

SNAS

Reg. No. 226/N-002



SNAS

Reg. No. 226/S-188

SPRÁVA O OPRÁVNENOM MERANÍ EMISÍ

CO, NO_x, SO₂, H₂S a emisného stupňa pre zlúčeniny síry

z technologického zariadenia koncová spaľovacia pec B 04.02

**vo Výrobe Sulfenaxov, ktorú prevádzkuje spol. Duslo a.s., Šaľa, odštepny závod ISTROCHEM,
Nobelova 34, Bratislava**

Názov akreditovaného skúšobného laboratória / oprávnenej osoby podľa § 58 ods. 2 písm. a) zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov:

EKO-TERM SERVIS s. r. o.
Napájadlá 11/2743, 040 12 Košice
IČO: 31 695 671

Číslo správy:

02/463/2024

Dátum vydania správy: 11.12.2024

Prevádzkovateľ:

Duslo a.s.
Administratívna budova ev. č. 1236, 927 03 Šaľa
IČO: 35 826 487

Miesto / lokalita:

Výroba Sulfenaxov, odštepny závod ISTROCHEM, Nobelova 34, Bratislava

Druh oprávnenej technickej činnosti:

Oprávnené meranie hodnoty veličiny, ktorou je vyjadrený emisný limit a hodnoty súvisiacej stavovej veličiny, ktorá sa vzťahuje priamo na emisie podľa prílohy č. 9 písm. a) bodu 1 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov

Oprávnené meranie hodnoty fyzikálno-chemickej veličiny, ktorou je vyjadrený limitný emisný faktor, s ktorého použitím sa preukazuje dodržanie určeného emisného limitu podľa prílohy č. 9 písm. a) bodu 2 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov

Oprávnené meranie hodnoty fyzikálno-chemickej veličiny, ktorou je vyjadrený hmotnostný tok, s ktorého použitím sa vypočítava množstvo emisií podľa prílohy č. 9 písm. a) bodu 3 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov

Číslo a dátum objednávky:

Objednávka č. 2624562309 zo dňa 04.07.2024

Deň oprávnenej technickej činnosti:

11.11.2024

Osoba zodpovedná za oprávnenu technickú činnosť - vedúci technik podľa § 58 ods. 4 písm. d) zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov:

Ing. Jaroslav Smolej
Rozhodnutie MŽP SR o vydaní osvedčenia zodpovednej osoby
č. 46106/2014 zo dňa 07.10.2014.

Správa obsahuje:

10 strán
11 príloh

Účel oprávneného merania:

- Periodické oprávnené meranie emisií za účelom zistenia údajov o dodržaní určených emisných limitov, určené integrovaným povolením SIŽP IŽP Bratislava č.: 5996/37/2024-17248/2024/SkP-Z6,Z8,Z11 zo dňa 16.05.2024 a č.: 5996/37/2024-26325/2024 zo dňa 22.07.2024 – súhlas na dočasné užívanie veľkého stacionárneho zdroja znečisťovania ovzdušia na skúšobnú prevádzkustavbu „Intenzifikácia Sulfenaxov na 11 kton – časť: Zvýšenie účinnosti Clausovej jednotky v prevádzke Sulfenaxov“ – etapa I.“.
- Periodické oprávnené meranie reprezentatívneho hmotnostného toku (RHT), určené integrovaným povolením SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.
Postup výpočtu množstva emisií je schválený ObÚ ŽP v Bratislave č.: ZPO/2006/00479/DUL/III zo dňa 11.04.2006.

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovať iba ako celok a v nezmenenej podobe.

SÚHRN

Periodické oprávnené meranie emisií za účelom zistenia údajov o dodržaní určených emisných limitov, určené integrovaným povolením SIŽP IŽP Bratislava č.: 5996/37/2024-17248/2024/SkP-Z6,Z8,Z11 zo dňa 16.05.2024 a č.: 5996/37/2024-26325/2024 zo dňa 22.07.2024 – súhlas na dočasné užívanie veľkého stacionárneho zdroja znečisťovania ovzdušia na skúšobnú prevádzkustavbu „Intenzifikácia Sulfenaxov na 11 ktzn – časť: Zvýšenie účinnosti Clausovej jednotky v prevádzke Sulfenaxov“ – etapa I.“

Prevádzka:	Duslo a.s., Výroba Sulfenaxov, odštepny závod ISTROCHEM, Nobelova 34, Bratislava VAR PCZ: 271 0001 *)
Čas (režim) prevádzky *):	prevádzka: nepretržitá, 24 h/deň, 7 dní/týždeň, maximálny fond pracovného času je 8 760 h/rok technológia: jednorežimová, kontinuálne emisne ustálená (najvyššie očakávané emisie počas menovitej kapacity výroby) výkon/kapacita: <ul style="list-style-type: none"> • koncová spaľovacia pec B 04.02: <ul style="list-style-type: none"> - výkon 60 - 190 m³/h H₂S plynu, resp. SO₂, kontinuálny, stabilný, jednorežimový - palivo: zemný plyn - vstupná surovina: odpadový sulfánový odplyn (H₂S)
Zdroj/zariadenie vzniku emisií:	Výroba Sulfenaxov: PS 04 Sulfenax, výroba síry Clausovým spôsobom - koncová spaľovacia pec B 04.02
Merané zložky:	NO _x , H ₂ S a emisný stupeň pre zlúčeniny síry (ESS)
Výsledky merania:	hmotnostná koncentrácia (ďalej tiež „C“) v mg/m ³ , hmotnostný tok (ďalej len „HT“) v g/h, emisný stupeň pre zlúčeniny síry (ďalej tiež „ESS“) v %

