

Mjerenje emisije otpadnih plinova

Galović, Dijana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Pula / Sveučilište Jurja Dobrile u Puli**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:137:778000>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

[Digital Repository Juraj Dobrila University of Pula](#)



Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
Tehnički fakultet u Puli



Dijana Galović

Mjerenje emisije otpadnih plinova

Diplomski rad

Pula, rujan, 2024. godine

Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
Tehnički fakultet u Puli

Dijana Galović

Mjerenje emisije otpadnih voda

Diplomski rad

JMBG: 0303079475, izvanredna studentica

Studijski smjer: Strojarsvo

Predmet: Mjerenja u proizvodnji II

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: opće strojarstvo

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Marko Kršulja

Pula, rujan, 2024. godine

____ Izv. prof. dr. sc. Marko Kršulja
(Ime i prezime nastavnika)

____ Mjerenja u proizvodnji II_
(Predmet)



Tehnički fakultet u Puli

Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
TEHNIČKI FAKULTET U PULI
ZADATAK TEME DIPLOMSKOG RADA

Pristupniku/ci **Dijana Galović**

MBS:

Studentu/ci Tehničkog fakulteta u Puli izdaje se zadatak za diplomski rad – tema rada pod nazivom:

MJERENJE EMISIJE OTPADNIH PLINOVA

Sadržaj zadatka:

Tema završnog rada je proces mjerenja emisije onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NO_x, CO, CO₂, O₂, SO₂, dimni broj, stupanj zacrnjenja i krute čestice). Navedena je trenutno važeća zakonska regulativa iz područja zaštite zraka i mjerenja emisija, izvori onečišćenja te normirani (akreditirani) postupci mjerenja emisija u realnim terenskim uvjetima. Nadalje se opisuje metodologija mjerenja emisije, učestalost mjerenja, određivanje mjernog mjesta, postupak uzorkovanja, granične vrijednosti emisije otpadnog plina te pregled tipičnih mjernih sustava-uređaja. U zadnjem dijelu završnog rada prikazan je primjer mjerenja emisija iz malog ložišta na ekstra lako loživo ulje i primjer mjerenja emisija krutih čestica na realnim ispuštima (dimnjacima), sa konkretnom obradom sirovih podataka i procjenom vlastite mjerne nesigurnosti.

Rad obraditi sukladno odredbama Pravilnika o diplomskom radu Sveučilišta u Puli.

Strojarstvo izvanredni/redovni

Datum:

Potpis nastavnika _____



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, dolje potpisana **Dijana Galović**, kandidat za magistra inženjera strojarstva ovime izjavljujem da je ovaj Diplomski rad rezultat isključivo mogega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na objavljenu literaturu kao što to pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da niti jedan dio Diplomskog rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz kojega necitiranog rada, te da ikoji dio rada krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem, također, da nijedan dio rada nije iskorišten za koji drugi rad pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili radnoj ustanovi.

U Puli,

Studentica

IZJAVA O KORIŠTENJU AUTORSKOG DJELA

Ja, **Dijana Galović** dajem odobrenje Sveučilištu Jurja Dobrile u Puli, kao nositelju prava iskorištavanja, da moj diplomski rad pod nazivom **Mjerenje emisije otpadnih plinova** koristi na način da gore navedeno autorsko djelo, kao cjeloviti tekst trajno objavi u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli te kopira u javnu internetsku bazu završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice (stavljanje na raspolaganje javnosti), sve u skladu s Zakonom o autorskom pravu i drugim srodnim pravima i dobrom akademskom praksom, a radi promicanja otvorenoga, slobodnog pristupa znanstvenim informacijama. Za korištenje autorskog djela na gore navedeni način ne potražujem naknadu.

