použiť zónu ohrevu až do 135°C s pridržiavacou zónou 110°C.

Najtypickejšou technikou znižovania koncových emisií VOC je termická oxidácia (regeneratívna/rekuperatívna). Použitie zakoncentrovania odpadových plynov adsorpciou (aktívne uhlie/zeolit) pred týmto stupňom čistenia, môže zvýšiť účinnosť tepmickej oxidácie.

B.4.2.1.2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA TEXTILU A TKANÍN

Výroba textilu využíva početné výrobné kroky na dosiahnutie požadovaných vlastností a funkcií konečného výrobku. Textilná vrstva je už dlho súčasťou výrobného procesu tkanín pre "každodenné použitie". Postupne sa stávajú dôležitejšie aj iné odvetvia - napríklad výroba odevov so špecializovanými funkčnými požiadavkami (napríklad pre lekárske odvetvie, športové oblečenie) a tkaniny potrebné na dosiahnutie určitých špecifických technických požiadaviek na architektonické, automobilové a environmentálne aplikácie.

Použitie organických rozpúšťadiel na povrchovú úpravu v textilnom priemysle sa neustále znižuje. V Európe sú prevažne používané systémy na báze vody s malým množstvom rozpúšťadiel, ktoré pôsobia napr. aj ako biocídy. Obsah rozpúšťadla je bežne medzi 0,1 až 2%.

Pri výrobe podlahových krytín na báze nepolymerizovaných monomérov sa na zadnú vrstvu kobercov používajú vodné latexové disperzie. Priemerný obsah rozpúšťadiel vo vodných systémoch je približne 0,02%.

B.4.2.1.3 POVRCHOVÁ ÚPRAVA FÓLIÍ

Typické aplikácie fóliového náteru zahŕňajú dekoratívne nábytkové fólie, potravinársky sektor, baliace fólie a poľnohospodársky sektor.

Fólie vyrobené pre nábytok sú prevažne pripravené pomocou UV-vytvrdzovaných a elektrolytických farieb (radiačno-vytvrdzované prípravky). Okrem týchto, sú tiež bežne používané kyslé vytvrdzovateľné vodné systémy pri finálnej úprave fólií.

Vo všeobecnosti sú nátery fólií aplikované ako roztoky na báze vody alebo rozpúšťadiel s aditívami (napríklad glykolmonooleát, estery sorbitanu, etoxylované alkoholy) - v závislosti od fyzikálnych vlastností povrchu. Má to tú výhodu, že požadovaná povrchová úprava je okamžite dosiahnutá a spotreba prípravkov je minimalizovaná. Ďalšou možnosťou ovplyvnenia vlastností povrchu fólie je prídanie špecifických prísad do zloženia fólie.

Takto vytvorený náter na fólii môže slúžiť na rôzne účely, ako napríklad:

- **zmäkčenie:** zabráni kondenzácii vodnej pary na plastovej fólii. Tieto nátery sa používajú na balenie potravín a v poľnohospodárstve, nátery sa nanášajú striekaním alebo namáčaním,
- **antistatická úprava:** zabraňuje statickému nabitíu fólie. Antistatické nátery sa nanášajú striekaním alebo ponáraním, aby sa zabránilo vytváraniu statického náboja na polymérnych povrchoch, ktoré by mohli mať negatívny vplyv počas výrobného procesu a/alebo počas životnosti vyrábaného výrobku.

B.4.2.1.4 POVRCHOVÁ ÚPRAVA PAPIERA

Táto činnosť sa používa na zlepšenie lesku, farby a detailov povrchu potláčaného papiera. Nátery sa môžu aplikovať na stroji (to znamená, že náter je neoddeliteľnou súčasťou papierenského stroja) alebo mimo papierenského stroja. Mnohé výrobky v papierenskom priemysle sú potiahnuté náterom bez rozpúšťadiel alebo s nízkym obsahom rozpúšťadiel so zanedbateľnými emisiami - podobne ako pri procese vytlačania plastov. Takmer všetky systémy používané na povrchovú úpravu papiera sú prípravky na báze vody, ktoré môžu obsahovať malé množstvá VOC.

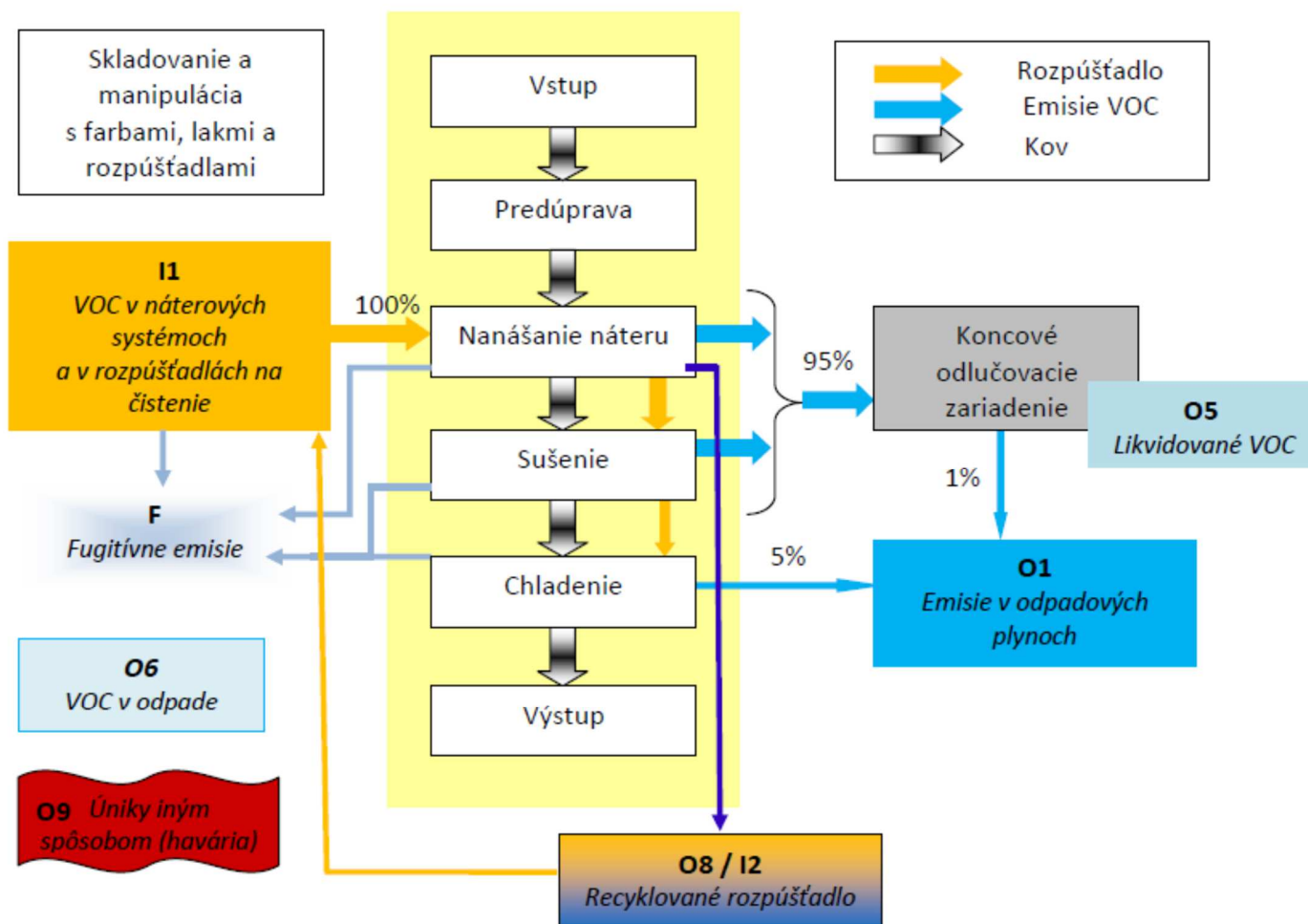
Požadovaný obsah tuhých látok je 30 - 50% pre aplikácie náterom (valec, štetec) a 50 - 70% pre iné aplikácie (striekanie). Povrchovo upravený papier sa používa hlavne pre pohľadnice, pozdravy, darčekový baliaci papier alebo na skladacie boxy (krabice), nálepky a etikety.

Vrstvenie papiera vykonávané v nábytkárskom priemysle používa hlavne prípravky na báze vody s obsahom rozpúšťadla menej ako 5%, ale tiež vytvrdzovacie nátery UV alebo EB s obsahom rozpúšťadla menším ako 0,5%.

Výrobcovia tapiet čiastočne využívajú papierový základ, ktorý je potiahnutý PVC náterom a lepidlom. Techniky tlače ako hĺbkotlač, flexografia a sieťotlač a reliéf sa zvyčajne používajú pri konečnom dizajne tapiet.

Všeobecným trendom je používanie prípravkov s nízkym obsahom VOC, a preto mnohé zariadenia spadajú pod prahovú hodnotu veľkého zdroja (5t). Ak je spotreba rozpúšťadiel za rok vyššia ako 5t, VOC sa všeobecne znižujú pomocou termickej oxidácie.

B.4.2.2. BLOKOVÁ SCHÉMA 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 8 – Part 2: Other coating - including plastic, textile, fabric, film and paper coating

B.4.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

B.4.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Náterové systémy, na ktoré sa vzťahuje táto činnosť, sú založené na širokej škále rôznych rozpúšťadiel:

- alkány (izododekán, izo-parafíny, N-parafíny, petrolej),
- formaldehyd obsiahnutý v močovine alebo melamín formaldehyde (UF/MF),
- alkoholy (metanol, etanol, izopropylalkohol),
- fenoly (toluén, xylén),
- ketóny (acetón, metyl-etylketón).

Najdôležitejšími rozpúšťadlami sú toluén, xylén a metyl-etylketón. Väčšina náterových systémov na báze rozpúšťadiel sa nanáša postrekom, pretože majú vysoký potenciál vzniku emisií VOC.

B.4.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Procesné emisie VOC, spolu s emisiami NO_x, sú, za prítomnosti slnečného žiarenia, prekursori tvorby prízemného ozónu.

Formaldehyd sa menej používa, ale je osobitne zaujímavý, pretože je klasifikovaný ako látka kategórie CMR.

Alkány a parafíny - existuje pravdepodobnosť, že sa nejedná o karcinogén.

Fenol - možno existuje podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie, je toxický pri vdýchnutí a pri kontakte s pokožkou, je toxický pri požití; môže spôsobiť poškodenie orgánov a spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

Toluén je jedným z najdôležitejších rozpúšťadiel používaných pre lakovacie systémy tejto skupiny v jednotlivých priemyselných odvetviach; je klasifikovaný ako dráždivý pre pokožku a ako škodlivý s nebezpečenstvom vážneho poškodenia zdravia pri dlhodobej expozícii vdýchnutím.

Alkoholy – *metanol* - veľmi horľavá kvapalina a pary, je toxický pri vdýchnutí, je toxický pri kontakte s pokožkou, je toxický po požití a spôsobuje poškodenie orgánov,
 - *etanol* - veľmi horľavá kvapalina a pary,
 - *izopropylalkohol* - veľmi horľavá kvapalina a pary, spôsobuje vážne podráždenie očí a môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Ketóny – *MEK - metyletylketón* - opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky;
 - *acetón* - veľmi horľavá kvapalina a pary, spôsobuje vážne podráždenie očí, môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne nachádzajú v používaných náterových hmotách pri nanášaní náterov na plast, textil, tkaniny, fóliu a papier:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Formaldehyd	50-00-0	H351	Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.
Fenol	108-95-2	H301 H311 H314 H331 H341 H373	Toxický po požití. Toxický pri kontakte s pokožkou. Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí. Toxický pri vdýchnutí. Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie. Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Metanol	67-56-1	H225 H301 H311 H331 H370	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Toxický po požití. Toxický pri kontakte s pokožkou. Toxický pri vdýchnutí. Spôsobuje poškodenie orgánov.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Izopropylalkohol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
MEK - metyletylketón	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.
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.
Petrolej (Zložitá, variabilná kombinácia parafinických a cyklických uhľovodíkov, prevažne s obsahom uhľovodíkov C10 až C14, zmes vríe v rozmedzí cca 180 - 250°C. Celkový obsah arómátov < 2%.)		H304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.

Emisie VOC do ovzdušia vznikajú z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- procesu nanášania,
- procesu sušenia.

Pracovné a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

V procesoch môže vznikať odpad s obsahom organických rozpúšťadiel, ktorý je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisiám do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

B.4.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Nasledujúca kapitola opisuje potenciálne náhrady za VOC (používajúce systémy s nízkym obsahom VOC a bez VOC) a všetky súvisiace aplikačné technológie a/alebo osobitné podmienky potrebné na ich používanie. Uvádza aj výhody a nevýhody v porovnaní so systémami, ktoré používajú organické rozpúšťadlá s vysokým obsahom VOC.

B.4.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

B.4.4.1.1 PLASTOVÝ NÁTER VYTVORENÝ VYTLAČOVANÍM – PLASTOVÁ EXTRÚZIA

Plastový extrúzný náter je druhom horúcej taveniny. Termoplastická fólia sa vytlačí zo štrbinovej matrice pri teplotách až do 315°C. Podklad a roztavený plastový náter sa spájajú tlakom medzi gumovým valcom a chladiacim valcom. Tento proces sa môže použiť na zlepšenie vlastností papiera potiahnutím polyetylénom tak, aby bol odolnejší voči vode, mastnote a vlhkosti. Zlepšuje ochranu pred svetlom, čo je užitočné pre aplikácie na balenie. Mnoho výrobkov, ako sú

polyetylénom obalené mliečne kartóny, sú potiahnuté bez rozpúšťadiel. Ďalšími aplikáciami sú farmaceutické vrecká, ochranné viečka a liate viečka. Typické aplikácie pre plastickú extrúziu je povrchová úprava papiera v potravinárskom priemysle.

B.4.4.1.2 POUŽITIE PRÁŠKOVÝCH NÁTEROV

Práškové lakovanie je proces prakticky bez VOC. Nátery sa aplikujú elektrostatickým postrekom, fluidným lôžkom, elektrostatickým fluidným lôžkom a technikami striekania plameňom. Elektrostatické nanášanie náterov a metódy nanášania elektrostatickým fluidným lôžkom sa môžu použiť len vtedy, ak je upravovaný povrch vodivý alebo ak je povrch vodivý (nabitý) vopred.

Metódy elektrostatického striekania, fluidného lôžka a elektrostatického fluidného lôžka sú vhodné iba pre pracovné kusy, ktoré odolávajú teplotám do 200°C.

Metóda striekania plameňom môže byť použitá na práškové lakovanie nevodivých substrátov, ako je plast, drevo alebo guma. Táto metóda je tiež použiteľná pre veľké a neprenosné štruktúry.

Modifikácia technologického zariadenia na práškové nátery často vyžaduje investície do nových aplikačných zariadení. Práškové lakovanie sa používa predovšetkým pre kovy, ale môže sa použiť aj pre iné (predbežne upravené) materiály vrátane plastov.

Použitie práškového náteru je napriek súčasnému technickému vývoju stále obmedzené. Typické ťažkosti a obmedzenia sú:

- veľmi tenké nátery sa ťažko aplikujú bez toho, aby ostali diery,
- je ťažké dosiahnuť jednoduchú hrúbku,
- skladovanie a manipulácia s práškom vyžaduje špeciálne klimatické riadenie – jedná sa o výbušné prostredie, takže všetky zariadenia musia byť v ATEXovom prevedení (do výbušného prostredia),
- ostré rohy sa ťažko pokrývajú,
- modifikácia kvapalného náteru je drahá.

Nanášanie elektrostatického náteru sa opiera o vodivosť farby a predmetu, ktorého povrch má byť natretý, aby sa zvýšila účinnosť lakovania. Podľa IFF by elektrický odpor by mal byť pod 109 Ω na každej oblasti, ktorá má byť povrchovo upravená, a vodivosť farby by mala byť nad 1 μS . Ďalej medzi uzemnením a bodom farby je potrebný mokrý film farby. Vodné farby spĺňajú tieto kritériá a farby na báze rozpúšťadiel sa môžu modifikovať (napríklad použitím organických zlúčenín amoniaku). V prípade nevodivých substrátov existujú dve možnosti na dosiahnutie požadovanej úrovne vodivosti:

- zvýšenie obsahu vlhkosti na viac ako 8% (toto je však príliš náročné na to, aby to bolo prijateľné pre väčšinu aplikácií),
- použitie vodivého základného náteru, ktorý sa aplikuje bežným postrekom.

Elektrostatický náter sa môže použiť so všetkými dostupnými technikami striekania (napríklad stlačeným vzduchom), vrátane vysokorýchlostných rotačných valcov.

Elektrostatické nátery je možné aplikovať buď vzduchom, alebo bezvzduchovým striekaním. Použitím konvenčných náterov sa účinnosť prenosu môže zvýšiť z 20 až 30% na 50 až 60%. Často sa však povrchovo upravujú komplikované geometrické tvary, ktoré sa nedajú upraviť inými technikami.

Okrem uvedených technických obmedzení existujú bezpečnostné problémy, ktoré sa musia riešiť pre každý typ zariadenia (napr. nebezpečenstvo elektrických havárií).

B.4.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

B.4.4.2.1 SYSTÉMY S NÍZKYM OBSAHOM VOC

Emisie VOC z procesov nanášania náterov sa môžu znížiť znížením obsahu VOC vo farbách a zvýšením účinnosti procesu nanášania náteru a/alebo kombináciou týchto prístupov.

Systémy s nízkym obsahom VOC sú:

- farby na báze vody: < 20% VOC,
- farby s vysokou pevnosťou: 25 - 40% VOC,
- radiačné farby na vytvrdzovanie: < 5% VOC.

Farby na báze vody

Problémy, ktoré sa vyskytujú pri prechode z náterov na báze rozpúšťadiel na nátery na báze vody, často súvisia s dlhšími časmi sušenia, čo môže zvýšiť prevádzkové náklady a viesť k vyššej príľnavosti prachu z okolia na povrch mokrého výrobku. Nedostatočné sušenie môže viesť k tvorbe „kože“, zapuzdreniu vody v nanášanom nátere a vytvoreniu povrchovej štruktúry nízkej kvality.

Týmto nevýhodám sa dá vyhnúť použitím odvlhčeného vzduchu pre nanášanie prípravkov na báze vody. V takom prípade sa horúci vzduch zo sušiarne (približne 60°C) odvádza do výmenníka tepla. V privádzanom chladnom vzduchu kondenzuje voda, ktorá sa odvádza preč. Vzduch sa pred vstupom do sušiacej komory prehreje v tepelnom výmenníku. Tento uzavretý cyklus minimalizuje spotrebu energie. Typické výhody v porovnaní s vysokoteplotným ohrevom sú:

- nízka spotreba energie,
- nízka tvorba trhlín,
- veľmi málo odpadových plynov spôsobených uzavretým vzduchom,
- rýchlejšie schnutie (~ 25 - 30%),
- nie je potrebná plocha pre chladenie výrobku,
- je možné dodatočné vybavenie jestvujúceho technologického zariadenia,
- relatívne nízke investičné náklady,
- malá priestorová náročnosť.

Pri prechode zo systémov založených na rozpúšťadlách na systémy založené na vode nie sú zvyčajne potrebné žiadne podstatné zmeny vo výrobe.

V automobilovom priemysle sa bežne používajú primery na báze vody a nátery na báze vody, napr. na nárazníky. Horná vrstva však musí byť aj naďalej rozpúšťadlová, aby splnila požadované kritériá kvality. Pri použití primerov a základných náterov na báze vody, musí po každej aplikácii náteru nasledovať fáza sušenia.

Mnohé časti technologického zariadenia sú vyrobené z uhlíkovej ocele. Farby na báze vody (a amíny, ktoré sú často súčasťou takých farieb) by spôsobili zvýšenú koróziu týchto dielov, preto je potrebné používať materiály odolné proti tejto korózii.

Reaktívne nátery

Reaktívne nátery sú produkty, ktoré sa vytvrdzujú chemickou reakciou (zvyčajne polymerizáciou). Počas tvorby nových zlúčenín sa "reaktant" VOC stáva súčasťou náteru a zostáva s povrchom ako reziduálne VOC. Emisie VOC môžu vznikáť aj z reziduálnych monomérov, ale tieto sú zanedbateľné. Reaktívne nátery sa nanášajú striekaním. Môžu byť použité okrem iného aj na dvere alebo podlahové krytiny a ozdobné nábytkové fólie.

Radiačné farby na vytvrdzovanie (predpolymérové nátery)

UV alebo EB (elektrónový lúč) obsahujú "reaktívne rozpúšťadlá", ktoré sú chemicky zabudované do vrstvy farby počas vytvrdzovania. Farby bez obsahu VOC používané na povrchovú úpravu sú tvorené:

- UV farbou,
- 0,5 - 5% vytvrdzovacím rozpúšťadlom,
- 1 - 5% fotoiniciátorom,
- zvyšok sú monoméry a prísady.

Radiačné vytvrdzovacie laky nemajú žiadny alebo veľmi nízky obsah rozpúšťadla. Keďže nie sú potrebné žiadne sušiacie pece, spotreba energie je podstatne nižšia v porovnaní s výrobkami na báze rozpúšťadiel alebo vody. Vytvrdzovanie sa uskutočňuje len vtedy, keď je náter vystavený správneho typu UV alebo EB žiareniu. Čistenie zariadenia je tiež preto jednoduchšie, pretože počas výrobných prestojov nedochádza k vytvrdzovaniu náteru. Radiačné vytvrdzovanie je zvlášť vhodné na striekanie plochých materiálov a na výrobu tenkých náterov.

Prechod na vytvrdzovanie žiarením si vyžaduje investície do nových aplikačných zariadení, pretože nátery sa správajú odlišne ako tradičné systémy na báze rozpúšťadiel. Rovnako je potrebné vymeniť sušiareň. Navyše, nátery tohto typu sú drahšie ako systémy založené na rozpúšťadlách.

Jednou z hlavných nevýhod radiačne vytvrdených náterov je to, že majú potenciál spôsobiť podráždenie a/alebo alergické reakcie pri kontakte s pokožkou; úroveň podráždenia sa môže ďalej zvyšovať, ak dôjde aj ku kontaktu s pokožky s čistiacimi prostriedkami.

V automobilovom priemysle (napríklad pri povrchovej úprave vonkajších častí) sa EB alebo UV vytvrdzovanie ešte nepoužíva, pretože kvalita nie je dostatočná. Pre kozmetický priemysel sa v súčasnosti však už používajú produkty bez VOC.

Nátery s vysokým obsahom tuhých látok

Nátery s vysokým obsahom tuhých látok znižujú množstvo spotrebovaných rozpúšťadiel tým, že zvyšujú obsah tuhých látok. Typický obsah tuhých látok je medzi 60 až 80%. Systémy s vysokým obsahom tuhých látok sú dostupné pre rôzne aplikácie, aj pre automobilové diely.

B.4.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak náhrada/redukcia VOC priamo v používaných náterových systémoch nie je možná, na zníženie emisií VOC sa môžu použiť preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a koncové techniky znižovania emisií.

B.4.5.1 PREVENTÍVNE OPATRENIA

Fugitívne emisie VOC môžu vzniknúť pri skladovaní a manipulácii s rozpúšťadlami. Najbežnejšie používané opatrenia na ich zníženie je napríklad zefektívnenie odsávania výparov rozpúšťadiel unikajúcich z aplikačných systémov, sušiacich priestorov, skladovacích a manipulačných priestorov atď. a ich odvádzanie na následnú úpravu – znižovanie alebo likvidáciu VOC.

B.4.5.2 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

K dispozícii je široká škála osvedčených postupov na optimalizáciu procesov. Nasledujúci zoznam obsahuje niekoľko príkladov:

- zvýšená efektívnosť optimalizovaných aplikačných technológií,
- zhromažďovanie odpadových plynov VOC z rôznych zariadení pomocou miestnych odsávacích ventilátorov a ich odvádzanie na následnú úpravu,
- spätné odvetrávanie zásobníkov rozpúšťadiel počas ich plnenia,
- vylepšené systémy odvádzania odpadového vzduchu,
- používanie uzatvorených alebo krytých aplikačných systémov,
- používanie uzavretých nádob na prepravu a prechodné skladovanie rozpúšťadiel.

B.4.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

V závislosti od koncentrácie VOC v odpadových plynach sa môžu použiť rôzne techniky a možnosti obmedzovania VOC:

B.4.6.1 TECHNOLÓGIE ZNIŽOVANIA EMISIÍ

Výber vhodného koncového odlučovacieho zariadenia závisí od parametrov procesu, ale hlavne objemového prietoku odpadového plynu a výstupnej koncentrácie VOC (a ich odchýlky).

V mnohých prípadoch sú používané aj kombinácie rôznych opatrení na zníženie emisií. Zachytávanie a následnú regeneráciu rozpúšťadiel ponúka absorpcia a adsorpcia, zatiaľ čo oxidačné techniky likvidujú VOC bez možnosti ich regenerácie.

B.4.6.1.1 CHLADIACI KONDENZÁTOR

Chladiaci kondenzátor najlepšie pracuje s vysokými koncentraciami emisií VOC. Emisný prúd sa ochladí pod rosný bod rozpúšťadla. Rozpúšťadlo kondenzuje a môže sa získať a opätovne použiť. Celkové emisie rozpúšťadla sú vo veľkej miere redukované. Ak systém pracuje s okolitým vzduchom, potom by koncentrácia VOC nemala byť vyššia ako asi 5% dolnej medze výbušnosti. Ak sa použijú inertné plyny (t.j. N₂), potom môžu byť tolerované koncentrácie až do 50% dolnej medze. Vyššie zaťaženie znižuje čas sušenia a dĺžku sušiarne. Nevýhodou použitia inertných plynov je to, že po výrobnnej odstávke musí byť celý systém prepláchnutý, až kým sa z neho kyslík neodstráni.

B.4.6.1.2 ADSORPČNÉ KOLESO - KONCENTRÁTOR

Najmä v prípade povrchových úprav plastov v uzavretých striekacích kabínach sa vyskytujú vysoké objemy odpadového vzduchu s relatívne nízkym obsahom VOC. Na zvýšenie koncentrácie VOC sa môže použiť adsorpčné koleso - koncentrátor.

Vysoké množstvo vzduchu s nízkym obsahom VOC prechádza hlavnou časťou rotačného adsorpčného kolesa, ktoré je naplnené aktívnym uhlím alebo zeolitom. VOC sa zachytí na vnútorný povrch aktívneho uhlia/zeolitu. Na oddelenom segmente sa malé množstvo horúceho vzduchu používa na desorpciu VOC z povrchu. Takto zakoncentrovaný odpadový plyn sa potom privádza na termickú oxidáciu. Vzhľadom na vyššiu koncentráciu VOC v odpadovom plyne je spotreba zemného plynu ako nábehového a stabilizačného paliva znížená a termická oxidácia prebieha hospodárnejšie.

B.4.6.1.3 TERMICKÁ OXIDÁCIA

Termická oxidácia je bežne používanou technológiou znižovania emisií VOC v tomto odvetví. Používajú sa tri typy termických oxidátorov:

- regeneračná,
- rekuperačná,
- katalytická oxidácia.

Všetky emisie VOC sú v prúde odpadového plynu spaľované (oxidované), ale jednotlivé zariadenia sa líšia tým, ako sa regeneruje odpadové teplo a ich účinnosťou.

Regeneračná termická oxidácia má najmenej dva (často tri) výmenníky tepla; tieto pozostávajú z lôžok naplnených materiálom, ktorý umožňuje lepšie prehriatie odpadového plynu a napomáha akumulácii tepla. Zatiaľ čo výfukový plyn z horáka ohrieva jedno lôžko, druhé lôžko uvoľňuje svoje uložené teplo do prúdiaceho plynu s obsahom VOC.

Regeneračné termické oxidačné systémy sú široko používané, pretože sú málo senzitivne na zloženie rozpúšťadiel v procesnom vzduchu a ich koncentrácie.

Pri **rekuperatívnej termickej oxidácii** sa teplo prenáša priamo cez výmenník tepla z odvádzaného prúdu vzduchu do prúdu odpadového plynu.

Regeneračná oxidácia má tendenciu byť účinnejšia než rekuperačná termická oxidácia, pretože účinnejšie využíva obnovenú energiu na predhrievanie prichádzajúceho odpadového plynu do oxidačných teplôt (asi 800°C); v dôsledku toho sú jeho prevádzkové náklady výrazne nižšie ako pri regeneračných oxidačných systémoch. Regeneračné termické oxidačné systémy (RTO) sú obzvlášť účinné pre procesné prúdy s relatívne nízkym obsahom rozpúšťadiel, avšak ich prevádzkové náklady sú vysoko závislé od účinnosti výmenníka tepla.

Rekuperačné systémy sa používajú hlavne pri malých prietokoch - pri vyšších rýchlostiach nie sú systémy nákladovo efektívne. Často sa používajú v kombinácii s katalytickými oxidačnými systémami.

Katalytické systémy - katalyzátor je nesený na keramických obkladoch. Odpadový plyn je privádzaný cez predhriate lôžko a teplota je udržiavaná oxidáciou VOC za predpokladu, že systém je nad hranicou automatickej oxidácie VOC (približne 2 g/m³). Tieto systémy pracujú pri nižších teplotách (350 - 500°C), a preto sú nižšie aj emisie NO_x. Tieto zariadenia sú citlivé na prach a katalytické jedy (napríklad sírovové zlúčeniny), ktoré však nie sú zvyčajne prítomné v procesoch nanášania.

Na ohrev termických oxidátorov na prevádzkovú teplotu 800 - 850°C (400°C pre katalytickú oxidáciu) je potrebný zemný plyn a proces je iba vtedy autotermický, keď koncentrácia VOC v odpadovom plyne je vyššia ako 2 - 3 g /Nm³ (regeneračné systémy). Výhodou je, že výsledné teplo môže byť kumulované a môže sa použiť na rôzne účely.

Regeneračné a katalytické systémy sa široko používajú pri procesoch povrchových úprav na báze rozpúšťadiel, pretože výstupné koncentrácie VOC v odpadových plynch sú vysoké a relatívne konštantné.

Prevádzkové náklady sú vo veľkej miere závislé od priemernej koncentrácie VOC v odpadovom plyne a času prevádzky zariadenia, ako aj od druhu a nákladov na nábehové a stabilizačné palivo.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍI VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	Aplikovateľnosť
Systémy bez VOC	Plastifikačná extrúzia	Typicky sa používa v nátere papiera pre potravinársky priemysel.
	Práškové farby	Elektrický odpor by mal byť pod 109 Ω na každej oblasti, ktorá má byť povrchovo upravená, a vodivosť farby by mala byť nad 1 μ S. Nevhodné na použitie pre komplikované geometrické tvary.
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Systémy na báze vody	Farby na báze vody stále obsahujú až 20% VOC; používajú sa hlavne ako základy (primer) a základné farby.
	Reaktívne nátery Radiačné vytvrdzovacie farby	V súčasnosti sa používa iba v kozmetickom priemysle v priemyselnom meradle.
	Systémy s vysokým obsahom tuhých látok	Sú k dispozícii pre rôzne aplikácie.
Optimalizačné procesy	Použitie odvlhčeného vzduchu pre nástrek farby	Aplikovateľné pre vodné systémy.
	Použitie aplikačných technológií so zvýšenou účinnosťou (napr. elektrostatický náter)	Použitelnosť závisí od elektrického odporu a vodivosti povrchu.
	Použitie adsorpčného koncentrátora na zvýšenie účinnosti termickej oxidácie	Zvlášť použiteľné v prípade vysokých objemov odpadového plynu s relatívne nízkym obsahom VOC.
Koncové odlučovacie zariadenia	Chladiaci kondenzátor - vymrazovanie	Zvlášť uplatniteľné v prípade emisných prúdov obsahujúcich vysoké koncentrácie emisií VOC.
	Rekuperatívna termická oxidácia	Široko uplatniteľné, ale nie tak účinné ako Regeneratívne.
	Regeneratívna termická oxidácia, prípadne v kombinácii s katalytickou oxidáciou	Obmedzené na väčšie zariadenia kvôli vysokým prvotným investičným nákladom.

IV.C NANÁŠANIE NÁTEROV NA DREVENÉ POVRCHY

Činnosť "**Povrchová úprava drevených povrchov**" je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa na drevené povrchy nanáša jediná alebo viacnásobná aplikácia spojitého filmu náteru. Táto štúdia sa vzťahuje na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva, s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 15 t.

Ak činnosť obsahuje technologický krok, v ktorom je ten istý výrobok potlačený akoukoľvek použitou technikou, tento krok tlače sa považuje za súčasť povrchovej úpravy.

Táto činnosť sa nevzťahuje na:

- impregnáciu dreva – pozri činnosť XV.,
- tlačiarenské činnosti (polygrafia), ktoré fungujú ako samostatná činnosť - pozri činnosť I.

C.4.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Činnosti súvisiace s povrchovou úpravou dreva zahŕňajú výrobky pre domový a kancelársky nábytok, okenné rámy, dvere, podlahy, paluby a iné stavebné materiály, materiály na oplstenie, hračky a komponenty pre vozidlá atď. Všeobecne je základným dôvodom pre nanášanie náteru na drevo buď estetická alebo ochranná vrstva (alebo oboje). Nátery môžu chrániť drevo pred poškodením spôsobeným UV žiarením, vlhkosťou a nadmernými teplotnými výkyvmi, ako aj zabezpečením odolnosti proti chemickému napadnutiu a mechanickému oderu.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť redukčný plán podľa špecifikácií uvedených v prílohe č.6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako CMR látky (karcinogénne látky s priradenými rizikovými vetami H350 a H350i, mutagénne látky s priradenými rizikovými vetami H340, alebo látky toxické pre reprodukciu s priradenými rizikovými vetami H360fd), ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené označenia špecifického rizika H351 alebo H341.

Vo všeobecnosti platí, že pokiaľ je to možné, musí prevádzkovateľ prípravky s obsahom CMR nahradiť menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

C.4.2 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

C.4.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Najdôležitejšie zdroje emisií VOC súvisiacich s rozpúšťadlom závisia od použitého procesu a produktov a od následného procesu sušenia.

Techniky na zníženie alebo nahradenie VOC sú:

- použitie farieb s nízkym obsahom VOC,
- vylepšená účinnosť lakovania ,
- použitie technológie koncového znižovania emisií VOC (najmä termickej oxidácie).

Ďalšie možnosti redukcie VOC (napríklad práškové lakovanie) majú obmedzené uplatnenie v špecifických oblastiach. Prevádzkovateľ, ako súčasť implementácie efektívnej stratégie znižovania emisií VOC založenej na náhrade systémov so zníženým obsahom VOC (napr. farby na báze vody), musí tiež optimalizovať výkon zariadenia a ostatné súvisiace kroky procesu (napr. príprava povrchu brúsením a sušenie dreva), ktoré ovplyvňujú farbu.

Hlavné emisie VOC vznikajú počas nanášania a sušenia náterov na báze rozpúšťadiel. Emisie VOC vznikajú aj pri zmiešavacích procesoch (napríklad pri dvojzložkových farbách), pri čistení nástrojov a zariadení, pri skladovaní náterov, odpadov a iných výrobkoch obsahujúcich VOC, ktoré sa používajú v procese nanášania náterov.

Nasledujúce systémy sa najčastejšie používajú pri aplikácii predbežných úprav, základných náterov a vrchných náterov:

Aplikačná technika	Faktor účinnosti (%)	Komentár
Maľovanie štetcom	95 - 100	Znížená jednotnosť lakovaného povrchu v porovnaní s inými aplikačnými technikami.
Striekacie, bežné (vysokotlakový stlačený vzduch)	30 - 60	Vysoký objem nadmerného rozprašovania v závislosti od geometrie lakovaného obrobku. Pre väčšinu aplikácií je efektívnosť v rozmedzí 30 - 45%.
Postrek HVLP (vysoký objem, nízky tlak)	40 - 75	Aplikácia škvŕn z dreva s nízkou viskozitou, zvyšujúce použitie aj pre iné systémy farieb.
Striekacie za horúca	40 - 60	Aplikácia farieb s vysokým obsahom tuhých látok, použiteľná aj pri horúcom postreku voskom.
Bezvzduchové striekanie	40 - 75	Spojenie rozprašovacieho lúča, teda vyššia účinnosť v porovnaní s konvenčným striekaním.
Striekacie pomocou vzduchu	35 - 50	Spojenie rozprašovacieho lúča, teda vyššia účinnosť v porovnaní s konvenčným striekaním.
Asistovaný elektrostaticky postrek - mokry lak	50 - 70	Je potrebná elektrická vodivosť (minimálna vlhkosť 8% alebo potrebný vodivý základný náter), môže byť použitá s akoukoľvek z techník rozprašovania uvedených vyššie.
Postrek, elektrostaticky asistovaný prášok	80 - 95	Požadovaná elektrická vodivosť
Clonový náter	95	Obmedzené geometriu výrobku.
Valcovanie, zaplavovanie	95	Obmedzené geometriu výrobku; Znížená rovnomernosť lakovaného povrchu (valcovanie).
Vacumat technika	95	Použiteľné len pre úzke časti a okraje, farby na báze vody a materiály vytvrdzované UV žiarením s vysokým obsahom tuhých látok, treba tiež zväziť geometriu obrobku.
Máčanie / záplavy	95 - 100	Obmedzené geometriu obrobku.

C.4.2.1.1 PREDÚPRAVA

Predúprava sa vykonáva buď na zlepšenie vzhľadu dreva alebo na prípravu na maľovanie. Na povrchovú úpravu drevených povrchov sa používajú nasledujúce produkty:

- farby a laky - pre niektoré aplikácie ide o jediný krok povrchovej úpravy. Tieto nátery plnia ochranné (odolnosť voči vplyvom počasia) a estetické (farebné) funkcie. Farby a laky je možné rozdeliť na výrobky produkujúce filmy (> 5 µm) a iné ako filmy (<5 µm),
- penetrácia pod povrch dreva je dôležitým prvkom týchto náterov,
- bielenie: používajú sa všeobecne (vodné) anorganické chemikálie,
- čistenie: na odstránenie zvyškov živice sú potrebné rozpúšťadlá. Čistenie na báze vody sa zriedka používa, pretože by zvýšilo obsah vody v dreve a pre väčšinu aplikácií by malo byť nižšia ako 10%.

Typické obsahy VOC produktov predbežného spracovania sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:

Druh	Poznámka / hlavný podiel	% VOC
Laky, farby - Alkyd na báze živcového rozpúšťadla	Hlavne transparentné nátery na zvýšenie vlastností dreva	Až do 70%
Laky, farby - Alkydová živica na báze vody	Použiteľnosť závisí od druhu dreva. Niektoré (napríklad dub) majú tendenciu napučiavať a/alebo vytvárať vzpriamené vlákna viac ako iné a to môže zabrániť použitiu vodných glazúr a škvŕn	Až do 10%

C.4.2.1.2 NANÁŠANIE FARIEB A VRCHNÉHO LAKU

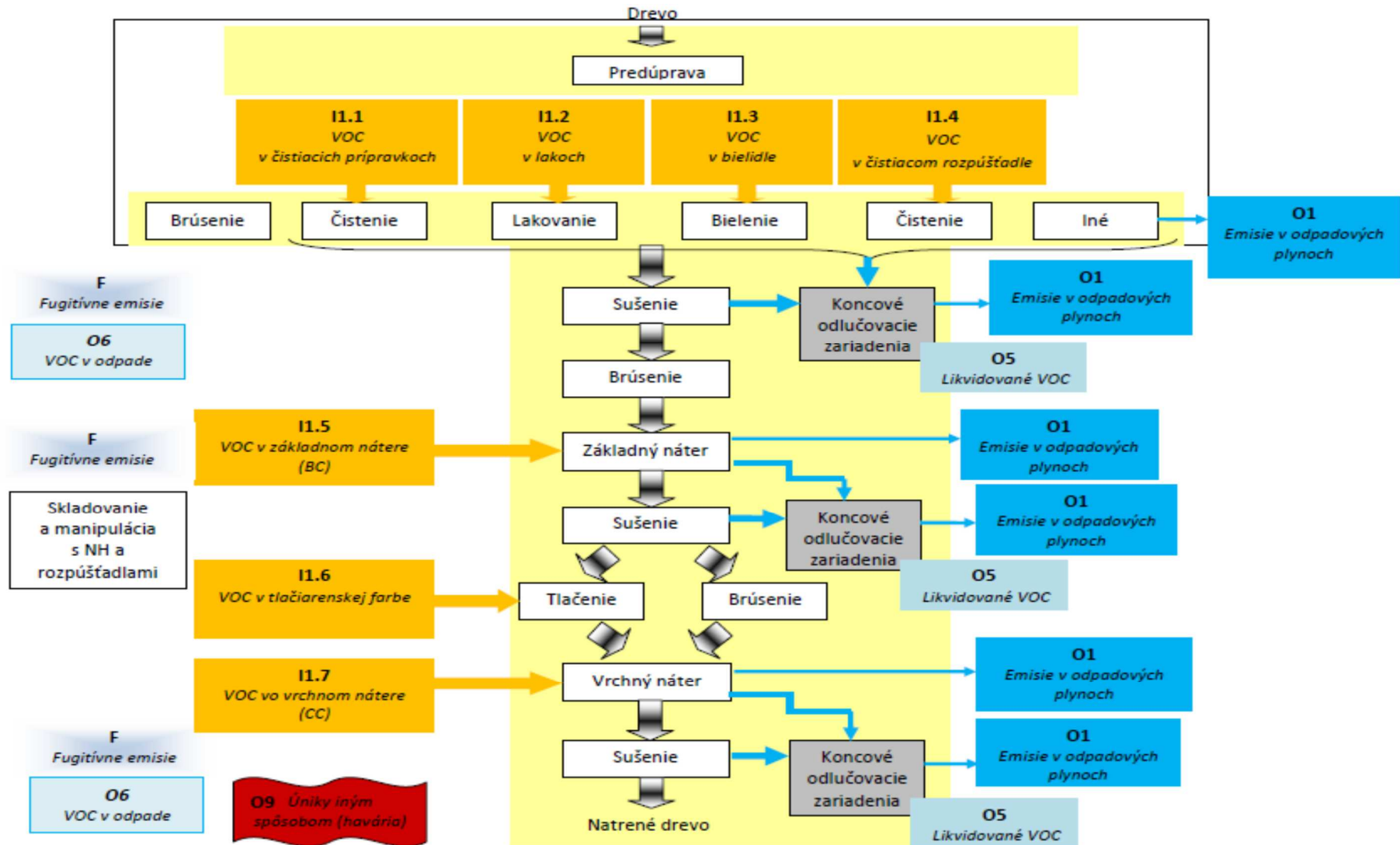
Základným dôvodom pre nanášanie náteru na drevo je buď estetická funkcia alebo ochranná vrstva (alebo oboje). Nátery môžu chrániť drevo pred poškodením spôsobeným UV žiarením, vlhkosťou a nadmernými teplotnými výkyvmi, ako aj zabezpečením odolnosti proti chemickému napadnutiu a mechanickému oderu. Typické obsahy VOC v týchto prípravkoch sú nasledovné:

Druh	Typ	% VOC
Nitrocelulózoové farby (NC)	Rozpúšťadlové	70 - 75
Kyseliny vytvrdzujúce farby	Rozpúšťadlové	1-zložkové nátery: 65 – 75 2-zložkové nátery: 30 - 60
Polyuretánové farby	Rozpúšťadlové	pigmenty: 35 – 60 vrchný lak: 65 – 70
Nenasýtené polyesterové farby (UP)	Rozpúšťadlové	12 - 15
Akrylové farby na báze rozpúšťadiel konvenčné UV-vytvrdzovanie	Rozpúšťadlové	65 – 75 do 40
Akrylové farby na báze vody	Vodné systémy	2 - 10
Práškové farby	Bez obsahu rozpúšťadiel	0
100% UV farby	Bez obsahu rozpúšťadiel	0

V nasledovnej tabuľke sú uvedené približné hodnoty spotreby rozpúšťadiel pre rôzne typy farieb a aplikačné metódy. Kvôli obrovskej rozmanitosti náterových predmetov a rôznym dôvodom na vytváranie náteru nemusia uvedené rozsahy pokryť všetky existujúce procesy.

Aplikácia	Predpokladané emisie VOC (g/m ²)
Vysokotlakové ("konvenčné") striekanie s použitím farby obsahujúcej 65% rozpúšťadiel	80 – 100
Vysoko účinná technológia nanášania náterov (napr. valcovanie, namáčanie, elektrostatické striekanie) s použitím náterov obsahujúcich 65% rozpúšťadiel	40 – 60
Vysoko účinná technológia nanášania náterov (napr. valcovanie, namáčanie, elektrostatické striekanie) s použitím náterovej hmoty obsahujúcej 20% rozpúšťadiel	10 – 20
Vysoko účinná technológia nanášania (napr. valcovanie, namáčanie, elektrostatické striekanie) s použitím náterovej hmoty obsahujúcej 5% rozpúšťadiel	2 – 5

C.4.2.2. BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU – NANÁŠANIE NÁTEROV NA DREVENÉ POVRCHY



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 10: Coating of wooden surfaces

C.4.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

C.4.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Na povrchovú úpravu drevených povrchov sa najčastejšie používajú nasledovné prípravky s obsahom rozpúšťadiel:

- činidlá na predúpravu,
- farby,
- atramenty (tlačové farby)/laky.

V týchto výrobkoch sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel. Typickými príkladmi sú etanol, etylacetát a xylén.

C.4.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Procesné emisie rozpúšťadiel spolu s emisiami NO_x sú, v prítomnosti snečného žiarenia, prekuzormi tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania rozpúšťadiel,
- procesov povrchových úprav,
- procesov sušenia.

Znečistená voda z vodnej clony, ktorá vzniká pri určitom type aplikácii, sa musí likvidovať ako nebezpečný odpad. Táto činnosť produkuje odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktorý je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisiám do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

Pracovné a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne nachádzajú v používaných náterových hmotách pri povrchovej úprave drevených povrchov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
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.

C.4.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

V nasledujúcom texte sa popisujú potenciálne náhrady za VOC (s použitím systémov bez VOC a s redukovaným množstvom VOC).

C.4.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

C.4.4.1.1 PRÁŠKOVÉ NÁTERY

Použitie práškových náterov na drevené povrchy v priemyselnom meradle je obmedzené na nanášanie MDF (drevovláknitá doska strednej hustoty). Výskum prebieha, ale nebol nájdený žiadny príklad tohto spôsobu aplikácie pre iné druhy dreva. Použitie práškových náterov vyžaduje investície do novej aplikačnej technológie a pretrvávajúce problémy s povrchovou úpravou, môžu vytvárať prekážky pre širšie používanie tejto technológie v praxi.

C.4.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

C.4.4.2.1 NÁTERY S VYSOKÝM OBSAHOM TUHÝCH LÁTOK

Ak úplná náhrada organických rozpúšťadiel v používaných prípravkoch nie je možná, zmena na systémy so zníženým obsahom rozpúšťadiel, môže znížiť emisie VOC.

Emisie VOC z procesu povrchovej úpravy sa môžu znížiť znížením obsahu VOC v farbách, zvýšením účinnosti procesu nanášania alebo kombináciou týchto prístupov. Systémy s nízkym obsahom VOC sú:

- vodné farby: 5 - 15% VOC,
- prípravky s vysokým obsahom tuhých látok: 25 - 40% VOC,
- UV farby na vytvrdzovanie: 2 - 5% VOC.

UV-vytvrdzovacie laky používajú "reaktívne rozpúšťadlá", ktoré sú chemicky zabudované do vrstvy farby počas procesu vytvrdzovania. Kompletné farby bez VOC sa na povrchovú úpravu dreva používajú zriedkavo.

Existujú určité prekážky pri používaní všetkých týchto typov lakov:

a) Všeobecne:

- investície do rôznych aplikačných technológií – tieto nátery sa správajú odlišne od náterov s obsahom rozpúšťadiel, čo si zvyčajne vyžaduje zmeny aplikačného zariadenia.
- zmeny a/alebo investície do ďalšej technológie odsávania a sušenia - procesy povrchovej úpravy a sušenia sa často musia modifikovať alebo vymeniť pri používaní vodou riediteľných farieb alebo prípravkov s vysokým obsahom tuhých látok. V prípade UV-vytvrdzovania musí byť zmenený celý proces sušenia.

b) Špecifické:

- potenciálne nepriaznivé vplyvy na vlastnosti substrátu (napr. napúčanie dreva). Tieto problémy môžu byť niekedy prekonané aplikáciou počiatočného náteru pomocou rozpúšťadlových farieb. Závažnosť nepriaznivého vplyvu vodou riediteľných farieb sa líši medzi rôznymi typmi dreva a optimalizácia akéhokoľvek predchádzajúceho stupňa brúsenia tiež môže znížiť dopad.
- korózia zariadenia na lakovanie/sušenie. Mnohé časti technologického zariadenia sú vyrobené z uhlíkovej ocele. Vodné farby (v prítomnosti amínov, ktoré sú často súčasťou takých farieb) spôsobujú zvýšenú koróziu týchto častí.

C.4.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak nie je možná náhrada VOC, pre zníženie emisií VOC sa môžu použiť aj preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a rôzne techniky koncového znižovania. Bežne sa uplatňujú nasledujúce opatrenia:

C.4.5.1 ELEKTROSTATICKÉ NANÁŠANIE

Elektrostatické nanášanie náteru závisí od vodivosti použitej farby a výrobku, ktorý má byť natretý. Elektrický odpor pre každú oblasť určenú na lakovanie by nemal klesnúť pod 109Ω a vodivosť farby by mala byť vyššia ako $1 \mu S$. Ďalej medzi uzemnením a bodom farby je potrebný mokrý film farby. Vodné farby spĺňajú tieto kritériá. Farby na báze rozpúšťadiel je možné modifikovať (napríklad použitím organických zlúčenín amoniaku).

Pri drevených podkladoch existuje množstvo možností na dosiahnutie požadovanej úrovne vodivosti:

- zvýšenie obsahu vlhkosti na viac ako 8% (toto je však príliš vysoké na to, aby bolo prijateľné pre mnohé aplikácie),
- použitie vodivého základného náteru, aplikovaného bežným postrekom,
- použitie vodivých agregátov (ako sú sadze alebo fosforečnan amónny) pri výrobe MDF.

Vyvíjajú sa aj iné prístupy, ale ešte neboli použité v priemyselnom meradle.

C.4.5.2 ORGANIZAČNÉ OPATRENIA

Únik zo skladovacích nádrží, pri manipulácii s prípravkami na povrchovú úpravu, spôsob nanášania farieb a lakov môžu viesť k zvýšeným fugitívnym emisiám, ktoré sa môžu zvýšiť o 0,5 až 1,5%.

Preto inštalácia tesne namontovaných komponentov, pravidelná údržba a správna prevádzková prax môže viesť k významnému zníženiu emisií prchavých látok.

C.4.5.3 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Základným optimalizačným procesom je "dobrá údržba", ktorá môže minimalizovať emisie VOC z viacerých procesov (napríklad v prípade dvojzložkových farieb), z čistenia nástrojov a zariadení, zo skladovania farieb a lakov, zo zhromažďovaných odpadov a iných produktov obsahujúcich VOC, používaných v procese nanášania.

C.4.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

C.4.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Rozpúšťadlá a vodou riediteľné farby a iné výrobky na povrchovú úpravu drevených povrchov obsahujú zmes rozličných rozpúšťadiel, a preto nie je praktické využitie a opätovné použitie rozpúšťadiel. To znamená, že znižovanie založené na zhodnotení, napr. adsorpcia alebo kondenzácia, nie je ekonomická v porovnaní s technikami napr. termickej oxidácie. Adsorpcia však môže byť použitá ako prostriedok na zakoncentrovanie prúdov odpadových plynov pred ich ďalšou úpravou.

C.4.6.1.1 ODPADOVÝ PLYN S VYSOKOU KONCENTRÁCIU VOC

Hlavné technológie znižovania emisií v odpadových plynoch s vysokými koncentraciami VOC sú porovnané v nasledovnej tabuľke:

Prevádzkové parametre	Termická oxidácia	Regeneratívna/rekuperatívna termická oxidácia	Katalytická termická oxidácia
Prevádzková teplota	800 – 1 000°C	800 – 1000°C	300 – 500°C
Typický objemový prietok	> 2 000 – 10 000 Nm ³ /h	> 10 000 – 86 000 Nm ³ /h	> 10 000 – 86 000 Nm ³ /h
Minimálna koncentrácia VOC potrebná pre zabezpečenie autotermického procesu	> 2g/m ³	> 2g/m ³	> 2g/m ³
Maximálna koncentrácia VOC pre zabezpečenie dolnej medze výbušnosti	25%	25%	25%
Množstvo zemného plynu potrebného pre „štart“ zariadenia	3 - 5 kWh/ 1 000 Nm ³	5 - 8 kWh/ 1 000 Nm ³	1 - 2 kWh/ 1 000 Nm ³
Obmedzenia zloženia odpadového plynu	Nešpecifikované	TZL < 1 mg/m ³	TZL < 1 mg/m ³ , bez katalytických jedov (organické S- alebo N-zlúčeniny).
Typicky dosahované emisné hodnoty (mg/m ³):			
VOC	< 20	< 20	< 20
NOx	< 100	< 100	< 50
CO	< 100	< 100	< 50
Potenciálna účinnosť redukcie	VOC > 99%	VOC > 99%	VOC > 99%

Prevádzkové náklady sú vo veľkej miere závislé od priemernej koncentrácie VOC v odpadovom plyne a času prevádzky zariadenia (v rozmedzí od 1 - 5 dní v týždni až po 24 hodín denne a 7 dní v týždni), ako aj od druhu a nákladov na nábehové a stabilizačné palivo potrebné pre prevádzku - preto je ťažké určiť typické náklady.

C.4.6.1.2 ODPADOVÝ PLYN SO STREDNOU AŽ NÍZKOU KONCENTRÁCIU VOC

Pri veľkých množstvách odpadového plynu s koncentraciami VOC menej ako 1 g/m³, je možné na redukciiu VOC použiť adsorpciu (použitím zeolitu). Kontinuálna desorpcia sa potom používa na vytvorenie menšieho prúdu (objemu) zakonzentrovaného odpadového plynu, ktorý sa následne spracuje jednou z technológií uvedených v predchádzajúcej časti (najčastejšie termická oxidácia).

C.4.6.2 NOVÉ TECHNIKY ZNIŽOVANIA VOC

Farby a náterové systémy pre drevené povrchy sa neustále zlepšujú. Hlavná pozornosť je venovaná zlepšeniu efektívnosti lakovania - najmä spotreby farby alebo laku (na m² alebo kus). Tieto techniky prinášajú úžitok aj z hľadiska nižších nákladov na vstup farieb, znížených emisií a menšieho množstva vzniknutého odpadu.

Tieto technicky sú zamerané na nasledovné tri hlavné oblasti:

- technologické vylepšenia: typickými príkladmi sú automatizácia (roboty schopné sledovať komplexné štruktúry ako v automobilovom priemysle), optimalizácia hrúbky vrstvy, elektrostatické médiá, a pod.,
- elektrostatické striekanie alebo systémy s vysokou rotáciou: materiály a operácie predbežného lakovania sa zdokonaľujú, aby sa rozšírila použiteľnosť elektrostatických techník,
- práškové lakovanie: práškové lakovanie sa v súčasnosti používa iba na nanášanie MDF, výskum je zameraný na zlepšenie dosiahnuteľnej hrúbky vrstvy, teploty tavenia a kvality filmu.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez VOC	Použitie práškového nanášania farieb a lakov Použitie UV-vytvrdených náterov bez VOC
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Použitie <ul style="list-style-type: none"> - náterov vytvrdzovaných UV žiarením (nízke VOC) - lakov na báze vody - náterov s vysokým obsahom tuhých látok (25 - 40% VOC)
Optimalizačné procesy	Zlepšená účinnosť lakovania (napríklad použitie elektrostatického laku) Optimalizácia systému zberu odpadového vzduchu Dobrá údržba a správna prevádzková prax (zníženie fugitívnych emisií)
Koncové odlučovacie zariadenia	Absorpcia (zvýšenie koncentrácie VOC v odpadovom vzduchu pred termickou oxidáciou zakoncentrovaním odpadového plynu s nízkym obsahom VOC) Termická oxidácia (regeneračná alebo rekuperačná) Katalytická oxidácia

IV.D NANÁŠANIE NÁTEROV NA KOŽU

Povrchová úprava kože je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa na kožu aplikuje jedno alebo viacnásobné nanášanie kontinuálneho náterového filmu.

Nanášanie náterov na prírodnú kožu môžu byť obsiahnuté aj v rámci iných činností, ktoré sú riešené v iných častiach štúdie, napr. nanášanie náterov na plasty a textilie. Čistenie povrchov kože (napríklad odmasťovanie ovčej kože) pomocou rozpúšťadiel VOC môže byť zahrnuté aj v časti odmasťovanie. Na dokončovacie činnosti pri výrobe obuvi, ak používajú prípravky s obsahom VOC sa môže vzťahovať aj činnosť "výroby obuvi".

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií (redukčný plán) podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláske MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogénované VOC, ktorým sú priradené Výstražné upozornenia (H-vety) vety H351 alebo H341. Existuje všeobecná povinnosť nahradiť CMR látky - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami.

D.4.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Nanášanie náterov na kožu je proces, ktorý je zahrnutý v "dokončovacom" – finálnom štádiu ošetrovania v kožiarstve. Po dokončení úpravy surovej kože, koželužne používajú kombináciu procesov, vrátane kondicionovania, vrstvenia (stackingu), leštenia, nanášania náterov, frézovania, pokovovania a reliéfu, s cieľom pripraviť kožu na predaj výrobcom koženého tovaru.

Cieľom dokončovacieho procesu je zlepšiť vzhľad a vlastnosti kože. V závislosti od zamýšľaného účelu a požadovaných vlastností, napr. farebnej stálosti, je koža dokončená až tromi alebo štyrmi vrstvami:

- základná vrstva,
- medzivrstva,
- vrchná vrstva
- a v niektorých prípadoch dodatočná vrstva na špeciálnu povrchovú štruktúru.

Z kože je vyrábaná široká škála výrobkov - obuv, nábytok, čalúnenie automobilov, odevy, tašky, peňaženky a pásy. Obuvnícky priemysel tvorí 50%, odevný priemysel asi 20%, koža pre nábytok a automobilové čalúnenie asi 17% a malé kožené výrobky tvoria asi 13%.

D.4.2 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

D.4.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Typ použitých náterových materiálov má kľúčový vplyv na množstvo emisií VOC; bežne sa používajú systémy založené na organických rozpúšťadlách a systémy na báze vody.

D.4.2.1.1 APLIKAČNÉ SYSTÉMY

Použitie konečné materiály závisia od vlastností, ktoré si zákazník vyžaduje, aby koža mala. Môžu obsahovať ochranné nátery na ochranu koženky (a jej farby), keď je predmetom mokrého trenia a mokrého zafarbenia, aby sa zachoval zvláštny vzhľad alebo, aby sa zachoval atraktívny módnny efekt alebo textúry. Priemysel využíva širokú škálu aplikačných techník na dosiahnutie požadovaného výsledku. Nanášanie valčekov a striekanie sú najčastejšie používané náterové systémy; iné techniky sú penové poťahovanie, výplň, kefovanie a nanášanie fólií (predtým oštrenej lepidlom). Kefovanie je ručný proces, ale všetky ostatné techniky je možné použiť buď ručne alebo automaticky. Poťahovanie a valcová úprava je efektívnejšia (vzniká len cca 10% odpadu) ako striekanie (vzniká cca 40 - 60% odpadu).

V tabuľke sú uvedené rôzne spôsoby nanášania náterov s ich vlastnosťami a alternatívami:

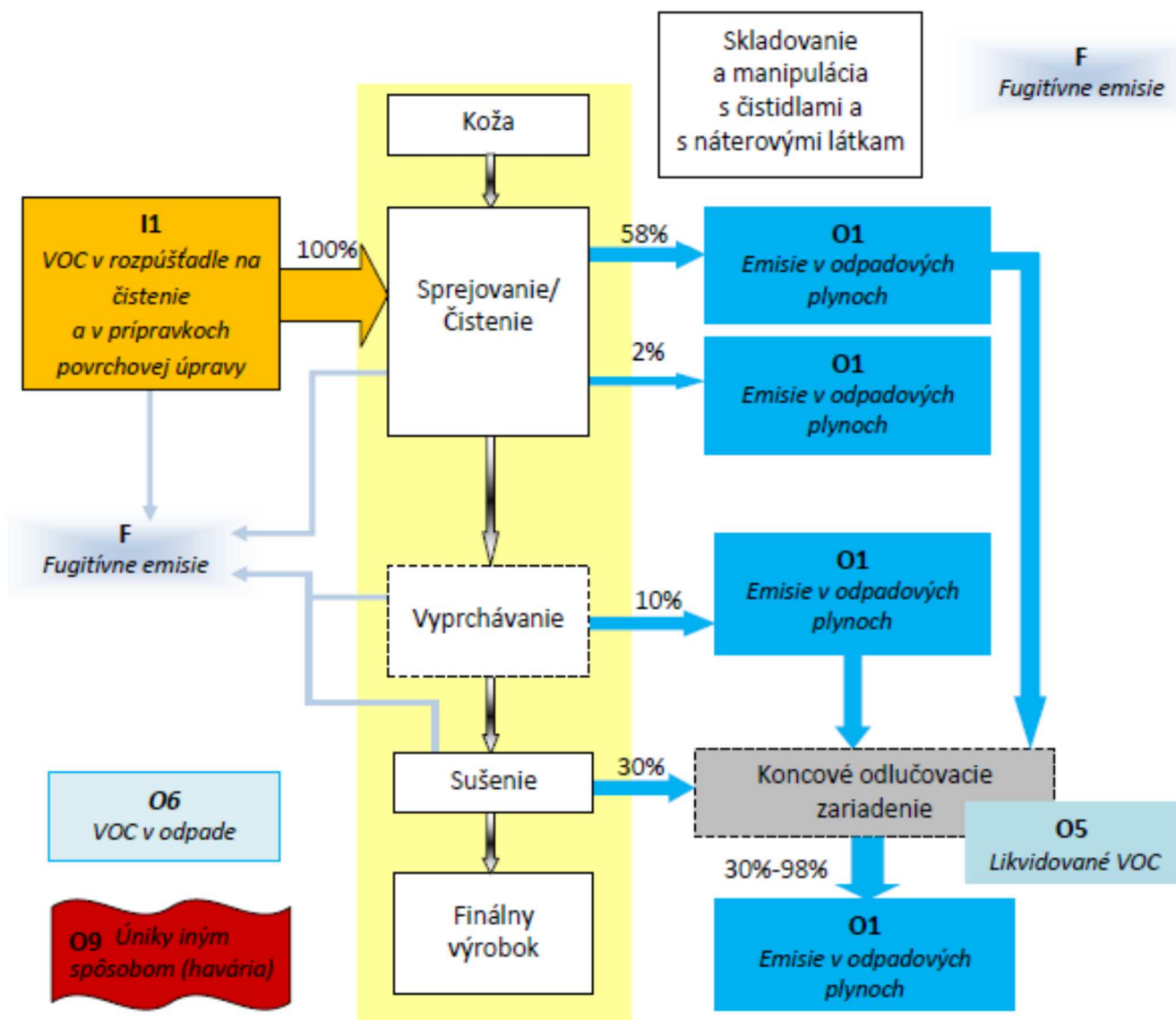
	Čistenie	Striekanie	Valcovanie	Namáčanie	Nanášanie fólie	Penové poťahovanie
Metóda	Povrch kože je čalúnený alebo kartáčovaný	Na materiál sa strieka náter pod tlakom	Na povrch kože sa náter aplikuje pomocou valčekov	Koža prechádza „závesom“ z aplikovaného materiálu	Nanášanie fólie (laminovanie)	Na povrch sa aplikuje silný film prípravku s penou
Prax	Zvyčajne sa ručne aplikuje štetcom alebo špongiou	Automatické striekacie kabíny so striekacími pištoľami HVLP a vzduchovými striekacími pištoľami	Podobne ako pri tlači	Kvapalný film tvorí povrchový náter	Prenos adhezívneho preimpregnovaného filmu na kožu	Mikropenový systém umožňuje nanášať na plochy 100 až 400 g / m ² .
Aplikačný rozsah	Malé kožené výrobky so špeciálnym vzhľadom a efektmi	Tenké a hladké vrchné nátery	Zvlášť (nie výlučne) na nanášanie veľkých kusov kože. Používa sa na autosedačky, čalúnenie a topánky. Môže byť použitý pre špeciálne povrchové efekty	Len pre „ťažké“ kože.	Pre „opravu“ nekvalitnej kože a pre špeciálne povrchové efekty.	Pre brúsené a impregnované kože. Užitočné, ak sú potrebné hrubé povrchy. Často sa používa na autosedačky a čalúnenie
VOC	Laky na báze VOC a dokončovacie zmesi	Najmä zmesi obsahujúce VOC alebo zmesi s nízkym obsahom VOC (3% - 8%)	Zmesi bez VOC alebo zmesi s nízkym obsahom VOC (2% až 8%).	Prípravky s vysokým obsahom VOC (80 - 90%)	bez VOC	-
Alternatívy	Žiadne, keď sú tieto metódy potrebné na vytvorenie špeciálneho vzhľadu	V závislosti na požiadavke: Náter valčekov	V závislosti na požiadavke zákazníka	Je možné nahradiť valcovaním. NEMÔŽE byť použitý ako náhrada za striekanie	Nie je náhrada	Nie je náhrada. Používa sa na nanášanie oveľa hrubšieho náteru ako valček a „clonový“ náter.
Odpady	-	Prestreky - môžu byť znížené použitím počítača, čo zlepšuje účinnosť striekania až do 75% (z 30%)	Veľmi presný náter. Preto nie je takmer žiadny odpad, ako napríklad nadmerné rozprašovanie.	-	Kvôli rôznym tvarom a veľkosti koží, odpad môže byť až 30%	-
Čistenie	-	Voda až zmes s vysokým obsahom VOC	Voda až zmes s vysokým obsahom VOC	-	-	-

Základnými komponentmi kožených náterov sú spojivá, laky, farbivá, rozpúšťadlá (organické látky, voda) a prísady (povrchovo aktívne látky, vosky, oleje, sieťovacie činidlá pre systémy na báze vody a iné chemikálie).

Ako spojivá sa môžu použiť rôzne typy živice, akryláty, butadiény, polyuretány a vinylacetáty. Živice na báze rozpúšťadiel sa používajú na nátery so špeciálnym účinkom a na dosiahnutie konkrétnych požiadaviek (napríklad na ochranu vzhľadu kože, ktorá je predmetom mokrého trenia a mokrého ohybu alebo na zvýšenie priepustnosti kože). Najbežnejšie používané spojivá sú živice na báze vody (zakúpené vo forme prášku alebo rozpustené v hydroxide sodnom a iných chemikáliách).

Laky môžu pozostávať z nitrocelulózy rozpustenej v organických rozpúšťadlách alebo polyuretánu vo vodných systémoch. Farbivá sú organické a anorganické pigmenty rozpustené v jednotlivých systémoch náterov (voda alebo na báze rozpúšťadiel).

D.4.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU – NANÁŠANIE NÁTEROV NA KOŽU



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

D.4.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

D.4.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Hlavnými rozpúšťadlami sú voda a organické uhľovodíky; používajú sa ako nosiče na vytvorenie suspenzií alebo disperzií spojív. Konvenčné systémy na báze rozpúšťadiel obsahujú medzi 80 - 90% VOC, zatiaľ čo systémy s redukovaným organickým rozpúšťadlom (napríklad vodou rozložiteľné lakové emulzie) obsahujú ~ 40% VOC.

