

9. téma

Laboratóriumi vegyifülkék kibocsátásának meghatározása anyagmérleg alapján

1. A probléma és a feladat megfogalmazása

Jogsabályi háttér

6/2011. VM rendelet a levegőterheltségi szint és a helyhez kötött légszennyező források kibocsátásának vizsgálatával, ellenőrzésével, értékelésével kapcsolatos szabályokról.

12. § (1) pontja szerint:

„A helyhez kötött légszennyező pontforrás (a továbbiakban: pontforrás) kibocsátásának ellenőrzését:

- a) folyamatos méréssel,
- b) időszakos méréssel vagy
- c) számítással, műszaki becsléssel, anyagmérlegek készítésével

kell elvégezni (a továbbiakban együtt: kibocsátás ellenőrzés).”

17. § szerint:

„Minden olyan légszennyező tevékenység esetén, amelynél a folyamatos vagy időszakos mérés alkalmazása nem kötelező vagy technikailag nem végezhető el, a kibocsátás ellenőrzése anyagmérlegen vagy más módszer alkalmazásán alapuló számítással történik. Az ellenőrzést levegőtisztaság-védelmi szakértő végezheti el.”

Gyakorlati tapasztalat

A széleskörű laboratóriumi tevékenységek ellátására telepített vegyifülkékhez kapcsolódó légszennyező pontforrások kibocsátásának méréssel történő meghatározása gazdaságosan a legtöbbször nem végezhető el. Ennek oka, hogy a laboratóriumban a mindenkori mérés programozás függvényében végzik az analitikai vizsgálatokat, melyek száma gyakran a százas nagyságrendet is elérheti.

Általában a felhasznált veszélyes anyagok mennyisége, a művelet időtartama és a pontforráson keresztül kibocsátott légszennyező anyagok mennyisége igen csekély. Különösen igaz ez a nagyüzemi gyártások szokásos folyamatában felhasznált anyagmennyiségekhez mérten.

Az elvégzett tevékenység változatos, egységes menetrend nem adható meg, az egyes folyamatok leginkább csak a gyakorlat alapján valószínűsíthető átlagokkal jellemezhetők.

Fentiekből adódóan egy jellemző üzemmenet a mérés céljára nem biztosítható, az összes vizsgálat kibocsátásának egyenkénti meghatározása pedig elfogadhatatlan költség- és időráfordítást igényelne.

Célkitűzés

Laboratóriumi vegyifülkék kibocsátásának meghatározására számítási módszer kidolgozása, melynek segítségével az éves légszennyező anyag bevételek negyedéves bontásban elvégezhetőek lesznek.

2. A kibocsátás meghatározására választott számítási módszer bemutatása

A vegyifülkékbe a tervezett vizsgálatok által meghatározott veszélyes anyagok kerülnek bevitelre. A veszélyes anyagok közül csak azokkal foglalkozunk, amelyek a vizsgálatok során a légtérbe kerülhetnek és bejelentés köteles légszennyező anyagok. Feltételezzük, hogy a vegyifülkékben kiporzással járó műveleteket nem végeznek, így a szilárd anyagokat a vizsgálatok köréből kizártuk.

Az anyagmérleg alapvető jellemzője

A vegyifülkékben végzett műveletek közben – a párolgásból adódóan - vegyi anyagok kerülnek a vegyifülke légterébe, melyet hatékony elszívás távolít el a pontforráson keresztül. A laboratórium légterébe kerülő veszélyes anyagok mennyisége (diffúz kibocsátás) gyakorlati tapasztalatok alapján a bevitt anyagmennyiségekhez képest elhanyagolható mértékű.