Čas (režim) prevádzky *):	<ul style="list-style-type: none"> • skutočný výkon počas výkonu merania emisií: <ul style="list-style-type: none"> - množstvo H₂S odplynu: 124,17 m³/h - teplota v Clausovej peci: 512,02 °C - teplota spaľovacej pece: 711 °C - množstvo vyrobenej pary: 354 kg/h, cca 151 °C, cca 402,25 kPa Podrobné hodnoty v prílohe č. 1.
---------------------------	--

Meraná zložka	N	Priemerná hodnota	Maximum	Emisný limit ²⁾	Režim s najvyššími emisiami [áno/nie]	Upozornenie na súlad/ nesúlad ³⁾
		(HT) ; (C) [g/h] ; [mg/m ³] ¹⁾	(HT) ; (C) [g/h] ; [mg/m ³] ¹⁾	(HT) ; (C) [g/h] ; [mg/m ³] ¹⁾		
NO _x	6	47 ; 12	50 ; 12	> 10 000 ; 500	áno ⁶⁾	súlad
H ₂ S ⁴⁾	3	3,6 ; 0,9	7,4 ; 1,8	- ; 10	áno ⁶⁾	súlad
Meraná zložka	N	Priemerná hodnota	Maximum	Emisný limit ²⁾	Režim s najvyššími emisiami [áno/nie]	Upozornenie na súlad/ nesúlad ³⁾
		ESS v %	ESS v %	ESS v %		
SO ₂ ako ESS ⁴⁾	1 ⁷⁾	11,2	- ⁵⁾	6	nie ⁷⁾	nesúlad

*) Údaje poskytnuté zákazníkom.

¹⁾ Stavové podmienky vyjadrenia hmotnostnej koncentrácie: 0 °C, 101,3 kPa, suchý plyn.

²⁾ Hodnota EL určená podľa tabuľky č. 2, uvedenej v časti B a bode 1.1. integrovaného povolenia SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.

³⁾ Požiadavka dodržania EL určená podľa časti B. a bodu 1.2 integrovaného povolenia SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.

⁴⁾ Analýzu hmotnostného podielu ZL v odobraných vzorkách vykonalo subdodávateľské analytické laboratórium EKOLAB s.r.o., Košice, IČO: 31 684 165. Protokol z analytického stanovenia ZL je uvedený v prílohe č. 2.

⁵⁾ Hodnota hmotnostnej koncentrácie je na účely posúdenia dodržania určených emisných limitov vyjadrená len ako priemer z dôvodu vykonania jedného stanovenia.

⁶⁾ Hodnotenie emisne najnevýhodnejšieho režimu pre daný režim výkonových parametrov zariadenia. Výsledky zodpovedajú režimu prevádzky zariadení, ktorý nastavil zákazník/prevádzkovateľ zdroja. Informácie o čase (režime) prevádzky poskytol zákazník. Sledovanie ďalších vybraných prevádzkových parametrov počas merania je uvedené v kap. 5.

⁷⁾ Emisný stupeň síry vyhodnotený počas 5 hodín. Komentár k trvaniu zisťovania ESS je uvedený v kap. 5, 6.1. a 6.3.

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukoval iba ako celok a v nezmenenej podobe.

Periodické oprávnené meranie reprezentatívneho hmotnostného toku (RHT), určené integrovaným povolením SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.

Postup výpočtu množstva emisií je schválený ObÚ ŽP v Bratislave č.: ZPO/2006/00479/DUL/III zo dňa 11.04.2006.

Prevádzka:	Duslo a.s., Výroba Sulfenaxov, odštepny závod ISTROCHEM, Nobelova 34, Bratislava VAR PCZ: 271 0001 *)
Čas (režim) prevádzky *):	prevádzka: nepretržitá, 24 h/deň, 7 dní/týždeň, maximálny fond pracovného času je 8 760 h/rok technológia: jednorežimová, kontinuálne emisne ustálená (najvyššie očakávané emisie počas menovitej kapacity výroby) výkon/kapacita: <ul style="list-style-type: none"> • koncová spaľovacia pec B 04.02: <ul style="list-style-type: none"> - výkon 60 - 190 m³/h H₂S plynu, resp. SO₂, kontinuálny, stabilný, jednorežimový - palivo: zemný plyn - vstupná surovina: odpadový sulfánový odplyn (H₂S)
Zdroj/zariadenie vzniku emisií:	Výroba Sulfenaxov: PS 04 Sulfenax, výroba síry Clausovým spôsobom - koncová spaľovacia pec B 04.02
Merané zložky:	CO, NO _x , SO ₂ , H ₂ S
Výsledky merania:	reprezentatívny hmotnostný tok (ďalej len „RHT“) v g/h, hmotnostný tok (ďalej tiež „HT“) v g/h

Čas (režim) prevádzky *):	<ul style="list-style-type: none"> • skutočný výkon počas výkonu merania emisií: <ul style="list-style-type: none"> - množstvo H₂S odplynu: 124,17 m³/h - teplota v Clausovej peci: 512,02 °C - teplota spaľovacej pece: 711 °C - množstvo vyrobenej pary: 354 kg/h, cca 151 °C, cca 402,25 kPa Podrobné hodnoty v prílohe č. 1.					
Meraná zložka	N	Priemerná hodnota (RHT) [g/h]	Maximum (HT) [g/h]	Emisný limit	Reprezentatívny režim [áno/nie] ¹⁾	Upozornenie na súlad/nesúlad
CO	6	1 886	3 420	-	áno	-
NO _x	6	47	50	-	áno	-
SO ₂	6	34 531	35 083	-	áno	-
H ₂ S ²⁾	3	3,6	7,4	-	áno	-

*) Údaje poskytnuté zákazníkom.

