

Bilance OR a VOC a Praktické zkušenosti s používáním výsledků měření emisí těkavých organických látek ve vztahu k bilancím organických rozpouštědel a VOC.

ing. Zbyněk Krayzel, Poupětova 13/1383, 170 00 Praha 7 Holešovice

266 711 179, 602 829 112

ZBYNEK.KRAYZEL@SEZNAM.CZ WWW.KRAYZEL.CZ

1. LEGISLATIVA OCHRANY OVZDUŠÍ VE VZTAHU K VOC

- a) **Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší**, ve znění následných předpisů.
- b) **Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší**, ve znění následných předpisů.
- c) **Metodický pokyn** odboru ochrany ovzduší ke stanovení **roční hmotnostní bilance těkavých organických látek** v souvislosti s plněním povinností podle zákona č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, a vyhlášky č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.

[https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/prumysl_energetika/\\$FILE/OOO-MP_bilance_VOC-20190715.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/prumysl_energetika/$FILE/OOO-MP_bilance_VOC-20190715.pdf)

Legislativní rámec pro roční hmotnostní bilanci organických rozpouštědel:

Vyhláška č. 415/2012 Sb., § 12 **Způsob zjišťování úrovně znečišťování výpočtem** (K § 6 odst. 9 zákona)

Odst. 1) Výpočet za účelem zjištění emisí se provádí jednou za kalendářní rok jedním z těchto způsobů

a) bilancí technologického procesu jako rozdíl mezi hmotností znečišťující látky do procesu vstupující a hmotností znečišťující látky z procesu vystupující jinými cestami než emisí do vnějšího ovzduší (dále jen "hmotnostní bilance"),

b) jako součin emisního faktoru uvedeného pro odpovídající skupinu stacionárních zdrojů ve Věstníku Ministerstva životního prostředí a počtu jednotek příslušné vztažné veličiny na stacionárním zdroji v požadovaném časovém úseku, nebo

c) jako součin měrné výrobní emise **stanovené jednorázovým autorizovaným měřením** a příslušné vztažné veličiny, pokud je tak stanoveno v povolení provozu.

Odst. 2) U stacionárních zdrojů uvedených v části II přílohy č. 5 se hmotnostní bilance pro těkavé organické látky provádí podle části IV přílohy č. 5.

2. ZÁKLADNÍ DEFINICE A POJMY, ORGANICKÁ ROZPOUŠTĚDLA, VOC, TOC, PŘEPOČTY, DĚLENÍ VOC.

Základní pojmy:

Těkavou organickou látkou (VOC) je jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, která při teplotě 20°C má tlak par 0,01 kPa nebo více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití.

Jiná definice VOC pro dekorativní NH:

Těkavou organickou látkou (VOC) se rozumí jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, jejíž počáteční bod varu je menší nebo roven 250 °C, při normálním atmosférickém tlaku 101,3 kPa.

Definice dle Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/42/ES: *těkavou organickou sloučeninou (VOC) se rozumí organická sloučenina, jejíž počáteční bod varu při atmosférickém tlaku 101,3 kPa je nižší nebo se rovná 250°C.*

Organickým rozpouštědlem je jakákoli těkává organická látka, která je používána samostatně nebo ve směsi s jinými látkami, aniž by přitom prošla chemickou změnou, k rozpouštění surovin, produktů nebo odpadů, nebo která se používá jako čisticí prostředek k rozpouštění znečišťujících látek, jako odmašťovací prostředek, jako dispergační činidlo, jako prostředek používaný k úpravě viskozity nebo povrchového napětí, jako změkčovaadlo nebo jako ochranný prostředek.

Pojem činnost používaný v příloze č. 5 vyhlášky 415/2012 Sb., zahrnuje rovněž čištění procesního zařízení a čištění pracovních prostorů, avšak nezahrnuje čištění výrobků, pokud není dále uvedeno jinak.

Spotřeba organických rozpouštědel/VOC, kterou se rozumí celkové vstupní množství organických rozpouštědel/VOC do zdroje za kalendářní nebo běžný rok snížené o všechna organická rozpouštědla/VOC, které byly regenerovány v rámci daného zdroje pro opakované použití jako vstup v daném zdroji.

Emisní limit TOC znamená hmotnostní koncentraci těkavých organických látek vyjádřených jako celkový organický uhlík.

TOC je zkratkou anglického termínu Total Organic Carbon a znamená „celkový organický uhlík“

VOC je zkratkou anglického termínu Volatile Organic Compounds, neboli „těkavé organické látky“

Rozdíl mezi oběma pojmy je patrný z následujícího příkladu:

Například 1 kg etanolu (sumární chemický vzorec C_2H_5OH , známý jako líh či etylalkohol) obsahuje 0,522 kg uhlíku (C), zatímco 1 kg acetylenu (sumární chemický vzorec C_2H_2) obsahuje 0,92 kg C.

Označení TOC se používá většinou při měření emisí, které neumožňuje stanovit množství konkrétních organických látek, ale umožňuje stanovení celkového množství uhlíku v těchto látkách.

Fugitivní emise těkavých organických látek - jakékoli emise těkavých organických látek, které nejsou odváděny do ovzduší komínem nebo výduchem

Fugitivní emise je tedy označení pro tu část emisí (v našem případě část emisí VOC) které unikají volně do venkovní atmosféry a **nejsou** vypouštěny konkrétním komínem (výduchem).

Fugitivní emise se obecně nedají měřit. Není možné uspokojivě stanovit množství vzdušniny, který je unáší, ani jejich koncentraci. Místem úniku fugitivních emisí mohou být okna, dveře, netěsnosti a jiné průduchy, kterými dochází k výměně vzduchu v budově, kde je umístěna technologie.

Fugitivní emise však mohou vznikat i mimo pracovní prostor, ze kterého mohou být vyneseny jinými médii, než vzduchem z pracovního prostředí. Je to například odpadní voda znečištěná organickými rozpouštědly (některá jsou volně rozpustná, jiné mohou tvořit emulzi). Za fugitivní emise jsou v některých případech považovány i podíly VOC (rezidua), které zůstanou v konečném výrobku a vytékají až u zákazníka.

VOC_F se rozumí podíl hmotnosti fugitivních emisí těkavých organických látek a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel

VOC_E se rozumí podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a množství či velikosti produkce nebo množství vstupních organických rozpouštědel či celkového množství spotřebovaných vstupních surovin s obsahem VOC.

Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel (OR) je maximální množství OR, které může být zdrojem využito za kalendářní rok, pro které je daný zdroj projektován.

Spotřeba OR pro RHB je celkové vstupní množství OR do zdroje za kalendářní rok snížené o všechna OR, která byla **regenerována v rámci daného zdroje** pro opakované použití jako vstup v daném zdroji

Těkavé organické látky (jsou rozděleny do tří skupin).

Pro účely této vyhlášky se těkavé organické látky dělí na:

- a) těkavé organické látky, které jsou klasifikovány jako látky karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci a jimž jsou přiřazeny standardní věty o nebezpečnosti H340, H350, H350i, H360D nebo H360F, nebo které musí být těmito větami označovány,
- b) halogenované těkavé organické látky, jimž jsou přiřazeny standardní věty o nebezpečnosti H341 nebo H351, nebo které musí být těmito větami označovány,
- c) těkavé organické látky, které nespádají pod písmeno a) nebo b).

3. BILANCOVÁNÍ EMISÍ VOC NA ZDROJÍCH ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ VČETNĚ LAMINOVEN. METODICKÝ POKYN K BILANCI A PRAKTICKÉ UKÁZKY ZPRACOVANÝCH ROČNÍCH HMOTNOSTNÍCH BILANCÍ ROZPOUŠŤEDEL.

1. Způsob provedení roční hmotnostní bilance těkavých organických látek:

Bilanci provádí: Zdroje uvedené v příloze č. 2 k zákonu pod kódy 9.1. – 9.24., s výjimkou práškových lakoven.

Bilanci neprovádí: Zdroje uvedené v příloze č. 2 k zákonu, které typově spadají pod kódy 9.1. – 9.24., avšak nedosahují stanovené prahové hodnoty projektované spotřeby.