U Puli,

Studentica



ZAHVALA

Iskreno zahvaljujem svima koji su mi pružili podršku tijekom izrade ovog diplomskog rada. Posebnu zahvalnost dugujem svojem mentoru, dr. sc. Marku Kršulji, čije su znanje i nesebična podrška bili neprocjenjivi tijekom cijelog procesa. Njegova stručnost i smjernice omogućile su mi da uspješno privedem rad kraju. Također, veliko hvala gospodinu Elvisu Ciligi, dipl. ing. stroj., iz Službe za akustička mjerenja pri Zavodu za javno zdravstvo Istarske županije. Njegova dostupnost, stručni savjeti i ustupljena literatura značajno su doprinijeli kvaliteti mog rada. Neizmjereno zahvaljujem i gospodinu Bojanu Ivančiću, koji je nesebično podijelio svoje znanje i vodio me kroz praktični dio mjerenja. Njegova podrška i strpljenje omogućili su mi uspješno izvođenje svih eksperimentalnih postupaka.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. Hipoteza | 3 |
| 1.2. Predmet istraživanja | 3 |
| 1.3. Problem istraživanja | 3 |
| 1.4. Ciljevi istraživanja | 3 |
| 1.5. Metodologija rada | 3 |
| 1.6. Struktura rada | 4 |
| 2. Tehničke smjernice i zakonska regulativa zaštite zraka | 5 |
| 3. IZVORI EMISIJA U ZRAK | 7 |
| 3.1. Osnovni pojmovi, nazivi definicije i veličine | 8 |
| 4. MJERNI UREĐAJ I OPREMA ZA MJERENJE DIMNIH PLINOVA | 11 |
| 4.1. Opis mjernog uređaja | 11 |
| 4.2. Princip rada mjernog uređaja | 12 |
| 4.3. Kalibracija mjernog sustava | 13 |
| 4.4. Provedba mjerenja | 14 |
| 4.5. Standardni referentni uvjeti | 14 |
| 4.6. Određivanje dimnog broja i stupnja zacrnjenja | 14 |
| 5. MJERNI UREĐAJ I OPREMA ZA MJERENJE EMISIJA KRUTIH ČESTICA | 16 |
| 5.1. Priprema kolektora prije uzorkovanja | 18 |
| 5.2. Funkcionalni test pumpe | 18 |
| 5.3. Test nepropusnosti sonde | 18 |
| 5.4. Slijepi" uzorak | 19 |
| 5.5. Provedba postupka uzorkovanja na mjernom mjestu | 19 |
| 5.6. Ocjene sukladnosti mjernog mjesta prema zahtjevima norme | 21 |
| 5.7. Određivanje potrebnog broja mjernih točaka i osi (linija uzorkovanja) | 21 |
| 5.8. Postupak uzorkovanja | 22 |
| 5.9. Rad na siguran način | 23 |
| 5.10. Vaganje kolektora nakon uzorkovanja | 24 |
| 5.11. Tehnike pročišćavanja otpadnih plinova od krutih čestica | 25 |
| 6. BITNI ZAHTJEVI (KRITERIJI) ZA MJERENJA IZ ZAKONSKE REGULATIVE | 28 |

| | |
|---|----|
| 6.1. Najčešći uređaji za loženje na kojima se provode mjerenje u RH | 28 |
| 6.2. Učestalost mjerenja emisija za ispušt nepokretnog izvora | 28 |
| 6.3. Granične vrijednosti emisija (GVE) u otpadnom plinu | 30 |
| 6.4. Preračunavanje vrijednosti masene koncentracije | 31 |
| 6.5. Vrednovanje rezultata mjerenja | 32 |
| 7. ANALIZA PROCJENA MJERNE NESIGURNOSTI | 32 |
| 8. PRIJAVA PODATAKA U AZO | 37 |
| 9. MJERENJE EMISIJE OTPADNIH PLINOVA NA PRIMJERU | 38 |
| 10. MJERENJE EMISIJE KRUTIH ČESTICA NA PRIMJERU | 40 |
| 11. RAZVOJ TEHNOLOGIJA ZA SMANJENJE EMISIJA | 45 |
| 11.1. Katalitička Redukcija (SCR i NSCR) | 45 |
| 11.1.1. Principi Katalitičke Redukcije | 45 |
| 11.1.2. Dizajn i Optimizacija Katalizatora | 48 |
| 11.1.3. Primjena u Različitim Industrijama | 51 |
| 12. ZAKLJUČAK | 54 |
| LITERATURA | 55 |
| POPIS TABLICA | 56 |
| POPIS SLIKA | 56 |

POPIS KRATICA

AMS - automatski mjerni sustav

BAM - metoda mjerenja upijanjem β -zračenja CM

- kandidat metoda

DPP - donji prag procjene

GPP - gornji prag procjene

GT - granica tolerancije

GV - granična vrijednost

IADS - sustav sušenja aerosoli

RM - referentna metoda

WHO - Svjetska zdravstvena organizacija

SAŽETAK

Tema završnog rada je proces mjerenja emisije onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NO_x, CO, CO₂, O₂, SO₂, dimni broj, stupanj zacrnjenja i krute čestice).

