



Izvještaj br. I-1132-28-24-KM

**PROVJERA ISPRAVNOSTI - KONTROLA SUSTAVA ZA
KONTINUIRANO MJERENJE EMISIJE ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI
U ZRAK IZ ISPUSTA PROCESNE 321-F-1 (TOPPING III)
INA d.d. Rafinerija nafte Rijeka, Urinj bb, 51221 Kostrena**

Nepokretni izvor emisija:

POGON TOPPING III

Izvor: DIMNJAK PROCESNE PEĆI 321-F-1

Zagreb, prosinac 2024.

Izvještaj se bez pismenog odobrenja ne smije reproducirati

Obrazac LME-O-110b/izdanje 01

Izvođač –akreditirani
Ispitni laboratorij:

METROALFA d.o.o.
Laboratorij za mjerjenje emisija i ispitivanje kvalitete zraka (LME)
Karlovačka cesta 4L, 10000 Zagreb
Tel +385 (01) 5555 740
e-mail: metroalfa@metroalfa.hr

Izvještaj broj:

I-1132-28-24-KM

Naručitelj:

STSI – Integrirani tehnički servisi d.o.o.
Lovičevičeva 4
10 000 Zagreb

Lokacija mjerjenja:

INA d.d. Rafinerija nafte Rijeka,
Urinj bb,
51 221 Kostrena

Vrsta mjerjenja:

Provjera ispravnosti (AST) - kontrola sustava za kontinuirano
mjerjenje emisija na nepokretnom izvoru emisija

Radni nalog:

1132-2024

Narudžbenica broj:

-

Datum mjerjenja:

11.10.2024.

Datum izvještaja:

09.12.2024.

Ukupan broj stranica:

18

Svrha:

Svrha kontrolnog mjerjenje na nepokretnom izvoru je provjera
ispravnosti kalibracije na uređajima za kontinuirano mjerjenje emisija
prema Pravilniku o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz
nepokretnih izvora (N.N. br. 47/21)

Mjerena obavili:

Tehnički voditelj:

Petar Uremović, mag.ing. petrol.

Ispitivač:

Lovro Perković, sss.

Pomoći ispitivač:

Edi Martinez, mag. ing. mech.

Izvještaj izradio:

Tehnički voditelj:

Petar Uremović, mag.ing. petrol.



M.P.

Voditelj LME:



Željko Kelis, dipl.ing.kem.teh.

SADRŽAJ

1	DEFINIRANJE NALOGA	4
1.1	NARUČITELJ	4
1.2	KORISNIK.....	4
1.3	NEPOKRETNI IZVOR NA KOJIMA SE OBAVLJA KALIBRACIJA	4
1.4	DATUM MJERENJA.....	4
1.4.1	<i>Datum prethodne kalibracije sustava za kontinuirano mjerjenje</i>	<i>4</i>
1.5	PREDMET I OPSEG ISPITIVANJA	4
1.6	NOSITELJ NALOGA	5
2	AUTOMATSKI MJERNI SUSTAVI (AMS).....	6
2.1	OSNOVNI PODACI O AUTOMATSKIM MJERNIM SUSTAVIMA (AMS).....	6
2.2	INTERNA KONTROLA AUTOMATSKIH MJERNIH SUSTAVA.....	7
3	REZULTATI MJERENJA	7
3.1	RADNI UVJETI IZVORA EMISIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U ZRAK.....	7
3.2	PRIKAZ REZULTATA MJERENJA	8
3.2.1	<i>Izvor: Z6 - dimnjak procesne peći 321-H-001 (Topping 3).....</i>	<i>9</i>
3.2.1.1	Ugljik (II) oksid (CO) – standardna referentna metoda.....	9
3.2.1.2	Kisik (O ₂) – standardna referentna metoda.....	10
3.2.1.3	Dušikovi oksidi kao NOx – standardna referentna metoda.....	11
3.2.1.4	Sumporov dioksid (SO ₂) – standardna referentna metoda.....	12
3.2.1.5	Krute čestice - standardna referentna metoda	13
3.2.1.6	Temperatura otpadnih plinova - standardna referentna metoda	14
3.2.1.7	Volumni protok otpadnih plinova – standardna referentna metoda.....	15
3.3	SAŽETAK REZULTATA MJERENJA	16
4	ZAKLJUČAK	17
5	PRILOZI	18
5.1	PRILOG 1 – KOPIJE DOKUMENTACIJE ODRŽAVANJA AMS	18