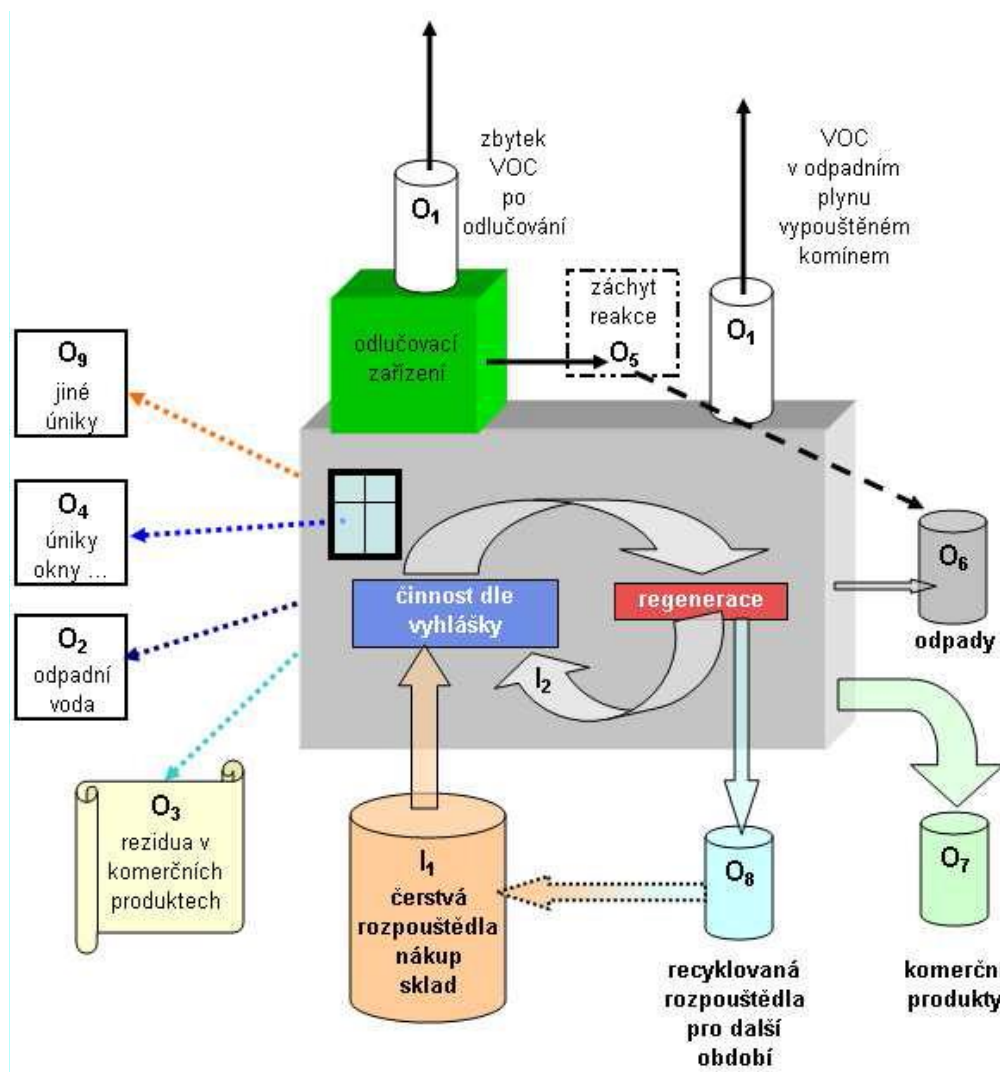
Bilance se provádí za zdroj a nikoliv provozovnu.

Bilance se provádí pro **organická rozpouštědla vyjádřená jako hmotnostní jednotky VOC**. V případě veličiny O1 změřené jako TOC se provede přepočítání na VOC. Přepočítání se provede na základě znalosti složení měřených emisí. V případě, že složení měřených emisí není známé, provede se přepočítání na základě vztahu: **VOC = TOC / 0,8**.

Bilance se zásadně neprovádí za dobu měření, toto nemůže fungovat (I když to chce ČIŽP nebo KÚ). Časovým rámcem je rok - jedná o roční bilanci spotřeby bez ohledu na to, kdy byla pořízena.

Přesné vymezení jednotlivých hmotnostních toků – nezbytné pro správné sestavení bilance. **Ukazatele jsou popsány v příloze č. 5 k vyhl. 415/2012 Sb.**

Obr. č. 1: Schéma bilance VOC



Tabulka č. 1 – Veličiny roční hmotnostní bilance

vstupy (I)	
I1	celková hmotnost organických rozpouštědel v čisté formě nebo ve směsích, která byla zakoupena a využita jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance
I2	celková hmotnost organických rozpouštědel, v čisté formě nebo ve směsích, která byla interně regenerována a znovu (recyklováně) využita jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance (recyklována rozpouštědla se započítávají pokaždé, kdy jsou využita v rámci provozu daného zdroje)
výstupy (O)	
O1	emise těkavých organických látek v odpadním plynu, který je odváděn do ovzduší komínem nebo výduchem
O2	hmotnost organických rozpouštědel obsažených v odpadní vodě; při výpočtu veličiny O5 se bere v úvahu i způsob zpracování odpadních vod
O3	hmotnost organických rozpouštědel obsažených jako nečistoty nebo rezidua v konečných výrobcích
O4	hmotnost nezachycených těkavých organických látek uvolněných do ovzduší vlivem větrání místností, kdy jsou tyto emise z pracovního prostředí vypouštěny do ovzduší okny, dveřmi, ventilačními otvory apod.
O5	hmotnost organických rozpouštědel spotřebovaných v průběhu chemických a fyzikálních

	procesů, například spalování, sorpcí apod., pokud tato hmotnost nebyla započtena do veličin O6, O7 nebo O8
O6	hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech
O7	hmotnost organických rozpouštědel v čisté formě nebo ve směsích prodaných nebo určených k prodeji jako komerční výrobek
O8	hmotnost organických rozpouštědel, která byla interně regenerována ze směsí k opětovnému využití v rámci provozu daného zdroje, avšak nebyla v časovém rámci, pro který je zpracovávána tato bilance, opětovně využita jako vstup I2 ani nebyla započtena do veličiny O7
O9	hmotnost organických rozpouštědel uvolněných do životního prostředí jiným způsobem

2. Základní bilanční výpočty

Smyslem celé roční hmotnostní bilance je

- Výpočet fugitivních emisí.
- Stanovení emisních podílů výrobních fugitivních a celkových emisí.
- Stanovení měrných výrobních emisí.
- Zjištění zbytečných emisí a ztrát (jde tedy o hospodaření z rozpouštědly).

Výsledky vždy porovnáváme s emisními limity.

A) Celková rovnice bilance:

$$I_1 + I_2 = O_1 + O_2 + O_3 + O_4 + O_5 + O_6 + O_7 + O_8 + O_9$$

Neboli platí zákon zachování hmoty

Neboli

Vstup + zdroj = výstup + akumulace

Proud I₂ vstupuje až do výpočtu VOC_F

B) Spotřeba organických rozpouštědel C se vypočítá ze vztahu:

$$C = I_1 - O_8 \text{ (uvádí se v hmotnostních jednotkách – g, kg nebo tuny)}$$

C) Fugitivní emise F se vypočtou podle některé z následujících rovnic:

$$F = I_1 - O_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8 \text{ nebo } F = O_2 + O_3 + O_4 + O_9$$

(uvádí se v hmotnostních jednotkách – g, kg nebo tuny)

u ofsetu (a zpracování kaučuku a výroby NH):

$$F = I_1 - O_1 - O_3 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8$$

Fugitivní emise lze stanovit též omezeným, leč reprezentativním souborem měření, a dokud nedojde ke změně vybavení, není nutné tato měření opakovat.

Poznámka ing. Krayzel: Jde o technický nesmysl, převzatý z Evropské legislativy. Fugitivní emise jsou tvořeny většinou 4 proudy.

Jak chcete proměřit průvan? Někdy jde dovnitř, někdy ven.

Jak se měří úkapy do podloží, když je potrubí zasypané?

Jak se měří havárie?

Jak se měří rozlité suroviny na pracovišti?

Jak se měří krádeže?

Měřit se dá pracovní prostředí, ale i to je nespolehlivé. Jiná je emise při chodu strojů, jiná při mytí apod.).

D) Emise E (myšleno celkové emise) se vypočtou ze vztahu:

$E = F + O1$ (uvádí se v hmotnostních jednotkách – g, kg nebo tuny)

E) Měrná výrobní emise se vypočte jako podíl množství emisí těkavých organických látek a množství nebo velikosti produkce (uvádí se v g/kg, g/m², kg/m³, g/pár nebo v kg/t).

F) Emisní podíl fugitivních emisí se vypočte jako podíl množství fugitivních emisí a vstupního množství organických rozpouštědel I, kde $I = I_1 + I_2$ (uvádí se v %).

Výpočet podílu fugitivních emisí

Podíl FE = $F / (I_1 + I_2) * 100$ (%)

G) Emisní podíl celkových emisí se vypočte jako podíl množství emisí a vstupního množství organických rozpouštědel (uvádí se v %).

