

SNAS

Reg. No. 226/N-002



SNAS

Reg. No. 226/S-188

SPRÁVA O OPRÁVNENOM MERANÍ EMISÍ

TOC ako VOC

z technologického zariadenia v prevádzke „Výroba AOCD-86“ spoločnosti Duslo, a.s.

Názov akreditovaného skúšobného laboratória / oprávnenej osoby podľa § 20 ods. 2 písm. a) zákona č. 137/2010 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov: **EKO-TERM SERVIS s. r. o.**
Napájadlá 11/2743, 040 12 Košice
IČO: 31 695 671

Číslo správy: **02/515/2020** Dátum vydania správy: **27.11.2020**

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

Miesto / lokalita: **prevádzka Výroba AOCD-86, areál Duslo a.s., Šaľa**

Druh oprávnenej technickej činnosti: **Oprávnené meranie hodnoty veličiny, ktorou je vyjadrený emisný limit a hodnoty súvisiacej stavovej/referenčnej veličiny, ktorá sa vzťahuje priamo na emisie podľa § 20 ods. 1 písm. a) bodu 1 zákona č. 137/2010 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov
Oprávnené meranie hodnoty veličiny, ktorou je vyjadrený hmotnostný tok (HT), s ktorého použitím sa vypočítava množstvo emisií podľa § 20 ods. 1 písm. a) bodu 3 zákona č. 137/2010 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov.**

Číslo a dátum objednávky/Zmluvy: **Zmluva č. 2620562415 zo dňa 25.08.2020**

Deň oprávnenej technickej činnosti: **11.11.2020**

Osoba zodpovedná za oprávnenu technickú činnosť - vedúci technik podľa § 20 ods. 3 zákona č. 137/2010 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov: **Ing. Tomáš Kuskulič, PhD.**
Rozhodnutie MŽP SR o vydaní osvedčenia zodpovednej osoby č. 46109/2014 zo dňa 07.10.2014

Správa obsahuje: **6 strán**
5 príloh

Účel oprávneného merania:

1. Periodické oprávnené meranie emisií za účelom zistenia údajov o dodržaní určených emisných limitov technologického zariadenia podľa § 8 ods. 4 písm. c) bodu 1 vyhlášky MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov, určené rozhodnutím SIŽP Bratislava č. 2089-34898/2007/Goc/370211506 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.
2. Periodické oprávnené meranie reprezentatívneho hmotnostného toku (RHT) podľa § 3 ods. 5 písm. b) a § 3 ods. 10 vyhlášky MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov.
Účel konania – postup výpočtu množstva emisie schválený rozhodnutím OÚŽP Šaľa č. A/2005/01108 zo dňa 07.10.2005.

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

SÚHRN

Periodické oprávnené meranie emisií za účelom zistenia údajov o dodržaní určených emisných limitov technologického zariadenia podľa § 8 ods. 4 písm. c) bodu 1 vyhlášky MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov, určené rozhodnutím SIŽP IŽP Bratislava č. 2089-34898/2007/Goc/370211506 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.

Prevádzka:		Výroba AOCD-86 VAR PCZ: 0880004							
Čas prevádzky:		prevádzka: podľa požiadaviek na výrobu technológia: diskontinuálna výkon/kapacita: 0,139 kg/h suroviny: difenylamín, bieliaca hlinka, α -metylstyren, dusík							
Zdroje/zariadenia vzniku emisií:		Výroba AOCD-86 / Kondenzátor E103							
Merané zložky:		TOC ako VOC (α -metylstyren)							
Výsledky merania:		hmotnostná koncentrácia (ďalej len „C“) v mg/m ³ hmotnostný tok (ďalej len „HT“) v g/h							
Meraná zložka	N	Priemerná hodnota		Maximum		Emisný limit ²⁾		Režim s najvyššími emisiami [áno/nie]	Upozornenie na súlad/nesúlad ²⁾
		(C) [mg/m ³] ¹⁾	(HT) [g/h]	(C) [mg/m ³] ¹⁾	(HT) [g/h]	(C) [mg/m ³] ¹⁾	(HT) [g/h]		
Zdroje/zariadenia vzniku emisií:		Kondenzátor E103 Počas merania: 103,6 %-ný výkon							
TOC ako VOC ³⁾ (α -metylstyren)	3	2664 ; < 6 ⁴⁾	< 6 ⁴⁾	2751 ; < 6 ⁴⁾	< 6 ⁴⁾	100 ; 500	áno ⁵⁾	súlad	