1) Výsledky sú reprezentatívne pre režim prevádzky nastavený zákazníkom/prevádzkovateľom. Informácie o čase (režime) prevádzky poskytol zákazník. Sledovanie ďalších vybraných prevádzkových parametrov počas merania je uvedené v kap.5.

2) Analýzu hmotnostného podielu ZL v odobraných vzorkách vykonalo subdodávateľské analytické laboratórium EKOLAB s.r.o., Košice, IČO: 31 684 165. Protokol z analytického stanovenia ZL je uvedený v prílohe č. 2.

Poučenie o platnosti upozornenia na súlad/nesúlad: Správa o oprávnenom meraní emisií, výsledky oprávneného merania a názor o súlade/nesúlade objektu oprávneného merania emisií s určenými požiadavkami nie sú súhlasom, ktorý je vydávaný orgánom ochrany ovzdušia podľa všeobecne záväzných právnych predpisov a ani nezakladajú nárok na vydanie súhlasu.

Podľa § 22 ods. 3 písm. b) zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov (podľa § 58 ods. 7 písm. a) zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov) je správa o výsledkoch oprávneného merania na úradné účely konania pred orgánmi ochrany ovzdušia alebo správnyimi orgánmi v integrovanom povoľovaní záväznou listinou.

Laboratórium zodpovedá za všetky poskytnuté informácie okrem tých, ktoré poskytol zákazník. Údaje poskytnuté zákazníkom sú jasne identifikované.

Odmietnutie zodpovednosti: Skúšobné laboratórium nenesie zodpovednosť za informácie dodané zákazníkom, ktoré môžu mať vplyv na platnosť výsledkov (podľa čl. 7.8.2.2 normy STN EN ISO/IEC 17025).

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovat iba ako celok a v nezmenenej podobe.

1. OPIS ÚČELU OPRÁVNENÉHO MERANIA

Určenie emisného limitu				
Vymedzenie zariadenia / časti zdroja	Kategorizácia zdroja podľa prílohy č.1 vyhlášky MŽP SR č. 248/2023 Z .z.: 4.26.1 Výroba síry > 0 - PS 04 Sulfenax, výroba síry Clausovým spôsobom - koncová spaľovacia pec B 04.02			
hodnoty limitov preukazovaných týmto meraním	určené rozhodnutím SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien: B. Emisné limity 1. Emisie znečisťujúcich látok do ovzdušia 1.1. Emisie do ovzdušia nesmú prekročiť limitné hodnoty určené v tabuľke č. 2.			
				Tab. č. 2
platnosť – vyjadrenie (jednotka) veličiny	hmotnostné koncentrácie pri štandardných stavových podmienkach (101,3 kPa; 0 °C), suchý plyn			
ďalšie špecifické podmienky platnosti	nie sú určené			
miesto platnosti EL	koncová spaľovacia pec B 04.02			
Požiadavky dodržania emisného limitu				
určené požiadavky	určené rozhodnutím SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien			
zohľadňovanie neistoty	nezohľadňuje sa (v súlade s platnou legislatívou v oblasti ochrany ovzdušia)			
Osobitné podmienky oprávneného merania, ktoré sa vzťahujú na výrobnú-prevádzkový režim alebo na požiadavky dodržania EL.				
skrátenejší text povolenej osobitnej podmienky	osobitné podmienky nie sú určené			
Predchádzajúce poznatky o zariadení				
<ul style="list-style-type: none"> - Správa o oprávnenom meraní emisií ev. č.: 02/428/2019, správu vydala spol. EKO-TERM SERVIS s.r.o. - Správa o oprávnenom meraní emisií ev. č.: 02/492/2023, správu vydala spol. EKO-TERM SERVIS s.r.o. - Integrované povolenie SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien - kópia plánu emisného merania je uvedená v prílohe č. 3 správy 				
Údaje poskytnuté zákaznikom (v súlade s čl. 7.8.2.2 normy STN EN ISO/IEC 17025):				
<ul style="list-style-type: none"> - Údaje času (režimu) prevádzky - Skutočné výkonové parametre počas výkonu merania (uvedené v prílohe č. 1) - Súbor technicko-prevádzkových parametrov a technicko-organizačných opatrení na zabezpečenie ochrany ovzdušia pri prevádzke zdroja znečisťovania Výroba Sulfenaxu, označenie: STPP – Sx – 01, dňa 10.12.2015 vypracoval Ing. Vladimír Halmo. - Rozhodnutie ObÚ ŽP v Bratislave č.: ZPO/2006/00479/DUL/III zo dňa 11.04.2006 - schválený postup výpočtu množstva emisie - integrované povolenie SIŽP IŽP Bratislava č.: 5996/37/2024-17248/2024/SkP-Z6,Z8,Z11 zo dňa 16.05.2024 a č.: 5996/37/2024-26325/2024 zo dňa 22.07.2024 – súhlas na dočasné užívanie veľkého stacionárneho zdroja znečisťovania ovzdušia na skúšobnú prevádzkustavbu „Intenzifikácia Sulfenaxov na 11 kton – časť: Zvýšenie účinnosti Clausovej jednotky v prevádzke Sulfenaxov“ – etapa I.“ 				

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovať iba ako celok a v nezmenenej podobe.