Výpočet podílu celkových emisí

Podíl CE = $E / (I_1 + I_2) * 100$ (%)

Výpočet měrné výrobní emise fugitivních emisí

$MV_F = F / \text{roční produkce v předepsaných jednotkách}$

Výpočet měrné výrobní emise celkových emisí

$MV_E = E / \text{roční produkce v předepsaných jednotkách}$

H) V případě plnění emisního stropu stanoveného výpočtem podle části III bodu 4 této přílohy se určuje celkové množství netěkavých látek N obsažených ve spotřebovaných nátěrových hmotách, adhesivních materiálech nebo tiskařských barvách, které se vypočítá ze vztahu:

$N = \text{celková roční spotřeba materiálu} \times \text{obsah netěkavých látek v materiálu}$ (uvádí se v hmotnostních jednotkách – g, kg nebo tuny)

Vyplněný bilanční list provozovatelé uloží do své provozní evidence a na požádání jej poskytují příslušným orgánům ochrany ovzduší současně se všemi podklady potřebnými pro ověření správnosti vstupních dat použitých pro výpočty.

3. Výpočet jednotlivých proudů

I_1 celková hmotnost organických rozpouštědel v čisté formě nebo ve směsích, která byla zakoupena a využita jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance

Označení **I** je převzato z angličtiny („input“) a představuje vstup veškerých těkavých organických látek do celé provozovny, nebo do jejích jednotlivých provozů. Jedná se o vstup **VOC** ve veškerých hmotách (např. nátěrové hmoty, tmely, tužidla, tiskářské barvy, odmašťovadla apod.) a ve všech dodatečných rozpouštědlech, které byly v technologii zpracovány nebo použity bez ohledu na to, kdy byly zakoupeny nebo pořízeny jiným způsobem. Časovým rámcem je rok, neboť již z názvu přílohy č. 5 vyplývá, že se jedná o **roční** bilanci. Rozhodně nelze do hmotnostního toku **I₁** započítat organická rozpouštědla, která byla v procesu zachycena, regenerována a znovu použita jako vstup, neboť pro tento hmotnostní tok je vyhrazen ukazatel **I₂**.

Tabulka č. 2 – Příklad vstupů surovin a VOC/TOC

Používaná surovina či chemikálie	Roční spotřeba	Obsah VOC	VOC celkem	Obsah TOC ve VOC	TOC celkem
	(kg)	(kg/kg)	(kg)	(kg/kg)	(kg)
Isopropanol	5 181,00	1,00	5 181,00	0,60	3 108,60
Barvy ofset	30 324,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Botcherin 6004	1 303,00	1,00	1 303,00	0,84	1 099,08
Čistič válců a gum C-40 S	2 718,00	1,00	2 718,00	0,89	2 419,02
Super čistič	1 998,00	1,00	1 998,00	0,79	1 578,42
IN 60 S	1 106,00	1,00	1 106,00	0,86	951,16
Celkem surovin(kg/rok)	42 630,00	Celkem VOC za rok: 12 306,00		Celkem TOC za rok: 9 156,28	
Celkem vstup organických látek, vyjádřených jako org. C v kg za rok					9 156,28
VOC z bezpečnostních listů, TOC z bezpečnostních listů, případně výpočtem, TOC / VOC = 0,744					

Č. bezp.listu: 48264
V001.4

P3-prevox 6748

Strana 4 z 6

demincralizovaná voća)

Bod vzplanutí

Tenze par

Hustota

(20 °C (68 °F))

Obsah VOC

Obsah TOC

Obsah netěkavých látek

není k dispozici

není k dispozici

1,01 - 1,05 g/cm³

0,353 kg/kg produktu

0,353 kg/kg produktu

64,7 % obj.

10. Informace o stabilitě a reaktivitě látky nebo přípravku

Podmínky, kterým je třeba zamezit:

Nerozkládá se, je-li užit podle předpisů.

Látky, kterým je třeba zabránit:

Reakce s kyselinami: vývin tepla

Nebezpečné produkty rozkladu:

Žádné, je-li užit k zamýšlenému účelu.

V případě požáru se mohou uvolňovat toxické plyny.

11. Informace o toxikologických vlastnostech látky nebo přípravku

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006



Obchodní název produktu.: Reinigungsmittel 904-50
Číslo produktu: 9045000000000

Datum revize 13.08.2014
Datum vtištění 13.08.2014
Verze 1

organického uhlíku, TOC
obsah netěkavých látek - : 0 %(V)
sušina
obsah organických : 9,00 kg/kg
rozpouštědel

I₂ celková hmotnost organických rozpouštědel, v čisté formě nebo ve směsích, která byla interně regenerována a znovu (recyklovaně) využita jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance (recyklovaná rozpouštědla se započítávají pokaždé, kdy jsou využita v rámci provozu daného zdroje)

Tento hmotnostní tok **nevstupuje do celkové roční bilance**, ale má rozhodující význam pro snížení podílu fugitivních emisí a tedy v mnoha technologiích pro určení, zda provozovatel plní či neplní emisní limity. Jedná se pouze o ta rozpouštědla, která byla **ve vlastní technologii, nebo ve stejném podniku recyklována v daném roce (interní recyklace)**.

O₁ emise těkavých organických látek v odpadním plynu, který je odváděn do ovzduší komínem nebo výduchem

Označení ***O*** je opět převzato z angličtiny „output“ – výstup. Jedná se o řízený odtah emisí VOC v odpadním vzduchu, nebo spalínách na výstupu z technologie, které jsou anebo mohou být stanoveny měřením (kontinuální měření, jednorázová měření emisí autorizovanou skupinou apod.). Z těchto měření jsou k dispozici všechna data pro výpočet celkových ročních emisí VOC za předpokladu, že známe dobu, po kterou byly vypouštěny do ovzduší a **poměr TOC k VOC v odpadním plynu**.

Použije se většinou protokol z autorizovaného měření.

Tabulka č. 3 – Příklad výpočtu proudu *O₁*

Emise Org. C	Vstup surovin	Faktor* úletu	Úlet škodlivin
	(kg)	(g/kg)	(t)
101 - Zeolit		11,77	2,5040
102 - RTO		4,50	0,9576
Celkem	212 808	16,27	3,4617
Cekem VOC			4,8373

Datum	23.10.2019	21.9.2020	07.10.2021	Průměr
TOC	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
101 - Zeolit	12	10,1	13,2	11,77
102 - RTO	5,6	3,8	4,1	4,50

*použity výsledky autorizovaného měření z roku 2019 - 2021 jako průměr hodnot

Tabulka č. 4 – Příklad výpočtu proudu O1

Org. C	Hodiny za rok	Emise	Celkové emise
	hod/rok	(kg/hod)	(kg/rok)
Výduch č. 1	8 100	0,068	550,8
Výduch č. 2	8 100	0,046	372,6
Výduch č. 3	8 100	0,057	461,7
celkem			1 385,1

O₂ hmotnost organických rozpouštědel obsažených v odpadní vodě; při výpočtu veličiny O₅ se bere v úvahu i způsob zpracování odpadních vod

Přímé vyčíslení tohoto hmotnostního toku je často velice obtížné a záleží na tom, zda jsou pravidelně prováděny analýzy odpadní vody. Rovněž záleží na způsobu nakládání s odpadní vodou. Pokud je voda odvedena na čistírnu odpadních vod, je část organických rozpouštědel biologicky odbourána a část vytéká do vzduchu a stane se fugitivními emisemi. Může být ovšem skladována v uzavřených přepravních nádobách a předávána k likvidaci autorizované firmě. V tomto případě se stává odpadem a započítává se v ukazateli O₆. V případě, že nejsou žádné dostupné informace o obsahu VOC v odpadních vodách a o množství odbouraných látek jsou všechny ve výsledné bilanci započteny jako fugitivní emise, což má význam pro vyhodnocení plnění emisních limitů.

O₃ hmotnost organických rozpouštědel obsažených jako nečistoty nebo rezidua v konečných výrobcích

Za reziduální zbytky v expedovaných produktech lze označit, např. zbytkové množství organických rozpouštědel v tiskovinách, v čištěných oděvech, vytvrzených tmelech, v nátěrech, v impregnovaném dřevě apod. Vyčíslení hmotnosti těchto reziduí, je dosti obtížné a vyžaduje praktické zkušenosti jednotlivých provozovatelů jednotlivých technologií. Navíc stanovení tohoto hmotnostního toku není nezbytně nutné a je možné ho zahrnout do sumy fugitivních emisí, neboť dříve nebo později stejně do ovzduší uniknou.

Výjimky: 1.1 Ofset; 10. Výroba NH; 13. Zprac. Kaučuku. U nich se proud O₃ nezahrnuje do fugitivních emisí.