1 DEFINIRANJE NALOGA

1.1 NARUČITELJ

STSI – Integrirani tehnički servisi d.o.o., Lovinčevičeva 4, 10 000 Zagreb

1.2 KORISNIK

INA d.d. Rafinerija nafte Rijeka, Urinj bb, 51 221 Kostrena

1.3 NEPOKRETNI IZVOR NA KOJIMA SE OBAVLJA KALIBRACIJA

Z6 - dimnjak procesne peći 321-H-001 s izmjenjivačem topline APH 321-E-40 (Topping III)

1.4 DATUM MJERENJA

Provjera sustava za kontinuirano mjerjenje obavljena je 11.10.2024., u vremenu od 12:00 - 19:00 h.

1.4.1 Datum prethodne kalibracije sustava za kontinuirano mjerjenje

16.08.- 18.08.2023. i 22.08.- 24.08.2023. od tvrtke Metroalfa d.o.o., Izvještaj broj (I-767-28-23) - QAL2 test sustava za kontinuirano mjerjenje emisija.

1.5 PREDMET I OPSEG ISPITIVANJA

Predmet naloga je kontrola kalibracije sustava za kontinuirano mjerjenje emisije onečišćujućih tvari u zrak, na dimnjaku procesne peći 321-F-1.

Sustav za kontinuirano mjerjenje emisija mjeri sljedeće parametre, koji su bili predmet kontrole:

Izvor: dimnjak procesne peći 321-F-1 s izmjenjivačem topline APH 321-E-40

- emisijske koncentracije sumpornog dioksida (SO_2 , u mg/m^3),
- emisijske koncentracije NO izraženog kao NO_2 (NO_2 , u mg/m^3),
- emisijska koncentracija ugljik (II) oksida (CO , u mg/m^3),
- koncentracija kisika u dimnim plinovima (O_2 u % vol.),
- emisijska koncentracija krutih čestica (u mg/m^3),
- brzina strujanja otpadnih plinova (v, u m/s),
- temperatura otpadnih plinova (T, u $^{\circ}\text{C}$);

Kontrolu kalibracije sustava za kontinuirano mjerjenje smo obavili po postupku iz standarda HRN EN 14181:2014 (metoda AST) u sljedećim koracima:

- paralelna (istovremena) mjerjenjima pojedinog parametra primjenom standardne referentne metode (SRM) i automatskog mjernog sustava (AMS),
- usporedba rezultata SRM i AMS - statistička obrada rezultata mjerjenja primjenom AST testa prema normi HRN EN 14181:2014,
- AST test podrazumijeva test varijabilnosti i valjanost kalibracijske krivulje primijenjene na AMS-u temeljem prošlog umjeravanja AMS-a.

Rezultati mjerjenja i mjerna oprema koja je korištena za mjerjenje emisija onečišćujućih tvari u zrak je navedena u izvještaju I-1132-28-24 RM.

1.6 NOSITELJ NALOGA

Tehnički voditelj:

Petar Uremović, mag.ing. petrol.

2 AUTOMATSKI MJERNI SUSTAVI (AMS)

2.1 OSNOVNI PODACI O AUTOMATSKIM MJERNIM SUSTAVIMA (AMS)

Za mjerjenje koncentracija praškaste tvari koristi se uređaj SICK DUSTHUNTER T100 (DHT-T10 sender/receiver jedinica; DHT-R00 reflektor)

Mjerjenje se obavlja in situ – difuzija svjetlosti. Podaci AMS koji se koriste u QAL2 testu su koncentracije vlažnog plina na realnim uvjetima tlaka i temperature (uvjetima temperature i tlaka u dimnjaku).

