



Ministerstwo
Klimatu i Środowiska

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego - przykład

Wydział Najlepszych Dostępnych Technik
Departament Instrumentów Środowiskowych

Warszawa, 5.03.2021



Definicje do bilansu masy - IED

I1 - Ilość rozpuszczalników organicznych lub ich ilość w mieszaninach zakupionych, używanych jako wkład do procesu w ramach czasowych, dla których oblicza się bilans masy.

I2 - Ilość rozpuszczalników organicznych lub ich ilość w mieszaninach odzyskanych i ponownie użytych jako wkład rozpuszczalników do procesu. Ponownie wykorzystany rozpuszczalnik zalicza się każdorazowo po jego zużyciu do prowadzenia danej czynności

O1 - Emisje w gazach odlotowych

O2 - Rozpuszczalniki organiczne utracone w wodzie, z uwzględnieniem oczyszczania ścieków o którym mowa O5

O3 - Ilość rozpuszczalników organicznych, która pozostaje jako zanieczyszczenie lub pozostałość w produktach na wyjściu z procesu

O4 - Niewychwycone emisje rozpuszczalników organicznych do powietrza. Mieści się tu ogólna wentylacja pomieszczeń, z których powietrze zostaje uwolnione do środowiska zewnętrznego przez okna, drzwi, otwory wentylacyjne i podobne otwory

O5 - Rozpuszczalniki organiczne lub związki organiczne utracone w wyniku reakcji chemicznych i fizycznych (w tym te, które zniszczono przez spalenie lub innymi sposobami oczyszczania gazów odlotowych lub ścieków, albo wychwycono, jeżeli nie zostały uwzględnione w obliczeniach O6, O7 lub O8)

O6 - Rozpuszczalniki organiczne zawarte w zgromadzonych odpadach

O7 - Rozpuszczalniki organiczne lub rozpuszczalniki organiczne zawarte w mieszaninach, które są sprzedane lub które są przeznaczone do sprzedaży jako produkt mający wartość handlową.

O8 - Rozpuszczalniki organiczne zawarte w mieszaninach odzyskanych w celu ich wtórnego wykorzystania, lecz nie jako wkład do procesu, jeżeli nie zostały uwzględnione w obliczeniu O7.

O9 - Rozpuszczalniki organiczne uwolnione w inny sposób

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Podstawowe równanie Σ wsadu (I) = Σ emisji (O)

Przepływy masowe dla bilansu LZO

Nr	Strumień masy	Istotność	Objaśnienia
Wsad LZO w rozpuszczalnikach			
I1	Ilość rozp. org. stanowiących wsad do procesu w danym czasookresie	Wysoka	LZO jako rozpuszczalniki w tuszach, roztworach zwilżających i środkach czystości
I2	Ilość rozp. org. odzyskana i ponownie wykorzystana jako wsad rozpuszczalnika do procesu. Odzyskany rozp. jest uwzględniany za każdym razem gdy jest wykorzystywany w procesie	Niska	W pewnych okolicznościach np. środki czystości mogą być odzyskane i ponownie wykorzystane do czyszczenia.

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Nr	Strumień masy	Istotność	Objaśnienia
Emisja LZO do powietrza lub w ściekach			
O1	Emisja w gazach odlotowych: O1.1 – ujęta i oczyszczona O1.2 – ujęta i nieoczyszczona	Wysoka	O1.1 emisje z zewnętrznych lub zintegrowanych dopalaczy O1.2 Powietrze wylotowe z klimatyzacji, wyciągi powietrza z zabudowy maszyn
O2	Rozpuszczalniki w ściekach	Niska	Może pochodzić z opróżniania i czyszczenia aparatury/urządzeń do mieszania i chłodzenia roztworów zwilżających, jak również pojemników na te roztwory.
O4	Emisja niezorganizowana	Niska	Generalnie jest to emisja niemierzalna (bezpośrednio) i bardzo niska, z uwagi na prawie pełną zabudowę instalacji .
O9	Rozpuszczalniki organiczne uwalnianie w inny sposób	Niska	Awarie, rozlania, wycieki
LZO utracone/zatrzymane/zniszczone			
O5	Związki organiczne utracone w wyniku reakcji fizycznych lub chemicznych, łącznie z tymi zniszczonymi np. przez dopalenie lub zatrzymanymi w winny sposób, i nieuwzględnione w pozycjach O6, O7, lub O8	Wysoka	Utleniacz termiczny gazów odlotowych z suszarni