Navedena je trenutno važeća zakonska regulativa iz područja zaštite zraka i mjerenja emisija, izvori onečišćenja te normirani (akreditirani) postupci mjerenja emisija u realnim terenskim uvjetima.

Nadalje se opisuje metodologija mjerenja emisije, učestalost mjerenja, određivanje mjernog mjesta, postupak uzorkovanja, granične vrijednosti emisije otpadnog plina te pregled tipičnih mjernih sustava-uređaja.

U zadnjem dijelu završnog rada prikazan je primjer mjerenja emisija iz malog ložišta na ekstra lako loživo ulje i primjer mjerenja emisija krutih čestica na realnim ispustima (dimnjacima), sa konkretnom obradom sirovih podataka i procjenom vlastite mjerne nesigurnosti.

Ključne riječi: emisije dimnih plinova, otpadni plin, dimnjak, mjerenje, mjerna nesigurnost

SUMMARY

The topic of this final thesis is the process of measuring emissions of pollutants into the air from stationary sources (NO_x, CO, CO₂, O₂, SO₂, smoke number, opacity, and particulate matter). The current legislation in the field of air protection and emission measurement is outlined, as well as the sources of pollution and standardized (accredited) procedures for measuring emissions in real field conditions. The thesis also describes the methodology for measuring emissions, measurement frequency, determination of the measuring site, sampling procedure, emission limit values for waste gases, and an overview of typical measuring systems and devices.

In the final part of the thesis, an example of emissions measurement from a small furnace using extra light fuel oil is presented, along with an example of particulate emissions measurement at real exhaust outlets (chimneys), with concrete processing of raw data and an assessment of the associated measurement uncertainty.

Keywords: flue gas emissions, waste gas, chimney, measurement, measurement uncertainty

1. UVOD

Razvojem industrije došlo je do povećanja broja stanovništva, urbanizacije i globalizacije. Posljedica nedovoljnog sustavnog vođenja okolišne politike dovelo je između ostalog i do povećanje onečišćujućih tvari u sastavnice okoliša. Najbitnije, zakonski prepoznate sastavnice okoliša su zrak, vode, more, tlo, buka.

Zrak je svuda oko nas a bez njega ne bi bilo života na zemlji. Problem onečišćenog zraka jedne države problem je svih nas i stoga ideju da zrak trebamo zaštititi treba promatrati globalno. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) procjenjuje da 7 milijuna ljudi umre svake godine zbog izloženosti onečišćenju zraka. Onečišćenje zraka svake godine u Europskoj Uniji prouzroči otprilike 400 000 slučajeva preuranjene smrti te vanjske troškove povezane sa zdravljem u visini od više stotina milijardi eura.

Okolišni problemi postaju vrlo važni prioriteti strateškog upravljanja okolišnim sastavnicama. Kako bi se ublažile posljedice onečišćenja zraka, kako jedno od osnovnih načela pitanje je primjene tehnologije i pravnih okvira. Istraživanje i strateško ulaganje u obnovljive izvore energije kao kako bismo ublažili ili barem djelomično zaustavili negativne trendove. Pored navedenog ulagati u edukaciju, razvijati svijest o očuvanju zdravog okoliša, ograničiti ispuštanja otpadnih plinova, propisati vrijednosti koje imaju što manji negativan utjecaj na ljude i okoliš, te putem nadležnih institucija propisno sankcionirati nepridržavanje istog.

Mjerenje emisije otpadnog plina obveza je svakog vlasnika/ korisnika postrojenja koji proizvodi emisiju u okoliš. Emisija je ispuštanje ili istjecanje tvari, u tekućem, plinovitom ili čvrstom agregatnom stanju, i/ili ispuštanje topline, buke, vibracije iz stacionarnih ili difuznih izvora u zrak, more, vodu i tlo iz pojedinog izvora u okoliš, nastalo kao rezultat čovjekovih djelatnosti.



Gotovo svatko uzrokuje zagađenje na neki način !