Az egyszerűsített anyagmérleg fentiek alapján:

$$M_{BE} = M_{KI} - M_P$$

ahol: M_{BE} : vegyifülkébe bevitt veszélyes anyag mennyisége [g]

M_{KI} : vegyifülkéből kivitt veszélyes anyag mennyisége [g]

M_P : pontforráson keresztül távozó veszélyes anyag mennyisége [g]

Az egyes légszennyező anyagokat a 20 °C hőmérsékleten mért sűrűségükkel és a párolgási számmal jellemeztük. A **párolgási szám** azt mutatja meg, hogy az adott vegyület milyen gyorsan párolog el, a dietil-éterhez képest. Például a metanol 6,3 értéke azt jelenti, hogy 6,3-szor lassabban párolog, mint a dietil-éter. Szervetlen savakra az irodalom pontos értékeket nem közöl, ezért gyakorlati tapasztalatok alapján a tömény sósav oldat párolgási számát 1-nek választottuk. A kénsav vízzel stabil molekula halmazokat képez, amelyek számottevően ellenállnak a párolgásnak, azaz párolgása elhanyagolható mértékű. A számíthatóság végett a kénsav párolgási számát 20-nak becsültük. Hasonlóan jártunk el a foszforsav esetében is.

A véggázok veszélyes anyag koncentrációjának számítására 2 féle Microsoft Excel dokumentum készült, annak függvényében, hogy a laboratóriumok nyilvántartásából milyen bemenő adat áll rendelkezésre. Az A/ változatban az egyes szervezeti egységek éves oldószer felhasználásából, a B/ változatban pedig az egyes vegyifülkékben elvégzett vizsgálatokból indultunk ki. A számítások részleteit a mellékletként csatolt táblázatok oszlopainak értelmezésén keresztül adjuk meg.

A/ változat: (xls munkalap mintát lásd az 1. mellékletben)

A pontforrás azonosítása a „**Laboratórium**”, mint szervezeti egység, a „**Helyiség**” (az a szobaszám, amelyben a vegyifülke található) és a „**Pontforrás**” számának megadásával történik.

A vegyifülkék elszívását a térfogatárammal („**Térf.áram**”) jellemezzük. Itt a ventilátor névleges szállító teljesítményéből indultunk ki, melyet a 273/293 szorzó alkalmazásával 273 Kelvinre számítottunk át. A véggázok hőmérsékletét egységesen 20 °C, nyomását pedig 101,3 kPa értékkel vettük figyelembe. Az elszívott levegő nedvességtartalma átlagosan 40 rel % körüli, ami 0,25 tf% koncentrációnak felel meg. Ez az érték a ventilátor névleges szállításának meghatározási hibáján belül esik, így elhanyagolható.

Az egyes légszennyező anyagokat („**Légszennyező anyag**”) névvel, 20 °C hőmérsékleten mért sűrűségükkel és a **párolgási számmal** jellemeztük.

A szerepeltetett légszennyező anyagokkal kapcsolatban az alábbiakra fontos felhívni a figyelmet:

- A kénsavval (anyagszám: 12) kapcsolatban megjegyezzük, hogy a 4/2011. (I. 14.) VM rendeletben (a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről) nincs nevesítve, de számos felügyelőségi határozatban a 2D csoportba sorolva szerepel.
- A foszforsav (anyagszám: 24) kibocsátási határértékkel nem rendelkező, bevallásköteles légszennyező anyag.
- Az acetonitril nem bevallásköteles anyag, de a teljesség végett - dőlt szedéssel jelölve - szerepeltetjük a táblázatban.

A **párolgási szám** azt mutatja meg, hogy az adott vegyület milyen gyorsan párolog el, a dietil-éterhez képest. Például a metanol 6,3 értéke azt jelenti, hogy 6,3-szor lassabban párolog, mint a dietil-éter. Szervetlen savakra az irodalom pontos értékeket nem közöl, ezért gyakorlati tapasztalatok alapján a tömény sósav oldat párolgási számát 1-nek választottuk. A kénsav vízzel stabil molekula halmazokat képez, amelyek számottevően ellenállnak a párolgásnak, azaz párolgása elhanyagolható mértékű. A számíthatóság végett a kénsav párolgási számát 20-nak becsültük. Hasonlóan jártunk el a foszforsav esetében is.

Az „**Oldószer felhasználás**” az egyes szervezeti egységek nyilvántartásában liter egységben és éves szinten áll rendelkezésre, így kiindulási alap adatként ezek szerepelnek a táblázatban, melyet a sűrűség segítségével **kg/év**-re számoltunk át.

(Megfontolandó, hogy az 1 l/év alatti anyag felhasználásokat tartalmazza-e a bevallás.)