O₄ hmotnost nezachycených těkavých organických látek uvolněných do ovzduší vlivem větrání místností, kdy jsou tyto emise z pracovního prostředí vypouštěny do ovzduší okny, dveřmi, ventilačními otvory apod.

Jedná se o jednoznačně fugitivní emise neřízeně unikající do ovzduší a které lze snad nejobtížněji stanovit na základě konkrétních výpočtů o koncentracích VOC v pracovním prostředí, množství odvětrávaného vzduchu apod. V některých případech lze samostatně tento hmotnostní tok stanovit z celkové roční bilance dopočtem. Jinak se zahrnují do celkových fugitivních emisí.

Typické **fugitivní emise neřízeně unikající** do ovzduší.

Stanovuje se výpočtem v celkové roční bilanci.

Přímé vyčíslení dle měření je prakticky nemožné (viz. výše) a je i nadbytečné.

O₅ hmotnost organických rozpouštědel spotřebovaných v průběhu chemických a fyzikálních procesů, například spalováním, sorpcí apod., pokud tato hmotnost nebyla započtena do veličin O₆, O₇ a O₈

Do tohoto ukazatele by měly být započítány veškeré VOC, které se rozhodně nestanou emisemi.

i) Vrátime-li se k ukazateli O_2 , kde již byla zmínka o ukazateli O_5 , je to právě ten podíl organických látek, který byl biologicky odbourán na ČOV. Stanovuje se měřením nebo odborným odhadem.

ii) Patří sem hmotnost organických rozpouštědel, která byla zneškodněna v koncových technologiích pro čištění odpadního vzduchu (katalytické nebo termické spalování, biofiltrace a adsorpce na aktivním uhlí s následným dopalováním brýdových par termickým spalováním). Při adsorpci na aktivním uhlí s následnou výměnou náplní je třeba již přistupovat obezřetně. Adsorpční schopnost aktivního uhlí je v podstatě dosti malá (teoreticky cca 40 % své hmotnosti, v reálných podmínkách však nejvýše 20 %) a účinnost není po celou dobu konstantní. Navíc část ukotvených uhlovodíků může po výměně náplně unikat neřízeně do ovzduší.

iii) Spotřeba v průběhu chemických a fyzikálních procesů může být rovněž „zakotvení“ některých komponent, které trvale zůstanou zakotveny v komerčním produktu jako důsledek těchto procesů (např. laminovny).

U laminoven většinou používáme metodický pokyn, kde jsou pro různé koncentrace styrenu v surovinách a pro různé metody aplikace stanoveny tzv. **Emisní součinitele pro zpracování pryskyřic v otevřených procesech (kg styrenu/t pryskyřice)**. Znamenají množství styrenu, které unikne do odtahu či fugitivně. Zbytek styrenu je zabudován do výrobku.

Lze ale použít i měření emisí, pokud je provedeno správně nebo **použit garance výrobce pro jednotlivé způsoby nanášení a typy materiálů (např. společnost Reinhold)**

Tabulka č. 5 – Vstup organických látek v surovinách – proud I1 – příklad

Surovina	Roční spotřeba	Obsah VOC	Celkem vstup VOC	Podíl odpařeného VOC	Odpařené VOC	Zabudované VOC
	(kg)	(%)	(kg)	(%)	(kg)	(kg)
Gelcoat/Topcoat	45 722,00	34,50	15 774,09	2,40	1 097,33	14 676,76
Butanox M50	3 207,00	100,00	3 207,00	0,00	0,00	3 207,00
Aceton	7 438,00	100,00	7 438,00	100,00	7 438,00	0,00
RST-5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Autostrip	135,00	10,00	13,5	100,00	13,5	0,00
Ostatní pryskyřice	25 972,00	34,00	8 830,48	2,40	623,33	8 207,15
AOC pryskyřice H834*	93 860,00	34,00	31 912,40	1,51	1 417,29	30 495,11
Celkem	176 334,00		67 161,97		10 589,44	56 586,03

Tabulka č. 6 – Výpočet koeficientu TOC/VOC dle vstupních surovin – příklad

Sloučenina	Vstup suroviny (kg)	Koeficient TOC/VOC
Styren	3 137,94	0,923
Aceton	7 438,00	0,620
faktor směsi (výpočet váženým průměrem)	10 575,94	0,710

AD ii)

Organická rozpouštědla spotřebovaná v průběhu procesu (dopalovací zařízení) - proud O5

RTO:

Technickým měřením byla stanovena účinnost RTO:

Tabulka č. 7 – Stanovení účinnosti odlučovače – dospalovací jednotky

21.9.2020: **Účinnost RTO**

<i>Složka</i>	<i>Hmotnostní koncentrace [mg/m³]</i>	<i>Hmotnostní tok</i>
<i>Vstup do RTO</i>		
TOC	3598	18425 g/h
<i>Výstup z RTO (výdech č. 102)</i>		
TOC	16,8	185 g/h

Při vstupu 18 425 g TOC/h byl hmotnostní tok na výdechu 185 g TOC/h, účinnost je tedy

$$100 \times (18\,425 - 185) / 18\,425 = 98,996 \%$$

Při účinnosti odlučovače 98,996 % je výstupní množství VOC na výdechu z dopalování (1-účinnost), tedy

proud O1 z nového RTO je 957,6 kg TOC, tedy cca 1 338,2 kg VOC.

proud O5 - dopálené množství TOC je 94 424,59 kg, tedy 131 948,61 kg VOC

Problém, přepočítání TOC / VOC, budeme komentovat dále.

Záchyt nebo zneškodnění VOC v odpadní vzdušině

Katalytické nebo termické spalování, adsorpce na aktivním uhlí, biofiltr apod.

Vyčíslení je možné z výsledků měření emisí – nutnost znalosti účinnosti koncové technologie

$$O_5 = O_{výst} * \eta / (100 - \eta)$$

Tabulka č. 8 – Stanovení hmotnosti zachycených rozpouštědel dle účinnosti odlučovacího systému

veličina	popis	hodnota	jednotka
O _{výst}	výstup z jednotky pro záchyt VOC	590,2	kg/rok
η	průměrná roční provozní účinnost	93,0	%
O ₅	hmotnost zachycených rozpouštědel	7 883,6	kg/rok
I _{vs}	vstup do jednotky pro záchyt VOC	8 473,8	kg/rok

O₆ hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech

Odpady z jednotlivých činností pokrytých vyhláškou MŽP 415/2012 Sb., jsou přísně sledovány a provozovatel je většinou schopen vyčíslit hmotnostní podíl organických rozpouštědel v nich obsažených a to buď na základě přímých analýz, nebo alespoň odborným odhadem. Je ovšem nebezpečné „přečítat“ tento ukazatel a vykazovat podstatně větší množství VOC v odpadech než je reálné. Jsou známy případy, kdy provozovatel, aby si „vylepšil“ bilanci fugitivních emisí, vykáže v odpadech i více než 50 % nakoupených rozpouštědel – a to je pak podezřelé...

Provozovatel je většinou schopen vyčíslit hmotnostní podíl organických rozpouštědel obsažených v odpadech

i) odborným odhadem

Odpad znečištěný organickými rozpouštědly, je provozovatel povinen tento odpad likvidovat podle zákona o odpadech. Obsah organických rozpouštědel v těchto odpadech je veden v provozní evidenci

Tabulka č. 9 – Výstup organických rozpouštědel v odevzdaných odpadech - proud O6

Odevzdané odpady	kód odpadu	Množství	Obsah VOC *odborný odhad	Celkem VOC
		(kg)	(kg/kg)	(kg/rok)
Kaly z barev nebo z laků obsahující organická rozpouštědla	080113	184 740,0	0,0300	5 542,20
Vodné kaly obsahující barvy nebo laky s obsahem organických rozpouštědel	080115	19 080,00	0,0026	49,61
Jiná rozpouštědla a směsi rozpouštědel	140603	18 300,00	0,850	15 555,00
Obaly obsahující zbytky nebezpečných látek nebo obaly těmito látkami znečištěné	150110	10 040,00	0,030	301,20
Absorpční činidla, filtrační materiály (včetně olejových filtrů)	150202	8 548,00	0,080	683,84
Celkem				22 131,85

ii) Na základě přímých analýz a měření

Bylo provedeno stanovení obsahu VOC v odpadech - provedl Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem. Stanovení bylo provedeno na 2 vzorcích odpadních rozpouštědel, odebraných ze stejného obalu, na každém bylo provedeno stanovení dle jiné metodiky:

· Protokol o zkoušce č. 92591/2018 - neakreditovaná zkouška dle SOP 307 (ČSN EN 1484). Obsah TOC = 0,741 kg/kg. Při použití koeficientu TOC/VOC 0,8 (stejně jako v hlášení SPE) se jedná o 92,6% hmotnostních VOC v odpadním rozpouštědle.