Za mjerjenje protoka SICK FLOWSIC 100 (Primopredajna jedinica FLSE100-H-AC 55TITI)

Dimnjak istok: Senzor1-1323 8514, Senzor2-13238515

Dimnjak zapad: Senzor1-0914 8530, Senzor2- 0914 8531

Mjerjenje se obavlja in situ. Podaci AMS koji se koriste u QAL2 testu su protoci vlažnog plina normirani na tlak i temperaturu.

Za analizu CO, NO, SO₂, O₂ koristi se uređaj ULTRAMAT 23 firma SIEMENS.

Metoda određivanja SO₂, CO i NO apsorpcija infracrvene svjetlosti, a za kisik elektrokemijski senzor. Uređaji su smješteni u klimatiziranom kontejneru u podnožju dimnjaka peći. Otpadni plinovi se dovode do analizatora grijanom linijom čime je onemogućena kondenzacija. Analiza plinova se odvija na temperaturi od 180 °C (vlažni plin). Otpadni plin se hlađi na 4 °C te se istovremeno odvaja vлага, čija se količina ne mjeri. Suhu plinove se odvode u analizator.

Podaci AMS koji se koriste u QAL2 testu su koncentracije suhog plina normirane na tlak i temperaturu.

Prije provjere je obavljen „Functional test“ AMS-a.

Tablica 1: Mjerna područja mjerjenih parametara otpadnih plinova

Komponenta	Mjerne Jedinice	Mjerno područje
SO ₂	(mg/m ³)	0-5100
CO	(mg/m ³)	0-450
NO	(mg/m ³)	0-2000
O ₂	% vol.	0-21
Krute čestice	(mg/m ³)	0-126
Volumni protok	(m ³ /h)	0-270000
Temperatura	(° C)	0-800

Slika 2: Shematski prikaz mjernog uređaja Laser gas II.

2.2 INTERNA KONTROLA AUTOMATSKIH MJERNIH SUSTAVA

Kontrola automatskog mjernog sustava će se obavljati prema protokolu QAL-3, opisanom u standardu EN 14181 »Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring systems«.

Mjerni sustav održava vlasnik u skladu s uputama proizvođača. O redovnom i izvanrednom održavanju se vodi dnevnik. Tjedno se obavlja kontrola nule i spana na mjernom sustavu ULTRAMAT 23. Na sustavu SICK (krute čestice) svaki sat se obavlja „autokalibracija“ (prema uputstvu proizvođača).

Na svim automatskim mjernim sustavima serviseri su obavili servis prije provođenja QAL 2 testa, o čemu su dostavili servisne izvještaje.

3 REZULTATI MJERENJA

3.1 RADNI UVJETI IZVORA EMISIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U ZRAK

Za dobivene podatke od naručitelja mjerjenja pod točkom 3.1., koji mogu utjecati na rezultate mjerjenja, laboratorij mjerjenja emisija (LME) nije odgovoran.

Mjerenja za potrebe provjere AMS su obavljena dana 11.10.2024.g. u vremenu od 13:00 – 19:00 h.

Prilikom mjerjenja proizvodnja se odvijala prema uobičajenom kapacitetu.

UVJETI PROIZVODNJE TIJEKOM MJERENJA

Tablica 2. Potrošnja energenata i kapacitet za 11.10.2024

Vrijeme	Lož ulje (kg/h)	Loživi plin (kg/h)
11.10.2024. 13:00-19:00	0,0	3193,7

3.2 PRIKAZ REZULTATA MJERENJA

U tabelama su emisijske koncentracije ukupne prašine i plinova pri pogonskim uvjetima.