Az egyes vegyifűlkék üzemeltetése – a felhasználási igényekhez igazodva – általában rendkívül esetleges, a legmegbízhatóbb adat a **napi átlagos üzemidő**, melyet az egyes laboratóriumok tudnak megadni. A napi átlagos üzemidőből az „**Éves üzemi napok száma**” segítségével (a példában 240 nap) **éves üzemidőt** számoltunk.

A pontforráson keresztül történő veszélyes anyag „**Kibocsátás**” számításához az alábbi magyarázó megjegyzéseket tesszük:

- Gyakorlati tapasztalataink alapján azt feltételeztük, hogy az 1-es párolgási számmal rendelkező – azaz igen illékony - anyagok esetében a pontforráson át távozó anyag mennyisége a bevitt anyag 5%-a. Az ennél kevésbé illékony anyagokra a „%” értéket a párolgási szám alapján határoztuk meg.
- Kivétel tehető olyan esetekben, amikor a művelet alapján tudható, hogy a bevitt oldószer (pl. a dietil-éter a P19 pontforrás esetében) teljes mennyisége a vegyifűlkében elpárologtatásra kerül.
- A „**kg/év**” kibocsátás a % ismeretében egyszerű szorzással adódik.
- A „**kg/óra**” kibocsátás számításakor – mivel pontosabb közelítés nem áll rendelkezésre és az éves bevallás sem tesz lehetővé finomabb részletezést – a légszennyező anyagok kibocsátását az elszívó teljes üzemideje alatt egyenletesnek feltételeztük.

A „**Véggáz koncentráció**” számolása - a korábbiakban elmondottak miatt – ugyancsak egyenletesnek tételezi fel a légszennyező anyagok kibocsátását az elszívó teljes üzemideje alatt. Ebből az is következik, hogy **mind a 4 negyedévre ugyanazt a koncentrációt kell a bevallásban szerepeltetni.**

A térfogatáram korábban ismertetett megadási módjából adódóan – a határértékekkel történő összehasonlíthatóság végett - a véggáz koncentráció száraz, fizikai normál (273,15 K és 101,3 kPa) körülmények mellett értendő.

A „**3B+3C, mg/m³**” jelölésű, utolsó oszlopban ebbe a két csoportba tartozó szerves anyagok koncentrációját összegeztük, amelyre a határérték 150 mg/m³. Fontos megjegyezni, hogy a jogszabály tartalmazza a tömegáram küszöbértékeket (ezen kg/óra alatti kibocsátásoknál a véggáz koncentrációt nem kell összehasonlítani a határértékkel).

B/ változat: (xls munkalap mintát lásd a 2. mellékletben)

Ebben a változatban külön munkalapokon kell az egyes pontforrásokhoz csatlakozó vizsgálatokat szerepeltetni. Mindegyik pontforráshoz 2-2 munkalap tartozik, az egyik vizsgálatonként történik az adatbevitel, a másik az eredményeket összesíti légszennyező anyagokként. A számítások elvi alapjait a csatolt táblázatok oszlopainak értelmezésén keresztül adjuk meg.

„P20 Kibocsátás vizsgálatonként” munkalap

A legelső 5 oszlopban történik a **vizsgálat** azonosítása és a **negyedévente** elvégzett **vizsgálatok számának** beírása. Amennyiben valamelyik vizsgálatot több vegyifülkében is végezték, értelemszerűen mindegyikben szerepeltetni kell.

Az egyes **légszennyező anyagokat** – az A/ változat-hoz hasonlóan -20 °C hőmérsékleten mért **sűrűségükkel** és a **párolgási számmal** jellemeztük, az értelmezést lásd ott.

Az „**Anyag felhasználás**” vizsgálatonként ml egységben szerepel a táblázatban, melyet a sűrűség és a negyedéves vizsgálat számok segítségével **g/negyedév**-re számoltunk át.

A „**Műveleti szorzó**” alkalmazásával azt próbáljuk jellemezni, hogy az adott veszélyes anyagnak – a mennyiségen és a párolgási tulajdonságokon túlmenően, amit külön veszünk figyelembe - mennyire van lehetősége a légtérbe kerülésre. Becsléséhez az alábbiakat célszerű figyelembe venni:

- a művelet időtartama a vegyifülke alatt,
- a művelet nyitottsága (pl. teljesen nyitott, refluxáltatás, lefedett, zárt),
- hőmérséklet,
- párolgást segítő vagy akadályozó egyéb tényezők (pl. kevertetés, centrifugálás, gázképződés).