- 1) Stavové podmienky vyjadrenia hmotnostnej koncentrácie: 0 °C, 101,325 kPa, suchý plyn.
- 2) Emisné limity (ďalej tiež „EL“), podmienky ich platnosti a požiadavky dodržania určené rozhodnutím SIŽP IŽP Bratislava č. 2089-34898/2007/Goc/370211506 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.
- 3) Hodnoty TOC boli prepočítané na α -metylstyren pomocou stechiometrického koeficientu 1,09.
- 4) Takto vyjadrené hodnoty HT sú vypočítané z hodnôt rýchlosti prúdenia odpadového plynu pod detekčným limitom meradla rýchlosti prúdenia – vrťového anemometra (DL = 0,4 m.s⁻¹). Podrobnejší komentár v kapitole 6.4.
- 5) Hodnotenie emisne najnevýhodnejšieho režimu a výkonových parametrov zariadenia. Výsledky zodpovedajú režimu prevádzky zariadení, ktorý nastavil zákazník/prevádzkovateľ zdroja ZZov. Informácie o čase (režime) prevádzky poskytol zákazník. Sledovanie ďalších vybraných prevádzkových parametrov počas merania je uvedené v kap. 5.

Periodické oprávnené meranie reprezentatívneho hmotnostného toku (RHT) podľa § 3 ods. 5 písm. b) a § 3 ods. 10 vyhlášky MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov.

Účel konania – postup výpočtu množstva emisie schválený rozhodnutiami OÚŽP Šaľa č. A/2005/01108 zo dňa 07.10.2005.

Prevádzka:		Výroba AOCD-86 VAR PCZ: 0880004				
Čas prevádzky:		prevádzka: podľa požiadaviek na výrobu technológia: diskontinuálna výkon/kapacita: 0,139 kg/h suroviny: difenylamín, bieliaca hlinka, α -metylstyren, dusík				
Číslo zdroja/zariadenia vzniku emisií:		Výroba AOCD-86 / Kondenzátor E103				
Merané zložky:		TOC ako VOC (α -metylstyren)				
Výsledky merania:		reprezentatívny hmotnostný tok (ďalej len „RHT“) v g/h hmotnostný tok (ďalej len „HT“) v g/h				
Meraná zložka	N	Priemerná hodnota	Maximum	Emisný limit	Reprezentatívny režim [áno/nie]	Upozornenie na súlad/nesúlad
		(RHT) [g/h]	(HT) [g/h]	-		
Zdroje/zariadenia vzniku emisií:		Kondenzátor E103 Počas merania: 103,6 %-ný výkon				
TOC ako VOC ³⁾ (α -metylstyren)	3	< 6 ²⁾	< 6 ²⁾	-	áno ³⁾	-

- 1) Hodnoty TOC boli prepočítané na α -metylstyren pomocou stechiometrického koeficientu 1,09.
- 2) Takto vyjadrené hodnoty RHT/HT sú vypočítané z hodnôt rýchlosti prúdenia odpadového plynu pod detekčným limitom meradla rýchlosti prúdenia – vrťového anemometra (DL = 0,4 m.s⁻¹). a môžu byť použité ako podklad pre výpočet množstva emisií za sledované obdobie len so súhlasom územne príslušného orgánu štátnej správy starostlivosti o životné prostredie. Podrobnejší komentár v kapitole 6.4.
- 3) Výsledky sú reprezentatívne pre režim prevádzky nastavený prevádzkovateľom. Sledovanie vybraných prevádzkových parametrov počas výkonu merania je uvedené v kapitole č. 5.