Opis simbola:

AMS ... automatski mjerni sustav

SRM... standardna referentna metoda (mjerni sustav - Metroalfa)

GVE ... granična emisijska vrijednost

D_i razlika između izmjerene vrijednosti s SRM (Y) i izmjerene vrijednosti s AMS (Y')

k_v..... tabelarna vrijednost testa varijabilnosti

p propisana mjerna nesigurnost, izražena kao dio mjerne emisijske vrijednosti (%MEV)

t_{0.95} tabelarna vrijednost testa ispravnosti kalibracijske funkcije

Y_i pojedina izmjerena vrijednost emisijskog parametra, izmjerena s SRM

X_i pojedina izmjerena vrijednost emisijskog parametra, izmjerena s AMS

σ₀ propisana mjerna nesigurnost, izražena kao standardna devijacija

S_D standardna devijacija razlika parova (D) izmjerenih vrijednosti s SRM i AMS

3.2.1 Izvor: Dimnjak procesne peći 321-F-1 (Topping III)

3.2.1.1 Ugljik (II) oksid (CO) – standardna referentna metoda

TABLICA 3: Rezultati provedenih mjerjenja s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar:	CO (mg/m _N ³)
Automatski mjerni sustav (AMS):	ULTRAMAT 23, firma SIEMENS
Standardna referentna metoda (SRM):	HRN EN 15058

Broj uzorka	Datum mjerena	Vrijeme mjerena	AMS mg/m _N ³	SRM mg/m _N ³
1	11.10.2024.	13:10-13:40	3,6	3,8
2	11.10.2024.	14:10-14:40	4,0	3,9
3	11.10.2024.	15:10-15:40	3,9	4,0
4	11.10.2024.	16:10-16:40	3,6	3,8
5	11.10.2024.	17:10-17:40	3,6	3,7
6	11.10.2024.	18:10-18:40	3,8	3,6
Prosjek			3,8	3,8
Minimum			3,6	3,6
Maksimum			4,0	4,0

Granična vrijednost emisije (GVE): 100 mg/m_N³
 Propisana mjerna nesigurnost (p): 10 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v && \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = && 5,10 \\
 k_v &= && 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= && 7,1 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i - D_{sr})^2))^{0,5} = && 0,16
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\begin{aligned}
 ABS(D_{lsr}) &\leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 && \text{Zadovoljava} \\
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 &= && 5,23 \\
 t_{0,95,(N-1)} &= && 2,015 \\
 ABS(D_{lsr}) &= && 0,03
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvatljiva.

3.2.1.2 Kisik (O_2) – standardna referentna metoda

TABLICA 4: Rezultati provedenih mjerjenja s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar:	O_2 (%)
Automatski mjerni sustav (AMS):	ULTRAMAT 23, firma SIEMENS
Standardna referentna metoda (SRM):	HRN EN 14789

Broj uzorka	Datum mjerjenja	Vrijeme mjerjenja	AMS (suhı) %	SRM (suhı) %
1	11.10.2024.	13:10-13:40	12,8	12,9
2	11.10.2024.	14:10-14:40	12,8	12,8
3	11.10.2024.	15:10-15:40	12,7	12,8
4	11.10.2024.	16:10-16:40	12,6	12,7
5	11.10.2024.	17:10-17:40	12,7	12,8
6	11.10.2024.	18:10-18:40	12,7	12,9
Prosjek			12,7	12,8
Minimum			12,6	12,7
Maksimum			12,8	12,9

Granična vrijednost emisije (GVE): 21 % (mjerno područje)
 Propisana mjerna nesigurnost (p): 10 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v & \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = & 1,07 \\
 k_v &= & 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= & 1,5 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i-D_{sr})^2))^{0,5} = & 0,03
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\begin{aligned}
 ABS(D_{sr}) &\leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 & \text{Zadovoljava} \\
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 &= & 1,10 \\
 t_{0,95, (N-1)} &= & 2,015 \\
 ABS(D_{sr}) &= & 0,100
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvativljiva.