Zagađivanje okoliša – jedan od najozbiljnijih problema čovječanstva danas a uzrokuje:

- globalno zatopljenje
- razaranje ozonskog sloja
- druge potencijalno katastrofalne procese

Zrak, voda i tlo oštećeni zagađenjem, neophodni su za preživljavanje svih živih bića

- Jako zagađen zrak - uzrokuje bolesti pa čak i smrt
- Zagađene vode - ubijaju ribe i drugi život u moru
- Zagađenost tla - smanjuje količinu zemlje korisne za uzgoj hrane
- Zagađenost okoliša - donosi ružnoću našem prirodno lijepom svijetu

Tema završnog rada u prvom poglavlju općenito obrađuje mjerenja emisije otpadnih plinova. U drugom poglavlju rada prolazi se kroz popis zakona, uredbi i pravilnika koji uređuju mjerenje emisije otpadnih plinova, u trećem poglavlju se objašnjavaju izvori emisije i emisijske veličine. U četvrtom poglavlju detaljno se prolazi kroz proces mjerenja emisije odabirom mjernog mjesta, učestalosti mjerenja i graničnih vrijednosti emisije. U petom poglavlju se mjerenje emisije opisuje na primjeru. Prikazani su osnovni izrazi za procjenu mjerne nesigurnosti ovog tipa ispitivanja. U zadnjem dijelu rada prikazani su rezultati provedenog ispitivanja s iskazanom mjernom nesigurnosti.

1.1. Hipoteza

Primjena različitih tehnologija za smanjenje emisije otpadnih plinova, poput katalitičke redukcije, zadržavanja ugljika, napredne filtracije i precizne kontrole

izgaranja, značajno će smanjiti emisije štetnih tvari u atmosferu i poboljšati usklađenost s zakonskim regulativama.

1.2. Predmet istraživanja

Predmet istraživanja je učinkovitost tehnologija za smanjenje emisije otpadnih plinova u industrijskim procesima. Istraživanje se fokusira na analizu mjernih uređaja, zakonsku regulativu te optimizaciju tehnologija poput katalitičke redukcije, zadržavanja ugljika, napredne filtracije i precizne kontrole izgaranja.

1.3. Problem istraživanja

Problem istraživanja je identificirati kako primjena tehnologija za smanjenje emisije otpadnih plinova može doprinijeti smanjenju emisija, zadovoljavanju zakonskih zahtjeva i poboljšanju zaštite okoliša. Pitanje koje se postavlja je učinkovitost tih tehnologija u različitim industrijskim sektorima te izazovi implementacije.

1.4. Ciljevi istraživanja

Ciljevi istraživanja uključuju:

- analizu zakonske regulative i tehničkih smjernica za zaštitu zraka.
- opis i analiza mjernih uređaja i tehnologija za mjerenje otpadnih plinova.
- istraživanje tehnologija za smanjenje emisija i njihovu primjenu u industriji.
- provedbu case study primjene tehnologija za smanjenje emisija u termoelektranama i cementnoj industriji.
- evaluaciju tehničkih izazova i budućih perspektiva smanjenja emisija.

1.5. Metodologija rada

- literaturna analiza: pregled dostupne literature o zakonodavstvu, mjernim uređajima i tehnologijama za smanjenje emisija.
- analiza zakonskih regulativa: istraživanje zakona i normi koje reguliraju emisije.
- istraživanje mjernih uređaja i tehnologija: dokumentiranje rada mjernih uređaja, metoda kalibracije i tehnika mjerenja.
- primjena tehnologija: provedba case study za uspješnost primjene tehnologija u industriji.
- analiza rezultata: prikupljanje i analiza podataka o učinkovitosti tehnologija za smanjenje emisija.

1.6. Struktura rada

- uvod: obrađuje opći kontekst problema onečišćenja zraka i emisija otpadnih plinova.
- tehničke smjernice i zakonska regulativa: prikaz ključnih zakonskih okvira za regulaciju emisija.
- izvori emisija u zrak: definicija i podjela izvora emisija, s naglaskom na industrijske izvore.
- mjerna oprema i uređaji za mjerenje dimnih plinova: detaljan opis mjernih uređaja i metoda.
- tehnologije za smanjenje emisija: analiza tehnologija poput katalitičke redukcije, zadržavanja ugljika, filtracije.
- case study: primjena tehnologija u termoelektranama i cementnoj industriji.
- analiza mjerne nesigurnosti: procjena mjerne nesigurnosti u mjerenju emisija.
- zaključak: ključni zaključci o učinkovitosti tehnologija i preporuke za daljnje istraživanje.