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Nr	Strumień masy	Istotność	Objaśnienia
Inne strumienie LZO			
03	Ilość rozpuszczalników organicznych jakie pozostają na produkcji	Średnia	Część węglowodorów z olejów stanowiących składnik tuszu, zostaje na papierze. Zgodnie z IED, Załącznik VII, Część 2, pkt.1, objaśnienie 1, pozostałości rozpuszczalników w produkcie gotowym nie są traktowane jak emisja niezorganizowana 1
06	LZO zawarte w odpadach	Niska	Np. LZO w odpadowym tuszu, filtrach, czyściwach
07	Rozpuszczalniki organiczne sprzedawane lub przeznaczone do sprzedaży jako produkty handlowe	Brak	Nie ma zastosowania do gorącego offsetu
08	Rozpuszczalniki organiczne zawarte w mieszaninach odzyskanych do ponownego użycia, ale nie jako wsad do procesu i nieuwzględnione w pozycji 07	Niska	Np. odzyskane środki czystości które nie zostały powtórnie wykorzystane w czasie objętym bilansem

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Przykład ustalanie wielkości wsadu I1 w oparciu o roczne zużycie rozpuszczalników i zawartości LZO w wykorzystywanych substancjach

Substancja	Zużycie roczne – jednostka	Zawartość LZO w % masy (w temp. stosowania)	Wsad LZO – jednostka
Tusze	kg/rok	Okolo 20-40% węglowodorów z olejów mineralnych	kg/rok
Isopropanol	l/rok	100%	kg/rok
Inne dodatki do roztworów zwilżających	l/rok	np. 30% 2-butoksyetanol	kg/rok
Środki do czyszczenia mat gumowych	l/rok	np. 90% węglowodory alifatyczne	kg/rok
Podstawowe środki czyszczące i środki do czyszczenia rolek z farbą	l/rok	np. 98% węglowodory alifatyczne	kg/rok
Całkowite I1			kg/rok

Informacja o zużyciu LZO w karatach charakterystyk często podawana jest jednostkach objętości dlatego trzeba je przeliczyć na masę z wykorzystaniem gęstości.

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Ilościowe określenie strumieni wsadu (I) i emisji (O).

Wsad I1:

- Roczne zużycie poszczególnych substancji standardowo pochodzi z systemów informatycznych prowadzącego instalacje służących do administrowania danych finansowych i logistyki. Jeżeli znajdzie taka potrzeba należy sięgnąć po dane od dostawców poszczególnych substancji.
- Zawartość LZO w substancjach – np. zgodnie z tabelą na poprzednim slajdzie. Oczywiście dane o zawartości LZO mogą pochodzić np. z kart charakterystyk substancji
- W zakresie ilościowego oszacowania wsadu rozpuszczalnika do suszarni można oprzeć się na danych od dostawcy urządzeń. Realistyczna wartość to 2,2g tuszu/m² (druk dwustronny), przy stopniu odparowania na poziomie 95%. Dysponując dodatkowo prędkością maszyny i nominalną szerokością wstęgi można wyliczyć wsad rozpuszczalnika w jednostce czasu

Wsad I2

- Odzysk rozpuszczalników zazwyczaj zachodzi poprzez destylację zużytych środków czyszczących. Należy określić ilość odzyskanych środków czyszczących dla okresu objętego bilansem masy. Do I2 zaliczana jest tylko taka ilość jaka została powtórnie wykorzystana w okresie objętym bilansem masy.
- LZO odzyskane ale niewykorzystane na danej instalacji stanowią O8 np.:
 - Środki czystości odzyskane w danej instalacji ale niewykorzystane w okresie objętym bilansem
 - Oleje mineralne odzyskane z gazów odlotowych suszarni w celu wykorzystania ale na potrzeby innej działalności

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Emisja ujęta i oczyszczona O1.1 [kg/rok]:

$$O_{1.1} = \left(\frac{C_{clean}}{10^6} \right) * f_s * \frac{dV}{dt} * t$$

Gdzie:

C_{clean} – stężenie LZO w gazie oczyszczonym wyrażone w mgC/Nm³ (np. wartość z ostatniego pomiaru, lub średnia z pomiarów wykonanych w okresie objętym bilansem),

f_s – współczynnik konwersji węgla org. C na masę cząsteczkową LZO. Dla uproszczenia w przypadku utleniaczy termicznych (dopalania) może przyjąć konserwatywne założenie, że $f_s = 1$

dV/dt – przepływ objętościowy gazów w m³/h (z pomiaru)

t – czas funkcjonowania urządzenia redukującego emisje w h/rok

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Emisja ujęta i nieoczyszczona O1.2 [kg/rok]

Dla gorącego offsetu stanowi zazwyczaj emisje niezorganizowaną (wpisuje się definicję O4). Nie musi być wyznaczana gdy emisja niezorganizowana obliczana jest zgodnie z IED, Załącznik VII, Nr. 3(b) (i)

Emisję ulotną oblicza się według jednego z następujących równań:

$$F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8 \text{ (sposób pośredni)}$$

lub

$$F = O2 + O3 + O4 + O9$$

F ustala się bądź sposobem bezpośredniego pomiaru tych wielkości bądź równoważną metodą lub obliczeniem, na przykład z zastosowaniem wydajności wychwytu emisji z procesu.