3.2.1.3 Dušikovi oksidi kao NOx – standardna referentna metoda

TABLICA 5: Rezultati provedenih mjerjenja s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar: $\text{NO}_X (\text{mg/m}_N^3)$

Automatski mjerni sustav (AMS): ULTRAMAT 23, firma SIEMENS

Standardna referentna metoda (SRM): HRN EN 14792

Broj uzorka	Datum mjerjenja	Vrijeme mjerjenja	AMS mg/m_N^3	SRM mg/m_N^3
1	11.10.2024.	13:10-13:40	65,6	88,7
2	11.10.2024.	14:10-14:40	65,2	85,0
3	11.10.2024.	15:10-15:40	64,9	82,7
4	11.10.2024.	16:10-16:40	62,0	79,2
5	11.10.2024.	17:10-17:40	66,6	84,1
6	11.10.2024.	18:10-18:40	66,2	85,1
Prosjek			65,1	84,1
Minimum			62,0	79,2
Maksimum			66,6	88,7

Granična vrijednost emisije (GVE): 300 mg/m^3

Propisana mjerna nesigurnost (p): 20 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v && \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = && 30,61 \\
 k_v &= && 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= && 42,8 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i - D_{sr})^2))^{0,5} = && 2,20
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\text{ABS}(D_{sr}) \leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D / (N)^{0,5}) + \sigma_0 \quad \text{Zadovoljava}$$

$$\begin{aligned}
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D / (N)^{0,5}) + \sigma_0 &= && 32,42 \\
 t_{0,95, (N-1)} &= && 2,015 \\
 \text{ABS}(D_{sr}) &= && 19,06
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvatljiva.

3.2.1.4 Sumporov dioksid (SO_2) – standardna referentna metoda

TABLICA 6: Rezultati provedenih mjerena s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar: $\text{SO}_2 (\text{mg/m}^3)$

Automatski mjerni sustav (AMS): ULTRAMAT 23, firma SIEMENS

Standardna referentna metoda (SRM): HRN EN 14791

Broj uzorka	Datum mjerena	Vrijeme mjerena	AMS mg/m^3	SRM mg/m^3
1	11.10.2024.	13:10-13:40	653,6	573,2
2	11.10.2024.	14:10-14:40	676,1	621,8
3	11.10.2024.	15:10-15:40	714,8	661,1
4	11.10.2024.	16:10-16:40	708,7	593,2
5	11.10.2024.	17:10-17:40	739,3	673,2
6	11.10.2024.	18:10-18:40	721,4	646,2
Prosjek			702,3	628,1
Minimum			653,6	573,2
Maksimum			739,3	673,2

Granična vrijednost emisije (GVE): 5100 mg/m^3

Propisana mjerna nesigurnost (p): 20 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v & \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = & 520,41 \\
 k_v &= & 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= & 728,2 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i - D_{sr})^2))^{0,5} = & 22,92
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\begin{aligned}
 \text{ABS } (D_{sr}) &\leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 & \text{Zadovoljava} \\
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 &= & 539,26 \\
 t_{0,95} &= & 2,015 \\
 \text{ABS } (D_{sr}) &= & 74,197
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvativljiva.

3.2.1.5 Krute čestice - standardna referentna metoda

TABLICA 7: Rezultati provedenih mjerjenja s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar:	Krute čestice (mg/m_N^3)
Automatski mjerni sustav (AMS):	SICK DUSTHUNTER – difuzija svjetlosti
Standardna referentna metoda (SRM):	HRN ISO 9096:2017

Broj uzorka	Datum mjerjenja	Vrijeme mjerjenja	AMS mg/m_N^3	SRM mg/m_N^3
1	11.10.2024.	13:22-13:59	26,02	22,30
2	11.10.2024.	14:22-14:59	25,92	22,26
3	11.10.2024.	15:22-15:59	25,80	25,78
4	11.10.2024.	16:22-16:59	25,45	26,42
5	11.10.2024.	17:22-17:59	25,84	26,19
6	11.10.2024.	18:22-18:59	25,95	34,16
Prosjek			25,83	26,18
Minimum			25,45	22,26
Maksimum			26,02	34,16