· Protokol o zkoušce č. 92592/2018, 30.8.2018 - neakreditovaná zkouška dle SOP 344.11 (OSHA Method 07, ČSN EN 14662-2, ČSN EN 1076). Obsah TOL, tedy VOC 79,3%.

O₇ hmotnost organických rozpouštědel v čisté formě nebo ve směsích prodaných nebo určených k prodeji jako komerční výrobek

Ukazatel je definován dosti jednoznačně a je zřejmě v řadě podniků sledován především z ekonomických důvodů. Jedná se především o výrobu barev, laků, nátěrových hmot, kosmetických a farmaceutických přípravků, lepidel, tmelů apod. V některých případech se může jednat nikoliv o komerční produkt, ale o meziprodukt, který je v rámci jednoho podniku předáván do jiné provozovny, nebo v rámci jedné provozovny do jiné, samostatně bilancované technologie. Pak by měly být z roční hmotnostní bilance těchto provozoven nebo technologických celků zřejmé vzájemné vazby. Ukazatel by neměl být zaměněn s ukazatelem O₈, neboť by si provozovatel patrně zvýšil podíl fugitivních emisí s již popsáním dopadem na hodnocení plnění emisních limitů.

Tabulka č. 10 – Příklad výpočtu proudu O7

přípravek	roční produkce	VOC v přípravcích	VOC celkem
-----------	----------------	----------------------	------------

	[kg/rok]	[kg/kg]	[kg/rok]
vzorec:	A	B	A*B
syntetické emaily	11 236	0,50	5 618
NH nitrocelulóznové	200	0,75	150
rozpouštědla	116	1	116
ředidla	2 121	1	2 121
základní NH	12 407	0,28	3 474
VOC ve výrobcích celkem			11 479

O₈ hmotnost organických rozpouštědel, která byla interně regenerována ze směsi k opětovnému využití v rámci provozu daného zdroje, avšak nebyla v časovém rámci, pro který je zpracovávána tato bilance, opětovně využita jako vstup I₂ ani nebyla započtena do veličiny O₇

Z logiky celé bilance vyplývá, že se jedná o hmotnostní tok VOC, který byl uskladněn a bude použit až v příštím roce. Další osud regenerovaných rozpouštědel může být různý.

Ukazatel je dostatečně definován – převod přes 31.12. příslušného roku.

Hmotnostní tok VOC, který je **uskladněn na další rok**. Po 31.12. se stává proudem I₁.

Pokud jsou suroviny s rozpouštědly regenerovány v tomto roce a následně vráceny do procesu – I₂.

K vyčíslení tohoto ukazatele se lze dobrat znalostí hmotnosti čistého rozpouštědla po regeneraci.

Provozovatel musí vést přesnou provozní evidenci jednotlivých šarží přípravků odevzdávaných k regeneraci, vč. organických rozpouštědel v nich obsažených a množství výsledného produktu.

O₉ hmotnost organických rozpouštědel uvolněných do životního prostředí jiným způsobem

Jedná se o úniky organických rozpouštědel, které nelze vyčísřit na základě konkrétních údajů. V praxi se jedná především o úkapy a odparry při manipulacích s hmotami obsahujícími organická rozpouštědla nebo s organickými rozpouštědly a o fugitivní emise při jejich skladování. Patří sem i emise, které vzniknou při drobných epizodách, jako je rozbití skleněného zásobníku, prorezavění nádrže, převržení nádoby, nebo v důsledku havárie. Část z těchto emisí lze vyčísřit např. odborných odhadem, ale jinak, zvláště ve velkých podnicích, kde se pracuje s desítkami a stovkami tun materiálů s obsahem OR, je velmi obtížné jejich vyčíslení. Z toho důvodu se v bilanci většinou zahrnují do sumy celkových fugitivních emisí.

4. KONSTRUKCE ROČNÍ BILANCE ROZPOUŠTĚDEL

Nyní, když jsme si poměrně přesně definovali jednotlivé **hmotnostní toky a vazby** mezi nimi je možné přikročit k vlastnímu sestavení roční hmotnostní bilance VOC. Bilanční výpočty produkce emisí v oblasti použití rozpouštědel, vycházejí z předpokladu rovnosti vstupů a výstupů. To v praxi znamená, že si musíme být jisti, že nebyl opomenut žádný z možných hmotnostních toků na celé bilancované jednotce (provozovně, technologii).

V zásadě lze rozdělit jednotlivé toky OR v bilancované jednotce na 4 základní skupiny proudů proudy, které jsou patrné z následující tabulky:

Tabulka č. 11 – Roční hmotnostní bilance rozpouštědel, přímých a fugitivních emisí

I		Vstupy
I1	celková hmotnost organických rozpouštědel na vstupu do procesu za rok	
I2	celková hmotnost organických rozpouštědel recyklovaných do procesu za rok	
O		Výstupy
Kde se používají nebo mohou používat výsledky měření – Měřené, nebo měřitelné emise		
O1	hmotnost organických rozpouštědel v odpadním plynu z měřených výdechů	
O5	hmotnost organických rozpouštědel zachycených nebo zneškodněných	
O6	hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech	
Organická rozpouštědla, která neunikají do ŽP		
O5	hmotnost organických rozpouštědel zachycených nebo zneškodněných	
O6	hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech	
O7	hmotnost organických rozpouštědel obsažených v přípravných expedovaných jako komerční produkt	
O8	hmotnost organických rozpouštědel obsažených v regenerovaných přípravných	
Fugitivní emise (F)		
O2	hmotnost organických rozpouštědel obsažených v odpadní vodě	
O3	hmotnost organických rozpouštědel obsažených jako rezidua v expedovaných produktech	
O4	hmotnost nezachycených organických rozpouštědel uvolněných do ovzduší vlivem větrání	
O9	hmotnost organických rozpouštědel uniklých do životního prostředí jiným způsobem	

ROČNÍ HMOTNOSTNÍ BILANCE ROZPOUŠTĚDEL – PŘEHLEDNÁ TABULKA PRO BILANCI

Tabulka č. 12

Celková spotřeba organických rozpouštědel C se vypočítá ze vztahu:		$C = I_1 - O_8$
I_1	celková hmotnost organických rozpouštědel včetně jejich obsahu v přípravných, které jsou zakoupeny a použity jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance	_____ kg
O_8	hmotnost organických rozpouštědel, která byla regenerována z produktů k opětovnému využití, a která nebyla použita jako vstupy do procesů, pokud již nebyla započtena do položky O_7	_____ kg
Celková spotřeba (VOC)	$C =$	_____ kg
Fugitivní emise F se vypočtou ze vztahu		$F = I_1 - O_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8$
		$I_1 =$ _____ kg
		mínus
O_1	hmotnost organických rozpouštědel v odpadním plynu (v emisích)	_____ kg
O_5	hmotnost organických rozpouštědel spotřebovaných v průběhu chemických a fyzikálních procesů, například spalováním, sorpcí apod., pokud tato hmotnost nebyla započtena do veličin O_6 , O_7 a O_8	_____ kg
O_6	hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech	_____ kg
O_7	hmotnost organických rozpouštědel a hmotnost	

	organických rozpouštědel obsažených v přípravcích expedovaných jako komerční produkt	_____ kg
O ₈	hmotnost organických rozpouštědel, která byla regenerována z produktů k opětovnému využití, a která nebyla použita jako vstupy do procesů, pokud již nebyla započtena do položky O ₇	_____ kg
Celkem fugitivní emise F		_____ kg
I ₂	celková hmotnost organických rozpouštědel včetně jejich obsahu v přípravcích, které jsou regenerovány a znovu (recyklovaně) použity jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance (recyklované rozpouštědlo se započítává pokaždé, kdy je využito pro danou činnost)	_____ kg
Měrná výrobní emise fugitivních emisí se vypočte jako podíl množství fugitivních emisí a vstupního množství rozpouštědel I, kde $I = I_1 + I_2$ (uvádí se v %).	$F / (I_1 + I_2) \times 100 =$	_____ : (_____ + _____) x 100 = = _____ %

5. NEPŘESNOSTI A NEJASNOSTI PŘI BILANCOVÁNÍ EMISÍ VOC NA ZDROJÍCH ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ, CHYBY A CHYBIČKY.