2. Tehničke smjernice i zakonska regulativa zaštite zraka

U Londonu, sredinom 20. stoljeća pojavio se problem smoga (engl. smoke + fog) koji nastaje u maglovitim uvjetima uz povećane koncentracije dimnih plinova. Korištenje fosilnih goriva ima negativan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš, a posebno na kvalitetu zraka. Zakonsku regulativu koja se odnosi na zaštitu pojedinih sastavnica okoliša, od kojih je jedna i zrak, u Republici Hrvatskoj uređuje Zakon o zaštiti okoliša [1] i Zakon o zaštiti zraka [7].

[1] Zakona o zaštiti okoliša (Narodne novine 80/13, NN 78/15, NN 12/18, 118/18)

[2] Zakona o zaštiti zraka (Narodne novine 129/19)

[3] Pravilnik o registru onečišćavanja okoliša (Narodne novine 3/22)

[4] Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 47/21),

(u nastavku rada Pravilnik),

[5] Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora

(NN 42/21), (u nastavku rada Uredba o GVE).



Slika 2. Kontrolni organ obavlja inspekcije

Zakon o zaštiti okoliša između ostalog uređuje i praćenje stanja u okolišu odnosno monitoring što je niz aktivnosti koje uključuju uzorkovanje, ispitivanje i sustavno mjerenje emisija, imisija, praćenje prirodnih i drugih pojava u okolišu u svrhu zaštite okoliša [1]. Zakonom o zaštiti zraka se određuju nadležnost i odgovornost za zaštitu zraka i ozonskog sloja, planski dokumenti, praćenje i procjenjivanje kvalitete zraka, mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka, izvještavanje o kvaliteti zraka i razmjeni podataka, djelatnost praćenja kvalitete zraka i emisija u zrak, informacijski sustav zaštite zraka [7]. Zakoni su usklađeni s Direktivama Europske unije.

Krovna institucija za prikupljanje informacija o okolišu na području Europe je Europska agencija za okoliš (EEA). Na području Hrvatske to je Hrvatska agencija za okoliš i prirodu (HAOP) koja usko surađuje s županijskim odjelima nadležnim za praćenje podataka o kvaliteti zraka. Nadležno Ministarstvo zaduženo za pitanja vezana uz okoliš je trenutno Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja. Državni Hidrometeorološki zavod (DHMZ) provodi procjenu kvalitete zraka dok su pravne osobe-ispitni laboratoriji zaduženi za praćenje kvalitete zraka, praćenje emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora.

Ispitne laboratorije verificira i akreditira Hrvatska akreditacijska agencija (HAA). Postrojenja koja svojim radom mogu prouzročiti ispuštanje emisija u jednu od sastavnica okoliša dužni su pri nadležnom Ministarstvu ishoditi okolišnu dozvolu.



Važno je spomenuti Uredbu o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora [4] (u ostatku rada: Uredba o GVE), kojom se propisuju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, praćenje i vrednovanje emisija, način smanjivanja emisija onečišćujućih tvari u zrak kao i način i rok dostave izvješća o emisijama. Način praćenja emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, referentne metode mjerenja, postupak uzorkovanja i vrednovanja rezultata mjerenja propisuje Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora [9] (u ostatku rada: Pravilnik).

3. IZVORI EMISIJA U ZRAK

Emisije u zrak mogu biti produkt prirodnih procesa kao erupcije vulkana, šumski požari, pješčane oluje, pelud, čestice morske soli, plinovi iz močvara, mikroorganizmi, magla, prirodna radioaktivnost te meteorska prašina [10]. Antropogeni izvori emisija (umjetni izazvani ljudskom aktivnošću) su izgaranje fosilnih goriva, promet, zagrijavanje i hlađenje prostora, energetska postrojenja, industrijski procesi te spalionice otpada. Izvori se mogu podijeliti i po vremenu trajanja (trajni i povremeni), prema prostornom rasporedu (točkasti, linijski i površinski) ili s obzirom na pokretljivost koja ih dijeli na pokretne i stacionarne izvore.

Stacionarne ili nepokretne izvore onečišćenja dijelimo na točkaste i difuzne. Difuzni izvori su oni kod kojih se onečišćujuće tvari unose u zrak bez određenog ispusta/dimnjaka (uređaji, određene aktivnosti, površine i druga mjesta) [9]. Točkasti su oni kod kojih se onečišćujuće tvari ispuštaju u zrak kroz za to oblikovane ispuste (postrojenja, tehnološki procesi, industrijski pogoni, uređaji, građevine i slično) [9].