Granična vrijednost emisije (GVE): 50 mg/m_N^3
 Propisana mjerna nesigurnost (p): 30 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v & \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = & 7,7 \\
 k_v &= & 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= & 10,7 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i-D_{sr})^2))^{0,5} = & 4,4
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\begin{aligned}
 ABS(D_{sr}) &\leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 & \text{Zadovoljava} \\
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 &= & 11,2 \\
 t_{0,95,(N-1)} &= & 2,015 \\
 ABS(D_{sr}) &= & 0,4
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvatljiva.

3.2.1.6 Temperatura otpadnih plinova - standardna referentna metoda

TABLICA 8: Rezultati provedenih mjerjenja s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar:	Temperatura otpadnih plinova (K)
Automatski mjerni sustav (AMS):	termoelement u polju Ni-Cr-Ni (tip K) proizvođač ATM; tip 41.21.303
Standardna referentna metoda (SRM):	HRN ISO 10780:1997

Broj uzorka	Datum mjerjenja	Vrijeme mjerjenja	AMS K	SRM K
1	11.10.2024.	13:22-13:59	398,9	391,5
2	11.10.2024.	14:22-14:59	399,9	391,4
3	11.10.2024.	15:22-15:59	400,8	383,2
4	11.10.2024.	16:22-16:59	398,3	389,0
5	11.10.2024.	17:22-17:59	399,9	389,3
6	11.10.2024.	18:22-18:59	400,6	388,8
Prosjek			399,7	388,9
Minimum			398,3	383,2
Maksimum			400,8	391,5

Granična vrijednost emisije (GVE): 1073 K (mjerno područje)
 Propisana mjerna nesigurnost (p): 2 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v && \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = 10,95 \\
 k_v &= 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= 15,3 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i-D_{sr})^2))^{0,5} = 3,67
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\begin{aligned}
 ABS(D_{sr}) &\leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 && \text{Zadovoljava} \\
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 &= 13,97 \\
 t_{0,95, (N-1)} &= 2,015 \\
 ABS(D_{sr}) &= 10,874
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvativljiva.

3.2.1.7 Volumni protok otpadnih plinova – standardna referentna metoda

TABLICA 9: Rezultati provedenih mjerjenja s automatskim mjernim sustavom (AMS) i standardnom referentnom metodom (SRM)

Parametar:	Volumeni protok otpadnih plinova m ³ /h
Automatski mjerni sustav (AMS):	SICK FLOWSIC 100
Standardna referentna metoda (SRM):	HRN EN ISO 16911

Broj uzorka	Datum mjerena	Vrijeme mjerena	AMS m _N ³ /h	SRM m _N ³ /h
1	11.10.2024.	13:22-13:59	228382,2	234620,0
2	11.10.2024.	14:22-14:59	232301,3	240437,5
3	11.10.2024.	15:22-15:59	222669,2	232331,1
4	11.10.2024.	16:22-16:59	211808,2	220268,5
5	11.10.2024.	17:22-17:59	225004,2	233121,7
6	11.10.2024.	18:22-18:59	225371,8	232203,2
Prosjek			224256,2	232163,7
Minimum			211808,2	220268,5
Maksimum			232301,3	240437,5

Granična vrijednost emisije (GVE): 270000 m³/h (mjerno područje)
 Propisana mjerna nesigurnost (p): 10 %

TEST VARIJABILNOSTI:

$$\begin{aligned}
 S_D &\leq 1,5 * \sigma_0 * k_v && \text{Zadovoljava} \\
 \sigma_0 &= p * GVE / 1,96 = && 13775,5 \\
 k_v &= && 0,9329 \\
 1,5 * \sigma_0 * k_v &= && 19276,8 \\
 S_D &= (1/(N-1)*(sum(D_i - D_{sr})^2))^{0,5} = && 1218,7
 \end{aligned}$$

VALJANOST KALIBRACIJSKE FUNKCIJE:

$$\begin{aligned}
 ABS(D_{sr}) &\leq t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 && \text{Zadovoljava} \\
 t_{0,95,(N-1)} * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0 &= && 14778,0 \\
 t_{0,95,(N-1)} &= && 2,015 \\
 ABS(D_{sr}) &= && 7907,5
 \end{aligned}$$

Komentar: Kalibracija AMS je prihvatljiva.