2. OPIS PREVÁDZKY A SPRACÚVANÝCH MATERIÁLOV

2.1 OPIS PREVÁDZKY

Výroba Sulfenaxov (gumárenských chemikálií, ktoré sa používajú pri spracovaní prírodných a syntetických kaučukov ako vysokokvalitné a bezpečné urýchľovače vulkanizácie so spomaleným účinkom) zahŕňa technológie, ktorými sa vyrába:

- SULFENAX CBS (N-cyklohexylbenzotiazol-2-sulfénamid),
- SULFENAX TBBS (N-terc-butylbenzotiazol-2-sulfénamid).

Oba produkty sú využívané pre svoje vlastnosti v gumárenskom priemysle ako prísada pri výrobe pneumatík.

Výroba Sulfenaxov sa člení na 6 technologických stupňov (TS) a k nim príslušné prevádzkové súbory (PS):

1. Technologický stupeň Skladovanie surovín.
2. Technologický stupeň Príprava surovín.
3. Technologický stupeň Príprava výroby, výroba taveniny 2-MBT a výroba Sulfenaxov - časť oxidácia.
4. Technologický stupeň Separácia a finalizácia produktu.
5. Technologický stupeň Balenie a skladovanie produktu.
6. Technologický stupeň Pomocné súbory.

Projektovaná výrobná kapacita prevádzky je po intenzifikácii 11 000 t ročne. Pomerovo je možné ju rozdeliť na 6000 t Sx CBS a 5000 t Sx TBBS, pričom v závislosti od dopytu sa tento pomer môže meniť, so zachovaním maximálnej spoločnej výrobnéj kapacity.

Výrobné zariadenie pracuje v nepretržitej zmenovej prevádzke celoročne, s výnimkou odstavenia počas generálnej opravy v trvaní cca jedného mesiaca v kalendárnom roku. Fond pracovnej doby je 8784 h/r (z toho cca 8000 h/r pripadá na výrobu a zvyšok na obdobie odstávky).

6. Technologický stupeň - Pomocné súbory (PS 04 - Výroba síry)

Prevádzkový súbor slúži na výrobu kvapalnej síry z odpadového sulfánového (H₂S) odplynu, ktorý je vedený z výroby 2-MBT do horáka Clausovej pece s parným kotlom, kde sa vzduchom katalyticky oxiduje za vzniku elementárnej síry.



Nakoľko množstvo vstupujúceho plynu je premenlivé, je kontinuálne merané a na základe výsledkov merania je automaticky nastavované potrebné množstvo vzduchu. V rámci intenzifikácie sa tento prevádzkový súbor doplnil o nový zásobník na kvapalný kyslík.

Proces výroby síry je kontinuálny. Vykondenzovaná síra sa vracia späť do výroby taveniny 2-MBT. Procesný plyn z Clausovej jednotky sa vedie na koncové spaľovanie, kde sa zvyškový H₂S spáli na SO₂ a po zmiešaní so vzduchom (pridáva sa na ochladenie) je kominom odvádzaný do atmosféry. Tekutá síry vytekajúca z troch sífónov Z04.03 A až Z04.03 C sa kumuluje v podzemnej nádrži, odkiaľ sa prečerpáva späť do výrobného procesu. Prípadná prebytočná síra sa expeduje ako výrobok.

Vedľajším produktom výrobného procesu je vodná para 0,3 MPa získaná z reakčného tepla v kotle B04.01.

Odpadová vzdušnina odvádzaná do atmosféry pozostáva zo znečisťujúcich látok vo forme SO₂, H₂S, NO_x ako NO₂, CO, TZL a TOC (TZL a TOC závisí od spaľovania ZPN).

Pri poruche ktoréhokoľvek zariadenia Clausového spaľovania sú plyny automaticky prepnuté na spaľovanie v koncovej peci. V prípade i jej zlyhania sú plyny automaticky prepnuté na núdzové spaľovanie poľnými horákmi vo vrchnej časti komína.

Zariadenie PS 04 je riadené miestnym radiačim systémom Simatic s výstupom vybraných snímaných veličín do hlavného radiačeho systému Dasor a zároveň vizualizované systémom WinCC.

2.2 SUROVINY A PALIVÁ

Uvedené v kapitole 2.1.

2.3 ODPADOVÉ PLYNY A ZARIADENIA NA ZNIŽOVANIE EMISÍÍ

Uvedené v kapitole 2.1.

2.4 TECHNICKÉ PARAMETRE ZDROJA

Uvedené v kapitole 2.1.

3. OPIS MIESTA OPRAVNENÉHO MERANIA

Meracie/odberové miesta vyhovujú požiadavkám na výber miesta merania podľa STN EN 15259.

V prípade koncovej spaľovacej pece B 04.02 je meracie miesto zriadené na vodorovnom úseku spalinovodu za spaľovacou pecou (prístup zo zeme). Vnútorý priemer spalinovodu opatreného výmurovkou je 1025 mm, rovný úsek spalinovodu cca 4,5 m, pred zaústením do komína.

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovať iba ako celok a v nezmenenej podobe.