Systémy na báze vody môžu obsahovať 0 až 15% organických rozpúšťadiel (napríklad etylacetát), ale najbežnejšie používané laky na báze vody obsahujú 5 až 8% VOC. Organické rozpúšťadlá sa tiež používajú na úpravu viskozity (napríklad metoxypropanol, izopropanol) a na čistenie zariadení (s použitím podobných rozpúšťadiel).

Organické rozpúšťadlá sa nachádzajú v povrchovo aktívnych látkach a zosieťovacích činidlách (obidvoch organických látkach). Zosieťovacie činidlá zvyčajne obsahujú 20 až 50% VOC.

Príklady sieťovacích činidiel sú:

- polyizokyanidy, karbodiimidy pre polyuretánové základové a vrchné vrstvy,
- poly-aziridíny pre základné a vrchné nátery,
- epoxidy pre vrchné nátery,
- formaldehyd pre kazeín a bielkoviny,
- zosieťovacie činidlá na báze etylénu a imínu pre vrchné povrchy,
- oxidy kovov pre butadiénové povrchy pre rozdelenie.

Príklady organických rozpúšťadiel používaných na povrchovú úpravu kože:

Uhľovodíky	Ketóny	Alkoholy	Estery	Glykolétery
Xylén	Acetón	Metanol	Izopropanol Acetát	2-etoxyetanol
Toluén	Metyl-etyl-ketón	Etanol	n-butylacetát	2-butoxetanol
	Metyl-izobutyl ketón	n-propanol	Etyl-acetát	2-etoxyetyl-acetát
	cyklohexanón	izopropanol	n-propyl acetát	2-butocyetylacetát
	Di-sio-butyl ketón	n-butanol	n-amyl acetát	
		Di-acetón alkohol		1-Metoxy-2-Propanol

D.4.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri činnostiach povrchovej úpravy kože sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel, hlavne pri aplikácii náterových systémov obsahujúcich organické látky a pri čistení zariadenia.

Procesné emisie rozpúšťadiel spolu s emisiami NO_x sú prekursorami tvorby prízemného ozónu v prítomnosti slnečného žiarenia.

Emisie VOC do ovzdušia môžu nastať pri:

- skladovaní rozpúšťadiel,
- výrobnom procese,
- čistení technologického zariadenia.

Pracovné a prípadné havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Na kožu je možné použiť ako rozpúšťadlo toluén, ktorý je klasifikovaný s výstražným upozornením H351 (Podозrenie, že spôsobuje rakovinu.).

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných prípravkoch pri povrchovej úprave kože:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
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.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
n-propanol	78-92-2	H226 H319 H335 H336	Horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Izopropanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
n-butanol	78-92-2	H226 H319 H335 H336	Horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
2-etoxyetanol	110-80-5	H360Fd	Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
1-Metoxy-2-Propanol	107-98-2	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
MEK - metyletylketón	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Cyklohexanón	108-94-1	H302 H312 H332 H315 H318 H226	Škodlivý po požití. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne poškodenie očí. Horľavá kvapalina a pary.

D.4.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Najväčšie emisie prchavých organických zlúčenín sú výsledkom aplikácie náterov na báze rozpúšťadiel. Menej významné emisie VOC môžu vznikáť z náterov na báze vody a čistenia zariadení.

Najúčinnejším spôsobom znižovania emisií VOC je nahradenie tradičných rozpúšťadlových systémov vodnými náterovými systémami. Tieto môžu priniesť vyššiu kvalitu povrchovej úpravy pre širokú škálu požiadaviek na produkty a už nahradili mnohé systémy založené na organických rozpúšťadlách.

Vodné (alkalické) čistiace systémy môžu vo všeobecnosti čistiť zariadenia, ktoré sa používajú na nanášanie náterov na báze vody, čím sa ďalej znižujú emisie. Systémy na báze vody môžu napriek tomu emitovať VOC, pretože často obsahujú určité organické rozpúšťadlo na rozpustenie pojív (0 - 15% VOC, s etylacetátom ako typickým rozpúšťadlom). Podobne zosieťovacie činidlá akrylových pojív obsahujú 20 až 50% organických rozpúšťadiel. Podiel použitého zosieťovacieho činidla môže byť v rozmedzí od 2 do 13%, čo vedie k obsahu VOC v náterovom materiáli medzi 1 až 7%.

Organické rozpúšťadlá sa tiež používajú na úpravu viskozity pred nanášaním (napríklad metoxypropanol, izopropanol).

V nasledujúcom texte sa popisujú potenciálne náhrady za VOC (s použitím systémov bez VOC a s redukovaným množstvom VOC).

Vo všeobecnosti môže byť redukcia emisií VOC dosiahnutá:

- nahradením náterov na báze rozpúšťadiel systémami na báze vody bez obsahu VOC,
- používaním čistiacich prostriedkov bez VOC.

D.4.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

D.4.4.1.1 NAHRADENIE NÁTEROV NA BÁZE ROZPÚŠŤADIEL SYSTÉMAMI NA BÁZE VODY BEZ OBSAHU VOC

Prípravky na báze vody, bez obsahu VOC, sú dostupné pre širokú škálu produktov a požiadaviek zákazníka. Môžu byť aplikované na väčšinu kožených výrobkov.

Treba však poznamenať, že niektoré náhrady na báze vody nemusia byť schopné dosiahnuť plne ekvivalentné vlastnosti odolnosti vrchného náteru voči mokrému odieraniu, ohybnosti za mokra a priepustnosti pri odvádzaní potu, odolnosti voči UV žiareniu a ochrane farieb, napr. pre čalúnenie pre automobilový priemysel a nábytok.

Podobne, laky so špeciálnym účinkom pre módne výrobky, sa často vyrábajú iba ako systémy založené na rozpúšťadlách (napríklad na topánky, tašky, odevy atď.).

Organické rozpúšťadlá znižujú povrchové napätie vody, čím zlepšujú vlastnosti kože pri odvádzaní potu. Na rozdiel od toho, nátery bez VOC majú horšie vlastnosti; v dôsledku toho sa na koži môžu vytvoriť kvapôčky potu alebo vody. Na zlepšenie týchto charakteristík boli vyvinuté systémy na poťahovanie (polyuretánové disperzie a akrylové emulzie, ako aj hybridné akrylové polyuretánové polyméry).

Na trhu sú výrobky na báze vody, ktoré neobsahujú zosieťovacie činidlá, ale sú samozapájané a následne nespôsobia ani emisie VOC.

D.4.4.1.2 POUŽÍVANIE ČISTIACICH PROSTRIEDKOV BEZ VOC

Na bežné čistenie technologického zariadenia možno použiť suchý ľad (CO₂). Ak sa používajú systémy založené na vode, je možné použiť čistiace prostriedky bez obsahu VOC.

D.4.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

Ak nie je možná úplná náhrada organických rozpúšťadiel, je možné prejsť na systémy so zníženým obsahom VOC.

D.4.4.2.1 NAHRADENIE SYSTÉMOV ZALOŽENÝCH NA ROZPÚŠŤADLÁCH

Niektoré laky s obsahom 80 - 90% rozpúšťadiel môžu byť nahradené systémami so zníženým obsahom VOC, ktoré obsahujú približne 40% organických rozpúšťadiel (rozpustných vo vode). Systémy náterov na báze vody sú schopné splniť väčšinu požiadaviek na výroby.

Rozpúšťadlo vo vodných systémoch sa čiastočne pridáva na kontrolu viskozity náteru (na tento účel sa pridáva 0 až 15% organických rozpúšťadiel) a čiastočne je prítomné v dôsledku použitia v sieťovacích činidlách, ktoré sa pridávajú do náterov na báze vody.

Pri používaní systémov s nízkymi organickými rozpúšťadlami a systémov založených na vode môže toxicita zosieťovacích činidiel používaných v potahovacích polyméroch potrebných na dosiahnutie prijateľných vlastností kože predstavovať problémy s bezpečnosťou na pracovisku. Je potrebné vziať do úvahy bezpečnostné karty a vnútroštátne predpisy. Ďalším neželaným efektom pri systémoch na báze vody je vyššia spotreba energie pri sušení týchto vodných vrchných náterov.

Pre skupiny výrobkov, ktoré vyžadujú efekt s vysokým leskom, ako sú kabelky a módne výrobky, je ťažké nahradiť vrchné nátery na báze rozpúšťadiel a na zníženie emisií VOC môžu byť potrebné primárne a/alebo sekundárne opatrenia.

D.4.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ďalšie zníženie emisií VOC je možné dosiahnuť znížením spotreby rozpúšťadla použitím aplikačných techník, ktoré znižujú hrúbku náterov a tým minimalizujú straty striekaného materiálu. Redukcia emisií VOC dosiahnutá striekaním je najvyššia pri použití náterov s vysokým obsahom TZL a striekacieho zariadenia napr. s optickou detekciou hrúbky nástreku.

K ďalšiemu zníženiu spotreby rozpúšťadiel môže viesť vhodná manipulácia a dávkovanie organických rozpúšťadiel (na odmasťovanie a čistenie).

Ak primárne opatrenia nepostačujú, môžu byť na znížovanie emisií VOC použité systémy na úpravu odpadových plynov: napr. biofiltre a filtre s aktívnym uhlím.

D.4.5.1 PREVENTÍVNE OPATRENIA

Preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a koncové odlučovacie zariadenia na znížovanie emisií sa môžu použiť na zníženie emisií VOC, ak nie je možná substitúcia VOC. Nasledujúce opatrenia môžu byť aplikované na povrchovú úpravu kože:

- zlepšenie manipulácie s rozpúšťadlami pri príprave náterov,
- zníženie emisií VOC z čistenia náterových zariadení,
- zvýšená účinnosť náteru (redukciou nadmerného rozprašovania),
- inštalácia koncových odlučovacích zariadení na znížovanie emisií.

D.4.5.1.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Aby sa minimalizovali náklady a ušetrili zdroje, vrstva náteru by mala byť čo najtenšia, musia však byť stále zachované požiadavky na kvalitu výsledného produktu. K zníženiu emisií VOC môže dôjsť aj zlepšením účinnosti nanášania náteru (znížením nadmerného rozstreku), napr. zvolením správnej techniky nanášania. Výnimku ale tvoria prípady, ak sa na kožu musia aplikovať veľmi tenké nátery.

K výraznému znižovaniu rozstreku dochádza pri nasledovných technikách:

- nanášanie valcovaním,
- clonovým náterom,
- striekaním HVLP systémom,
- striekaním bez vzduchu.

D.4.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

D.4.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

V niektorých prípadoch môže byť ťažké dosiahnuť zníženie emisií VOC vyššie uvedenými postupmi. V týchto prípadoch sa môžu emisie organických rozpúšťadiel pohybovať medzi 800 a 3 500 mg/m³. Približne 50% emisií prchavých organických zlúčenín (VOC) pochádza zo striekania a zvyšných 50% zo sušenia. V závislosti od koncentrácie VOC v odpadových plynch sa môže použiť termická oxidácia, adsorpcia a/alebo biofiltre. V prípade biofiltrov bolo v kožiarskom priemysle zaznamenané zníženie emisií VOC o 50 - 65%.

D.4.6.1.1 NOVÉ TECHNIKY

Elektrostatické striekanie

Táto metóda je použiteľná len vtedy, ak sa upravovaný materiál môže elektricky nabiť. Keďže koža nie je vodičom elektrickej energie, je to možné len vtedy, ak je koža striekaná pri kontakte s kovovým kusom rovnakého tvaru; pretože kože majú rozdielne tvary a rozmery, je to ťažké, aby boli nákladovo efektívne.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez VOC	Nahradenie náterových systémov založených na rozpúšťadlách	Použitie náterových systémov na báze vody bez VOC zo zosieťovacích činidiel alebo so samoviazacími látkami.
	Nahradenie čistiacich prostriedkov na báze rozpúšťadiel	Použitie čistiacich prostriedkov na báze vody.
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Zníženie obsahu VOC v náterových systémoch	Používanie systémov založených na rozpúšťadlách so zníženým obsahom VOC.
		Použitie systémov na báze vody s nízkym obsahom organických rozpúšťadiel.
Optimalizačné procesy	Použitie účinnejších aplikačných techník	Náter valčekov Clonový náter Striekanie HVLP

Cieľ	Opis	
		Bezvzduchové striekanie
	Zníženie emisií VOC z čistenia	Zlepšená manipulácia (najmä pri skladovaní, čerpaní, hlavne miešaní)
Znižovanie emisií v koncovom odlučovacom zariadení	Likvidácia VOC	Termická oxidácia Biofilter
	Adsorpcia VOC pre následnú recykláciu alebo za koncentrovania odpadových plynov a následná likvidácia	Aktívne uhlie Zeolit

V. NANÁŠANIE NÁTEROV NA CESTNÉ VOZIDLÁ

(NAJMÄ PRIEMYSelnÁ VÝROBA AUTOMOBILOV S PRAHOVOU SPOTREBOU ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL ≥ 15 T/ROK)

Táto časť štúdie sa zaoberá povrchovou úpravou vozidiel v zariadeniach s ročnou spotrebou rozpúšťadiel presahujúcou 15 ton a súvisiacim čistením technologických zariadení.

Povrchová úprava vozidla je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa na vozidlá, ktoré sú uvedené nižšie, aplikuje jedna alebo viac vrstiev kontinuálneho náteru na:

- osobné automobily ako vozidlá kategórie M1, vrátane vozidiel kategórie N1, ak sú natierané v tom istom zariadení ako vozidlá kategórie M1,
- kabíny nákladných automobilov ako kabíny pre vodiča a všetky integrované kryty pre technické vybavenie vozidiel ako vozidlá kategórií N2 a N3,
- dodávkové a nákladné automobily ako vozidlá kategórií N1, N2 a N3, s výnimkou kabín nákladných automobilov,
- autobusy, trolejbusy ako vozidlá kategórií M2 a M3

Vozidlá uvedené vyššie sú definované v nariadení vlády č. 140/2009 Z. z., ktorým sa ustanovujú podrobnosti o typovom schvaľovaní motorových vozidiel a ich prípojných vozidiel, systémov, komponentov a samostatných technických jednotiek určených pre tieto vozidlá v znení neskorších zmien nasledovne:

- "**motorové vozidlo**" - motorom poháňané vozidlo pohybujúce sa vlastným pohonom, najmenej so štyrmi kolesami, ktoré je dokončené, dokončované alebo nedokončené a má najväčšiu konštrukčnú rýchlosť prevyšujúcu 25 km /h.
- "**prípojné vozidlo**" - vozidlo bez vlastného pohonu projektované a vyrobené tak, aby mohlo byť ťahané motorovým vozidlom.
- **Kategória M:** Motorové vozidlá projektované a konštruované najmä na prepravu osôb a ich batožiny.
- **Kategória M1:** Vozidlá kategórie M s najviac s ôsmimi miestami na sedenie okrem miesta na sedenie vodiča. Vozidlá zaradené do kategórie M1 nemajú priestor pre stojacich cestujúcich a počet miest na sedenie môže byť obmedzený na jedno, t. j. miesto na sedenie vodiča.
- **Kategória M2:** Vozidlá kategórie M s viac ako ôsmimi miestami na sedenie okrem miesta na sedenie a s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou neprevyšujúcou 5 000 kg. Vozidlá kategórie M2 môžu mať okrem miest na sedenie priestor pre stojacich cestujúcich.
- **Kategória M3:** Vozidlá kategórie M s viac ako ôsmimi miestami na sedenie okrem miesta na sedenie vodiča a s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou prevyšujúcou 5 000 kg. Vozidlá kategórie M3 môžu mať priestor pre stojacich cestujúcich.
- **Kategória N:** Motorové vozidlá projektované a konštruované na prepravu nákladu. Kritériá na zaradenie vozidiel do kategórie N sú ustanovené v bode 3 časti A prílohy II smernice.
- **Kategória N1:** Vozidlá kategórie N s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou neprevyšujúcou 3 500 kg.
- **Kategória N2:** Vozidlá kategórie N s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou prevyšujúcou 3 500 kg, ale neprevyšujúcou 12 000 kg.
- **Kategória N3:** Vozidlá kategórie N s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou prevyšujúcou 12 000 kg.
- **Kategória O:** Prípojné vozidlá projektované a konštruované na prepravu nákladu alebo osôb ako aj na ubytovanie osôb.
- **Kategória O1:** Vozidlá kategórie O s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou neprevyšujúcou 750 kg.
- **Kategória O2:** Vozidlá kategórie O s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou prevyšujúcou 750 kg, ale neprevyšujúcou 3 500 kg.

- **Kategória O3:** Vozidlá kategórie O s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou prevyšujúcou 3 500 kg, ale neprevyšujúcou 10 000 kg.
- **Kategória O4:** Vozidlá kategórie O s najväčšou prípustnou celkovou hmotnosťou prevyšujúcou 10 000 kg.

5.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Činnosti súvisiace s povrchovou úpravou vozidiel a nátery prívesov sú uvedené v samostatnom usmerňovacom dokumente (pozri činnosť VI.). To isté platí aj v prípade náteru nových automobilov, autobusov, dodávkových automobilov, nákladných áut a kabín nákladných vozidiel v zariadeniach so spotrebou rozpúšťadiel < 15 ton ročne.

V tejto činnosti nie sú zahrnuté:

- nanášanie kovov pomocou elektroforetických a chemických techník,
- následné opravy vozidiel alebo ich častí,
- konzervácie alebo dekorácie vozidiel vykonávané mimo výrobných zariadení.

Následné opravy pôvodných náterov a konzervácia a dekorácia vozidiel vykonávaná mimo sériových výrobných zariadení, sú regulované samostatnou vyhláškou MŽP SR č. 127/2011 Z.z., ktorou sa ustanovuje zoznam regulovaných výrobkov, označovanie ich obalov a požiadavky na obmedzenie emisií prchavých organických zlúčenín pri používaní organických rozpúšťadiel v regulovaných výrobkoch.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií - redukčný plán, podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené výstražné vety H351 alebo H341. Všeobecne platí povinnosť nahradiť CMR látky - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

Povrchová úprava nových vozidiel musí spĺňať prísne kvalitatívne požiadavky (obzvlášť prísne pre osobné automobily, menej pre dodávky, nákladné autá, autobusy) pre:

- dlhodobú ochranu pred koróziou, chemickým zásahom (napr. výkalmi vtákov, kyslým dažďom), ochranu proti kamienkom, slnečným žiarením, odieraním v umývačkách automobilov atď.,
- vynikajúce vlastnosti optického povrchu: lesk, farebná hĺbka,
- homogénnosť a konzistencia sfarbenia.

Tieto požiadavky sa dosahujú najmenej tromi, často štyrmi a až piatimi vrstvami farieb, ktoré sú navzájom dopĺňané. Zvyčajne prevláda nasledujúce zloženie nanášaných vrstiev:

- predúprava dielov karosérie zostavených z kovov (napríklad ocele predbežne ošetrené fosfátom pre odolnosť proti korózii alebo hliník upravený pasiváciou),
- predbežná vrstva: elektroforetické namáčanie / katodická elektrolýza,
- ochrana podvozku / tesnenie,
- primer / plnič,
- farebná vrstva: môže byť zložená zo základného farebného náteru (BC) a priehľadného (číreho) ochranného laku (CC),
- ochrana dutín a, ak je to potrebné, ochrana vozidla pri transporte (táto činnosť je v ostatnej dobe nahrádzaná maskovaním vozidla fóliami alebo textilnými návlakmi).

Typické náterové systémy pre dodávky, nákladné autá a kabíny nákladných automobilov sú buď sériový náter (s teplotou sušenia približne 140°C) alebo dvojzložkové farby (s teplotou sušenia 80°C). Taktiež sa často používa kombinácia obidvoch systémov.

Najbežnejšie používané aplikačné techniky pre autobusy sú elektrolytické nátery na báze vody, elektrostatické nátery a rôzne typy vrchného náteru (konvenčné základné nátery a elektrostaticky čisté nátery).

5.2 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

5.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Emisie VOC z tejto činnosti závisia od použitých náterových systémov. Najväčšie zníženie emisií VOC je dosiahnuté, ak sú tradičné náterové systémy nahradené práškovými. To je však možné pre základné nátery a vrchné nátery na kov. Ak nie je možné nanášanie prášku, zníženie emisií VOC sa dá ešte dosiahnuť nahradením prípravkov na báze rozpúšťadiel systémami na báze vody. Na elektroforetické namáčanie sa bežne používajú nátery na báze vody (zvyčajne obsahujú 1 až 6% VOC). Na báze vody sú tiež často používané primery (5 - 6% VOC) a základné nátery (10 - 15% VOC). Okrem toho môžu byť použité jednovrstvové vrchné nátery na báze vody (v súčasnosti obsahujúce 11 - 15% VOC), ako aj číry lak na báze vody (približne 15% VOC). Sú používané aj vrchné nátery na báze vody s menej ako 10% obsahom rozpúšťadiel (namiesto menej ako 20%) a základné nátery s vysokým obsahom tuhých látok s obsahom rozpúšťadiel 50 - 80%.

Po predbežnej úprave (odmasťovanie, fosfátovanie, pasivácia) sa aplikuje povrchová úprava minimálne v 3 až 5 náterových a lakových vrstvách, spolu s utesnením spojov, ochranou karosérie a podvozku a ochranou pri preprave.

Približne 70 - 90% celkových emisií VOC je emitovaných zo striekacích kabín, zvyšných 10 - 30% pochádza zo sušiarň. Nanášanie a sušenie základného náteru a vrchného náteru / priehľadného laku prispieva približne 80% k celkovým emisiám VOC. Do zostávajúcich 20% sú zahrnuté emisie VOC z elektroforetického nanášania, čistiacich postupov a iné zdroje, ako sú nátery malých dielov, aplikácia ochrany podvozku a ochrany dutín.

5.2.1.1 APLIKAČNÉ TECHNIKY

Vo všeobecnosti má povrchová úprava vozidiel štyri kroky poťahovania. Nasledujúca tabuľka znázorňuje najčastejšie používané prípravky a bežné aplikačné techniky:

Aplikačné techniky					
		Primer	Plnič	Základná farba (base coat - BC)	Vrchný lak (clear coat - CC)
Osobné autá	Bežne používané	Na vodnej báze Elektroforetické namáčanie	Na vodnej báze Striekanie	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy Striekanie	Rozpúšťadlové systém (s vysokým obsahom organických látok) Striekanie
	Zriedkavo používané	Na vodnej báze Elektroforetické namáčanie	Na vodnej báze Práškové farby Striekanie	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy Striekanie	Rozpúšťadlové systém (s vysokým obsahom organických látok) Striekanie
Dodávky	Bežne používané	Na vodnej báze Elektroforetické namáčanie	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy Striekanie	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy Striekanie

Aplikačné techniky					
		Primer	Plnič	Základná farba (base coat - BC)	Vrchný lak (clear coat - CC)
			Striekanie		
	Zriedkavo používané	Neaplikované	Neaplikované	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy
				Striekanie	Striekanie
Kabíny nákladných vozidiel	Bežne používané	Na vodnej báze Elektroforetické namáčanie	Neaplikované	Neaplikované	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy Striekanie
	Zriedkavo používané	Neaplikované	Neaplikované	Neaplikované	Na vodnej báze / rozpúšťadlové systémy Striekanie
Karosérie (kostry) nákladných vozidiel a autobusov	Bežne používané	Na vodnej báze Striekanie	Na vodnej báze Striekanie	Rozpúšťadlové systémy Striekanie	Rozpúšťadlové systém (s vysokým obsahom organických látok) Striekanie
	Zriedkavo používané	Na vodnej báze Elektroforetické namáčanie	Rozpúšťadlové systémy Striekanie	Na vodnej báze Striekanie	Rozpúšťadlové systémy Striekanie
Autobusy	Bežne používané	Na vodnej báze Elektroforetické namáčanie	Na vodnej báze Striekanie		Rozpúšťadlové systémy Striekanie
	Zriedkavo používané	Neaplikované	Práškové farby Striekanie		Na vodnej báze Práškové farby Striekanie

Elektroforetické namáčanie

Pri elektroforetickom namáčaní sa na nanosenie náteru použije elektrický prúd, ktorý tečie medzi ponoreným výrobkom a elektródami s opačnou polaritou. Bežne sa používajú katódové systémy, pretože ponúkajú lepšiu odolnosť voči korózii, ako anodické systémy ("CED" = katodické elektroforetické namáčanie).

Systém sa bežne používa na predbežné nanášanie náterov na karosérie automobilov, dodávok, kabín pre nákladné automobily a podvozok (a v niektorých prípadoch aj na autobusy).

Pracovná vaňa musí mať dostatočný objem na to, aby najväčší možný predmet bol úplne ponorený a vaňa mala dostatočnú kapacitu aj na to, aby sa prispôsobila zvýšeniu hladiny kvapaliny pri ponorení. Na prekonanie tohto problému môže byť použitý sekundárny zásobník spojený so zmiešavacím systémom, ktorý zaisťuje miešanie a zachytáva vytlačenú kvapalinu pri preplnení primárnej vane.

Elektroforetické namáčanie je efektívna aplikačná technika, ktorá prináša vysoko kvalitné výsledky, ale investičné náklady sú relatívne vysoké. Na splnenie požiadaviek na zabezpečenie kvality, je potrebná pravidelná údržba, hlavne nádrže na farbu. Účinnosť aplikácie náteru je 75 - 90%.

Striekanie s vysokým a nízkym tlakom

Na nanášanie povrchových vrstiev sa používa bežná (ne-elektroforetická) aplikačná technika striekaním, pretože je schopná dosiahnuť vysokú kvalitu nanášaného povrchu a v prípade potreby aj špeciálne povrchové efekty (napríklad kovový alebo perlový vzhľad). Konvenčné striekanie sa používa aj pre vnútorné časti vozidiel (vnútorné dvere, spodok krytu) a pre kovové časti (kde elektrostatické nanášanie nie je schopné dosiahnuť požadovaný účinok).

Na nanášanie tejto vrstvy sa používa striekacia pištoľ, poháňaná stlačeným vzduchom. Čím je tlak vzduchu vyšší, tým jemnejšie sú častice nanášaného prípravku a tým lepšia je kvalita a hladkosť nanášaného povrchu. Na druhej strane, čím jemnejšie sú častice, tým väčšia je ľahkosť, ktorou sa častice rozptýlia a to vedie k zvýšeným prestrekom (nadmernému rozprašovaniu nanášanej farby alebo laku do okolia mimo cieleného predmetu). Ak je tlak príliš nízky, povrchová úprava má nízku kvalitu (napríklad sa vytvorí efekt pomarančovej kôry).

Materiálová účinnosť sa pohybuje od 5% (u mriežkových dielov) až po 30 - 60% (u výrobkov s veľkými rovnými povrchmi). Z tohto dôvodu dochádza k nadmernému rozprašovaniu, ktoré závisí od geometrie výrobku a schopnosti pracovníkov alebo programovania robotov efektívne aplikovať požadovaný náter.

Elektrostatické nanášanie s asitovaným stlačným vzduchom

Elektrostatické nanášanie sa bežne používa pri povrchovej úprave karosérií automobilov, autobusov, nákladných automobilov a úžitkových vozidiel. Technika sa môže aplikovať manuálne alebo automaticky. Používa sa na všetky vonkajšie časti vozidla. Jeho aplikácia na vnútorné časti je ťažká kvôli Faradayovému klieťkovému efektu.

Náterový materiál sa atomizuje a nastrieka v prítomnosti elektrického poľa vytvoreného medzi striekacou pištoľou a výrobkom, ktorý má opačnú polaritu.

Pre systémy stlačeného vzduchu môže tok materiálu dosahovať až 1 000 ml/min, zatiaľ čo pri bezvzduchových alebo asistovaných technikách bez prúdenia vzduchu, môže tok materiálu dosahovať až 3 000 ml/min.

Účinnosť aplikácie náteru ručného elektrostatického striekania je 50% - 85%. V porovnaní s konvenčným striekaním je elektrostatický postrek časovo a materiálovo efektívnejší a ľahšie automatizovaný. Existuje menej prestrekov, takže sa vytvára menej odpadových zvyškov a striekacia kabína vyžaduje menej čistenia.

Pri elektrostatickom postreku musí byť upravovaný výrobok vodivý. Z tohto dôvodu môže byť ťažké prestriekavanie existujúcich náterov.

Automatické striekacie roboty sú najčastejšie používané na elektrostatické nanášanie striekaním. Sú vhodné pre malé časti a rúrkové konštrukcie s malými priehlbínami. V závislosti od veľkosti rozprašovacích kužeľov je možný maximálny prietok materiálu až do 600 ml/min. Zmeny farieb je možné vykonať v priebehu niekoľkých sekúnd. Účinnosť aplikácie náteru je až 95%, ale závisí od podmienok procesu a geometrie upravovaného výrobku.

Elektrostatické striekanie s rotačnými hlavicami

Táto technika môže byť použitá pre vodné i bežné (rozpúšťadlové) prípravky. Môže sa použiť na povrchovú úpravu interiéru vozidiel. Zahŕňa atomizáciu farby a okrem prípadu bezvzduchovej techniky je podobná bežnému striekaniu stlačeným vzduchom. Hydrostatický tlak sa používa na rozprašovanie náterového materiálu a častice náteru sa potom elektrostaticky naplnia (s výnimkou aplikácie náterov na báze vody alebo pri aplikácii na plastové časti). Účinnosť aplikácie náteru je 20 - 65%.

Vysokotlakové striekanie pod vysokým tlakom (HVLP)

Táto technika postreku sa používa iba na manuálne opravy na konci výrobnéj linky. Kvalita potiahnutých povrchov nemusí zodpovedať kvalite, ktorá sa dosahujú vysokotlakovými vzduchovými pištoľami, pretože striekajúce pištole HVLP vytvárajú väčšie častice striekaného materiálu. Pre HVLP sa rozprašovací tlak zníži z bežného tlaku (3 až 6 barov) až do 0,7 baru. V porovnaní s vysokotlakovým postrekom, je možné vyhnúť sa nadmerným prestrekom a účinnosť aplikácie náteru sa pohybuje od 40 do 80%.

Bezvzduchové striekanie (Airless systém)

Bezvzduchové striekanie sa používa na lakovanie podvozkov autobusov a nákladných automobilov. Technika sa môže používať manuálne alebo automaticky. Bezvzduchová striekacia vrstva poskytuje pomerne hrubý povrch, ktorý je potrebné, pred aplikáciou jemnejších náterov, obrúsiť, čím vzniká dodatočné procesné štádium v porovnaní s vysokotlakovým striekaním vzduchu. Avšak optimalizácia striekania môže zlepšiť kvalitu finalizácie až na úroveň dosiahnutú pomocou HVLP striekacích pištolí, najmä pri základných náteroch.

V prípade bezvzduchového striekania sa farba nanáša cez veľmi malé kovové dýzy (< 2 mm) pri tlaku 80 až 250 barov. Farba prúdi stacionárnym vzduchom mimo trysku a rozptýli sa na jemné častice silou nárazu prúdu farby a vzduchu. Farba sa privádza na trysku pomocou vysokotlakových čerpadiel, čo zabraňuje rýchlym zmenám farieb. Bezvzduchová striekacia vrstva je lacná a rýchla a môže byť použitá pre jednozložkové a dvojjložkové lakovacie systémy.

Na maximalizáciu výkonu systémov bezvzduchového striekania je nevyhnutná zručnosť operátora. Materiálová účinnosť pre bezvzduchové striekanie je asi 5% (u mrežových dielov) až 40 - 75% (pri veľkých plochách).

Aplikácia práškových náterov

Práškové laky sa nanášajú automaticky alebo ručne a potom sa roztavia a vytvrdia zahriatím výrobku. Práškové systémy sú použiteľné na kovové aj plastové povrchy. Boli vyvinuté pre aplikácie na primer a farebný odtieň. Použitie regenerovaného prášku umožňuje opakované použitie materiálu až do 97%.

Práškové častice sa elektrostaticky nabijú a nastriekajú na výrobok pomocou stlačeného vzduchu. Striekacia kabína a aplikačné nástroje je možné čistiť vákuovým čistením alebo fúkaním stlačeným vzduchom. Pri tejto technike nanášania nie sú s procesom povrchovej úpravy spojené žiadne emisie rozpúšťadiel. Účinnosť aplikácie náteru je asi 80 - 95%.

Výrobok sa zahrieva nad teplotou topenia práškového náteru ešte pred nanosením vlastného náteru. Akonáhle sa prášok dotýka povrchu, dochádza k spekaniu a spájaniu, čím je možné dosiahnuť vysokú materiálovú účinnosť.

V tomto systéme sú prášky dispergované a stabilizované vo vode. Aplikujú sa pomocou konvenčných elektrostaticky asistovaných rozprašovacích zariadení na tekuté farby. Sušenie kombináciou infračerveného a cirkulujúceho vzduchu môže znížiť spotrebu energie.

Efektívnosť jednotlivých aplikačných systémov v závislosti od spôsobu nanášania a vhodnosť použitia je uvedená v nasledovnej tabuľke:

Metóda	Účinnosť aplikácie (%)	Vhodný náterový systém	Geometria výrobku	Ďalšie obmedzenia pre použitie
Elektroforetické namáčanie	75 – 90	1-komponentný systém	Netvarované diely	Vysoká strata rozpúšťadla
Striekacie s vysokým a nízkym tlakom	5 30 - 60	1-komponentný systém a/alebo 2-komponentný systém	Mriežkové diely Výrobky s veľkými rovnými povrchmi	Ak je tlak príliš nízky, povrchová úprava má nízku kvalitu
Elektrostatické nanášanie s asistovaným stlačeným vzduchom	50 – 85 (ručné striekanie) do 95 (automatické striekanie)	1-komponentný systém a/alebo 2-komponentný systém	Nie pre výrobky, ktoré vytvárajú Faradayovu klietku	Sú potrebné elektricky vodivé materiály. Môže byť ťažké prestriekavanie existujúcich náterov.
Elektrostatické striekanie s rotačnými hlavcami	20 – 65	1-komponentný systém a/alebo 2-komponentný systém	Bez obmedzenia	-
Vysokotlakové striekanie pod	40 - 80	1-komponentný systém a/alebo	Bez obmedzenia	-

Metóda	Účinnosť aplikácie (%)	Vhodný náterový systém	Geometria výrobku	Ďalšie obmedzenia pre použitie
vysokým tlakom HVLP		2-komponentný systém		
Bezvzduchové striekanie (Airless systém)	5 40 - 75	1-komponentný systém a/alebo 2-komponentný systém	Mriežkové diely Výrobky s veľkými plochami	-
Aplikácia práškových náterov	80 - 95	Práškový systém	Bez obmedzenia	Sú potrebné elektricky vodivé materiály odolné voči teplote

5.2.1.2 SUŠENIE

Vyhrievaný vzduch, ktorý cirkuluje v sušiarňi alebo peci, je uvedený do priameho kontaktu s predmetom alebo povrchom, ktorý sa má sušiť. Doba schnutia závisí od objektu alebo podkladu, druhu náteru a hrúbky náteru a pohybuje sa od niekoľkých sekúnd po celú hodinu.

Na sušenie náterov na báze vody alebo ako predušovací krok mokrých vrstiev sa používa odvlhčený vzduch alebo konvekčná sušička s ďalším stupňom odvlhčovania. Odstránením vody týmto spôsobom sa môže výrazne znížiť doba sušenia, čím je možné znížiť celkovú spotrebu energií. Sušiace kanály sú navrhnuté vo forme "A", aby sa zabránilo tepelným stratám (zdvíhanie výrobku cez kanál navrhnutý ako A).

5.2.1.3 ČISTENIE

Čistenie je potrebné, bez ohľadu na spôsob nanášania náterov, pre:

- výrobky (pozri činnosť II.),
- prostredie pracoviska,
- technologické zariadenie a jeho súčasti.

Môže sa použiť rad techník čistenia; najčastejšie sa jedná o automatické čistiace systémy s regeneráciou rozpúšťadiel (napríklad pre striekacie pištole).

Ako čistiace prípravky sa používajú buď organické rozpúšťadlá (niekedy ohrievané, aby sa dosiahla vyššia účinnosť), ako aj voda – tam, kde sa používajú náterové systémy na báze vody a ak je možné čistenie pred vysušením náterov.

Čistenie musí byť účinné a rýchle. Požadovaná intenzita čistenia sa môže meniť podľa povahy farebných zmien a podľa toho, či je znečistenie polosuché alebo suché. Pre polosuché znečistenie je možné použiť vodné systémy (s tenzidmi alebo rozpúšťadlami). Rozpúšťadlá sa musia použiť, ak sa už znečistenie vysušilo.

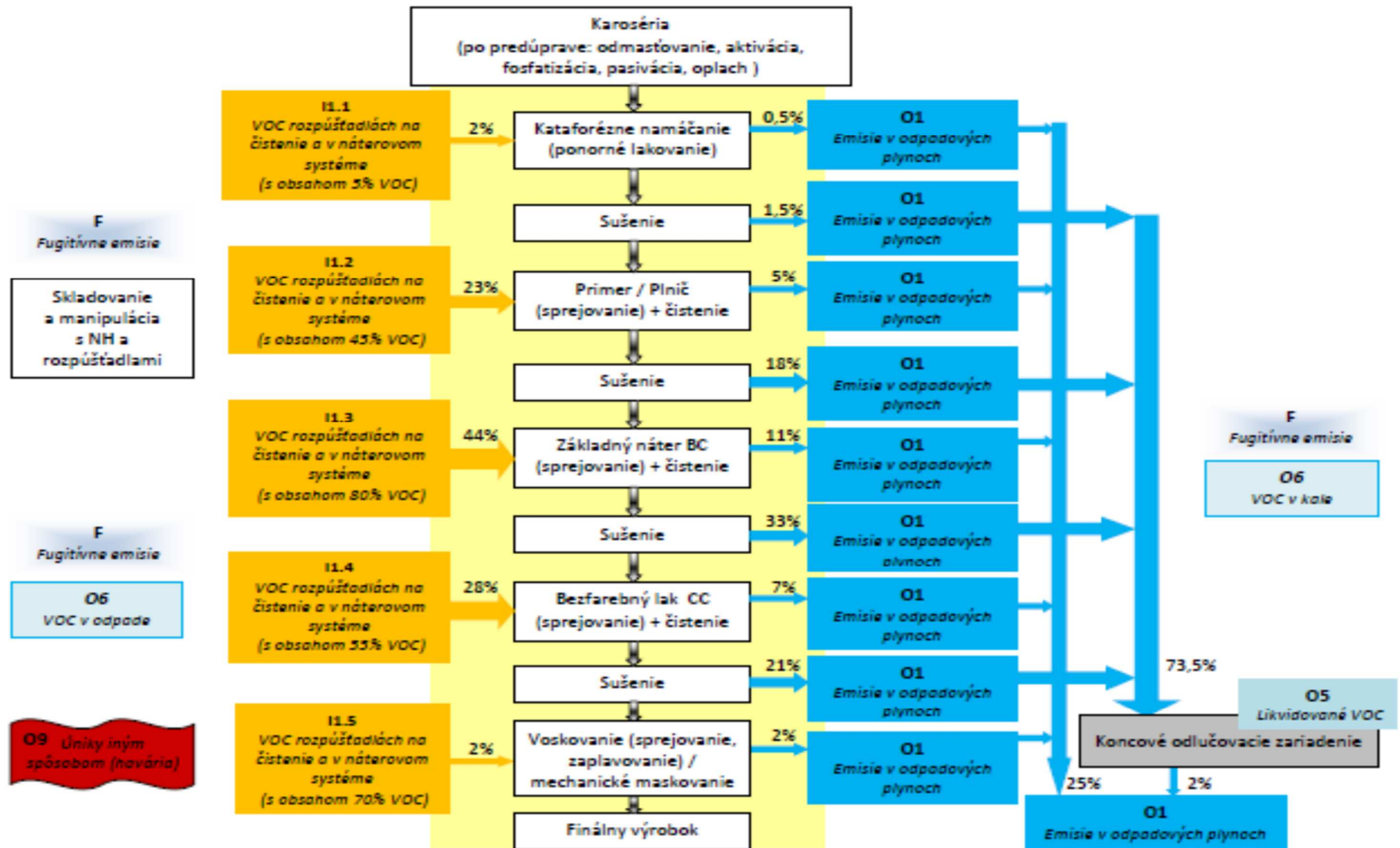
Pri farebných zmenách je potrebné rozvody farieb a lakov čistiť "krtkovaním" (pig cleaning). Čistiace rozpúšťadlo je v rámci výrobného procesu recyklované.

Ak sa používajú len konvenčné náterové systémy na báze rozpúšťadiel, čistiace prostriedky tvoria 15% celkových emisií VOC zo zariadenia. Ak sa používajú systémy s vysokým obsahom tuhých látok, ako aj základné nátery na báze vody a základné nátery, čistenie organickými rozpúšťadlami predstavuje asi 40% celkových emisií VOC.

5.2.1.4 DUTINY A OCHRANA POČAS TRANSPORTU

Väčšina výrobcov používa ako ochrannú vrstvu vosk. Vosk môže byť na báze rozpúšťadiel (70% VOC) alebo na báze vody. Na ochranu nalakovaných výrobkov počas prepravy sa používajú textilné návleky.

5.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 6 – Part 2: Vehicle coating – large series vehicle coating of cars, buses, vans, truck and truck cabins

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

5.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL

V prípravkoch na povrchovú úpravu vozidiel sa používajú prípravky na báze rozpúšťadiel a/alebo na báze vody. Rozpúšťadlá sa nachádzajú aj v čistiacich prostriedkoch.

Rozpúšťadlá sú hlavne zmesi organických uhľovodíkov (rozpúšťadlový benzín, xylén, alkoholy, estery a glykolétery). Butylacetát je hlavnou zložkou čistiacich prípravkov. Alkoholy, estery a glykolétery sa nachádzajú v prípravkoch na báze vody.

Rozpúšťadlá s karcinogénnou, mutagénnou alebo reprodukčnou toxicitou sa štandardne nepoužívajú.

5.3.1.1 KONVENČNÉ NÁTERY NA BÁZE ROZPÚŠŤADIEL

Obvyklé prípravky na báze rozpúšťadiel sú klasifikované ako:

- polykondenzačné (napríklad fenol/močovina, močovina/melamínová živica),
- polymerizačné (napríklad polyesterové, akrylátové živice, alkydové živice),
- polyadičné laky (napríklad epoxidové alebo PU laky).

V prípravkoch s vysokým obsahom tuhých látok sú ako pojivá použité epoxidové živice, dvojzložkové polyuretány, polysiloxány, oxiránové alebo alkydové živice.

V nasledovnej tabuľke je uvedený typický obsah VOC v náterových systémoch založených na rozpúšťadlách:

Primery	Základné nátery	Vrchné nátery	Laky s vysokým obsahom tuhých látok	Vrchné laky
35 – 46 %	70 – 80 %	40 – 50 %	30 – 35 %	35 – 60 %

5.3.1.2 VODOURIEDITEĽNÉ NÁTERY

Voduriediteľné nátery sú založené na alkydových, polyesterových, akrylátových, melamínových a epoxidových živiciach. Často obsahujú organické rozpúšťadlá ako rozpúšťadlo a zlepšujú vlastnosti vrstvy mokrého filmu. Predbežné nátery sú zvyčajne na báze vody (elektroforetické namáčanie). V nasledovnej tabuľke je uvedený typický obsah VOC v náteroch na báze vody:

Primery	Základné nátery	Vrchné nátery	Vrchné laky
1 – 6%	5 – 10%	10 – 15%	15%

5.3.1.3 PRÁŠKOVÉ LAKOVANIE

Práškové systémy sú bez VOC. Práškové suspenzie však obsahujú približne 1% VOC.

5.3.1.4 ČISTIACE PRÍPRAVKY

Pre systémy na báze rozpúšťadiel je najpoužívanejším rozpúšťadlom butylacetát (100% VOC). Čistiace prostriedky na báze vody sú buď bez rozpúšťadiel alebo môžu obsahovať až 10% rozpúšťadiel (najmä alkoholov).

5.3.1.5 OCHRANA POČAS PREPRAVY

Vosky sú buď bez rozpúšťadiel, alebo môžu obsahovať približne 70% rozpúšťadiel.

5.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pre sériové lakovanie automobilov, autobusov, dodávkových automobilov, nákladných automobilov a kabín pre nákladné automobily, sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel, v závislosti od typu procesov, druhu aplikačného systému a prípravkov používaných na čistenie technologických zariadení.

Emisie VOC sú, spolu s emisiami NO_x, za prítomnosti slnečného žiarenia, prekursori tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť zo/z:

- skladovania rozpúšťadiel,
- procesu nanášania náterov,
- čistenie povrchu výrobku pred jeho úpravou,
- čistenia technologického zariadenia.

Pracovné a prípadné havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktorý je potrebné zneškodňovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisiám VOC do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných náterových hmotách pri nanášaní náterov na cestné vozidlá s výstražnými upozorneniami:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Izopropanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Etylénglykol	107-21-1	H302 H373	Škodlivý po požití. Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
Butylacetát	123-86-4	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Benzínové rozpúšťadlo (ropné), ľahká aromatická frakcia	64742-95-6	H226 H304 H411 H332	Horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami. Škodlivý pri vdýchnutí.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
		H315 H335	Dráždi kožu. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

5.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Nižšie emisie VOC je možné dosiahnuť aj znížením obsahu organických rozpúšťadiel v náteroch (farebný odtieň a lak) a v primeroch (podkladoch) použitím prípravkov s redukovaným obsahom VOC alebo zmenou náterového systému (napr. z bežných systémov s obsahom organických rozpúšťadiel približne 70% až na produkty na báze vody s obsahom organického rozpúšťadla približne 4 - 15%).

V niektorých prípadoch môže byť možná aplikácia substitučnej techniky bez obsahu VOC – napr. práškovou úpravou. Ak sa nemôžu použiť primárne opatrenia, emisie VOC môžu byť znižované úpravou odsávaného odpadového plynu a následným spaľovaním v termickom oxidačnom zariadení.

5.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

Práškové náterové systémy bez obsahu VOC môžu v mnohých prípadoch nahradiť systémy na báze rozpúšťadiel, hoci to veľmi závisí od povrchových charakteristík upravovaného výrobku.

Táto technika nie je príliš rozšírená, pretože práškový materiál je drahší a môže spôsobiť problémy s kvalitou. Hrúbka vrstvy je väčšia, pretože je ťažké dosiahnuť tenké nátery (približne 55 - 65 µm pre vrchné vrstvy v porovnaní s 35 - 50 µm pre konvenčné vrstvy s 1 vrstvou). Tenšiu vrstvu je možné dosiahnuť nanášaním práškových suspenzií (približne 45 µm), ktoré sa môže použiť aj ako číry lak.

Práškové lakovanie sa používa ako 1-vrstvový vrchný náter, aj ako číry náter. Nevýhodou je, že môže v zariadení byť potrebná paralelná líniová vrstva na báze rozpúšťadla, pretože niektoré základné vrstvy nemusia byť kompatibilné s použitím práškových čírych náterov.

5.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

5.4.2.1 NÁTEROVÉ SYSTÉMY

Hlavné možnosti znižovania emisií VOC, okrem prechodu na práškové systémy bez VOC, môžu byť:

- prechod z konvenčných systémov založených na rozpúšťadlách na náterové systémy s vysokým obsahom tuhých látok,
- vodouriediteľné systémy ,
- automatické elektrostatické aplikácie.

Tieto a iné prostriedky môžu dosiahnuť celkové zníženie emisií VOC o približne 30 - 55%. Náterové systémy s vysokým obsahom tuhých látok môžu nahradiť všetky konvenčné systémy na báze rozpúšťadiel, ak sú na to prispôsobené aplikačné systémy (systémový tlak, hrúbka vrstvy).

Ak požiadavky na kvalitu umožňujú zníženie nanášanej vrstvy, dosiahne sa podstatné zníženie rozpúšťadla (a materiálu). Na jednom mieste je možné nahradiť základný náter dvoma upravenými základnými nátermi, ktoré spoločne majú požadované plniace vlastnosti – tzv. "integrováný náterový proces".

Nátery na báze vody a na báze rozpúšťadiel sa môžu používať na kovy a plasty. Systémy založené na vode sa však nemôžu používať v prípade jednofarebných náterov, pretože by bolo potrebné ich prekryť čistým náterom. Primery a základové nátery na báze vody sú široko používané pre všetky typy náterových systémov pre sériovú výrobu vozidiel.

Vrchné nátery na báze vody sa už dlho používajú na jednovrstvové lakovanie dodávok a kabín vodičov. Z kvalitatívnych dôvodov sa pri výrobe automobilov nepoužívajú číre laky na báze vody (s obsahom rozpúšťadiel 15%). Skôr sú používané práškové suspenzie (na báze vody). Vrchné nátery na báze vody môžu mať slabý vzhľad a kvalitu vďaka použitiu alkydových živíc (tiež používaných pri nízkych vrstvách na báze rozpúšťadiel) a zlej pigmentovej stálosti pri pôsobení UV žiarenia. Systémy založené na vode vyžadujú zariadenie z nehrdzavejúcej ocele a dlhšiu dobu sušenia, čo zvyšuje požiadavky na energiu (a súvisiace náklady). Striekacie kabíny si tiež vyžadujú prísnejšie regulovanie teploty a vlhkosti.

5.4.2.2 ČISTIACE PROSTRIEDKY

Čistiace prostriedky bez VOC môžu byť použité na čistenie technologického zariadenia a častí, ak sa používajú vodouriediteľné náterové systémy. Tieto systémy kombinujú detergenty s alkáliami a inými látkami v závislosti od podkladov a materiálov, ktoré sa majú odstrániť. Čistenie v tomto prípade môže trvať dlhšie ako pri systémoch založených na rozpúšťadlách. Čistiace systémy na báze vody môžu vyžadovať dodatočné vykurovanie a následné čistenie odpadových vôd.

5.4.2.3 OCHRANA PODVOZKU A DUTÍN

Vosky na báze rozpúšťadiel môžu byť nahradené ochrannými systémami založenými na vode bez obsahu VOC.

5.5 MOŽNOSTI PREVENIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOK

Ak nie je možná náhrada VOC v používaných prípravkoch na povrchovú úpravu, pre zníženie emisií VOC sa môžu použiť preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a techniky koncového znižovania emisií:

5.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

5.5.1.1 VŠEOBECNÉ OPATRENIA

Zavádzajú sa nové systémy vrchných náterov s cieľom dosiahnuť obsah VOC < 10% a nové systémy s čistým náterom. V prípadoch, keď nie je z kvalitatívnych ani spracovateľských dôvodov použiteľná žiadna z týchto možností znižovania, je možné znížiť obsah rozpúšťadiel v bežných náterových systémoch. Náterové systémy s vysokým obsahom tuhých látok môžu znížiť obsah VOC v čírych lakoch z približne 50 - 60% na približne 35%. K zníženiu emisií VOC môže dôjsť aj zvýšením efektívnosti nanášania farby alebo laku.

Ďalšie opatrenia na predchádzanie alebo zníženie emisií VOC zahŕňajú:

- udržiavanie krátkej vzdialenosti od striekacieho zariadenia po striekaný povrch,
- udržiavanie sprejového prúdu vertikálne k povrchu,

- nastavenie šírky striekaného prúdu,
- pri striekaní kopírovať presné obrysy výrobkov,
- udržiavanie tlaku vzduchu v striekacej pištoli na čo najnižšej hodnote, pri ktorej sú splnené zodpovedajúce požiadavky na kvalitu nástreku,
- zníženie počtu nanášaných vrstiev s prihliadnutím na individuálne okolnosti, odolnosť voči korózii a požiadavky na vzhľad požadovaný zákazníka, kvalita a pod.,
- nanášanie čo najtenších vrstiev náteru, pri ktorej sú splnené zodpovedajúce požiadavky na kvalitu nástreku - ak je možné dosiahnuť hrúbku vrstvy 50 µm (pomocou nanášania postrekom) namiesto 85 µm (ponorným náterom), spotreba materiálu je nižšia (aj keď účinnosť je nižšia v dôsledku aplikácie spreja). V tomto prípade sú náklady na materiál a likvidáciu menšie v porovnaní s ponorením,
- optimalizovať počet farieb, prípadne obmedzovať striedanie farebných odtieňov (vytváranie skupín výrobkov rovnakej farby prechádzajúcej za sebou v procese výroby),
- dávkovanie farieb – napr. optimalizácia rozstrekovania sprejom, používanie striekacích pištolí s riadeným lúčom nástreku,
- v niektorých prípadoch môžu byť emisie VOC znížené zmenou náterového systému. Napríklad, poľnohospodárske stroje môžu byť potiahnuté dvojvrstvom systémom, pričom základný náter sa aplikuje elektroforetickým namáčaním a vrchný náter sprejovým náterom použitím konvenčného systému založeného na rozpúšťadlách. Pri udržiavaní dvojvrstvom systému môže byť vrchná vrstva nahradená práškovým náterom bez rozpúšťadiel. Alternatívne môže byť použitý jednovrstvom systém, aplikovaný elektroforetickým namáčaním.,
- uprednostniť robotické nanášanie pred manuálnym, v prípade manuálneho nanášania náterov, zabezpečenie potrebnej zručnosti operátorov (striekačov).

5.5.1.2 ZNÍŽENIE EMISÍ VOC Z ČISTENIA

Na zníženie rozpúšťadiel používaných na čistenie a tým aj na výsledné emisie možno použiť nasledujúce opatrenia:

- používanie čistiaceho rozpúšťadla v čo najmenšej miere,
- žiadne čistenie zariadení pre základné nátery alebo nátery s nízkymi požiadavkami na kvalitu,
- vytváranie farebných blokov z dielov rovnakej farby,
- použitie metódy čistenia „krtkovaním“ (pig cleaning), aby sa zabránilo tomu, že zvyšky zostanú v rozvodoch a potrubných trasách,
- okamžité čistenie technologického zariadenia a jeho častí, únikov, rozliatia a pracovného prostredia pred usušením náterových materiálov,
- použitie systémov, ktoré umožňujú spätný tok rozpúšťadiel do uzavretého kontajnera. Čistiace prostriedky sa prečerpávajú cez vodovodný kohútik alebo sa striekajú na objekt v čiastočne uzavretom pracovnom priestore nad skladovacím zásobníkom. Pracovná plocha umožňuje odvádzanie nadbytočných rozpúšťadiel cez hrubé filtre späť do zásobníka,
- pravidelné kontroly skladovacích priestorov a pracovného prostredia, aby sa zabezpečila primeraná manipulácia s čistiacimi rozpúšťadlami,
- minimalizovanie vystavenia otvoreného povrchu kvapalného rozpúšťadla,
- použitie kazetových systémov na presné dávkovanie náterového materiálu, aby sa zabránilo kontaminácii pri zmene farebných odtieňov,
- automatické umývanie technologických zariadení systémami s opakovaným použitím čistiaceho rozpúšťadla, ktoré dosahujú až 80 - 90% recykláciu čistiaceho rozpúšťadla. Problémy sa môžu vyskytnúť pri dvojzložkových čírych vrstvách, ktoré môžu viesť k upchatiu zberných nádrží.

5.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

5.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Ak sa na zníženie emisií VOC nedajú použiť primárne opatrenia, môžu byť emisie VOC likvidované v koncovom odlučovacom zariadení – napr. termickou oxidáciou.

Pri sériovom nanášaní náterov sa používajú technológie znižovania emisií na úpravu odsávaného vzduchu zo sušiarň ako pre systémy založené na rozpúšťadlách, tak aj pre vodouriediteľné systémy. Bežne sa používa aj termická oxidácia.

Termické spracovanie odpadového plynu je tiež potrebné, ak sa aplikujú primery alebo základné nátery na báze vody. Tento systém je ale menej účinný, pretože emisie VOC sú nízke a objemové prietoky odpadového plynu vysoké. V týchto prípadoch sa adsorpcia (napr. na zeolite) a zakoncentrovanie odpadového plynu môžu použiť na dosiahnutie koncentrácie VOC potrebnej pre autotermický proces, ktorý už nevyžaduje použitie dodatočného zemného plynu na udržanie oxidačného plameňa.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez VOC	Nahradenie VOC zmenou aplikačných systémov	Použitie práškových systémov.
	Nahradenie čistiacich prostriedkov	Použitie čistiacich prípravkov na čistenie technologických zariadení a výrobkov bez VOC, napr. čistiace prostriedky na báze vody (s čistiacimi prostriedkami).
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Zníženie obsahu rozpúšťadiel v systémoch náterov	Zámena bežných náterových systémov za systémy s vysokým obsahom tuhých látok alebo systémy na báze vody.
Optimalizácia procesov	Zlepšenie a/alebo modifikácia aplikačnej techniky	Optimalizácia techniky striekania, zníženie počtu nanášaných vrstiev, vylepšenie alebo nahradenie aplikačných techník tými, ktoré majú vyššiu účinnosť. Použitie automatických miešacích systémov.
	Zníženie frekvencie čistenia Technologického zariadenia	Zníženie farebných zmien. Okamžité čistenie (pred sušením). Minimalizácia používania čistiaceho prostriedku. Vyprázdňovanie potrubí pomocou „krtkovania“ (pig cleaning), pred čistením rozpúšťadlom. Žiadne čistenie na aplikáciu základných náterov alebo náterov s nízkymi optickými požiadavkami. Postupné potiahnutie farebných pracovných kusov. Použitie kazetových systémov pre optimalizované dávkovanie materiálu. Automatické umývanie striekacích pištolí a častí.
Koncové odlučovacie zariadenia	Zakoncentrovanie VOC v odpadovom plyne	Zeolitový adsorbér
	Likvidácia VOC	Termická oxidácia (s rekuperáciou tepla)

VI. NÁSLEDNÁ POVRCHOVÁ ÚPRAVA CESTNÝCH VOZIDIEL

(PÔVODNÉ NÁTERY V PRIEMYSELNEJ VÝROBE AUTOMOBILOV S KAPACITOU SPOTREBY ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL < 15 T/ROK, NÁTERY NA NÁVESY A PRÍVESY, PÔVODNÉ NÁTERY NA CESTNÉ VOZIDLÁ ALEBO ICH ČASŤÍ, AK SA TÁTO ČINNOSŤ VYKONÁVA MIMO VÝROBNEJ LINKY)

Táto časť štúdie sa zaoberá povrchovou úpravou vozidiel v zariadeniach s ročnou spotrebou rozpúšťadiel menej ako 15 ton a povrchové úpravy vozidiel a súvisiace čistenie zariadení, ktoré predstavujú možnosti nahradenia alebo zníženia používania VOC a ich celkových emisií.

Povrchová úprava vozidiel je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa na vozidlá, ktoré sú uvedené nižšie, aplikuje jedna alebo viac vrstiev kontinuálneho náteru na:

- osobné automobily ako vozidlá kategórie M1, vrátane vozidiel kategórie N1, ak sú natierané v tom istom zariadení ako vozidlá kategórie M1,
- kabíny nákladných automobilov ako kabíny pre vodiča a všetky integrované kryty pre technické vybavenie vozidiel ako vozidlá kategórií N2 a N3,
- dodávkové a nákladné automobily ako vozidlá kategórií N1, N2 a N3, s výnimkou kabín nákladných automobilov,
- autobusy, trolejbusy ako vozidlá kategórií M2 a M3

Povrchová úprava vozidiel je definovaná ako akákoľvek priemyselná alebo komerčná povrchová aktivita a súvisiace odmasťovacie činnosti, ktoré vykonávajú:

- pôvodný náter cestných vozidiel alebo ich časť s materiálmi na opravu, kde sa vykonávajú mimo pôvodnej výrobnéj linky,
- alebo
- prívesov (vrátane návesov) (kategória O).

Táto časť štúdie sa zaoberá iba povrchovou úpravou vozidiel v zariadeniach so spotrebou rozpúšťadiel od 0,5 do 15 ton ročne. Povrchová úprava vozidiel v zariadeniach, ktoré presahujú túto spotrebu rozpúšťadla a nanášanie náterov na iné kovy, ktoré prekračujú spotrebu rozpúšťadiel 5 ton ročne, sú zahrnuté v samostatných činnostiach:

- povrchové úpravy v sériovej výrobe vozidiel so spotrebou rozpúšťadiel > 15 ton ročne - pozri činnosť V.,
- povrchové úpravy kovov so spotrebou rozpúšťadiel > 5 ton ročne - pozri činnosť IV.

V tejto činnosti nie sú zahrnuté:

- následné opravy vozidiel alebo ich častí,
- konzervácie alebo dekorácie vozidiel vykonávané mimo výrobných zariadení.

Tieto postupy sú regulované samostatnou vyhláškou MŽP SR č. 127/2011 Z.z., ktorou sa ustanovuje zoznam regulovaných výrobkov, označovanie ich obalov a požiadavky na obmedzenie emisií prchavých organických zlúčenín pri používaní organických rozpúšťadiel v regulovaných výrobkoch.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií - redukčný plán, podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické

poškodenie.). Všeobecne platí povinnosť nahradiť CMR látky - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

6.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Najdôležitejšie zdroje emisií VOC súvisiace s rozpúšťadlami závisia od obsahu rozpúšťadiel v prípravkoch používaných na povrchovú úpravu a lakovanie vozidiel.

Povrchové úpravy, pri ktorých spotreba VOC je medzi 0,5 a 15 t/rok, zahŕňa:

- dodávok, nákladných automobilov a autobusov,
- výrobu špeciálnych vozidiel (sanitné vozidlá, požiarne vozidlá, kempingové vozidlá, vozidlá na transport peňazí atď.).

Emisie prchavých organických zlúčenín sa môžu znížiť použitím účinnejších aplikačných techník (čím sa znižujú nadmerné prestreky a celkové množstvo použitého rozpúšťadla).

Nižšie emisie sa môžu dosiahnuť aj znížením obsahu rozpúšťadiel v náteroch a plnivách (použitím systémov s vysokým obsahom tuhých látok) alebo zmenou náterového systému (napr. z bežných náterových systémov s obsahom rozpúšťadiel približne 70% na prípravky s obsahom rozpúšťadiel asi 4 - 15%). V niektorých prípadoch sa môžu emisie VOC úplne eliminovať aplikáciou práškovej vrstvy.

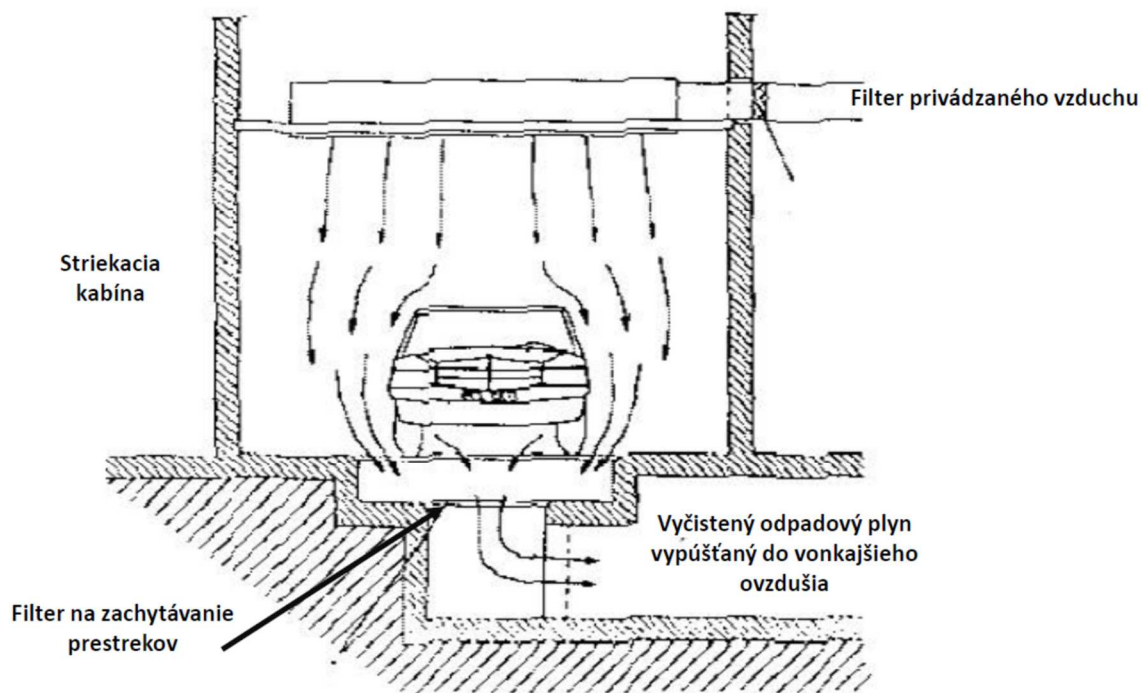
6.2 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU VRÁTANE BLOKOVEJ SCHÉMY A OPISU JEDNOTLIVÝCH TECHNOLOGICKÝCH ÚKONOV, PRI KTORÝCH SA POUŽÍVAJÚ ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ ALEBO KDE DOCHÁDZA K EMISIÁM PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

6.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Ak sa pôvodná povrchová úprava osobných automobilov vykonáva mimo pôvodnej výrobnéj linky a používajú sa materiály na povrchovú úpravu, tieto činnosti súvisiace s povrchovou úpravou sú klasifikované ako povrchové úpravy vozidiel (> 0,5 t/rok). Obvykle sa to robí na splnenie osobitných potrieb zákazníkov, napr. pre povrchovú úpravu vozového parku individuálneho zákazníka.

Rovnaká kategória "opravy vozidiel" sa uplatňuje, ak sa povrchová úprava pôvodných častí akéhokoľvek vozidla vykonáva mimo pôvodnej výrobnéj linky. Všetky nátery prívesov (napríklad nákladné prívesy, prívesy na prepravu zvierat a sklápače), vrátane návesov, sa klasifikujú ako opravy vozidiel.

Nákres striekacej kabíny typickej pre tento sektor je uvedený na nasledovnom obrázku:



Zdroj: http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/113_en.pdf

V tomto prípade je potrebné sa zaoberať:

- povrchovou úpravou komplexných trojrozmerných objektov,
- povrchovou úpravou viacerých podkladov (ocel, liatina, hliník, horčík, zinok, drevo, termoplasty, duroplasty, vláknom vystužené plasty),
- potrebou ľahkých nanášacích systémov v podmienkach malých a stredných podnikov (napr. nanášanie pomocou automatických aj ručných techník, sušenie bez automatických sušiarňí a pod.),
- vysokou kvalitou, ktorá je potrebná vo všetkých fázach predbežnej úpravy, nanášania náterov a dokončovacích operáciách,
- systémami na nanášanie náterovej hmoty, ktoré musia dobre fungovať pri rôznych spôsoboch aplikácie, vrátane poskytnutia dobrej ochrany pred fyzickým a chemickým napadnutím, dobrej príľnavosti a pružnosti atď.,
- na telách karosérií a dieloch (komponentov) je nanášaná veľká škála jednotlivých farebných odtieňov.

Existujú dva dôležité rozdiely medzi týmto typom povrchovej úpravy a nátermi používanými pri sériovej výrobe vozidiel:

1. zatiaľ čo sériové náterové systémy majú teplotu sušenia približne 140°C, nátery na následnú povrchovú úpravu sú (zvyčajne 2-zložkové) farby so sušiacou teplotou 20 – 80°C, takže požiadavky na sušenie sú oveľa nižšie.
2. v prípade následnej povrchovej úpravy sa môžu na mieste ľahko zmiešať (pripraviť) akékoľvek požadované farby, či jej odtiene, zatiaľ čo toto nie je možné pre povrchové úpravy sériového typu (pozri činnosť V.)

Nanášanie náterov na báze rozpúšťadiel striekaním je najčastejšie používanou technikou ako pre lakovanie veľkých plôch, tak aj pre lakovanie malých povrchov.