A. Nesprávný koeficient přepočtu TOC na VOC

- Faktor 0,8 se používá, pokud nejsem schopen jej stanovit přesně.
- Optimální je jej znát z BL, Technických listů či katalogových listů (výrobci to ale často neuvádí nebo uvádí nesprávně).
- Za spalovacími technologiemi je ale jiný faktor, než je faktor na vstupu.

Měl by být stanoven jak pro vstup tak pro výstup.

Příklad:

Na vstupu je emise styrenu, který má přepočtový koeficient 0,923. Ovšem za dopalování už styrenu moc není a je zde zvýšený obsah kyslíkatých organických látek. Např. 0,6 až 0,7.

Pokud je na výstupu změřena emise org. C ve výši 100 g/hod:

- pro koeficient 0,8 (z vyhlášky 415/2012 Sb.) je emise VOC na výstupu **125 g/hod**,
- pro koeficient 0,923 (styren) je emise VOC na výstupu **108,34 g/hod**,
- pro koeficient 0,6 (kyslíkaté sloučeniny) je emise VOC na výstupu **166,7 g/hod**.

Použitím „nesprávného“ koeficientu se provozovatel v podstatě „okrade“. Koncentrační emisní limity jsou plněny. Ale pokud použije nesprávný faktor, výduchem jde méně, ale ta emise se objeví ve fugitivních emisích.

Pouhým nesprávně použitým koeficientem dochází ke značným chybám.

$$F = I_1 - O_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8$$

Čím menší proud **O₁**, tím jsou vyšší fugitivní emise F a tím roste limitovaná měrná výrobní emise fugitivních emisí:

Výpočet podílu fugitivních emisí

$$\text{Podíl FE} = F / (I_1 + I_2) * 100 (\%)$$

Měřicí skupina, která měří účinnost by si toto měla uvědomit a změřit nejen org. C, ale i VOC. Případně si uvědomit výše uvedený problém.

B. Měření účinnosti

Provozovatel zadal měřicí skupině požadavek měření účinnosti. Uvědomme si, že provozovatel často neví, co chce.

Měřicí skupina změří koncentraci org. C na vstupu, na výstupu a vydělí je. Vstup byl 1000 mg org. C/m³, výstup 5 mg org. C/m³. Uvede účinnost např. dopalovacího zařízení v %. **Krásných 99,5 %.**

Jenže na výstupu je průtok vzdušiny většinou vyšší. Obsahuje minimálně objem spalin pomocného paliva apod. Pokud je průtok na vstupu 1000 m³/hod a výstupu 1200 m³/hod, je účinnost o něco jiná:

$$(1200 \times 5 / 1000 \times 1000) * 100 = 0,6 \% \text{ a tedy účinnost dospalování } \mathbf{99,4 \%}.$$

Při vysokých spotřebách to ale může hrát podstatnou roli. Při vstupu 100 tun do dopalování pak je rozdíl 0,1 tuny org. C.

Správně by ale bylo třeba účinnost, pokud ji chceme změřit pro Roční hmotnostní bilanci, stanovit pro vstupy a výstupy VOC. Pro již uvedený styren a přepočít 0,923 a výstup přepočít 0,6:

Vstup byl 1083,4 mg VOC /m³, výstup 8,3 mg VOC/m³. Účinnost dospalování pak pro VOC bude **99,23%**.

Pro reálné objemy vzdušiny pak:

$$(1200 \times 8,3 / 1000 \times 1083,4) * 100 = 0,92 \% \text{ a tedy účinnost dospalování } \mathbf{99,08 \%}.$$

Rozdíl může být u bilance zdroje se 100 či 1000 tunami VOC na vstupu do zdroje značný. Může představovat rozdíl v plnění či neplnění EL, o poplatcích ani nemluvě.

C. Nesprávně stanovená MVE v protokole z měření emisí

Nejčastěji jde ale o chybu provozovatele. Nesprávně uvede:

- Spotřebu např. nátěrových hmot během měření. Naprosto běžně se setkáváme s chybou desítky %. Oni to prostě jen odhadnou.

Poslední chyba, kterou jsem v protokolu viděl byla 96 jednotek na vstupu namísto 240 jednotek. A u druhé části technologie pak 112 namísto 280.

Měřicí skupina spočetla emisní faktory a ty samozřejmě vyšly mnohem vyšší. Úsměvné do té doby, než byly spočteny poplatky. Vyšly nad 50 000 Kč. Po opravě nikoliv.

- Samostatnou kapitolou je plocha výrobku.

Pokud je plocha, uvedená provozovatelem za dobu měření menší, než skutečná. Je emise vztažená na plochu vyšší a roční emise pak budou rovněž vyšší. Hrubá chyba, poškozující provozovatele.

Pokud je plocha, uvedená provozovatelem za dobu měření vyšší, než skutečná, je emise vztažená na plochy nižší a roční emise pak budou rovněž nižší. Opět hrubá chyba, poškozující ale opět provozovatele, protože bude mít nižší emise výduchem, ale stoupnou mu fugitivní emise.

- Emise je změřena pro jeden typ výrobku, ale po celý rok se stříkají různé výrobky s různými plochami. Pomůže korekce a přepočít na 1 m². Ale pokud se na jiný výrobek nanáší např. poloviční vrstva, je faktor MVE dvakrát vyšší a to může znamenat velký problém.

D. Korekce na intenzitu práce

Další problém, korekce na intenzitu práce. Měření bylo provedeno po dobu 6 hodin, ale vytěkání a sušení je delší. Skupina ovšem klidně emisní faktor na množství NH či plochu výrobku vyjádří pouze z emisí po dobu měření a z naměřeného stavu. To, že MVE jsou nižší pak nikoho nezajímá. Chyby opět jdou do desítek %. U jednoho protokolu byla uvedena emise 18 g org. C/ m², skutečná z bilance pak vyšla 105 g/m².

Problém ale je, že proud O1 je menší a „chybějící“ emise se projeví do vyšší fugitivní emise.

Nová legislativa upřednostňuje měření emisí. Protože ale první měření má být provedeno při maximálním výkonu, nepůjde jednoduše stanovit emisi škodlivin za rok. Toto se projeví právě u zdrojů s proměnnou intenzitou práce, jako tiskárny, lakovny a laminovny.

I pro mnohé technologie je nepřesné vyjadřovat emise emisním faktorem kg/hod. Zde je chyba obrovská a to až stovky procent. Většina technologií totiž není v čase provozována při konstantním zatížení a tak emise logicky kolísají. Je vždy velmi zajímavé vyhodnocovat kontinuální grafický záznam, emise takřka nikdy nejsou konstantní, ale kolísají.

E. Emise ze suroviny a nikoliv z rozpouštědla

V jednom podniku bylo provedeno měření emisí (šlo o lakovnu). Emisní limity splněny. Šlo o roztok polyesterové pryskyřice, používaný jako elektroizolace.

Pak ale ekoložka provedla bilanci a vyšly jí záporné fugitivní emise. Proud O1, spočtený dle měření, byl vyšší, než vstup organických rozpouštědel.

Autorizované měření bylo v pořádku, záporná fugitivní emise se projevila jak u výpočtu pomocí hmotnostního toku tak u výpočtu pomocí MVE.

Oslovili jsme dodavatele, který ale trval na obsahu organických rozpouštědel (VOC) v surovině. Po rozboru situace byl problém v podstatě vyřešen:

Obsah organických rozpouštědel byl opravdu asi jen 0,05 % VOC. Jenže bylo zjištěno, že v nátěrové hmotě jsou další látky – vstupní suroviny, které při zvýšené teplotě aplikace těkají. Nevíme jak a kolik, ale těkají. Stávají se v podstatě VOC, tenze par a tedy odpar je závislý na teplotě.

Při té zvýšené teplotě vstupní látky, které spolu reagují, nestačí reagovat ze 100 % (reakce není tak rychlá) a část se odpaří (stane se VOC a odpaří se).

Dodavatel stanovil v laboratoři obsah odpařených VOC 0,05 %, zbytek mu zreagoval. V praxi ale tato čísla neseděla. Do měření org. C se dostávají ty nezreagované odpařené látky.

Řešením je stanovit jednotlivé VOC na výstupu a stanovit, které z nich jsou organickými rozpouštědly a které VOC jako monomery ze vstupních pryskyřic. Nebo bilancovat VOC a nikoliv organická rozpouštědla.

Je to alternativa k bilanci v laminovnách. Cca 90-95 % styrenu se zabuduje do výrobku a jen zbytek uteče.

F. Emise z reaktivních rozpouštědel

Výše uvedená situace je poměrně častá. Vstupní surovina obsahuje složku, která reaguje za vzniku výrobku, částečně se ale odpařuje. Provozovatel musí měření zadat tak, aby získal informaci o konkrétním složení emisí. Je nutné rozlišit VOC a organická rozpouštědla.