A mellékelt munkalap minta javasolt értékeket tartalmaz, ezek a gyakorlati tapasztalatok alapján változtathatók.

A „**Légszennyező anyag kibocsátás**”-hoz először meghatározzuk a légszennyező anyag „**Levegőbe jutó arány**”-át, a (műveleti szorzó)/(párolgási szám) összefüggés segítségével.

Például amikor a műveleti szorzót 10-nek választjuk, a 2,1-es párolgási számmal rendelkező – azaz erősen illékony - acetone esetében a vegyifülke légtérébe távozó anyag mennyisége a bevitt anyag 4,8%-a. Az ennél kevésbé illékony anyagokra a „%” érték a párolgási számmal arányosan csökken.

Ahol a bevitt oldószer teljes mennyisége a vegyifülkében elpárologtatásra kerül (pl. újrahasznosított gumi acetone extrakt vizsgálat) ne írjunk számot a „Műveleti szorzó” mezőbe és írjunk 100-at a „Levegőbe jutó arány” mezőbe.

A levegőbe jutó arány és a negyedéves anyagfelhasználás szorzataként kerül számításra a gramm egységben kifejezett légszennyező anyag kibocsátás, negyedéves bontásban.

„P20 Összesítés anyagokként” munkalap

A 2. melléklet fenti elnevezésű munkalapja az egyes vizsgálatok légszennyező anyag kibocsátásait összesíti **légszennyező anyagokként**. A légszennyező anyagokat a 4/2011 VM rendelet (a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről) 6. melléklete szerint csoportosítottuk. Az utolsó két oszlopban feltüntettük a vonatkozó határértékeket (mg/Nm^3) és a tömegáram küszöbértékeket (g/h) is.

„**Légszennyező anyag kibocsátás, gramm**” oszlopok az előző munkalap alapján, a „**Légszennyező anyag kibocsátás, gramm/óra**” oszlopok pedig a munkalap 2. sorába beírt (zöld háttérrel jelölt cellák) negyedéves vegyifülke üzemórák („**Elszívó ventilátor negyedéves üzemideje, óra:**”) alapján kerül meghatározásra. (A rendkívül alacsony értékek miatt választottuk a $\text{kg}/\text{óra}$ helyett a $\text{g}/\text{óra}$ mértékegységet, ami előző ezred része.)

A „**Légszennyező anyag koncentráció, mg/Nm^3 ”** a légszennyező anyag kibocsátás és az elszívott térfogatáram („**Ventilátor légszállítása, Nm^3/h ”)** hányadosa.

A vegyifűlkék elszívásának jellemzésekor a ventilátor névleges (maximális) szállító teljesítményéből indultunk ki, melyet a 273/293 szorzó alkalmazásával 273 Kelvinre számítottunk át. A véggázok hőmérsékletét egységesen $20\text{ }^\circ\text{C}$, nyomását pedig $101,3\text{ kPa}$ értékkel vettük figyelembe. Az elszívott levegő nedvességtartalma átlagosan 40 rel % körüli, ami 0,25 tf% koncentrációnak felel meg. Ez az érték a ventilátor névleges szállításának meghatározási hibáján belül esik, így elhanyagolható.

A térfogatáram megadási módjából adódóan – a határértékekkel történő összehasonlíthatóság végett - a véggáz koncentráció száraz, fizikai normál ($273,15\text{ K}$ és $101,3\text{ kPa}$) körülmények mellett értendő.

A légszennyező anyag koncentráció cellákat 3 tizedes jegyig számoltuk, mivel a LAL bejelentés is csak 3 tizedes jegyet enged beírni.

Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy a fenti számítási módszer a $\text{g}/\text{óra}$ légszennyező anyag kibocsátást és a véggáz koncentrációt az elszívó negyedéves teljes üzemideje alatt egyenletesnek feltételezi. Ez nyilvánvalóan nem igaz, de mivel az éves bevallás sem tesz lehetővé finomabb részletezést, más megoldás alkalmazásának nincs értelme. **Fenti példa is jól mutatja, hogy sokszínű laboratóriumi tevékenységek veszélyes anyag kibocsátása a jogszabályi keretek közé igen nehezen illeszthetők.**

A 2. melléklet valós adatokkal történő kitöltése esetén szinte biztosra vehető, hogy a légszennyező anyagok kibocsátása minden esetben nagyságrendekkel a tömegáram alsó határa (küszöbértéke) alá esik, így a határérték koncentrációkat nem kell alkalmazni. Ettől eltekintve is várható, hogy a koncentrációk döntő többsége nagyságrendekkel a határértékek alá fog esni.

1. MELLÉKLET

XLS MUNKALAP MINTA, A/ VÁLTOZAT

A technológia azonosítója és megnevezése: 3 Laboratóriumi műveletek

Év: 2020

Éves üzemi napok száma: 240 nap

Laboratórium	Helyiség	Pontforrás	Térfáram m ³ /h	Légszennyező anyag			Oldószer felhasználás		Elszívó üzemidő, óra		Kibocsátás			Véggáz konc. mg/m ³	3B+3C mg/m ³
				Név	Sűrűség	Párolgási szám	l/év	kg/év	Napi átlagos	Éves	%	kg/év	kg/óra		
Megnevezés	11	P5	400	Metanol	0,792	6,3	50,0	39,6	0,33	79	0,79	0,314	0,003968	9,92	65,56
				Etanol	0,789	8,3	50,0	39,5			0,60	0,238	0,003001	7,50	
				IPA	0,786	11	0,0	0,0			0,45	-	-	0,00	
				Xilol	0,864	13,5	0,0	0,0			0,37	-	-	0,00	
				Toluol	0,867	6,1	50,0	43,4			0,82	0,355	0,004486	11,22	
				n-Hexán	0,655	1,4	50,0	32,8			3,57	1,170	0,014768	36,92	
				Acetonitril	0,786	2,8	50,0	39,3			1,79	0,702	0,008861	22,15	
	12	P7	400	Metanol	0,792	6,3	50,0	39,6	0,50	120	0,79	0,314	0,002619	6,55	43,27
				Etanol	0,789	8,3	50,0	39,5			0,60	0,238	0,001980	4,95	
				IPA	0,786	11	0,0	0,0			0,45	-	-	0,00	
				Xilol	0,864	13,5	0,0	0,0			0,37	-	-	0,00	
				Toluol	0,867	6,1	50,0	43,4			0,82	0,355	0,002961	7,40	
				n-Hexán	0,655	1,4	50,0	32,8			3,57	1,170	0,009747	24,37	
				Acetonitril	0,786	2,8	50,0	39,3			1,79	0,702	0,005848	14,62	
	13	P9	400	Etanol	0,789	8,3	480,0	378,7	1,00	240	0,60	2,281	0,009506	23,77	23,77
				Dietil-éter	0,713	1	0,0	0,0			5,00	-	-	0,00	
	14	P17	400	Metanol	0,789	8,3	0,0	0,0	0,50	120	0,60	-	-	0,00	47,53
				Etanol	0,789	8,3	480,0	378,7			0,60	2,281	0,019012	47,53	
				IPA	0,786	11	0,0	0,0			0,45	-	-	0,00	
				Xilol	0,864	13,5	0,0	0,0			0,37	-	-	0,00	
	15	P19	400	Etanol	0,789	8,3	0,0	0,0	4,00	960	0,60	-	-	0,00	111,41
Dietil-éter				0,713	1	60,0	42,8	100			42,780	0,044563	111,41		
Megnevezés	16	P20	900	Metanol	0,792	6,3	2,0	1,6	0,5	120	0,79	0,312	0,002599	2,89	6,52
				Ecetsav	1,049	11,6	1,0	1,0			0,43	0,393	0,003272	3,64	
				Sósav, 37%	1,185	1	50,0	59,3			5,00	-	-	0,00	
				Acetonitril	0,786	2,8	50,0	39,3			1,79	-	-	0,00	
				Metanol	0,792	6,3	115,0	91,1			0,79	0,723	0,003012	3,35	
	17	P21	900	IPA	0,786	11	0,0	0,0	1,0	240	0,45	-	-	0,00	3,35
				Ecetsav	1,049	11,6	0,0	0,0			0,43	-	-	0,00	
				Sósav, 37%	1,185	1	0,0	0,0			5,00	-	-	0,00	
				Foszforsav, 6	1,426	20	4,0	5,7			0,25	0,014	0,000059	0,07	
				Acetonitril	0,786	2,8	800,0	628,8			1,79	11,229	0,046786	51,98	