3.3 SAŽETAK REZULTATA MJERENJA

Tablica 10: sažeti rezultati AST-testa na automatskom mjernom sustavu (AMS)

Parametar	Jed.	Granična vrijednost emisije	Zahtijevana mjerena nesigurnost	Kalibracijska funkcija ($Y = a + b^*X$)	Područje valjanosti kalibracijske funkcije	Test varijabilnosti	Vrijednost kalibracijske funkcije	Ocjena
DIMNJAČ PROCESNE PEĆI 321-F-1 (TOPPING III)	GVE ili mjereno područje	GVE ili mjereno područje	p (%)	a b	$Y_{s,max} + 10\% *$ $Y_{s,max}$	s_D	$1,5 * \sigma_0 * k_v$	$\text{ABS}(Dis)$
Parametar								$(S_D/(N^{0,5})) * (t_{0,95} * (N-1)^{-1})^{\frac{1}{2}}$
Dušikovi oksidi (NO)	mg/m ³	450	20	-0,008	0,751	72,2 mg/m ³	2,20	42,8
Uglikov monoksid (CO)	mg/m ³	175	10	-1,140	0,328	11,4 mg/m ³	0,16	7,1
Sumpor (IV) oksid (SO ₂)	mg/m ³	1700	20	-0,010	0,960	825,7 mg/m ³	22,92	728,2
Kisik (O ₂)	% vol.	21	10	-0,010	1,009	10,1 % vol.	0,03	1,50
Krute čestice	mg/m ³	25	30	-0,021	0,665	19,2 mg/m ³	4,4	10,7
Temperatura plinova	K	1073	2	0,259	1,047	470,5 K	3,67	15,3
Volumni protok plinova (Q _n)	m ³ /h	270000	10	-0,009	0,906	156220 m ³ /h	1218	19276
								7907
								14778
								Zadovoljava

Plavo su označene vrijednosti posljednje kalibracije iz 2016. (I-800-28-16)

Crveno su označena mjerena područja s obzirom da za navedene parametre nema GVE.

Test varijabilnosti:

$$S_D \leq 1,5 * \sigma_0 * k_v$$

Valjanost kalibracijske funkcije:

$$\text{ABS}(Dis) \leq t_{0,95} * (N-1) * (S_D/(N)^{0,5}) + \sigma_0$$

4 ZAKLJUČAK

Obavljena je provjera sustava za kontinuirano mjerjenje emisije onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnog izvora procesne peći 321-F-1, na pogonu TOPPING III u Rafineriji nafte Rijeka, INA d.d. Tijekom provjere bile su provjerene kalibracijske funkcije automatskih mjernih sustava za kontinuirano praćenje emisije onečišćujućih tvari u zrak.

Kontrolno mjerjenje podrazumijeva test kalibracijske funkcije i test varijabilnosti po postupku HRN EN 14181:2014.

Kalibracija automatskih mjernih sustava (CO, O₂, NOx, SO₂, čestice, volumni protok i temperatura dimnih plinova) koji su bili predmet kontrole kalibracije, su prihvatljive jer test varijabilnosti i test valjanosti kalibracijske funkcije zadovoljavaju kriterije iz standarda HRN EN 14181:2014.

5 PRILOZI

5.1 PRILOG 1 – KOPIJE DOKUMENTACIJE ODRŽAVANJA AMS

Prilozi dobiveni od Naručitelja mjerena.