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

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 § 20 ods. 8 písm. a) zákona č. 137/2010 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov je správa o výsledkoch oprávneného merania na úradné účely konania pred orgánmi ochrany ovzdušia alebo správnyimi orgánmi v integrovanom povolení 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).

1. OPIS ÚČELU OPRAVNENÉHO MERANIA

<i>Určenie emisného limitu</i>	
vymedzenie zariadenia / časti zdroja	Kategorizácia zdroja podľa vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov: 4. CHEMICKÝ PRIEMYSEL 4.16.1 Výroba gumárenských pomocných prípravkov
hodnoty limitov preukazovaných týmito meraním	TOC ako VOC (α -metylstyren): 100 mg/m ³ alebo 500 g/h
platnosť – vyjadrenie (jednotka) veličiny	hmotnostná koncentrácia pri štandardných stavových podmienkach (101,325 kPa; 0 °C), suchý plyn
ďalšie špecifické podmienky platnosti EL	nie sú určené
miesto platnosti EL	odplyn z kondenzátora E103
<i>Požiadavky dodržania emisného limitu</i>	
určené požiadavky	určené rozhodnutiami SIŽP IŽP Bratislava č. 2089-34898/2007/Goc/370211506 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien.
zohľadňovanie neistoty	nezohľadňuje sa
<i>Osobitné podmienky oprávneného merania, ktoré sa vzťahujú na výrobnoprevádzkový režim alebo na požiadavky dodržania EL.</i>	
skrátenej text povolenej osobitnej podmienky	osobitné podmienky nie sú určené.
Predchádzajúce poznatky o zariadení:	
- Kópia plánu emisného merania je uvedená v prílohe č. 1 správy.	
Údaje poskytnuté zákazníkom (v súlade s čl. 7.8.2.2 normy STN EN ISO/IEC 17025):	
<ul style="list-style-type: none"> - VAR PCZ - údaje času (režimu) prevádzky - menovité a skutočné výkonové parametre počas výkonu merania (z 11.11.2020 - uvedené v kap. 5) - STPP a TOO - rozhodnutie SIŽP IŽP Bratislava č. 2089-34898/2007/Goc/370211506 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien - rozhodnutie OÚŽP Šafa č. A/2005/01108 zo dňa 07.10.2005 	

2. OPIS PREVÁDZKY A SPRACÚVANÝCH MATERIÁLOV

2.1 OPIS PREVÁDZKY

Výroba Dusantoxu 86

Dusantox 86 je kondenzačný produkt α -metylstyrenu s difenylaminom. Výroba sa skladá z operácií alkylácia a destilácia.

Alkylácia: reakcia prebieha v reakčnom kotle A 101 A. Do kotla sa dávkuje potrebné množstvo difenylaminu a bieliacej hlinky, ktorá pôsobí ako katalyzátor. Obsah kotla sa zohreje na 115 – 120 °C. Do kotla sa pridá α -metylstyren. Po doreagovaní sa obsah prečerpá do reaktora A 101 B na filtráciu a destiláciu prchavých podielov.

Destilácia: po naplnení reaktora sa uvedie do chodu miešadlo. Čerpadlom P 102 B suspenzia cirkuluje cez filter F 101 späť do reaktora. Teplota sa udržiava v rozmedzí 118 – 120 °C. Na filtračnej tkanine sa zachytáva bieliaca hlinka, kým obsah tuhých častíc vo filtráte neklesne pod 0,1 %. Súčasne s filtráciou prebieha destilácia prchavých podielov. Po ukončení destilácie a vyprázdnení reaktora sa filtračný koláč suší cca 25 min. dusíkom.

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

2.2 SUROVINY A PALIVÁ

Používané suroviny: difenylamín, bieliaca hlinka, α -metylstyren, dusík.

2.3 ODPADOVÉ PLYNY A ZARIADENIA NA ZNIŽOVANIE EMISÍÍ

Neskondenzované podiely z E103 sú odvádzané bez čistenia cez protišlahovú poistku do atmosféry.