G. Zpracování pryže

Dalším prvkem, který znehodnotí bilanci je vznik VOC. Při reakci vstupních surovin dochází někdy k úniku VOC, které vznikly jako vedlejší produkt při reakci vstupních surovin. V konkrétním případě se uvolňovaly alkoholy a opět vyšly emise výduchem vyšší, než byl vstup organických rozpouštědel.

H. Aktivní uhlí a měření

Pokud jsou měřeny provozovny, u nichž je emisní limit dosahován sorpcí na aktivní uhlí, je zde celá řada možných nepřesností a zkreslení.

Účinnost záchytu v čase se mění a výrobcem deklarovaná účinnost většinou platí pouze pro čisté rozpouštědlo. Při nasycení blízkému se hranici 100 % se účinnost záchytu výrazně snižuje.

Pokud se měření provede těsně po výměně aktivního uhlí, je koncentrace **na výduchu** velmi nízká a nízká je i měrná výrobní emise a hmotnostní tok. Ovšem aktivní uhlí se velmi rychle nasýtí a pak se již vstup rovná výstupu.

Pokud ale použijeme pro bilanci toto měření, stoupne výrazně fugitivní emise.

Pokud se v tomto případě stanoví účinnost záchytu, jde velmi často o zavádějící údaj. Např. účinnost záchytu byla stanovena na 80 %. Vstup do systému byl 5 tun a tedy provozovatel spočte záchyt 4 tuny. Ovšem ve skutečnosti je použito např. 250 kg AU, které nedokázalo takovouto hmotnost sorbovat. Patrony s aktivním uhlím se mají obměňovat, ale provozovatele to neprovádí. Pro výpočet ale použijí měření na čerstvém a nenasyčeném AU.

Nedodržování provozních teplot. Dochází k desorpci. Navíc při stoupnutí teploty může dojít k požáru.

Prosávání sorbentu vzdušninou. Při autorizovaných měřeních jsme několikrát zaznamenali situaci, kdy na vstupu byla nižší koncentrace, než na výstupu. Uhlí se chová jako pufr.

I. Účinnost měření RTO a celkového systému odlučování

Pokud se provede měření emisí u zdroje, který obsahuje např. rotační koncentrátor a dospalovací jednotku RTO, je nutné stanovit účinnost odlučování celého systému. Tedy změřit vstup do rotačního koncentrátoru a výstup jak za koncentrátorem, tak za RTO.

Pro bilanci ale bereme jen účinnost RTO – to se dopálí!!! Zajímá mě tedy hlavně účinnost RTO – tedy všechny vstupy do RTO (samostatné i za koncentrátorem/koncentrátory) a výstup za RTO. Samostatně pak беру výstup z koncentrátoru do ovzduší – už bez účinnosti.

Stalo se m i v jednom případě, že byl zanedbán výstup za koncentrátorem, účinnost byla samozřejmě vysoká, ale nesprávná.

J. Bilance během měření emisí

Někdy jste požádáni KÚ, abyste provedli bilanci za dobu měření. Tento požadavek považuji na velmi nešťastný.

Bilance těkavých organických rozpouštědel nebo látek je roční. Již v názvu kapitoly ve vyhlášce č 415/2012 Sb., je to uvedeno:

..... ZPŮSOB PROVEDENÍ **ROČNÍ HMOTNOSTNÍ BILANCE** TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

V průběhu měření neznáte údaje o:

- Množství vstupů za rok.
- Množství odpadů za rok.
- Neznáte fugitivní emise.
- Měříte jednu surovinu, ale používáno je jich několik s různým obsahem VOC.

- Četnost výměny AU apod.

K. Bilance halogenovaných rozpouštědel či karcinogenních apod.

Při autorizovaném měření emisí je nutno dávat pozor na to, zda nejsou používány suroviny s obsahem:

a) *těkavých organických látek, které jsou klasifikovány jako látky karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci a jimž jsou přiřazeny standardní věty o nebezpečnosti H340, H350, H350i, H360D nebo H360F, nebo které musí být těmito větami označovány,*

b) *halogenovaných těkavých organických látek, jimž jsou přiřazeny standardní věty o nebezpečnosti H341 nebo H351, nebo které musí být těmito větami označovány,*

Tyto látky musí být stanovovány zvlášť a zvlášť bývají také bilancovány.

L. Některé další postřehy

- Měření emisí se provádí v místě, za kterým již nedochází ke změnám složení vypouštěných odpadních plynů do vnějšího ovzduší. Má-li stacionární zdroj několik výduchů, komínů nebo výpustí, měří se emise na každém z nich. Je třeba stanovit, kolika výduchy uniká vzdušina, provozovatelé často uvažují jen hlavní výduch a zapomínají na drobná odsávání či pracovní prostředí.
- Výduch za regeneraci rozpouštědel (např. destilace) obsahuje VOC. Je obtížné jej měřit, ale pod měření spadá.
- Velmi často se neměří VZT za pracovním prostředím, ale zde může unikát obrovská emise VOC.
- Měření pomocí FID je zatíženo poměrně velkou chybou a reaguje na všechny organické látky.
- Měřicí skupina nezná povolení provozu nebo integrované povolení. Není uváděno, při jakých podmínkách bylo měření vykonáno, jaký byl výkon zařízení, spotřeba surovin. Uvede se „běžný provoz“. Upozorňuji, že schopnost plnění emisních limitů se prokazuje pro maximální výkon či celou výkonovou škálu. **Ale pro bilanci by to mělo být za „průměrného zatížení“.**
- Měření účinnosti RTO při „běžném provozu“, kdy se dodatečně zjistí, že místo 3 lakovacích linek byla v provozu 1 – účinnost RTO vychází nízká a u roční bilance provozovatel neplní fugitivní limit.

M. Záporná bilance

Nyní uvedu opět reálný případ, je staršího data, ale zažíváme je poměrně často. Jde o nanášení nátěrových hmot (podklady jsou zestručněny, surovin je několik desítek):

Tabulka č. 13 – Zdroj 102 – Lakovna podvozky (pracoviště 102/1 a 102/2)

Lakovna - podvozky (102/1)	ONL (hm%)	VOC (hm%)	spotřeba (kg)	suma VOC (kg)
C 2001	36,50	63,50	10,0	6,350
Dalších 25 surovin				
suma NH			1364,9	617,1
Provozní hodiny VZT			1813,0	
nastříkaná plocha (m²)			8796,0	
Lakovna - podvozky (102/2)	ONL (hm%)	VOC (hm%)	spotřeba (kg)	suma VOC (kg)

C 2001	36,50	63,50	19,0	12,065
Dalších 25 surovin				
suma NH			1313,3	592,8
Provozní hodiny VZT			1801,0	
nastříkaná plocha (m²)			8494,0	

Tabulka č. 14 – Souhrn lakovna podvozků

suma NH (kg)	2678,2	VOC-1209,9	Org. C - 956
Provozní hodiny VZT	3614,0		
nastříkaná plocha (m²)	17290,0		

V areálu je ještě několik boxů a bilancuje se dohromady:

Z autorizovaných měření emisí lze emise vypouštěné z výdechů lakovny vyjádřit několika způsoby:

- emise v g org. C / hod
- emise v g org. C / kg připravených NH
- emise v g org. C / m² upravené plochy.

Je třeba si uvědomit, že lakovny jsou nesmírně členité a že opravy se provádějí v různém rozsahu. Je instalováno mnoho výdechů a při měření tolika parametrů dochází nezbytně k poměrně značným chybám oproti bilanci, která je jednodušší.

Tabulka č. 15 – Zdroj 102 - Výpočet emisí org. C dle autorizovaného měření emisí

Škodlivina	Roční provozní hodiny (hod)	Faktor úletu ^x (kg/hod)	Úlet škodlivin (t)
Org. C(102/1)	1813,0	0,084	0,152
Org. C(102/2)	1801,0	0,076	0,137
Celkem			0,289
^x - použito autorizované měření emisí z roku 2004 – hodinový hmotnostní tok. Jde o TOC a tedy o organický uhlík			
Škodlivina	Spotřeba NH za rok (NH připravená k použití včetně odmašťování) (kg)	Faktor úletu ^{xx} (kg TOC/kg)	Emise do ovzduší (t)
Org. C (102/1)	1364,9	0,201	0,274
Org. C (102/2)	1313,3	0,267	0,351
Celkem			0,625
^{xx} - Použito autorizované měření emisí – emise na připravenou NH. Jde o TOC a tedy o organický uhlík			
Škodlivina	Upravená plocha (m ²)	Faktor úletu ^{xxx} (kg TOC/m ²)	Emise do ovzduší (t)
Org. C (102/1)	8796,0	0,051	0,449

Org. C (102/2)	8494,0	0,113	0,960
Celkem			1,409
xxx - Použito autorizované měření emisí – emise na upravenou plochu NH. Jde o TOC a tedy o organický uhlík.			