V praxi sa bežne dosahuje účinnosť nanášania náteru medzi 5% až 60%, v závislosti od geometrie výrobku (rovinný povrch alebo mriežka) a zručnosti operátora (striekača). Vplyv na emisie VOC má ako zmena účinnosti nanášania (napríklad vďaka zmene spôsobu rozprašovania) tak aj obsah rozpúšťadla v nanášanom systéme.

Pretože sa táto činnosť aplikuje na širokú škálu výrobkov, procesy povrchovej úpravy sa môžu značne líšiť. Typické kroky procesu a techniky nanášania následných povrchových úprav sú opísané nižšie.

Systémy náterov pre tieto činnosti, vo väčšine prípadov, pozostávajú z dvoch vrstiev, základného náteru (BC) a vrchného náteru (CC). Primer sa používa na prvé spracovanie kovového povrchu, ktorý poskytuje antikoróznú funkciu a pomáha zvyšovať lepivosť následného náteru.

6.2.1.1 ODMASŤOVANIE

V prípadoch lokálneho znečistenia, napr. s olejom z konečného vŕtania alebo rezania, sa dotknuté časti výrobku musia vyčistiť - zvyčajne ručne kefovaním alebo stieraním. Odmasťovacie prípravky používané pre tento typ použitia majú zvyčajne vysoký obsah VOC - od asi 50% do 100%.

Menšie časti vozidla sú zvyčajne predčistené buď pomocou čistiacej kvapaliny na báze vody pomocou tlakovej umývačky alebo čistiacim prípravkom s rozpúšťadlom, ktorý sa aplikuje postrekom. Ďalšie informácie o odmasťovaní výrobkov sú uvedené v činnosti II. – Odmasťovanie a čistenie povrchov.

6.2.1.2 APLIKAČNÉ TECHNIKY

Systémy náterov ako aj aplikačné techniky - sa líšia v závislosti od výrobkov, na ktorý sa nanášajú (aplikujú). V praxi sa rozlišujú tri hlavné skupiny výrobkov:

- **povrchová úprava špeciálnych vozidiel** - voľba náterového systému závisí nielen od požiadaviek na výrobok (napr. odolnosť proti korózii), ale aj od veľkosti, dostupného vybavenia a hlavnej činnosti zariadenia vykonávajúcej náter,

Všeobecne platí, že pri povrchovej úprave špeciálnych vozidiel sú dominantné 1 alebo 2 vrstvové lakovacie systémy nanášané striekaním.

- **povrchová úprava príviesov** - hlavnou technikou aplikácie základných systémov na nanášanie náterov na príviesy je elektroforetické namáčanie. Dokonca aj malí výrobcovia špecializovaných príviesov používajú takto upravený štandardný podvozok. Rôzne typy postrekových náterov sa potom použijú pre následné vrstvy náterov v prípade výroby malých alebo špecializovaných príviesov, zatiaľ čo pre výrobu vo veľkom meradle sa typicky používajú práškové nátery.

V niektorých prípadoch príviesy nie sú vôbec povrchovo upravené náterovými hmotami, ale sú namiesto toho galvanizované alebo pozinkované, alebo je na ich povrch nanášaný hliník.

- **povrchové úpravy častí cestných vozidiel** - časti, vrátane nárazníkov, kondenzátorových mriežok, strešných nosičov batožiny a obložení dverí a pod., sú vyrobené z rôznych materiálov a majú širokú škálu geometrií. Aplikačné techniky sú však zvyčajne rovnaké: buď bežný sprejový náter, elektrostatický alebo elektrostatický asistovaný sprejový náter alebo bežné namáčanie.

Striekanie s vysokým a nízkym tlakom

Zvyčajne sa farba alebo lak nanášajú striekacou pištoľou pomocou stlačeného vzduchu. Vzduch dopravuje častice farby alebo laku na povrch výrobku. Čím vyšší je tlak vzduchu, tým jemnejšie sú častice nanášané na výrobok. Jemné častice zvyšujú kvalitu a hladkosť vytváraného povrchu. Na druhej strane, čím jemnejšie sú častice, tým väčšia je ľahkosť, ktorou sú tieto častice, prietokom vzduchu, odkláňané od upravovaného povrchu a to vedie k zvýšeným prestrekom (nadmernému rozprašovaniu). Naopak, ak je tlak príliš nízky, vytváraný náter je nekvalitný (napríklad vzniká efekt pomarančovej kôry). Účinnosť nanášania (aplikácie náteru) sa pohybuje medzi 5% (u mriežkových dielcov) až do 30 - 60% (pri výrobkoch s veľkými a rovinnými povrchmi).

Bežný postrek je použiteľný na akýkoľvek povrch a používa sa najmä na vrchné nátery, pretože je schopný dosiahnuť vysokokvalitné povrchové úpravy a špeciálne povrchové efekty (napríklad kovový alebo perlový vzhľad).

Vysokotlakové striekanie pod vysokým tlakom (HVLP)

Striekajúce pištole HVLP vytvárajú väčšie častice striekaného materiálu. Pre HVLP sa rozprašovací tlak zníži z bežného tlaku (3 až 6 barov) až do 0,7 baru. V porovnaní s vysokotlakovým postrekom, je možné vyhnúť sa nadmerným prestrekom a účinnosť nanášania náteru sa pohybuje od 40 do 80%.

Bezvzduchové striekanie

V prípade bezvzduchového striekania sa farba nanáša cez veľmi malé kovové dýzy (< 2 mm) pri tlaku 80 až 250 barov. Farba prúdi stacionárnym vzduchom mimo trysku a rozptýli sa na jemné častice silou nárazu prúdu farby a vzduchu. Farba sa privádza na trysku pomocou vysokotlakových čerpadiel, čo zabraňuje rýchlym zmenám farieb. Bezvzduchová striekacia vrstva je lacná a rýchla a môže byť použitá pre jednozložkové a dvojzložkové lakovacie systémy.

Na maximalizáciu výkonu systémov bezvzduchového striekania je nevyhnutná zručnosť operátora. Účinnosť nanášania náteru pre bezvzduchové striekanie je asi 5% (u mriežkových dielov) až 40 - 75% (pri veľkých plochách).

Aplikácia práškových náterov

Práškové častice sa elektrostaticky nabijú a nastriekajú na výrobok pomocou stlačeného vzduchu. Striekacia kabína a aplikačné nástroje je možné čistiť vákuovým čistením alebo fúkaním stlačeným vzduchom. V tejto technike nanášania nie sú spojené žiadne emisie rozpúšťadiel. Účinnosť nanášania náteru je 95 - 100%. Použitie regenerovaného prášku umožňuje opakované použitie materiálu až do 97%.

Výrobok sa zahrieva nad teplotou topenia práškového náteru ešte pred nanosením vlastného náteru. Akonáhle sa prášok dotýka povrchu, dochádza k spekaniu a spájaniu, čím je možné dosiahnuť vysokú materiálovú účinnosť.

Elektrostatické nanášanie s asistovaným stlačeným vzduchom, bezvzduchové striekanie a striekanie stlačeným vzduchom

Tieto techniky spájajú atomizáciu farby podobnú bežnému stlačenému vzduchu alebo bezvzduchovému striekaniu s elektrostatickým nabíjaním častíc náterov.

Pre stlačený vzduch je materiálový tok až do 1 000 ml/min, pri bezvzduchových alebo asistovaných vzduchových technikách môže tok materiálu dosahovať až 3000 ml/min. Účinnosť nanášania náteru je až 85%. V porovnaní s konvenčným postrekom sa generuje menej prestrekov a striekacie kabíny sú menej znečistené. Preto je aj spotreba čistiacich prípravkov nižšia. Pri elektrostaticky asistovanom nanášaní náterov môžu byť upravované zložitejšie geometrie ako pri elektrostatickom striekaní.

Bežné namáčanie

Výrobky sú buď namáčané ručne alebo prepravované a ponárané pomocou dopravných systémov. Ponorenie do náterov na báze vody môže spôsobiť penu. Farby na báze vody sú stabilné len v malom rozsahu pH a preto sú veľmi citlivé na kontamináciu (napr. materiálmi s obsahom silikónov), ktorá by mohla byť spôsobená procesmi predbežného spracovania.

Táto technika je pomerne nákladovo efektívna a môže dosiahnuť účinnosť nanášania náteru až do výšky 100%. Kvalita povrchovej úpravy pre túto techniku nanášania je ale nízka. Používa sa na poťahovanie malých dielov v sektore úžitkových vozidiel. Táto technika nie je použiteľná na povrchovú úpravu štruktúr s otvormi.

Elektroforetické namáčanie

V procese elektroforetického namáčania sa privádza priamy elektrický prúd medzi výrobok a elektródy s opačnou polaritou, ktoré sú inštalované v nádrži. Elektroforetické namáčanie sa používa len pri náteroch na báze vody s obsahom rozpúšťadla medzi 1 - 4%. Bežne sa používajú katódové systémy, pretože ponúkajú lepšiu odolnosť proti korózii, ako anodické systémy. Elektroforetické namáčanie je účinná aplikačná technika (účinnosť aplikácie náteru je 75 – 90%), ktorá vytvára vysoko kvalitné nátery. Jedná sa však o nákladovo náročný systém a kvôli zabezpečeniu kvality si vyžaduje vysokú úroveň údržby.

Táto technika sa zvyčajne používa len na povrchovú úpravu návesov. Pretože výrobok musí byť vodivý a musí byť schopný vydržať teploty cca. 180°C, táto technika sa nedá použiť na drevené časti prívesu. Za primerovými nátery aplikovanými elektroforetickým namáčaním zvyčajne nasledujú práškovo potiahnuté vrchné nátery.

Aplikácia práškových náterov

Práškové laky sa nanášajú a potom sa roztavia a vytvrdia zahriatím obrobku pri teplote 200° - 250°C. Práškové častice sa elektrostaticky nabijú a nastriekajú na výrobok pomocou stlačeného vzduchu. Striekaciu kabínu a aplikačné nástroje je možné čistiť vákuovým čistením alebo fúkaným stlačeným vzduchom. Pri tomto postreku nie sú žiadne emisie rozpúšťadiel. Účinnosť aplikácie náteru je asi 80 - 95%.

Pred nanosením náterov sa výrobok zahrieva nad teplotu tavenia práškového náteru. Akonáhle je prášok v kontakte s povrchom, dochádza k jeho spekaniu a spájaniu. Práškové lakovanie podlieha podobným obmedzeniam, ako je elektroforetické namáčanie. Výrobok musí byť schopný odolávať vysokým teplotám použitým na roztavenie a vytvrdzovanie prášku. Preto sa táto technika nemôže použiť napr. pre plastové časti.

Efektívnosť jednotlivých aplikačných systémov v závislosti od spôsobu nanášania a vhodnosť použitia je uvedená v nasledovnej tabuľke:

Metóda	Účinnosť aplikácie (%)	Vhodný lakový systém	Geometria výrobku	Ďalšie obmedzenia pre použitie
Sprejovanie s vysokým a nízkym tlakom	5 30 - 60	1-zložkový systém a/alebo 2-zložkový systém	Mriežkové diely Výrobky s veľkými a rovnými plochami	-
Vysokotlakové striekanie pod vysokým tlakom (HVLP)	40 – 80	1-zložkový systém a/alebo 2-zložkový systém	Bez obmedzenia	-
Bezvzduchové striekanie	5 40 - 75	1-zložkový systém a/alebo 2-zložkový systém	Mriežkové diely Výrobky s veľkými a rovnými plochami	-
Aplikácia práškových náterov	95 - 100	Praškové farby	Bez obmedzenia	-
Elektrostatické nanášanie s asistovaným stlačeným vzduchom, bezvzduchové striekanie a striekanie stlačeným vzduchom	85	1-zložkový systém a/alebo 2-zložkový systém	Bez obmedzenia	
Zaplavovanie	85 – 95	1-zložkový systém a/alebo 2-zložkový systém	Výrobky s dutinami	Vysoká strata rozpúšťadla
Bežné namáčanie	až do 100	1-zložkový systém a/alebo 2-zložkový systém	Nie je použiteľné na povrchovú úpravu štruktúr s otvormi.	Vysoká strata rozpúšťadla. Nízka kvalita povrchovej úpravy.
Elektroforetické namáčanie	75 – 90	1-zložkový systém	Výrobky s dutinami	Vysoká strata rozpúšťadla

Metóda	Účinnosť aplikácie (%)	Vhodný lakový systém	Geometria výrobku	Ďalšie obmedzenia pre použitie
		a/alebo 2-zložkový systém		
Aplikácia práškových náterov	80 – 95	Práškové systémy	Bez obmedzenia	Sú potrebné elektricky vodivé materiály odolné voči teplote

6.2.1.3 SUŠENIE

Po nanosení náteru je potrebné ho vysušiť. Vo všeobecnosti majú systémy, ktoré sa používajú pri tejto činnosti, schopnosť vysušiť sa pri teplote okolitého vzduchu v dielni alebo mimo nej. Doba schnutia sa môže znížiť použitím sušiarň (peci). Striekacie kabíny môžu fungovať súčasne aj ako pece.

Doba schnutia závisí aj od predmetu alebo podkladu, druhu náteru a hrúbky náteru a pohybuje sa od niekoľkých sekúnd po jednu hodinu. Pri sušení náterov na báze vody zvyčajne býva aj stupeň predsušenia, v ktorom sa využíva odvlhčený vzduch z konvekčných sušiarň. Tento vzduch je potrebné následne odvlhčiť. V dôsledku odstraňovania vody týmto spôsobom môžu byť doby sušenia výrazne znížené, pričom energetické nároky sú zvýšené.

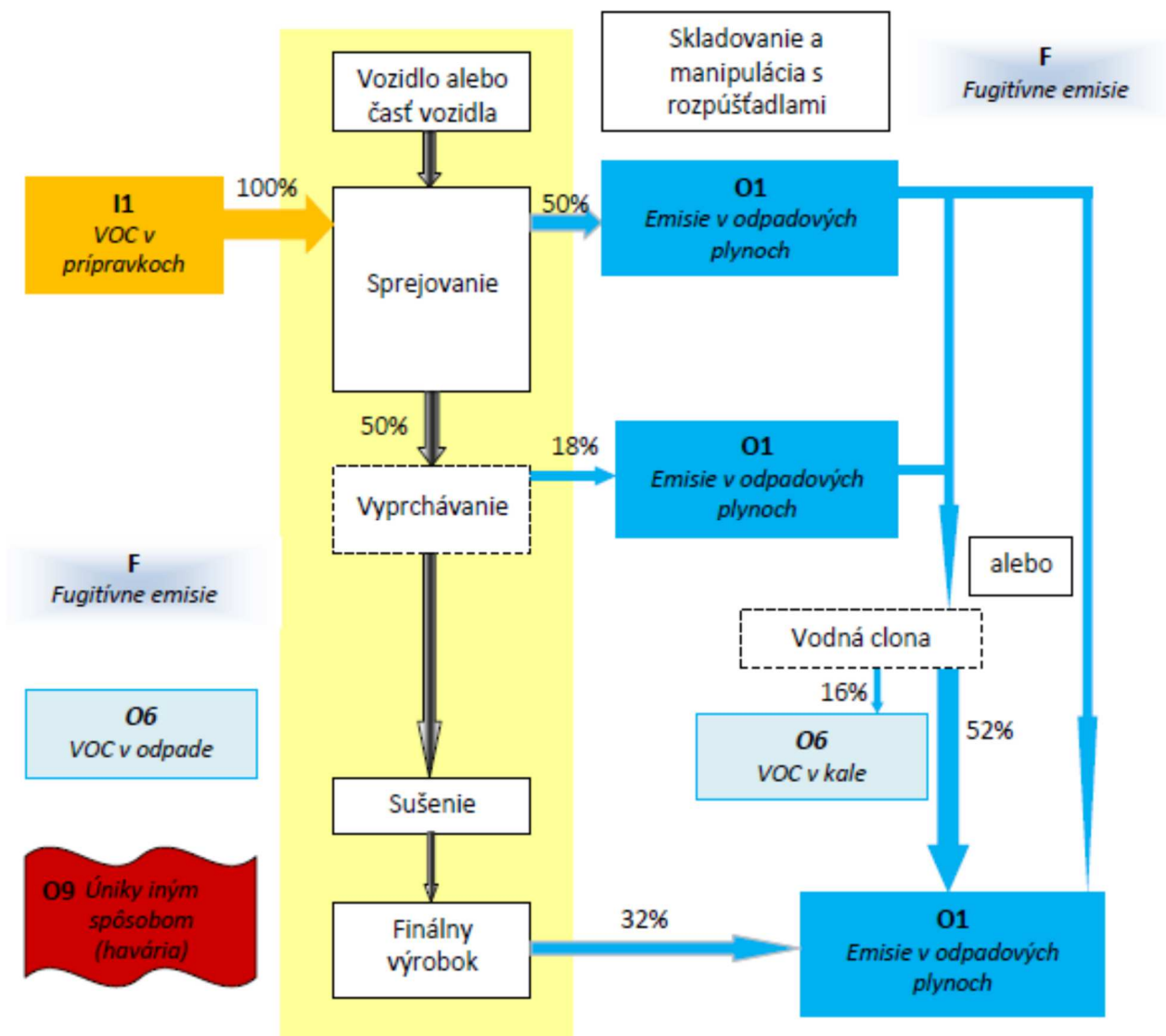
6.2.1.4 ČISTENIE

Čistenie sa musí vykonať vo všetkých aplikačných technikách. Čistiť sa musia výrobky aj technologické zariadenie a jeho časti. Môže sa použiť celý rad čistiacich techník, od ručného čistenia až po automatické čistenie (napríklad striekacie pištoly a diely), pričom sa používajú uzavreté systémy s regeneráciou rozpúšťadla. Čistiace prostriedky na báze rozpúšťadiel sa používajú v rovnakom rozsahu ako vodou riediteľné systémy. Rozpúšťadlové systémy sa niekedy, z dôvodu zvýšenia ich účinnosti, zohrievajú. Čistenie vodou je možné pri používaní náterových systémov na báze vody a pri čistení pred vysušením farieb.

Čistenie musí byť účinné a rýchle. Intenzita čistenia sa mení v závislosti od charakteru zmien farieb a závisí aj od toho, či je znečistenie polosuché alebo suché. Striekacie kabíny sa obvykle čistia čistiacimi prostriedkami s nízkym obsahom VOC. Alternatívnym prístupom je použitie fólie alebo stripovateľného laku (ochranná vrstva steny kabíny, ktorá na seba viaže prestreky farieb a lakov a pri údržbe sa strháva ako fólia) aplikovaného na steny kabíny.

Čistiace procesy s organickými rozpúšťadlami predstavujú asi 20% celkových emisií. Emisie z čistenia sa môžu znížiť použitím dobrej prevádzkovej praxe v oblasti údržby, čistenia a substitučných techník.

6.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 6 – Part 1: Vehicle coating and vehicle refinishing*

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

6.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Typický bežný základný náter používaný pri následnej povrchovej úprave vozidiel je založený na polyvinylbutyralovej živici. Tieto primery majú celkový obsah rozpúšťadiel 55 až 65%. Modernjšie systémy sú buď epoxidové (s obsahom rozpúšťadla približne 40%) alebo polyesterové (obsah rozpúšťadla približne 20%). Základné nátery na výrobu prívosov vo veľkom meradle sa nanášajú elektroforetickým namáčaním a obsahujú vodu s obsahom rozpúšťadla < 5%. Pre väčšinu produktov sa vrchná vrstva vykonáva s jednovrstvovým systémom. Jednoradový náter musí poskytovať farbu/vzhľad a ochranu proti chemickým alebo iným účinkom (slnečné svetlo, mechanický náraz atď.).

Jednovrstvový náter môže byť buď jednozložkový systém s typickým obsahom rozpúšťadla približne 45 až 55% alebo dvojzložkový systém s obsahom rozpúšťadla približne 25 až 35%. Alternatívne sa môžu používať systémy založené na vode s obsahom VOC približne 10 až 15%.

V prípadoch, keď je potrebné dosiahnuť veľmi špecifické farebné efekty (napr. na niektorých komponentoch pre osobné automobily) sa používajú dvoj alebo viacvrstvové systémy. Dvojvrstvové systémy pozostávajú zo základného náteru poskytujúceho farbu, po ktorom nasleduje utesnenie s čistým vrchným náterom. Pri viacvrstvových systémoch sa aplikuje prídavný farebný náter (medzivrstva).

Všetky nátery tohto typu sa sušia pri teplote medzi 20°C a 80°C. Nátery môžu byť vyrábané v širokom spektre farieb a sú zmiešané, často na mieste, ale aj mimo miesta dodávateľa náteru z 30 základných farieb. Táto flexibilita farieb je veľmi dôležitá, hlavne pri náteroch a poťahovaní vozidiel pre špeciálne účely.

Rozpúšťadlá v konvenčných náteroch na báze rozpúšťadiel (obsah rozpúšťadiel > 40%) sú hlavne zmesi organických uhľovodíkov (xylén, toluén a lakový benzín), hoci sa používajú aj alkoholy, estery a ketóny.

Pri náteroch s vysokým obsahom tuhých látok (obsah rozpúšťadiel < 35%) sa používajú nasledujúce rozpúšťadlá: xylén, benzín, zmesi aromatických uhľovodíkov, butylacetát, alkoholy a glykolétery. Ketóny a toluén už nemajú významnú úlohu.

Vodou riediteľné nátery, vo väčšine prípadov, obsahujú organické rozpúšťadlá (10 až 15%) na zlepšenie vlastností nanášananej vrstvy. Hlavnými rozpúšťadlami sú glykolétery a alkoholy. Väčšinou glykolétery sú alkylétery etylénglykolu (napríklad 2-butoxyetanolu) a propylénglykolu. Tieto sa používajú namiesto toxických éterov 2-etoxyetanolu a 2-metoxyetanolu.

Práškové laky sú bez VOC.

6.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri následnej povrchovej úprave vozidiel sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel na nanášanie náterov a v čistiacich prípravkoch.

Procesné emisie VOC spolu s emisiami NO_x sú, za prítomnosti slnečného žiarenia, prekursorom tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- aplikácie primeru, základného a vrchného náteru,
- procesov sušenia,
- čistenia technologického zariadenia.

Pracovné a prípadné havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára aj odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktorý je potrebné zneškodňovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzili emisiám do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne nachádzajú v používaných náterových hmotách:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
Butylacetát	123-86-4	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Izopropanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
2-butoxyetanol	111-76-2	H302 H312 H332 H315 H319	Škodlivý po požití. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí.
Propylénglykol	57-55-6	H319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
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.

6.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

V nasledujúcom texte sa popisujú potenciálne náhrady za VOC (s použitím systémov bez VOC a s redukovaným množstvom VOC).

6.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

6.4.1.1 PRÁŠKOVÉ NÁTERY

Práškové nátery môžu nahradiť nátery na báze rozpúšťadiel v mnohých spôsoboch, ktoré sú tu riešené za predpokladu, že výrobok môže byť zahriaty, aby sa vytvrdil lak.

Zmena práškoveho náteru si vyžaduje zmenu techniky aplikácie a potrebu sušiarne, ktorá prináša dodatočné náklady. Navyše práškové nátery sú drahšie ako bežné náterové systémy. Aplikácia práškových náterov je ale oveľa efektívnejšia. Kombinácia týchto faktorov zvyčajne znamená, že náhrada za práškové laky je nákladovo neutrálna. Dodatočné finančné výhody sa vyskytujú tam, kde sa dá vyhnúť systémom koncového čistenia odpadových plynov.

6.4.1.2 ČISTIACE PROSTRIEDKY

Komponenty a podzostavy môžu byť odmastené a čistené vo vani s použitím čistiaceho alebo odmasťovacieho prípravku na báze vody, ktorým bol nahradený systém založený na rozpúšťadlách.

Ak sa používajú náterové systémy na báze vody, aj čistiaci alebo odmasťovací prípravok určený na čistenie technologického zariadenia môže byť na báze vody. Tieto systémy kombinujú čistiace prostriedky s alkáliami a inými látkami v závislosti od podkladov a materiálov, ktoré sa majú odstrániť. Čistenie môže však trvať dlhšie ako pri systémoch založených na rozpúšťadlách. Čistiace systémy na báze vody môžu tiež vyžadovať dodatočné vykurovanie a následné čistenie odpadových vôd.

6.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

Najvýraznejšie zníženie emisií VOC môže byť dosiahnuté zmenou konvenčných náterových systémov založených na rozpúšťadlách za náterové systémy s vysokým obsahom tuhých látok alebo vodné náterové systémy. Z tohto dôvodu možno dosiahnuť celkové zníženie emisií o približne 30 - 55%.

V prípade náterov s vysokým obsahom tuhých látok, je vyššia cena prípravku za jednotkovú hmotnosť náteru vyvážená vyššou účinnosťou.

V prípade systémov na báze vody sa pri zmene aplikačného systému vyžaduje použitie nehrdzavejúcej ocele a tiež sa zvyšuje doba schnutia.

V prípade elektroforetického namáčania a náterových systémov na báze vody, pri zmene systému existujú náklady spojené s inštaláciou nového zariadenia a dodatočné náklady na ďalšiu údržbu, ktorú si vyžaduje tento typ aplikačného systému.

Nátery na vytvrdzovanie UV žiarením sú novou technológiou, ktorá je obzvlášť vhodná na nanášanie menších častí (toto obmedzenie je spôsobené veľkosťou a cenou UV vytvrdzovacej jednotky). Nátery na vytvrdzovanie UV žiarením môžu výrazne zlepšiť odolnosť potiahnutého povrchu proti poškrabaniu.

Vrchné nátery na báze vody s menej ako 10% obsahom rozpúšťadiel sa vyvíjajú pre veľkoplošný náter vozidiel a môžu sa v budúcnosti rozšíriť aj pre malú povrchovú úpravu vozidiel.

6.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISIÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOK

Ak nie je možná náhrada VOC v prípravkoch používaných na povrchovú úpravu, pre zníženie emisií VOC sa môžu použiť aj preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a rôzne techniky koncového znižovania. Bežne sa uplatňujú nasledujúce opatrenia:

6.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Pretože konvenčné nanášanie postrekov je dominantným aplikačným procesom pre toto odvetvie, môžu sa tu tiež uplatňovať zlepšenia procesov na zníženie emisií VOC, ktoré sa uplatňujú v iných odvetviach. Aby sa znížili fugitívne emisie, je dôležité, aby sa striekacie kabíny používali na všetky druhy náterov.

Steny striekacej kabíny nemusia byť nevyhnutne čistené rozpúšťadlom, ale môžu byť chránené papierom, fóliou alebo odizolovateľným lakom, ktoré je možné z času na čas odstrániť a zlikvidovať. Emisie z čistenia sa tým významne znižujú. Na trhu sú ľahko dostupné obaly, ktoré sa dajú použiť na lokálne dávkovanie riedidiel, predčistenie prostriedkov,

odmasťovadiel atď. Môžu to byť malé nádoby s piestom, ktoré dávajú malé množstvo rozpúšťadiel na handričku alebo nádoby s utesnenými dýzami. Tieto obaly znižujú emisie z manipulácie s materiálom. Na zmiešanie farieb by sa mali používať uzavreté zariadenia, ktoré znižujú uvoľňovanie VOC do pracovného prostredia miešarne.

Rozliatie tiež vedie k emisiám a neuzatváranie spotrebiteľských balení farieb a lakov zvyšuje fugitívne emisie VOC. Všetky nádoby s odmasťovacími prostriedkami, predprípravkami, čistiacimi prostriedkami a riedidlami by sa mali udržiavať uzavreté, keď sa nepoužívajú a aj počas manipulácie s nimi. Veká by mali byť tesne priliehajúce. Kontajnery, ktoré nie sú správne tesné, napr. ktoré sú poškodené, by sa nemali používať.

6.5.1.1 OPTIMALIZÁCIA APLIKAČNEJ TECHNIKY

Všeobecné opatrenia na zníženie emisií VOC optimalizáciu procesu nanášania sú napr.:

- obmedzenie vzdialenosti postreku od povrchu upravovaného povrchu,
- udržiavanie sprejového prúdu vertikálne k povrchu výrobku,
- nastavenie šírky striekacieho prúdu zo striekacej pištole,
- použitie presného obrysového nanášania,
- udržiavanie tlaku vzduchu v striekacej pištole na čo najnižšej hodnote, pri ktorej sú splnené zodpovedajúce požiadavky na kvalitu nástreku,
- zníženie počtu vrstiev nanášaného náteru.

6.5.1.2 ZVÝŠENÁ EFEKTÍVNOSŤ TECHNIKY APLIKÁCIE JEJ VÝMENOU

Vysokotlakové (HVLP) /nízkotlakové striekacie zariadenia majú účinnosť náteru približne o 20% lepšiu, ako konvenčné striekanie. Nielenže takéto zariadenie významne znižuje emisie, ale tiež zlepšuje kvalitu konečného náteru a znižuje náklady na farbu - kvôli zníženiu nadmerného rozprašovania. Tieto striekacie pištole môžu byť pripojené k existujúcim systémom stlačeného vzduchu.

Typicky sa emisie VOC môžu znížiť nahradením aplikačných techník inými účinnejšími technikami. Pri prechode na efektívnejšie techniky nanášania postrekom je potrebné mať na pamäti, že dôležitý bude výcvik a zaškolenie operátorov (striekačov). Používaním striekacích pištolí s optimálnym účinkom a maximalizovanou účinnosťou, sa významne redukuje emisie VOC aj prevádzkové náklady.

Zlepšenie miešania farieb môže znížiť množstvo vzniknutého odpadu a pomôcť vyhnúť sa zbytočným emisiám VOC. Elektronické váhy môžu zlepšiť presnosť prípravy dávok a automatizované zaznamenávanie údajov sa môže použiť na generovanie informácií pre plán riadenia rozpúšťadiel.

6.5.1.3 ZNÍŽENIE EMISÍ VOC Z ČISTENIA

Nasledujúce opatrenia znižujú množstvo rozpúšťadiel používaných na čistenie:

- žiadne čistenie zariadenia používané na základové nátery alebo nátery s nízkymi optickými požiadavkami,
- vytváranie farebných blokov – lakovne dielov rovnakých farebných oddieňov,
- vyčistenie prírodných potrubí pred čistením, napr. rozprašovaním, až kým nebude trasa prázdna,
- použitie metódy čistenia „krtkovaním“ (pig cleaning), aby sa predišlo zvýškom zaschnutých farieb a lakov v potrubí,
- okamžité čistenie technologického zariadenia a jeho častí, únikov, rozliatia a pracovného prostredia pred sušením náterového materiálu,

- pravidelné kontroly skladovacích priestorov a pracovného prostredia s cieľom zabezpečiť vhodné pracovné postupy na manipuláciu s rozpúšťadlami a kontroly ich dodržiavania,
- minimalizácia povrchovej plochy akéhokoľvek materiálu s obsahom rozpúšťadla,
- použitie systémov, ktoré umožňujú spätný tok rozpúšťadiel do uzavretého zásobníka. Napríklad čistiace prípravky môžu byť čerpané cez kohútik alebo postrekované na predmet v čiastočne uzavretej pracovnej ploche nad skladovacím zásobníkom. Pracovná plocha umožňuje pretečenie prebytočného rozpúšťadla cez hrubé filtre späť do zásobníka.

Používanie uzavretých automatických práčok, v ktorých sa môžu čistiť časti výrobkov, ako aj technologické zariadenie, prípadne jeho časti. V týchto strojoch sa čistiace rozpúšťadlá zhromažďujú na opätovné použitie. Tieto systémy môžu dosiahnuť až 80 - 90% využitia recyklovaného rozpúšťadla. Problémy sa môžu vyskytnúť pri dvojzložkových čírych vrstvách, čo môže viesť k upchatiu zberných nádrží.

Striekacia pištoľ by mala byť čistená v uzavretom zariadení, čím sa môže znížiť 80% emisií z čistenia.

6.5.1.4 PRÍKLADY ZLEPŠENIA PROCESU

V prípade povrchovej úpravy stieračov čelného skla, ktoré sú obvyčajne potiahnuté náterom na báze vody, sa môže rovnaký výsledok dosiahnuť ich povrchovou úpravou práškovým náterom. Radiátory môžu byť efektívne potiahnuté náterom na báze vody pomocou ručného elektrostatického striekacieho náteru - aj keď majú zložité geometrické súčasti vyrobené z kovu i zo syntetických materiálov. Systém môže byť kombinovaný so spätným získavaním, pri ktorom sa regenerovaný lak zmieša s čerstvým náterovým materiálom na úpravu viskozity.

Kombinácia lakov na báze vody a zhodnocovanie odpadového materiálu môže viesť k významnému zníženiu emisií VOC. Tiež sa používajú práškové nátery vytvrdzované UV žiarením (v dôsledku materiállovej zmesi kovu a plastov a súvisiacej citlivosti na vykurovanie). Automatické elektrostatické aplikačné systémy s vysokými rotačnými hlavicami môžu dosahovať vysokú efektívnosť nanášania laku a sú vhodné pre nápravy a podvozky. HVLP postrekovanie a vodné systémy môžu byť použité pre manuálne použitie.

6.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

6.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Ak sa primárne opatrenia nedajú použiť, potom môžu byť VOCs odstránené termickou oxidáciou, biologickým spracovaním alebo rozkladom tepelnou plazmou. Biologické a plazmové ošetrenia sa používajú hlavne pri nízkych koncentráciách VOC (< 1 g/m³).

Termická oxidácia môže dosiahnuť účinnosť znižovania emisií VOC o viac ako 95%, biologické spracovanie má všeobecne nižšiu účinnosť, ale aj nižšie investičné a prevádzkové náklady.

Adsorpcia na aktívne uhlie alebo zeolit, po ktorej nasleduje riadená desorpcia, sa môže použiť na zakonzentrovanie odpadového plynu s nízkou výstupnou koncentráciou VOC a jeho následné spaľovanie v termickom oxidačnom zariadení. Konzentrovane prúdy odpadového plynu sa musia monitorovať, aby sa zabezpečilo, že obsah uhlíka nikdy neprekročí 25 - 50% dolného limitu výbušnosti.

Termická oxidácia sa môže použiť, ak sú koncentrácie VOC vyššie ako 1 mg/m^3 . V dôsledku toho môžu nízke a rôzne koncentrácie VOC vyžadovať dodatočné spaľovanie zemného plynu, aby sa udržala konštantná teplota plameňa. Autotermické spaľovanie sa dá dosiahnuť s celkovými koncentraciami VOC približne $> 2 \text{ g/m}^3$.

Rekupačné oxidačné systémy spätne získavajú odpadové teplo zo spaľovania, cez výmenníky tepla, na predhrievanie prichádzajúceho odpadového plynu alebo na procesné operácie, ako sušiarne, alebo na vykurovanie prevádzkových miestností.

Regeneračné oxidačné systémy sú efektívnejšie ako regeneračné systémy. Horúci odpadový plyn prechádza komorami, ktoré obsahujú teplo zadržiavajúci voštinový materiál. Keď komora dosiahla plné tepelné zaťaženie, odpadový plyn je vedený do inej komory. Chladný odpadový plyn sa ohrieva prechodom cez horúci voštinový materiál predtým, ako vstúpi do spaľovacej komory. Regenerácia odpadového tepla výrazne znižuje energetickú náročnosť procesu.

Katalytická oxidácia sa môže použiť, ak nie sú prítomné žiadne "katalytické jedy"; pretože katalytická oxidácia nastáva pri relatívne nízkej teplote, spotreba energie je znížená.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na prevenciu a znižovanie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez VOC	Použitie práškového nanášania farieb a lakov	Použitie práškových systémov bez VOC
	Náhrada čistiaceho prípravku bez VOC	Použitie čistiacich prípravkov na odmasťovanie a čistenie zariadení a častí bez VOC, napr. čistiace prostriedky na báze vody
Systémy s redukovaným obsahom VOC	Zníženie obsahu rozpúšťadiel v používaných systémoch náterov	Zmena bežných náterových systémov na systémy s vysokým obsahom tuhých látok a/alebo na báze vody
Optimalizačné procesy	Zlepšenie aplikačných techník	Optimalizácia techniky striekania, zníženie počtu náterových vrstiev, zlepšenie alebo nahradenie aplikačných techník tými, ktoré majú vyššiu účinnosť
	Zníženie úsilia pri čistení	Zníženie počtu farebných prechodov. Okamžité čistenie (pred sušením). Minimalizácia používania čistiacich prostriedkov. Vyprázdnenie potrubia pomocou "krtkovania" (pig cleaning). Minimalizácia čistenia po aplikácii základných náterov alebo náterov s nízkymi optickými požiadavkami. Postupné potiahnutie farebných pracovných kusov. Automatické umývanie striekacích pištolí, dielov. Ochrana vnútorných stien striekacej kabíny fóliou alebo stripovateľným lakom.
	Všeobecné opatrenia na optimalizáciu procesov	Na všetky postreky používajte striekacie kabíny Použitie uzavretého zariadenia na zmiešanie farieb Zabezpečenie kontajnerov s rozpúšťadlami vždy, keď je to možné.
Koncové odľučovacie zariadenia	Zničenie VOC	Biologická úprava, adsorpcia a/alebo termická/katalytická oxidácia.

VII. NANÁŠANIE NÁTEROV NA NAVÍJANÉ PÁSY Z KOVOVÝCH MATERIÁLOV

Činnosť "**nanášanie náterov na navíjané pásy z kovových materiálov**" je definovaná ako akákoľvek činnosť, pri ktorej sa v kontinuálnom procese poťahuje zvitok, nehrdzavejúca oceľ, potiahnutá oceľ, zliatiny medi alebo hliníkový pás buď filmovým alebo laminátovým náterom. Táto štúdia sa vzťahuje na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť uskutočňuje s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 25 ton.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláske MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp. Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené výstražnými upozoreniami H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.). Existuje všeobecná povinnosť nahradiť látky CMR - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

7.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Porchovo úpravené pásy a zvitky sa používajú prevažne v oblasti stavebníctva - plechy na obkladanie stien (~ 75%), kovové strechy a iné vonkajšie aplikácie (~ 18%) a vnútorné aplikácie (~ 8%). Aktivácia povrchu pred vlastnou povrchovou úpravou, nanášanie primeru (základu) a poťahovanie farbou sa môže uskutočňovať na jednej alebo na oboch stranách kovového pásu.

Pri nanášaní náterov na navíjané pásy vzniká VOC pri aplikácii a následnom vysušení náterov na báze rozpúšťadiel. Vo všeobecnosti existuje tendencia prechodu z farieb a lakov na báze rozpúšťadiel k systémom s redukovaným obsahom rozpúšťadiel na 30 - 45%. Sú k dispozícii systémy s nízkym obsahom prchavých organických zlúčenín (VOC), ako sú napríklad laky s vysokým obsahom tuhých (pevných) látok alebo systémy na báze vody, ale prechod k týmto systémom bol spomalený buď z dôvodu technických obmedzení, alebo kvalitatívnych požiadaviek na výrobky. Jediná technológia bez VOC v súčasnosti používaná na povrchovú úpravu pásov a zvitkov je práškové lakovanie, aj keď je to výrazne obmedzené ekonomickými a technickými faktormi.

K emisiám VOC najviac prispievajú fázy sušenia/vytvrdzovania. Emisie VOC, v závislosti od počtu farebných zmien a súvisiaceho čistenia technologického zariadenia pri farebných prechodoch, predstavujú približne 65 - 70% celkových emisií VOC, zatiaľ čo 30 - 35% emisií pochádza z nanášania laku (štandardný náterový systém sa skladá z 25 µm laku a s 5 µm primeru). Približne 97% všetkých emisií VOC z celého procesu lakovania môže byť zachytených – likvidovaných v koncových odľučovacích zariadeniach. Fugitívne emisie VOC tvoria zostávajúce 3%.

Tam, kde nie je možné vyhnúť sa používaniu systémov založených na rozpúšťadlách, sú najúčinnnejším opatrením na znižovanie emisií vznikajúcich procesom nanášania a sušenia a s tým súvisiacimi manipulačnými, ukladacími a skladovacími zariadeniami vylepšené technologické zariadenia, účinné odsávanie odpadového plynu a koncové znižovanie emisií.

7.2 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

Takmer všetky (> 99%) nátery, ktoré sa používajú na povrchovú úpravu zvitkov, sú založené na rozpúšťadlách. Systémy na práškové lakovanie sú jedinými aplikáciami bez rozpúšťadiel. Linky na práškové lakovanie sú zvyčajne veľmi malé a majú veľmi obmedzené kapacity.

Hrúbky filmu, ktoré sa môžu dosiahnuť pri práškových náteroch, sú obmedzené. V súčasnosti nie je možné dosiahnuť rovnomernosť menšiu ako 30 mikróvov a práškový náter preto nemôže byť použitý na výrobu tenkých vrstiev, ktoré možno dosiahnuť bežnými systémami na báze rozpúšťadiel.

Plastové lamináty (ktoré predstavujú 6% aktivít na navíjanie zvitkov) tiež neobsahujú žiadne rozpúšťadlo, ale ich aplikácia nie je úplne bez rozpúšťadiel, pretože v takmer každom prípade vyžadujú rozpúšťadlo obsahujúce kvapalnú základnú náter alebo adhezívnu vrstvu (lepidlo) na lamináciu.

7.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Povrchová úprava je kontinuálny proces. Všetky výrobné kroky, od navíjania pásu, cez predbežnú úpravu a nanášanie náteru, až po lakovanie finálneho výrobku, sa vykonávajú ako kontinuálna sekvencia.

Rozpúšťadlo sa používa aj na čistenie technologického zariadenia, najmä pri zmene výrobku, resp. farebného odtieňa. Na niektorých linkách s častými zmenami produktov, môže rozpúšťadlo na čistenie predstavovať až jednu tretinu celkovej spotreby rozpúšťadla.

Výrobky na báze vody a práškové laky tvoria menej ako 1% všetkých vyrábaných výrobkov.

7.2.1.1 APLIKÁCIA PRIMERU A ZÁKLADNÉHO NÁTERU

Podkladový náter (primer) sa aplikuje pomocou valcového potáhovača. Válcový potáhovač sa nastaví tak, aby sa dosiahla požadovaná hrúbka náteru. Moderné aplikačné systémy sú uzavreté a vyskytujúce sa emisie VOC sú odvádzané do koncového odlučovacieho zariadenia (napr. na princípe termickej oxidácie).

Po aplikácii základného náteru (BC), pás alebo zvitok vstupuje do sušiarne, kde sa odparujú prchavé zlúčeniny. Kovový pás sa potom ochladí vzduchovými alebo vodnými chladiacimi systémami alebo, v niektorých prípadoch, kombináciou oboch. VOC nachádzajúce sa v odpadovom plyne je nasmerované do termickej oxidačnej jednotky.

7.2.1.2 APLIKÁCIA VRCHNÉHO NÁTERU

Na nanášanie konečného vrchného náteru (CC) pás prechádza na druhý stroj na valcovanie. Horná vrstva laku môže byť aplikovaná na jednej alebo na oboch stranách pásu. V najmodernejších zariadeniach je aplikačná jednotka vrchného náteru uzavretá a odpadový plyn s obsahom VOC je odvádzaný do termickej oxidačnej jednotky. Potom, čo kovový pás prešiel oblasťou náteru, vstúpi do sušiarne, kde sa nanáša farba. Odpadový plyn zo sušiarne je odvádzaný do termickej oxidačnej jednotky. Po nanosení vrchného náteru sa kovový pás ochladí a prechádza do zásobníka (akumulátora) a do odvíjacej jednotky.

7.2.1.3 LAMINÁCIA

Laminácia je proces nanášania tenkých vrstvených fólií na lepiacu vrstvu alebo na špeciálnu vrstvu namiesto náteru. Proces laminovania sa môže uskutočňovať na rovnakej výrobní linke ako lakovanie.

V prípade laminátových fólií je možné lepidlo alebo špeciálny náter aplikovať valčekom. Tenký polymérny film sa položí na horúci náter alebo na lepidlivú vrstvu plechu valcováním a nasleduje krok ochladzovania a sušenia. V procese laminácie môžu emisie VOC vznikáť v dôsledku použitia lepidiel alebo špeciálnych základných náterov. Samotný laminovací film nespôsobuje emisie VOC.

7.2.1.4 ČISTIACE ČINNOSTI

Organické rozpúšťadlá sa používajú aj na čistenie zariadenia pred zmenou náterového systému alebo farebného odtieňa. Všeobecne platí, že čistenie sa vykonáva oveľa častejšie po aplikácii vrchného náteru, ako pri základnom nátere.

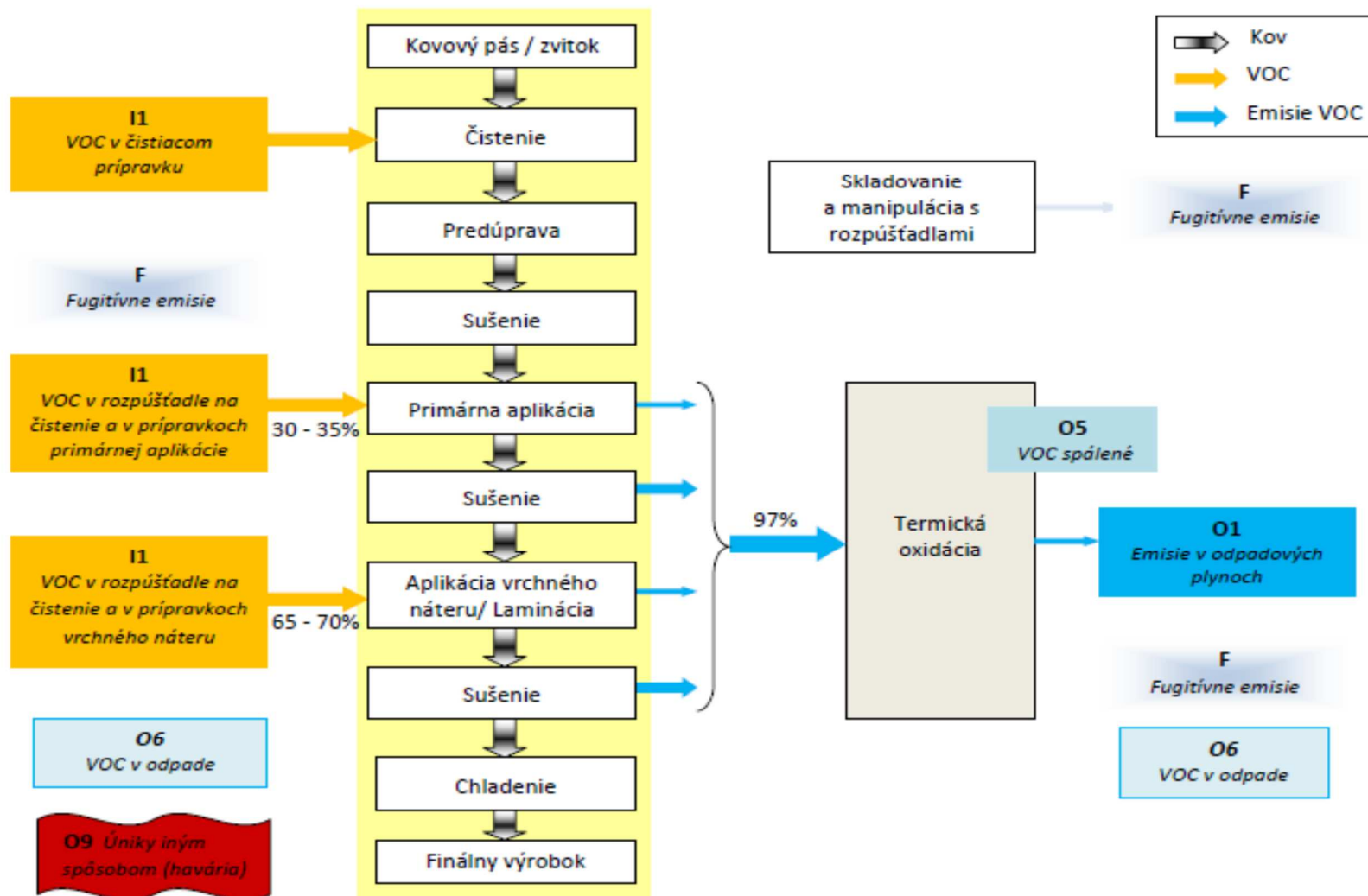
Čistiace rozpúšťadlá sa vo väčšine prípadov zhromažďujú a regenerujú (zvyčajne mimo prevádzku, externe) tak, aby sa dali opätovne použiť buď ako čistiace rozpúšťadlá v pôvodnom nátere, alebo pre iné aplikácie rozpúšťadiel. Rozpúšťadlo používané na čistenie nie je všeobecne rovnaké, ako sa používa v náterovom systéme, pretože na čistenie je potrebné rozpúšťadlo s veľmi nízkou teplotou varu, zatiaľ čo v náterových farbách sa vyžaduje rozpúšťadlo s pomerne vysokou teplotou varu.

Prehľad systémov nanášania náterov, ktoré sa bežne používajú v tomto priemyselnom sektore:

Náter	Hrúbka filmu (μm)	Typy živíc	Obsah rozpúšťadla (%)	Typy rozpúšťadiel	Vytvrdzovacia teplota (°C)
Primer – Základný náter					
Tradičný primer	4 - 20	Epoxid / močovina, Epoxid / melamín, Polyester / melamín, Polyuretán, akryl	50 - 70	Vysokovriace aromáty, alkoholy, glykolétery / estery, estery s vysokou teplotou varu	210 - 230
Primery (high build)	12 - 25	Polyester / melamín, polyuretán	40 - 50		
Farebný odtieň (Back coats)					
Farebný odtieň	2 - 15	Polyester / melamín, epoxid / melamín, epoxid / fenol, alkyd / melamín	50 - 70	Vysokovriace aromáty, alkoholy, glykolétery / estery	180 - 250
Vrchný náter (Top coats)					
Polyester	17 - 26	Nasýtené polyestery s melamínformaldehýdovými živiciami	35 - 55	Vysoko vriace aromáty, glykolétery / estery, estery s vysokou teplotou varu	210 - 230
SMP (silikón modifikovaný polyester)	18 - 25	Ako je uvedené vyššie, okrem modifikácie silikónu v polyesterovej živici	45 - 55		210 - 230
Polyuretán	18 - 30	Nasýtené polyestery s uretánovým sieťovaním	30 - 50		220 - 240
PVDF PVF2	15 - 25	Polyvinylidfluorid + akrylový polymér	40 - 65	Vysoko vriace aromáty, glykolétery / estery, vysokovriace ketóny	240 - 260
PVC plastisol	100 – 200	Polyvinyl chlorid + plastifikátor	< 10	Vysoko vriace estery, vysokovriace alifatické látky	190 - 210
Výrobky na báze vody (vrátane niektorých základných a vrchných)	1 - 25	Akrylik/melamín	5 - 15	Estery s vysokou teplotou varu, glykolétery / estery	220 - 230

Náter	Hrúbka filmu (μm)	Typy živíc	Obsah rozpúšťadla (%)	Typy rozpúšťadiel	Vytvrdzovacia teplota ($^{\circ}\text{C}$)
<i>náterov)</i>					
Nelepivé nátery na pečenie	12 - 15	Polyéter-sulfón PTFE	65 - 80	N-metylpyrolidón, butyrolaktón, vysokovriace arómáty	350 - 370
Laminátové fólie	15 - 120	PVC, PVF (polyvinylfluorid), PET (polyetyléntereftalát), akryl, polypropylén	0	vo fólii žiadne, ale v základnom nátere/lepidle	laminácia pri 180 - 230
Práškovanie	35 - 100	Polyester / epoxypolyuretán	0	žiadne	200 - 250

7.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU



1. Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 7: Coil coating

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

7.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Na povrchovú úpravu pásov a zvitkov sa používajú rôzne prípravky obsahujúce VOC. Bežne obsahujú nasledovné rozpúšťadlá:

Druh rozpúšťadla	Príklad
Alkoholy	Diacetón alkohol
Glykol acetáty	Propylénglykolmetyléter acetát, etyl diglykol acetát
Glykoly	Butyl diglykol, Propylén glykol monometyl éter
Estery s vysokým bodom varu	Dibázické estery (DBE), zmesi rafinovaných dimetylesterov kyseliny adipovej, kyseliny glutárovej a kyseliny jantárovej
Ketóny	Izoforón
Ropné uhľovodíky	Komerčné aromatické frakcie, xyloľ

Rozpúšťadlá so špecifickými výstražnými upozoreniami H-vetami H350 (Môže spôsobiť rakovinu.), H340 (Môže spôsobovať genetické poškodenie.), H360 (Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.) alebo ako halogénované H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.), boli väčšinou vyradené z použitia v tomto priemyselnom odvetví.

7.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Emisie VOC spolu s emisiami NO_x, za prítomnosti slnečného žiarenia, sú prekurzormi tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania rozpúšťadiel,
- aplikácie primeru, základného farebného odtieňa a vrchného náteru,
- procesov sušenia,
- čistenia technologického zariadenia.

Procesné/technologické úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára aj odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktoré je potrebné zneškodňovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzili emisie do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných náterových hmotách používaných pri povrchovej úprave navíjaných pásov z kovových materiálov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Diacetón alkohol (4-hydroxy-4-metylpentán-2-ón)	123-42-2	H226 H319	Horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí.
2-Etoxyetyl acetát	111-15-9	H226 H302 H312 H332 H360	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý po požití. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Propylénglykolmetyléter acetát	108-65-6	H226 H360	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.
2-(2-Butoxyetoxy)etan-1-ol	112-34-5	H319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
Izoforón diizokyanát	4098-71-9	H330 H334 H315 H319 H317 H335	Smrteľný pri vdýchnutí. Pri vdýchnutí môže vyvolať alergiu alebo príznaky astmy, alebo dýchacie ťažkosti. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
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.

7.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

V nasledujúcom texte sa popisujú potenciálne náhrady za VOC (s použitím systémov bez VOC a s redukovaným množstvom VOC).

7.4.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

7.4.1.1 PRÁŠKOVÉ NÁTERY

Práškové laky sú typicky založené na polyesterových živiciach a sú 100% bez VOC. Práškové lakovanie je vhodné pre oceľové aj hliníkové podklady, ale nie je použiteľné pre všetky konečné použitia.

Častice práškoveho náteru sú elektrostaticky nabitú buď v striekacom stroji, alebo v striekacej komore a sú priťahované k uzemnenému kovovému substrátu. Nasledujúci krok sušenia alebo vytvrdzovania sa typicky uskutočňuje kombináciou infračerveného a cirkulujúceho horúceho vzduchu pri teplotách 180 až 250°C (počas 1,5 až 2 minút). Na porovnanie, typické doby zdržania v konvenčných peciach na poťahovanie sú 15 až 30 sekúnd.

V súčasnosti môžu byť práškové nátery aplikované len na jednu stranu podkladu a len s jednou vrstvou. Typická hrúbka vrstvy je 50 až 60 µm.

Práškové lakovanie sa používa na lakovanie predtvarovaných predmetov, ako sú hygienické kabíny, počítačové kryty a pod.. Vo všeobecnosti neposkytuje "vysoký výkon voči kvalite", ktorý je potrebný pre výrobky, ktoré sú vystavené vonkajšej expozícii. Práškové lakovanie plochého kovového substrátu sa používa predovšetkým tam, kde sú dôležité malé rozmery šarží a flexibilné zmeny farby.

Pri aplikácii práškových náterov nevznikajú žiadne emisie VOC, ale počas procesu vytvrdzovania sa môžu vyskytnúť zápachové reakčné produkty, preto aj tieto technológie stále vyžadujú vhodné zariadenia na znižovanie emisií.

Linky na práškové lakovanie majú všeobecne nižšiu kapacitu ako tradičné kvapalinové nanášacie linky. Výrobné náklady sú vyššie, čo je spôsobené pomalšími rýchlosťami liniek a na dosiahnutie tenkého náteru, je potrebný (drahší) prášok s

veľmi malou a tesne kontrolovanou veľkosťou častíc. Premena existujúcej tradičnej linky na práškový náter nie je možná. Tieto nevýhody zabránili rozsiahlemu prijatiu práškového lakovania.

7.4.2 SYSTÉMY S REDUKOVANÝM OBSAHOM VOC

7.4.2.1 NÁTERY S VYSOKÝM OBSAHOM TUHÝCH LÁTOK

Systémy, ktoré sa najčastejšie používajú pri procesoch povrchovej úpravy pásov a zvitkov, majú obsah pevných látok 70 až 95%. Najčastejšie používané výrobky používajú PVC plastizoly s obsahom rozpúšťadiel menej ako 10%.

Vysoko tuhé nátery (nátery s vysokým obsahom tuhých látok), ako napríklad plastizoly, sa zvyčajne používajú s vyššou hrúbkou filmu (100 - 200 μm hrúbky suchého filmu) ako iné farby na báze rozpúšťadiel (hrúbka suchého filmu 15 - 30 μm , priemerný obsah rozpúšťadla 50%). Preto je celkové množstvo použitého rozpúšťadla (a teda VOC emitované) na m^2 pásu často podobné pre oba systémy.

Vysoko tuhé nátery je možné aplikovať pomocou rovnakých výrobných liniek ako konvenčné produkty na báze rozpúšťadiel. Vo všeobecnosti sú nátery s vysokým obsahom tuhých látok menej nákladné na kg produktu, ale keďže sú aplikované pri vyššej hrúbke, ich aplikácia je často drahšia. Používajú sa iba vtedy, ak poskytujú najlepší spôsob dosiahnutia požadovaných vlastností. Všeobecný prechod z konvenčných prípravkov na prípravky s vysokým obsahom tuhých látok nie je možný.

Náklady na údržbu zariadenia môžu byť vyššie pri náterových systémoch s vysokým obsahom tuhých látok, pretože aplikácia kladie vyššie nároky na aplikačné valce. Elektrická energia potrebná na pohon stroja môže byť tiež vyššia.

7.4.2.2 NÁTERY S REDUKOVANÝM OBSAHOM ROZPÚŠŤADIEL

Nanášaním tenších vrstiev náterov je možné dosiahnuť významného zníženia množstva rozpúšťadiel. Štandardné lakovacie systémy však stále majú zaťaženie rozpúšťadlom v rozmedzí 30 - 40%.

Zníženie zaťaženia rozpúšťadlom v náteroch môže mať vplyv na prietok farby a reológiu náteru, a preto musí byť vykonávané starostlivo kontrolovaným spôsobom.

Prevádzkové náklady takéhoto zariadenia sú podobné konvenčnému náteru na báze rozpúšťadiel, ale náklady na nátery môžu byť nižšie.

7.4.2.3 NÁTERY NA BÁZE VODY

Výrobky na báze vody používané v tomto priemyselnom sektore typicky obsahujú až 25% organických rozpúšťadiel. Vrchné nátery na báze vody sú v súčasnosti vhodné iba pre veľmi obmedzený rozsah konečných výrobkov. Nátery na báze vody sa používajú hlavne ako základný náter, podklad alebo náter. Hlavným problémom je prechod medzi systémami na báze vody a rozpúšťadlom. Keďže náterové farby na báze vody nie sú vhodné pre všetky aplikácie, je potrebné, aby boli v tom istom zariadení nainštalované ako rozpúšťadlové, tak aj vodné systémy.

Výrobky na báze vody zvyčajne vyžadujú vyššiu energiu pre proces sušenia. Okrem toho sú často potrebné aj technológie znižovania emisií VOC kvôli obsahu organických rozpúšťadiel v produktoch.

Okrem nákladov na energiu sú ostatné prevádzkové náklady na nátery na báze vody podobné ako pri konvenčných náteroch na báze rozpúšťadiel. Pri korózii v skladovacích, čerpacích a aplikačných zariadeniach sa môžu vyskytnúť problémy. Preto môže byť potrebné vymeniť existujúce zariadenie za zariadenie z nehrdzavejúcej ocele.

Na stabilizáciu pH systémov na báze vody sa používajú amíny a niektoré z týchto látok majú významnú toxicitu.

7.4.2.4 LAMINÁTOVÉ FÓLIE

Laminátové fólie sú bezrozpušťačové pevné polymérne filmy, ktoré sa nanášajú na substrát na dosiahnutie špecifických požiadaviek, ako je odolnosť proti škvŕnam, tvrdosť alebo dekoratívne efekty. Hoci vrstvené filmy neobsahujú rozpúšťadlá, takmer vo všetkých prípadoch je ako základ pre fóliu potrebná lepiaca alebo kvapalná vrstva. Pre kopolyamináty (číre lamináty nad kvapalným základným náterom) je základným náterom často polyesterový náter na báze rozpúšťadla. V porovnaní s bežnými výrobkami na báze rozpúšťadiel je potrebná len jedna vrstva s lepidlami obsahujúcimi VOC v porovnaní s najmenej dvoma vrstvami v prípade konvenčných produktov na báze rozpúšťadiel s primerom a najmenej jednou vrstvou vrchného náteru.

Film sa nanáša tlakovým valcom na predhriaty kovový pás s príslušným základným náterom/lepidlom. Použitie vrstvených filmových náterov je všeobecne drahšie ako bežné kvapalné nátery a preto sa používajú len ako alternatívy v prípade veľmi špecifických vlastností konečného použitia. Lamináty sa široko používajú v domácich spotrebičoch, kde ich väčšia flexibilita a húževnatosť umožňuje extrémnejšie tvarovanie kovov. Sú aj naďalej používané vo veľkom rozsahu na použitie ako vonkajšie deliace steny v lodiarstve.

Náklady na lamináciu závisia od faktorov ako je hrúbka, farba a zložitosť vzoru alebo dizajnu. Laminačné výrobné linky tiež majú tendenciu mať pomalšie rýchlosti, ako výrobné linky pre tekuté nátery. Okrem toho, pri tejto technike sú zaznamenané zvýšené úrovne nepodarkov, čo má za následok zvýšenie nákladov na proces.

7.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak nie je možná náhrada VOC v prípravkoch používaných na povrchovú úpravu, pre zníženie emisí VOC sa môžu použiť aj preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a rôzne techniky koncového znižovania.

7.5.1 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Najúčinnejším opatrením optimalizácie procesu pri znižovaní emisí je vytvorenie uzavretého systému a utesnenie vstupu a výstupu pecí/sušiarňí. VOC vznikajúce z prípravy náteru by mali byť odvádzané na úpravu do koncového odlučovacieho zariadenia.

7.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

7.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Bežne používané typy koncových odlučovacích zariadení v tomto odvetví sú - regeneračné a rekuperačné zariadenia. U oboch dochádza k významnému zníženiu emisí VOC oxidáciou. Regeneračná oxidácia má tendenciu byť účinnejšia, ako rekuperačná, pretože využíva obnovenú energiu na predhrievanie prichádzajúceho procesného vzduchu do

oxidačných teplôt (~ 800°C). Preto sú prevádzkové náklady v prípade regeneračných systémov výrazne nižšie ako v prípade rekuperačných oxidačných systémoch.

Regeneračné termické oxidačné systémy sú obzvlášť účinné pre procesné prúdy s nízkym obsahom rozpúšťadla, ale ich prevádzkové náklady závisia vysoko na účinnosti výmenníka tepla. Regeneračné oxidačné systémy sú široko používané, pretože sú pomerne necitlivé na zloženie a koncentráciu rozpúšťadiel v procesnom vzduchu. Termické oxidačné systémy sa používajú na koncentráciu 1 - 20 g/Nm³. Môžu dosiahnuť účinnosť až do 99,9%.

Rekupačné systémy sa používajú hlavne pri malých prietokoch. Pri vyšších počiatkových nákladoch nie sú nákladovo efektívne.

Katalytická oxidácia je alternatívou k termickej oxidácii. To, či je katalytická oxidácia správnu voľbou, závisí od prietokovej rýchlosti, koncentrácie rozpúšťadla a chemického zloženia prúdu odpadu. Keďže katalyzátory sú citlivé na otravu, katalytická oxidácia by sa mala používať iba vtedy, ak odpadový vzduch neobsahuje katalytické jedy, ako sú síra, halogény, polyméry alebo ťažké kovy. Dôsledkom toho, tieto zariadenia nemôžu byť použité pre všetky lakovacie systémy.

7.6.2 INÉ TECHNIKY

7.6.2.1 UV / EB ŽIARENIE

Táto technológia používa farby vytvrdzované ultrafialovým žiarením/žiarením s elektrónovým lúčom (UV/EB). Výsledkom je proces bez rozpúšťadiel s relatívne nízkym energetickým nárokom. V súčasnosti však nie sú známe komerčné aplikácie. Existujú významné technické problémy, ktoré ešte treba prekonať, a nátery vytvrdené žiarením nemusia byť vhodné pre všetky aplikácie.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisí VOC:

Cieľ	Opis	Aplikovateľnosť
Systém bez obsahu VOC	- Použitie práškových systémov	- Obmedzená uplatniteľnosť z dôvodu ekonomických a výkonnostných faktorov
Systémy so zníženým obsahom VOC	- Použitie systémov s vysokým obsahom tuhých látok	- Použitie redukčných činidiel spôsobujúcich zníženie obsahu VOC
	- Nátery s redukovaným obsahom rozpúšťadiel	- Väčšinou sa uplatňuje vo veľkej miere
	- Systémy na báze vody	- Obmedzená uplatniteľnosť z dôvodu ekonomických a výkonnostných faktorov
	- Použitie laminačných fólií	- Vhodné iba na špecifické konečné použitie
Optimalizácia procesov	- Uzavretie a odvod odpadového plynu aj z procesu prípravy farieb a lakov a odvádzanie tohto plynu na úpravu, napr. na koncové dopaľovacie zariadenie	- Aplikovateľné pre všetky prípady
Koncové odľučovacie zariadenia	- Rekuperatívne termické oxidačné zariadenia	- Široko uplatniteľné, ale nie tak účinné ako regeneračné
	- Regeneratívne termické oxidačné	- Obmedzené na väčšie zariadenia kvôli

Cieľ	Opis	Aplikovateľnosť
	zariadenia	kapitálovým nákladom
	- Katalytické oxidačné zariadenie	- Obmedzené na zariadenia s dobre definovanými a konštantnými parametrami odpadového plynu bez katalytických jedov

VIII. POVRCHOVÁ ÚPRAVA NAVÍJANÝCH DRÔTOV

Činnosť: "**povrchová úprava navíjaných drôtov**" (vodičov na vinutia) je definovaná ako akákoľvek činnosť povrchovej úpravy kovových vodičov používaných na navíjanie cievok v transformátoroch a motoroch atď.. Táto štúdia sa zameriava na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 5 ton.

Lakovanie vodičov pre vinutia je povrchová úprava, ktorá v zásade zahŕňa nanášanie elektrickej izolačnej vrstvy (laku) na povrch medeného alebo hliníkového drôtu. Na povrch sa môže aplikovať aj definovaná vrstva maziva, aby sa zabezpečila dobrá schopnosť navíjania a hladké pokladanie vodiča vo vinutí.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp. Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené špecifické výstražné upozornenia H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.). Existuje všeobecná povinnosť nahradiť látky CMR - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

8.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Vodič pre vinutia sa používa pre cievky motorov, transformátorov a iné elektromagnetické zariadenia používané na transformáciu energie - z elektrického na mechanické a mechanické na elektrické.

Pri povrchovej úprave drôtov sa rozpúšťadlá používajú ako pri nanášaní samotného laku, tak pri nanášaní mazacieho filmu. K dispozícii sú mazivá bez rozpúšťadiel a používajú sa v komerčných aplikáciách, ale ich použitie je stále veľmi obmedzené na jemné drôty a tam, kde nie sú kladené vysoké požiadavky na kvalitu.