Jeżeli zachodzi jednak potrzeba wyznaczenia O.1.2 w sposób bezpośredni można to zrobić w następujący sposób:

$$O_{1.2} = \left(\frac{C_{\text{exhaust}}}{10^6} \right) * f_s * \frac{dV}{dt} * t$$

Gdzie:

C_{exhaust} - stężenie LZO w gazie nieoczyszczonym wyrażone w mgC/Nm³,

f_s – współczynnik konwersji węgla org. C na masę cząsteczkową LZO. Ten wsp. powinien być wyznaczony przez akredytowane laboratorium. Można przyjąć konserwatywne założenie, że będzie to 1.5,

dV/dt – przepływ objętościowy gazów nieoczyszczonych w m³/h (z pomiaru)

t – czas funkcjonowania urządzenia drukującego emisje w h/rok

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Pozostałe emisje niezorganizowane O2, O4 i O9

Są to wielkości których bezpośrednie wyznaczenie jest trudne i obarczone znaczną niepewnością. Dlatego zazwyczaj wyznaczone są metodami pośrednimi, tak zresztą jak mówi IED metodą równoważną lub obliczeniem, np. z zastosowaniem wydajności wychwytu emisji z procesu.

LZO w produktach handlowych O3

Część węglowodorów (ok 5%) obecnych w tuszu, pozostaje na papierze i nie ma właściwości lotnych w temperaturze pokojowej. Dla offsetu nie jest więc to emisja niezorganizowana.

Również możliwe jest, że niewielki procent środków czystości z mat gumowych pozostaną w produkcie

LZO zniszczone w urządzeniach ograniczających emisje O5 i LZO w odpadach O6

Stosowane rozpuszczalniki mają różną lotność i częściowo odparowują już z urządzeń drukujących. Poprzez zabudowanie tych urządzeń i wyciągi wentylacyjne pomieszczeń gdzie się znajdują, ta część emisji jest wychwytywana i emitowana ale bez oczyszczania (jako O1.2)

Pozostała część jest ujmowana z suszarni i kierowana do urządzeń ograniczających emisje (jako O5)

Jest też niewielka ilość, głównie środków czyszczących, która zostaje w odpadach (jako O6)

LZO sprzedawane jako produkt – raczej nie występują w offsecie rotacyjnym

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście standardowe

Wyliczenie poszczególnych wielkości składowych bilansu masy

- Wsad rozpuszczalnika $I = I1 + I2$

Jest to wielkość istotna dla wyliczenia emisji niezorganizowanej F , wynoszącej zgodnie z ED 30% wsadu rozpuszczalnika (I).

- Emisja niezorganizowana F

Może być wyznaczona na dwa sposoby: bezpośredni (a) i pośredni (b)

a) $F = O1.1 + O2 + O4 + O9$

b) $F = I1 - O1.1 - O3 - O5 - O6 - O7 - O8$

Po wyznaczeniu F musi być porównana z emisją dopuszczalną (30% I)

- Emisja całkowita E

$$E = F + O1.1$$

Przykład - BREF

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście uproszczone

Źródła emisji LZO:

Tusze

- Zazwyczaj nie są lotne w temperaturze pokojowej ale w temperaturze suszarni uważane są już za LZO. Po odparowaniu trafiają zazwyczaj do systemu wentylacji i dalej do urządzeń dopalających gdzie są w znacznej mierze niszczone. Jednak część zostanie wyemitowana w sposób zorganizowany,
- Proporcja rozpuszczalników jakie pozostały w tuszu nałożonym na papier. Papier jest chłodzony i rozpuszczalnik/olej w tuszu nie jest na tym etapie uznawany za LZO (zgodnie z IED),
- LZO odparowujące z tuszu w suszarni nie stanowią udziału w emisji niezorganizowanej (założono, że jest to emisja niezorganizowana). Jednak konieczne jest oszacowanie ilości tych LZO aby ustalić roczny wsad oraz procent emisji niezorganizowanej,
- Można założyć, na potrzeby bilansu masy rozpuszczalników dla gorącego offsetu rotacyjnego, że zawartość LZO w tuszach wynosi 35% - chyba że dostępne są inne zweryfikowane dane np. od dostawcy tuszu.