Při vstupu organických rozpouštědel 1209,9 kg org. C dojde k záporné bilanci.

Tabulka č. 16

Celková spotřeba organických rozpouštědel C se vypočítá ze vztahu:		$C = I_1$	
I_1	celková hmotnost organických rozpouštědel včetně jejich obsahu v přípravcích, které jsou zakoupeny a použity jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance	1209,9 kg VOC	
Celková spotřeba (VOC)		$C =$	1209,9 kg
Fugitivní emise F se vypočtou ze vztahu		$F = I_1 - O_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8$	
		$I_1 = 1209,9$ kg	
		mínus	
O_1	hmotnost organických rozpouštědel v odpadním plynu (v emisích)	289 kg org. C 361, kg VOC	625 kg org. C 781 kg VOC
		1409 kg org. C 1761 kg VOC	
O_5	hmotnost organických rozpouštědel spotřebovaných v průběhu chemických a fyzikálních procesů, například spalováním, sorpcí apod., pokud tato hmotnost nebyla započtena do veličin O_6 , O_7 a O_8	0 kg	
O_6	hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech	521 kg	
O_7	hmotnost organických rozpouštědel a hmotnost organických rozpouštědel obsažených v přípravcích expedovaných jako komerční produkt	0 kg	
O_8	hmotnost organických rozpouštědel obsažených v přípravcích a regenerovaných k opětovnému použití, pokud již nebyla započtena do položky O_7	0 kg	
Celkem fugitivní emise F		327,9	- 92,1 - 1072,1
I_2	celková hmotnost organických rozpouštědel včetně jejich obsahu v přípravcích, které jsou regenerovány a znovu (recyklovaně) použity jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance (recyklované rozpouštědlo se započítává pokaždé, kdy je využito pro danou činnost)	0 kg	
Měrná výrobní emise fugitivních emisí se vypočte jako podíl množství fugitivních emisí a vstupního množství rozpouštědel I, kde $I = I_1 + I_2$ (uvádí se v %).		$F/(I_1 + I_2) \times 100 =$	27,1 %, je překročen limit fugitivních emisí
			Výpočet nelze provést.

N. Lakovny

Například v lakovně se při měření nanášely NH na plechy 1x1 m s malým prostříkem. Spotřeba NH byla za jednu hodinu 15 kg, emise cca 7.5 kg organického uhlíku za 1 hod.

Druhý den ovšem byly NH nanášeny jiným pracovníkem (učeň) na menší členité výrobky a spotřeba byla 5 kg NH/hod a emise cca 2.5 kg uhlíku za hod.

Pokud by poplatky byly počítány z hodinové emise, výsledkem by bylo zkrácení a to závažné.

Řešením není ani vztáhnout emisi na surovinu, protože v lakovnách se používají suroviny s obsahem těkavého podílu od 0.5 do i 90 %.

Na 1 m² nanášené plochy lze emise vztahovat, pokud je jednou barvou nanášeno ve stejné silné vrstvě. To ale takřka nikdy neplatí.

O. Laminovny

U laminoven jsou velmi často používány biofiltry či jiné odlučovače. Jejich účinnost je proměnná se zatížením a měřit ji jen při maximálním výkonu je velmi zavádějící.

Skupina si neuvědomí, že dochází k chemické reakci a tedy je emise silně závislá na podmínkách aplikace (teplota, množství katalyzátoru, poměry reakčních činidel, poměr vytěkáci plochy ku objemu a mnoho dalších).

P. Stanovení obsahu těkavých organických látek ve vybraných výrobcích

METODY MĚŘENÍ EMISÍ VOC A ORG. C – ZÁKLADNÍ PRAVIDLA.

Analytické metody pro stanovení obsahu těkavých organických látek ve vybraných výrobcích

Povolené metody pro výrobky o obsahu VOC nižším než 15 % hmotnostních bez přítomnosti reaktivních ředidel

Parametr	Jednotky	Zkouška	
		Metoda	Datum zveřejnění
Obsah VOC	g/l	ČSN ISO EN ISO 11890-2	2006

Povolené metody pro výrobky o obsahu VOC 15 % hmotnostních a více bez přítomnosti reaktivních ředidel

Parametr	Jednotky	Zkouška	
		Metoda	Datum zveřejnění
Obsah VOC	g/l	ČSN ISO EN ISO 11890-1	2007
Obsah VOC	g/l	ČSN ISO EN ISO 11890-2	2006

Povolené metody pro výrobky obsahující VOC za přítomnosti reaktivních ředidel

Parametr	Jednotky	Zkouška	
		Metoda	Datum zveřejnění
Obsah VOC	g/l	ASTMD 2369	2003

Bohužel se tyto metody nepoužívají pro stanovení obsahu VOC v odpadech.

6. PŘÍLOHA – BILANCE LAMINOVNY

ROČNÍ HMOTNOSTNÍ BILANCE ROZPOUŠTĚDEL VOC			
vstupy (I)			
I1	celková hmotnost organických rozpouštědel v čisté formě nebo ve směsích, která byla zakoupena a využita jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance	I1 =	159 894,72 kg
I2	celková hmotnost organických rozpouštědel, v čisté formě nebo ve směsích, která byla interně regenerována a znovu (recyklovaně) využita jako vstupy do procesů v časovém rámci, ve kterém je vypočítávána tato hmotnostní bilance (recyklovaná rozpouštědla se započítávají pokaždé, kdy jsou využita v rámci provozu daného zdroje)	I2 =	0,00 kg
Celková spotřeba VOC (kg) C = I1 - O8		C =	159 894,72
výstupy			
O1	emise těkavých organických látek v odpadním plynu, který je odváděn do ovzduší komínem nebo výduchem	O1 =	4 837,34 kg
O2	hmotnost organických rozpouštědel obsažených v odpadní vodě; <u>při výpočtu veličiny O5 se bere v úvahu i způsob zpracování odpadních vod</u>	O2 =	0,00 kg
O3	hmotnost organických rozpouštědel obsažených jako nečistoty nebo rezidua v konečných výrobcích	O3 =	0,00 kg
O4	hmotnost nezachycených těkavých organických látek uvolněných do ovzduší vlivem větrání místností, kdy jsou tyto emise z pracovního prostředí vypouštěny do ovzduší okny, dveřmi, ventilačními otvory apod.	O4 =	0,00 kg
O5	hmotnost organických rozpouštědel spotřebovaných v průběhu chemických a fyzikálních procesů, například spalováním, sorpcí apod., pokud tato hmotnost nebyla započtena do veličin O6, O7 nebo O8	O5 =	131 948,61 kg
O6	hmotnost organických rozpouštědel obsažených ve shromážděných odpadech	O6 =	22 131,85 kg
O7	hmotnost organických rozpouštědel v čisté formě nebo ve směsích prodaných nebo určených k prodeji jako komerční výrobek	O7 =	0,00 kg
O8	hmotnost organických rozpouštědel, která byla interně regenerována ze směsí k opětovnému využití v rámci provozu daného zdroje, <u>avšak nebyla v časovém rámci, pro který je zpracovávána tato bilance, opětovně využita jako vstup I2 ani nebyla započtena do veličiny O7</u>	O8 =	0,00 kg
O9	hmotnost organických rozpouštědel uvolněných do životního prostředí jiným způsobem	O9 =	0,00 kg
fugitivní emise F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8		F =	976,93 kg
Emise E = F + O1		E =	5 814,27 kg
Emisní podíl fugitivních emisí = F/(I1 + I2) x 100			0,61 %
Emisní podíl emisí = E/(I1 + I2) x 100			3,64 %

7. ZÁVĚR.

Správně zadané a provedené měření emisí je nezbytným předpokladem pro správnou roční hmotnostní bilanci.

V praxi se ale bohužel vyskytuje velké množství chyb, chybiček a nepřesností, které ale mohou mít fatální důsledky. Mohou být způsobeny špatným zadáním provozovatele, neznalostí měřicí skupiny, která nedostane k dispozici poslední platné povolení provozu či provozní řád. Netuší tedy, že provozovatel už nemá stanoven emisní limit v g TOC/m² (protože byl legislativou zrušen), ale pouze mg/m³, případně že došlo ke změně povolení provozu a zdroj má zpřísněné emisní limity. Nebo že byl do RTO zaveden další vstup, který je pro stanovení účinnosti nutno také změřit. Je nutno být velmi obezřetný, jde o poměrně hodně velké částky.