3 OPIS MIESTA OPRÁVNENÉHO MERANIA

Miesto merania je umiestnené na vertikálnom úseku potrubia s priemerom 0,035 m pred protišlahovou poistkou. Hodnoty Δp v mieste vypúšťania odpadového plynu sú menšie ako 5 Pa a zároveň rýchlosť prúdenia odpadového plynu je menšia ako detekčný limit použitého vrtulového anemometra ($DL = 0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Tento fakt nie je spôsobený nevhodnou voľbou miesta merania ale charakterom technológie a funkcie protišlahovej poistky. Prístup na miesto merania je z podlahy poschodia. Schémy zariadení a miesta merania sú uvedené v prílohe č. 2 správy.

4 MERACIE A ANALYTICKÉ METÓDY A VYBAVENIE

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 ISO 16911-1:2014	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje znečisťovania. Meranie rýchlosti a objemového prietoku plynov v potrubiach. Časť 1: Manuálna referenčná metóda
STN EN 12619:2013	Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje znečisťovania. Meranie hmotnostnej koncentrácie celkového plynného organického uhlíka. Kontinuálna metóda s plameňovo-ionizačným detektorom
STN EN ISO 11771:2011	Ochrana ovzdušia. Zisťovanie časovo spriemerovaných množstiev emisií a emisných faktorov. Všeobecný postup.
SMEP-04-IPP	Interný pracovný postup pre meranie súvisiacich veličín pri meraní emisií.
SMEP-05-IM	Interná metodika pre zisťovanie vlhkosti odpadových plynov vlhkosťnými sondami založenými na elektricko-kapacitnom princípe.

Zoznam použitých emisných meracích systémov a zariadení pre zistenie reprezentatívneho výsledku oprávneného merania s platnou metrologickou nadväznosťou je uvedený v prílohe č. 3 tejto správy.

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

- zákon č. 137/2010 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov,
- zákon č. 39/2013 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov,
- vyhláška MŽP SR č. 410/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov,
- vyhláška MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov,
- vyhláška MŽP SR č. 60/2011 Z. z.,
- rozhodnutie SIŽP IŽP Bratislava č. 2089-34898/2007/Goc/370211506 zo dňa 29.10.2007 v znení neskorších zmien,
- rozhodnutie OÚŽP Šala č. A/2005/01108 zo dňa 07.10.2005.

5 PODMIENKY PREVÁDZKY POČAS OPRÁVNENÝCH MERANÍ

5.1 PREVÁDZKA

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

Dňa 11.11.2020 v čase 14:30-16:00 hod. bola v chode alkylácia v. č. 231 v reaktore A 101A, TIRC108 135°C, dávkovanie alkylačného činidla α -metylstyren LfIRCS105 zo 72-43%.

Destilácia prchavých podielov v. č. 230 A 101B TIRC112 121°C a filtrácia v. č. 230 v F 101.

Tabuľka porovnania projektovaných (menovitých) a skutočných parametrov počas výkonu merania:

Účel	Zariadenie	Výrobná kapacita		Časový interval
		projektované	skutočne	
preukázanie dodržania EL a zistenie množstva emisie	kondenzátor E103	0,139 kg/h	0,144 kg/h	11.11.2020 14:30 - 16:00

6 VÝSLEDKY OPRÁVNENÉHO MERANIA A DISKUSIA

6.1 VYHODNOTENIE PREVÁDZKOVÝCH PODMIENOK POČAS OPRÁVNENÝCH MERANÍ

Na základe vyššie uvedených údajov môžeme konštatovať, že diskontinuálne oprávnené meranie emisií prebiehalo počas menovitej výrobnéj kapacity zariadenia, pri ktorej sa obvykle prevádzkuje, v súlade s dodržaním ustanovenia prílohy č. 2 časti B bodu 1 k vyhláške MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov.

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

Vyhlasenie prevádzkovateľa podľa prílohy č. 3 bodu 5 zákona č. 137/2010 Z. z. o ovzduší v znení neskorších právnych predpisov, že počas výkonu oprávnenej technickej činnosti zodpovedala prevádzka objektu merania podmienkam oprávneného merania podľa všeobecne záväzných právnych predpisov a platnej dokumentácie, svojím podpisom potvrdila Ing. Zuzana Gocníková, vedúca odd. OPPaIP. Vyhlasenie prevádzkovateľa je v archívnej zložke správy z merania.