Vodiče pre vinutia sa vyrábajú s kruhovým alebo pravouhlým prierezom v rôznych rozmeroch, ale kruhové sú všeobecne zoskupené podľa nasledovnej tabuľky:

Typ drôtu	Priemer drôtu	
Veľmi jemné (tenké)	-	≤ 0.040 mm
Jemné (tenké)	> 0.040 mm	≤ 0.10 mm
Stredné	> 0.10 mm	≤ 1.0 mm
Hrubé	> 1.0 mm	≤ 6.0 mm

Množstvo rozpúšťadiel používaných na lakovanie a mazanie veľmi závisí od priemeru navíjaného drôtu (vodiča na vinutie). Tenké drôty zvyčajne vyžadujú použitie väčšieho množstva rozpúšťadiel [na kg výrobku] z dvoch dôvodov. Prvý z nich spočíva v tom, že tenké drôty majú vyšší pomer povrchu k objemu a preto je potrebné väčšieho množstva náterových materiálov na kg medi. Druhým dôvodom je, že jemné a veľmi jemné drôty sú veľmi krehké a nemôžu vydržať silné ťažné sily. Čím je obsah rozpúšťadiel v mazivách/náteroch nižší, tým väčší je trecí odpor a tým väčšia je tendencia vyťahovania drôtu, čo môže viesť až k pretrhnutiu.

Mnohé mazivá obsahujú zmes VOCs s celkovým obsahom 98 až 99,9%, zostávajúci 0,1 - 2% je parafín (vosk) alebo minerálny olej, ktoré sú skutočným mazivom.

V odvetví výroby navíjaných drôtov (vodičov pre vinutia) sú rôzne typy izolačným materiálov. Tieto sa líšia svojim priemerným obsahom rozpúšťadiel. Laky na spájkovateľné vodiče kruhového prierezu majú priemerný obsah rozpúšťadla medzi 65 a 80%, laky pre vodiče kruhového prierezu s vyššou teplotnou triedou asi 55 až 75% a laky pre vodiče s pravouhlým prierezom okolo 60 až 80%.

Bežne sa používajú laky s vysokým podielom tuhých (pevných) látok (30 až 45%). Typické hodnoty emisií VOC pre celkový proces (lakovanie a lubrikácie povrchu) sú blízke 5 g_{VOC}/kg_{výrobku} pre drôty s priemerom nad 0,10 mm a 10 g_{VOC}/kg_{výrobku} pre vodiče s priemerom pod 0,10 mm. V prípade použitia mazív bez rozpúšťadiel sa môžu celkové emisie VOC znížiť o približne 60%.

Výsledné emisie VOC závisia, okrem iného, od technológie, procesu spracovania, od priemeru vodiča a od požadovanej kvality výrobku.

Najbežnejšie používaným opatrením na znižovanie emisií VOC je katalytická oxidácia s účinnosťou najmenej 97%.

8.2 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 LÁTOK

8.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Vyrábajú sa dva rôzne typy vodičov pre vinutia: kruhového a pravouhlého prierezu. Z hľadiska emisií VOC je hlavným rozdielom to, že iba na povrch vodičov kruhového prierezu bývajú aplikované mazivá, aby sa zabezpečilo ich pravidelné ukladanie vo vinutí, bez nadmerného mechanického namáhania.

Pri výrobe vodičov pre vinutia kruhového prierezu existujú dve operácie, pri ktorých sa môžu použiť rozpúšťadlá: lakovanie a aplikácia maziva. V procese lakovania sa používajú rozpúšťadlové laky, ktoré tvorí polymérna zložka, rozpustená vo vhodnom rozpúšťadle.

Povrchová úprava vodičov pre vinutia pozostáva z nanášania maziva s obsahom parafínu alebo oleja, ktoré sa väčšinou rozpúšťajú v rozpúšťadle. Počas lakovania vodič prechádza vaničkou s lakom alebo lakom impregnovanou plstou. Pre dosiahnutie požadovaného prírastku izolácie býva nanášanie laku viacnásobné.

Existujú dva rôzne spôsoby použitia lubrikantov (mazív) na lakované vodiče:

- nanášanie bez rozpúšťadiel,
- bežnejší proces s použitím rozpúšťadiel.

Aplikácia mazív s obsahom rozpúšťadiel je hlavným zdrojom fugitívnych (prchavých) emisií VOC.

8.2.1.1 LAKOVANIE V KÚPELI S LAKOM S OBSAHOM ROZPÚŠŤADIEL PRIEVLAKMI

Lakovanie vodičov sa robí ich viacnásobným prechodom vaničkou s rozpúšťadlovým lakom s koncentráciou rozpúšťadla 50 až 80% v závislosti od produktu. Čím sú vyššie požiadavky na kvalitu a jemnejší drôt, tým vyšší je obsah rozpúšťadla. Pre každú vrstvu sa nadbytočný lak odstráni priechodom vodiča cez prievlak (matricu). Vrstvy laku majú hrúbku medzi 1

a 10 µm. Každá vrstva laku sa vysuší a vytvrdzuje v smaltovacej peci, kde sa rozpúšťadlo odparí. Zvyčajne sa na povrch vodiča pre vinutia nanáša 5 až 10 vrstiev.

8.2.1.2 APLIKÁCIA ROZPÚŠŤADLOVÉHO LAKU POMOCOU PLSTI

Ďalším spôsobom nanášania izolácie na vodič je jeho prechod cez plst' impregnovanú rozpúšťadlovým lakom. Táto technológia sa zvyčajne používa na jemné vodiče pre vinutia kvôli menšiemu mechanickému namáhaniu. Plst' (so zvyškami laku a rozpúšťadla) sa potom musí likvidovať ako nebezpečný odpad.

8.2.1.3 MAZANIE POVRCHU VODIČA NA VINUTIE

Aplikácia mazív (lubrikantov) na báze rozpúšťadiel na povrch vodiča sa tiež nazýva mazanie za mokra. V tomto procese sa vodič ťahá cez plst', ktorá je nasiaknutá lubrikantom obsahujúcim približne 98 až 99% rozpúšťadla a 1% maziva (parafínu alebo minerálneho oleja). Plst' sa nesmie recyklovať a musí sa likvidovať ako nebezpečný odpad.

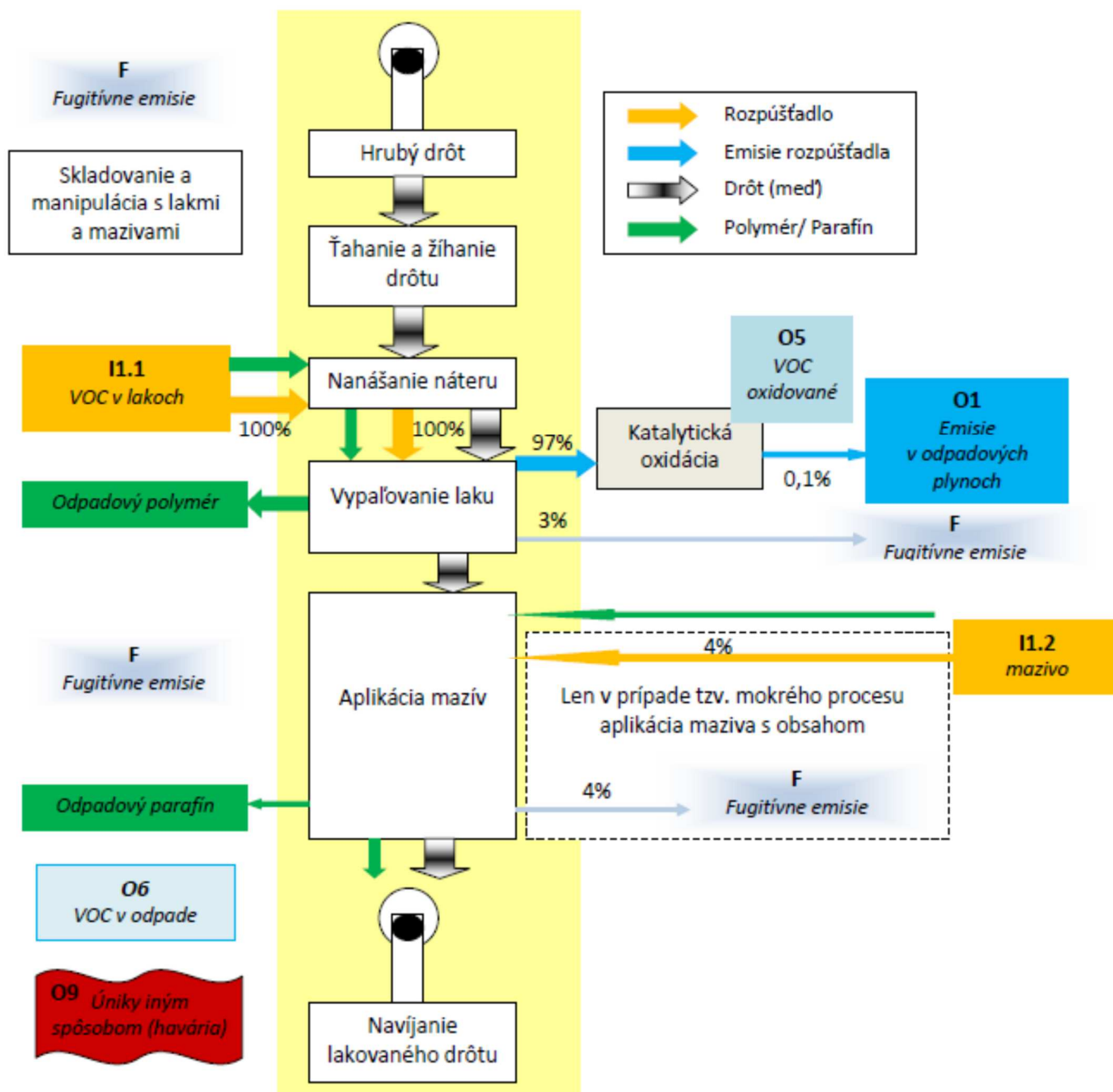
Pre výrobu vinutí je potrebná presne definovaná vrstva maziva (lubrikantu). Príliš malé alebo príliš veľké množstvo maziva spôsobuje lepivosť navíjaného drôtu a zabraňuje jeho tesnému ukladaniu. Vrstva maziva na povrchu vodiča je takmer monomolekulárna s približne 30 - 60 mg/m² maziva aplikovaného na stredné alebo hrubé drôty a 5 - 10 mg/m² maziva aplikovaného na jemné drôty s priemerom menej ako 0,10 mm.

Lubrikant s obsahom rozpúšťadla sa nemôže sušiť v smaltovacej peci, pretože vosk, ktorý sa v lubrikante nachádza, by sa mohol pri vysokých teplotách spáliť. Preto sušenie prebieha pri izbovej teplote v neuzavretej časti technológie (požadovaná dĺžka sušiacej zóny ~ 10 m). Odsatie a následné spaľovanie týchto veľkých množstiev vzduchu s nízkymi koncentraciami VOC (50 - 100 ppm) a teplotou je veľmi neefektívne a energeticky náročné. Rozpúšťadlo z maziva predstavuje približne 60% fugitívnych (prchavých) emisií z procesu ako celku.

Vrstva maziva na povrchu vodiča sa môže dosiahnuť aj bez rozpúšťadiel. Roztavené, bezrozpúšťadlové mazivo sa aplikuje na povrch vodičov napríklad pomocou plsti alebo vlákien.

8.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

Bloková schéma znázorňuje hlavné kroky procesu lakovania a aplikácie maziva s obsahom rozpúšťadla na povrch lakovaného vodiča kruhového prierezu. Výroba vodičov s pravouhlým prierezom zahŕňa rovnaké procesné kroky okrem mazania. Pri vodičoch s pravouhlým prierezom sa na ich povrch neaplikuje vrstva maziva.



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 9: Winding wire coating

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

8.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Typickými rozpúšťadlami pre laky (nátery) sú n-metylpyrolidón (NMP), nafta a iné aromáty, napr. krezoly (kyselina krezolová) s xylénom ako riedidlom. Všetky tieto rozpúšťadlá majú veľmi nízku rýchlosť odparovania. Izoméry krezolu majú napríklad rýchlosť odparovania, ktorá je 40 až 100- krát nižšia ako butyl acetát.

Krezol a n-metylpyrolidón sú veľmi silné rozpúšťadlá a typicky sa používajú na rozpustenie polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré sú potrebné na dosiahnutie vrstiev odolných voči vysokej teplote. Propylénkarbonát, ktorý má nižší potenciál toxicity, by sa mohol použiť ako alternatíva pre krezol.

Pre mazivá je bežne používaným rozpúšťadlom benzín.

V súčasnosti sa už halogénované VOC pri výrobe vodičov pre vinutia nepoužívajú.

8.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Emisie VOC spolu s emisiami NO_x sú, za prítomnosti slnečného žiarenia, prekursorom tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- procesov nanášania a sušenia,
- čistenia technologického zariadenia.

Procesné/technologické a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktoré je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa vylúčili alebo obmedzili emisie do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

Kresol je jedovatý pri požití, pri vdýchnutí a pri kontakte s pokožkou. Spôsobuje vážne podráždenie pokožky a očí a môže spôsobiť popáleniny alebo zmenu farby pokožky. Chronická expozícia môže viesť k poškodeniu obličiek alebo pečene.

N-metylpyrolidón dráždi oči a pokožku.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných prípravkoch na povrchovú úpravu navíjaných drôtov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Kresol	62625-29-0	H331 H311 H301 H314	Toxický pri vdýchnutí. Toxický pri kontakte s pokožkou. Toxický po požití. Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
N-metylpyrolidón	872-50-4	H319 H315	Spôsobuje vážne podráždenie očí. Dráždi kožu.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
		H319 H335 H373 H304	Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
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 vdychnutí. Dráždi kožu. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

8.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Postup aplikácie maziva s vysokým obsahom rozpúšťadla je hlavným zdrojom emisií VOC v tomto priemyselnom sektore, a preto je dôležitým procesným krokom, pokiaľ ide o zníženie emisií VOC. Najčastejšie možnosti zníženia emisií VOC sú:

- vodič sa ťahá cez plst' zmáčanú lubrikantom,
- využitie špeciálneho vosku, ktorý sa taví trením,
- využitie tuhého laku s obsahom pevných častí 45%, pri výrobe jemných drôtov je obsah pevných častí v laku cca 30%.

8.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

8.4.1.1 LUBRIKANTY BEZ OBSAHU VOC

Existujú dva možné spôsoby použitia mazív bez použitia rozpúšťadiel obsahujúcich VOC. Jedným zo spôsobov je použitie mazivom zmáčanej plsti. Vodič prechádza cez plst', ktorá je impregnovaná mazivom. Tým sa vytvára vrstva roztaveného maziva na povrchu vodiča.

Iným spôsobom je použitie vlákna impregnovaného mazivom, cez ktoré prechádza vodič, čiastočne zohriaty zvyškovým teplom z lakovania a trecím teplom. Vlákno je obopnuté 2 – 3-krát okolo lakovaného vodiča a pohybuje sa v tom istom smere za použitia nižšej rýchlosti než vodič.

Mazivo musí spĺňať špecifikované požiadavky zabezpečujúce primeranú konštantnú hrúbku a rovnomernosť filmu na povrchu vodiča, ktoré sa dajú dosiahnuť vo vyššej kvalite, ak je mazivo riedené v rozpúšťadle (typicky VOC). Obzvlášť jemné drôty (menšie ako 0,15 mm) sú citlivé na roztrhnutie kvôli vyššiemu treniu počas nanášania lubrikantu bez rozpúšťadiel. Parametre ako rýchlosť, teplota a trakcia vodiča musia byť trvalo monitorované a automaticky nastavované ovládacím zariadením, aby sa predišlo problémom s kvalitou a trhaním drôtu.

8.4.1.2 LAK BEZ ROZPÚŠŤADIEL

V súčasnosti nie je aplikovaný žiadny bezrozpúšťadlový lak.

8.4.2 SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Ak úplné nahradenie organických rozpúšťadiel nie je možné, potom by sa mali aplikovať systémy so zníženým obsahom VOC.

8.4.2.1 NÁTER S VYSOKÝM OBSAHOM TUHÝCH LÁTKO

Počas posledných rokov sa obsah tuhých (pevných) látok v používaných lakoch všeobecne zvýšil z 30 na 45%. V prípade vodičov s priemerom menším ako 0,10 mm sa obsah tuhých látok v lakoch zvýšil z 20 na približne 30%. Tieto laky sú považované za "vysoko pevné" laky, keďže je obsah rozpúšťadiel menej ako 70%.

Zníženie používania rozpúšťadiel bolo kompenzované skúsenosťami, že zvyšovanie obsahu tuhých látok má tendenciu viesť k nižšej kvalite nanášaných vrstiev. Je tiež zložitejšie dosiahnuť správnu hrúbku každej vrstvy izolácie. Všetky zariadenia v EÚ v súčasnosti používajú vlaky s obsahom pevných látok najmenej 30% pre vodiče na vinutia s priemerom < 0,2 mm.

8.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNÍŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Pre zníženie emisií VOC, ak nie je možná ich náhrada, sa môžu použiť iné preventívne opatrenia, optimalizácia procesov a koncové odlučovacie zariadenia. Až 40% prchavých emisií z procesu lakovania vodičov pre vinutia vzniká pri skladovaní a manipulácii s rozpúšťadlami.

Najbežnejšie používané opatrenia na zníženie fugitívnych (prchavých) emisií zahŕňajú zlepšenie procesu odsávania výparov unikajúcich z výrobných technológií, sušiacich priestorov, skladovacích a manipulačných priestorov atď. v miestnych odsávacích ventilátoroch a ich následná úprava alebo znižovanie.

Je možný široký rozsah opatrení na zlepšenie procesu, ktorého cieľom je znižovanie emisií VOC a/alebo zber, ako napr.:

- zvýšená efektívnosť optimalizovaných výrobných technológií,
- používanie uzatvorených alebo krytých výrobných systémov,
- použitie uzavretých kontajnerov na prepravu a prechodné skladovanie rozpúšťadiel,
- zavádzanie systémov kontroly prevencie úniku,
- optimalizácia parametrov procesu,
- efektívne plánovanie výroby a údržby.

8.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

8.6.1 KATALYTICKÁ OXIDÁCIA

Vzhľadom na skutočnosť, že v súčasnosti nie sú k dispozícii žiadne laky bez VOC, je dôležitá adekvátna technológia koncového znižovania emisií. Katalytická oxidácia je bežne používanou technológiou vo výrobe vodičov pre vinutia. Výhodou katalytickej oxidácie (napríklad použitím oxidu kovu, drahých kovov ako katalyzátora) v porovnaní s bežnou termickou oxidáciou je to, že sa uskutočňuje pri nižších teplotách a tým je nižšia spotreba energie.

Na použitie katalytickej oxidácie musia spaľované odpadové plyny spĺňať tieto podmienky:

- dobre definovaný obsah a zloženie rozpúšťadla,
- nízke prietoky,
- odpadový plyn nesmie obsahovať katalytické jedy (napríklad ťažké kovy).

Katalytická oxidácia môže prebiehať pri teplotách 280 až 350°C. Pri výrobe vodičov pre vinutia sa katalyzátor prevádzkuje pri teplote 500 až 700°C, aby sa dosiahla lepšia oxidácia použitých rozpúšťadiel a zvýšila sa účinnosť odstraňovania VOC najmenej 97%.

Zvyčajne dosiahnuté úrovne emisií pre celkový proces (lakovanie a mazanie) sú menej ako 5 g_{VOC}/kg_{výrobku} pre vodiče s priemerom nad 0,10 mm a 10 g_{VOC}/kg_{výrobku} pre drôty s priemerom pod 0,10 mm. Až 50% energie potrebnej na proces lakovania môže byť dodávaný z katalytickej oxidačnej sústavy.

8.6.2 SAMOMAZNÉ LAKY

Všeobecne sa mazivosť používaných lakov zlepšuje pridaním malého množstva lubrikantov (napríklad systémov polyolefínov alebo systémov esterov mastných kyselín). Pretože samotný náterový systém už obsahuje špeciálne mazadlo na vosk a tak pôsobí rovnako ako mazivo, už nie je potrebný samostatný krok lubrikácie povrchu lakovaného vodiča.

V súčasnosti dostupný samomazací lak ešte potrebuje dodatočné nanášanie vonkajšieho mazadla na dosiahnutie rovnakých vlastností ako bežné laky. S aktuálne dostupnými produktmi je vinutie menej efektívne a pomalšie a faktor plnenia je znížený.

Dnes je toto riešenie vhodné len vtedy, keď mazivo nie je povolené, napr. z dôvodov požiarnej ochrany v niektorých typoch chladiacich kompresorov, kde zákazníci musia potom akceptovať nižšie výkony navíjania. V súčasnosti sa testuje širšia škála ďalších aplikácií.

Táto technológia však nie je aplikovateľná na výrobu pravouhlých vodičov pre vinutia.

8.6.3 POVRCHOVÁ VRSTVA NA BÁZE VODY

K dispozícii sú vodou riediteľné laky, ktoré ale stále obsahujú aspoň 15% rozpúšťadla, aby sa zachoval povrchový účinok náteru. Okrem toho testy preukazujú, že laky s tak nízkymi obsahmi rozpúšťadiel nespĺňajú prísne kvalitatívne požiadavky. Použitie vodných systémov vyžaduje vyššiu spotrebu energie, aby sa zabezpečila dlhšia a horúcejšia sušiacia zóna. Zariadenia musia byť navyše vybavené rúrkami z nehrdzavejúcej ocele.

8.6.4 UV LAKY

Zatiaľ čo v prípade náterov na báze rozpúšťadiel dochádza k vytvrdzovaniu laku v dôsledku odparovania rozpúšťadla, vytvrdzovanie UV náterov sa uskutočňuje UV-svetlom.

Táto technika je bez VOC a môže sa stať alternatívou voči konvenčným náterom na báze rozpúšťadiel. V súčasnosti však existujú značné problémy pri dosahovaní správnej hrúbky nanášaného vrstvy. Okrem toho všetky povrchové chyby, ktoré sú výsledkom tohto procesu, ohrozujú elektrický výkon. Laky vytvrdzujúce UV žiarením majú nepríjemný zápach a pracovníci môžu byť na ne alergickí. Použité akryláty ďalej nemusia spĺňať požadovanú teplotnú odolnosť.

8.6.5 POVRCHOVÁ ÚPRAVA LAKU ZA TEPLA

Ako spojovacie laky sa môžu použiť rôzne typy materiálov:

- termoplasty - horúce taveniny, sú polyméry, ktoré sú kvapalné pri vyššej teplote. Pri zvýšenej teplote (> 100°C) sa horúca tavenina nanáša na závitový vodič ako tavenina. Horúca tavenina tuhne, keď je vodič pre vinutia ochladený. Táto technika je takmer bez rozpúšťadiel, okrem niektorých alkoholických látok v nátere,
- termosety - termosetový materiál sa nanáša cez prievlaky, ale vyžaduje nové stroje.

Aplikácia horúcich tavenín vyžaduje cirkulačné čerpadlá pre živici, ktoré pracujú pri teplotách približne 80 až 100°C. Testy vodičov s priemerom > 0,355 mm ešte nedokázali poskytnúť produkt, ktorý dokáže splniť minimálne poodolnosti, odolnosti proti oderu a stredovej sily izolačného filmu. Vzhľadom na vysoký obsah tuhých látok v produkte, ktorý vyžaduje menej izolačných vrstiev, zatiaľ nebolo možné dosiahnuť hrúbky izolácie s požadovanou presnosťou.

V dôsledku nedostatku výkonnosti, vysokých nákladov a technologických a bezpečnostných aspektov sa táto alternatíva ešte neosvedčila v praxi.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis	Aplikovateľnosť
Systém bez obsahu VOC	Lubrikanty bez obsahu VOC	Nie je použiteľný vo všetkých prípadoch, problematický je najmä pre tenké vodiče s priemerom ≤ 0.10 mm
Systémy so zníženým obsahom VOC	Vysoko pevný náter - lak s vysokým obsahom tuhých (pevných) látok	Neuplatňuje sa vo všetkých prípadoch, zvlášť problematický pri tenkých vodičoch
Optimalizácia procesu	Dobrá údržba Správna manipulácia s rozpúšťadlami	Uplatniteľné vo všetkých prípadoch podľa stavu techniky
Koncové odlučovacie zariadenia	Katalytická oxidácia	Uplatniteľné vo všetkých prípadoch podľa stavu techniky

IX. NANÁŠANIE LEPIDIEL

Činnosť "**nanášanie lepidiel**" je definovaná ako "akákoľvek činnosť, pri ktorej sa na povrch nanáša lepidlo, s výnimkou lepenia a laminovania spojeného s tlačiarenskými činnosťami". Táto štúdia je zameraná na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 5 t.

Táto činnosť nezahŕňa:

- laminovanie dreva a plastu - pozri činnosť XVI.,
- nanášanie náterov a laminovanie, ktoré súvisia s tlačou - pozri činnosť I.,
- použitie lepidla pri výrobe obuvi - pozri činnosť X.

9.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Nanášanie lepidiel je súčasťou mnohých technologických procesov v rôznych odvetviach priemyslu, napr. automobilový, papierenský, stavebný, kožiarsky alebo obuvnícky priemysel.

Namiesto splnenia emisných limitov či pre odpadové plyny alebo pre fugitívne emisie sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť redukčný plán podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR (karcinogénne látky s priradenými rizikovými vetami H350 a H350i, mutagénne látky s priradenými rizikovými vetami H340, alebo látky toxické pre reprodukciu s priradenými rizikovými vetami H360fd), ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.).

Vo všeobecnosti platí, že pokiaľ je to možné, musí prevádzkovateľ prípravky s obsahom CMR nahradiť menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

Lepidlá sa široko používajú na balenie výrobkov v rôznych odvetviach, ako napr. v potravinárskom, farmaceutickom, kozmetickom, technickom priemysle. Najlepšie používané adhezívne systémy v týchto odvetviach však neobsahujú rozpúšťadlá alebo obsahujú veľmi malé množstvo rozpúšťadla (1 - 2%). V potravinárskom priemysle sa spravidla používajú tavené lepidlá a na výrobu vlnitého papiera sa používajú lepidlá na báze škrobu.

Sektor, kde nie je možné nahradiť rozpúšťadlové lepidlá inými lepidlami, je výroba lepiacich pásov, ktoré majú širokú škálu funkcií a aplikácií vrátane ochrany povrchu, elektrickej izolácie, tepelnej izolácie, tesnenia HVAC, lekárskeho aplikácií atď. Priemysel „lepiacej pásky“ je hlavným spotrebiteľom lepidiel na báze rozpúšťadiel.

V **automobilovom odvetví** je použitie lepidiel dôležitejšie v dôsledku potreby znížiť hmotnosť vozidiel a vďaka vynikajúcim vlastnostiam adhézneho spojenia v porovnaní s inými možnosťami pripojenia (napríklad mechanickými upevňovacími prostriedkami). Systémy založené na rozpúšťadlách sa používajú len v obmedzenom rozsahu, pretože automobilový priemysel má prísne špecifické požiadavky. Viac sú využívané tavné lepidlá. Aplikácia tavných lepidiel sa zvyčajne vykonáva bodovo a nie ako súvislý film, a preto sa naň nevzťahujú požiadavky podľa prílohy č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

V **drevospracujúcom a nábytkárskom priemysle** sú pre lepenie masívneho dreva dôležité lepidlá, typické aplikácie zahŕňajú okenné rámy, spájanie hranolov, konštrukcie schodísk, okien a dverí atď.. Lepidlá sa používajú aj pri výrobe čalúneného nábytku. Systémy založené na rozpúšťadlách sa často používajú na lepenie pién (napríklad pri výrobe matracov), ale hlavná činnosť sa vykonáva s lepidlami na báze škrobu. Okrem toho sa procesy nanášania lepidiel používajú pri mnohých iných aplikáciách, napr. výroba kníh či textilný priemysel.

V **textilnom priemysle** sa bežne používa lepidlo na báze škrobu bez alebo s nízkym obsahom VOC, a preto emisie z tohto sektora sú zanedbateľné.

Široká škála lepidiel sa predáva tak, aby spĺňala celý rad aplikačných požiadaviek. Neexistuje štandardná klasifikácia lepidiel. Môžu byť klasifikované podľa ich základných surovín (napríklad polyuretánové, epoxidové, polyakrylátové lepidlá), podľa aplikácie (napríklad tavné, kontaktné lepidlá), použitia (papier, lepidlá na drevo) alebo typu rozpúšťadiel, ktoré sú obsiahnuté v lepidle.

Lepidlá majú tendenciu byť klasifikované podľa ich zloženia a/alebo spôsobu použitia:

- lepidlá na báze rozpúšťadiel,
- tuhé lepidlá – lepidlá s vysokým obsahom tuhých látok,
- vodné lepidlá (emulzie),
- tavné lepidlá,
- lepidlá vytvrdzované UV žiarením.

Organické rozpúšťadlá v lepidlách sa používajú na zlepšenie nanášania (úprava viskozity lepidla), ako aj na sušenie adhézneho spojenia.

9.1.1 LEPIDLÁ NA BÁZE ROZPÚŠŤADIEL

Podiel rozpúšťadla v konvenčnom lepidle na báze rozpúšťadla je medzi 60 a 75%. Lepidlá založené na rozpúšťadlách majú tú výhodu, že polyméry môžu voľne prúdiť pred vytvrdzovaním - čo umožňuje veľmi vysokú adhezívnu pevnosť, ktorú zatiaľ v niektorých prípadoch, nie je možné dosiahnuť pri použití náhrad.

Bežné typy adhezív na báze rozpúšťadiel sú nasledovné:

- aplikácie citlivé na tlak,
- bez citlivosti na tlak,
- kontaktné lepidlá.

Aplikácie citlivé na tlak sa používajú hlavne pre pásy a štítky. Medzi aplikácie bez citlivosti na tlak patria tmely. Kontaktné lepidlá sa používajú pri výrobe obuvi a na lepenie konštrukcií.

Na výrobu lepiacich pásov sa používa približne 50% lepidiel na báze rozpúšťadiel, ostatných 50% sa podieľa na iných aplikáciách, ako napríklad automobilový priemysel, výroba nábytku, výroba obuvi, laminácia, jednorazové výrobky.

9.1.2 LEPIDLÁ S VYSOKÝM OBSAHOM TUHÝCH LÁTOK

Tuhé lepidlá obsahujú až 60% tuhých látok a v závislosti od ich zloženia môžu obsahovať až 40% organických rozpúšťadiel. Tuhé lepidlá sú stále považované za lepidlá na báze rozpúšťadiel.

9.2 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 LÁTOK

9.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

V dôsledku širokej škály aplikácií sa používajú rôzne techniky - od manuálneho nanášania až po automatické nanášanie vo veľkých priemyselných zariadeniach. Charakteristiky procesu závisia od typu lepidla a od povrchu a geometrie substrátu, ktorý sa má potiahnuť.

Typické metódy potahovania lepidiel na báze rozpúšťadiel zahŕňajú postrekovanie, kefovanie a použitie škrabiek so zubami (ručné metódy) a valčekové lakovacie zariadenia a prietokové pištoly - ktoré môžu byť automatizované. Manuálne metódy sú časovo náročné a zriedka sa používajú v priemyselných aplikáciách.

Výroba lepiacich pásov je obzvlášť dôležitým príkladom použitia lepidiel na báze rozpúšťadiel. Lepiace pásy môžu byť jednoduché alebo obojstranné. Základ tvorí primer, ktorý najviac ovplyvňuje prínavosť pásky a obsahuje 95 až 98% rozpúšťadiel, napr. butanol. Priméry sú potrebné na to, aby sa zaručilo správne spojenie so substrátmi, ako napr. so sklom. Rozpúšťadlo primeru predstavuje menej ako 1% celkového obsahu rozpúšťadla v lepidle.

Striekacie pištoly sa zvyčajne používajú pre automobilové alebo priemyselné aplikácie tmelu a lepidla. Dodávajú vysoký prietok a poskytujú presnú kontrolu vysoko viskózných materiálov.

Pri výrobe lepiacich pásov sa zvyčajne používa systém valčekov. Poťahový materiál sa prenáša cez poťahovací valec na povrch pásky. Po potiahnutí sa lepidlo vysuší, ochladí a navíja na cievku.

Používajú sa aj tzv. lepiace spreje, ktoré sa často používajú pri výrobe nábytku.

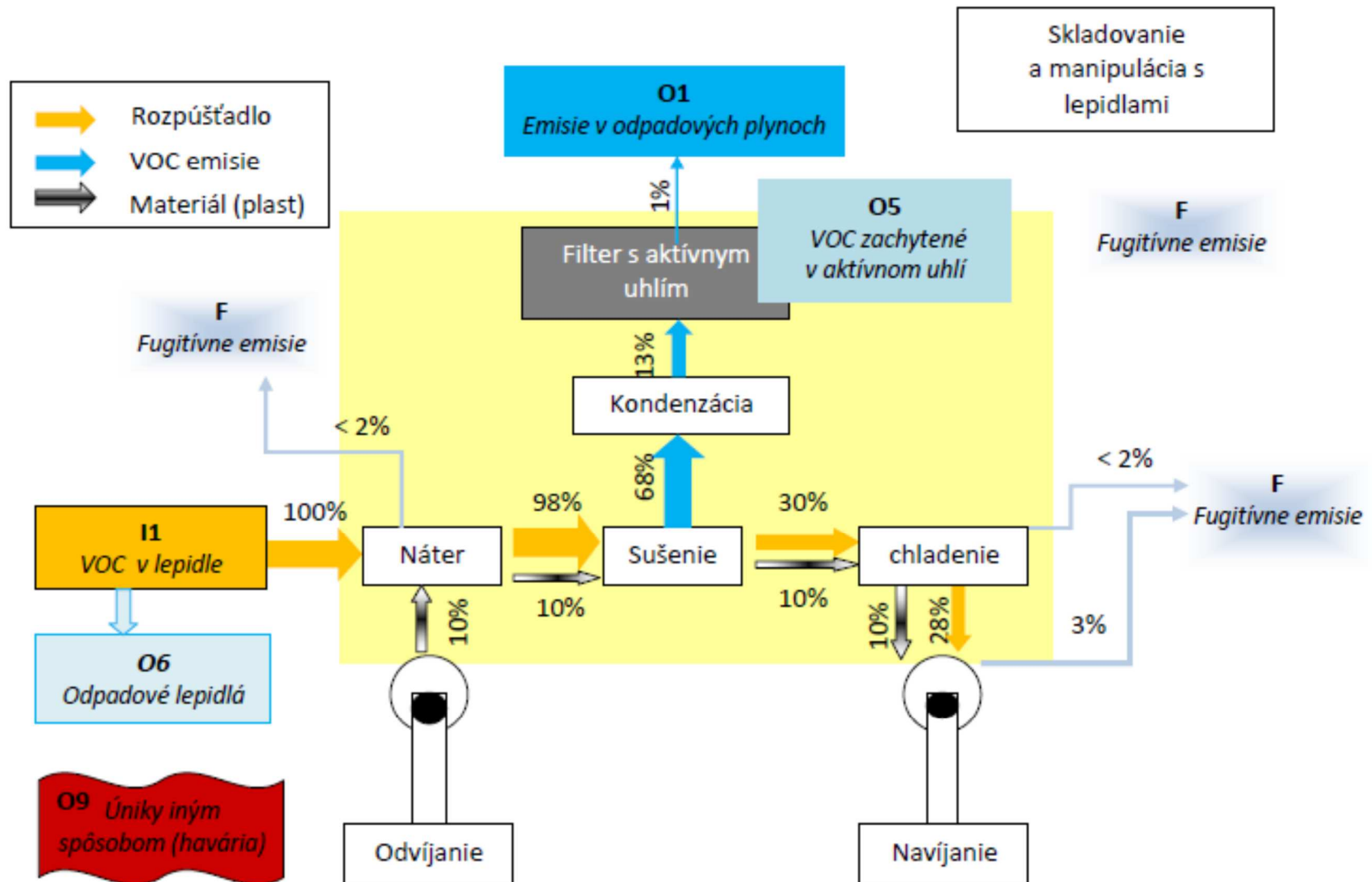
Jedna z možností zníženia emisií VOC by mohla spočívať v regulácii hrúbky vrstvy primeru pásky alebo v posune na menej škodlivé rozpúšťadlá, ako napr. zámena heptánov za izopropanoly.

V závislosti od štruktúry lepiacej pásky môže byť potrebných niekoľko krokov nanášania. Hlavná časť emisií VOC sa uvoľňuje počas sušenia, pričom hlavné množstvo VOC vo vzduchu je skvapalnené kondenzátorom a vo filtri s aktívnym uhlím končí len 1% vstupného množstva rozpúšťadla. Časť fugitívnych emisií vzniká počas potahovania, chladenia ale aj počas celej jej životnosti. Hmotnosť substrátu je len 10% lepidla na báze rozpúšťadla, s ktorým je potiahnutý.

Doba schnutia je kritickým funkčným parametrom pre väčšinu lepidiel. Lepidlo, ktoré sa vysuší príliš rýchlo, predtým, než sa dajú správne namontovať kusy, je problémom. Problémom je aj lepidlo, ktoré schne príliš dlho.

Bloková schéma výrobného procesu poskytuje zjednodušený prehľad jednotlivých technologických krokov a ilustruje hlavné body nanášania lepidiel a s tým súvisiacich emisií VOC.

9.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 16 – Part 2: Adhesive coating

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

9.3.1 CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Typické lepidlá na báze rozpúšťadiel obsahujú zmes rozpúšťadiel, často alifatických a/alebo aromatických uhľovodíkov, napr. toluén (najbežnejšie používaný), xylén, hexán, heptán, oktán, nafta, metylénchlorid, metyletylketón, n-butylacetát, minerálne destiláty a ich zmesi.

Toluén je klasifikovaný ako dráždivý pre pokožku, škodlivý pri nebezpečenstve vážneho poškodenia zdravia pri dlhodobej expozícii vdýchnutím.

9.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekursorami tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- po povrchovej úprave – nanášania lepidiel,
- vytvrdzovania a sušenia nanoseného náteru,
- čistenia technologického zariadenia.

Procesné a mimoriadne úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných lepidlách:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Hexán	110-54-3	H225 H304 H315 H336 H361f H373 H411	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Heptán	142-82-5	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Oktán	111-65-9	H225 H304 H315 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
		H410	Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Metylénchlorid	75-09-2	H315 H319 H336 H351	Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.
Metyletylketón (MEK)	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Butylacetát	123-86-4	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.

9.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Nasledujúca kapitola opisuje potenciálne náhrady za VOC (používajúce systémy s nízkym obsahom fluórovaných uhľovodíkov a VOC) a všetky súvisiace aplikačné technológie a/alebo špeciálne podmienky potrebné na ich použitie, ale tiež uvádza výhody a nevýhody v porovnaní so systémami, ktoré používajú rozpúšťadlá s vysokým obsahom VOC.

Možnosti nahradenia prípravkov inými a redukčné opatrenia sa musia posudzovať od prípadu k prípadu. V dôsledku veľkej rozmanitosti procesov a produktov, ktoré spadajú do tejto činnosti, neexistuje jediné riešenie na zníženie emisií.

Významné emisie VOC vznikajú pri aplikácii a následnom sušení lepidiel na báze rozpúšťadiel. Vo všeobecnosti existuje tendencia náhrady lepidiel na báze rozpúšťadiel lepidlami so zníženým obsahom OR alebo úplne bez rozpúšťadiel (napríklad tavné lepidlá). Pre niektoré druhy lepidiel bola však náhrada len čiastočná z dôvodu technických obmedzení alebo z dôvodu zachovania kvalitatívnych požiadaviek na produkt. Jedným sektorom, v ktorom sa stále používajú systémy založené na rozpúšťadlách, je výroba lepiacich pásov; tu bola náhrada systémov založených na rozpúšťadlách možná iba pre výrobky s nižšou kvalitou.

Tam, kde nie je možné vyhnúť sa používaniu systémov založených na rozpúšťadlách, sú najúčinnnejšie opatrenia na zníženie emisií VOC tie, ktoré vyplývajú z procesu nanášania a sušenia a zodpovedajúcich manipulácií, miešania a skladovania, optimalizácie výrobného zariadenia, odsávania vzduchu a inštalácie koncového odlučovacieho zariadenia.

9.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

9.4.1.1 LEPIDLÁ NA BÁZE VODY

Samotné vodné polyméry nie sú dostatočné na dosiahnutie optimálnej viskozity a lepidivé živice sú potrebné na zlepšenie adhézie na rôzne materiály. V mnohých prípadoch je možné použiť tie isté elastoméry a látky na zlepšenie príľnavosti ako tie, ktoré sa používajú v systémoch založených na rozpúšťadlách.

Suroviny na báze vodných lepidiel sú dostupné v suchom a mokrom stave. Lepidlo v suchej forme má o 65% menej objemu a 75% nižšiu hmotnosť ako lepidlo na báze rozpúšťadla - v dôsledku toho sú náklady na dopravu relatívne nízke.

Nevýhodou prepravy v suchom stave je to, že sa musí formulovať na mieste - čo si vyžaduje veľké vodotesné miešacie nádrže s nehrdzavejúcim potrubím, armatúrami a miešadlami a čerpadlami z nehrdzavejúcej ocele. Tým sa zvyšujú náklady na prevádzku. Pripravené zmiešané vodné lepidlá majú zhruba rovnaký objem a hmotnosť ako lepidlo na báze rozpúšťadla a náklady na dopravu sú podobné.

Vodné lepidlá nie sú v širokom rozsahu použiteľné ako lepidlá na báze rozpúšťadiel kvôli ich nižším výkonom; napríklad majú obmedzenejší rozsah prevádzkových teplôt.

Investičné náklady na aplikácie vodného lepidla sa odhadujú na ~ 8% nižšie ako pri konvenčných systémoch s rozpúšťadlom. Vyššie náklady na systémy založené na rozpúšťadlách vyplývajú z potreby elektrických zariadení s ochranou proti výbuchu a systémov regulácie emisií a poplatkov za zneškodňovanie odpadu.

Prevádzkové náklady na systémy na báze vody aj na báze rozpúšťadiel sú približne rovnaké - okrem nízkych nákladov na energiu, ktoré sú spôsobené chýbajúcimi technológiami znižovania emisií pre vodné systémy.

Vodotesné lepidlá môžu byť úplne bez rozpúšťadiel, ale často obsahujú okolo 0,5% rozpúšťadla ako zmäkčovadla, aby sa zlepilo lepené spojenie. Trpia rastom plesní a majú sa skladovať nad bodom mrazu (treba sa vyhnúť viacerým cyklom zmrazovania a rozmrazovania).

V porovnaní s lepidlami založenými na rozpúšťadlách najdôležitejším rozdielom je ich nižšia cena - približne 15 - 20% oproti konvenčným výrobkom. Množstvo tuhých látok v obidvoch lepidlách je približne rovnaké.

9.4.1.2 TAVNÉ LEPIDLÁ

Tavné lepidlá sú pri izbovej teplote pevné a pred použitím sa musia zohrievať na 100 - 250°C. V praxi sa horúca tavenina aplikuje na substrát a časti, ktoré sa majú lepiť a rýchlo sa spojí. Pri chladení a spevňovaní účinne taví väzbu. Pracovná doba sa pohybuje od niekoľkých sekúnd až po niekoľko minút.

Taveniny sú dostupné vo forme fólie, ako granulát alebo v tvare bloku, či ingotu (odliatku v podobe ihlana alebo kužľa). Lepidlo sa potom spracuje (roztaví - skvapalní) v taviacom zariadení a aplikuje sa dýzami.

Tavné lepidlá sú 100% bez rozpúšťadiel. Nemôžu byť použité v rovnakých širokých teplotných rozsahoch ako lepidlá na báze rozpúšťadiel a nemajú rovnakú vysokú kvalitu. Preto je tavné lepidlo vhodné len pre nižšiu kvalitu balenia a maskovacích pásov a nemôže úplne nahradiť lepidlá na báze rozpúšťadiel.

Hlavnou výhodou tavných lepidiel je, že sa môžu zviazať s akýmkoľvek substrátom. Sú približne o 80% lacnejšie ako lepidlá na báze rozpúšťadiel a zodpovedajúce náklady na zariadenie sú o 50 - 70% nižšie - pretože nie sú potrebné ani sušičky, ani odlučovacie zariadenia na znižovanie emisií. Výhodnými vlastnosťami tavných lepidiel v porovnaní so systémami založenými na rozpúšťadlách je nízky zápach, dobrá rozpustnosť a vynikajúca tepelná stabilita. Ich nevýhodou potreba vykurovacích zariadení a súvisiace nákladov na energiu.

9.4.1.3 UV VYTVRDZOVACIE LEPIDLÁ

Väčšina lepidiel určených na vytvrdzovanie UV žiarením je úplne bez rozpúšťadiel, avšak pre niektoré aplikácie môžu vytvrdzovacie UV lepidlá stále obsahovať rozpúšťadlá na zníženie viskozity. Pozostávajú z dvoch zlúčenín: jedna je samotná adhezívna živica a druhá je fotoiniciátor. Akonáhle je fotoiniciátor vystavený ultrafialovému svetlu, prechádza

chemickou reakciou a vytvára vedľajšie produkty, ktoré spôsobujú tvrdnutie lepidla. Vykurovanie sa nevyžaduje. UV vytvrdzovacie lepidlá sa môžu používať so širokou škálou materiálov ako sú keramické, kompozitné materiály, betón, tkanina, sklo, kov, papier, plastová guma alebo vlna.

UV vytvrdzovacie lepidlá majú vysokú súdržnosť a vysokú priľnavosť, ale ťažko sa používajú, ak nie sú materiály, ktoré sa majú kombinovať, transparentné pre UV svetlo. UV svetlo môže byť vystavené okraju spojenia a reakcia môže prebiehať cez celý objem lepidla, ale to môže trvať hodiny alebo dni. Ďalšie možnosti zahŕňajú výrobky s oneskoreným vytvrdzovaním, ktoré môžu byť aktivované UV svetlom na iniciovanie vytvrdzovania pred umiestnením kusov, ktoré sa majú spojiť.

Výhody vytvrdzovania lepidla UV sú:

- jednoduché použitie,
- konzistentnosť procesu a flexibilita,
- znížený dopad na životné prostredie,
- dostupnosť vysoko výkonných materiálov.

Vytvrdzovacie lepidlá UV sa nemôžu použiť na vytvrdzovanie cez nepriehľadné materiály. Niektoré UV vytvrdzovacie lepidlá (konkrétne epoxidové lepidlá) však potrebujú iba začiatočný UV lúč na spustenie reakcie. Po začatí reakcie na vytvrdzovanie, katalyzátor - obsiahnutý v náteru - podporuje ďalšie vytvrdzovanie lepidla. Preto môžu byť nepriehľadné materiály navzájom spojené, len ak je časť vystavená UV žiareniu - dokonca aj doba vytvrdzovania môže trvať hodiny alebo dni. Tento proces je známy ako "tieňové" vytvrdzovanie.

Epoxidové lepidlá s prísadami môžu mať elektrickú a tepelnú vodivosť. Akrylátové lepidlá majú schopnosť vytvrdzovania iba tam, kde sú vystavené UV žiareniu a ponúkajú možnosť selektívneho vytvrdzovania.

9.4.1.4 POUŽITIE PRIMEROV BEZ VOC

Primery sa používajú na predbežnú úpravu povrchu. Teraz sú k dispozícii produkty, ktoré obsahujú iba rozpúšťadlá s veľmi nízkym tlakom pár a preto nie sú kvalifikované ako VOC. Primery bez VOC sa často používajú v kombinácii s reakčným adhezívom.

9.4.2 SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

9.4.2.1 POUŽITIE LEPIDIEL S VYSOKÝM PODIELOM TUHÝCH LÁTKO

Lepidlá s vysokým podielom tuhých látok sa často používajú na spájanie piien, ako napríklad pri výrobe matracov. Napriek tomu, že systémy na báze vody sú k dispozícii pre niektoré aplikácie, úplné nahradenie nie je možné z technických dôvodov. Lepidlá sa aplikujú na povrchy, ktoré sa majú skombinovať pod tlakom a ktoré sa musia okamžite spojiť - v súčasnosti je to možné len pri lepidlách obsahujúcich rozpúšťadlá.

9.4.2.2 POUŽITIE LEPIDIEL S NÍZKYM OBSAHOM VOC

V súčasnosti nie je možné celý rad lepidiel (hlavne pások a štítkov) na báze rozpúšťadiel nahradiť tavnými lepidlami, alebo lepidlami vytvrdzovanými pomocou UV žiarenia, či lepidlami na báze vody. Technický vývoj však znižuje podiel produktov na báze rozpúšťadiel. Tieto produkty však môžu ešte stále obsahovať až 20% organického rozpúšťadla - aby zlepšili aplikáciu alebo lepiace vlastnosti. V prípade primerov je obsah rozpúšťadla medzi 10 až 15% a disperzné lepidlá môžu mať obsah reziduálneho rozpúšťadla 2 až 10%.

9.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Pre zníženie emisií VOC z nanášania lepidiel sa môžu použiť preventívne opatrenia, zlepšenia procesov a techniky znižovania, ak nie je možná náhrada VOC. Nasledujúce opatrenia sa bežne uplatňujú pri procese nanášania lepidiel:

- využívanie dvojzložkových lepidiel bez organických rozpúšťadiel zložených zo živice a vytvrdzovača,
- použitie lepidiel tavených zo syntetických kaučukov a živíc bez použitia organických rozpúšťadiel,
- v prípade nanášania lepidiel striekaním - používanie striekacích pištolí s riedeným lúčom nástreku,
- zbytočne nezvyšovať odporúčaný tlak vzduchu v striekacej pištoli,
- iné, bližšie nešpecifikované, opatrenia.

9.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

Výber vhodných opatrení na znižovanie emisií závisí viac od parametrov procesu, ako je prietoková rýchlosť, koncentrácia (a to, ako sa menia), ako sú ekonomické náklady konkrétneho opatrenia a/alebo prístupu.

9.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

9.6.1.1 REGENERAČNÉ ZARIADENIA

Regeneračná oxidácia má tendenciu byť efektívnejšia, pretože využíva obnovenú energiu na predhrievanie prichádzajúceho procesného vzduchu do oxidačných teplôt (~ 800°C). V dôsledku toho sú jeho prevádzkové náklady výrazne nižšie ako pri rekuperačných oxidačných systémoch. Regeneračné termické oxidačné systémy sú obzvlášť účinné pre procesné prúdy s nízkym obsahom rozpúšťadla, ale ich prevádzkové náklady závisia vysoko na účinnosti výmenníka tepla. Regeneračné termické oxidačné systémy sa široko používajú, pretože sú relatívne necitlivé na zloženie rozpúšťadiel v procesnom vzduchu a koncentrácii.

9.6.1.2 REKUPERAČNÉ ZARIADENIA

Rekuperačné systémy sú praktické, ak sa teplo výfukových plynov zo zariadenia môže použiť v rôznych oblastiach zariadenia. Používajú sa hlavne na malé prietoky. Vzhľadom na ich vysokú cenu nie sú nákladovo efektívne. Často sa používajú v kombinácii s katalytickými oxidačnými systémami.

Termické oxidačné systémy sa používajú na vstupné koncentrácie medzi 120 g/Nm³. Účinnosť eliminácie VOC je až 99,9%. Minimálna koncentrácia VOC pre oxidačný proces, keď je proces autotermický 1 - 2 g/Nm³.

9.6.1.3 CHLADIACI KONDENZÁTOR

Chladiaci kondenzátor pracuje najlepšie s odpadovými plynmi s vysokými koncentraciami VOC. Vzduchový prúd sa ochladí pod rosným bodom rozpúšťadla. Potom sa rozpúšťadlo kondenzuje a môže sa opätovne použiť. Vyčistený prúd vzduchu opúšťajúci kondenzátor bude stále obsahovať určité rozpúšťadlo. V systéme uzavretej slučky sú celkové emisie rozpúšťadiel výrazne znížené. Ak systém používa vzduch, je potrebné dbať na to, aby koncentrácia rozpúšťadla vo vzduchu bola nižšia ako 5% dolného limitu výbušnosti. Pri použití inertných plynov (to je N₂) môžu byť použité koncentrácie až do 50% dolného limitu výbušnosti a táto možnosť znižuje čas sušenia a dĺžku sušičky. Nevýhodou používania inertných plynov je požadované vyplachovanie a naplnenie systému inertným plynom po každom prestoji alebo výpadku zariadenia.

9.6.2 OPTIMALIZÁCIA VÝROBNÝCH PROCESOV

Fugitívne emisie VOC môžu vzniknúť pri skladovaní a manipulácii s rozpúšťadlami. Najbežnejšie využívanými sú opatrenia na zhromažďovanie výparov unikajúcich z aplikačných systémov, sušiacich priestorov, skladovacích a manipulačných priestorov atď. v miestnych odsávacích ventilátoroch a ich odvedenie na následnú úpravu alebo znižovanie VOC.

K dispozícii je široká škála osvedčených postupov a zlepšenia procesov zameraných hlavne na znižovanie emisií, ako sú nasledujúce (nie vyčerpávajúce):

- zvýšená efektívnosť z optimalizovaných aplikačných technológií,
- zber organických znečisťujúcich látok z rôznych distribuovaných zdrojov s použitím miestnych odsávacích ventilátorov na následnú kontrolu bodových a fugitívnych emisií,
- spätné odvodušňovanie do nádrží pri plnení zásobníkov,
- vylepšené systémy zberu odpadového vzduchu,
- používanie uzatvorených alebo krytých aplikačných systémov,
- použitie uzavretých kontajnerov na prepravu a prechodné skladovanie rozpúšťadiel,
- používanie zariadení na zhromažďovanie kvapalín a plynov s uzavretou slučkou na čistenie reaktorov a iných zariadení,
- zavádzanie systémov prevencie úniku.

9.6.3 ORGANIZAČNÉ OPATRENIA

Nasledujúce prevádzkové opatrenia sú zamerané na zníženie emisií VOC:

- optimalizácia parametrov procesu,
- efektívne plánovanie výroby a údržby,
- znížené množstvo uložených rozpúšťadiel.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez obsahu VOC	Použitie: <ul style="list-style-type: none"> - Lepidlá na báze vody - Tavné lepidlá - Lepidlá vytvrdzujúce UV žiarením - Primery bez VOC
Systémy so zníženým obsahom VOC	Zníženie obsahu VOC pomocou: <ul style="list-style-type: none"> - Lepidiel s vysokým podielom tuhých látok - Výrokov s nízkym obsahom VOC
Optimalizácia procesu	<ul style="list-style-type: none"> - Preventívna údržba a optimalizácia manipulácie s lepidlami - Zlepšený zber odvádzaného vzduchu - Správna manipulácia s rozpúšťadlami
Koncové odľučovacie zariadenia	<ul style="list-style-type: none"> - Termická oxidácia (regeneratívna /rekuperatívna) - Vymrazovanie a opätovné použitie rozpúšťadla

X. VÝROBA OBUVI

10.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Oblasť **výroby obuvi** pozostáva z malých a stredných podnikov. Trh sa vyznačuje silnou segmentáciou a malou výrobou, s výnimkou niekoľkých veľkých výrobcov, hlavne športovej obuvi. Väčšinu produkcie zabezpečujú malé, niekedy až zákazkové podniky, ktoré nevyrábajú obuv sériovo – napr. protetická alebo zdravotná obuv.

Najvýznamnejším zdrojom emisií VOC v tomto priemyselnom sektore je používanie lepidiel na báze rozpúšťadiel.

10.1.1 MÓDNA OBUV

Pri výrobe módnej obuvi sa kombinuje veľa rôznych materiálov a použité materiály sa nie vždy dajú jednoducho zlepíť (sú to kombinácie dreva, syntetiky, plastov, korku, atď.). Toto platí najmä pre dámsku módnou obuv. Navyše tvar podrážky môže byť veľmi zakrivený v porovnaní s bežnými vychádzkovými topánkami, čo si vyžaduje špeciálne väzbové vlastnosti (napríklad vysokú schopnosť počiatočnej väzby). Tento technický problém je najľahšie riešiteľný použitím lepidiel obsahujúcich rozpúšťadlá.

Z tohto dôvodu sú teda emisie VOC najvyššie počas montáže podošvy (spájajúcej "módne" materiály (> 40%). Druhou emisne najhoršou výrobnou operáciou je finalizácia obuvi - farbenie, ozdobné lakovanie atď. – počas ktorého sa uvoľňuje približne 20% z celkového množstva emisií VOC.

Nahradenie lepidiel na báze rozpúšťadiel lepidlami so zníženým obsahom organických rozpúšťadiel je možné, ale roztoky musia byť individuálne prispôbené špecifickým požiadavkám zákazky a nie je možné použiť generické roztoky

Generický roztok je roztok obsahujúci zložky, ktoré nie sú chránené patentom. Ide o prípravky, ktorých patent stratil platnosť alebo vôbec neboli chránené patentom. Z hľadiska účinku sú generické roztoky rovnako účinné ako originálne prípravky. Sú však oveľa lacnejšie, pretože do ich ceny sa nezapočítavajú náklady na výskum a vývoj originálneho prípravku.

10.1.2 PRACOVNÁ, BEZPEČNOSTNÁ A VYSOKOHORSKÁ OBUV

Na pracovnú, bezpečnostnú a vysokohorskú obuv (tzv. „ťažká“ obuv) sú kladené vysoké nároky nie len na kvalitu, ale aj bezpečnosť a odolnosť, predovšetkým vodotesnosť. Z tohto dôvodu musia byť lepiace vlastnosti materiálov nadpriemerné a materiály sa najskôr halogenizujú, aby sa zvýšila ich schopnosť lepenia. Tento proces generuje asi 11% celkových emisií VOC, ktoré sú, v porovnaní s módnou obuvou, vysoké, kde emisie z tohto kroku zvyčajne predstavujú okolo 1% z celkových emisií.

Lepidlá na báze vody sú ťažko použiteľné, pretože halogenačné činidlá vyvíjajú kyselinu chlorovodíkovú, ktorá reaguje s vodou v lepidlách a zníži tak jeho väzbové vlastnosti. Používané sú preto predovšetkým lepidlá na báze rozpúšťadiel.

Aby sa zabezpečila vodotesnosť, nie je možné používať vodouriediteľné lepidlá a tak sa príprava a predbežná povrchová úprava zvrškov tohto druhu obuvi významne spolupodieľa na mimoriadne vysokých celkových emisiách VOC - asi 30% podiel z celkových emisií je produkovaných práve počas prípravy a predbežnej povrchovej úpravy.

10.1.3 DETSKÉ TOPÁNKY

Podrážky detských topánok sú zvyčajne vstrekané. Emisie VOC počas ich výroby sú, oproti výrobe módnej a pracovnej obuvi, preto pomerne nízke. Napriek tomu sa značná časť emisií uvoľňuje počas čistenia foriem. Pri výrobe detskej obuvi toto množstvo predstavuje cca 0,4% z celkových emisií VOC. Pri výrobe módnej, resp. „ťažkej“ obuvi, sa táto technologická operácia podieľa na celkových emisiách VOC približne 41% pri výrobe módnej obuvi a 24% pri výrobe „ťažkej“ obuvi.

Pretože vstrekovanie je možné použiť len v prípade plochých podrážok, je táto technika aplikovateľná len pre malý rozsah topánok vyrábaných vo veľkom objeme - napríklad pre "tenisky", ale nie však pre väčšinu dámskej módnej obuvi.

Pri výrobe detskej obuvi sa na celkových emisiách VOC takmer 54% podieľajú dokončovacie práce. Je to kvôli finalizácii a módnemu farbeniu, kde sa používajú len prípravky s obsahom organických rozpúšťadiel a ich substitúcia inými prípravkami, bez vplyvu na kvalitu, nie je technologicky možná.

10.2 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 LÁTOK

10.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Typická streetová obuv pozostáva z 50 - 150 častí: podošvy, päty, pätovej výstuže, atď. Tieto sú vyrábané oddelene dodávateľmi komponentov a pozostávajú z rôznych materiálov, napr. textil, plasty a koža. Tieto materiály sa líšia svojimi technologickými vlastnosťami (ako sú lepiace vlastnosti).

Výrobný proces sa líši v závislosti od typu vyrobenej obuvi (napríklad detské topánky, trekkingové topánky, módne street topánky alebo športová obuv).

Požiadavky na kvalitu spojenia jednotlivých častí sa líšia v dôsledku rôzneho tvaru dielov a ich funkcie. Jednotlivé časti hornej časti topánky môžu byť pružné alebo statické, niektoré časti môže byť mäkké alebo môžu vyžadovať vysokú pevnosť v ťahu. Lepidlá sa musia aplikovať na švy (prekrývajúce sa oblasti, ktoré sa môžu líšiť veľkosťou, čo ovplyvňuje množstvo použitého lepidla.

Preto sa v tomto odbore používajú rôzne techniky a lepiace systémy. Len asi 10% používaných lepidiel je založených na rozpúšťadlách. Zvyšné lepidlá sú buď disperzie (70%) alebo tavné (10%).

Topánky Ago typu (najbežnejší typ) sú viazané pomocou tavných lepidiel, zatiaľ čo topánky Vertical-Welt a topánky typu Strobel sú šité bez potreby lepenia. Malé množstvo lepidiel na báze rozpúšťadiel sa používa v prípade vodotesnej topánky Ago typu, aby sa utesnila medzera medzi stielkou a podrážkou.

Podpätky, ortopedické ponožky, stielka a odnímateľná stielka atď. sú pokryté kožou alebo závesom v oddelení pre prípravu jedinej látky. Tieto diely sú pripravené na neskoršie upevnenie. Spojenie sa občas uskutočňuje pomocou disperzií alebo horúcich tavenín, avšak na lepenie zakrivených častí (ktoré sú typické) sa musia použiť lepidlá na báze rozpúšťadiel.

Okrem lepidiel sa musí použiť "halogenátor" (povrchová úprava založená na rozpúšťadlách na zdrsnenie materiálu) na predbežné ošetrenie podrážok, aby sa zabezpečila silná adhézia adhéznej vrstvy k podrážke.

Adhezívna technika zahŕňa predbežnú úpravu topánky dvojzložkovým lepidlom. Tento predbežný náter nasiakne do kože a slúži na vytvrdzovanie vlákien. Po odparení rozpúšťadiel sa aplikuje vrstva hlavného náteru. Podrážka je zvyčajne už predbežne ošetrovaná jediným výrobcom a dodávateľom. Prilepenie topánky a podošvy sa uskutočňuje pomocou metódy aktivácie za tepla: keď sa predtým natreté materiály ohrejú, lepidlá sa spoja.

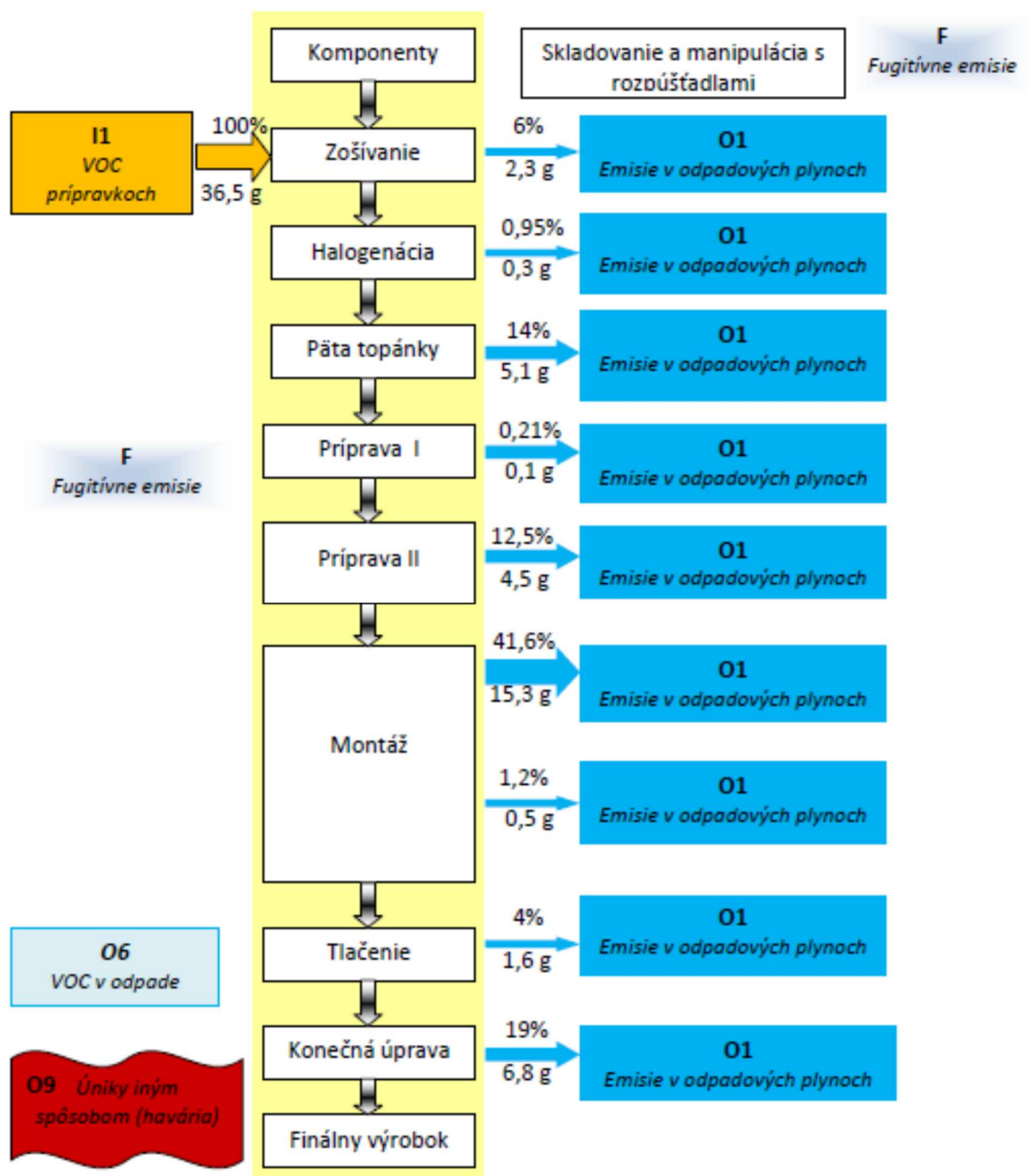
Lepidlá na báze rozpúšťadiel poskytujú lepšiu pevnosť v ťahu v porovnaní s disperziami a preto sú jedinými lepidlami používanými pri montáži podrážok. Typicky sa používajú polyuretánové a neoprénové lepidlá.

Vstrekovanie zahŕňa priame tvarovanie podošvy na hornú časť topánky a stielku. Táto technika je bezleповá; skvapalnený suchý materiál slúži ako spájací materiál, pretože sa ochladzuje a vytvrdzuje. Niektoré rozpúšťadlá sa však môžu vyžadovať na čistenie podošvy.

Pri finalizácii sa vykonáva farbenie, brilantné lakovanie a cementovanie ortopedických vložiek do topánky. Vo všeobecnosti sa používajú disperzie (farby a laky na báze vody, latexové lepidlá). Pre sandále je podrážka spojená s lepidlami obsahujúcimi rozpúšťadlá. Farbivo a lakovanie môžu obsahovať aj rozpúšťadlá.