Hmotnostný tok síry v kg/h (analyzovaná čistota výtokovej síry 99,98 %) sa zisťoval zachytávaním síry do vzorkovníc a ich diferenčným vážením a meraním času odberu tekutej síry v troch výtokových miestach Z04.03 A, B, C.

Fotodokumentácia meracích miest je uvedená v prílohe č. 4.

4. MERACIE A ANALYTICKÉ METÓDY A VYBAVENIE

Zoznam metodík, podľa ktorých bolo meranie vykonané:

Označenie metodiky	Názov metodiky
STN EN 15259:2010	Ochrana ovzdušia. Meranie emisií zo stacionárnych zdrojov. Požiadavky na úseky a miesta merania, účel a plán merania a na správu o meraní.
STN EN 14792:2018 STN EN 14792/O1:2018	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje emisií. Meranie hmotnostnej koncentrácie oxidov dusíka. Štandardná referenčná metóda: chemiluminiscencia
STN EN 15058:2017	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje emisií. Meranie hmotnostnej koncentrácie oxidu uhľohnatého (CO). Štandardná referenčná metóda: nedisperzívna infračervená spektrometria
STN P CEN/TS 17405:2021	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje emisií. Stanovenie hmotnostnej koncentrácie oxidu uhličitého. Referenčná metóda: infračervená spektrometria
STN P CEN/TS 17021:2017	Stacionárne zdroje emisií. Stanovenie hmotnostnej koncentrácie oxidu siričitého prístrojovými postupmi
STN EN 14789:2018 STN EN 14789/O1:2018	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje emisií. Meranie objemovej koncentrácie kyslíka. Štandardná referenčná metóda: paramagnetizmus
SMEP-03-IPP	Interný pracovný postup vzorkovania tuhých, sypkých a kvapalných materiálov.
SMEP-04-IPP	Interný pracovný postup pre meranie súvisiacich veličín pri meraní emisií.
STN EN ISO 16911-1:2014	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje znečisťovania. Meranie rýchlosti a objemového prietoku plynov v potrubiach. Časť 1: Manuálna referenčná metóda
STN EN 14790:2018	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje emisií. Stanovenie vodných pár v potrubiach. Štandardná referenčná metóda
STN 834712:1987	Ochrana ovzdušia. Stanovenie emisií sírovodíka zo stacionárnych zdrojov.
STN EN ISO 11771:2011	Ochrana ovzdušia. Zisťovanie časovo priemerovaných množstiev emisií a emisných faktorov. Všeobecný postup.

Zoznam použitých emisných meracích systémov, zariadení a referenčných materiálov, použitých pre zistenie reprezentatívneho výsledku oprávneného merania s platnou metrologickou nadväznosťou, je uvedený v prílohe č. 5.

Zoznam právnych predpisov a dokumentov, podľa ktorých bolo meranie pripravované, plánované a vykonané:

- zákon č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov
- vyhláška MŽP SR č. 248/2023 Z. z.
- vyhláška MŽP SR č. 249/2023 Z. z.
- vyhláška MŽP SR č. 299/2023 Z. z.
- integrované povolenie SIŽP IŽP Bratislava č. 3267-33909/2007/Koz/370250406 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien,
- integrované povolenie SIŽP IŽP Bratislava č.: 5996/37/2024-17248/2024/SkP-Z6,Z8,Z11 zo dňa 16.05.2024 a č.: 5996/37/2024-26325/2024 zo dňa 22.07.2024 – súhlas na dočasné užívanie veľkého stacionárneho zdroja znečisťovania ovzdušia na skúšobnú prevádzkustavbu „Intenzifikácia Sulfenaxov na 11 kton – časť: Zvýšenie účinnosti Clausovej jednotky v prevádzke Sulfenaxov“ – etapa I.“
- rozhodnutie ObÚ ŽP v Bratislave č.: ZPO/2006/00479/DUL/III zo dňa 11.04.2006.

5. PODMIENKY PREVÁDZKY POČAS OPRÁVNENÝCH MERANÍ

Počas výkonu merania bola dodržaná prevádzka zariadenia v súlade s technologickými predpismi a STPPaTOO.

- skutočný výkon počas výkonu merania emisií (PS 04):
 - prietok síry: 78,40 kg/h (linka A) / 76,34 kg/h (linka B)
 - nástrek anilínu: 331,96 kg/h (linka A) / 344,32 kg/h (linka B)
 - nástrek benzotiazolu: 41,58 kg/h (linka A) / 37,75 kg/h (linka B)

Prietok síry závisí od výkonu reaktorovej linky, nastaveného polárneho pomeru síry a podľa analýz vofnej síry v tavenine 2-MBT. Nástrek benzotiazolu závisí od výkonu reaktorovej linky, množstva benzotiazolu v zásobníku A 05.02 A, B. Nástrek anilínu závisí od reaktorovej linky a koncentrácie anilínového prúdu.

- skutočný výkon počas výkonu merania emisií (PS 05):
 - množstvo H₂S odplynu: 124,17 m³/h
 - teplota v Clausovej peci: 512,02 °C
 - teplota spaľovacej pece: 711 °C
 - množstvo vyrobenej pary: 354 kg/h, cca 151 °C, cca 402,25 kPa

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukoval iba ako celok a v nezmenenej podobe.

Podrobné hodnoty v prílohe č. 1 (poskytnuté zákazníkom).