Dodatki do roztworów zwilżających

- Dodatki zwilżające często stanowią LZO, odparowujące z rolek pras (emisja niezorganizowana),
- Są też częściowo absorbowane przez papier i transportowane do suszarni. Trafiają więc do urządzeń dopalających ale część jest emitowana sposób zorganizowany

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście uproszczone

Źródła emisji LZO:

Czyszczenie automatyczne

- Środki czyszczące to często mieszanina wody i LZO. Zarówno woda jak i LZO częściowo odparowują (emisja nieorganizowana). W zależności od stosowanych rozwiązań pozostałe LZO może być:
 - Absorbowane na papierze, transportowane do suszarni i po odparowaniu dopalane. Niewielka część jest więc emitowana w sposób zorganizowany,
 - Zbierana jako ciekły odpad (brak emisji)
 - Absorbowana na czyściwach/bibułach, unieszkodliwianych jako odpad (brak emisji)

Czyszczenie ręczne – nie jest zbyt częste ale się zdarza a środki czyszczące zawierają LZO

- Podczas czyszczenia ręcznego część LZO zawarta w środkach czyszczących odprawuje (emisja nieorganizowana),
- Pozostała część jest unieszkodliwiana jako odpad (brak emisji)

Powietrze z pras rolowych

- Suszarnie pobierają powietrze z pomieszczenia gdzie znajdują się prasy. To powietrze zawiera ulotne emisje LZO jakie odparowały ze środków czyszczących oraz dodatków zwilżających. Powietrze suszarni trafia do urządzeń dopalających celem redukcji emisji LZO. Pomieszczenie, w którym znajdują się prasy rolowe też jest osobno wentylowane, ale tylko niewielki procent LZO trafi w ten sposób do powietrza jako emisja nieorganizowana

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście uproszczone

Problematyczne parametry:

Wielkości niektórych parametry niezbędnych do dokładnego wykonania bilansu masy rozpuszczalnika są trudne do ustalenia

- Udział LZO w odpadach środków czyszczących. Niektóre z odpadowych środków czystości są zmieszane z wodą inne znajdują się na powierzchni czyściw,
- Udział LZO w roztworach zwilżających i środkach czystości, jaka jest absorbowana w papierze, przez co trafia do dopalacza i nie stanowi emisji niezorganizowanej,
- Udział ulotnej emisji LZO (np. z pras) jaka trafia z powietrzem wlotowym do suszarni a następnie do dopalacza

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście uproszczone

Metoda obliczania emisji niezorganizowanej

Niezbędne informacje: roczna ilość wykorzystywanych tuszy, dodatków zwilżających, środków czystości oraz informacje od dostawców o zawartości LZO w ich produktach

- Roczny wsad LZO - jest to suma zawartości LZO w tuszach, roztworach zwilżających i środkach do czyszczenia zużytych w danym roku. Dla wszystkich tych produktów ich udział we wsadzie LZO, obliczane jest jako iloczyn zużytego produktu oraz procentowej zawartości LZO (w tym produkcie) zgodnie z danymi producenta. Dla tuszy, zawartość LZO w temperaturze suszenia może nie być dostępna. Można wtedy przyjąć, że zawartość LZO w tuszu to 35%.

Szacowanie emisji niezorganizowanej.

- W niektórych przypadkach możliwe jest zastosowanie wariantu uproszczonego opartego na przyjęciu pewnych typowych wartości. BREF STS wskazuje na możliwość stosowania tej metody w przypadkach gdzie oczekiwana emisja niezorganizowana jest niższa od emisji dopuszczalnej. W takich przypadkach emisja niezorganizowana wyliczana jest w następujący sposób
 - a. Założenie, że ilość LZO w odpadach = 0
 - b. Emisje ulotne z roztworów zwilżających = ilość LZO w dodatkach zwilżających * 90%
 - c. Emisje ulotne ze środków czyszczących = ilość LZO w środkach czyszczących * 85%
 - d. Założenie, że ilość LZO w powietrzu wlotowym do suszarni = 0

Składniki tuszu nie stanowią LZO w temperaturze pokojowej dlatego nie wpływają na wielkość emisji niezorganizowanej.

Bilans masy rozpuszczalnika dla gorącego offsetu rotacyjnego – Podejście uproszczone

Zgodność z emisją dopuszczalną

Emisja nieorganizowana jest przeliczana na % rocznego wsadu LZO i porównywana z dopuszczalną wielkością emisji nieorganizowanej z pozwolenia.

Jeżeli otrzymana wartość jest niższa, można uznać, że ten warunek pozwolenia jest dotrzymany.

Jeżeli otrzymana wartość jest wyższa konieczne są dodatkowe działania.

Przekroczenia emisji nieorganizowanej w gorącym offsecie rotacyjnym są często efektem zwiększonego wykorzystania isopropanolu w roztworze zwilżającym

Zaprezentowana metoda nie uwzględnia wielu składowych „standardowego” równania, które wpływają na pomniejszenie wyniku (np. LZO w ściekach, odpadach, czy LZO utracone w urządzeniach ograniczających emisje). Jest więc traktowane jako podejście konserwatywne, gdyż daje wyższy wynik.