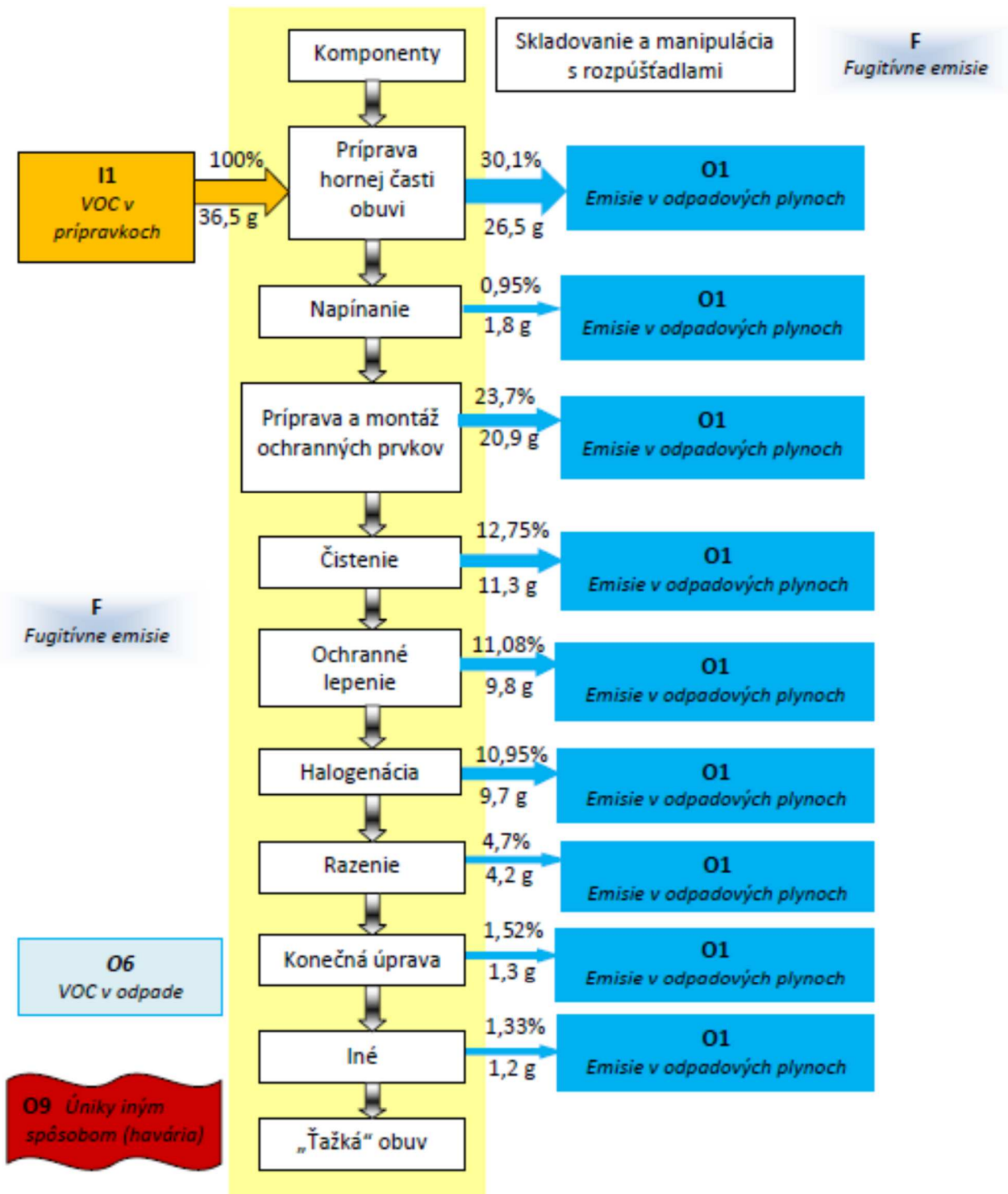
10.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

10.2.2.1 VÝROBA MÓDNEJ OBUVI

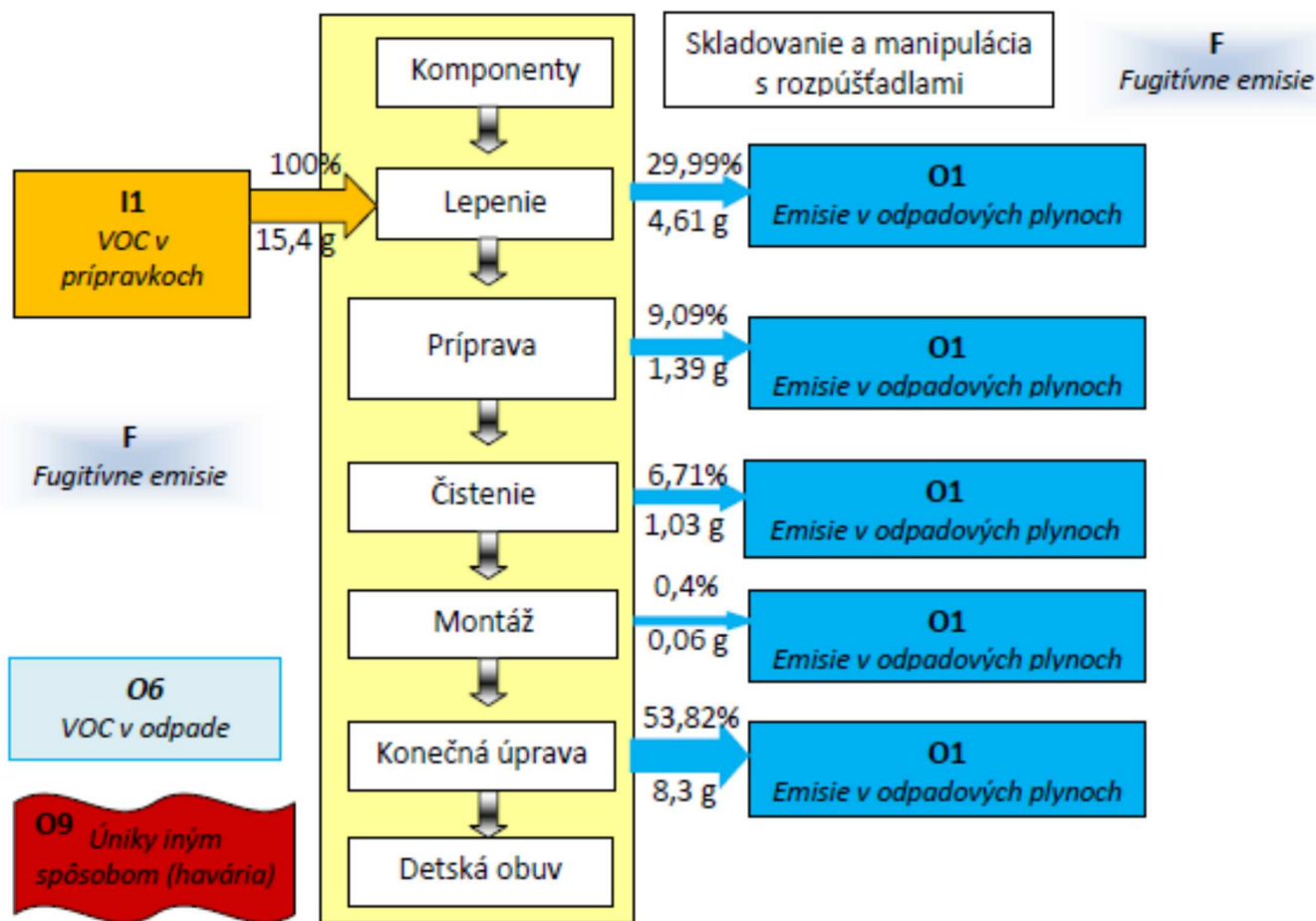


Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 14: Footwear manufacture

10.2.2.2 VÝROBA „ŤAŽKEJ“ OBUVI



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 14: Footwear manufacture



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 14: Footwear manufacture

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

10.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

Vysoký podiel používaných lepidiel na báze rozpúšťadiel je spôsobený tým, že tieto lepidlá ponúkajú vysokú lepiacu silu ihneď po aplikácii - to je dôležité, pretože často sú spojené materiály napnuté. Po vytvrdnutí musia lepiace väzby odolávať vysokým mechanickým namáhaniam a nesmú byť citlivé na vodu. A lepidlá na báze rozpúšťadiel spĺňajú tieto požiadavky.

Obsah rozpúšťadiel v lepidlách sa pohybuje v rozmedzí od 70% do 80%. Rozpúšťadlá používané v polyuretánových systémoch zahŕňajú acetón, butanón, MEK a etylacetát. Rozpúšťadlá používané pre neoprénové lepidlá môžu obsahovať hexán, cyklohexán, heptán, ketóny a etylacetát.

Vysoký obsah rozpúšťadiel v týchto lepidlách zabezpečuje dobrú penetráciu lepidla do kožených vlákien.

Lepidlá na báze vody sú založené hlavne na polyuretáne, prírodnom alebo syntetickom kaučuku s disperzným činidlom vody. Tieto lepidlá sú tiež známe ako "latexové lepidlá" alebo "disperzie". Väčšina lepidiel na báze vody je bez VOC, s výnimkou niekoľkých výrobkov obsahujúcich až 2% VOC.

Horúce taveniny sú bezrozpúšťadlové systémy na báze polyesteru, polyamidu a vinylacetátu. Výber tohto typu lepidla závisí od procesu a teplotnej citlivosti spojovaných materiálov.

Na zabezpečenie toho, aby materiály (napríklad niektoré kaučuky a textílie) vykazovali dobré väzbové vlastnosti, sa môžu používať halogenačné činidlá. **Halogenizátory** tvoria až 100% VOC.

Materiály na finálnu úpravu povrchu (farbiaci a lakovací materiál) môžu obsahovať rozpúšťadlá.

10.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri aplikácii kože na obuv sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel pre rôzne výrobné postupy, napr. halogenizátory na predbežnú úpravu a lepidlá na lepenie prekrývajúcich sa plôch, spájanie stielky, topánky a podrážky.

V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekuzormi tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- výrobného procesu,
- čistenia technologického procesu.

Technologické a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne nachádzajú v používaných prípravkoch pri výrobe obuvi:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
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.
Metyletylketón (MEK; butanón)	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Hexán	110-54-3	H225 H304 H315 H336 H361f H373 H411	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podозrenie z poškodzovania plodnosti. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Cyklohexán	110-82-7	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Heptán	142-82-5	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.

10.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Najväčší potenciál na zníženie emisií VOC pri výrobe obuvi má nahradenie tradičných lepidiel na báze rozpúšťadiel tavnými lepidlami používanými za tepla alebo použitím lepidla na báze vody. Aplikovateľnosť týchto systémov závisí od typu vyrábanej obuvi, použitých materiálov a predovšetkým od očakávaného výkonu lepidla.

Zmeny v procese môžu celkom zabrániť potrebe lepidiel. Môže sa použiť namiesto lepenia podošvových častí vstrekovanie. Táto technika je však uplatniteľná iba na obmedzený segment trhu - topánky s rovinnou podrážkou a jednotnou farbou (hlavne pre módnou obuv s vysokou produkciou).

K ďalšiemu zníženiu emisií VOC môže viesť:

- optimalizácia manipulácie s rozpúšťadlami a lepidlami,
- zdokonalenie, resp. modernizácia výrobného vybavenia,
- zmeny techniky nanášania lepidla.

Nahradenie lepidiel na báze rozpúšťadiel je ťažšie pri výrobe obuvi s vysokou záťažou, ako sú ťažké pracovné topánky alebo bezpečnostná obuv alebo turistická, či vysokohorská obuv. V prípade takýchto zariadení je menej pravdepodobné, že budú schopné splniť emisné limitné požiadavky bez použitia systémov na čistenie odpadových plynov, systémom termickej oxidácie, biofiltrácie alebo adsorpcie.

Ďalšie možnosti sú:

- využívanie dvojzložkových lepidiel bez organických rozpúšťadiel zložených zo živice a vytvrdzovača,
- použitie lepidiel tavených zo syntetických kaučukov a živíc bez použitia organických rozpúšťadiel.

Všeobecný prehľad o možnostiach náhrady VOC vo všetkých výrobných krokoch pri výrobe obuvi je uvedený v nasledovnej tabuľke:

Výrobný krok	Možnosť nahradenia VOC
Príprava a rezanie	Systémy bez obsahu VOC
Lepenie	Použitie tavných lepidiel
Povrchová úprava hornej časti obuvi	Prípravky na báze vody (bez obsahu VOC)
Podkladový náter	Prípravky na báze vody (bez obsahu VOC)

Výrobný krok	Možnosť nahradenia VOC
Hlavný náter	Prípravky na báze vody (bez obsahu VOC)
Finalizácia	Prípravky na báze vody (bez obsahu VOC) alebo pasty so zníženým obsahom rozpúšťadiel

10.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

10.4.1.1 NÁHRADA HALOGENIZÁTOROV OBSAHUJÚCICH ROZPÚŠŤADLÁ

Pre materiály, ktoré si vyžadujú predbežnú úpravu halogenizátormi, boli vyvinuté dvojzložkové systémy bez rozpúšťadiel, ktoré nahrádzajú bežne používané halogenačné činidlá s obsahom VOC až do 100%.

Využívanie halogenačných činidiel bez rozpúšťadiel má nevýhodu, že musia byť použité do jedného pracovného dňa. Navyše halogénizátory bez rozpúšťadiel sú veľmi reaktívne a počas používania sa obsah chlóru rýchlo odparuje, čo spôsobuje, že je potrebné pracovať v extrakčných digestoroch. Halogénizátory bez rozpúšťadiel dosahujú dobré výsledky v laboratórnych podmienkach, avšak praktická aplikácia vyžaduje testovanie a optimalizáciu pre každý jednotlivý proces.

10.4.1.2 VŠEOBECNÁ NÁHRADA PRÍPRAVKOV OBSAHUJÚCICH ROZPÚŠŤADLÁ

Alternatívy k lepidlám založeným na rozpúšťadlách sú k dispozícii pre niektoré, ale nie pre všetky procesné kroky alebo pre všetky druhy obuvi. Systémy založené na rozpúšťadlách sú stále potrebné na lepenie ťažko namáhaných kožených dielov alebo na obuv, ktorá musí spĺňať špeciálne požiadavky, napríklad na vysokohorské topánky alebo špeciálnu obuv, ako sú napríklad topánky pre hasičov, pracovná alebo bezpečnostná obuv.

Ak sa na spodnú výplň podošvy používajú syntetické materiály so slabou spojivovou charakteristikou, nie je možné nahradiť lepidlá na báze rozpúšťadiel inými.

Horné časti topánky, ktoré sú najmenej namáhané, je možné upevniť samolepiacimi nátermi. Ostatné lepenie (napríklad prekrývajúce sa oblasti, sandále) môžu stále vyžadovať použitie lepidiel na báze rozpúšťadiel.

Väčšina lepidiel na báze rozpúšťadiel sa používa na lepenie podrážok a topánok. Alternatívne môžu byť podrážky a vložky fixované pomocou lepidiel na báze vody alebo tavných lepidiel bez obsahu VOC.

Namiesto lepidiel na báze rozpúšťadiel sa môžu aplikovať lepidlá na báze vody alebo horúce taveniny všeobecne na vnútorné, resp. skryté časti topánky (napríklad na stielky alebo ortopedické vložky). To však nie je možné pre silne zakrivené povrchy, v ktorých sa musia použiť polyuretánové lepidlá na báze rozpúšťadiel.

Pre málo namáhanú kožu (napr. módna dámska obuv) sú dostupné aj bezrozpúšťadlové systémy na báze vody.

10.4.1.3 POUŽÍVANIE TAVNÝCH LEPIDIEL

Všeobecná použiteľnosť tavných lepidiel závisí od procesu a teplotnej citlivosti spojovaných materiálov. Vo všeobecnosti je možné použiť horúce taveniny na báze polyesterových a polyamidových tavenín, hoci na utesnenie nepriepustných topánok je potrebné použiť polyuretánové lepidlá na báze rozpúšťadiel.

Pre lepenie výstužných materiálov, ako sú špičky, sú k dispozícii alternatívy bez rozpúšťadiel vo forme vystužených materiálov potiahnutých horúcou taveninou.

Na spájanie podrážok je možné použiť reaktívne horúce taveniny, najmä pre rovné podrážky. Pre tento jediný typ môžu byť horúce taveniny ekonomicky aplikované pomocou valčekov.

Pri výrobe ortopedických topánok, môžu byť použité lepidlá na báze vody.

10.4.1.4 POUŽÍVANIE LEPIDIEL NA BÁZE VODY

Lepidlá na báze vody sú ťažšie spracovateľné ako systémy založené na rozpúšťadlách. Je potrebné aplikovať silnejšie vrstvy, čo vedie k dlhším časom schnutia. To platí aj vtedy, keď sa používa nútené sušenie v peciach alebo tuneloch.

Pri lepení podrážok a iných zakrivených materiálov je nevyhnutná okamžitá schopnosť lepenia, aby sa zachovala pevnosť v ťahu. Lepidlá na báze vody majú nižšiu počiatočnú pevnosť (pomalšie vytvrdzovanie) a horšiu penetráciu povrchu ako lepidlá na báze rozpúšťadiel a to z nich robí menej vhodné pre takéto kroky procesu. Avšak, po vysušení je ich konečná pevnosť vo všeobecnosti vyššia ako tá, ktorá je dosiahnutá s lepidlami na báze rozpúšťadiel.

Nevýhody lepidla na báze vody je možné do určitej miery prekonať tým, že sa zabezpečí jeho veľmi presná aplikácia. Napriek svojim nevýhodám, lepidlo na báze vody s polyuretánovým alebo neoprénovým spojivom úspešne používajú ako hlavné lepidlá niektorí veľkí výrobcovia športovej obuvi.

10.4.1.5 SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Ak úplná náhrada organických rozpúšťadiel v lepidle nie je možná, zníženie emisií VOC je možné dosiahnuť zámennou používaného lepidla systémami so zníženým obsahom VOC.

Namiesto lepidiel na báze rozpúšťadiel (~ 70% VOC) je možné použiť vysoko tuhé adhezíva (~ 40% VOC). Vhodnosť adhézných látok s vysokým obsahom tuhých látok sa však musí stanoviť testovaním pre každý jednotlivý proces. Aplikovateľnosť tohto systému závisí to od použitých materiálov, druhu vyrobenej topánky a typu použitého výrobného procesu.

10.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNÍŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

10.5.1 MONTÁŽ

Pri samostatnej montáži sa zvyčajne musí aplikovať predbežná vrstva a hlavná vrstva polyuretánového lepidla. Avšak v určitých prípadoch (pre určité typy obuvi) existujú možnosti na vylúčenie potreby lepidiel, a to buď šitím, alebo vstrekaním.

10.5.1.1 ŠITIE

Podrážku a stielku je možné šiť ručne. Táto aplikácia je obmedzená na určité typy obuvi (napríklad pre mokašiny). Časti obuvi môžu byť správne umiestnené na svoje správne miesto šitím, čím sa zníži množstvo rozpúšťadiel potrebných pre konečnú trvalú kvalitu.

10.5.1.2 VSTREKOVANIE

Vďaka technológii vstrekovania je možné podošvu priamo tvarovať na topánku bez lepidiel. Horúca a skvapalnená podošva sa spája so zvyškom topánky počas jej sušenia. Rozpúšťadlá sa používajú iba na čistenie.

Kvôli vysokým prevádzkovým nákladom je vstrekovanie najvhodnejšie pre výrobu vo väčšom meradle v prípadoch, keď existuje obmedzený rozdiel vo vyrábaných tvaroch a farbách. Systém sa používa hlavne na výrobu športovej a detskej obuvi.

Ak sa používa vstrekovanie, hlavným zdrojom emisií VOC je konečná úprava. Emisie sa však môžu ďalej znížiť použitím produktov s nízkym rozpúšťadlom.

10.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

10.6.1 ALTERNATÍVY PRE PREDBEŽNÚ NÁHRADU HALOGENÁCIE

Niekedy je potrebné niektoré materiály ošetriť, aby sa zlepšila ich schopnosť lepenia. Môžu sa použiť rôzne alternatívy bežnej halogenácie. Nie je možné uviesť žiadne všeobecné odporúčania, pretože najlepšia možnosť pre rôzne materiály môže byť určená len experimentom. Okrem nahrádzania rozpúšťadla v halogenizátoroch existuje len niekoľko ďalších techník, ktoré možno úspešne aplikovať:

- **Predbežná úprava plazmovej technológie:** Prebieha vypúšťanie elektrického prúdu. Vypúšťanie je vedené na povrch kože, kde sa vytvára plazma (ionizovaný vzduch). Vytvárajú sa radikály, ktoré reagujú s povrchom materiálu, čím sa zvyšuje schopnosť lepenia.
- **Spracovanie UV žiarením:** Materiál sa ožaruje UV-svetlom, čo spôsobuje molekulové narušenie v povrchovej vrstve materiálu. Tým sa mení kvalita povrchu a zvyšuje sa schopnosť lepenia. Počas skúšok výrobcu športovej obuvi používajúcej gumové materiály by sa pomocou tejto techniky mohlo odstrániť približne 65% až 70% rozpúšťadiel použitých počas procesu halogenizácie. Zvyšok bol potrebný na čistenie podrážok od separačného činidla, ktoré sa používa pri tvarovaní podrážok.

10.6.2 NÁVRHY OPATRENÍ NA ZNIŽOVANIE EMISIÍ VOC

Okrem použitia lepidiel môžu emisie VOC vznikáť aj z primerov (podkladových materiálov), separačných činidiel, farieb a lakov alebo lepidiel použitých pri finálnej povrchovej úprave.

Zlepšená manipulácia s materiálom a optimalizácie pracovného postupu môžu viesť k ďalšiemu zníženiu emisií VOC. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené príklady opatrení na zníženie emisií VOC:

Technologický proces	Opatrenia na predchádzanie alebo zníženie emisií rozpúšťadiel prostredníctvom úpravy výrobného procesu
Celkové opatrenia	Minimalizácia odparovania VOC zatvorením zásobníkov (spotrebiteľných balení) rozpúšťadiel (napr. čistiacich prostriedkov) všade, kde je to možné.
Počas výroby	Výber materiálov, ktoré sa môžu použiť s lepidlami na báze vody alebo taveniny.
Príprava	Výber druhu podošvy s prihliadnutím na potrebu (možnosti) prania / čistenia alebo halogenácie.

10.6.3 NÁVRHY TECHNÍK NA ZNIŽOVANIE EMISÍ VOC

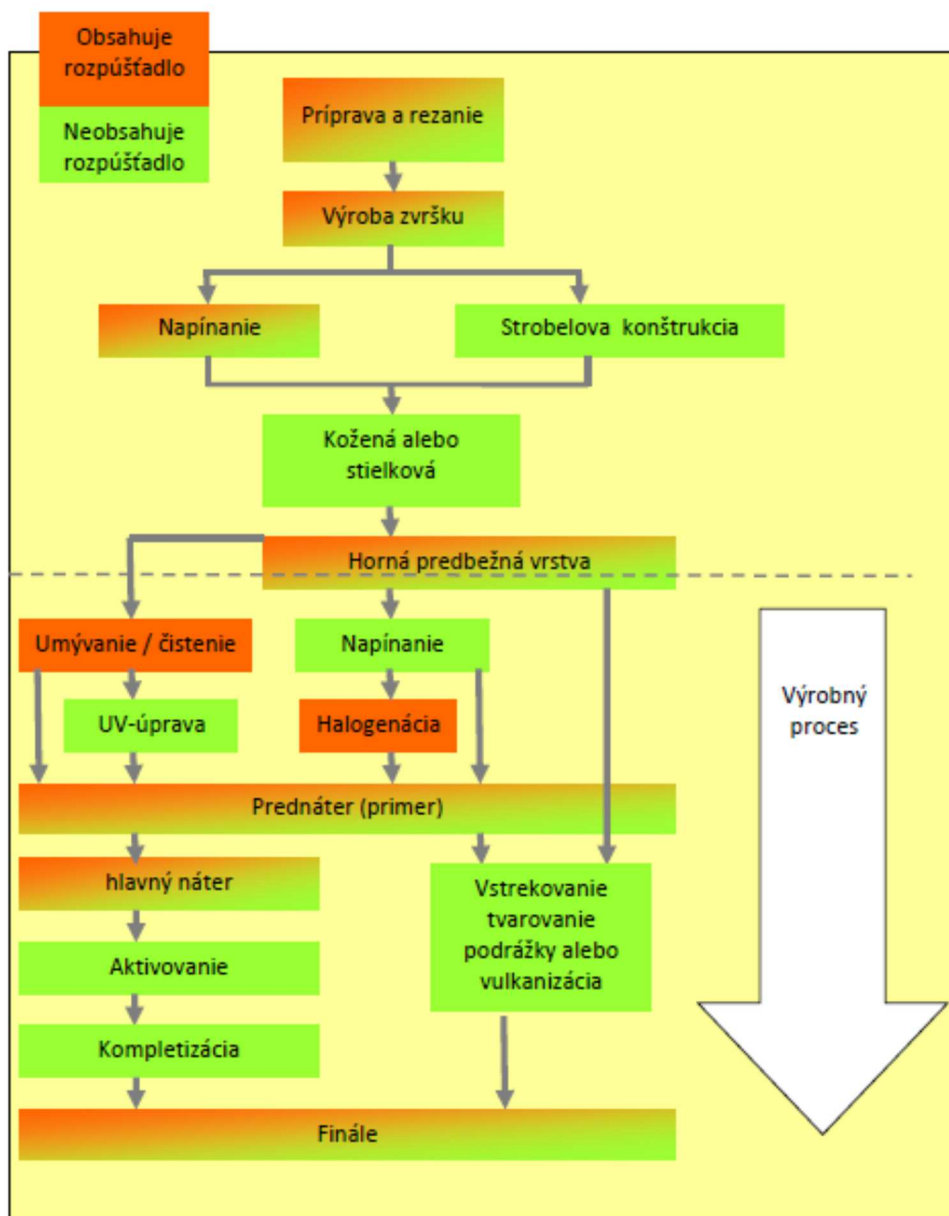
V dôsledku nízkej koncentrácie VOC v odpadových plynch je termická oxidácia drahá (v dôsledku významnej spotreby podporného paliva) a často nie je veľmi účinná. Pri veľkej výrobe obuvi je biofiltrácia lacnejšia ako termická oxidácia, takže je potenciálne použiteľná.

Účinnosť biofiltrácie však závisí od biologickej odbúrateľnosti zachytávaných VOC. V tabuľke je uvedená úroveň biologickej odbúrateľnosti rôznych rozpúšťadiel používaných v tomto sektore:

Biologická odbúrateľnosť		
Vysoká	Stredná	Nízka
Toluén	Acetón	Dioxán
Xylén	Styrén	Trichlóretén
Metanol	Benzén	Tetrachlóretén
Butanol	Fenol	
Formaldehyd	Hexán	
	Metyletylketón	

Adsorpcia sa môže považovať za metódu predbežného zakoncentrovania emisií VOC pred ich ďalším spracovaním, napr. v oxidačnom systéme (termická, katalytická, plazmová alebo UV oxidácia). Investičné náklady a ročné (prevádzkové) náklady sa líšia v závislosti od systému znižovania emisií.

Na blokovej schéme nižšie, je znázornený potenciál zníženia použitia rozpúšťadla pri výrobe obuvi. Tie štádiá procesu, ktoré sú vyznačené červenou farbou, majú tendenciu vyžadovať materiály na báze rozpúšťadiel, zatiaľ čo procesné fázy v zelenom prevedení môžu byť buď premenené na techniku VOC-free (bez rozpúšťadiel), alebo svojou povahou už sú bez VOC. Zvyšné etapy procesu, zvýraznené v zmesi červenej a zelenej, sú oblasti, v ktorých sa môže uskutočniť kombinácia spracovania rozpúšťadlom a „nerozpúšťadlom“.



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 14: Footwear manufacture

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisí VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez obsahu VOC	Lepidlá na báze vody	Lepenie podošvy a topánky Predčistenie ľahko nalepenej kože
	Tavné lepidlá	Lepenie podošvy a topánky Lepenie vnútorných trvalých komponentov Lepenie výstužných materiálov Zostrihanie podrážok
	Farby bez obsahu rozpúšťadiel Povrchová úprava a konečná úprava na báze vody	Predúprava Hlavný náter Finalizácia
	Povrchová úprava a konečná úprava na báze vody	
	Halogenizácia	Používanie prípravkov bez obsahu halogénov
Systémy so zníženým obsahom VOC	Pri finalizácii použitie lepidiel a lakov so zníženým obsahom rozpúšťadiel	Finalizácia
Optimalizácia procesov	Zlepšená manipulácia s materiálom a dobré hospodárenie s ním	Uzatvárateľné nádoby s prchavými materiálmi všade, kde je to možné
	Halogenizácia	Čistenie odpadových plynov plazmou alebo UV žiarením
	Samolepiaca podrážka bez lepidla	Šitie Vstrekovanie plastov
Koncové odlučovacie zariadenia	Adsorpcia	Všeobecne, ako fáza zakoncentrovania odpadových plynov, pred ďalším stupňom čistenia
	Likvidácia VOC	Biofilter Termická oxidácia Katalytická oxidácia Plazma UV oxidácia

XI. VÝROBA NÁTEROVÝCH ZMESÍ, LAKOV, TLAČIARENSKÝCH FARIEB A LEPIDIEL

Činnosť: **Výroba náterových prípravkov, lakov, tlačiarenských farieb a lepidiel** je definovaná ako "výroba vyššie uvedených konečných výrobkov a medziproduktov, ktoré sa vykonávajú na tom istom mieste zmiešaním pigmentov, živíc a adhezívnych materiálov s organickým rozpúšťadlom alebo iný nosič vrátane disperzných a predispersívnych činností, úpravu viskozity a odtieňa a operácie na plnenie konečného výrobku do jeho obalu."

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť schému znižovania emisií podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znp.

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

11.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Hlavnými zdrojmi emisií VOC vo výrobe farieb, lakov, tlačiarenských farieb a lepidiel je plnenie nádrží a kontajnerov, rozpúšťanie, miešanie a miešanie a plnenie / balenie výrobkov, ako aj čistenie zariadení a opätovné získavanie čistiacich rozpúšťadiel.

Farby, atramenty, laky a lepidlá sú suspenzie jemne rozptýlených častíc v kvapaline, ktorá po rozptýlení na povrch vo vrstve vytvorí pevný, kohezívny a príľnavý film.

Výrobky sú prispôsobené na potáhanie alebo lepenie na rôzne typy materiálov, napr. kameňa, kovu, dreva, papiera, plastu a kože.

Výrobky tohto odvetvia možno rozdeliť do troch rôznych kategórií používateľov:

- priemyselné aplikácie (napr. nátery vozidiel, nátery na drevo, tlačiarenské farby, lepiace pásky),
- aplikácie na mieru,
- iné profesionálne aplikácie (napríklad ozdobné farby, nátery, lepidlá na podlahy).

Väčšina výrob farieb, tlačiarenských farieb, lakov a lepidiel sa vykonáva v malých alebo stredných podnikoch.

Ako alternatíva pre farbivá na báze rozpúšťadiel, laky, atramenty a lepidlá boli vyvinuté výrobky na báze vody, ako aj reaktívne systémy alebo systémy na báze prášku alebo elektrostatické systémy.

Spotreba rozpúšťadiel závisí od charakteristík a sortimentu výrobkov. Výrobcovia vnútorných dekoratívnych náterových stien a výrobcovia ofsetových farieb bežne používajú len VOC na účely čistenia a vo všeobecnosti nepresahujú hranicu spotreby rozpúšťadla 100 ton za rok. Väčšina výrobcov farieb, lakov, atramentov alebo lepiacich systémov na báze rozpúšťadiel spotrebujú aj viac ako 1 000 ton rozpúšťadiel ročne.

Emisie VOC sa výrazne líšia v závislosti od primárnych opatrení (uzavretie systémov, účinnosť čistenia, manipulácia s rozpúšťadlami) a použitých systémov obnovy alebo znižovania emisií.

Približne 95% VOC vstupu končí ako obsah VOC v konečných produktoch. Množstvo VOC v odpade závisí od ročného množstva výnosov a zvyškov produkcie. Závisí tiež od toho, či sa vykonáva interná alebo externá recyklácia čistiacich prostriedkov. Množstvo VOC v odpadoch (ako percento vstupov) môže byť približne 2% pred regeneráciou a menej ako 1%, ak sa destilácia vykonáva na mieste. Emisie do ovzdušia sú zvyčajne okolo 1 - 5% VOC zo vstupov rozpúšťadiel.

11.2 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 LÁTOK

11.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Výroba náterových prípravkov, lakov, tlačiarenských farieb a lepidiel je dávkový (šaržový) proces. Je charakterizovaný štyrmi hlavnými procesnými krokmi:

- dávkovanie a predmiešanie;
- frézovanie a rozptýlenie;
- finalizácia produktu (dokončenie) a miešanie;
- plnenie a balenie výrobkov do spotrebiteľských balení.

Pri výpočte emisií VOC z týchto zariadení je časť VOC predávaná ako súčasť finálneho prípravku – toto množstvo sa nepokladá za emisiu. Množstvo VOC, ktoré sa pokladá za emisiu, v procese bez čistenia odpadového plynu, nepredstavuje viac ako 5% vstupného množstva rozpúšťadla (resp. < 3% v závislosti od spotreby rozpúšťadla) a najmenej 95% (resp. 97%) vstupu rozpúšťadla musí skončiť v produkte (alebo môže byť obsiahnutá v inej kontrolovanej výstupnej frakcii – napr. v odpadoch).

Hlavnými zdrojmi emisií VOC v zariadení sú plnenie nádob a kontajnerov, únik a rozliatie pri prenose materiálu, nevhodná manipulácia (otvorené nádoby atď.), ako aj čistenie technologického zariadenia.

Ďalšie kroky procesu s potenciálne dôležitými emisiami VOC sú dýchanie zásobníka a emisie z regenerácie rozpúšťadiel. Zníženie emisií VOC závisí od schopnosti priamo čerpať materiál do uzavretých nádob a od vhodnej manipulácie a čistenia. V niektorých prípadoch je potrebné na dosiahnutie súladu s limitnými hodnotami použiť regeneračné výluhy (VOC) alebo metódu zníženia emisií.

Otvorené a polouzavreté systémy sa používajú najmä v prevádzkach, ktoré pravidelne vyrábajú menej ako jednu tonu konkrétneho výrobku. Ak sa pravidelne vyrábajú väčšie množstvá, používajú sa uzatvorené systémy.

11.2.1.1 DODÁVKA A SKLADOVANIE

Tekuté komodity sa zvyčajne dodávajú v sudoch, bareloch alebo tankeroch. Emisie prchavých organických zlúčenín (VOC) sa môžu vyskytnúť pri prenose rozpúšťadiel z cestných cisterien do skladovacích zariadení - ktoré majú často kapacitu až 30 m³ - ak sa nepoužíva žiadne zariadenie na pretesňovanie organických plynov a pár.

Emisie z bubnov sa môžu vyskytnúť, ak nie sú veká alebo zátky správne zatvorené (plynotesné).

11.2.1.2 DÁVKOVANIE A PREDMIEŠANIE

Tekuté suroviny sa nalejú do nádoby a miešajú, až kým nevytvárajú viskóznym materiál, potom sa pridajú pigmenty. Kontajnery s kapacitou jednej tony alebo menej sú zvyčajne prenosné, takže sa môžu premiestniť do stacionárneho reaktora. Kontajnery tejto veľkosti môžu byť otvorené, polozatvorené alebo uzavreté systémy. Kontajnery s kapacitou viac ako jednej tony sú často uzavreté systémy.

V uzavretých systémoch sú komponenty ako pigmenty, živice a rozpúšťadlá čerpané do kontajnera a von z neho bez kontaktu s okolitým vzduchom. Často sa používajú jednoduché drevené alebo plastové kryty, ktoré zabezpečujú prechod cez miešaciu jednotku. Ak nie sú správne zatvorené, VOC sa vypúšťajú počas plnenia, dávkovania a miešania.

Mechanické pôsobenie miešania veľkého množstva materiálov môže viesť k hromadnému emitovaniu. Keď sa pridáva živica v pevnej forme (namiesto kvapaliny), dochádza k zvyšovaniu reakčnej teploty. Aj toto môže viesť k zvýšeniu emisií VOC, pokiaľ sa nepoužije uzavretý systém.

11.2.1.3 MLETIE

Po premiešaní sa materiál rozomelie na získanie disperzie jemných častíc. Na tento účel sa materiál naplní alebo čerpá do mlynov, pričom sa oddelia zhluky pigmentov, napr. s malými okruhliakmi alebo guľôčkami ("miešací guľový mlyn"). Potom sa materiál znovu preniesie do nádoby a rozptýli sa, kým sa dobre zmieša a nestane sa jemnou disperziou. Dispergátor môže pozostávať z miešacej jednotky s alebo bez prispôbeného krycieho systému.

Ak skladovacie nádrže nie sú riadne zatvorené, môžu vznikáť počas procesu plnenia, prenosu a dočasného skladovania, emisie VOC.

11.2.1.4 FINALIZÁCIA A MIEŠANIE PRODUKTU

Na zabezpečenie požadovaných charakteristík (viskozita, farba a odtieň) vyrábaného produktu sa do výrobku pridávajú rôzne materiály. Pigmentové disperzie, organické rozpúšťadlá a živice sa typicky pridávajú k výrobkom na báze rozpúšťadiel. Voda, konzervačné látky, protipeniace činidlá a emulzie polyvinylacetátu sa používajú vo vode na báze náterov.

V uzavretých systémoch sa tieto látky čerpajú priamo do nádoby. Pri malých výrobných množstvách sa často používajú otvorené alebo polozatvorené systémy. Zatiaľ čo emisie prchavých organických zlúčenín (VOC) sa vyskytujú len v uzavretých systémoch pri zdvíhaní krytov, VOC sa budú plynulo emitovať z otvorených a polokľúčových systémov.

Nakoniec sa materiál "zmieša", čo znamená, že miešanie a prípadne ďalšie mletie sa uskutočňuje tak, aby spĺňalo špecifikácie výrobku. V priebehu dočasného skladovania sa môžu vyskytnúť emisie VOC, ak skladovacie nádrže nie sú riadne zatvorené.

11.2.1.5 PLNENIE A BALENIE VÝROBKU

Hotový produkt sa naplní do zásobníkov, napr. kontajnery, bubny, nádoby alebo plechovky. Veľkosť zásobníkov a zloženie produktu sa líšia podľa požiadaviek zákazníka. Proces plnenia sa líši od manuálnej až po plne automatickú a od otvorených, po úplne zatvorené systémy. Ak sa používajú otvorené systémy, emisie VOC sú prevažujúce.

11.2.1.6 ČISTENIE

Na začiatku nového výrobného procesu musia byť nádoby a technologické zariadenia všeobecne absolútne čisté, aby sa zabránilo znižovaniu kvality novej dávky.

Veľké nádoby sa často čistia automatickými pračkami. Umývanie malých kontajnerov a častí sa môže vykonávať aj v pračkach, ale prevažuje ručné čistenie. Väčšina čistenia sa vykonáva s organickými rozpúšťadlami; alkalické roztoky sa aplikujú zriedka.

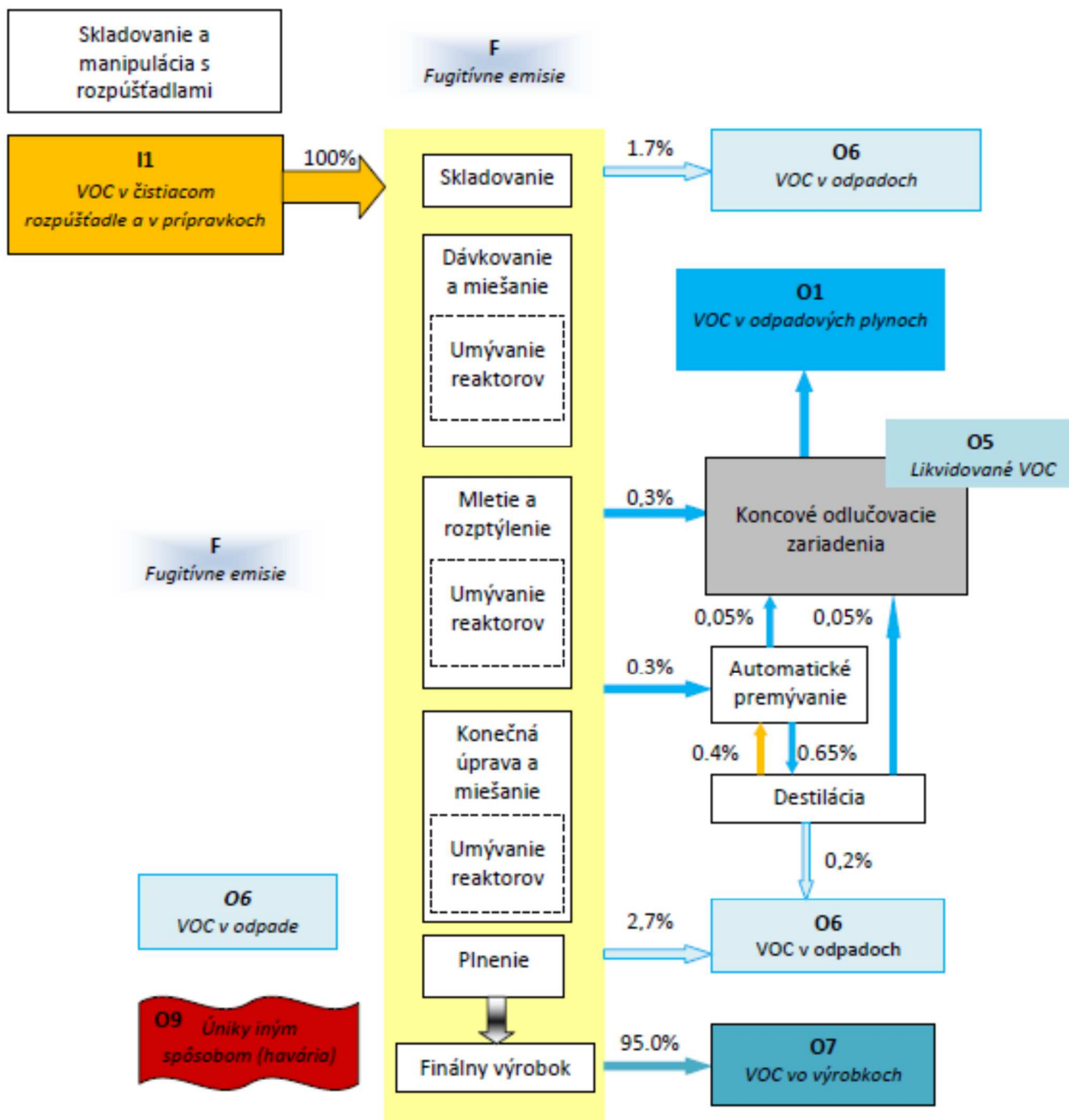
Frekvencia čistenia závisí od množstva vyrobeného materiálu a od možnosti kombinovať výrobky, ktoré vyžadujú len malé alebo žiadne čistenie (napríklad biela farba).

11.2.1.7 REGENERÁCIA ROZPÚŠŤADIEL A ZACHYTÁVANIE EMISÍ VOC

Na regeneráciu kontaminovaných čistiacich prostriedkov sa často kombinujú automatické čistiace systémy s destilačným zariadením. Tieto môžu byť tiež použité na destiláciu recyklovaných rozpúšťadiel z výroby alebo z výrobných zvyškov.

Ak samotné primárne opatrenia nepostačujú na zníženie emisií VOC, potom sú potrebné systémy na zhodnocovanie alebo likvidáciu VOC v odpadových plynách. Regenerácia rozpúšťadiel je energeticky, a vo väčšine prípadov aj ekonomicky, náročná. Ak sa nespracovávajú čisté látky ale zmesi, bežnejšie sú používané systémy na likvidáciu odpadových plynov - deštrukčné termické alebo biologické systémy.

11.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 17: Manufacturing of coatings, varnishes, inks and adhesives

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

11.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

Pre farby, atramenty a laky sa používa veľké množstvo organických rozpúšťadiel. V nasledovnej tabuľke sú uvedené najbežnejšie rozpúšťadlá, ktoré sa používajú pri výrobe dekoratívnych farieb:

Rozpúšťadlo	Bod varu (pri 1013 hPa) [°C]	Tlak pár (pri 20°C) [kPa]
Alifatické uhľovodíky		
n-hexán	65-70	20
n-heptán	94-99	8.5
Cyklohexán	80.5-81.5	10.4
Metyl cyclohexán	101-103	5.1
Čistý etanol (+ aromatické uhľovodíky)	144-165	4.0
1,1,1-trichlóroetán	73-75	13.3
Terpény		
Minerálny terpentín	150-180	0.44
Aromatické uhľovodíky		
Toluén	110-111	2.9
Xylén	137-142	0.9
Styrén	145	0.71
Vinyl toluén	164-170	
Ketóny		
Acetón	56.2	24.1
Metyl – etyl - ketón	79.6	0.1
Metyl- izobutyl - ketón	114-117	2.15
Metyl - n-amyl - ketón	147-153	0.5
Cyklohexanón	153-156	0.35
Estery		
Metyl acetát	55-57	22.6
Etyl acetát	78.3	10.3
Izopropyl acetát	88.4	5.8
Iso butyl acetát	114-118	1.8
Butyl acetát	124-128	1.11
Metoxypropyl acetát	143-150	0.53
Alkoholy		
Diacetón alkohol	168	0.1
Metanol	64-65	12.8
Etanol	78.3	5.9
Propanol	97.2	1.9
Izopropanol	82.4	4.2
Izobutanol	107.7	1.2
Benzyl alkohol	205.2	0.002
n-butyl alkohol	116-119	0.67
Sec. butyl alkohol	99.5	1.6

V nasledovnej tabuľke sú uvádzané rozpúšťadlá, ktoré sa najčastejšie používajú pri výrobe atramentov a lakov používaných v polygrafii:

Potlačovacia technika	Rozpúšťadlo
Publikačná rotačná hĺbkotlač	Toluén
Obalová hĺbkotlač a flexografia	Etanol, izopropanol, n-propanol, toluén, metyletylketón (MEK)
Ofsetová tlač	Minerálne oleje, prírodné oleje (e.g. sójové oleje)
Sieťotlač	Cyklohexanón, di-acetón alkohol, 1-metoxypopylacetát, 2-butoxyetylacetát, 1-metoxy-2-propanol, n-butylacetát

V nasledovnej tabuľke sú uvádzané rozpúšťadlá, ktoré sa najčastejšie používajú pri výrobe lepidiel:

Lepidlá	Rozpúšťadlo
Lepidlá	aromatické uhľovodíky (toluén, xylén), ketóny (acetón), alkoholy (metanol, etanol, izopropanol, glykol, butanol), chlórované uhľovodíky (dichlórmétán), metylacetát, etylacetát a minerálne liehoviny.

Obsah rozpúšťadiel v farbách, atramentoch a lepidlách sa v závislosti od produktu mení od 0% do viac ako 80%.

14.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri výrobe náterov, lakov, atramentov a lepidiel sa široká škála rôznych rozpúšťadiel používa pre širokú škálu rôznych produktov.

V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekuzormi tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- procesu výroby (miešanie, rozptýlenie, dokončenie, plnenie),
- čistenia technologického zariadenia a jeho častí (kontajnerov, ventilov, mixovacích nádob).

Technologické úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Tento proces vytvára odpad obsahujúci rozpúšťadlá, ktoré je potrebné likvidovať takým spôsobom, aby sa zabránilo alebo obmedzilo emisiám do ovzdušia, pôdy a podzemných vôd.

V tabuľke uvedenej nižšie sú rozpúšťadlá používané pri výrobe náterových zmesí, lakov, tlačiarskych farieb a lepidiel:

Rozpúšťadlo	CAS číslo	Špecifická H-veta	Opis
Cyklohexán	110-82-7	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami
n-hexán	110-54-3	H225 H304 H315 H336 H361f H373	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Môže spôsobiť poškodenie orgánov.

Rozpúšťadlo	CAS číslo	Špecifická H-veta	Opis
		H411	Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
n-heptán	142-82-5	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
1,1,1-trichlóroetán	71-55-6	H332 H312 H302	Škodlivý pri vdýchnutí. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý po požití.
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
Styrén	100-42-5	H226 H332 H315 H319 H361d H372	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa. Spôsobuje poškodenie orgánov.
Vinyl toluén	246-562-2	H226 H332 H319 H335 H315	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri vdýchnutí. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Dráždi kožu.
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.
Metyl – etyl - ketón (MEK)	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Cyklohexanón	108-94-1	H302 H312 H332 H315 H318 H226	Škodlivý po požití. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne poškodenie očí. Horľavá kvapalina a pary.
Metylacetát	79-20-9	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Rozpúšťadlo	CAS číslo	Špecifická H-veta	Opis
Izopropyl acetát	108-21-4	H225 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Butylacetát	123-86-4	H226 H336	Horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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 vdychnutí. Dráždi kožu. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

Legislatíva vyžaduje, aby sa vyššie uvedené rozpúšťadlá, ktoré nesú označenie špecifického rizika H360Fd (Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.) alebo H350 (Môže spôsobiť rakovinu.), nahradili, ak je to možné, z dôvodu ich vplyvu na ľudské zdravie. Ak nie je možná substitúcia, emisie musia byť minimalizované.

11.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

VOC je možné nahradiť zmenou charakteristík konečného produktu, prechodom na výrobky na báze vody, práškovými výrobkami alebo reaktívnymi výrobkami.

Emisie sa môžu účinne znižovať udržiavaním nádob, kedykoľvek je to možné a zatvorenými systémami (napríklad uzavretými miešacími a rozpúšťacími kontajnermi priamo spojenými s nádržami cez potrubia a čerpacie systémy).

Zníženie VOC je možné dosiahnuť vhodným čistením. Rúry je možné vyprázdniť pomocou "krtkovania" (pig cleaning). Umývačky a ventily je možné čistiť pomocou uzavretých automatických umývacích systémov. Automatické umývanie s čistiacimi prostriedkami na báze organických zlúčenín (VOC) sa môže kombinovať s regeneráciou VOC destiláciou. Dobré čistiace vlastnosti majú aj pracie systémy bez VOC - s alkalickými roztokmi.

Ak je potrebné znížiť množstva odpadových plynov emisie VOC redukovať pod limitné hodnoty, môžu sa použiť rôzne odlučovacie techniky založené na termickej alebo biologickej degradácii VOC. Ďalšie zníženie VOC je možné dosiahnuť technickými opatreniami, ako sú účinné plány údržby a kontroly, ako aj programy detekcie a opravy únikov. Správna konštrukcia skladovacích zariadení a zariadení na miešanie môže zvýšiť redukciiu VOC tým, že minimalizuje nárast teploty okolia (prostredníctvom podzemných zásobníkov, zabránenie vystaveniu slnečnému žiareniu atď.).

11.4.1 SUBSTITÚCIA ROZPÚŠŤADIEL PREMIESTNENÍM DO RÔZNYCH KONEČNÝCH PRODUKTOV

Systémy na báze vody založené na VOC, reaktívne systémy a nátery na báze prášku môžu byť vhodnými náhradami pre farby, laky, atramenty a lepidlá na báze rozpúšťadiel. Môžu sa používať v širokej škále výrobkov na povrchové úpravy, tlač a lakovanie.

11.4.2 NAHRADENIE ČISTIACICH PROSTRIEDKOV S OBSAHOM VOC

Čistiace prostriedky na báze tenzidov môžu nahradiť značnú časť čistiacich prostriedkov na báze rozpúšťadiel používaných pri výrobe výrobkov na báze vody.

Alkalické čistiace prostriedky sa môžu používať na čistenie technologických zariadení, a to aj pri použití automatických práčok. Ak je to potrebné pre efektívnejšie čistenie, čistiaci prostriedok sa môže ohrievať.

Umývacie zariadenie vhodné pre alkalické čistiace prostriedky má podobné náklady ako systémy založené na rozpúšťadlách. Znečistená čistiaca kvapalina však nemôže byť regenerovaná destiláciou - môže sa opätovne použiť v systéme, ale nakoniec sa musí zlikvidovať alebo spracovať v čističke odpadových vôd. Okrem toho sú alkalické roztoky agresívne pre pokožku a oči, preto je potrebná aj vhodná manipulácia s materiálom a aplikácia v uzavretých systémoch (s použitím čistenia sladkej vody v poslednom stupni).

11.5 MOŽNOSTI PREVENIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

11.5.1 ZNIŽOVANIE OBSAHU ROZPÚŠŤADLA

Tam, kde sú alternatívne produkty a systémy schopné splniť požiadavky zákazníkov, je možné podstatne znížiť spotrebu rozpúšťadiel. Nátery so zvýšeným obsahom tuhých látok, môžu napríklad znížiť obsah rozpúšťadla v tradične vyrábanom výrobku (70 až 80%) na 30 až 50%. Ak zákazníci umožňujú prechod na vodné systémy, je možné znížiť ich obsah na veľmi nízky obsah rozpúšťadiel, napríklad vo flexografickom a hĺbkotlačovom sektore (0 - 20% obsah rozpúšťadiel). Podobná redukcia je možná aj pre mnoho dekoratívnych farieb a základov, atď.

11.5.2 OPTIMALIZÁCIA VÝROBNÝCH PROCESOV

Emisie VOC sa dajú znížiť vhodnou manipuláciou s materiálmi, predchádzaním únikov zo zásobníkov a potrubí, aplikáciou uzavretých systémov, uzavretými umývacími systémami a technológiou regenerácie rozpúšťadla a koncovým znižovaním emisií. Najdôležitejšie opatrenia sú tie, ktoré vedú k uzavretým procesom a k zníženiu emisií z čistenia.

11.5.2.1 VYLEPŠENÉ SPRACOVANIE A PLÁNOVANIE PROCESOV

Emisie VOC sú účinne znižované, ak sú pracovníci školení, aby udržali kontajnery zatvorené vždy, keď je to možné. Prijatie "správnej prevádzkovej praxe" a každodenné monitorovanie sa môžu použiť na podporu neustáleho zlepšovania. Výhody dobrej praxe môžu byť najlepšie dosiahnuté, ak je k dispozícii vhodné vybavenie (napríklad prispôbené veľkosti, ľahké kryty zásobníkov a pod.).

Presným výpočtom dávok sa zabráni emisiám VOC súvisiacim s nadprodukciou, pretože sa zabráni potrebe dodatočného čistenia a vzniku emisií z odpadu.

11.5.2.2 EMISIE ZO SKLADOVANIA A POTRUBNÝCH TRÁS

Emisie VOC vznikajúce počas prečerpávania rozpúšťadiel z cestných cisterien do zásobníkov. Tieto emisie môžu byť znížené inštaláciou systémov na rekuperáciu organických plynov a pár. Tieto systémy používajú zariadenie, ktoré vyrovnáva tlaky, čím je možné spätne vytiesniť až 100% výparov VOC do cisterny. Zariadenia na prečerpávanie plynov a pár rozpúšťadiel, môžu byť bežne upevnené na pretlakové potrubie. Dodatočné vybavenie existujúceho pripojenia prírubovej nádrže stojí medzi 5 000 - 6 000 eur.

Na zabránenie emisiám VOC z cisterien a potrubí je možné prijať nasledujúce opatrenia:

- vypracovanie proaktívnych plánov údržby a plánov inšpekcií založených na riziku, ako je prístup založený na riziku a spoľahlivosti,

- realizácia programu detekcie a opravy únikov so zameraním sa na tie situácie, ktoré s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobujú emisie (kvapaliny s vysokou výparnosťou, prevádzky využívajúce zvýšené teploty),
- zabránenie korózii skladovacích nádrží a rúr pomocou vhodných konštrukčných materiálov alebo aplikáciou katodickej ochrany vo vnútri nádrží,
- zabezpečenie, aby boli správne vybraté a správne namontované vhodné tesnenia pre skrutkové prírubové prípojky, koncové uzávery alebo zátky na otvorených líniách (bez ventilov),
- použitie automatických zariadení, aby sa zabránilo preťaženiu zásobníkov.

Skladovacie kontajnery môžu byť vybavené pretlakovými a podtlakovými ventilmi a tlakovými vyrovnávacími potrubiami. Tým sa zabráni potrebe otvárania kontajnerov počas extrakcie materiálu. Malo by sa zabezpečiť úplné uzavretie ventilov. VOC emisie sa znižujú, keď sú otvory pre odzdušňovanie skladovacích kontajnerov čo najmenšie. Emisiám VOC z dýchacích otvorov pre skladovacie nádoby je možné sa vyhnúť, ak sú skladovacie kontajnery chránené pred slnečným žiarením, t.j. nachádzajú sa v chladných, tmavých miestach; malé kontajnery by nemali byť počas teplej doby skladované vonku.

Použitie výroby "JUST IN TIME" znižuje aj emisie VOC tým, že minimalizuje dobu skladovania rozpúšťadiel v zásobníkoch. Pokiaľ je to možné, malo by sa tiež zabrániť dlhým prechodom od skladovania po reaktor.

11.5.2.3 UPREDNOSTŇOVANIE SPRACOVÁVANIA ROZPÚŠŤADIEL V UZAVRETÝCH SYSTÉMOCH

Priame plnenie nádob na predmiešanie, rozptýlenie, miešanie a balenie môže znížiť emisie VOC. To sa dosiahne použitím uzatvorených systémov s potrubím medzi zásobníkmi a mobilnými alebo pevnými, uzatvorenými kontajnermi.

Uzávery a kryty kontajnerov by mali byť čo najbližšie. Ak nie sú kryty upevnené, mali by poskytnúť prostriedky na zakrytie otvoru hriadeľa miešača.

V závislosti od veľkosti kontajnerov môže byť dodatočné vybavenie príslušných krytov drahšie ako investovanie do nových kontajnerov (napríklad prispôbené kryty pre stredne veľké kontajnery môžu stáť približne 5 000 eur, zatiaľ čo nové kontajnery stoja asi 3 000 – 4 000 eur).

Pohyblivé ľahké kryty s odsávacími otvormi a viečkami, ktoré sa počas prechodného skladovania správne zatvárajú, môžu tiež znížiť emisie VOC pri premiestňovaní mobilných kontajnerov z jedného procesu do druhého.

Alternatívne môžu byť antistatické fólie, držané na mieste pomocou elastických pásov, použité na zakrytie kontajnerov.

11.5.2.4 OPTIMALIZÁCIA OTVORENÝCH SYSTÉMOV

Ak nie sú k dispozícii úplne zatvorené systémy, systém by mal byť udržiavaný čo najviac uzavretý pomocou dočasných krytov s odsávacími otvormi. Rozstrekom a tým emisiám VOC sa dá zabrániť tak, že nádoby sa plnia pomocou flexibilných trubíc a násypiek.

Čo sa týka extrakcie vzduchu z miešacích nádob, je možné, že príliš vysoká rýchlosť extrakcie môže viesť k zvýšenému odparovaniu od povrchu kvapaliny. Miera extrakcie by mala byť optimalizovaná tak, aby sa minimalizovali straty. V niektorých prípadoch môže byť nevyhnutná prevádzka odsávania, len počas doby, keď je veko nádoby otvorené.

Premiešavanie a rozpúšťanie vedú k zvýšeným teplotám a tým k potenciálne vyšším emisiám VOC. Dvojstenné nádoby s vodnými chladiacimi systémami môžu minimalizovať akékoľvek otepľovanie. Alternatívne je možné aplikovať systémy, ktoré chladia emisie VOC a vrátiť kondenzované rozpúšťadlá späť do nádoby.

11.5.2.5 DOKONČENIE A MIEŠANIE

Počas dokončovania a miešania môže odber vzoriek cez malé otvory, bez odstránenia celého krytu, zabrániť emisiám VOC. Malo by sa zabrániť dávkovaniu tryskami a striekaniu. K dispozícii sú príruby, ktoré umožňujú čistenie mimo kontajnera, aby sa zabránilo kontaminácii.

11.5.2.6 PLNENIE A BALENIE

Na čerpacích staniciach je možné zabrániť fugitívnym emisiám pri inštalácii účinných odsávacích digestorov a/alebo kontajnerov. V závislosti od typu použitého zásobníka (sud, barel, nádoba na palete, kanistre alebo plechovky) je možné extrahovať rozpúšťadlové pary priamo pri zdroji, napr. pomocou aspirácie v dutinách.

Aj v závislosti od typu nádoby sa môžu emisie VOC znížiť, ak je plniace zariadenie umiestnené čo najnižšie (pod povrchom alebo pod akoukoľvek otvorenou dierkou).

Automatické alebo poloautomatické čerpadlá a potrubné rozvody môžu skrátiť čas spracovania a čas otvorenia zásobníkov čakajúcich na ďalšie spracovanie.

Použitie automatických čerpadiel a potrubných rozvodov, ktoré majú systémy na čistenie uzavretých slučiek pre plnenie potrubných trás, tiež znižuje emisie VOC. V tomto prípade sa používa menej umývacieho prostriedku, pretože zvyškový materiál sa môže ihneď vyčistiť - pred úplným vysušením.

11.5.2.7 ČISTENIE

Pre udržanie kvality produktu, zníženie kontaminácie výrobku a zabránenie plytvaniu, je potrebná vysoká úroveň čistoty. Pri ručnom čistení sa používa veľké množstvo rozpúšťadiel (napríklad 4 l etanolu pre vyčistenie 500 l bubna). Fugitívnym emisiám sa je pri manuálnom čistení a sušení ťažko vyhnúť.

Použitie automatických práčok (pre miešacie nádoby ako aj pre diely) znižuje emisie VOC čistiacich rozpúšťadiel a zaručuje vysokú kvalitu čistenia. Emisie VOC môžu byť z čistiacej komory odčerpávané a regenerované ešte pred otvorením dverí. Automatické umývanie nielenže znižuje emisie, ale vedie k hospodárskym prínosom, keďže jedna osoba môže pracovať s práčkou, zatiaľ čo ručné čistenie veľkých nádob môže vyžadovať osoby dve.

Špinavé čistiace prostriedky môžu byť znovu destilované v priamo pripojených integrovaných systémoch. Destilačné zariadenie je k dispozícii v rôznych veľkostiach a môže sa použiť aj na regeneráciu rozpúšťadiel z odpadu a výrobných zvyškov.

V niektorých prípadoch nemusí byť nevyhnutná destilácia použitého čistiaceho rozpúšťadla, napríklad vtedy, keď ľahko kontaminovaný zvyšok na čistenie rozpúšťadla môže byť skladovaný oddelene a priamo použitý v ďalšej dávke farby bez ovplyvnenia kvality hotového výrobku, čím sa znižujú potenciálne emisie z procesu destilácie a zníženie nákladov na energiu.

Ako bolo uvedené vyššie, pod "substitúciou" môžu byť organické čistiace rozpúšťadlá nahradené alkalickým roztokom. Treba však poznamenať, že alkalické systémy nie sú vhodné na čistenie hliníkových a zinkových (pozinkovaných) zariadení.

Zníženie emisií VOC z čistenia technologického zariadenia sa môže dosiahnuť aj zmenou poradia výroby výrobku (napríklad od svetlejších po tmavšie odtiene), aby sa znížila potreba čistenia.

11.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

11.6.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Pomocné odsávacie zariadenia sa môžu použiť na extrakciu emisií VOC z otvorených systémov. Kuchynky (miešarne) by mali byť k dispozícii v blízkosti všetkých možných zdrojov emisií, t. j. zmiešavanie, rozptýlenie, miešanie, plnenie alebo čistenie. Uzávery pripojené k odsávacím systémom, ktoré sa spájajú s odlučovacím zariadením odpadových plynov, by mali byť navrhnuté tak, aby umožňovali správne uzatvorenie, keď sa nepoužívajú. To zabraňuje zriadeniu odpadových plynov čerstvým vzduchom.

Ak koncentrácie VOC v odpadových plynach prekračujú limitné hodnoty emisií, sú potrebné systémy na spracovanie odpadových plynov. Spätne získavanie rozpúšťadiel kondenzáciou alebo na aktívnom uhlí je energeticky náročné a bude ekonomické len vtedy, ak sú regenerované rozpúšťadlá vysokej kvality a hodnoty (napríklad zužitkovanie toluénom). Ak odpadové plyny obsahujú zmes VOC, termické alebo biologické spracovanie na ničenie VOC je nákladovo efektívnejšie.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISIÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Náhrady – procesy bez rozpúšťadiel	Prechod na produkty bez obsahu VOC	Vývoj a výroba výrobkov bez rozpúšťadiel, ako je práškové lakovanie alebo 100% vodné systémy
	Bezvzduchové čistiace prostriedky	Použitie alkalických roztokov alebo čistiacich prostriedkov na báze tenzidov
Systémy so zníženým obsahom rozpúšťadiel	Prechod na výrobky s nízkymi obsah VOC	Zníženie obsahu rozpúšťadiel (systémy na báze vody alebo vysoko tuhé systémy)
Optimalizácia procesov	Správna prevádzková prax a skladovanie a plánovanie	Školenia a monitorovanie pracovníkov, aby kontajnery vždy uzatvorili. Je žiaduce sa vyvarovať nadmernej produkcie presným výpočtom šarží
	Zabraňovanie emisiám zo skladovania	Použitie zariadení na pretiesňovanie organických plynov a pár pri ich prečerpávaní. Inštalácia pretlakových/podtlakových ventilov. Zabezpečenie odvodušňovacích otvorov, aby boli malé a vždy, keď je to možné, zatvorené. Používanie systémov detekcie únikov. Ochrana pred slnečným žiarením.
	Zabraňovanie a predchádzanie únikom a úniku z transportu	Zabránenie korózii nádrží a rúr pomocou vhodných materiálov a katodickej ochrany. Vypracovanie plánov údržby a kontroly a programy úniku a opravy. Použitie koncových uzáverov alebo zátok na otvorených trasách (bez ventilov). Udržiavanie ventilov úplne zatvorených.
	Spracovávanie v uzavretých systémoch	Priame plnenie kontajnerov zo skladovacích nádrží.
	Uzatvárateľné skladovacie zásobníky	Použitie pohyblivých odľahčených krytov, ktoré správne zatvárajú alebo zakryjú nádoby s antistatickými fóliami a elastickými pásmi.
	Zabránenie emisiám prehrievaním	Zníženie teploty použitím chladených

Cieľ	Opis	
	skladovacích nádob	kontajnerov alebo použitím spätného chladenia
	Zabránenie emisiám z dočasného ukladania	Vyhýbanie sa dlhým prepravným vzdialenostiam; vyhýbanie sa dočasnému uskladneniu kontajnerov (just-in-time výroba)
	Zabránenie emisiám z plnenia	Použitie uzavretých plniacich systémov. Vyhýbanie sa dávkovaniu trysiek a striekajúcej vode. Udržiavanie plniacej vzdialenosti čo najnižšie. Používanie plniacich rúrok, pričom počas plnenia je potrebné zatvárať kryt čo najďalej. Ak je to možné, používanie náplne pod povrchom alebo pod dierkou
	Zabránenie emisiám počas odberu vzoriek	Používanie malých otvorov na odber vzoriek; čo najkratšie ponechanie otvorených krytov
	Účinné čistenie	Účinné čistenie Používanie uzavretých automatických umývacích systémov pre kontajnery a ich časti. Použitie uzavretých čistiacich systémov napr. pre automatické plniace zariadenia.
	Zabránenie emisiám z čistenia	Vyhnutie sa zbytočnému čisteniu pracovného prostredia, ako sú podlahy, steny alebo exteriér strojov; chrániť pracovné prostredie, napr. s plastovou fóliou.
	Zníženie spotreby rozpúšťadla	Destilácia a opätovné použitie rozpúšťadiel z čistenia a oddeľovania. Vyhnutie sa nadmernej výrobe kvôli zníženiu úsilia pri čistení.
	Zabránenie fugitívnym emisiám	Používanie flexibilných alebo stacionárne odsávacích krytov vždy, keď sa môžu vyskytnúť emisie, napr. počas premiešania, rozptylu, miešania, plnenia a čistenia.
Koncové odlučovacie zariadenia	Regenerácia alebo likvidácia zachytávaných VOC emisie	Používanie regeneračných systémov (kondenzáciou alebo adsorpciou na aktívnom uhlíku). Používanie termickej oxidácie alebo biofiltrův.

XII. VÝROBA FARMACEUTICKÝCH PRODUKTOV

12.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Činnosť "**výroba farmaceutických produktov**" je definovaná ako syntéza, fermentácia, extrakcia, formulácia a konečná úprava farmaceutických výrobkov a ak sa vykonávajú na tom istom mieste, výroba medziproduktov. Táto štúdia sa vzťahuje na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 50t.