V čase 18:00 došlo k zníženiu zaťaženia oboch reaktorových liniek z 250 kg/h čistého anilínu na 220 kg/h čistého anilínu (údaj predložený prevádzkovateľom). Uvedený stav je možné podľa vyjadrenia prevádzkovateľa považovať za závažnú poruchu v technológii. O uvedenom stave neboli pracovníci EKO-TERM SERVIS s.r.o. informovaní, pokračovalo sa teda vo výkone merania emisií SO₂ a odbere vzorky taveniny síry.

6. VÝSLEDKY OPRÁVNENÉHO MERANIA A DISKUSIA

6.1 VYHODNOTENIE PREVÁDZKOVÝCH PODMIENOK POČAS OPRÁVNENÝCH MERANÍ

Počas výkonu merania bola dodržaná obvyklá prevádzka zariadení v súlade s technologickými predpismi a STPPaTOO. Počas doby výkonu merania boli sledované technologicko-prevádzkové parametre zariadení. Počas merania boli zabezpečené stabilné podmienky.

Údaje o kapacite a plánovanom režime prevádzky predmetu OTČ sú uvedené v notifikácii OTČ č. 310/24 zo dňa 04.11.2024 podľa § 58 ods. 5 a ods. 6 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov:

Zdroj ZZOV / Zariadenie ZZOV	Menovitá kapacita / režim prevádzky	Skutočná prevádzka počas merania emisií ¹⁾
Koncová spaľovacia pec B 04.02 (ESS síra)	60 - 190 m ³ /h H ₂ S plynu, resp. SO ₂ , kontinuálny, stabilný, jednorežimový, palivo: zemný plyn naftový, vstupná surovina: odpadový sulfánový odplyn (H ₂ S)	plánovaný výkon 120 - 130 m ³ /h

¹⁾ Počas výkonu merania dňa 11.11.2024 bol plánovaný výkon prevádzky dodržaný (hodnotenie uvedené v kap. „SÚHRN“ aj v prílohe č. 1).

Krátke zhrnutie minimálnych/maximálnych povolených hodnôt sledovaných parametrov a skutočných parametrov počas výkonu diskontinuálneho merania emisií je uvedené v nasledujúcej tabuľke:

Sledovaný parameter	minimum	maximum	skutočne dňa 11.11.2024	Hodnotenie
Prietok H ₂ S (AA30), m ³ /h	-	190	108,2 až 128,3 (AVG = 124,1)	dodržané
Množstvo vzduchu (AA33), m ³ /h	100	500	229,4 až 255,8 (AVG = 249,9)	dodržané
Teplota v Clausovej peci (ABE5), °C	350	550	509,9 až 518,0 (AVG = 512,0)	dodržané
Tlak H ₂ S (AA31), kPa	-	50	5,38 až 7,40 (AVG = 6,86)	dodržané
Dávkovanie anilínu (AA5C / AA8C), kg/h	-	-	300,9 až 359,0 (AVG = 337,9)	-
Dávkovanie CS ₂ (AA58 / AA88), kg/h	-	-	167,3 až 209,6 (AVG = 194,8)	-
Dávkovanie síry (AA63 / AA93), kg/h	-	-	68,2 až 82,2 (AVG = 77,3)	-
Dávkovanie benzotiazolu (AA5E / AA8E), kg/h	-	-	28,1 až 46,9 (AVG = 39,6)	-
Koncentrácia SO ₂ (AA41), g/m ³	-	-	3,17 až 4,66 (AVG (3,47))	-

Podľa vyjadrenia prevádzkovateľa boli všetky sledované parametre technológie počas výkonu diskontinuálneho merania emisií v rámci povolených intervalov. Zmena prevádzkových parametrov je závislá od zmeny dávkovania surovín do reaktora. Pri zvyšovaní/znižovaní dávkovania surovín do reaktora dochádza k výkyvom sledovaných parametrov technológie, v dôsledku čoho došlo v čase 18:45 – 20:00 aj k zvýšeniu hodnôt SO₂ sledovaných prevádzkovým analyzátorom na meranie koncentrácie SO₂ v spalinách (g/m³) a rovnako sledovaných aj kalibrovaným analyzátorom oprávnenej osoby EKO-TERM SERVIS s.r.o., čo je zrejme z grafických priebehov uvedených v prílohe č. 1 (sledovanie vybraných parametrov technológie) a v prílohe č. 7.

Na základe podkladov v kap. 5 (príloha č. 1) môžeme konštatovať, že diskontinuálne meranie hodnôt emisných veličín prebiehalo počas prevádzky zariadení v súlade s platnou dokumentáciou, s dodržaním ustanovenia prílohy č. 2 časti B bodu 1 vyhlášky MŽP SR č. 249/2023 Z. z. a v súlade s plánovaným režimom prevádzky zariadení uvedeným vo vyššie citovanej notifikácii OTČ č. 310/24 zo dňa 04.11.2024. Do vyhodnotenia neboli uvažované hodnoty zistené v časovom intervale 18:48 – 19:47, celkovo bolo vyhodnotených 5 hodinových hodnôt, čo nie je postačujúce pre reprezentatívne stanovenie emisného stupňa síry (odporúčaná požiadavka je 6 až 8 hodín).

Vyhlásenie prevádzkovateľa podľa prílohy č. 10 bodu 4 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov, že počas diskontinuálneho oprávneneho merania zodpovedala prevádzka objektu merania podmienkam oprávneneho merania podľa všeobecne záväzných právnych predpisov a platnej dokumentácie, svojim podpisom potvrdil Kristián Forró. Vyhlásenie prevádzkovateľa je uvedené v prílohe č. 6.