2. MELLÉKLET:

XLS MUNKALAP MINTA, B/ VÁLTOZAT

Légszennyező pontforrás: **P20** Vegyi anyag fülke
KIBOCSÁTÁS VIZGÁLATONKÉNT

Év: **2020**

Vizsgálat	Vizsgálat száma, db				Légszennyező anyag			Anyag felhasználás				Műveleti szorzó	Légszennyező anyag kibocsátás					
	I. né.	II. né.	III. né.	IV. né.	Név	Sűrűség g/ml	párolgási szám	ml / vizsgálat	gramm				Levegőbe jutó arány, %	gramm				
									I. né.	II. né.	III. né.			IV. né.	I. né.	II. né.	III. né.	IV. né.
Egyéb kemikáliák oldhatósága, acetonos	1	2	3	4	Aceton	0,784	2,1	100	78	157	235	314	8	3,8	3,0	6,0	9,0	11,9
Gyorsíók oldhatósága, ciklohexános	1	2	3	4	Ciklohexán	0,779	1	100	78	156	234	312	8	8,0	6,2	12,5	18,7	24,9
Korom olaj adszorpciós száma	1	2	3	4	Paraffin olaj	0,87	100	1	1	2	3	3	4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gyorsíók oldhatósága, metanolos	1	2	3	4	Metanol	0,792	6,3	100	79	158	238	317	8	1,3	1,0	2,0	3,0	4,0
Oldhatatlan kéntartalom	1	2	3	4	Széndiszulfid	1,26	2	150	189	378	567	756	5	2,5	4,7	9,5	14,2	18,9
Korom jódszáma	1	2	3	4	Jód	1,01	10	25	25	51	76	101	1	0,10	0,0	0,1	0,1	0,1
Zink-oxid tartalom	1	2	3	4	Sósav, 37%	1,185	1	15	18	36	53	71	10	10,0	1,8	3,6	5,3	7,1

Légszennyező pontforrás: **P20** Vegyi anyag fülke

2020

ÖSSZESÍTÉS ANYAGONKÉNT

Elszívó ventilátor negyedéves üzemideje, óra:	I. né:	100	II. né:	400	III. né:	400	IV. né:	800
Ventilátor légszállítás:	2 329	Nm ³ /h						

Légszennyező anyag		Légszennyező anyag kibocsátás								Légszennyező anyag koncentráció				Határ- érték mg/Nm ³	Tömegáram különbérték g/óra
Megnevezés	Osztály	gramm				g/óra				mg/Nm ³					
		I. né.	II. né.	III. né.	IV. né.	I. né.	II. né.	III. né.	IV. né.	I. né.	II. né.	III. né.	IV. né.		
Aceton	2.4. C	9,7	19,4	29,1	38,8	0,097	0,194	0,291	0,388	0,000	0,000	0,000	0,000	150	3 000
Ciklohexán		20,3	40,5	60,8	81,0	0,203	0,405	0,608	0,810	0,000	0,000	0,000	0,000		
Paraffin CH-ek (paraffin)		0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Metanol	2.4. B	3,3	6,5	9,8	13,1	0,033	0,065	0,098	0,131	0,000	0,000	0,000	0,000	100	2 000
Széndiszulfid		4,7	9,5	14,2	18,9	0,047	0,095	0,142	0,189	0,000	0,000	0,000	0,000		
Jód	2.2.B	0,0	0,1	0,1	0,1	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	5	50
Sósav	2.2. C	1,8	3,6	5,3	7,1	0,018	0,036	0,053	0,071	0,000	0,000	0,000	0,000	30	300