6.2 VÝSLEDKY OPRÁVNENÉHO MERANIA

V prílohe č. 4 sú tabuľkovou 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.

V prílohe č. 5 je grafický priebeh koncentrácií PZL meraných s použitím kontinuálne merajúcich EMS, vyjadrených pri štandardných stavových podmienkach v suchom plyne a priebeh teploty OP.

6.3 OVERENIE DÔVERYHODNOSTI

Podľa požiadaviek § 3 ods. 10 a podľa odporúčaní prílohy č. 2 časti D vyhlášky MŽP SR č. 411/2012 Z. z. v znení neskorších právnych predpisov bol určený počet jednotlivých meraní hodnôt emisných veličín. Dĺžka periódy a odporúčaný počet jednotlivých meraní je uvedený v nasledujúcej tabuľke.

Počet jednotlivých meraní (N):

Technológia	Druh merania	Metóda merania	Merané ZL	Počet jednotlivých meraní / trvanie periódy	
				Odporúčaný	Skutočne
jednorežimová, diskontinuálna	periodické meranie	prístrojová	TOC ako VOC	3 / 30 až 59 min	3 / 30 min

Oprávnené meranie bolo vykonané podľa metodík a právnych predpisov uvedených v kap. 4 bez odchýlok.

Pred meraním vzorky ZL z OP bola vykonaná skúška tesnosti použitých EMS (kontrola fittingov).

Za účelom kontroly driftu v nulovom a referenčnom bode bolo pred meraním vykonané nastavenie a po meraní overenie EMS certifikovaným referenčným materiálom (kalibračným plynom). Zistenie driftov jednotlivých meraných zložiek a vyhodnotenie bolo vykonané podľa príslušnej metodiky.

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

Meracie zariadenie	teplota prostredia (°C)		vlhkosť prostredia (% rh)	
	požiadavka	skutočný interval	požiadavka	skutočný interval
ThermoFID	-5 až 40	8 - 10	< 90	65 - 70

Prvotné záznamy o meraní/odbere vzorky OP sú v archívnej časti zložky správy z merania.

Úplný výpočet výsledku oprávneného merania emisií ZL s neistotami vrátane použitých vzťahov, koeficientov, konštánt a neistôt je v elektronickej podobe v archívnej zložke správy z merania.

Kalibrácia použitých meracích a odberových zariadení bola vykonaná v laboratórnych podmienkach v súlade s harmonogramom kalibrácií.

6.4 NÁZORY A INTERPRETÁCIE A ODPORÚČANIA

Vo výduchu kondenzátora E103 nebolo možné vykonať meranie rýchlosti prúdenia odplynu z nasledujúcich dôvodov:

- hodnota Δp v mieste vypúšťania je menšia ako 5 Pa,
- rýchlosť prúdenia v mieste vypúšťania je menšia ako $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, čo je detekčný limit použitého vrtuľového anemometra.

Vyššie uvedené fakty sú dôsledkom správnej činnosti zariadení. Pokiaľ kondenzátor pracuje správne, dochádza ku kondenzácii pár v takej miere, že nedochádza takmer k žiadnej tvorbe odplynov. Zároveň činnosť protišlahovej poistky zabraňuje vypúšťaniu tak malého množstva vznikajúcich odplynov, pokiaľ technologické zariadenia pracujú v bezporuchovom stave a dochádza ku kondenzácii pár. Správnu činnosť zariadenia dokladuje aj nameraná zvyšková vlhkosť odplynu, konkrétne 0,17 % obj., čo je hodnota blízka ideálnej vlhkosti za kondenzátorom, ktorá predstavuje 0 % obj. Prietok cez protišlahovú poistku by bolo možné namerať len v prípade poruchového stavu zariadení.

Reprezentatívne hmotnostné toky boli zistené počas výrobo-prevádzkového 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.

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