Táto činnosť zahŕňa primárnu farmaceutickú výrobu a činnosti súvisiace s formuláciou a konečnou úpravou farmaceutických výrobkov (sekundárna farmaceutická výroba). Farmaceutický sektor sa skladá prevažne z veľmi veľkých spoločností s rôznymi výrobnými závodmi a veľkého množstva rôznych produktov. Existuje však aj množstvo malých a stredných podnikov, ktoré sa špecializujú na výrobu špecifických výrobkov.

Hoci princíp týchto procesov (napríklad chemická syntéza) môže byť viac či menej rovnaký, každý farmaceutický výrobok má svoje vlastné výrobné parametre, podmienky, požiadavky na katalyzátory, teplotu, tlak, rozpúšťadlá atď. Primárna farmaceutická výroba zahŕňa výrobu objemových liečiv, medziproduktov liečiva a aktívnych farmaceutických zložiek (API) pomocou syntézy, fermentácie a extrakcie. Medzi príklady činností súvisiacich s formuláciou a konečnou úpravou patrí fyzikálna formulácia, poťahovanie tabliet a plnenie.

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

Špecifické požiadavky platia pre VOC klasifikované ako CMR látky, rovnako ako pre halogénované VOCs, 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.

Výroba farmaceutických prípravkov je vysoko kontrolovaný proces. Modifikácia procesu po vývoji a autorizácii nového produktu nie je alebo je len veľmi obmedzená. Preto je nevyhnutné, aby už počas vývojovej fázy nových produktov boli navrhnuté alternatívy bez obsahu prchavých organických zlúčenín (VOC) alebo s ich redukovaným obsahom.

12.2 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

12.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Organické rozpúšťadlá sú bežnou súčasťou farmaceutických výrobných procesov. Bežne sa používajú vo farmaceutickom priemysle ako reakčné médiá, pri separácii a čistení produktov syntézy, a tiež na čistenie používaných zariadení. Farmaceutický priemysel sa tak radí medzi jedného z najväčších užívateľov organických rozpúšťadiel vzhľadom na množstvo konečného produktu. Z environmentálneho hľadiska sú rozpúšťadlá považované za značne rizikové elementy farmaceutických výrob. Aj z tohto dôvodu je dôležitý výber vhodného rozpúšťadla v rámci zefektívnenia udržateľnosti danej chemickej výroby. V súčasnosti sa čoraz častejšie kladie dôraz na vývoj a výskum tzv.

zelených rozpúšťadiel (iónové kvapaliny, nadkritické kvapaliny), ako alternatívy ku klasickým zväčša toxickým chemikáliám.

Typickými úlohami rozpúšťadla v organickej syntéze je vytvorenie reakčného (sulubilizácia), extrakčného (extrakcia) alebo purifikačného (kryštalizácia) média. Môže sa taktiež zúčastňovať reakcií ako reaktant alebo katalyzátor. Významná je i aplikácia pri extrakčných alebo azeotropických destiláciách.

Emisie VOC sa vyskytujú počas rôznych procesov a štádií výroby farmaceutických výrobkov.

Počas primárnej výroby, sa emisie VOC môžu uvoľňovať z extrakcie, chemickej syntézy a fermentačných procesov. Fugitívne emisie môžu vzniknúť v dôsledku úniku z reaktorov, skladovacích nádob, sušiarň a destilačných jednotiek, ako aj z ventilov, nádrží, čerpadiel a iných súvisiacich zariadení (napríklad odstrediviek) inštalovaných v rámci výrobného procesu. Čistenie reaktorov a pridruženého zariadenia s rozpúšťadlami môže tiež viesť k uvoľneniu VOC.

Zdroje VOC v sekundárnom farmaceutickom štádiu výroby môžu zahŕňať skladovanie prísad, miešanie, zmiešavanie, granuláciu, prípravu, sušenie, výrobu tabliet (lisovanie a poťahovanie), výrobu kvapalných a aerosólových prípravkov. Rovnako ako pri primárnej výrobe sa musia brať do úvahy bodové a fugitívne zdroje emisií.

Blokové schémy znázorňujú zjednodušeným spôsobom výrobné procesy a zodpovedajúce zdroje emisií VOC pre nasledujúce procesy vo farmaceutickom priemysle:

- extrakcia aktívnej farmaceutickej zložky,
- proces fermentácie,
- proces syntézy,
- zloženie a formulácia.

Priemerná emisia VOC z primárnych výrobných procesov je medzi 1 a 5% použitého organického rozpúšťadla. Emisie prchavých organických zlúčenín vznikajúcich pri sekundárnych výrobných procesoch sa pohybujú medzi 4 až 10% množstva použitého rozpúšťadla. Existujú právne obmedzenia obsahu zvyškových organických rozpúšťadiel v hotových výrobkoch (Európsky liekopis - od 1. 1. 2017 platí Európsky liekopis, 9. vydanie (European Pharmacopoeia – Ph. Eur. 9th Edition)).

12.2.1.1 SYNTÉZY

Najaktívnejšie farmaceutické zložky (API) sú vytvorené chemickou syntézou a organické rozpúšťadlá sa často používajú na rozpustenie zložiek alebo na pôsobenie ako reakčné médium.

Pri syntézach sa používajú rôzne typy prístrojov a zariadení ako napr.: reaktory, kondenzátory, kryštalizátory, odstredivky a destilačné kolóny. Veľká škála procesov chemickej syntézy vyžaduje použitie širokej škály rôznych rozpúšťadiel, ako je acetón, etanol, toluén, izopropanol, metylénchlorid.

12.2.1.2 FERMENTÁCIA

Farmaceutický proces fermentácie zahŕňa výrobu a separáciu medicínskych chemikálií, ako sú antibiotiká a vitamíny z mikroorganizmov. Na extrakciu API (napríklad penicilínu) sa používajú organické rozpúšťadlá. Fermentačný proces prebieha vo fermentačných nádobách, ktoré sú často špeciálne navrhnuté pre tento proces.

Priemyselné fermentačné procesy sa dajú rozdeliť na dva hlavné typy: šaržovú fermentáciu a kontinuálnu fermentáciu - s rôznymi kombináciami a úpravami.

12.2.1.3 EXTRAKCIA

Extrakcia sa používa na oddelenie organických chemikálií od vegetatívnych materiálov alebo zvieracieho tkaniva za účelom výroby botanických a biologických výrobkov.

Extrakcia môže mať rôzne formy a pre konkrétnu účinnú zložku je typ a množstvo použitého organického rozpúšťadla predpísané v špecifických farmaceutických manuáloch pre správnu výrobnú prax (napríklad GMP7 alebo GMP8). Po niekoľkých krokoch čistenia môže byť extrahovaná zložka vysušená, napr. vo vákuovej sušičke, na odstránenie rozpúšťadla.

Typickými rozpúšťadlami sú etanol, metanol, toluén alebo heptán a proces sa uskutočňuje v destilačnej jednotke. Pretože sa v mnohých prípadoch používajú systémy s jedným rozpúšťadlom, je možné toto rozpúšťadlo regenerovať a znovu použiť rozpúšťadlo. Účinnosť kroku regenerácie závisí od rozpúšťadla a jeho prchavosti.

12.2.1.4 SUŠENIE

Sušenie je dôležitý proces pri výrobe a finalizácii farmaceutických výrobkov, pričom obsah rozpúšťadiel je znížený na definovanú maximálnu zostatkovú úroveň. Obvyklé spôsoby sušenia sú: bubnové, vákuové alebo lyofilizačné sušenie, sušenie rozprašovaním, sušičky s fluidným lôžkom a mikrovlnné alebo infračervené zahrievanie.

12.2.1.5 MIEŠANIE

Organické rozpúšťadlá sa používajú ako aktívne zložky v konečnom produkte (napríklad kvapalné prípravky), ako aj pomocné zlúčeniny v procese miešania. Ak sa rozpúšťadlo použije ako pomocná zlúčenina, musí sa následne odstrániť sušením. Rozpúšťadlá s funkciou účinnej zložky nie sú samostatne sledované, ale počas miešania môžu z nich vznikáť emisie VOC.

12.2.1.6 GRANULÁCIA

Granulácia je proces výroby častíc (zrín) požadovanej veľkosti, koncentrácie a fyzikálnych vlastností na lisovanie. Používajú sa rôzne technológie - dávkové a kontinuálne systémy; systémy s fluidným lôžkom sa často používajú na postrek granulácie a aglomerácie; vertikálne granulátory by sa mohli použiť na granuláciu za vlhka. V rámci procesu sú organické rozpúšťadlá používané príležitostne - ako zvlhčovadlá.

12.2.1.7 POŤAHOVANIE TABLIET

Poťahovanie tablety, či už ako šarža alebo kontinuálny proces, sa uskutočňuje na konci výrobného procesu. Zatiaľ čo väčšina tabliet je potiahnutá z kozmetických dôvodov alebo na identifikáciu značky, majú tiež špecializované funkcie - ako je enterická povrchová úprava, ochranná vrstva proti vlhkosti, náter na riadené uvoľňovanie, chuťové nátery. Poťahovanie sa vykonáva v uzavretých rotujúcich bubnoch, v ktorých sú tablety poťahované vo fluidnom lôžku s teplým vzduchom. Horúci vzduch vysušuje rozprašovaný náter, keď sa nastrieka na tabletu. Fluidné lôžko môže byť použité aj v prípade kontinuálne poťahovaných tabliet.

Poťahované tablety sú procesom sekundárnej farmaceutickej výroby, kde sa rozpúšťadlá stále používajú na určité špecifické aplikácie.

Príklady použitých organických rozpúšťadiel sú: izopropanol (2-propanol), dichlórmétán (DCM, metylénchlorid), acetón a etanol. Okrem organických rozpúšťadiel sa používajú tiež vodné systémy a hydroalkoholové rozpúšťadlá (napríklad voda / etanol).

Okrem filmových náterov sa ako ochranná a/alebo kozmetická vrstva na tablety používajú aj cukrové nátery. Cukrové nátery sú rozpustné vo vode a neobsahujú rozpúšťadlá. V porovnaní s filmovým náterom je potahovanie cukrom časovo náročnejšie a hmotnosť tabliet sa výrazne zvyšuje (až o 50%).

12.2.1.8 VÝROBA KVAPALNÝCH PRÍPRAVKOV

Účinné zložky kvapalných prípravkov sa najprv rozpustia a potom sa upravujú na požadovanú koncentráciu pre následné plnenie. Počas prípravy a plnenia kvapalín môže dôjsť k odparovaniu organických rozpúšťadiel, ktoré sú súčasťou produktu.

12.2.1.9 ČISTENIE ZARIADENÍ

Na odstránenie organických chemických zvyškov z výrobných zariadení sa často používajú práve organické rozpúšťadlá. Povrchy bez reziduí sú veľmi dôležité pri výrobe liečiv a akékoľvek použité čistiace prostriedky musia byť schopné zabezpečiť, aby sa dosiahli zákonom stanovené minimálne hladiny reziduí.

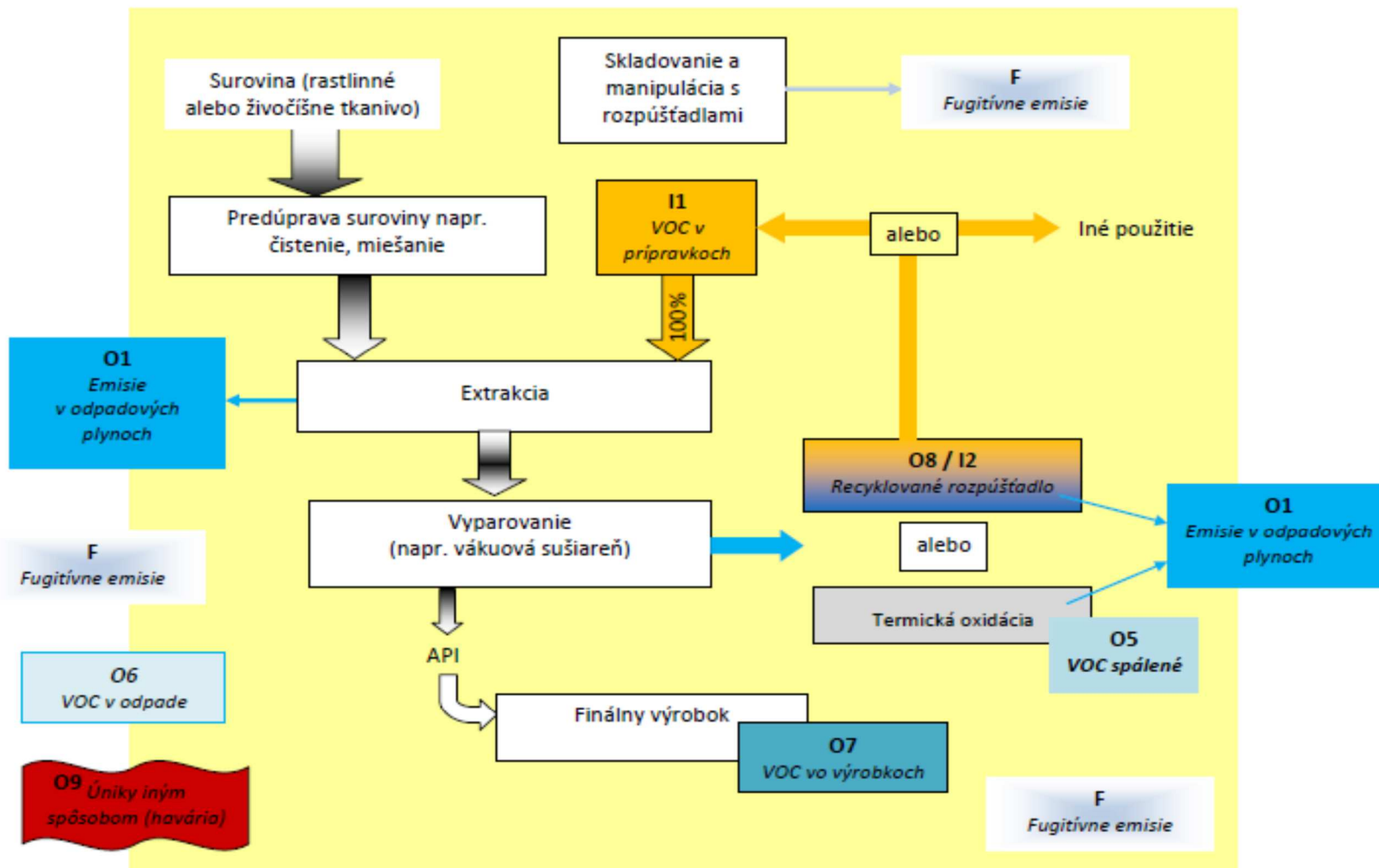
Farmaceutické spoločnosti vykonávajú tieto čistiace činnosti:

- ručné čistenie s mechanickou podporou alebo bez nej,
- poloautomatické čistiace procesy,
- automatické procesy v podložkách.

Môžu sa použiť plne automatizované čistiace procesy s integrovanými systémami CIP (čistenie na mieste).

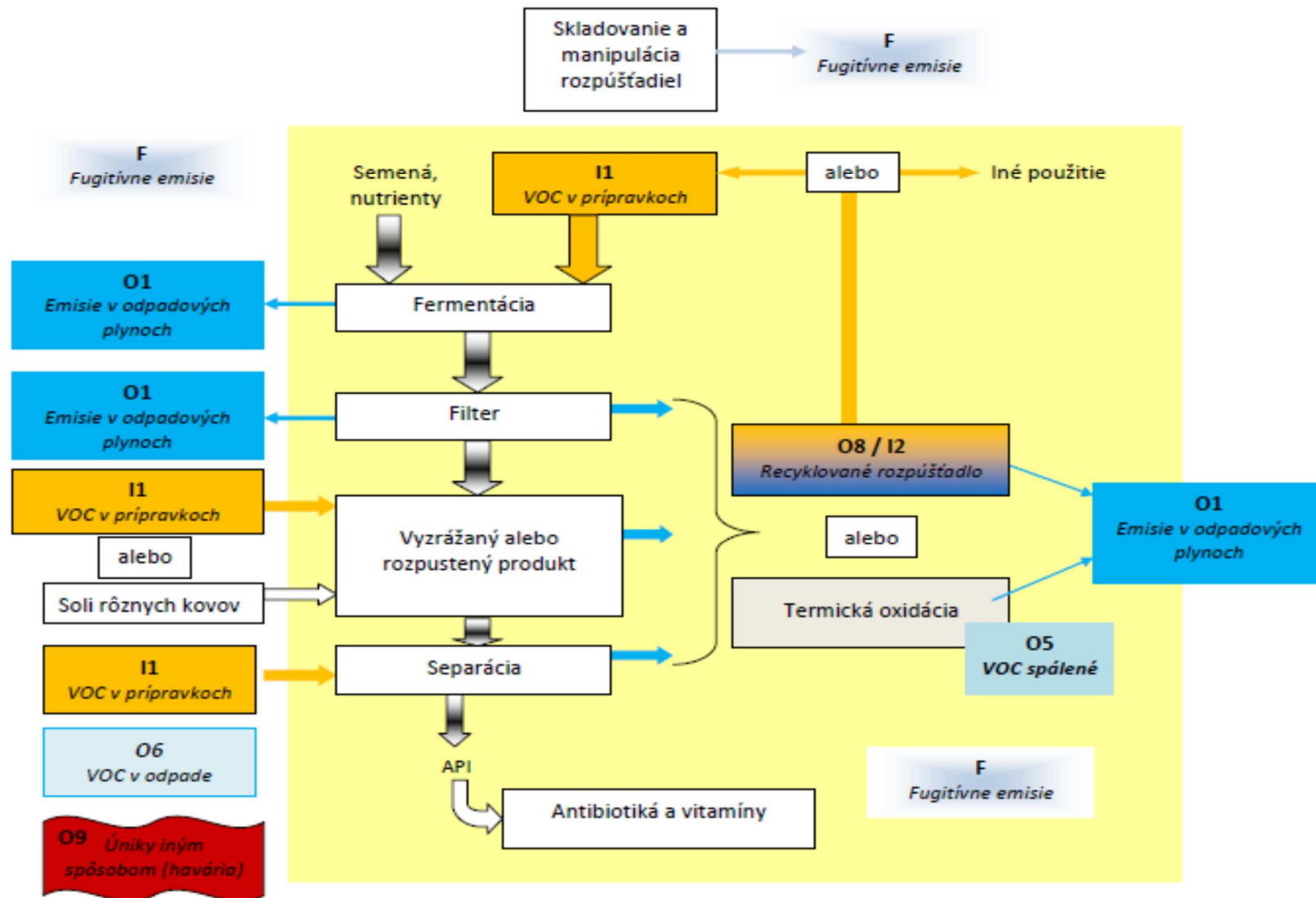
12.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

12.2.2.1 EXTRAKCIA



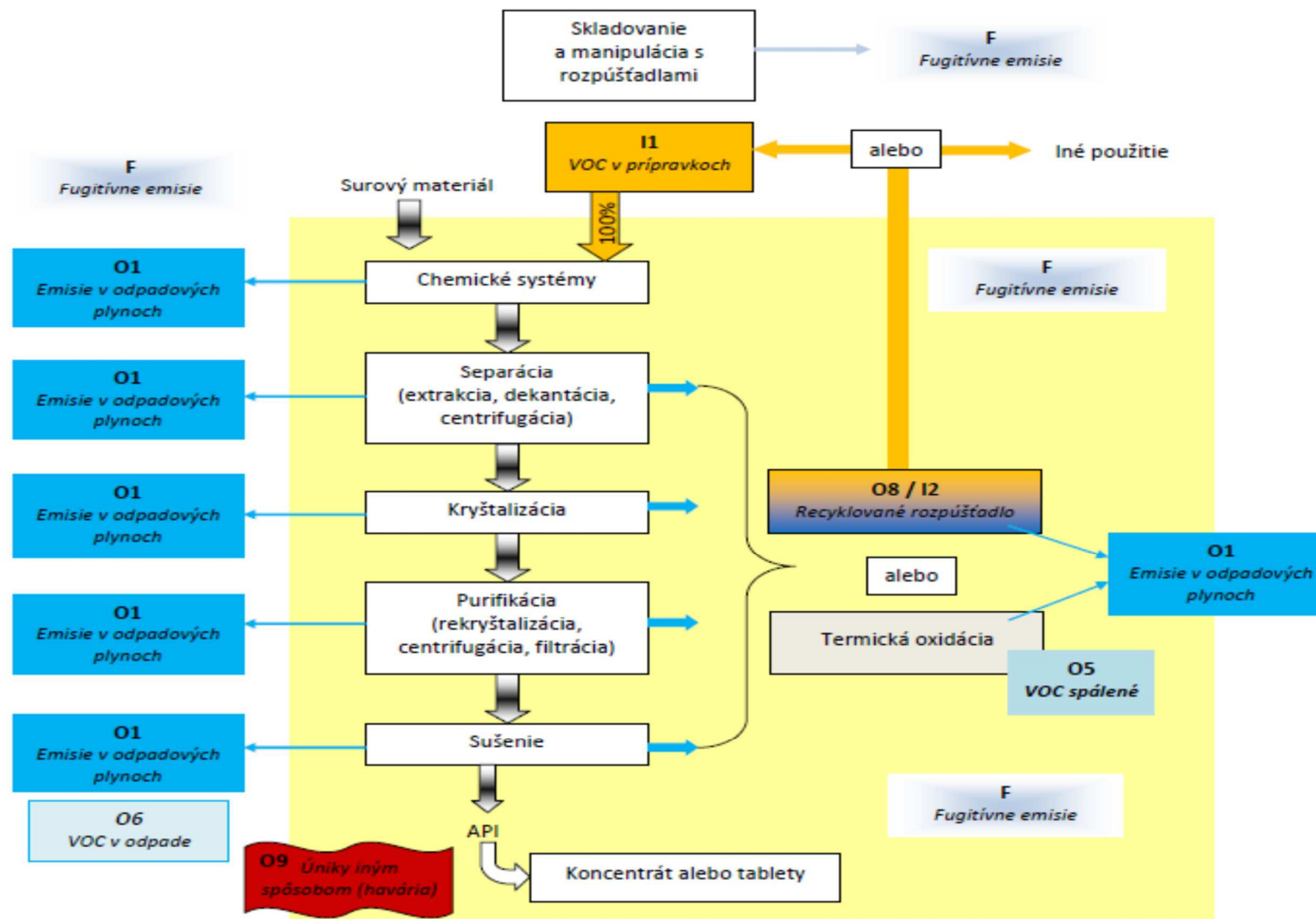
Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 20: Manufacturing of pharmaceutical products

12.2.2.2 FERMENTÁCIA



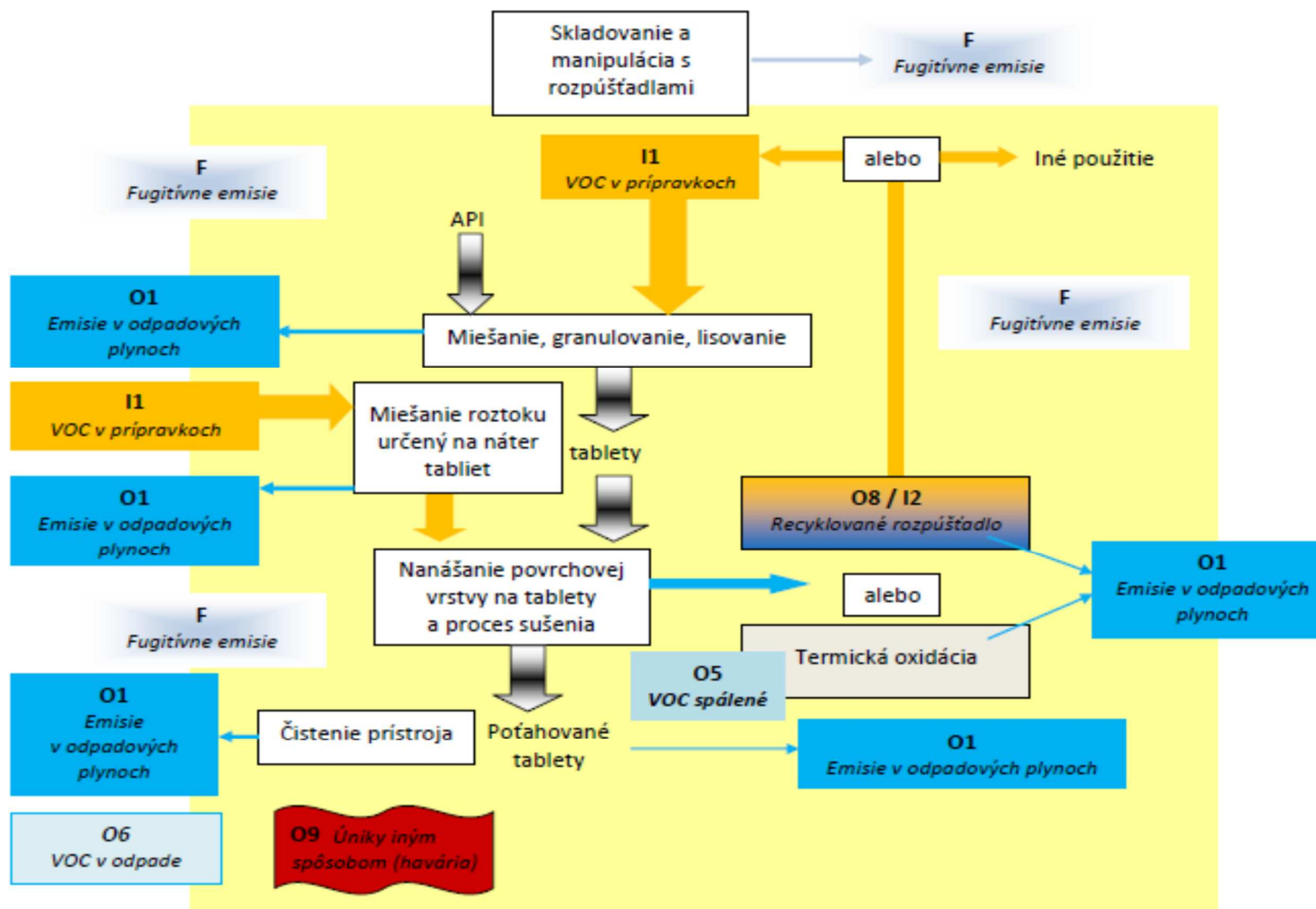
Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 20: Manufacturing of pharmaceutical products

12.2.2.3 CHEMICKÉ SYNTÉZY



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 20: Manufacturing of pharmaceutical products

12.2.2.4 FORMOVANIE TABLET A POŤAHOVANIE



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 20: Manufacturing of pharmaceutical products

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

12.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

Pri typickej farmaceutickej/jemnej (ne-polymérovej) dávkovej chemickej operácii sa používajú organické rozpúšťadlá ako médiá, v ktorých sa uskutočňuje reakcia, resp. na oddelenie požadovaných chemických produktov od nežiaducich a na maximalizáciu čistoty liečiva.

Vo farmaceutickej výrobe sa používa viac ako 40 rôznych rozpúšťadiel. Najčastejšie využívané rozpúšťadlá sumarizuje nasledujúca tabuľka:

Alkoholy	Ketóny	Halogenované rozpúšťadlá
<ul style="list-style-type: none"> metanol etanol propanol izopropanol butanol izobutanol 2-etylhexanol propylén glykol 	<ul style="list-style-type: none"> acetón metyletylketón metylizopropylketón metylizobutylketón 	<ul style="list-style-type: none"> chloroform dichlórmetán tetrachlórmetán etylén dibromid tetrachloroetylén etylénchlorid trichlórétán
Amidy	Étery	Rozpúšťadlá obsahujúce síru
<ul style="list-style-type: none"> dimetylformamid 	<ul style="list-style-type: none"> etyléter diizopropyléter butyléter tetrahydrofurán 	<ul style="list-style-type: none"> dimetylsulfoxid
Amíny	Nitrily	Estery
<ul style="list-style-type: none"> pyridín 	<ul style="list-style-type: none"> acetonitril 	<ul style="list-style-type: none"> etylacetát
Alifatické uhľovodíky	Aromatické uhľovodíky	Voda*
<ul style="list-style-type: none"> cyklohexán hexán 	<ul style="list-style-type: none"> toluén xylén 	-

* neradí sa medzi organické a toxické rozpúšťadlá a v určitých farmaceutických procesoch môže byť použitá práve ako ich náhrada

Výber rozpúšťadla závisí od parametrov výrobného procesu, ktoré je potrebné splniť. Pre väčšinu procesov je typ a množstvo rozpúšťadla definované vo farmaceutických manuáloch (napríklad GMP), aby sa dosiahol konečný produkt požadovanej kvality (napríklad v prípade extrakcie, zmena rozpúšťadla môže mať za následok rôzne extrakčné produkty.)

Zabránenie kontaminácii produktu môže byť zabezpečené i čistením aplikovaných zariadení vybraným rozpúšťadlom používaným vo výrobe danej farmaceutickej látky. Najrozšírenejším čistiacim rozpúšťadlom je metanol. Iné, ktoré sa bežne používajú, zahŕňajú napr.: acetón, dimetylformamid a etylacetát.

12.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri výrobe farmaceutických prostriedkov sa používa široká škála rôznych rozpúšťadiel pre celý rad postupov, napr. syntéza, extrakcia, poťahovanie tabliet.

V prítomnosti slnečného žiarenia sú VOC emisie unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO_x, prekursorami tvorby prízemného ozónu.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,

- primárnej farmaceutickej výroby (napríklad extrakcia, syntéza, fermentácia),
- sekundárnej farmaceutickej výroby (granulácia, sušenie, poťahovanie tabliet),
- čistenia v primárnej a sekundárnej farmaceutickej výrobe.

Technologické úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť emisie do pôdy a podzemných vôd.

Pri primárnej farmaceutickej výrobe (hlavne pre proces syntézy) sú osobitne dôležité **halogénované rozpúšťadlá** 1,2-dichlóretán, chlórmetán, dichlóretán a trichlóretán. Rozpúšťadlo 1,2-dichlóretán je klasifikované ako látka kategórie CMR s výstražným upozornením H350 (Môže spôsobiť rakovinu.). Existujú určité dôkazy, že chlórmetán, dichlóretán a trichlóretán (chloroform) majú karcinogénne účinky – látka s výstražným upozornením H351 (Podозrenie, že spôsobuje rakovinu.). Chlórmetán a trichlóretán môžu spôsobiť vážne poškodenie zdravia pri dlhodobej expozícii vdýchnutím.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel používaných pri výrobe farmaceutických produktov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Etanol	64-17-5	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Butanol	78-92-2	H226 H319 H335 H336	Horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
2-etylhexanol	104-76-7	H332 H315 H319 H335	Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
Metanol	67-56-1	H225 H301 H311 H331 H370	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Toxický po požití. Toxický pri kontakte s pokožkou. Toxický pri vdýchnutí. Spôsobuje poškodenie orgánov.
Propanol	67-63-0	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.
Metyletylketón (MEK)	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Metylizobutylketón	108-10-1	H225 H319 H335	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
Metylizopropylketón	563-80-4	H225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
Etylén dibromid (EDB)	106-93-4	H301 H311 H315 H319 H331 H335 H350 H411	Toxický po požití. Toxický pri kontakte s pokožkou. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Toxický pri vdýchnutí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť rakovinu. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Chloroform (trichlóretán)	67-66-3	H302 H315 H319	Škodlivý po požití. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
		H331 H336 H351 H361d H372	Toxický pri vdýchnutí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa. Spôsobuje poškodenie orgánov.
Dichlórmetán	75-09-2	H351	Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.
Tetrachlóretylén	127-18-4	H351 H411	Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Trichlórétán	71-55-6	H332 H351 H420	Škodlivý pri vdýchnutí. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Poškodzuje verejné zdravie a životné prostredie tým, že ničí ozón vo vrchných vrstvách atmosféry.
Etylénchlorid	107-106-2	H225 H350 H319 H335 H315	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť rakovinu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Dráždi kožu.
Dimetylformamid	68-12-2	H226 H312 H319 H332 H360	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Škodlivý pri vdýchnutí. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.
Dietyléter	60-29-7	H224 H302 H336	Mimoriadne horľavá kvapalina a pary. Škodlivý po požití. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Diizopropyléter	108-20-3	H225 H336 EUH019 EUH066	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Môže vytvárať výbušné peroxidy. Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.
Dimetylsulfoxid	67-68-5	-	-
Pyridín	110-86-1	H225 H302 H312 H332 H315 H319	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Škodlivý po požití. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí.
Acetonitril	75-05-8	H225 H302 H312 H319 H332	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Škodlivý po požití. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Škodlivý pri vdýchnutí.
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Cyklohexán	110-82-7	H225 H304 H315 H336 H410	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami
Hexán	110-54-3	H225 H304 H315 H336 H361f H373 H411	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Toluén	108-88-3	H225 H351 H360	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319 H335 H373 H304	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.

12.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Farmaceutické spoločnosti sa neustále snažia eliminovať používanie organických rozpúšťadiel a nasledovať tak iné priemyselné odvetvia, ktoré sú šetrnejšie k životnému prostrediu. Výrobcovia sa usilujú o náhradu toxických rozpúšťadiel za priaznivejšie s podobnými vlastnosťami respektíve hľadajú nové inovácie. Ako potenciálne reakčné médium sa berú do úvahy látky ako voda, superkritické kvapaliny, fluorované fázy, povrchy alebo vnútrojšok ílov, zeolitov, kremičitých gélov, oxidu hlinitého a iónových kvapalín.

Z jestvujúcej farmaceutickej výroby sú nákladovo najefektívnejším prostriedkom na zníženie emisií VOC substitučné technológie. Obnova rozpúšťadiel kondenzáciou, absorpciou a adsorpciou sa môže použiť pre toky odpadu s vysokým obsahom VOC alebo rozpúšťadlami. Termická oxidácia (regeneratívna, rekuperatívna alebo katalytická) je využívaná, ak je v odpadových plynch prítomná široká škála rôznych rozpúšťadiel a/alebo ich zaťaženie v prúde odpadového plynu je nízke až stredné. Biologické čistiace zariadenia sú najúčinnnejšie pri vysokých objemových prietokoch odpadových plynov s nízkym obsahom VOC.

Pri výrobných procesoch, ktoré sú stále vo fáze vývoja, je potrebné vziať do úvahy procesy výroby bez rozpúšťadiel alebo s redukovaným množstvom rozpúšťadiel - ak je takáto modifikácia procesu možná.

K dispozícii sú rôzne prípravky na báze vody, ktoré sú vhodné pre čistiace systémy týchto zariadení používané v širokom rozsahu aplikácií.

Modernizácia zariadenia technológie, odsávania odpadového plynu a technológie koncového odlučovania emisií VOC, môžu byť použité na zníženie emisií, ktoré vznikajú pri manipulácii, skladovaní a miešaní rozpúšťadiel.

12.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

12.4.1.1 ZMENA ROZPÚŠŤADIEL ALEBO PROCESOV (PROCESY BEZ VOC)

Primárna výroba liekov pokrýva širokú škálu rôznych procesov, rozpúšťadiel a podmienok procesu. Parametre výrobného procesu a osobitné podmienky pre konkrétnu účinnú látku alebo výrobok sú predpísané v špecifických farmaceutických príručkách alebo príručkách (GMP10 alebo v iných príručkách). Kvalita a čistota produktu bude závisieť od typu a množstva rozpúšťadla, ktoré sa používa.

Superkritické tekutiny

Superkritické tekutiny majú mobilitu podobnú plynom a rozpúšťacie vlastnosti, ktoré sa podobajú kvapalným rozpúšťadlám, čo vedie k vysokému prenosu hmoty, efektívnemu prenikaniu do poréznych matric a vysokej solventnosti. Ich solubilizácia je citlivá na malé zmeny prevádzkových podmienok, takže je možné doladiť tlak a teplotu, aby sa kapacita rozpúšťadla nadkritických kvapalín prispôsobila konkrétnemu procesu.

Príkladom môže byť superkritický oxid uhličitý ktorý sa široko používa ako alternatíva k bežným rozpúšťadlám v mnohých aplikáciách, ako napríklad: extrakcia a čistenie špecializovaných chemikálií (najmä nepolárnych) a užitočných prírodných produktov. Rovnako sa čoraz viac používa ako rozpúšťadlo pre syntetické procesy. Hlavnými výhodami superkritického CO₂ je to, že je netoxický, nehorľavý, recyklovateľný a lacnejší ako bežné rozpúšťadlá. Superkritický CO₂ je vhodný najmä na extrakciu nepolárnych látok. Polárne látky, ako aj vysokomolekulárne látky majú zlé rozpúšťacie vlastnosti v CO₂. Pri týchto látkach je potrebné prídanie ko-rozpúšťadiel (s obsahom VOC).

Iónové kvapaliny

Iónové kvapaliny, často nazývané „zelené rozpúšťadlá“, sú soli, v ktorých sú ióny slabo koordinované, čo vedie k tomu, že tieto soli sú kvapalné pri teplote nižšej ako 100°C alebo dokonca pri teplote miestnosti (iónové kvapaliny s teplotou miestnosti). Ich kategorizácia je založená na troch kritériách: počet zložiek v tavenine, typ iónov - organický alebo anorganický a acidobázový charakter iónu. Iónové kvapaliny všeobecne vykazujú nízku alebo dokonca nepostrehnuteľnú prchavosť. Vo farmaceutickom priemysle boli intenzívne študované ich vlastnosti pre ich využitie ako vhodnej alternatívy pre rozpúšťadlá používané pri syntéze alebo pri kryštalizácii. Ich použitie môže viesť k zefektívneniu procesov syntézy a tým znížiť spotrebu surovín. Aktuálnym problémom aplikácie iónových kvapalín môžu byť otázky ich čistoty, toxicity a schválenia regulačnými orgánmi. Rovnako ešte nie je známa skutočnosť ako nakladať s odpadmi ktoré tvoria iónové kvapaliny. Ich dopad na pôdy a atmosféru je naďalej predmetom vedeckých štúdií.

12.4.1.2 POUŽITIE VODNÝCH ČISTIACICH SYSTÉMOV

Prechod z čistiacich systémov založených na rozpúšťadlách na vodné čistenie na výrobu API zahŕňajú: relatívne vysoké náklady na rozpúšťadlo, ťažkosti spojené so skladovaním a likvidáciou; rastúci regulačný tlak; neefektívnosť a často neúčinnosť procesov založených na rozpúšťadlách; a celkovú ekonomiku procesu.

Výber najvhodnejšej čistiacej metódy závisí od špecifických výrobných parametrov procesu. V mnohých prípadoch je možná premena z čistenia založeného na rozpúšťadle na vodné prostredie za predpokladu, že sa primerane investovalo do úprav zariadení a venovala sa pozornosť podrobnostiam o návrhu a overovaní procesu čistenia.

Vodné čistiace systémy sú účinnejšie ako technológia CIP (čistenie na mieste). Systém CIP je systém určený na automatické čistenie bez dôkladnej demontáže a montážnych prác častí, ktoré sa musia čistiť (napríklad nádoby). Čistiaci systém je už súčasťou zariadenia. Keďže mnohé zariadenia nie sú vybavené týmito špecifickými čistiacimi zariadeniami, zmena zo systémov založených na rozpúšťadlách na vodné systémy je často spojená s vysokými investičnými nákladmi. Na druhej strane, čas čistenia systémov na báze vody je výrazne kratší ako pri výrobkoch na báze rozpúšťadiel. Takto - najmä v prípade šaržových procesov - môže dôjsť k výraznému zníženiu prestojev.

Pre proces spracovania a poťahovania tabliet sú k dispozícii tiež systémy na báze vody. Napríklad v prípade zmeny výrobku sa musia vyčistiť rôzne pečiatky tabletovacieho lisu. Pre túto činnosť existujú špecifické práčky, ktoré vykonávajú čistenie s výrobkami na báze vody.

12.4.1.3 POŤAHOVANIE TABLIET BEZ POUŽITIA ROZPÚŠŤADLA

Použitie bezrozpúšťadlových náterových systémov na poťahovanie tabliet sa neustále zvyšuje. Výber náterového systému závisí od vlastností tabliet, ktoré je potrebné potiahnuť. Najbežnejšie alternatívy k systémom založeným na rozpúšťadlách sú vodné systémy.

Avšak vodné systémy nemôžu byť aplikované na všetky tablety kvôli možným interakciám s tabletovými zložkami, napr. teplo a voda môžu niektoré aktívne zložky degradovať. Okrem toho sa musí preukázať, že disperzie náteru sú schopné regulovať mikrobiálny rast.

Hlavné výhody vodných systémov spočívajú v tom, že neobsahujú žiadne rozpúšťadlá a preto nie sú potrebné žiadne kontrolné opatrenia pre VOC. Vodné systémy sa všeobecne stávajú lacnejšími ako systémy založené na rozpúšťadlách, pretože cena rozpúšťadiel závisí od ceny ropy.

12.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Pre zníženie emisí VOC, ak nie je možná ich náhrada, sa môžu použiť rôzne preventívne opatrenia, zlepšenia/optimalizácia výrobných procesov a techniky znižovania. Výber vhodných opatrení na zníženie emisí VOC závisí najviac od parametrov procesu a ekonomických nákladov na aplikáciu konkrétneho opatrenia a/alebo prístupu.

V mnohých prípadoch je výhodná kombinácia rôznych opatrení na znižovanie emisí. Pri zachytávaní a získavaní vzácných a opakovane použiteľných rozpúšťadiel VOC je lepšie využiť nasledovné postupy: kondenzácia, absorpcia a adsorpcia. V prípade, že nie je možné/potrebné VOC opakovane využívať, uplatňujú sa oxidačné techniky.

Pre farmaceutický sektor sa bežne uplatňujú tieto opatrenia:

12.5.5 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Emisie VOC môžu vznikáť v priebehu celého výrobného procesu. Z tohto dôvodu je dôležité zamerať sa na jednotlivé kroky postupu výroby a aplikovať jeho vhodné optimalizácie.

Príkladmi aplikovateľných optimalizácií môžu byť:

- zhromažďovanie VOC z rôznych distribuovaných zdrojov s použitím miestnych odťahových ventilačných digestorov pre následnú kontrolu bodových emisí,
- pracovať vo väčšej koncentrácii, aby sa znížila spotreba rozpúšťadla,
- úprava prevádzkových podmienok pre destiláciu (napríklad destilácia za bežného tlaku namiesto vákuovej destilácie),
- zvýšenie účinnosť kondenzátora (napríklad zvýšenie povrchu výmenníka a jeho chladiace kapacity),
- použitie suchých uzavretých vákuových čerpadiel namiesto kvapalných kruhových vývevových čerpadiel,
- použitie uzavretých tlakových filtrov alebo vákuových filtrov, ktoré sú viac netesné ako otvorené filtre,
- používanie vysávačov so zvýšenou kondenzáciou rozpúšťadla,
- montáž tlakových podtlakových ventilov do zásobníkov,
- spätné vetranie do zásobníkov počas plnenia zásobníkov,
- zlepšené systémy zberu odpadového vzduchu,
- použitie uzavretých alebo krytých zmiešavacích systémov,
- použitie uzavretých kontajnerov na prepravu a prechodné skladovanie rozpúšťadiel,
- používanie zariadení na zhromažďovanie tekutín a plynov s uzavretou slučkou na čistenie reaktorov a iných zariadení,
- zavádzanie systémov prevencie úniku,

- lepšia kontrola reakčných parametrov (rýchlosť posuvu, miešanie, teplota),
- optimalizácia parametrov procesu.

Opísané opatrenia nielen pomáhajú znížiť emisie VOC, ale sú účinné aj pri extrakcii a kontrole VOC, a môžu tiež znížiť zápach.

12.5.6 ORGANIZAČNÉ OPATRENIA

Na zníženie emisií VOC sú zamerané nasledujúce prevádzkové organizačné opatrenia:

- efektívna výroba a údržba,
- zníženie počtu dávok a zvýšenie kapacity dávok,
- znížené množstvo skladovaných rozpúšťadiel,
- školenie zamestnancov o informovanosti o rozpúšťadlách vrátane pokynov pre efektívnu manipuláciu a skladovanie,
- dôkladné audity rozpúšťadiel (hmotnostná bilancia, t.j. skúmať cestu rozpúšťadla a pod.).

12.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

12.6.1 KONDENZÁCIA

Kondenzácia je pomerne lacná (s výnimkou kryogénnej kondenzácie s kvapalným dusíkom) a jednoduchá technika, ktorá je vhodná pre vysoké koncentrácie, umožňuje regeneráciu a opätovné použitie rozpúšťadiel.

Kondenzácia VOC z prúdu odpadového plynu sa môže dosiahnuť buď zvýšením tlaku alebo, bežnejšie, znížením teploty plynu. V závislosti od charakteristík výparov je možné použiť rôzne typy výmenníkov tepla: chladené kondenzátory, výmenníky tepla so škrabkou alebo kondenzátory v sérii. Vo všeobecnosti by mali byť preferované nepriame chladiace systémy na zníženie tvorby odpadových vôd.

12.6.1.1 KRYOGÉNNA KONDENZÁCIA (NÍZKOTEPLTNÁ KONDENZÁCIA)

V porovnaní s bežnou kondenzáciou, ktorá často používa vodu ako chladiace médium, v prípade kryogénnej kondenzácie, sa na dosiahnutie veľmi nízkych teplôt (napríklad v prípade dusíka -120°C) používajú chladiace kvapaliny, ako je dusík.

Účinnosť kryogénnej kondenzácie typicky presahuje 99% a preto ponúka veľmi vysoký stupeň zníženia emisií VOC. Je to tiež veľmi všestranný proces. Pretože kondenzačný proces je ovplyvňovaný tlakom pár oddelenej zlúčeniny, prispôbenie prevádzkových podmienok kondenzátora umožňuje manipuláciu so širokým rozsahom koncentrácií a zlúčenín prítomných vo farmaceutickom priemysle.

Pri kryogénnej kondenzácii sa môže prietok pohybovať medzi 10 až 3 000 m^3/h . Minimálne zaťaženie by malo byť vyššie ako 20 g/Nm^3 a tlak medzi 20 mbar a 6 bar. Kryogénna kondenzácia je preto vhodná pre nízke objemové prietoky odpadového plynu a vysoké koncentrácie VOC. Zmenou teploty chladenia je možné získať rôzne druhy rozpúšťadiel. V porovnaní s alternatívnymi technológiami znižovania sú kryo-kondenzačné jednotky kompaktné a majú tendenciu byť prepravovateľné. Systém minimalizuje opotrebovanie pohyblivých častí, znižuje údržbu a opravu.

Vo farmaceutickom priemysle kryogénne kondenzátory často používajú ako chladivo kvapalný dusík (< -196°C). Táto technika je obzvlášť užitočná na regeneráciu chlórovaných alebo iných cenných rozpúšťadiel, ktoré sa často opakovane používajú v tom istom procese alebo v iných procesoch.

Prevádzkové náklady závisia od použitého chladiaceho plynu. Keďže dusík nepríde do styku s odpadovým plynom, môže sa použiť v iných procesoch v rámci prevádzky.

12.6.1.2 OPÄTOVNÉ POUŽITIE ALEBO RECYKLÁCIA ROZPÚŠŤADIEL

Možnosť opätovného použitia spätne získaného rozpúšťadla pre rovnaký alebo iný farmaceutický extrakčný proces závisí od použitého spôsobu a systému rozpúšťadiel. Vo všeobecnosti je najlepšie obnoviť a opätovne použiť rozpúšťadlá v tom istom procese, ale to nie je vždy možné a povolené. Napríklad etanol môže získať zápach extrahovaného média a preto jeho opätovné použitie je často obmedzené. V takomto prípade je potrebná externá recyklácia.

Recyklácia rozpúšťadiel sa môže uskutočňovať buď interne, alebo mimo prevádzky. Zariadenia s vyššou spotrebou rozpúšťadiel majú zvyčajne vlastné integrované zariadenie na regeneráciu a destiláciu.

Externá recyklácia sa uskutočňuje v špecializovaných podnikoch, ktoré majú vlastné recyklačné zariadenia na zber, čistenie a destiláciu rozpúšťadiel. Spätne získané rozpúšťadlá môžu byť opätovne použité spoločnosťou pôvodu alebo pre iné aplikácie. Recyklované rozpúšťadlá sa často používajú ako čistiace prostriedky.

12.6.1.3 ADSORPCIA

Počas adsorpcie sa VOC odoberajú z prúdu plynu a zhromažďujú sa na povrchu pevného materiálu. Najbežnejším adsorpčným médiom je aktívne uhlie. Na zabezpečenie účinnej prevádzky a regenerácie VOC je potrebná pravidelná regenerácia adsorbentov. Okrem aktívneho uhlia sa môže použiť silikagél, aktivovaný oxid hlinitý a zeolity - molekulové sítá.

Filtre s aktívnym uhlím

Opadový plyn s obsahom VOC prechádza filtrom obsahujúcim aktívne uhlie, až kým sa uhlie nenasýti, a potom sa musí regenerovať zahrievaním (s použitím desorbovaného VOC často ako „palivo“). Inštalácie sú zvyčajne vybavené dvoma paralelnými filtračnými systémami, aby sa predišlo prestojom počas regenerácie.

Filtre s aktívnym uhlím sú veľmi účinné pri vysokých prietokoch s nízkou až strednou koncentráciou. Plyn musí byť predbežne spracovaný, napr. na prednastavenie teploty a vlhkosti, aby sa zabezpečila účinná prevádzka. Miera regenerácie filtrov s aktívnym uhlím je medzi 95 - 99,99%.

Uhlíkové adsorbéry, ktoré sa nedajú regenerovať, sa používajú najmä na úpravu zápachov a prerušovaných procesov, pri ktorých sú celkové ročné emisie VOC nižšie ako ~ 20 ton.

12.6.1.4 ABSORPCIA

V prípade absorpcie sa VOC odstraňujú z prúdu plynu prenosom hmoty do čistiacej kvapaliny (napríklad vody, žieraviny, kyseliny). Táto metóda je vhodná najmä pre vysoké koncentrácie VOC a môže dosiahnuť účinnosť až 99%. Výsledná zmes (absorbenty plus VOC) sa môže spracovať destiláciou alebo odplynením, a tak sa získajú rozpúšťadlá na opätovné použitie.

12.6.2 TERMICKÁ OXIDÁCIA (REGENERATÍVNA/REKUPERATÍVNA)

Bežne sú používané dva typy termickej oxidácie VOC – sú to regeneratívne a rekuperačné termické systémy.

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 plynoch 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.

Pri **rekuperatívnej termickej oxidácii** sa teplo prenáša priamo 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. Privádzaný odpadový plyn prechádza najprv plameňom a následne cez katalyzátor, čo spôsobuje zvýšenie rýchlosti oxidačnej reakcie pri nižšej reakčnej teplote (350 – 500°C), preto sú aj emisie NO_x výrazne nižšie. Tieto systémy sú citlivé na prach a prítomnosť katalyzátorových jedov (napríklad zlúčenín síry) v odpadových plynoch.

Vo farmaceutickom priemysle sa vo veľkej miere používajú regeneračné termické oxidačné systémy, pretože sú pomerne necitlivé na zloženie a koncentráciu rozpúšťadiel v odpadovom plyne. Tieto systémy môžu dosiahnuť účinnosť termickej oxidácie až do 99,9%.

Termické oxidačné systémy využívajú výhrevnosť VOC v odpadovom plyne, preto po zahrievacej fáze nie je na oxidáciu potrebné žiadne dodatočné palivo. Minimálna koncentrácia VOC pre autotermický proces oxidácie je 1 - 2 g VOC/Nm³.

12.6.3 KATALYCKÁ OXIDÁCIA

Katalytická oxidácia je tiež vhodná na použitie vo farmaceutickom priemysle. Výhoda katalytickej oxidácie v porovnaní s termickou oxidáciou spočíva v tom, že oxidácia prebieha pri nižších teplotách a tým je aj spotreba energií nižšia. Na použitie katalytickej oxidácie musia byť splnené tieto podmienky:

- dobre (presne) definovaný obsah a zloženie odpadového plynu (rozpúšťadla v plyne),
- nízke prietoky,
- konštantný prietok a zloženie odpadového plynu privádzaného na katalytickú oxidáciu,
- odpadový plyn nesmie obsahovať katalyzátorové jedy (napríklad ťažké kovy).

Katalytická oxidácia (napríklad použitím oxidu kovu, vzácnych kovov - platina) môže byť iniciovaná pri teplotách, ktoré sú nízke ako 280 až 350°C.

Katalytické oxidačné systémy sú tiež dostupné v kombinácii s regeneratívnou alebo regeneračnou technológiou. Regeneračná katalytická oxidácia má významné ekonomické výhody, najmä v prípadoch nízkej koncentrácie VOC a nízkych prietokov.

12.6.4 BIO-OXIDÁCIA

Biofiltrácia, biologické čistenie a bioreaktory ničia VOC biologickou oxidáciou pomocou aeróbných mikroorganizmov. Biologická úprava je obzvlášť účinná, ak sú vysoké rýchlosti prietoku a relatívne nízka koncentrácia rozpúšťadla. V tomto prípade sú prevádzkové náklady výrazne nižšie, ako náklady na termickú oxidáciu.

Bio-oxidácia je vhodná pre rôzne VOC (tiež zmesi), napr. alkoholy, estery, amíny, ketóny, alifatické, aromatické a do istej miery aj halogénované uhľovodíky. Ďalšou veľmi dôležitou výhodou bio-oxidácie je to, že neutralizované sú aj pachové zlúčeniny.

12.6.5 NOVÉ VÝROBNÉ MOŽNOSTI A NOVÉ TECHNOLOGIE

V súčasnosti sa najmä biotechnológia zameriava na vývoj nových procesov výroby. Príkladom môže byť biosyntéza nanomateriálov schopných niesť niektoré liečivá alebo procesy vedúce k efektívnejšiemu poťahovaniu tabliet.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisí VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez obsahu VOC	<ul style="list-style-type: none"> - Zmena rozpúšťadiel alebo procesov na procesy bez VOC - Použitie čistiacich systémov na báze vody - Použitie filmového poťahovania tabliet bez rozpúšťadla (napríklad vodných systémov, práškového náteru, zámerna náteru za horúcu taveninu) - Posúdenie a preskúmanie možných rozpúšťadiel počas vývojovej fázy
Systémy so zníženým obsahom VOC	-
Optimalizácia procesov	<ul style="list-style-type: none"> - Opätovné použitie alebo recyklácia spätne získaných rozpúšťadiel - Montáž odsávacích systémov - Extrakcia rozpúšťadiel zo skladovacích a manipulačných priestorov - údržba výrobného zariadenia
Koncové odlučovacie zariadenia	<ul style="list-style-type: none"> - Spätne získavanie rozpúšťadiel <ul style="list-style-type: none"> - Adsorpcion - Absorpcia - Kondenzácia (napríklad kryogénna kondenzácia) - Termická oxidácia (regeneračná a/alebo rekuperačná) - Katalytická oxidácia - Bio-oxidácia

XIII. VÝROBA A SPRACOVANIE GUMY

Činnosť "**výroba a spracovanie gummy**" 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 gummy (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-nitrozoamínov. 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 rezorcínolu, 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 lepidivosti a teplovzdornosti, reguláciu viskozity.

Roztokové kaučukové lepidlá možno rozdeliť podľa spôsobu vulkanizácie na:

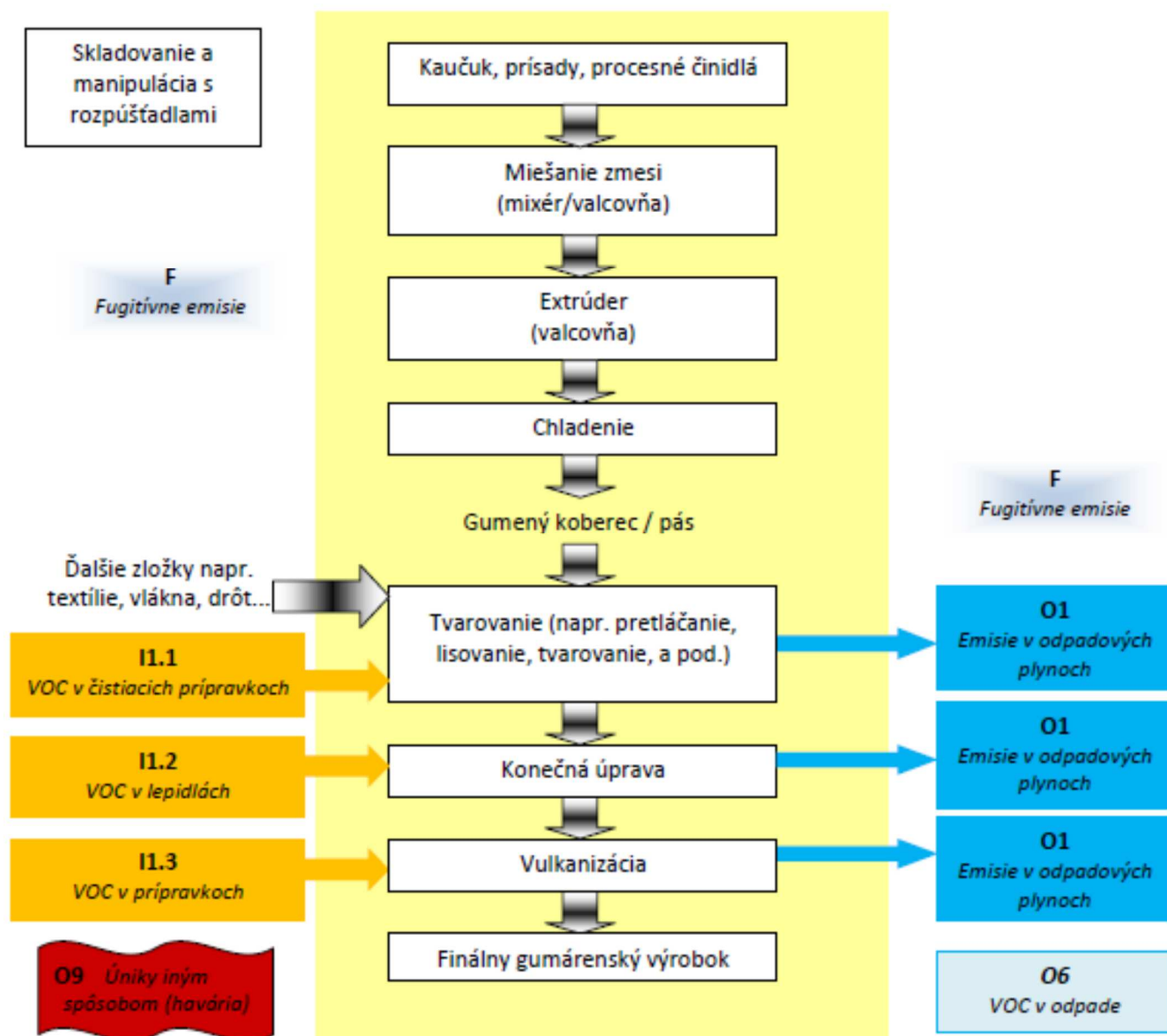
- nevulkanizujúce - jednozložkové lepidlá, pevnosť spoja sa dosahuje až po niekoľkých hodinách, resp. dňoch po odparení rozpúšťadla - lepidlá zo syntetických kaučukov;
- samovulkanizujúce lepidlá - najfrekvencovanejšie, jednozložkové roztokové lepidlá vulkanizujúce pri laboratórnej teplote (vulkanizácia 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:

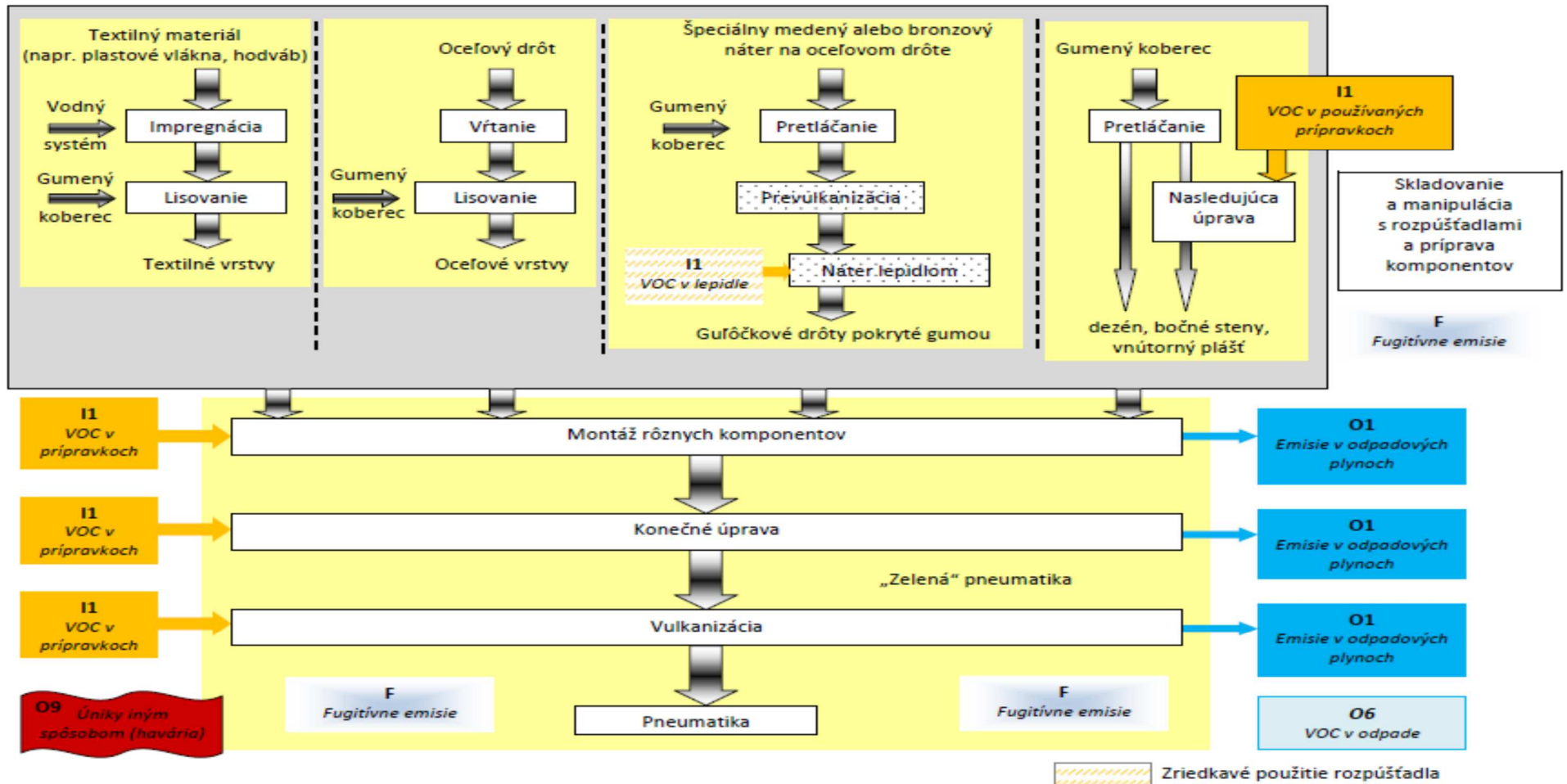


Upravené podľa pôvodného zdroja: *Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 18: Rubber conversion*

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 EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOK

13.5.1 SYSTÉMY BEZ OBSAHU VOC

13.5.1.1 VÝROBA GUMÁRENSKÝCH VÝROBKOV

Tlačové formy sa zvyčajne skladajú z troch rôznych vrstiev gumy. 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 gumy 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. Spätné 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 redujú 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 plynoch 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 čistiacich 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 EMISÍI 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 čistiacich prostriedkov na báze vody - Koextrudovanie komponentov - Používanie gumy 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)

XIV. EXTRAKCIA RASTLINNÝCH OLEJOV, ŽIVOČÍŠNYCH TUKOV A RAFINÁCIA RASTLINNÝCH OLEJOV

Činnosť: "**extrakcia rastlinných olejov a živočíšnych tukov a rafinácie rastlinných olejov**" je definovaná ako akákoľvek činnosť na extrakciu rastlinného oleja zo semien a iných rastlinných látok, spracovanie suchých zvyškov na výrobu krmiva pre zvieratá, čistenie tukov a rastlinných olejov zo semien, rastlinnej hmoty a/alebo živočíšnych látok. Táto štúdia je zameraná na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 10 ton.

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 látky CMR - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami, v čo najkratšom čase.

14.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Extrakcia (získavanie) živočíšneho tuku sa zvyčajne uskutočňuje bez použitia rozpúšťadiel a v Európe je takmer ukončená. Základnú surovinu pre tukový priemysel tvorí z 2/3 rastlinný materiál (najmä rôzne olejnaté semená a dužinaté plody), pričom zvyšná 1/3 je rozdelená medzi živočíšne zdroje (jatočné zvieratá, masné ryby a morské cicavce), a vedľajšie produkty z potravinárskych výrob.

Vo všeobecnosti možno tuky a oleje z olejnatých tkanív získavať tromi rôznymi metódami, pričom každá z uvedených metód si vyžaduje odlišné prístroje a zariadenia s rozdielnym stupňom mechanickej náročnosti:

- lisovaním mechanickými lismi;
- extrakciou prchavými rozpúšťadlami;
- vytápaním, resp. ich kombináciou.

V súčasnosti je na trhu dopyt najmä po rastlinných olejoch. K uprednostňovaným metódam získavania jedlého oleja z olejnatých semien patria mechanické lisovanie a extrakcia rozpúšťadlom. Výber konkrétnej metódy závisí od množstva oleja prítomného v semene a tiež od objemu a výťažku získaného oleja.

V prípade rastlinného oleja sa široko uplatňuje extrakcia na báze rozpúšťadiel, pretože v súčasnosti nie je konkurencieschopná žiadna z náhradných technológií. Preto je pre odvetvie extrakcie rastlinných olejov veľmi dôležité uplatňovanie účinných opatrení na predchádzanie emisiám a zníženie emisií (ako je práčka na minerálne oleje, kondenzátor, separátor a ohrievač). V súčasnosti sa rozpúšťadlo v procese používa v uzavretej slučke (je spätne regenerované) a je využitých 99,9% vstupov.

Pokiaľ ide o rafináciu, rozpúšťadlá sa používajú iba vtedy, ak je zahrnutý proces frakcionácie. To môže viesť k ďalším emisiám VOC z rafinácie, ktoré nesúvisia s extrakčným procesom.

V procese extrakcie rozpúšťadlom dochádza k emisiám VOC počas chladenia, skladovania a prepravy. V priemere sa približne polovica hexánu, ktorý je obsiahnutý v hotovom jedle, zvyčajne emituje počas doby skladovania. Počas procesu výroby, resp. spacovania, sa systém udržiava pod miernym vákuom, aby sa zabránilo úniku hexánu z výrobného zariadenia. Odvzdušňovacie plyny z výroby prechádzajú cez kondenzátor a systém absorpcie minerálnych olejov.

Okrem hexánu, použitého ako rozpúšťadlo pri extrakcii olejnatých semien, sa môžu počas frakcionácie rafinácie oleja použiť aj iné druhy rozpúšťadiel. Emisie hexánu z deodorizačného procesu v procese rafinácie nie sú čistené kvôli ich nízkej koncentrácii a malému množstvu.