6.2 VÝSLEDKY OPRÁVNENÉHO MERANIA

Hmotnosť ZL (H₂S) zachytených v odobratých vzorkách bola stanovená akreditovaným subdodávateľským laboratóriom EKOLAB s.r.o., Košice, IČO: 316 841 65. Protokol z analytického stanovenia hmotností vybraných meraných ZL vo vzorkách je uvedený v prílohe č. 2.

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovat iba ako celok a v nezmenenej podobe.

V prílohe č. 7 sú tabuľkovou aj grafickou formou vyjadrené jednotlivé výsledky (hodnoty s uvedením počtu a trvania jednotlivých meraní, maximálne a priemerné zistené hodnoty, neistoty merania) pre merané zložky a súvisiace parametre potrebné na stanovenie.

Vyjadrenie emisného stupňa síry (ESS) zahŕňa bilanciu síry na výstupe (priame oprávnené meranie hmotnostného toku SO₂ a H₂S s prepočtom na elementárnu síru v kg/h) a v produkte (priame meranie tekutej síry v troch výtokových miestach Z04.03 A, B, C, kde hmotnostný tok síry v kg/h zisťoval zachytávaním síry do vzorkovnic a ich diferenciálnym vážením a meraním času odberu tekutej síry). Vyhodnotenie ESS je v prílohe č. 7/5.

6.3 OVERENIE DÓVERYHODNOSTI

Podľa odporúčaní prílohy č. 2 časti C bod 2 a časti D vyhlášky MŽP SR č. 249/2023 Z. z. bol určený počet jednotlivých meraní hodnôt emisných veličín. Dĺžka periódy a odporúčaný počet jednotlivých meraní je uvedený v nasledujúcej tabuľke.

Počet jednotlivých meraní (N):

Charakter technológie	Druh merania	Metóda merania	Meraná/odoberaná ZL	Počet jednotlivých meraní / trvanie periódy	
				Odporúčaný	Skutočne
kontinuálna, emisne ustálená	periodické	prístrojová	CO, NO _x , SO ₂	3 / 30 - 59 min.	6 / 60 min.
		manuálna	H ₂ S	3 / 30 - 59 min.	3 / 30 min.

Počet jednotlivých meraní (N):

Charakter technológie	Druh merania	Veličina	Meraná/odoberaná ZL	Počet jednotlivých meraní / trvanie periódy	
				Odporúčaný	Skutočne
kontinuálna, emisne ustálená	periodické	stupeň odsírenia	SO ₂ ako ESS	1 / 6 - 8 hod	1 / 6 hod

Periodické oprávnené meranie bolo vykonané podľa metódik a právnych predpisov uvedených v kap. 4 s nasledujúcimi odchýlkami:

- Meranie rýchlostí prúdenia (diferenciálnych tlakov) bolo vykonané s odchýlkou od požiadaviek čl. 6.2.1 písm. c) bodu 3) normy STN EN 15259:
„c) merania vo všetkých odberových bodoch definovaných v 8.2 a v prílohe D musia preukázať, že prúd plynu v odberovej rovine spĺňa tieto požiadavky:
3) minimálna rýchlosť v závislosti od použitej metódy merania prietoku (pri Pitotových trubiciach diferenciálny tlak väčší ako 5 Pa)“.

V potrubí boli pomocou Pitot-Prandtlvej sondy zistené hodnoty diferenciálneho tlaku 3 až 4 Pa. Vzhľadom k vysokej teplote odpadového plynu (cca 350 °C) nebolo možné použiť alternatívnu metódu merania rýchlostí prúdenia odpadového plynu (napr. anemometer v kombinácii s vrtulkovou sondou - teplotné obmedzenie použitia do 180 °C - krátkodobé meranie). Rýchlosť prúdenia spaľín nie je možné vypočítať ani z množstva a druhu spaľovaného paliva/surovinu.

V čase 18:00 došlo k zníženiu zaťaženia oboch reaktorových liniek z 250 kg/h čistého anilínu na 220 kg/h čistého anilínu (údaj predložený prevádzkovateľom). Všetky sledované technologické parametre výroby boli aj v tomto časovom úseku v rámci povolených / žiadaných intervalov. Uvedená zmena však mala výrazný vplyv na výsledné hodnoty hmotnostných koncentrácií a tokov SO₂, kontinuálne meraných prostredníctvom analyzátora PG 350 (interné ozn. 6), ktorého merací rozsah pre SO₂ je 3000 cm³/m³ (datalogger je schopný zaznamenať hodnoty max. 3120 cm³/m³ (8937 mg/m³)). Na displeji analyzátora boli občasne indikované hodnoty na úrovni cca 4100 cm³/m³ (cca 11 280 mg/m³). Z uvedeného dôvodu nie je vyhodnotená posledná, 6. perióda merania koncentrácie SO₂. Pre porovnanie dodržania EL pre SO₂ a ESS bolo použitých 5 platných hodín (od 13:48 do 18:47). Uvedené skutočnosti sú potvrdené aj hodnotami SO₂, ktoré kontinuálne zaznamenáva prevádzkový analyzátor na meranie koncentrácie SO₂ v spalínach (g/m³). Aj keď predmetný prevádzkový analyzátor nemá platnú metrologickú nadväznosť a nie je v pravidelných intervaloch podrobený kalibrácii, z grafického priebehu v prílohe č. 1 je zrejmé, že znížením prietoku anilínu a H₂S došlo k zvýšeniu hodnôt koncentrácií SO₂ (g/m³).