Typické procesné hodnoty extrakcie rastlinného oleja na báze hexánu sú zhrnuté v nasledovnej tabuľke:

Komponent	Obsah
Obsah oleja v pripravených vložkách	6 - 11%
Miscella – zmes rozpúšťadla a oleja	10 - 30% olej 70 - 90% hexán
Hexán v surovom oleji	0,02 - 0,05 kg na tonu použitého semena
Hotový olej	~ 1 ppm
Emisie hexánu zo spracovania minerálnych olejov	0,05 - 0,15 kg na tonu použitého osiva
Koncentrácia hexánu v odpadovom plyne po minerálnom oleji	10 - 25 g / m ³
Emisie hexánu do odsávaného plynu zo sušiča / chladiča	0,01 - 0,05 kg na tonu použitého osiva
Hexán v hotových jedlách	300 - 500 ppm
Emisie hexánu počas skladovania múčky	~ 200 ppm
Dýchanie nádrže a fugitívna emisia	~ 0,01 kg na tonu použitého osiva
Hexán v odpadových vodách	<0,0001 kg na tonu použitého osiva
Celkové emisie hexánu	0,5 až 1,2 kg na tonu použitého osiva

14.2 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

14.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

14.2.1.1 PRÍPRAVA

Pred samotným získavaním olejov môže vstupná surovina vyžadovať špecifické prípravné operácie, ktoré najčastejšie pozostávajú z čistenia, sušenia, odšupkovania, drvenia a kondicionovania (klimatizácie). Olejové semená sú pripravené na extrakciu oleja čistením, odlupovaním, úpravou a v mnohých prípadoch lisovaním. Počas týchto úprav surovina zvyčajne neprichádza do styku so žiadnymi organickými rozpúšťadlami a dochádza len k jej mechanickému opracovaniu za prítomnosti vody alebo vodnej pary.

Získavanie olejov (tukov) mechanickým lisovaním

Lisovanie sa zvyčajne používa pri získavaní oleja z olejnatých semien s vysokým obsahom oleja a z mastných plodov, ako sú palma, kokos a olivy. Mechanické lisovanie je najstaršou metódou získavania rastlinného oleja a dnes sa najčastejšie používa ako prípravný krok pri predlisovaní olejnatých semien, ako sú repka, slnečnica, kopra a bavlník, pred ich následnou extrakciou rozpúšťadlom. Predlisovanie umožňuje získať cenné prvé podiely oleja pred transportom filtračného koláča do extraktora.

V súčasnosti sa semená predlisujú na 15 - 25% obsah tuku; ak je obsah tuku v surovine < 25%, extrahuje sa priamo. Všeobecne sa pri lisovaní olejov počíta s nižšou výťažnosťou, vyššou energetickou náročnosťou a vyšším zvyškovým olejom vo filtračnom koláči. Dolisovanie, pri ktorom sa dosahuje ~ 5% zvyškového tuku stratilo význam. Snahou je vyvinúť metódy, ktoré umožnia priamo extrahovať olejnaté suroviny bez predlisovania, keďže lisovanie je nákladnejšie ako extrakcia.

Intenzívne lisovanie oleja sa bežne používa v malých prevádzkach, kde extrakcia rozpúšťadlom nie je ekonomicky rentabilná. Olejnaté semená sa zvyčajne pred lisovaním upravujú a zahrievajú. Avšak rastúci dopyt po olejoch

orientovaných na zdravie (ľan, orech a požit farbiarsky) a dopyt po tzv. za studena lisovaných olejoch, zvýšil intenzitu lisovania. V súčasnosti existuje medzera na trhu, ktorá sa týka práve využitia výliskov v prírodných a organických potravinách, a ktorá pri ich spracovaní neumožňuje používanie hexánu. Pri získavaní za studena lisovaných olejov sa surovina vopred tepelne neupravuje, čoho dôsledkom sú nižšie výťažky, no aj tieto oleje sa zahrievajú pri mechanickom namáhaní spôsobeným vysokým tlakom pri lisovaní.

Získavanie oleja je ovplyvnené viacerými faktormi, ktoré pôsobia na vzťah oleja k pevnej časti suroviny, najmä obsahom vlhkosti, zložením olejiny a spôsobom úpravy pred lisovaním. Výťažky oleja závisia od rýchlosti lisovania, dosahovaného tlaku, doby odtekania oleja pri maximálnom tlaku a od viskozity oleja.

Z vylisovaného oleja sa musia odstrániť nečistoty, ktorých obsah je 1 - 12%. Pri olejoch lisovaných za studena (olivový, sezamový alebo ľanový olej) sa na odstránenie suspendovaných pevných látok používa jednoduchá filtrácia alebo čírenie. Ostatné jedlé oleje sa zvyčajne ešte ďalej čistia a rafinujú. Filtračný koláč z lisovania sa rozomelie na múčku a podstupuje buď extrakciu rozpúšťadlom alebo je určený na výrobu ďalších potravinárskych produktov či na skrímenie.

14.2.1.2 EXTRAKCIA

Najúčinnejšou metódou, ktorá je schopná vyextrahovať väčšinu oleja z olejnatých semien, je perkolácia nadržného materiálu rozpúšťadlom. Pod pojmom extrakcia teda rozumieme získavanie oleja z olejinatej suroviny vhodným rozpúšťadlom a získanie oleja z miscely odparením rozpúšťadla. Pri extrakcii sa najčastejšie používajú inertné alkány, obvykle extrakčný benzín a hexán, ktoré sa dostávajú do styku s vločkami olejnatých semien alebo predlisovaným, či extrudovaným materiálom. Avšak hexán používaný na extrakciu oleja nie je len čistý hexán, ale ide o zmes alkánov s typickým zložením:

- n-hexán (~ 62%),
- izohexán (24%),
- cyklopentán (13%)
- dimetylbután (1%) s teplotou varu 65°C.

V menšom meradle sa priemyselne využívajú aj iné rozpúšťadlá, ako napr.: izopropanol, etanol alebo nadkritické tekutiny (CO₂).

Extrakcia hexánom sa uskutočňuje približne pri teplote 60°C, rozpúšťadlo pohotovo rozpúšťa lipidový materiál, pričom preteká lôžkom z pevného materiálu a unáša olejovú miscelu do desolvatačného systému. Priemyselne sa využíva niekoľko rôznych typov extraktorov. Hexán z miscely opúšťajúcej extraktor sa zvyčajne odstraňuje v dvojstupňovej odparke so stúpajúcim filmom, pričom zvyšky rozpúšťadla v surovom oleji sa odstránia stripovaním parou. Prvý stupeň výparníka je vyhrievaný parami rozpúšťadla vytvorenými v toastovacom desolvatizéry. Kondenzované výpary rozpúšťadla sa potom čerpajú do pracovného zásobníka. Druhý stupeň sa zvyčajne vyhrieva parou a odparuje väčšinu hexánu v momente, keď olej dosiahne stripovač pary. Systém stripovania pracuje za vákuu a zvyčajne pri teplote 115°C. Nečistoty z miscely sa odstraňujú kontinuálnou filtráciou bez pridania filtračného média.

Jedným zo spôsobov, ktorým sa zabezpečí, že všetok hexán sa z oleja odstránil, je zaistiť, aby teplota vzplanutia oleja opúšťajúceho desolvatačný systém bola približne 150°C. Nie je vhodné, aby bod vzplanutia bol oveľa vyšší, pretože by to znamenalo prehriatie a možné zhoršenie kvality surového oleja. Následnou rafináciou oleja extrahovaného rozpúšťadlom sa zaisťuje, že v konečnom produkte sa nebudú po hexáne nachádzať žiadne stopy. Vyextrahovaný šrot sa tiež zahrieva v toastovacom desolvatizéry, pričom vstrekaním pary sa zabezpečujú požiadavky na maximálny obsah zvyškového rozpúšťadla (500 ppm) a zároveň eliminujú faktory, ako sú aktivita ureázy a antitrypsínu.

Ďalšie spracovanie olejov pozostáva z rafinácie, stužovania, frakčnej kryštalizácie, transesterifikácie, štiepenia tukov a výroby konkrétnych produktov.

14.2.1.3 DESOLVENTIZER A TOASTER

Po extrakcii rozpúšťadlom musí byť hexán odstránený z vložiek. Zaviedli sa dve technológie odstraňovania:

- "konvenčná desolventizácia" pre krmivo pre zvieratá a
- "flash" desolventizácia ľudského krmiva.

Vložky, ktoré vstupujú do desolventátora, obsahujú približne 35 až 40% rozpúšťadla.

Konvenčné desolventizovanie pre krmivo pre zvieratá

Hexán sa môže odstrániť z vložiek použitím buď kontaktných ("opekanie") alebo bezkontaktných procesov. Po termickom sušení sa vložky ochladia okolitým vzduchom. Odtučnené a uzemnené jedlo sa môže použiť na kŕmenie zvierat.

Flash desolventizácia ľudských potravinárskych výrobkov

Pri rýchlom desolventizačnom procese sa rozpúšťadlo odstránilo z vložiek za vákua použitím bezkontaktnéj pary alebo prehriateho hexánu. Po desolventilátore sa aplikuje krok odparovača parou, plyny desolventizátora a stripovacieho zariadenia sa zhromaždia a prenesú do systému na rekuperáciu rozpúšťadla.

Menej ako 5% vyrobených vložiek sa používa na ľudskú výživu (biele vložky). Vyrábajú sa samostatne a nie sú kombinované s vložkami na kŕmenie zvierat.

14.2.1.4 SUŠENIE A CHLADENIE

Po desolventizácii sa jedlo pred skladovaním vysuší a ochladí. Odobratý hexán sa opätovne používa. Pri tomto procese vzniká malé množstvo fugitívnych emisií (10 - 50 g na tonu použitého semena).

14.2.1.5 MISCELAČNÁ DESTILÁCIA

Zmes rozpúšťadiel a oleja (Miscella), ktorá obsahuje približne 10 až 30% oleja, prebieha vo viacstupňovom destilačnom procese a počas neho sa získava rozpúšťadlo. Desolvencia oleja sa uskutočňuje vystavením miscelly pare (kontaktné a bezkontaktné).

14.2.1.6 RAFINÁCIA OLEJA (DEODORÁCIA)

Rafinácia extrahovaných a za tepla lisovaných olejov zahŕňa nasledujúce operácie:

- odslizovanie,
- odkyslenie,
- bielenie,
- dezodorizácia,
- stabilizácia,
- filtrácia.

Rafinácia oleja sa robí ako prípravu oleja na prepravu. Nežiaduce látky ako fosfatidy, farbivá, zvyškové mydlo alebo látky s nežiaducim zápachom sa odstraňujú. Počas deodorácie sa prchavé zlúčeniny odstraňujú vstrekaním pary vo vysokom vákuu.

14.2.1.7 SYSTÉM NA REGENERÁCIU ROZPÚŠŤADIEL

Systém na regeneráciu rozpúšťadiel pozostáva z kondenzátora, separátora, varáku a práčky na minerálne oleje. Hexánové kontaminácie sú buď vo vode alebo vo vzduchu. Väčšina hexánu vo vode sa odstráni separátorom. V prípade ohrievača sa množstvo hexánu vo vode ďalej znižuje. Väčšina hexánu vo vzduchu sa zníži kondenzátorom, ktorý skvapalňuje hexán. Konečné odstránenie hexánu zo vzduchu sa uskutočňuje pomocou pračky na minerálne oleje.

14.2.1.8 EXTRAKCIA ŽIVOČÍŠNEHO TUKU

Extrakcia živočíšneho tuku (s použitím hexánu) je veľmi účinná, pretože iba 2 až 8% tuku zostáva v surovine. Iné procesy používajúce odstredivku, ponechajú vyššie percentá (10 až 17%) tuku v surovine. V dôsledku prísnejších environmentálnych predpisov sa však metóda založená na rozpúšťadlách v Európe v posledných rokoch prevažne zastavila. Výrobky z procesu sú jedlo a tuk. Pokiaľ je cena múky a tuku podobná, nie je prínosom pri extrakcii vyšších hladín tuku zo suroviny, a preto extrakcia rozpúšťadla nie je výhodná. Vzhľadom na to, že ceny sú už dlhé roky podobné, takmer každá spoločnosť dobrovoľne prešla od extrakcie hexánu na menej efektívne procesy tavenia, aby získala tuk.

Preto sa táto štúdia ďalej zaoberá iba extrakciou rastlinného oleja, pretože podiel rozpúšťadiel, ktorý sa používa v živočíšnom tuku, je zanedbateľný v porovnaní s používaním rastlinného oleja.

14.2.1.9 EXTRAKCIA RASTLINNÉHO OLEJA

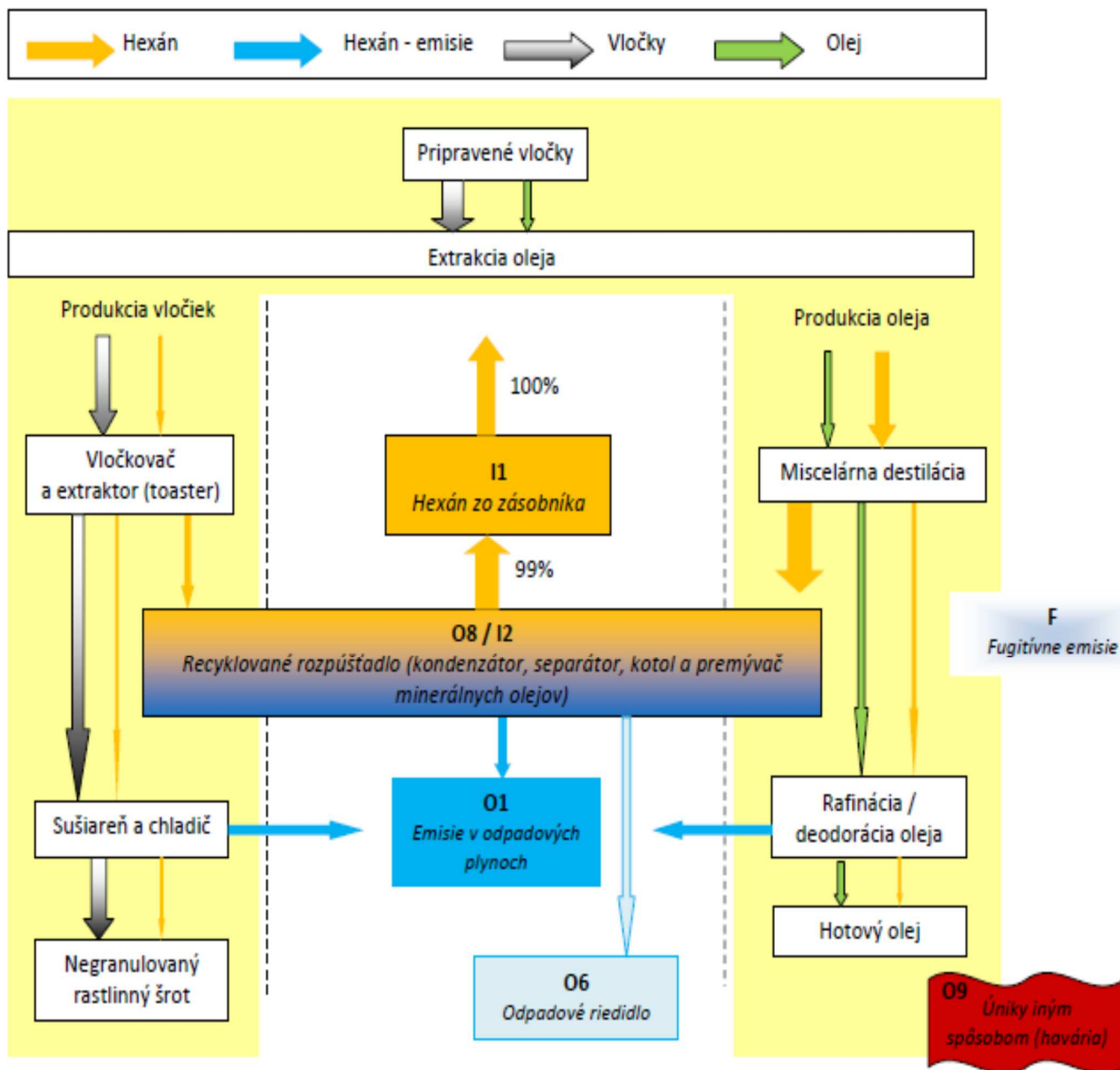
Na celom svete sa v komerčnom meradle vyrába približne 22 rôznych rastlinných olejov. Keďže plody z tropických rastlín (napríklad kokosový orech, palma, palmové jadrá) rýchlo degradujú, sú priamo spracované na oleje v krajinách pôvodu. Najväčšia extrakcia rastlinného oleja z troch hlavných olejnatých semien (sójový, repkový a slnečnicový semien) sa uskutočňuje celosvetovo extrakciou rozpúšťadlom.

Rozpúšťadlová frakčná destilácia (frakcionácia)

Počas frakčnej destilácie sa východiskový materiál (olej) rozdelí na frakciu s nízkou teplotou topenia (oleín) a frakciu s vysokou teplotou topenia (stearín). Frakcionácia s rozpúšťadlami prináša vysokú separačnú účinnosť a vysoký výťažok stearínu a je preto zvolená, ak sa vyžadujú vysoké výťažky stearínu alebo sa musia upraviť pomery stearínového oleja.

14.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

Bloková schéma podrobne neopisuje celý proces rafinácie, ale sústreďuje sa na extrakčný proces, pretože množstvo zvyšného rozpúšťadla v surovine je oveľa nižšie ako v extrakčnom kroku:



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 19: Vegetable oil and animal fat extraction and vegetable oil refining activities

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

14.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

Typické emisie hexánu z procesu extrakcie rozpúšťadlom sú nasledovné:

- sójové bôby – 0,5 – 0,8 kg hexánu na 1 tonu bôbov,
- repka olejná - 0,5 – 1,0 kg hexánu na 1 tonu repky.

V prípade extrakcie rozpúšťadlom sa vďaka používaniu techník predchádzania emisiám a znižovania emisií (Cryo-kondenzácia, membránové systémy, dobré hospodárenie, program na detekciu a opravu únikov (program LDAR)) emituje iba približne 3 kg na tonu vyrobeného oleja. Emisie sa môžu vyskytnúť aj z odvodušňovacieho systému, rektifikácie (odstraňovanie vody) alebo emitovať ako fugitívne emisie. Emisie prchavých organických zlúčenín (VOC) do ovzdušia sa môžu vyskytnúť pri procese aj pri skladovaní produktu.

Suroviny, ktoré bolo v kontakte s hexánom, sa používajú iba na kŕmenie zvierat; jedlo pre ľudskú výživu je úplne bez rozpúšťadiel.

14.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri extrakcii rastlinného oleja a živočíšneho tuku a rafinácii rastlinného oleja sa pre rôzne typy procesov, napr. extrakcia a frakcionovanie používa hlavne hexán. V prítomnosti slnečného žiarenia sú emisie hexánu 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 môžu mať tiež potenciál kontaminovať pôdu a/alebo podzemnú vodu.

Najčastejšie používaných rozpúšťadlom je **hexán**, ktorý predstavuje osobitné nebezpečenstvo pre zdravie, pretože môže spôsobiť poškodenie periférnych nervov pri dlhodobej expozícii. Hexán je horľavý, škodlivý, nebezpečný pre životné prostredie a poškodzujúci reprodukciu (kategória 3). V dôsledku potenciálneho ohrozenia životného prostredia a zdravia ľudí, sa hexán klasifikuje ako látka s výstražným upozornením.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne používajú pri extrakcii rastlinných olejov, živočíšnych tukov a rafinácii rastlinných olejov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Hexán	110-54-3	H225 H304 H315 H336 H361f H373 H411	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Cyklopentán	287-92-3	H225 H412	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Dimetylbután	78-78-4	H224 H304 H336 H411	Mimoriadne horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

14.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Na extrakciu rastlinného oleja boli testované rôzne extrakčné postupy bez rozpúšťadiel, ale v súčasnosti sa žiadna z týchto technológií v Európe nepovažuje za ekonomicky a/alebo technicky uskutočniteľnú.

14.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Preventívne opatrenia, zlepšenia procesov a techniky znižovania emisií sa môžu použiť na predchádzanie a zníženie emisií VOC, pri ktorých nie je možná náhrada VOC. Nasledujúce opatrenia sa bežne uplatňujú pri extrakcii rozpúšťadiel z rastlinných olejov:

14.5.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

14.5.1.1. KONDENZÁTOR, SEPARÁTOR HEXÁNU A VODY

Odpadový plyn s obsahom hexánu prechádza cez kondenzátor s vodou. Čistený odpadový plyn obsahuje odvzdušnený vzduch z okolia potrebný na udržiavanie malého vákuu v procesnom zariadení. Toto malé vákuum zabraňuje fugitívnym emisiám zo zariadenia. Vzhľadom na nízku teplotu varu hexánu (69°C) je dostatočný na to, aby sa znova získalo množstvo rozpúšťadla. V separátore sa zmes hexánu a vody rozdelí na hexán, ktorý sa opätovne použije a voda, ktorá sa ďalej spracuje boileri. Boiler ohrieva vodu na teplotu najmenej 85°C, aby sa odparilo zvyšné rozpúšťadlo. Para z varáku je nasmerovaná na kondenzátor a odpadová voda obsahujúca menej ako 3 mg/l hexánu je privádzaná do systému odpadovej vody. Vzduch z kondenzátora stále obsahuje malé množstvá hexánu a smeruje do práčky na minerálne oleje.

14.5.1.2. PRÁČKA MINERÁLNEHO OLEJA

Nekondenzovateľné zložky a hexán z kondenzátora sa odstraňujú z odpadového plynu v práčke na minerálne oleje. Práčka pozostáva z absorpčnej kolóny so studeným potravinárskym minerálnym olejom. Minerálny olej obohatený hexánom sa potom vedie cez kolónu na odstraňovanie pary a získa sa hexán na opätovné použitie. Po ochladení sa minerálny olej znovu používa v práčke na minerálne oleje.

14.5.1.3. KRYO-KONDENZÁCIA

V porovnaní s bežnou kondenzáciou, ktorá často používa vodu ako chladiace činidlo, sa v prípade kryogénnej kondenzácie, na dosiahnutie veľmi nízkych teplôt (napríklad v prípade dusíka -120°C) používajú iné chladiace kvapaliny, napr. dusík.

Účinnosť kryogénnej kondenzácie zvyčajne presahuje 99% a preto ponúka veľmi vysoký stupeň redukcie emisií VOC. Je to tiež veľmi všestranný proces. Pretože kondenzačný proces je ovplyvňovaný tlakom pár oddelenej zlúčeniny, prispôsobenie prevádzkových podmienok kondenzátora umožňuje manipuláciu so širokým rozsahom koncentrácií a zlúčenín prítomných vo farmaceutickom priemysle.

Pri kryogénnej kondenzácii sa môže prietok pohybovať medzi 10 až 3 000 m³/h. Minimálne zaťaženie by malo byť vyššie ako 20 g/Nm³ a tlak medzi 20 mbar a 6 bar. Kryogénna kondenzácia je preto vhodná pre nízke prietoky odpadového plynu a vysoké koncentrácie VOC. Zmenou teploty chladenia je možné získať rôzne typy rozpúšťadiel. Prevádzkové náklady závisia od použitého chladiaceho plynu. Táto technológia sa používa na frakcionáciu rozpúšťadlom.

14.5.2 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Difúzne emisie vznikajú počas skladovania, prepravy a spracovania rastlinných olejov obsahujúcich určitý zvyškový hexán. Navyše môže dôjsť k fugitívnym emisiám cez príruby, ventily a čerpadlá, ale vo veľkej miere tomu zabraňuje vákuum v systéme.

Fugitívne emisie VOC môžu vzniknúť aj pri skladovaní, manipulácii a úniku rozpúšťadiel. Najčastejšie používané opatrenia na zníženie týchto emisií zahŕňajú zlepšenia procesu na zhromažďovanie unikajúcich pár z procesných systémov, skladovacích nádrží a manipulačných priestorov atď. v miestnych odsávacích ventilátoroch na následnú úpravu alebo znižovanie. Fugitívne emisie v tomto odvetví sú nižšie ako 0,1%.

Existuje široká škála osvedčených postupov a zlepšenia procesov, ktorých cieľom je znížiť emisie VOC. Medzi ne patria napr.:

- monitoring únikov,
- meranie prietoku,
- zvýšená efektívnosť z optimalizovaných procesných technológií,
- spätné odvzdušnenie nádrží rozpúšťadiel počas plnenia zásobníkov,
- vylepšené systémy zberu odpadového plynu,
- implementácia systémov prevencie únikov.

14.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

Na získanie rastlinného oleja boli vyvinuté rôzne nové technológie:

- enzymatické postupy,
- výroba prostredníctvom superkritického CO₂,
- využitie osmotického šoku,
- ultrazvuková extrakcia.

Žiadna z týchto nových techník však zatiaľ nie je realizovaná v priemyselnom meradle. Hlavné nevyriešené problémy majú ekonomický a/alebo technický charakter. Tieto technológie väčšinou vyžadujú značne viac energie ako bežná extrakcia na báze hexánu.

14.6.1 NOVÉ TECHNIKY

14.6.1.1 PERKRITICKÁ EXTRAKCIA TEKUTÍN

Takmer 100% olejov zo semien sa môže extrahovať pomocou nadkritických kvapalín, ako je napríklad CO₂. Táto metóda však potrebuje špeciálne zariadenie a tlak. V tomto extrakčnom procese sa CO₂ skvapalňuje pod tlakom a potom sa zohreje na teplotu, ktorá má vlastnosti ako kvapaliny, tak aj plynu. K tomu dochádza pri približne 80°C a 700 baroch. Výťažky s extrakciou nadkritickej tekutiny sú zvyčajne oveľa vyššie ako extrakty vykonané tradičnými technikami. Tento proces je 100% bez rozpúšťadiel, ale je veľmi energeticky náročný hlavne kvôli vysokému tlaku, ktorý je potrebné dosiahnuť.

14.6.1.2 ENZYMATICKÁ EXTRAKCIA

Enzýmy sa používajú na degradáciu bunkových stien vodou, ktorá pôsobí ako rozpúšťadlo, čo veľmi uľahčuje frakcionáciu oleja. Hoci by tento proces viedol k zlepšeniu procesu, nie je implementovaný z dôvodu vysokých prevádzkových nákladov.

Enzymový proces poskytuje vyššiu kvalitu oleja a bielkovín a vyrábajú sa ďalšie produkty. Enzymatický proces je napriek tomu neekonomický kvôli nákladom na prevádzku a údržbu, ktoré sú asi 5,3-krát vyššie ako pri porovnateľnom zariadení na extrakciu rozpúšťadiel.

14.6.1.3 OSMOTICKÝ ŠOK

Ide o náhlu reakciu pri osmotickom tlaku, ktorý spôsobuje pretrhnutie buniek. Realizácia tejto technológie zlyhala z ekonomických dôvodov.

14.6.1.4 ULTRAZVUKOVÁ EXTRAKCIA

Ultrazvuková extrakcia môže urýchliť proces extrakcie. Ultrazvukové vlny sa používajú na vytváranie kavitatívnych bublín. Keď sa tieto bubliny zburstia v blízkosti bunkových stien, vytvárajú sa rázové vlny a kvapalné prúdy, ktoré spôsobujú rozbitie bunkových stien a uvoľnenie ich obsahu do rozpúšťadla.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez obsahu VOC	-	-
Systémy so zníženým obsahom VOC	-	-
Optimalizácia procesov	Zber odpadového plynu Správna manipulácia s rozpúšťadlami Regenerácia / recyklácia rozpúšťadla Dobrá údržba	Platí vo všetkých prípadoch a podľa stavu techniky
Koncové odlučovacie zariadenia	Kondenzátor, odlučovač vody, ohrievač (boiler) Práčka na minerálne oleje Protitankový de-solventizer a toaster	Platí vo všetkých prípadoch a podľa stavu techniky

XV. IMPREGNÁCIA DREVA

Činnosť "**impregnácia dreva**" je definovaná ako činnosť, pri ktorej sa na drevo nanáša konzervačné činidlo za účelom ochrany dreva pred biologickým poškodením. Táto štúdia je zameraná na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 25 ton za rok. Tento sektor však je charakterizovaný pomerne veľkým počtom malých prevádzok so spotrebou rozpúšťadiel menej ako 25 t.

Impregnant, teda látka slúžiaca na impregnáciu dreva, môže byť definovaný ako aktívna zložka, alebo prípravok obsahujúci aktívnu zložku vo forme, v ktorej je uvádzaný na trh a ktorý je na základe vlastností aktívnej zložky (zložiek) schopný zabrániť ničeniu dreva a/alebo ochrániť drevo a výrobky na báze dreva pred organizmami, ktoré ho znehodnocujú (huby, hmyz).

Impregnované drevo sa používa predovšetkým na vonkajšie použitie tam, kde je drevo vystavené poveternostným vplyvom a napadnutiu škodcami – oplotená a ploty, vybavenie detských ihrísk, garáže, podlahové krytiny, konštrukčné drevo, stolárstvo, telegrafné stĺpy, rozvodné a prenosové stožiare, železničné podvaly a pod.

Táto činnosť nezahŕňa povrchovú úpravu dreva farbami, lakmi alebo laminovanie, ktoré majú predovšetkým dekoračnú (nie ochrannú) funkciu.

15.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Impregnácia dreva sa uskutočňuje v špecializovaných firmách, buď ako výrobný krok v piliarskych závodoch, alebo v drevárskom priemysle.

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť redukčný plán podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

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

15.2 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

15.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Impregnácia dreva je proces, ktorý sa využíva na ochranu dreva pred biologickým poškodením. Používané konzervačné látky môžu byť na báze:

- rozpúšťadiel zvyčajne obsahujú približne 5% účinnej látky (insekticídy, fungicídy alebo vodu odpudzujúce látky) a 95% organického rozpúšťadla. Na impregnáciu 1 m³ dreva je potrebných približne 20 kg impregnanu;
- vody;
- oleja (kreozot).

Podrobnejšie sú tieto činidlá charakterizované v kapt. 15.3. tejto časti štúdie.

Na impregnáciu a ochranu dreva pred škodcami je možné použiť rôzne procesy:

1. ponáranie alebo impregnácia s impregnačnými činidlami

- tlaková impregnácia (vákuovo-tlaková impregnácia, striedanie tlaku, Rupingov proces);
- nízkotlaková impregnácia (modifikovaný proces Lowry);
- impregnácia bez tlaku;
- namáčanie (máčanie, horúci kúpeľ);
- povrchová impregnácia (krátke ponáranie, sprejovanie);

2. modifikácia dreva

- termická modifikácia dreva (pri atmosférickom tlaku, pri zvýšenom tlaku, vo vákuu, predúprava olejom a teplom, proces s využitím inerty);
- chemická modifikácia dreva (acetylácia, furfurylácia, polymerizácia);
- impregnácia živícami;

3. špeciálne procesy

- hydrofobizácia (s chemikáliami; namáčanie a/alebo impregnácia s hydrofobizačnými činidlami – oleje, vosky);
- úprava amoniakom (plynom; pri teplote až do 90 °C pri atm. tlaku alebo pod tlakom až kým sa nedosiahne pH potrebné pre chemickú reakciu);
- impregnácia dreva superkritickým CO₂.

Triedy impregnácie dreva sa na základe EÚ noriem (335-1, 351-1 a 599-1) o použití impregnačných činidiel na masívne drevo a výrobky na báze dreva delia nasledovne:

1. trieda – drevo/výrobok na báze dreva je pod strechou, t.z. nie je vystavený vplyvom počasia a zmáčaniu
2. trieda – drevo/výrobok na báze dreva je pod strechou, nie je vystavený vplyvom počasia, ale je vo vlhkom prostredí kde je vystavený občasnému zmáčaniu
3. trieda – drevo/výrobok na báze dreva nie je pod strechou a nie je v kontakte so zemou, t.z. je sústavne vystavený vplyvom počasia alebo je chránený pred vplyvom počasia, ale je vystavený zmáčaniu
4. trieda – drevo/výrobok na báze dreva je v kontakte so zemou, alebo sladkou vodou a je trvale vystavený zmáčaniu
5. trieda – drevo/výrobok na báze dreva je trvalo vystavený slanej vode

Technológie na impregnáciu dreva možno rozdeliť na procesy bez tlaku (napríklad brúsenie, sprejovanie, namáčanie, difúziu, horúci alebo studený kúpeľ) a procesy s využitím tlaku. Pre obe technológie sa odporúča predúprava, napríklad sušením.

15.2.1.1 PROCESY BEZ VYUŽITIA TLAKU

Procesy bez využitia tlaku využívajú napríklad brúsenie, sprejovanie, namáčanie, difúziu, horúci alebo studený kúpeľ. Pri sprejovaní/lakovaní sa impregnačné činidlo nanáša v rozprašovacom tunely, ktorý umožňuje rovnomerné nanášanie impregnačného prostriedku na celý povrch dreva a zároveň vzniká malé množstvo odpadu. Pri tomto procese sa využívajú vodou rozpustné impregnačné činidlá. Impregnácia dreva namáčaním v impregnačnom činidle (vodný roztok alebo vodou riediteľný emulzný koncentrát) sa vykonáva po dobu niekoľkých sekúnd až niekoľkých minút. Táto metóda úpravy sa používa prevažne pri výrobe okien a vykonáva sa v uzavretých priestoroch.

15.2.1.2 PROCESY S VYUŽITÍM TLAKU (TLAKOVÁ IMPREGNÁCIA)

Procesy s využitím tlaku patria k najviac používaným metódam impregnácie dreva. Tlaková impregnácia sa používa hlavne na drevo, ktorému hrozí biologická degradácia, teda predpokladá sa kontakt so zemou, alebo ide o nosné konštrukcie priamo vystavené vplyvom počasia (terasy, schody, balkóny, atď.). Technológia zahŕňa aplikáciu impregnačných činidiel do dreva vplyvom tlaku. Najbežnejšie používaným impregnačným činidlom je v súčasnosti meď (čínidlo na vodnej báze) spolu s ďalšou zlúčeninou, napríklad kyselinou boritou.

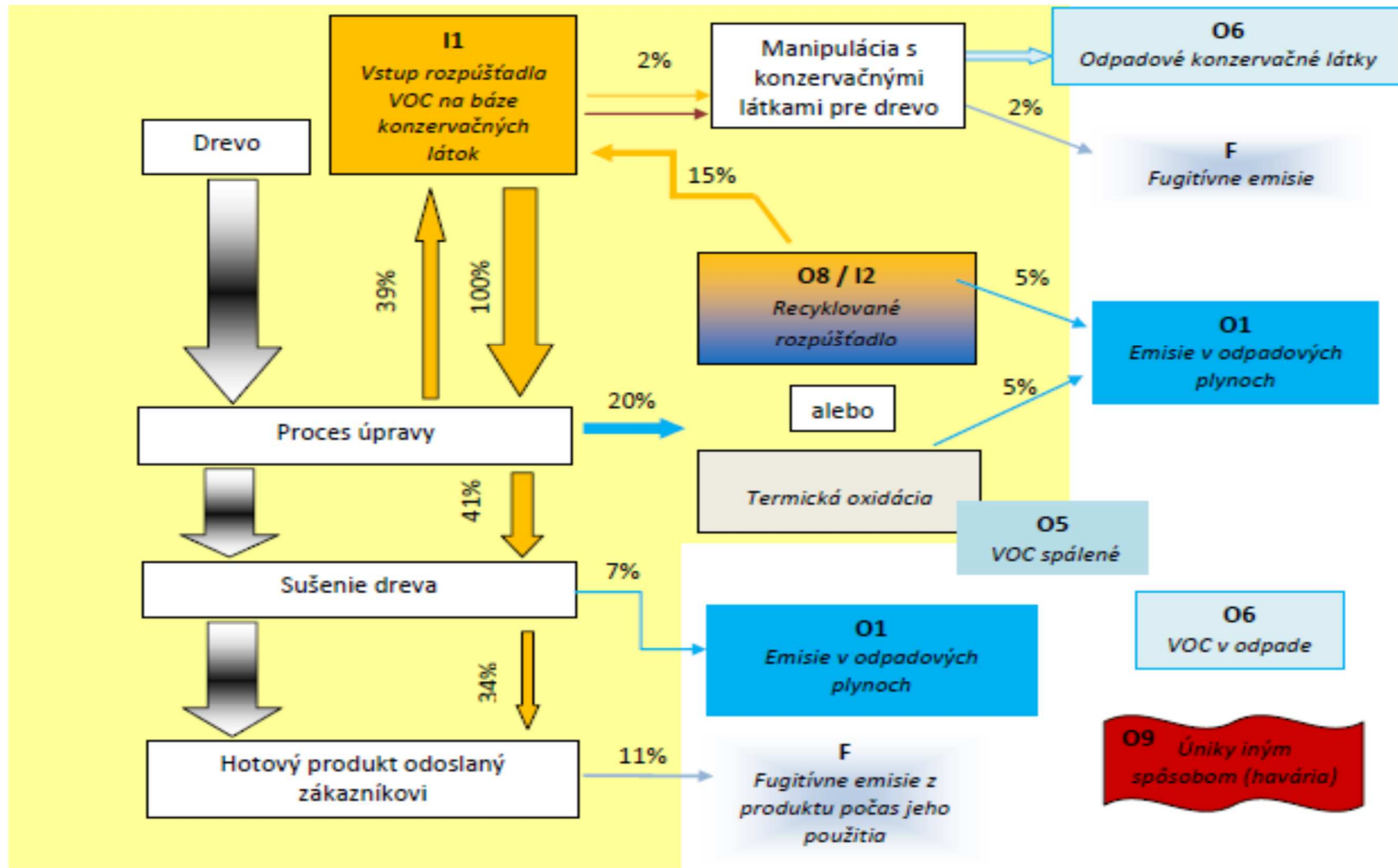
Vákuová impregnácia je zvyčajne založená na využití organických rozpúšťadiel – 90% organického rozpúšťadla a 10% účinnej zložky (fungicidu). Najčastejšie používanými fungicidmi sú propikonazol a tebukonazol. Vákuová impregnácia sa používa na drevo, ktorému hrozí napadnutie hubami, avšak nemusí byť v kontakte so zemou ani trvale vo vode. Po aplikácii impregnačného činidla sa vyžaduje ďalšia starostlivosť o výrobok počas jeho používania. Metóda sa používa takmer výhradne na impregnáciu okien a dverí.

Technologicky môže impregnácia prebiehať ako celobunková (**full-cell**) impregnácia alebo ako tzv. **empty-cell** impregnácia, teda impregnácia s prázdnyimi bunkami dreva.

- Proces **Bethell** začína vytvorením vákua (full-cell), ktoré sa vytvára aj vo vnútri dreva. Vákuum sa udržiava a následne sa vstrekuje impregnačné činidlo. Keď sa tlakový valec naplní impregnačným činidlom, vákuum sa odpustí a vytvorí sa pretlak. Vzniknutý pretlak (nad 1200 kPa) spôsobí, že činidlo prenikne do dreva. Čas trvania pretlaku sa pohybuje od minút až k niekoľkým hodinám. Následne sa znovu prinavrátí normálny tlak a proces sa zakončuje krátkym vákuom, aby sa odstránilo nespotrebované impregnačné činidlo. Záverečná fáza zabezpečuje ekologickú stránku procesu tým, že nedochádza k odkvapkávaniu nadbytočného impregnačného činidla z dreva po vybratí z impregnačnej komory.
- V procese **Lowry** (empty-cell) sa impregnačné činidlo vstrekuje do dreva, ktoré nebolo predtým vystavené nižšiemu tlaku. Drevo má medzi bunkami stále určitý obsah vzduchu, ktorý bráni impregnačnému činidlu preniknúť dnu. Drevo absorbuje oveľa menej činidla v porovnaní s procesom Bethell a preto sa považuje za ekonomický proces.
- Zvlášť vhodným procesom na impregnáciu mokrého dreva je proces **Royal**, kedy sa naimpregnované drevo po Lowry procese ešte varí v horúcom kúpeli obsahujúcom rýchlo-fixačné impregnačné činidlo. Špeciálne pre tento proces bolo vyvinuté činidlo na báze meďnatej soli a ľanového oleja, ktoré drevu dodáva voduodpudivý charakter. Najprv sa drevo impregnuje meďnatou soľou a následne sa varí v ľanovom oleji 6 – 8 hodín vo vákuu.
- **Dvojitý vákuový proces** sa používa predovšetkým na impregnáciu suchých trávov, ktoré si musia zachovať rozmerovú presnosť (okná, dvere, iné konštrukčné drevo). Najprv sa drevo podrobí počiatočnému slabému vákuu na krátku dobu, následne sa zaplaví impregnačným činidlom a tlak sa zníži na normálny. Príjem impregnačného činidla je nižší ako v prípade tlakového procesu. V konečnom vákuu sa odstráni nadbytočné impregnačné činidlo aby sa dosiahol suchý povrch dreva. V súčasnosti sa v procese využívajú činidlá na báze vody.
- Proces s využitím **oscilačného tlaku** (empty-cell) sa aplikuje na impregnáciu mokrých trávov s vlhkosťou vyššou ako 80%. Impregnačná komora je zaplavená roztokom impregnačného činidla pri normálnom tlaku. Po 30 – 60 minútach dochádza k oscilácii tlaku v krátkych intervaloch – strieda sa tlak a podtlak po dobu minimálne 10 hodín s minimálne 160 cyklami.
- **Rüpingov proces** (empty-cell) patrí k procesom impregnácie dreva, ktoré využívajú predovšetkým kreozot.
- Ďalšia metóda, ktorá využíva tlak a impregnačné činidlo obsahujúce **vodné sklo** (kremičitany sodné) funguje na princípe polymerizácie vodného skla v póroch dreva. Polymerizáciu možno podporiť tepelným spracovaním, kovovými soľami alebo rôznymi kyselinami.
- Impregnácia **horúcim olejom** kombinuje predúpravu s **ľanovým olejom** s následným sušením impregnovaného dreva. Pracuje sa vo vákuu, pričom sa drevo zároveň suší.

15.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

Nasledujúca bloková schéma znázorňuje procesné kroky pri impregnácii dreva použitím produktov založených na rozpúšťadlách a ukazuje, kde sa môžu vyskytnúť emisie VOC a koľko rozpúšťadla sa z každého procesu emituje, alebo zostáva vo výrobkoch. V prípade krezolu je bloková schéma podobná, ale recyklácia rozpúšťadla nie je možná.



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 12: Wood impregnation

Približne jedna tretina rozpúšťadla, ktorá zostáva v dreve po sušení v zariadení na ochranu dreva, sa v priebehu času vyparí, ale ostatné dve tretiny zostanú v dreve počas svojej životnosti.

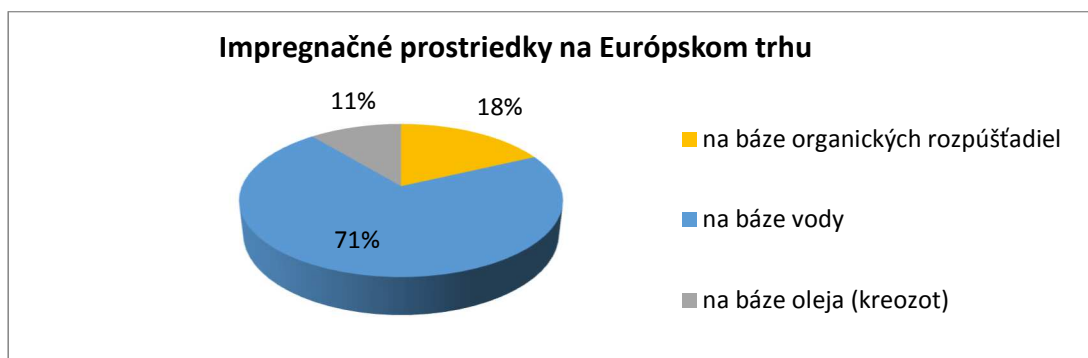
15.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

Chemikálie na impregnáciu dreva pozostávajú zo samotného konzervačného prostriedku, ale aj z proti-plesňových činidiel, činidiel proti tvorbe slizu a z farbív. Všetky tieto chemikálie sú toxické a nebezpečné pre životné prostredie. Manipulácia s chemikáliami na impregnáciu dreva si vyžaduje bezpečnostné opatrenia. Ak je to technicky a ekonomicky možné, kľúčovým cieľom v odvetví impregnácie dreva je výmena nebezpečných chemikálií za menej nebezpečné. V minulosti sa používali napríklad chemikálie ako arzeničnan meďnatý s chrómom (chromate copper arsenate, CCA), pentachlórofenol alebo naftén medi, avšak vzhľadom na ich riziko voči ľudskému zdraviu a tiež voči životnému prostrediu sú v súčasnosti nahradené inými zlúčeninami.

Chemikálie na ochranu dreva možno rozdeliť nasledovne:

- riediteľné vodou
- na báze oleja (kreozot)
- na báze organických rozpúšťadiel

Zdroj: Esa Salminen, Risto Valo, Maarit Korhonen, Rikard Jernlas. Wood preservation with chemicals. Best available techniques (BAT). 2014



V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel zvyčajne používaných pri impregnácii dreva, resp. obsiahnutých v používaných prípravkoch:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Kreozot	8001-58-9	H351 H341	Podозrenie, že spôsobuje rakovinu. Podозrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.
Benzo(a)pyrén	50-32-8	H350 H340 H360FD H317 H410	Môže spôsobiť rakovinu. Môže spôsobovať genetické poškodenie. Môže poškodiť plodnosť. Môže poškodiť nenarodené dieťa. Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu. Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Xylén	1330-20-7	H226 H312 H332 H315 H319	Horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pri kontakte s pokožkou. Škodlivý pri vdýchnutí. Dráždi kožu. Spôsobuje vážne podráždenie očí.

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
		H335	Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
		H373	Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
		H304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.

15.3.1 IMPREGNAČNÉ ČINIDLÁ NA BÁZE VODY

V súčasnosti sa najviac používajú impregnačné činidlá na báze vody obsahujúce zlúčeniny medi ako napríklad kvartérne amóniové meďnaté soli, meďnaté azoly a iné. Meďnaté azoly možno rozdeliť na základe zloženia na typ A, známy ako CBA-A – obsahuje meď, kyselinu boritú a tebukonazol. Druhým typom je typ B, známy ako CA-B – obsahuje vyššie koncentrácie medi a tebukonazolu, ale neobsahuje kyselinu boritú. Drevo ošetrené meďnatými azolmi je odolné voči vlhkosti. Výhodou týchto zlúčenín je, že po aplikácii nezapachajú.

Impregnačné činidlá na báze vody sa používajú najmä na impregnáciu dreva pre banský priemysel, dreva v obytných domoch, dreva určeného na skladovanie potravín a na drevo, ktoré je súčasťou chladiacich veží. Koncentrácia roztokov je približne 5 %. Vo vode rozpustné impregnačné činidlá obsahujú predovšetkým anorganické soli bóru, zlúčeniny chrómu a medi, zlúčeniny chrómu, medi a bóru, kvartérne amóniové soli, kvartérne amóniové soli v kombinácii s bórom, zlúčeniny medi, prípadne zlúčeniny obsahujúce organické substancie (triazoly, karbamáty).

Chlorid zinočnatý s chrómom:

- impregnačné činidlo zložené z 18% dichromanu sodného a 79,5% chloridu zinočnatého

Soli bóru:

- sú vo vode rozpustné zlúčeniny, bez zápachu, obsahujúce boráty alebo kyselinu boritú ako aktívne substancie; môžu obsahovať amíny
- impregnačné činidlá môžu byť použité na drevené prvky, ktoré sú chránené pred poveternostným vplyvom (nesmú byť vystavené zrážkam, vlhkosti, vode)
- používajú sa preventívne proti hmyzu a/alebo hubám
- nanášajú sa natieraním, namáčaním, sprejovaním v stacionárnych zariadeniach, impregnáciou pod tlakom, ponáraním

CC soli (chróm, meď):

- vodou rozpustné pasty a kvapaliny, bez zápachu
- obsahujú meď napríklad vo forme oxidu meďnatého ako účinnú látku až do 25%
- zlúčeniny chrómu sa pridávajú ako pomocné prvky v činidle (kyselina chrómová, oxid chrómový) až do 55%
- používajú sa preventívne proti hmyzu a/alebo hubám v dreve, ktoré je určené na konštrukčné a stavebné účely (v záhrade, v teréne – úpravy, vinohrad, sady) len v exteriéry a sú vhodné tam, kde drevo prichádza do kontaktu so zemou, alebo s vodou
- používa sa predovšetkým tlaková impregnácia

CCB soli (meď, chróm, kyselina boritá):

- impregnačné činidlá s obsahom medi (napr. oxidy medi) až do 15%, kyseliny boritej maximálne 5,5% a tiež pomocné prvky vo forme chrómu (kyselina chrómová, oxid chrómový) až do 35%
- používajú sa preventívne proti hmyzu a/alebo hubám v dreve, ktoré je určené na konštrukčné a stavebné účely (v záhrade, v teréne – úpravy, vinohrad, sady) len v exteriéry a sú vhodné tam, kde drevo prichádza do kontaktu so zemou, alebo s vodou
- používa sa predovšetkým tlaková impregnácia

Kvartérne bórové soli:

- obsahujú ako aktívnu substanciu okrem bóru a kvartérnych amóniových solí fenoxycarb (až do 0,25%), 2-aminoetanol a glykoly ako rozpúšťadlá
- používajú sa na drevo určené na stavebné účely a podľa zloženia impregnačného činidla môže byť drevo v interiéri alebo v exteriéri bez kontaktu s pôdou
- impregnácia sa zvyčajne vykonáva ponáraním, natieraním, sprejovaním, alebo tlakovými procesmi

Ďašie impregnačné činidlá na vodnej báze: **chlorid zinočnatý, anorganické zlúčeniny arzénu, medi a chrómu** (po splnení predpisov v Nariadení Európskeho parlamentu a Rady (EÚ) č. 528/2012 z 22. mája 2012 o sprístupňovaní biocídnych výrobkov na trhu a ich používaní). Impregnačné prostriedky na báze vody sa zvyčajne predávajú ako zriedené roztoky pripravené na použitie. Sú vhodné na suché aj mokré drevo. Ďalšou možnou formou sú emulzie na vodnej báze pripravené s vodou rozpustných a vodou nerozpustných zlúčenín, taktiež pripravené na použitie spotrebiteľom.

15.3.2 IMPREGNAČNÉ ČINIDLÁ NA BÁZE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Impregnačné činidlá pozostávajú z aktívnych chemikálií – insekticídov/fungicídov rozpustených v organickom rozpúšťadle. Výrobky na báze organických rozpúšťadiel obsahujú približne 5% účinnej látky (insekticidy, fungicidy alebo vodu odpudzujúce látky) a 95% organického rozpúšťadla. Na impregnáciu 1 m³ dreva je potrebných približne 20 kg činidla.

V súčasnosti je možné použiť len niekoľko aktívnych chemikálií, ktoré sú účinné, poskytujú dlhotrvajúcu ochranu dreva, pretože nie sú rozpustné vo vode a po odparení rozpúšťadla ostávajú v dreve.

Môžu byť: (a) bez arómatov, (b) s nízkym obsahom arómatov, (c) s vysokým obsahom arómatov

V súčasnosti sa používajú tzv. LOSP - ľahké konzervačné látky na báze organických rozpúšťadiel (light organic solvent preservative). V týchto produktoch sa ako rozpúšťadlá používajú organické rozpúšťadlá, ako je benzín alebo iné uhľovodíky na báze ropy, ako nosiče účinných zložiek (napríklad fungicídov, insekticídov, vodu odpudzujúcich látok) do dreva. Rozpúšťadlo pozostáva hlavne (> 80%) z uhľovodíkov C₉-C₁₁ (alifatických, alicyklických a aromatických), zvyšok sú prevažne uhľovodíky C₇-C₈ a C₁₂.

LOSP sa môže aplikovať v procese dvojitej vákovej impregnácie a v procesoch namáčania/ponárania. Používajú sa na konečnú úpravu drevených komponentov v konečnom obrábanom tvare a forme, pretože LOSP nenaruša drevené výrobky. Konzervačné látky na báze rozpúšťadiel používa stavebný priemysel pre špecifické činnosti, ak sú potrebné presné rozmery a dlhotrvajúca ochrana. Impregnačné činidlá na báze organických rozpúšťadiel sú vhodné na použitie v prípade suchého až polosuchého dreva; niektoré nie sú vhodné na komerčné používanie.

Naftenát meďnatý je meďnatá soľ kyseliny nafténovej (zmes cyklopentyl a cyklohexyl karboxylových kyselín). Je toxický pre drevných škodcov (s výnimkou termitov) a je nekorozívny voči železu a oceli. Používa sa hlavne ako konzervačný prostriedok na údržbu lodných konštrukcií s koncentráciou Cu 1 – 2%.

Bis(tri-butyl-tin)oxid, tiež známy ako TnBTO, TBTO je výborný fungicíd nerozpustný vo vode, ale rozpustný v mnohých organických rozpúšťadlách. Používa sa na ochranu dreva, ktoré prichádza do styku s morskou vodou v koncentrácii 0,5 – 1%.

15.3.3 IMPREGNAČNÉ ČINIDLÁ NA BÁZE OLEJA

Najviac používaným impregnačným činidlom na báze oleja je kreozot. Prvý raz bolo slovo **kreozot** použité na popis dechtu (oleja) vyrobeného z dreva. Kreozot z uhoľného dechtu je najstaršia priemyselná ochrana dreva a používa sa v enormnom množstve už viac ako 150 rokov. Kreozot je hnedo-čierna olejovitá kvapalina, ktorá vzniká počas karbonizácie bituménového uhlia. Časť uhoľného dechtu, ktorá vrie pri teplote 200 – 400°C, je kreozot s veľmi komplexným chemickým zložením. Kreozot obsahuje stovky rôznych zlúčenín, predovšetkých uhľovodíky s malým množstvom tarových kyselín (fenoly – fenoly, krezoly, xylenoly) a tarových zásad (anolín, pyridín, chinolín).

Kreozot je veľmi účinným ochranným prostriedkom dreva, je nerozpustný vo vode, nekoroziívny voči kovom a má veľký elektrický odpor. Je to napoužívanější impregnant na báze oleja a dechtu. Chráni drevo proti štiepeniu a zvetrávaniu vplyvom počasia. Stĺpy ošetrené kreozotom majú životnosť aj 60 rokov, piliere vystavené v morskej vode aj 40 rokov a železničné podvaly minimálne 30 rokov.

Kreozot sa zvyčajne aplikuje procesom „empty-cell“ a príležitostne procesom „hot-cold bath“. Vzhľadom k tomu, že z kreozotu sa uvoľňujú prchavé organické zlúčeniny, takto ošetrené drevo nie je vhodné na skladovanie krmných zmesí. Taktiež nie je drevo ošetrené kreozotom vhodné na ďalšiu úpravu lakovaním a ani na použitie v banskom priemysle, pretože je horľavý. Niekedy sa ku kreozotu pridávajú ďalšie chemikálie na zlepšenie vlastností činidla. Zlúčeniny obsahujúce meď sa pridávajú kvôli morským škodcom *Limnoria tripunctata*.

Obsahuje polyaromatické uhľovodíky (PAH) akým je napríklad benzo(a)pyrén, ktorý je klasifikovaný Medzinárodnou agentúrou na výskum rakoviny ako karcinogén 1. skupiny. Jeho používanie je regulované Nariadením o sprístupňovaní biocídnych výrobkov na trhu a ich používaní č. 528/2012, ktoré vydal Európsky parlament a rada EÚ. Legislatíva EÚ síce špecifikuje a obmedzuje použitie kreozotu, ale umožňuje jeho aplikáciu v prípade, že nie sú k dispozícii socioekonomicky alebo technicky vhodné alternatívy. Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 z 18. decembra 2006 o registrácii, hodnotení, autorizácii a obmedzovaní chemických látok (REACH) a o zriadení Európskej chemickej agentúry, o zmene a doplnení smernice 1999/45/ES a o zrušení nariadenia Rady (EHS) č. 793/93 a nariadenia Komisie (ES) č. 1488/94, smernice Rady 76/769/EHS a smerníc Komisie 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES obmedzuje použitie kreozotu vo výrobkoch nasledovne: musí obsahovať menej ako 0,005 hm. % benzo(a)pyrénu a menej ako 3 hm. % vo vode extrahovateľných fenolov.

Na základe zloženia možno rozlíšiť tri základne stupne kreozotu:

- **Kreozot stupňa A** je v EÚ zakázaný.
- **Kreozot stupňa B** je v súčasnosti najpoužívanější produkt na báze oleja s priemerným obsahom VOC 20% a menej ako 0,005 hm.% benzo(a)pyrénu.
- **Kreozot stupňa C** s výrazne nižším obsahom VOC (~ 2%) a obsahom menej ako 0,005 hm.% benzo(a)pyrénu má vysokú viskozitu a vysokú kryštalizačnú teplotu. Preto je potrebné, aby sa skladovací a impregnačný systém zahrieval.

Na impregnáciu 1 m³ dreva je potrebných 40 až 150 kg kreozotu. Kreozot sa zvyčajne používa v uzavretých, vákuových/ tlakových impregnáciách a v menšom rozsahu sa používa aj v procesoch bez tlaku.

Antracénový olej je uhoľný decht, ktorý obsahuje vo väčšom množstve zlúčeniny s vysokou teplotou varu zvané karbolineum. Všeobecne sa používa pri tlakovej impregnácii, pri sprejovaní, ponáraní a pri nanášaní štetcom, avšak s obmedzenou schopnosťou penetrácie.

Drevný decht (olej) sa získava suchou destiláciou dreva. Jeho vlastnosti z hľadiska impregnačného činidla sú horšie v porovnaní s kreozotom, avšak jeho viskozita je nižšia a teda penetračné schopnosti sú lepšie.

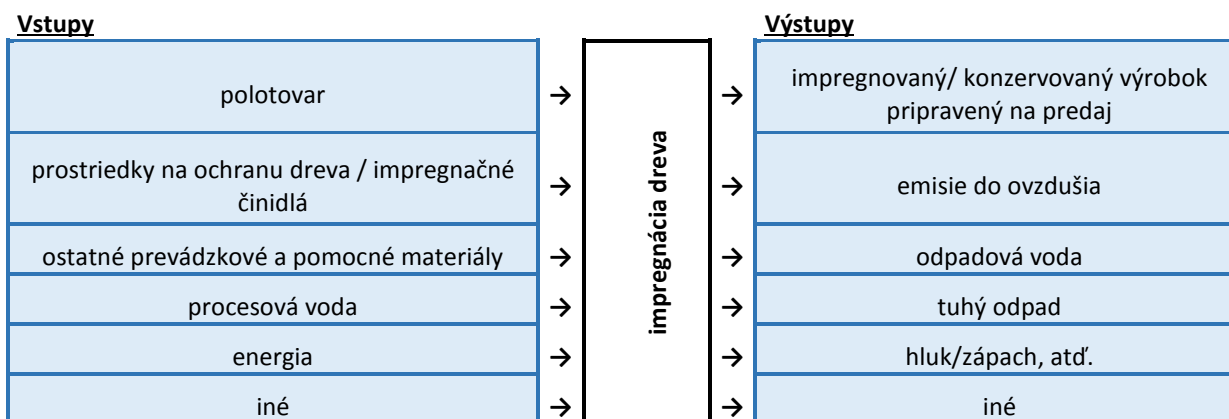
Impregnačné činidlá na báze oleja (dechtu) – zhrnutie:

- aplikujú sa na drevo, ktoré je neustále v kontakte s pôdou a vodou;
- obsahujú polycyklické aromatické uhľovodíky, vrátane benzo(a)pyrénu, ktorý je klasifikovaný ako karcinogén;

- koncentrácia benzo(a)pyrénu by nemala prekročiť hodnoty 50 mg/kg hmoty (0,005 hm.%) a podiel vo vode rozpustnej fenolovej frakcie by nemal presiahnuť 3%;
- kreozot sa môže predávať v baleniach s objemom minimálne 20 l, ale len na priemyselné účely (nie je určený na predaj fyzickým osobám);
- najčastejšie sa využíva na impregnáciu drevených železničných podvalov, ale tiež na impregnáciu stĺpov elektrického vedenia, plotov, poľnohospodárskych konštrukcií;
- existuje kreozot stupňa A, B a C – použitie kreozotu stupňa A je v súčasnosti v EÚ zakázané.

15.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Medzi hlavné zdroje emisií do životného prostredia patria najmä **výpary a/alebo aerosóly impregnačných činidiel, ich priesaky do vody a pôdy, odpadová voda a kontaminovaný drevný odpad.**



Najväčším zdrojom emisií do ovzdušia sú rozpúšťadlá, ktoré sa používajú v technologickom procese a následne sa odparujú pri sušení dreva.

Emisie VOC do ovzdušia môžu vznikáť z/zo:

- skladovania a manipulácie s rozpúšťadlami,
- procesu impregnácie,
- procesu sušenia.

Procesné a havarijné úniky a úniky zo skladovacích priestorov môžu spôsobiť aj emisie VOC do pôdy a podzemných vôd.

Samotný proces impregnácie je pomerne jednoduchý a uzavretý systém, teda emisie do životného prostredia sú minimálne. Emisie prchavých organických zlúčenín (VOC) sú pozorované najmä pri využívaní impregnačných činidiel na báze olejov a organických rozpúšťadiel. Emisie vznikajú aj pri preprave hotových výrobkov a v skladovacích priestoroch. Väčšina emisií VOC sa uvoľňuje z procesu spracovania počas plnenia, vyprázdňovania a otvárania jednotlivých súčastí impregnačnej komory a pridružených zberných nádob. VOC, ktoré po procese sušenia ostávajú v dreve sa odparujú počas dlhšieho časového obdobia.

Zníženie VOC možno dosiahnuť (ak je to technicky a ekonomicky možné) nahradením impregnačných činidiel na báze rozpúšťadiel, impregnačnými činidlami na báze vody alebo inými impregnačnými činidlami, ktoré produkujú nízke emisie VOC, alebo technológiami bez chemickej úpravy.

Odpadové plyny sa počas procesu impregnácie zachytávajú a recyklujú. Používajú sa napríklad vákuové čerpadlá vedúce do zásobníka odpadového plynu. VOC sa znižujú najmä používaním konečného vákuového stupňa v procese tlakovej impregnácie, kedy sa nadbytočné rozpúšťadlo odstráni. Väčšie podniky zavádzajú napríklad technológie, kedy sa VOC

katalyticky regenerujú spaľovaním. Zníženie skladovacích množstiev rozpúšťadiel taktiež prispieva k zníženiu VOC v prevádzke.

KREZOL je toxický a klasifikovaný ako Carc. Kat. 2. V dôsledku možného vplyvu na zdravie je krezol klasifikovaný aj ako látka H350, ktorá "môže spôsobiť rakovinu".

Kreozot typu C obsahuje len 1 – 2% VOC a menej ako 0,005 hm.% benzo(a)pyrénu v porovnaní so súčasne často využívaným kreozotom typu B, ktorý obsahuje 5 – 20% VOC a 0,005 hm.% benzo(a)pyrénu. Nevýhodou kreozotu typu C je jeho vyššia viskozita a teplota kryštalizácie.

KONZERVAČNÉ LÁTKY NA BÁZE VODY, ktoré obsahujú kvartérne zlúčeniny amónnej medi alebo azol medi, sa považujú za menej toxické.

15.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Existuje niekoľko možností ako znížovať VOC v prevádzkach na impregnáciu dreva.

15.4.1 SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Jednou z možností je napríklad nahrádzanie **kreozotu** typu B za kreozot typu C. Železničné podvaly ošetrené kreozotom typu B emitujú počas obdobia 25 rokov približne 5 kg VOC – asi tretinu konzervačných látok v dreve. Emisie kreozotu sa môžu tiež znížiť použitím konzervačných látok na báze vody alebo použitím kreozotového prípravku so zníženým obsahom VOC (EN 13991, stupeň C5). Použitie kreozotu typu C znižuje emisie o 90% počas celej životnosti výrobku. Okrem toho má výrobok menej typického "impregnačného zápachu".

Táto zmena však vedie k vyšším nákladom pre prevádzkovateľov. Na jednej strane je samotný výrobok drahší (~ 25%) a na druhej strane je potrebné upraviť technologické zariadenia. Kvôli vyšším kryštalizačným vlastnostiam kreozotu C je potrebné zohrievať skladovacie nádrže a prírodné potrubia. Pri samotnom impregnačnom procese je tiež potrebná vyššia teplota na zníženie viskozity konzervačného činidla a na zaručenie jeho rýchleho a účinného prenikania do dreva. Výsledkom je vyššia spotreba energie a vyššie prevádzkové náklady.

15.4.3 KONZERVAČNÉ LÁTKY NA BÁZE VODY

Prechod z konzervačných látok na báze rozpúšťadiel na systémy založené **na vode** môže dosiahnuť redukciiu VOC blížiacu sa 100%, alebo v prípade **mikroemulzných systémov** na báze vody, zníženie o 99%. Emisie VOC sa môžu znížiť prechodom na iné procesy úpravy dreva – napr. tepelnou úpravou, či nanášaním konzervačných látok v uzavretej komore s regeneráciou rozpúšťadla.

15.4.4 ALTERNATÍVNE SPÔSOBY IMPREGNÁCIE

Vzhľadom na obsah VOC v používaných rozpúšťadlách pri impregnácii dreva rastie na trhu alternatívna technologická oblasť zameraná na modifikáciu dreva. Modifikované drevo je menej náročné na údržbu a s tým sa spája aj nižšia miera nákladov na jeho výrobu. Najčastejšie využívanými technológiami na modifikáciu dreva sú:

- termicky modifikované drevo
 - platonizácia dreva

- chemicky modifikované drevo
- hydrofobizácia
- drevo impregnované so superkritickým CO₂

15.4.4.1 TERMICKÁ MODIFIKÁCIA DREVA

Termická modifikácia dreva je proces, ktorý zahŕňa úpravu dreva pri vysokej teplote v prítomnosti pary bez použitia chemikálií. Drevo sa upravuje určitý čas pri teplote približne 130 °C a následne vo zvolenej atmosfére pri teplote 185 – 225°C. V súčasnosti existuje niekoľko patentovaných spôsobov, ktoré sa líšia napríklad v druhu zvolenej atmosféry – vodná para, dusík, olej. Produkt sa kondiciuje po dobu 8 hodín. Celý proces trvá približne 36 hodín. Takto upravené drevo má tmavšiu hnedú farbu, lepšiu rozmerovú stálosť a nižšiu hustotu. Časom sa farba dreva mení na sivú. Hmyz takto upravené drevo nenapáda, pretože má znížený obsah hemicelulózy. Takto upravené drevo sa neodporúča používať pri kontakte so zemou a so slanou vodou.

Podskupinou termicky ošetrovaného dreva je drevo upravené **termicky ľanovým olejom**. V prvom kroku sa drevo zahrieva pričom dochádza k čiastočnej degradácii sacharidov a k vytvrdzovaniu živice, čím sa mení štruktúra dreva. Absorpcia vlhkosti sa zníži približne o 50%. Ľanový olej, ktorý je hlavnou zložkou tohto patentovaného procesu, neobsahuje bielkoviny, stearín ani parafín. Proces prebieha v autokláve pričom drevo absorbuje asi 5x viac ľanového oleja ako obvyčajným natieraním.

Platonizácia dreva je jedinečný proces, ktorý pozostáva z troch krokov a prebieha pri relatívne nízkej teplote. Prvý krok – hydrotermolýza – sa vyznačuje tým, že neošetrené drevo sa v autokláve pri zvýšenom tlaku zahrieva na teplotu 170°C spolu s parou po dobu asi 30 – 60 min v závislosti od typu a veľkosti dreva. Druhý krok zahŕňa postupné sušenie, aby nedošlo k praskaniu dreva. Keď je vlhkosť dreva asi 8% nasleduje ďalší krok zahrievania na 180°C v suchom prostredí bez kyslíka. Drevo si udržuje svoju elasticitu a je výborne spracovateľné. Počas týchto krokov sa vo vnútri dreva vytvárajú nové stabilné zlúčeniny a drevo absorbuje menej vlhkosti ako drevo neošetrené. Sacharidy počas ošetrovania prirodzene degradujú a drevo tak nie je atraktívne pre škodce.