Odôvodnená hodnota neistoty pre najvyššiu hodnotu merania/odberu je ohodnotená na základe platného osvedčenia o akreditácii č. S-188, vydaného Slovenskou národnou akreditačnou službou pre daný objekt skúšky, zavedenú metódu a rozsah merania. Hodnota neistoty merania objemového prietoku bola z dôvodu vyššie uvedenej odchýlky navýšená o 10 %. Uvedené skutočnosti boli premietnuté do výpočtov.

Pred meraním/odberom vzorky ZL bola vykonaná skúška tesnosti použitého kontinuálne merajúceho emisného meracieho systému (ďalej tiež „EMS“) kontrolou fittingov. Použitý kontinuálne merajúci EMS a odberová aparatúra vyhoveli skúškam tesnosti.

Počet odberových bodov pre reprezentatívne stanovenie hmotnostnej koncentrácie a hmotnostného toku bol zvolený podľa požiadaviek STN EN 15259:2010.

Pre validáciu odberov vzoriek meraných ZL (H₂S) bol vykonaný slepý odber. Porovnaním výsledku slepého odberu H₂S (príloha č. 2 a príloha č. 7) s normatívnymi požiadavkami použitých metód môžeme konštatovať, že odbery ZL z odpadového plynu sú platné.

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovat iba ako celok a v nezmenenej podobe.

Podmienky prostredia meracích EMS a odberových aparátúr (umiestnených napr. v meracom vozidle):

Meracie zariadenie	teplota prostredia (°C)		vlhkosť okolitého vzduchu (% rh)	
	požiadavka	skutočný interval	požiadavka	skutočný interval
HORIBA PG 350 (6)	0 až 40	16,8 - 19,3	max. 90	< 67,6
PRIETOKOMER (12)	0 až 40	15,5 - 18,5	max. 95	< 67

Za účelom kontroly driftu v nulovom a referenčnom bode bolo pred a po meraní vykonané overenie EMS certifikovaným referenčným materiálom (kalibračným plynom). Zoznam použitých referenčných materiálov je uvedený v prílohe č. 5. Zistenie driftov jednotlivých meraných zložiek a vyhodnotenie bolo vykonané podľa príslušnej metodiky. Protokol z vyhodnotenia driftov nulového a referenčného bodu pre analyzátor HORIBA PG 350 (6) je v prílohe č. 8.

Kalibrácia použitých meracích a odberových zariadení bola vykonaná v laboratórnych podmienkach v súlade s harmonogramom kalibrácií. Kalibračné certifikáty pre použité meradlá sú vedené u metrológa spoločnosti EKO-TERM SERVIS s.r.o. Kópia kalibračného certifikátu analyzátora HORIBA PG 350 (6), ktorý bol použitý počas merania emisií SO₂, sú uvedené v prílohe č. 9.

Úplný výpočet výsledku oprávneného merania emisií ZL vrátane použitých vzťahov, koeficientov a konštánt a neistôt je v elektronickej časti správy z merania. Pre znečisťujúcu látku SO₂ je úplný výpočet výsledku oprávneného merania a odôvodnené ohodnotenie neistoty uvedené v prílohe č. 10.

Prvotné záznamy o meraní/odbere vzorky PCDD/F sú uvedené v archívnej zložke správy z merania. Prvotný záznam o meraní/odbere vzorky OP je v prílohe č. 11 správy z merania.

6.4 NÁZORY A INTERPRETÁCIE

Reprezentatívne hmotnostné toky boli zistené počas výrobnoprevádzkového režimu daného zariadenia nastaveného prevádzkovateľom. Reprezentatívnosť z pohľadu tvorby celoročných emisií ZL vypustených do ovzdušia bude posúdená v rámci konania o poplatkoch medzi územne príslušným orgánom ochrany ovzdušia a prevádzkovateľom.

Požiadavky:

1. Je potrebné vykonať opakované oprávnené meranie/stanovenie ESS v legislatívne požadovanom rozsahu (6 – 8) hodín počas ustálenej prevádzky zdroja znečisťovania ovzdušia.
2. Je potrebné pripraviť vhodnejšie miesto vzorkovania taveniny síry z výtokových miest Z04.03.A, Z04.03.B a Z04.03.C a vhodnejšie pomôcky na záchyt taveniny síry tak, aby bolo možné bezproblémovo a reprezentatívne odobrať väčší objem vzorky taveniny síry počas dlhšieho časového úseku. Zabezpečí sa tak dosiahnutie vyššej presnosti sledovania prietoku taveniny nezávislým odberom prostredníctvom oprávnenej osoby.

Ing. Jaroslav Smolej

Osoba zodpovedná za oprávnenú technickú činnosť podľa § 58 ods. 7 písm. b) a písm. d) bodu 2 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov

Schválil konateľ spoločnosti

Štatutárny zástupcu oprávnenej osoby podľa § 58 ods. 7 písm. b) a písm. d) bodu 1 zákona č. 146/2023 Z. z. v znení neskorších predpisov

(meno, priezvisko štatutárneho zástupcu je uvedené v KEP)

Správa podpísaná KEP (kvalifikovanými elektronickými podpismi).

Táto správa sa môže bez súhlasu skúšobného laboratória reprodukovat iba ako celok a v nezmenenej podobe.