15.4.4.2 CHEMICKÁ MODIFIKÁCIA DREVA

Chemická modifikácia dreva môže byť použitá ako adekvátna náhrada impregnácie dreva chemikáliami. Polyméry nachádzajúce sa v bunkovej stene dreva sa modifikujú vplyvom reakčných chemikálií a dochádza tak k zmene vlastností dreva. Jednou z takýchto metód je acetylácia, ktorá využíva netoxické chemikálie, nemá vplyv na ťahové vlastnosti dreva a materiál je UV stabilný. Ďalšími obdobnými procesmi sú napríklad technológie využívajúce silikáty, silikóny, polykarboxylové kyseliny, keténové plyny, izokyanáty a iné.

V súčasnosti existujú tri najčastejšie používané spôsoby **chemickej modifikácie dreva**:

- furfurylácia,
- acetylácia,
- modifikácia dreva s organosilánmi.

1. **Furfurylácia** je netoxická modifikácia dreva, ktorou sa dosahujú podobné výsledky ako pri tlakovej impregnácii dreva. Furfurylácia využíva furfurylalkohol, ktorý vytvára vysoko rozvetvený a presietený furánový polymér, ktorý sa zabuduje do polymérov bunkovej steny dreva. Furfurylalkohol saturuje drevo tak, aby bolo viac odolnejšie voči degradácii. Furfurylalkohol sa vyrába z odpadu zo získavania cukrovej trstiny. Drevo sa spracúva v autokláve, kde sa impregnačné činidlo pridáva pod tlakom, avšak následne je vytvrdené v tepelnej komore, kde chemikálie reagujú so zložkami bunkových stien v dreve a polymerizujú. Výsledný produkt má dobrú rozmerovú stabilitu, zlato-hnedú farbu, ktorá sa neskôr, časom, mení na sivú.

2. **Acetylácia** je proces, pri ktorom sa drevo spracuje kyselinou octovou s acetanhydridom. Reakcia prebieha pri teplote 120 – 130 °C a kyselina octová sa v procese recykluje. Výsledný produkt je chránený pred biologickými činiteľmi, je rozmerovo stabilný, vysoko odolný, dobre opracovateľný, odolný voči UV žiareniu.
3. **Modifikačná metóda pre organo-drevo** je relatívne novým typom technológie, ktorá zahŕňa zmenu vlákien na molekulovej úrovni s využitím kremíkových zlúčenín a katalyzátorov. Vytvára sa tak fyzikálna bariéra, ktorá bráni hubám preniknúť ku drevu.

15.4.4.3 HYDROFOBIZÁCIA DREVA

Hydrofobizácia je impregnácia hydrofobizačnými činidlami akými sú oleje, vosky alebo zlúčeniny kremíka. Impregnáciou dreva voskami, živicami alebo parafínovými živicami značne narastá trvanlivosť a pevnosť dreva.

15.4.4.4 IMPREGNÁCIA DREVA SUPERKRITICKÝM CO₂

Impregnácia dreva superkritickým CO₂ patrí k relatívne novým technológiám. Superkritický CO₂ vystupuje ako nosná tekutina malého množstva impregnačného prostriedku s obsahom propikonazolu (8 – 9%), tebukonazolu (8 – 9%) a IPBC (3-jódo-2-propynyl butyl karbamát, 3 – 5%).

Impregnačná metóda s využitím superkritického CO₂ má výhodu v tom, že využíva menší objem impregnačných chemikálií. Nadbytočné impregnačné činidlo sa recykluje.

15.5 MOŽNOSTI PREVENIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak nie je možná priama náhrada impregnačného prípravku s obsahom VOC, na zníženie emisií VOC sa môžu použiť nasledoné možnosti alebo ich kombinácia:

- prevencia a redukcia fugitívnych emisií do ovzdušia, do pôdy a vody
- zabezpečenie recirkulácie vody v procese (zabrániť kontaktu s pôdou, zber kvapiek)
- meranie vlhkosti dreva na výstupe
- inštalácia impregnačného odkvapu
- dodatočné termické spaľovanie emisií
- variabilné ovládanie čerpadla
- náhrada impregnačných činidiel obsahujúcich chróm
- zastrešená hala na sušenie, odkvapkávanie a zafixovanie impregnačného prostriedku

Opatrenia na zníženie a prevenciu fugitívnych emisií prchavých organických látok, ktoré sa uvoľňujú počas spracovania, prepravy, prenášania, dekantovania a skladovania impregnačných olejov:

- zníženie emisií organických zlúčenín použitím kreozotu typu C
- zníženie emisií organických zlúčenín a zápachu vhodnou aplikáciou impregnačných olejov s ohľadom na ich použiteľnosť a proporionalitu (primerané množstvo prostriedku)
- pri tzv. „hot-cold bath“ impregnácii (namáčanie dreva do horúceho a následne do studeného impregnačného činidla) používanie uzavretých impregnačných systémov a systémov nasávania výparov až kým drevo nedosiahne teplotu okolia; čistenie nahromadených výparov cez čistiareň výparových plynov alebo cez adsorpciu na filtri s aktívnym uhlím
- odvádzanie a zber výparov, ktoré vznikajú počas procesu impregnácie a ich následné čistenie v systéme čistenia výparových plynov

- zachytávanie výparov, plnenie pod hladinou, odsávanie cez čistiareň výparov
- výpusť výparov z tlakových ventilov a odtokových zariadení do systému na zber výparov alebo do systému na čistenie výparov
- zabránenie tvorbe aerosólov vo vákuových čerpadlách
- skladovanie kvapalných organických chemikálií v nádržiach s pevnou zastrešenou konštrukciou s napojeným potrubím na odvádzanie pár, alebo so systémom na čistenie výparov

15.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

15.6.1 TECHNOLOGIE ZNIŽOVANIA EMISÍÍ / KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

Množstvo VOC v odpadových plynch z impregnácie dreva je možné znižovať:

- prostredníctvom uhlíkových filtrov, do ktorých sa organické rozpúšťadla adsorbujú a následne je možné ho regenerovať a opätovne použiť vo výrobnom procese;
- biofiltro;
- termickou oxidáciou (regeneratívnou, rekuperatívnou alebo katalytickou), pri ktorej sa VOC tepelne rozložia.

Prostredníctvom koncových odlučovacích zariadení je možné emisie VOC znížiť o približne 95 - 99%.

V prípade termickej oxidácie je potrebný zemný plyn na ohrev zariadenia na jeho prevádzkovú teplotu 800°C. Termická oxidácia potrebuje ako nábehové palivo zemný plyn a v prípade, ak koncentrácia VOC v odpadovom plyne je pod bodom autotermického spaľovania (menej ako 2 - 3 g/Nm³), je zemný plyn potrebný aj ako stabilizačné palivo. Teplo vznikajúce pri horení VOC však môže byť kumulované a môže sa ďalej použiť v rôznych iných zariadeniach v rámci výrobného procesu - napríklad na zahrievanie krezolu typu C.

V prípade filtrov s aktívnym uhlím sa musí adsorbent regenerovať každých 3 až 6 mesiacov v závislosti od typu a množstva aktívneho uhlia, požadovanej úrovne emisií a prevádzkových podmienok.

15.6.2 NOVÉ IMPREGNAČNÉ SYSTÉMY

Systémy na báze zinku

Systémy na báze zinku sú veľmi atraktívne kvôli nízkym nákladom zinku, dlhej histórii použitia ako ochrannej látky na drevo a schopnosti formulovať v bezfarebnej forme. Relatívne nízke používanie tohto systému je spôsobené jeho nižšou účinnosťou v porovnaní s výrobkami obsahujúcimi VOC a vysokými nákladmi na registráciu nových konzervačných prostriedkov na drevo.

Systémy na báze hliníka a železa, bóru a zirkónu

Tieto systémy sú opísané v literatúre a rôznych patentoch ako prostriedky na ochranu dreva. S výnimkou používania zirkónia v Japonsku [Goliath] sú k dispozícii len obmedzené uverejnené informácie o ich používaní a väčšina systémov je stále vo fáze výskumu.

Mikroemulzie – systémy bez kovu

Mikroemulzie sú organické biocídy. Sú ťažko rozpustné vo vode, vo vode sú suspendované len ako mikroemulzie. Výskum sa zameriava na zmesi rôznych organických biocídov, ktoré môžu byť formulované ako mikroemulzie, aby sa špecificky zameriavali na rôzne druhy organizmov, ktorým môže byť drevo vystavené pri vonkajšom používaní. V súčasnosti sú príliš drahé na použitie v priemyselnom meradle a je potrebný ďalší výskum pre ich uvedenie na trh.

15.6.3 NOVÉ TECHNOLOGIE

Systém prírodnej ochrany

Zaujímavá, ale málo využiteľná, je impregnácia rastlinnými alkaloidy extrahovanými zo stromu Neem, použitie kyseliny salicylovej a dreveného octu, ako bakteriálnych metabolitov a cýst. Konzervačné látky z esenciálneho oleja z borovice sa komerčne predávajú v Japonsku a Austrálii. Široké používanie takýchto výrobkov v priemyselnom meradle je ale obmedzené nákladmi a dostupnosťou zdrojového materiálu. Preto by bolo potrebné vytvoriť rozsiahle plantáže alebo integrovanú technológiu spracovania biomasy, ktorá by produkovala aktívny biocíd ako vedľajší produkt.

Superkritický CO₂ ako nosné médium pre biocídy (Dánsko, Supertrae A/S)

Superkritický oxid uhličitý (scCO₂) sa používa ako 100% rozpúšťadlo bez VOC v zariadení na ochranu dreva v Dánsku a v súčasnosti sa uskutočňuje výskum týkajúci sa životaschopnosti použitia scCO₂ v Austrálii. Dobré výsledky sú dosiahnuté pre rôzne typy dreva, napr. smrek, ale náklady sú stále nejasné.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
	Impregnačné činidlá na báze rozpúšťadiel	Impregnačné činidlá na báze oleja
Systémy so zníženým obsahom VOC	Impregnačné činidlá na báze vody Superkritický CO ₂ Hydrofobizácia	Použitie kreozotu typu C (namiesto typu B)
Optimalizačné procesy	Dvojitá vákuová impregnácia Uzavretý systém Konečné vákuum (odstránenie zvyškov rozpúšťadla) Systém na regeneráciu a recykláciu rozpúšťadiel	Konečné vákuum (odstránenie zvyškov rozpúšťadla) Uzavretý chladiaci systém
Alternatívne postupy	Chemická modifikácia Termická modifikácia	
Koncové odlučovacie zariadenia	Termická oxidácia Filter s aktívnym uhlím Biofilter	-

XVI. LAMINOVANIE DREVA A PLASTOV

Činnosť "**laminácia dreva a plastov**" je definovaná ako akákoľvek činnosť spájajúca drevo a/alebo plast na výrobu laminovaných výrobkov. Táto štúdia je zameraná na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 5 t.

Táto činnosť nezahŕňa:

- spájanie hliníka a plastu s cieľom vyrobiť laminovaný výrobok
- lamináciu spojenú s potlačou, ktorá spája dva alebo viac flexibilných materiálov
- nátery lepidlami, ktoré sú zhrnuté v kapitole IX (t.j. používanie lepidiel na inú činnosť ako je výroba drevných a/alebo plastových laminátov)

16.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Laminovanie dreva a plastu sa uskutočňuje buď v špecializovaných firmách, alebo ako výrobný krok napr. v drevárskom priemysle (výroba parkiet).

Namiesto splnenia emisných limitov sa prevádzkovatelia môžu rozhodnúť použiť redukčný plán podľa špecifikácií uvedených v prílohe č. 6 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z.z. v znení neskorších predpisov.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako CMR látky (karcinogénne látky s priradenými výstražnými upozoreniami H350 (Môže spôsobiť rakovinu.), mutagénne látky s priradenými výstražnými upozoreniami H340 (Môže spôsobovať genetické poškodenie.), alebo látky toxické pre reprodukciu s priradenými výstražnými upozoreniami H360Fd (Môže poškodiť plodnosť. Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.), ako aj pre halogenované VOCs, ktorým sú priradené označenia špecifických výstražných upozornení H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.)

Vo všeobecnosti platí, že pokiaľ je to možné, musí prevádzkovateľ prípravky s obsahom CMR nahradiť menej škodlivými látkami alebo prípravkami v čo najkratšom čase.

Najmodernejšie lepidlá pri procese laminácie sú lepidlá na báze vody, alebo bez rozpúšťadiel. Stále však existujú výnimky, kedy je výhodnejšie používať lepidlá na báze rozpúšťadiel, pretože výslednému produktu poskytujú lepšie vlastnosti z hľadiska chemickej a tepelnej stability spájaných komponentov.

V prípade aplikácie lepidiel na báze rozpúšťadiel sa vyžaduje termické dočistenie odpadových plynov s obsahom organických rozpúšťadiel a minimalizácia fugitívnych emisií. Tieto kroky môže viesť k tomu, že emitované množstvá znečisťujúcich látok budú takmer porovnateľnými s emisiami, aké sú dosiahnuteľné pri aplikácii lepidiel na báze vody.

Laminácia sa vykonáva v rôznych odvetviach priemyslu, a to najmä pri výrobe flexibilných obalov (vrecúška, tašky vyrobené z fólií, ktoré majú po naplnení pružný tvar) a pri spracovaní dreva (výroba laminátov na parkety, nábytok a iné). Pri výrobe laminovaných parkiet a nábytkových kompozitov sa zvyčajne nepoužívajú lepidlá na báze rozpúšťadiel, ale najmä lepidlá (živice) vytvrdzované za tepla, ktoré môžu obsahovať formaldehyd alebo fenoly.

16.2 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

16.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Na lamináciu dreva/plastu sa využívajú dekoratívne fólie alebo papiere, ktoré sú s drevom/plastom spájané lepidlami. Tieto materiály môžu byť neimpregnované, predimpregnované alebo impregnované dodatočne. Najčastejšie sa povrchovo upravujú drevné kompozity ako napr. drevovláknité alebo drevotrieskové dosky, pričom výsledné produkty sú podlahy a rôzne nábytky.

Impregnácia je proces, v ktorom sú tieto fólie/papiere upravené živicami (predimpregnované – živice sa pridávajú v procese výroby papiera na papierenskom stroji; impregnované dodatočne – živica sa pridáva až po výrobnom procese). Fólie/papiere, ktoré boli impregnované živicami, sa dodávajú už vytvrdené, a preto sa na ich ďalšie použitie v povrchovej úprave dreva/plastu vyžaduje lepidlo.

16.2.1.1 LAMINÁCIA DREVA

Lepidlá sa skladujú v uzavretých nádržiach, odkiaľ sa čerpajú do zmiešavacej nádrže a následne do nanášacieho valca, prípadne do živicového kúpeľa. Zloženie lepidla dodáva výslednému produktu špecifické vlastnosti a vzhľad. Najprv sa pripravujú laminátové fólie/papiere namáčaním v kúpeli, alebo nanášaním lepidla valcom. Takto pripravené lamináty sa sušia, kým lepidlo úplne nevytvrdzuje. Sušenie prebieha v sušiacich peciach, ktorú môžu byť vyhrievané horúcim vzduchom, infračerveným ohrevom alebo tepelnými olejovými a parnými vykurovacími systémami. Úplné vytvrdenie lepidla nastáva až v kroku laminácie kompozitu. Po sušení laminátu sa výrobok reže na samostatné hárky, alebo sa roluje do nekonečnej rolky. Takto pripravené lamináty majú krátku životnosť a ich skladovanie je prísne kontrolované najmä z hľadiska vlhkosti v sklade.

LEPIDLÁ POUŽÍVANÉ NA LAMINACIU DREVA

Na lepenie laminátov na povrch drevných kompozitov sa používa niekoľko druhov lepidiel, ktoré sa volia najmä na základe požiadavky na výsledný produkt. Používané lepidlá možno rozdeliť na:

- **termosety (reaktoplasty)**
- **termoplastické lepidlá**
- **kontaktné lepidlá**

Termosety (reaktoplasty) sú lepidlá, ktoré sa vytvrdzujú pri bežnej izbovej teplote, alebo v horúcom lise. V dôsledku chemickej reakcie vytvárajú presietenia, ktoré sú stabilné a v prípade, že sú neskôr vystavené ďalšiemu, teplu ostávajú nezmenené.

Medzi termosety patria najmä:

- močovino-formaldehydové lepidlá,
- rezorcinol, fenol-rezorcinové a fenolrezorcino-formaldehydové lepidlá,
- fenol-formaldehydové lepidlá,
- melamíno-formaldehydové lepidlá,
- kazeínové lepidlá,
- epoxidové lepidlá.

Termoplastické lepidlá vytvrdzujú pri bežnej izbovej teplote tým, že sa z nich odparuje voda alebo rozpúšťadlo. Po ich opätovnom vystavení teplu znovu mäknú, teda nie sú termicky odolné.

Medzi termoplastické lepidlá patria najmä:

- polyvinylacetátové lepidlá (biele lepidlá)
- katalyzované polyvinylacetátové lepidlá

Kontaktné lepidlá môžu byť na báze vody alebo rozpúšťadla. Aplikujú sa na oba spájané povrchy pri izbovej teplote. Takmer hneď po spojení oboch povrchov sa vytvára vode vzdorný a vysoko pevný spoj. Lepiaci línia ostáva pružná a tým sa minimalizuje tendencia deformácie hotového výrobku.

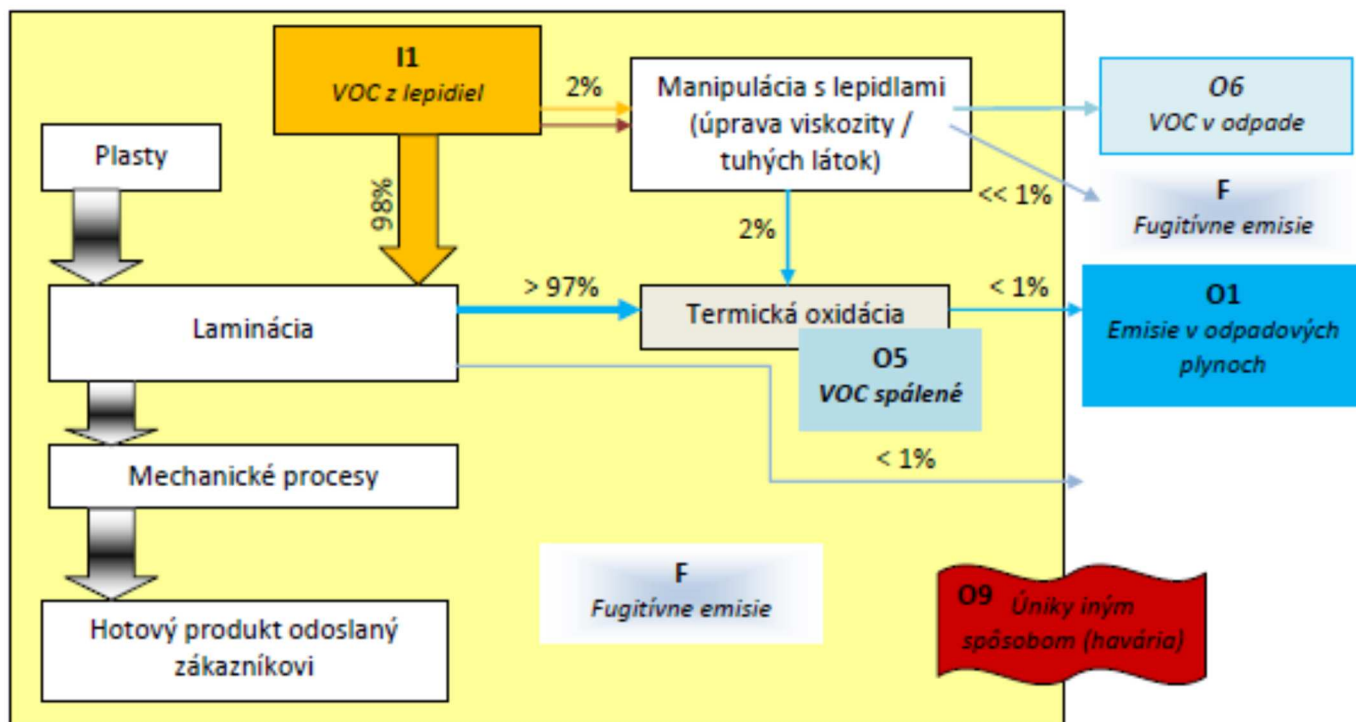
16.2.1.2 LAMINÁCIA PLASTOV

Lepidlá na báze rozpúšťadiel, ktoré sa využívajú na lamináciu plastov sú zvyčajne polyuretánové systémy rozpustené v etylacetáte (etylster kyseliny octovej). Obsah rozpúšťadla v lepidle dodávanom výrobcom je zvyčajne 30 – 50% a prídavaním ďalšieho rozpúšťadla v procese aplikácie sa zvyšuje až na 60 – 70%.

Nanášanie polyuretánového lepidla prebieha na jednom z dvoch spájaných povrchov, ktoré sú následne kontinuálne tlakom spájané pri rýchlostiach 120 – 180 m/min. Proces sušenia sa vykonáva v tom istom zariadení, pričom sa používa horúci vzduch s teplotou 60 – 70°C. Sušiarne sú kontrolované a riadené tak, aby sa obsah rozpúšťadla pohyboval na 20 – 25% dolnej hranici výbušnosti (LEL, lower explosive limit), aby sa minimalizovala spotreba energie v procese.

Ak sa v procese používa len etylacetát, emisie VOC sú zvyčajne na úrovni 15 – 19 g/m³ rozpúšťadla.

16.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA 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 15: Wood and plastic lamination

Najvýznamnejšie zdroje emisií, ktoré vznikajú v procese laminácie, sú priame emisie do ovzdušia, ktoré zahŕňajú fugitívne emisie a následne emisie z termickej oxidácie (v závislosti od účinnosti odľučovacieho zariadenia).

Rozpúšťadlo sa do procesu dostáva spolu s lepidlom – slúži na riedenie lepidla s cieľom znížiť jeho viskozitu a tak zabezpečiť rovnomerné nanášanie lepidla.

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

16.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

Najdôležitejším rozpúšťadlom pre laminovanie plastov je etylacetát (> 90%). Ďalšími možnosťami sú metyl-etyl-ketón alebo acetón.

V závislosti od použitých plastov a požadovaných vlastností výsledného produktu, sa spotreba rozpúšťadla pohybuje v intervale 4 – 8 g/m². Za predpokladu, že priemerná rýchlosť laminácie je 160 m/min a šírka fólie je 1 m, spotreba VOC je potom 40 – 80 kg/h.

Prietok vzduchu zo sušiackej jednotky závisí od veľkosti laminovacieho zariadenia. Pre vyššie opísaný príklad sa bežne uplatňuje rozsah 4 000 – 6 000 m³/h (pri tlaku 1 atm. a štandardnej teplote v prevádzke).

Celkový objem odpadového plynu, vrátane odsávania pracovnej plochy, závisí od veľkosti a počtu laminovacích zariadení.

16.3.2 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.

Etylacetát, acetón a etyl-metyl-ketón sú pre vodné organizmy nízko rizikové.

Etylacetát dráždi oči a opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky, navyše výpary môžu spôsobiť ospalosť a závraty. Etylacetát je nízko rizikový pre vodné organizmy

Acetón spôsobuje podráždenie očí a jeho výpary môžu spôsobiť ospalosť a závraty; opakovaná expozícia môže vyvolať vysušenie alebo popraskanie pokožky.

Etyl-metyl-ketón spôsobuje vážne podráždenie očí, môže spôsobovať ospalosť a závraty a opakovaná expozícia môže vyvolať vysušenie alebo popraskanie pokožky.

Pri laminovaní dreva sa z lepidiel uvoľňuje najmä **formaldehyd**.

Formaldehyd patrí medzi veľmi prchavé zlúčeniny. Je toxický pri požití, styku s kožou alebo pri vdýchnutí, spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí, môže vyvolať alergickú kožnú reakciu, môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest. Existuje podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie, môže spôsobiť rakovinu a spôsobuje poškodenie orgánov. Je karcinogénny pre ľudí (KARC 1) a je škodlivý pre vodné organizmy.

Formaldehyd sa uvoľňuje zo syntetických živíc a lepidiel – zvyškový nekopolymerizovaný formaldehyd, ale aj viazaný formaldehyd v dôsledku starnutia materiálu. Uvoľňovanie zvyškového formaldehydu z fenol-formaldehydových živíc sa časom znižuje, avšak z močovino-formaldehydových živíc je jeho uvoľňovanie intenzívne počas celej doby životnosti výrobku.

Zvýšené emisie v počiatočnej fáze vyrobeného produktu sledujeme v dôsledku difúzie formaldehydu z pórov, do ktorých sa dostal v procese lepenia. Intenzita uvoľňovania formaldehydu závisí od teploty, vlhkosti a času, ktorý uplynul od výroby dosky. So zvyšujúcou sa teplotou a vlhkosťou dochádza k nárastu množstva uvoľňovaného formaldehydu.

Laminované drevné kompozity obsahujúce formaldehyd musia spĺňať prísne normy (EN 13986) či už budú použité v exteriéri alebo v interiéri.

Trieda E1 (interiér): ≤ 8 mg/100 g suchej dosky alebo $< 0,124$ mg/m³ (norma EN 717-1)

Trieda E2 (exteriér): 8 – 30 mg/100 g suchej dosky alebo 0,124 – 0,3 mg/m³ (norma EN 717-1)

Pri sušení laminovaného produktu sa uvoľňujú aj iné VOC, ktoré závisia najmä od zloženia lepidla, avšak lepidlá na lamináciu dreva zvyčajne neobsahujú rozpúšťadlá. Najčastejšie bývajú tieto lepidlá na vodnej báze.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel obsiahnutých vo zvyčajne používaných prípravkoch pri laminácii dreva a plastov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Etylacetát	141-78-6	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
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.
Metyl-etyl-ketón (MEK)	78-93-3	H225 H319 H336	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Spôsobuje vážne podráždenie očí. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
Formaldehyd	50-00-0	H351	Podозrenie, že spôsobuje rakovinu.

16.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

16.4.1 SYSTÉMY BEZ VOC

16.4.1.1 POUŽÍVANIE VÝROBKOV BEZ OBSAHU VOC

Prvé zavedené bezrozpúšťadlové lepidlá boli na báze **polyuretánu**.

Prvá generácia týchto výrobkov vyžadovala aplikačné teploty 90 – 100°C a mala problémy s tvorbou bublín (pri reakcii dochádzalo k tvorbe CO₂) a niekedy so zakaleným vzhľadom filmu.

Druhá generácia prekonala tieto problémy, ale dochádzalo k tvorbe vysokého množstva zvyškových voľných izokyanátov (a ich difúzií do prostredia) a nízkej počiatočnej pevnosti väzieb.

Tretia generácia s veľmi nízkym obsahom voľných izokyanátov (ale stále sporným pre aplikácie v potravinárskom priemysle) potrebuje aplikačné teploty 50 – 70°C, pričom tieto teploty musia byť dosiahnuté už 24 hodín pred ich použitím (teda aj pri skladovaní lepidiel pred ich priamou aplikáciou pri laminovaní).

Ďalšou zaujímavou technológiou na laminovanie plastov je použitie lepidiel bez rozpúšťadiel na báze **epoxidov**. Použitie týchto lepidiel vyžaduje skladovanie výsledných pripravených výrobkov pri teplote 35 – 45°C po dobu niekoľkých dní. Použitie týchto systémov je obmedzujúce z hľadiska termickej stability výrobku a tiež z hľadiska nižšej chemickej odolnosti výrobku.

Kvôli znižovaniu VOC pristupujú niektoré podniky k aplikáciám lepidiel bez obsahu formaldehydu.

16.4.2 SYSTÉMY SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM VOC

Systémy so zníženým obsahom VOC nie sú často používané v prevádzkach, ktoré využívajú rozpúšťadlá. Tieto prevádzky sú od počiatku vybavené napr. termickou oxidačnou jednotkou a spĺňajú požiadavky legislatívy, preto nezavádzajú nové systémy.

16.4.1.2 SYSTÉMY NA VODNEJ BÁZE

Lepidlá na báze vody sú **polyuretánové disperzie**, ktoré môžu byť použité na lamináciu širokého spektra plastových výrobkov. Pre aplikácie, ktoré vyžadujú menej striktné kritériá, môžu byť použité lepidlá na báze **akrylovej emulzie**.

Obmedzenia aplikácie systémov na vodnej báze súvisia s konečným použitím výrobku.

Hlavné prekážky môžu byť aplikácie, ktoré vyžadujú nasledovné:

- sterilizácia – lepidlá nemôžu byť vystavené dlhšiu dobu vysokej teplote
- chemická odolnosť – difúzia určitých chemikálií (kyseliny, zásady, pachy/chute) môže spôsobiť poškodenie lepidiel na báze vody
- adhézne vlastnosti – akrylové emulzie

Lepidlá na báze vody sú zvyčajne lacnejšie ako tie na báze rozpúšťadiel a obsahujú menej ako 2% VOC. Ich nevýhodou je, vyššia spotreba energie (v dôsledku termodynamických vlastností vody v porovnaní s rozpúšťadlami) – na sušenie je potrebná vyššia teplota a dlhší čas. V porovnaní s rozpúšťadlovými lepidlami, je energetická náročnosť lepidiel na báze vody viac ako dvojnásobná.

16.4.3 MODIFIKÁCIA LEPIDIEL S BIOPOLYMÉRMÍ

Použitie prírodných materiálov, ako náhrada syntetických polymérov v lepidlách, sa v súčasnosti využíva najmä pri výrobe drevných kompozitov (drevotriekové dosky, drevovláknité dosky). Najčastejšie sa používajú biopolyméry na báze sójových bielkovín, tanínov alebo lignínov. Ich aplikácia pri laminovaní dreva a plastov je však obmedzená najmä kvôli ich vysokej viskozite, ktorá znemožňuje rovnomerné nanášanie na technologickej linke.

16.5 MOŽNOSTI PREVENČIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Ak náhrada VOC nie je možná, na zníženie emisí VOC sa môžu použiť rôzne preventívne opatrenia, zlepšenia procesov a techniky znižovania emisí.

Typické opatrenia na zníženie fugitívnych a procesných emisí VOC z procesu laminovania sú:

- a) uzavretie laminovacieho zariadenia a termická oxidácia odsávaného odpadového plynu,
- b) efektívne vetranie okolo laminovacieho zariadenia ako dodatok k ventilačnému systému samotného zariadenia; automatické dvere a uzavreté okná efektívne znižujú fugitívne emisie;
- c) riadená prevádzka lisu s vyváženou teplotou, tlakom a rýchlosťou lisovania
- d) uzatvorené in-line zariadenie na pridanie rozpúšťadla do lepidla na úpravu jeho viskozity pred aplikáciou,
- e) preventívna údržba počas bežných prestojov zariadenia,
- f) dobré hospodárenie s lepidlami, rozpúšťadlami a s odpadmi obsahujúcimi rozpúšťadlá – jedná sa hlavne o jednoduché opatrenia, ako je zabránenie ponechania otvorených plechoviek alebo sudov s rozpúšťadlom, s chemikáliami obsahujúcimi rozpúšťadla, s handrami a iným materiálom;
- g) použitie lepidiel s nižším obsahom formaldehydu;
- h) inštalácia zberných nádrží na rozpúšťadlá s vybavením spätného kondenzačného potrubia;
- i) termická oxidácia odsávaného odpadového plynu;
- j) mokré pranie zozbieraných odpadových plynov;
- k) mokry elektrostatický odľučovač plynov.

Zavedením týchto opatrení sa dosiahnu celkové hodnoty emisí nižšie ako 5% vstupného rozpúšťadla.

16.6 PREHLAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

16.6.1 ODLUČOVACIE ZARIADENIE / ZARIADENIA NA ZNIŽOVANIE EMISÍ VOC

Najčastejšie využívaným zariadením na znižovanie VOC v procese laminácie plastov je zavedenie **termickej oxidácie**.

Používajú sa tri typy takýchto zariadení:

- regeneračná termická oxidácia
- rekuperatívna termická oxidácia
- katalytická oxidácia

Všetky tri technológie redukovujú VOC spaľovaním (oxidáciou), líšia sa účinnosťou a tým, ako sa regeneruje vznikajúce 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 plynoch 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.

Pri **rekuperatívnej termickej oxidácii** sa teplo prenáša priamo 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. Privádzaný odpadový plyn prechádza najprv plameňom a následne cez katalyzátor, čo spôsobuje zvýšenie rýchlosti oxidačnej reakcie pri nižšej reakčnej teplote (350 – 500°C), preto sú aj emisie NO_x výrazne nižšie. Tieto systémy sú citlivé na prach a prítomnosť katalyzátorových jedov (napríklad zlúčenín síry) v odpadových plynch.

Pri procesoch laminovania s použitím lepidiel na báze rozpúšťadiel sa často používajú regeneračné a katalytické systémy, pretože zaťaženie odsávaných odpadových plynov VOC je vysoké (obsah organických rozpúšťadiel v odpadových plynch je nad hranicou autotermického procesu) a relatívne konštantné (je kontrolované sušiacou jednotkou laminovacieho zariadenia).

Na ohrev termických oxidátorov na prevádzkovú teplotu 800°C - 850°C (400°C pre katalytickú oxidáciu) je potrebné nábehové palivo – zvyčajne je to zemný plyn. Teplo, vznikajúce pri oxidácii odpadových plynov s obsahom VOC, sa môže kumulovať a môže sa v rámci technologického procesu použiť na rôzne procesné účely – napr. na ohrev vzduchu v sušiacej jednotke laminovacieho zariadenia.

Prevádzkové náklady sú vo veľkej miere závislé od:

- priemernej koncentrácie VOC v odpadovom plyne;
- času prevádzky zariadenia;
- druhu a nákladov na nábehové (prípadne aj stabilizačné) palivo potrebné na prevádzku koncového odlučovacieho zariadenia.

Zvyčajne je prúd odpadového plynu tvorený zmesou odpadových plynov odvádzaných priamo zo sušiacej jednotky laminovacieho zariadenia a odvetrania pracovného priestoru výrobných hál. Koncentrácia VOC je zvyčajne výrazne nad hranicami automatického prevádzkovania koncového odlučovacieho zariadenia (~ 2 g/m³).

Ďalšie koncové odlučovacie systémy na čistenie odpadových plynov zahŕňajú mokré práčky, mokré biofiltre a koncové spaľovacie komory.

ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisí VOC:

Cieľ	Opis
Systém bez obsahu VOC	Lepidlá na báze epoxidov Je potrebná teplota skladu
Systémy so zníženým obsahom VOC	Polyuretánové lepidlá na vodnej báze Obsahujú menej ako 2% rozpúšťadla
Optimalizácia procesu	Uzavreté laminovacie zariadenie Uzavreté zariadenie na prípravu lepidla Preventívna údržba linky Správne hospodárenie s lepidlami a rozpúšťadlami Riadená prevádzka lisu Aplikovateľné pre viaceré zariadenia

Cieľ	Opis	
Koncové odľučovacie zariadenia	Regeneratívna termická oxidácia	Obmedzenie pre väčšie prevádzky kvôli vysokým prvotným nákladom
	Rekuperatívna termická oxidácia	Široko uplatniteľné, ale nie tak účinné ako regeneračné
	Katalytická oxidácia	Aplikovateľné len pre dobre definované zloženie odpadového vzduchu

AUTORI:

Mgr. Baran Peter
Ing. Vladimír Dvonka, PhD.
Ing. Grenčíková Anna
Gschweng David
Ing. Halasz Ladislav
Ing. Hrubá Jarmila
Bc. Kováčová Monika
Doc. Ing. Kruželák Ján, PhD.
Doc. Ing. Mackuľák Tomáš, PhD.
Mgr. Meszárosová Dóra
Ing. Popovičová Alena, PhD.
Ing. Sulová Janka
Ing. Škulcová Andrea
Ing. Škulcová Emília
Ing. Šuleková Dáša, PhD.
Ing. Žemlička Lukáš, PhD.

LITERATÚRA:

ÚVOD

1. MSDS Europe. *Safety data list* [online]. Budapešť (Maďarsko) : ToxInfo Ktf. c2017 [cit. 2018-10-20]. Dostupné na internete: <<https://www.msds-europe.com/wp-content/uploads/2018/06/H-EUH-statements-sk.pdf>>
2. Slovensko. Ministerstvo životného prostredia. Slovenská agentúra životného prostredia. *Zariadenia používajúce organické rozpúšťadlá* [online]. Bratislava : Slovenská agentúra životného prostredia. c2019 [cit. 2018-10-20]. Dostupné na internete: <<https://www.enviroportal.sk/ovzdušie/zariadenia-pouzivajuce-organicke-rozpustadla>>
3. 2010/75/EÚ:2010, *Smernica Európskeho parlamentu a Rady o priemyselných emisiách*.
4. *Zákon NR SR č. 39/2013 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov*.
5. *Zákon NR SR č. 137/2010 Z.z. o ovzduší a o zmene a doplnení niektorých zákonov*.
6. *Vyhláška MŽP SR č. 410/2012 Z.z. ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší v znení neskorších zmien a predpisov*.
7. Odľučovacie zariadenia VOC_ELVAC EKOTECHNIKA a.s., Ostrava – Vítkovice, Česká republika
8. YADAV, Ashis K. *Biofilters for control of air pollution* [online]. Kurukshetra (Harijána, India) : LinkedIn Corporation. Oct 29, 2015 [cit. 2018-10-21]. Dostupné na internete: <<https://www.slideshare.net/AshishkumarYadav3/biofilters-for-control-of-air-pollution>>
9. ALTERLAT. *Biofilter* [online]. Naucalpan (Mexiko) : AlterLat. c2019 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://alterlat.com/?page_id=769&lang=sk>
10. ANIT, Selvi B. – ARTUZ, Robert J. *Biofiltration of air* [online]. Troy (New York, USA) : Rensseleare. c2019 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <<https://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/MISC/biofilt/biofiltration.htm#WHAT%20IS%20BIOFILTRATION?>>
11. EISENMANN CORPORATION. *Booth and separation systems In Paint shops for automotive* [online]. Böblingen (Nemecko) : EISENMANN Corporation. c2019 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <<http://www.eisenmann.us.com/products-and-services/automotive-systems-and-aerospace/paint-shops/booth-and-separation-systems>>
12. DURR AG. *EcoDryScrubber – Dry Separation at its best* [online]. Bietigheim – Bissingen (Nemecko) : DUR AG. c2019 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <<https://www.durr.com/en/products/paint-shop-application-technology/overspray-separation/ecodryscrubber/>>

I. POLYGRAFIA

13. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 1: Heatset web offset printing Guidance on VOC In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/01_en.htm>
14. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 2: Publication rotogravure printing In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/02_en.htm>
15. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 3: Other rotogravure, flexography, rotary screen printing, and laminating or varnishing units In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/03_en.htm>
16. IMPEL NETWORK. *Good practice fact sheet – Printers* [online]. Brusel (Belgicko) : European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law. Máj 2000 [cit. 2018-11-28]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d024_impel_printers.pdf>
17. EGTEI. *Heat Offset Synopsis sheet* [online]. Ženeva (Švajčiarsko) : EGTEI. September 30, 2005 [cit. 2018-11-01]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d001_synopsys_sheet_heats et_offset.pdf>
18. EUROPEAN SOLVENT INDUSTRY GROUP. *ESIG Stewardship Award* [online]. Brusel (Belgicko) : ESIG. 2001 [cit. 2018-11-01]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d043_case_studies_esig2.pdf>
19. VERSPOOR, Paul. W. – SLEEUWAERT Frank. *Deel 2: Solventrichtlijn en de Grafische Sector* [online]. Brusel (Belgicko) : VITO. Október 2002 [cit. 2018-11-03]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d049_printing_and_sed_sit mae.pdf>
20. CITEPA. *Heat set offset* [online]. Paríž (Francúzsko) : European Commission. Máj 17, 2003 [cit. 2018-11-03]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d051_head_set_offset_citep a.pdf>

DRUPA 2016

21. DOLEŽAL Ivan – JAMRICH Martin. *Drupa 2016 - produktové novinky chystané na veletrh* [online]. Úlavy (Česká republika) : Svět Tisku. c2004 [cit. 2019-01-25]. Dostupné na internete: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=8569&buxus_svettisku=>
22. KAVECKÝ, František. *Prumysl 4.0* [online]. Praha (Česká republika) : Svaz polygrafických podnikatelů. Júl 3, 2016 [cit. 2018-09-27]. Dostupné na internete: <<http://svazpp.cz/prumysl-4-0-clanek/>>
23. KBA GmbH. *“Add more KBA to your day” at drupa* [online]. Úlavy (Česká republika) : Svět tisku. c2004 [cit. 2018-09-27]. Dostupné na internete: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=8528&buxus_svettisku=>
24. HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG. *Drupa 2016. The very best at a glance* [online]. Heilderger (Nemecko) : Heidelberg Druckmaschinen AG. c2016 [cit. 2018-09-27]. Dostupné na internete: <https://www.heidelberg.com/global/en/company/events/drupa_2016/drupa_lp.html>
25. PASEKA, Zdeněk. *Porovnání drupa 2012 a drupa 2016* [online]. Praha (Česká republika) : Svaz polygrafických podnikatelů. Jún 2, 2016 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<http://svazpp.cz/porovnan-drupa-2012-drupa-2016/>>

RotaJET VL

26. KBA GmbH. *KBA RotaJET L-Series draws traffic at drupa with Printing on a Variety of Substrates* [online]. Philadelphia (Pennsylvania, USA) : Printing Impressions. Jún 3, 2016 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<https://www.piworld.com/article/kba-rotajet-l-series-wins-over-drupa-visitors/>>

Sheetfed offset segment

27. D'CUNHA, Noel. *Sheetfed's progress in spite of tough 2017 - The Noel D' Cunha Sunday Column* [online]. India : PrintWeek India. Január 27, 2018 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<http://www.printweek.in/Features/sheetfed-progress-spite-tough-2017-noel-dcunha-sunday-column-27894>>

HEIDELBERG

28. THOMA, Patrik. *Inovace tiskových strojů Heidelberg* [online]. Úvaly (Česká republika) : Svět Tisku. c2004 [cit. 2018-09-27]. Dostupné na internete: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=5949&buxus_svettisku=>
29. KONEČNÝ, Gustav. *Organizace výroby strojů Heidelberg* [online]. Úvaly (Česká republika) : Svět Tisku. c2004 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=3920&buxus_svettisku=>
30. THOMA, Patrik. *Nový Prinect Inpress Control 2* [online]. Úvaly (Česká republika) : Svět Tisku. c2004 [cit. 2018-09-27]. Dostupné na internete: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=8289&buxus_svettisku=>

SUNCHEMICAL

31. SUN CHEMICAL CORPORATION. *Sun Chemical Launches New UV/EB Inks for Food Packaging Application* [online]. Parsippany (New York, USA) : Sun Chemical Corporation. November 7, 2017 [cit. 2018-09-28]. Dostupné na internete: <<https://www.sunchemical.com/sun-chemical-launches-new-uv-eb-inks-for-food-packaging-applications/>>
32. WEBWIRE. *Sun Chemicals to Showcase Latest Pigment and Polymer Technology at European Coating Show 2019* [online]. Atlanta (Georgia, USA) : WebWire. c2019 [cit. 2018-12-03]. Dostupné na internete: <<https://www.webwire.com/ViewPressRel.asp?ald=235449>>

FUJIFILM

33. FUJIFILM Europe GmbH. *Veľkoformátová tlač Jet Press 720* [online]. Bratislava (Slovensko) : FUJIFILM Slovakia. c2018 (cit. 2018-12-08). Dostupné na internete: <http://sk.fujifilm.sk/?go=vel-tlac-jetpress>

UV LED Inks

34. FLEXOTECH. *Are UV LED inks the future?* [online]. Southborough (Kent, Anglicko) : Whitmar Publications. Január 26, 2017 [cit. 2018-12-03]. Dostupné na internete: <<https://www.flexotechmag.com/key-articles/20405/are-uv-led-inks-the-future/>>

Reducing VOC solvent use in the Printing Industry

35. McCOURT, A. S. *Reducing VOT solvent use in the Printing Industry* [online]. Melbourne (Victoria, Australia) : Printing Industries Association Australia. 1999 [cit. 2018-12-04]. Dostupné na internete: <<https://pdfs.semanticscholar.org/d2cd/5c09fcb042badb06a31809dd299dc580f986.pdf>>

LANDA nanoprínting system

36. LANDA DIGITAL PRINTING. *Landa S10P Nanographic printing press* [online]. Rehovot (Izrael) : Landa Digital Printing. c2016 [cit. 2018-12-03]. Dostupné na internete: <https://www.landanano.com/images/pdf/Landa_S10P_Perfector_DatasA4_31_WEB.pdf>
37. CURCIO, Tony. *Understanding the basics of the Landa Nanographic Printing Process* In *Understanding the Landa Nanographic Printing Process* [online]. Newmarket (Ontário, Kanada) : Graphic Arts Magazine. Január 14, 2013 [cit. 2018-12-03]. Dostupné na internete: <<https://graphicartsmag.com/articles/2013/01/understanding-the-basics-of-the-landa-nanographic-printing-process/>>
38. ZWANG, David. *Injekt drupa 2016 – Continuing the Story – Landa* [online]. New York (USA) : WhatTheyThink. Marec 29, 2016 [cit. 2018-12-03]. Dostupné na internete: <<http://whattheythink.com/articles/79607-inkjet-drupa-2016-continuing-story-landa/>>

39. VINOTH, E. – RAJKUMAR, M. *Nanography by Nanoink* [online]. Kanchipuram (India) : Arulmigu Meenakshi Amman College of Engineering. c2017 [cit. 2018-12-04]. Dostupné na internete: <http://chemicalengg.weebly.com/uploads/3/9/5/0/39500293/nanography_by_nanoink.pdf>

II. ODMASŤOVANIE A ČISTENIE POVRCHOV

40. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 5: Other Surface cleaning In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/05_en.htm>
41. EUROPEAN COMMISSION. *Best Practice Guidelines for Surface Cleaning Using Solvents* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. Január 7, 2005 [cit. 2018-12-05]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d027_best_practice_surface_cleaning.pdf>
42. LIFE-PROGRAM OF THE EUROPEAN UNION - DIRECTORATE GENERAL ENVIRONMENT. Reduction of VOC emissions by using fatty acid esters for metal cleaning processes In *LAYMAN REPORT* [online]. 2001 [cit. 2018-12-05]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/525_en.pdf>LIFE97 ENV/D/000465
43. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. The substitution of an organic solvent in the pre-treatment of metal surface [online]. C2010 [cit. 2018-12-05]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/517_en.pdf>

III. CHEMICKÉ ČISTENIE ODEVOV

44. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 11: Dry cleaning In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/11_en.htm>

Trendy

45. RUARK, A. CRAIG. *New dry cleaning technology gains on eco-friendly promise* [online]. Las Vegas (Nevada, USA) : Las Vegas Business Press. Jún 29, 2015 [cit. 2018-12-03]. Dostupné na internete: <<http://businesspress.vegas/economy/small-business/new-dry-cleaning-technology-gains-on-eco-friendly-promise/>>
46. HILLAR'S INC. *Innovativ Clean Technology* [online]. Ottawa (Kanada) : Hillary's Inc. c2019 [cit. 2019-01-14]. Dostupné na internete: <<https://hillarys.ca/about/technology/>>

Technology

Multi solvent machines (showed at Clean 2017, Las Vegas)

47. VINCE, Tony. *Technology creates greater choice* [online]. Dartfort (Anglicko) : Loundy and Cleaning News International. Február 22, 2018 [cit. 2018-11-13]. Dostupné na internete: <<http://www.laundryandcleaningnews.com/features/featuretechnology-creates-greater-choice-6063555/>>
48. VINCE, Tony. *Innovation is providing greater options* [online]. Dartfort (Anglicko) : Loundy and Cleaning News International. Február 15, 2017 [cit. 2018-11-13]. Dostupné na internete: <<http://www.laundryandcleaningnews.com/features/featureinnovation-is-providing-greater-options-5740599/>>
49. UNION S.P.A. *Multi solvent* [online]. Bologna (Taliano) : UNION S.P.A. c2019 [cit. 2019-01-14]. Dostupné na internete: <<http://www.uniondcm.com/product-category/multi-solvent/>>

50. ITALCLEAN S.R.L. *Hydrocarbon Multisolvent Machines* [online]. Bologna (Taliansko) : ItalClean s.r.l. c2019 [cit. 2019-01-14]. Dostupné na internete: <<http://www.italclean.com/hydrocarbon-multisolvent-machines/>>
51. RENZACCI-USA. *KWL Excellence* [online]. Stuart (Florida, USA) : Renzacci-USA. c2017 [cit. 2018-11-13]. Dostupné na internete: <<http://www.renzacci-usa.com/kwl-excellence2-0/>>

Cloud Cleaning

52. UNION S.P.A. *Cloud L* [online]. Bologna (Taliansko) : UNION S.P.A. c2019 [cit. 2019-01-15]. Dostupné na internete: <<http://www.uniondcm.com/product/cloud-l/>>
53. RICOH COMPANY. *Dry washing technology* [online]. Tokyo (Japonsko) : Ricoh company. c2018 [cit. 2018-11-13]. Dostupné na internete: <https://www.ricoh.com/technology/tech/006_drywash.html>
54. IRISH ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. *Best Practice Guidelines for Dry cleaning In European Commission VOC Solvents Directive* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2005 [cit. 2018-11-13]. Activity 11. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/11_en.htm>
55. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Best Practice Guidelines for Dry Cleaning* [online]. Vexford (Írsko) : Environmental Protection Agency. Máj 5, 2005 [cit. 2018-11-13]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d017_best_practice_dry_cleaning.pdf> ISBN: 1-84095-151-6

IV. NANÁŠANIE NÁTEROV

56. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. *Guidance 8: Other coating, including metal, plastic, textile, fabric, film and paper coating In Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/08_en.htm>
57. PETERS N., NUNGE S., GELDERMANN J., RENTZ O. *Best available Techniques (BAT) for the Paint- and Adhesive Application in Germany : Volume 1 Paint Application* [online]. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. Karlsruhe (Nemecko) : Universität Karlsruhe. August 2002 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d028_dfiu_ifare.pdf>
58. FEDERAL ENVIRONMENTAL AGENCY. *Integrated Pollution Prevention and Control in selected Industrial Activities : Installations for Surface Treatment using organic solvents for Dressing, Impregnating, Printing, Coating* [online]. Berlin (Nemecko) : Federal Environmental Agency. Október 2002 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d031_ippc_selected_industrial_activities.pdf>
59. INSTITUTE FOR PROSPERITIVE TECHNOLOGICAL STUDIES. *Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro povrchové úpravy kovů a plastů s použitím elektrolytických nebo chemických postupů* [online]. Sevilla (Španielsko) : European Commission. 2005 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistenii/referencni-dokumenty-bref/2016/12/STM_24-6-2010_complete.pdf>
60. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. *Guidance 8: Other coating, including metal, plastic, textile, fabric, film and paper coating In Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/08_en.htm>
61. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. *Guidance 10: Coating of wooden surfaces In Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/10_en.htm>

62. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 13: Coating of leather In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/13_en.htm>

V. NANÁŠANIE NÁTEROV NA CESTNÉ VOZIDLÁ

63. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 6: Vehicle coating and vehicle refinishing In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/06_en.htm>
64. EGTEI. *Truck coating synopsis sheet* [online]. UNECE. Ženeva (Švajčiarsko) : UNECE. September 29, 2005 [cit. 2018-10-24]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d009_synopsis_sheet_truck_coating.pdf>
65. EGTEI. *Truck cabin coating synopsis sheet* [online]. UNECE. Ženeva (Švajčiarsko) : UNECE. September 29, 2005 [cit. 2018-10-24]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d010_synopsis_sheet_truck_cabin_coating.pdf>
66. EGTEI. *Bus coating synopsis sheet* [online]. UNECE. Ženeva (Švajčiarsko) : UNECE. September 29, 2005 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d011_synopsis_sheet_bus_coating.pdf>
67. CITEPA. *Final background document on the sector car coating* [online]. EGTEI. Paríž (Francúzsko) : EGTEI. Máj 30, 2003. Aktualizované December 2, 2003 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d012_citepa_car_coating.pdf>
68. PETERS N., NUNGE S., GELDERMANN J., RENTZ O. *Best available Techniques (BAT) for the Paint- and Adhesive Application in Germany* : Volume 1 Paint Application [online]. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. Karlsruhe (Nemecko) : Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. August 2002 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d028_dfiu_ifare.pdf>
69. ENVIROWISE, MCLELLAN AND PARTNER. *Cost-effective paint and powder coating: application technology* [online]. Oxfordshire (Anglicko) : Crown. 2003 [cit. 2018-10-25]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d029_paint_and_powder_coating.pdf>
70. MAY, Thomas. *Continued Use of Solvent-borne Coatings in Compliance with IPPC and VOC Directives – Five Case Studies* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission, 2004 [cit. 2018-10-25]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d038_continued_use_of_solvent_borne_coatings_dupo.pdf>
71. WANGER GROUP. *Airless paint sprayer* [online]. Altstätten (Švajčiarsko) : Wagner International AG, c2019 [cit. 2019-01-16]. Dostupné na internete: <<https://www.wagner-group.com/en/do-it-yourself/products-and-accessories/airless-paint-sprayer/>>
72. GRACO. *Paint Sprayers* [online]. Maasmechelen (Belgicko) : Graco Inc. c2019 [cit. 2019-01-16]. Dostupné na internete: <<https://www.graco.com/gb/en/products/product-type/paint-sprayers.html>>
73. VANDA COATINGS. *What is airless paint spraying?* [online]. Cardiff (Wales) : Vanda Coatings. c2019 [cit. 2019-01-16]. Dostupné na internete: <<https://vandacoatings.co.uk/blog/what-airless-paint-spraying/>>

VI. NÁSLEDNÁ POVRCHOVÁ ÚPRAVA VOZIDIEL

74. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 6: Vehicle coating and vehicle refinishing In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/06_en.htm>
75. ENVIROWISE, *Continuing to profit from computerbased solvent management* [online]. Oxfordshire (Anglicko) : Crown. Október, 2003 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d007_continuing_to_profit_computer_based_solvent_mnt.pdf>
76. EGTEI. *Car coating synopsis sheet* [online]. UNECE. Ženeva (Švajčiarsko) : UNECE. September 29, 2005 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d008_synopsis_sheet_car_coating.pdf>
77. CEPE. *Technology guidelines for vehicle refinishes* [online]. Brusel (Belgicko) : CEPE. 1999 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/54_en.pdf>

VII. NANÁŠANIE NÁTEROV NA PÁSY Z KOVOVÝCH MATERIÁLOV

78. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 7: Coil coating In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/07_en.htm>
79. PETERS N., NUNGE S., GELDERMANN J., RENTZ O. *Best available Techniques (BAT) for the Paint- and Adhesive Application in Germany* : Volume 2 Adhesive Application [online]. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. Karlsruhe (Nemecko) : Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. August 2002 [cit. 2018-10-25]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d030_dfiu_ifare_adhesive.pdf>
80. THORN JORNKONST AB. *Reduction in Organic Solvent Emissions at a Lighting Fittings and Fixture Manufacturing Industry* [online]. Sjobo (Švédsko) : The Foundation of TEM. 1990. Aktualizované 1995 [cit. 2018-10-23]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/507_en.pdf>

VIII. POVRCHOVÁ ÚPRAVA NAVÍJANÝCH DRÔTOV

81. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 9: Winding wire coating In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/09_en.htm>
82. EGTEI. *Winding wire coating synopsis sheet* [online]. UNECE. Ženeva (Švajčiarsko) : UNECE. September 29, 2005 [cit. 2018-10-25]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d013_synopsis_sheet_winding_wire.pdf>

IX. NANÁŠANIE LEPIDIEL

83. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 16: Adhesive coating In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/16_en.htm>
84. EGTEI. *Industrial applications of adhesives synopsis sheet* [online]. UNECE. Ženeva (Švajčiarsko) : UNECE. September 30, 2005 [cit. 2018-11-11]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d020_synopsis_sheet_adhesives.pdf>
85. PETERS N., NUNGE S., GELDERMANN J., RENTZ O. *Best available Techniques (BAT) for the Paint- and Adhesive Application in Germany* : Volume 2 Adhesive Application [online]. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. Karlsruhe (Nemecko) : Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. August 2002 [cit. 2018-11-11]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d030_dfiu_ifare_adhesive.pdf>
86. SOLBERG, Scott. *American Converters Eliminates Methylene Chloride Based Adhesives* : Substitutes Eliminate Regulatory Compliance Burdens without Disrupting Production [online]. University of Minnesota. Fridley (Minnesota, USA) : American Converters, Inc. 1997 [cit. 2018-11-11]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/511_en.pdf>

X. VÝROBA OBUVI

87. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 14: Footwear manufacture In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/14_en.htm>
88. PETERS N., NUNGE S., GELDERMANN J., RENTZ O. *Best available Techniques (BAT) for the Paint- and Adhesive Application in Germany* : Volume 2 Adhesive Application [online]. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. Karlsruhe (Nemecko) : Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. August 2002 [cit. 2018-11-09]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d030_dfiu_ifare_adhesive.pdf>

XI. VÝROBA NÁTEROVÝCH ZMESÍ, LAKOV, TLAČIARENSKÝCH FARIEB A LEPIDIEL

89. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 17: Manufacturing of coatings, varnishes, inks and adhesives In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/17_en.htm>
90. VINEKE, Jorgen - ZIMMER, Jurgen. *VOC Emissions from Manufacturing Processes* : Cleaner Technology in the Lacquer and Paint Industry [online]. Kodaň (Dánsko) : Danish Environmental Protection Agency. 2001 [cit. 2018-11-03]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d022_voc_emission_from_manufacturing.pdf>
91. PETERS N., NUNGE S., GELDERMANN J., RENTZ O. *Best available Techniques (BAT) for the Paint- and Adhesive Application in Germany* : Volume 2 Adhesive Application [online]. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. Karlsruhe (Nemecko) : Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe. August 2002 [cit. 2018-11-03]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/d030_dfiu_ifare_adhesive.pdf>

XII. VÝROBA FARMACEUTICKÝCH PRODUKTOV

92. MACKUĽAK, T. a kol. 2018. *Drogy okolo nás*. In *Zborník príspevkov 38. medzinárodného vedeckého sympózia Priemyselná toxikológia 2018*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2018. ISBN 978-80-227-4806-3, 81-90 s.
93. MACKUĽAK, T. a kol. 2015. *Drogy okolo nás*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská chemická knižnica FCHPT STU v Bratislave, 2015. ISBN 978-80-89597-29-1
94. MACKUĽAK, T. a kol. 2016. *Drogy a liečivá ako mikropolutanty*. 1. vyd. Bratislava : FCHPT STU v Bratislave, 2016. ISBN 978-80-89597-34-5, 137 s.
95. MACKUĽAK, T. a kol. 2019. *Drogy a liečivá okolo nás*. 1. vyd. Bratislava : Spektrum STU v Bratislave, 2019. 520 s.
96. NÁRODNÉ CENTRUM ZDRAVOTNÍCKYCH INFORMÁCIÍ. *Spotreba humánnych liekov a zdravotníckych pomôcok v SR 2017* [online]. Bratislava : Národné centru zdravotníckych informácií. Jún 7, [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<http://www.nczisk.sk/aktuality/Pages/Spotreba-humannych-liekov-a-zdravotnickych-pomocok-v-SR-2017.aspx>>
97. NÁRODNÉ CENTRUM ZDRAVOTNÍCKYCH INFORMÁCIÍ. *Štatistické prehľady : Spotreba humánnych liekov a zdravotníckych pomôcok v SR* [online]. Bratislava : Národné centrum zdravotníckych informácií. 2018 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<http://www.nczisk.sk/Documents/publikacie/2017/sp1801.pdf>>
98. AGENTÚRA PRE DROGY – EMCDDA. *Tlačová správa agentúry EU pre drogy v Lisabone : EMCDDA: návrat kokaínu na dynamický trh s drogami* [online]. Lisabon (Portugalsko) : Európske monitorovacie centrum pre drogy a drogovú závislosť. Máj 7, 2018 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <http://www.emcdda.europa.eu/system/files/attachments/8906/HighlightsEDR2018_SK_Final_web.pdf>
99. ARCHER, E. a kol. 2017. *The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters*. In *Chemosphere* [online]. 2017 Vol. 174, p.437–446 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517301212>>
100. KOTYZA, J. a kol. 2009. *Pharmaceuticals – New Environmental Pollutants*, In *Chemické listy* [online]. 2009 Vol. 103 No.7 p.540-547 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1513>>
101. VERLICCHI, P. a kol. 2012. *Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review*. In *Science of the Total Environment* [online]. 2012 Vol. 429 p. 123-155 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712005608?via%3Dihub>>
102. GRODOWSKA, K.-PARCZEWSKI, A. 2010. *Organic solvents in the pharmaceutical industry*. In *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research* [online]. 2010 Vol. 67 No. 1 p.3-12 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <https://pdfs.semanticscholar.org/7964/1194468bdf6d44a45a2d49e3921b8f189348.pdf?_ga=2.128761740.1614687355.1559148939-1342489498.1559148939>
103. Welton, T. 2015. *Solvents and sustainable chemistry*. In *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2015 Vol. 471 Issue 2183 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2015.0502>>
104. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. *Guidance 20: Manufacturing of pharmaceutical products In Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/20_en.htm>
105. MARLOWE, T. Ian. *Interim report on work carried out within the VOC programme during the 1993/94 financial year* [online]. Abnington (Anglicko) : Netcen. Jún, 1994 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/526_en.pdf>
106. VERGHESE, George. *Aqueous Cleaning and Solvent Substitution In Activity 20 Manufacturing of Pharmaceutical Product* [online]. Anglicko : Pharmaceutical Technology Journal. 2003 [cit. 2018-09-26]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/20_en.htm>

XIII. VÝROBA A SPRACOVANIE GUMY

107. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 18: Rubber conversion In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/18_en.htm>
108. EURÓPSKA KOMISIA. Bezpečnosť a ochrana zdravia In *SAMANCTA* [online]. Verzia 1.0 Brusel (Belgicko) : Európska komisia. Október 10, 2012 [cit. 2018-10-05]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/SK/Safety/HP_SK.htm>

XIV. EXTRAKCIA RASTLINÝCH OLEJOV, ŽIVOČÍŠNYCH TUKOV A RAFINÁCIA RASTLINNÝCH OLEJOV

109. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 19: Vegetable oil and animal fat extraction and vegetable oil refining activities In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/19_en.htm>
110. O'Brien, R.D. 2008. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press 2008, 680 p. ISBN 9781420061666
111. Shahidi, F. 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2005, 3616 p. ISBN 9780471384601
112. O'Brien, R.D.- Farr, W.- Wan, P.J. 2000. *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2nd ed. Champaign: AOCS Press 2000, 618 p. ISBN 9781893997134
113. Drdák, M.- Studnický, J.- Mórová E.- Karovičová J. 1996. *Základy potravinárskych technológií*. Bratislava: Malé Centrum 1996, 485 p. ISBN 8096706411

XV. IMPREGNÁCIA DREVA

114. PLATOWOOD. *Platonising* [online]. Arnhem (Holandsko) : Platowood. c2018 [cit. 2018-12-07]. Dostupné na internete: <<https://www.platowood.com/why-platowood/platonising/>>
115. HAFIZOĞLU, Harzemşah. *Preservation of Wood Material by Chemical Techniques* [online]. Ankara (Turecko) : Ministerstvo kultúry a turizmu Tureckej republiky. c2019 [cit. 2019-01-09]. Dostupné na internete: <<http://www.kultur.gov.tr/EN-98770/preservation-of-wood-material-by-chemical-techniques.html>>
116. NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER. *Cooper Azole Wood Preservatives* [online]. Corvallis (Oregon, USA) : National pesticide information center. December 18, 2015 [cit. 2018-12-07]. Dostupné na internete: <<http://npic.orst.edu/ingred/ptype/treatwood/cazole.html>>
117. VOLMAN. *Double vacuum process* [online]. Ludwigshafen (Nemecko) : BASF Services Europe GmbH. c2019 [cit. 2018-01-09]. Dostupné na internete: <http://www.wolman.biz/en/wood_preservation/vacuum_pressure_impregnation/doublevacuumprocess/index.php?thisID=169>
118. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 12: Wood impregnation In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/12_en.htm>
119. PAŘIL, Petr. Wood impregnation [online]. Brno, 2016 [cit. 2019-01-10]. Dostupné z: <<https://theses.cz/id/i0e5j2/>>. Disertačná práca. Mendelova univerzita v Brně, Lesnícká a dřevařská fakulta. Vedoucí práce Ing. Aleš Dejmal, Ph.D..

120. POTRYKUS, A.- Milunov, M. 2013. Determination of the Best Available Techniques for Preservation of Wood and Wood Products in Germany Considering Cross-media Environmental Impacts. Final Report. [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Forschungsdatenbank/fkz_3711_43_330_2_holzkonservierung_en_bf.pdf>
121. SALMINEM, E.-VALO, R.-KORHENEN, M.-JERNALS, R. 2014. Wood preservation with chemicals: Best available techniques (BAT). Kodaň: Nordic Council of Ministers, 2014. 51 p. ISBN 9789289328289.
122. NORDIC ECOLABELLING. 2014. Durable Wood – Alternative to Conventionally Impregnated Wood. Background to Ecolabelling for Consultation. Ver. 2.0. [cit. 2019-01-10] Dostupné na: <https://www.svanemerket.no/PageFiles/12042/086_Background_proposed_criteria_v2.pdf>
123. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 12: Wood impregnation In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/12_en.htm>

XVI. LAMINOVANIE DREVA A PLASTOV

124. CENTRALCHEM. *Karta bezpečnostných údajov* [online]. Banská Bystrica : Centralchem. Máj 3, 2018 [cit. 2018-12-07]. Dostupné na internete: <<https://www.centralchem.sk/import/data/kbu/formaldehyd.pdf>>
125. ELUC. *Syntetická lepidla – reaktoplastická – polykondenzační* [online]. Olomouc (Česká republika) : ELUC. c2018 [cit. 2018-12-07]. Dostupné na internete: <<https://eluc.kr-olomoucky.cz/terms/148>>
126. EUROPEAN COMMISSION – DG ENVIRONMENT. Guidance 15: Wood and plastic lamination In *Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC)* [online]. Brusel (Belgicko) : European Commission. 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/15_en.htm>
127. FRANKOVSKÁ, J.-KORDÍK, J.- SLANINKA, I. a kol. 2010. Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží [online]. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2010. 362 s. ISBN 978-80-89343-39-3. [cit. 2018-12-07]. Dostupné na internete: <<https://www.minzp.sk/files/sekcia-geologie-prirodných-zdrojov/atlas-sanacnych-metod-environmentalnych-zatazi.pdf>>
128. COMPOSITE PANEL ASSOCIATION SM. 2007. Technical Bulletin – Laminating Composite Panels [online]. [cit. 2018-12-07]. Dostupné na internete: <http://web.arauco-na.com/_file/laminating-composite-panels.pdf>
129. FRIHART C. R. 2016. Potential for Biobased Adhesives in Wood Bonding [online]. Proceedings of the 59th International Convention of Society of Wood Science and Technology. March 6-10, 2016 - Curitiba, Brazil. [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2016/fpl_2016_frihart001.pdf>
130. ŠTEVULOVÁ, N.-BÁLINTOVÁ, M.-NEUPAUEROVÁ, A. 2004. Laminátové podlahy ako zdroj prchavých organických látok [online]. In *Životné Prostredie*, Vol. 38, No. 4, 205-208, 2004. [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <http://147.213.211.222/sites/default/files/2004_4_205_208_stevulova.pdf>
131. Directive 2010/75/EU:2010, *Commission Implementing Decision (EU) 2015/2119. Establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for the production of wood-based panels. Official Journal of the European Union 306/31. 2015.*