Slika 3. Prikaz procesa izgaranja

3.1. Osnovni pojmovi, nazivi definicije i veličine

Predmet ovog rada su emisije iz točkastih izvora a iskazuju se osnovnim emisijskim veličinama [10]:

- Masena koncentracija(mg/m^3),

Predstavlja masu onečišćujuće tvari po jedinici volumena ispuštenog otpadnog plina

- Maseni protok (kg/h),

Izmjereni maseni protok onečišćujuće tvari na ispustu stacionarnog izvora

- Emisijski faktor,

Broj koji označava masu emitirane onečišćujuće tvari po jedinici djelatnosti (iskazane količinom proizvoda, količinom potrošenog energenta ili sirovine ili veličinom obavljenog posla)

Osnovne Kategorije plinova:

- Štetni: Zagušljivi – svojim povećanim prisustvom čine zrak nepogodnim za disanje
- Toksični: Otrovni – kratkotrajnim ili dužim izlaganjem

Osnovni mjerni parametri:

- Ugljikov monoksid (CO)
- Dušikov monoksid (NO)
- Oksidi dušika (NO_x)
- Sadržaj CO_2
- Sumporov dioksid (SO_2)
- Dimni broj/ Stupanj zacrnenja
- Krute čestice
- Lebdeće čestice (PM)

| | |
|--|--|
| <p>KISIK</p> | <p>POSTOTAK KISIKA- EFEKT</p> |
| <p>Kemijska formula: O₂. Gustoća: 1,428 [kg/m³]. Kisik ne gori i nije eksplozivan. Izvor: Atmosfera. Karakteristike: Bez boje, mirisa i okusa. Napomena: Kada se neki drugi plin uvede u atmosferu umjetne sredine kao što je rudnik ili tunel, kisik obično biva istisnut što izaziva gušenje.</p> | <p>21% Najlakše disanje 19,5% Zakonom propisani minimum (SAD) 17% Dublje i ubrzano disanje 16,25% Kritični zakonom propisani minimum 15% Vrtoglavica, šum, ubrzani puls, glavobolja, zamagljeni vid 9% Gubitak svijesti 6% Koma, klinička smrt</p> |
| <p>DUŠIK</p> | <p>DUŠIČNI OKSIDI</p> |
| <p>Kemijska formula: N₂ Gustoća: 1,25 [kg/m³] Ceiling Limit: 810,00 ppm Izvor: Nadolaskom iz ugljenog sloja, atmosferski zrak Karakteristike: Bez boje, mirisa i okusa</p> | <p>Kemijska formula: NO₂, NO Gustoća: 2,055 [kg/m³]; 1,340 [kg/m³] TLV (NO₂): 1 ppm (MDK: 3 ppm) Ceiling Limit (NO₂): 3 ppm IDLH (NO₂): 50 ppm MDK (NO): 25 ppm Izvor: Nusprodukti miniranja, emisija dizel mehanizacije Karakteristike: Miris spaljenog baruta, u visokim koncentracijama crvenkasto-smeđe boje Djelovanje na organizam: Stvara dušičnu kiselinu</p> |
| <p>UGLJIK–MONOKSID</p> | <p>UGLJIK–DIOKSID</p> |
| <p>Kemijska formula: CO Gustoća: 0,967 [kg/m³] Potrebno je 6% O₂ da dođe do paljenja Temp. paljenja: 593o C Granice eksplozivnosti smjese: 12.5- 74% TLV: 50 ppm (MDK: 30 ppm) Ceiling Limit: 200 ppm (KDK: 400 ppm) IDLH: 1500 ppm Izvor: Nepotpuno sagorijevanje, dizel i benzinski motori Karakteristike: Bez boje, okusa i mirisa Djelovanje na organizam: 300 puta brže se veže na hemoglobin od kisika formirajući karboksilhemoglobin koji sprječava dopremu kisika u stanicu</p> | <p>Kemijska formula: CO₂ Gustoća: 1,9768 [kg/m³] Ceiling Limit: 1,5% (KDK: 30,000 ppm) IDLH: 50,000 ppm MDK: (radno mjesto): 0,5%, (izlazna zrač. struja): 0,75% Izvor: Produkt potpunog sagorijevanja, karbonizacija ugljena Karakterisitike: Bez mirisa i boje, kiselkastog okusa u konc. iznad 10% Napomena: Neosporno je utvrđeno da u većim količinama djeluje otrovno, pa se u međunarodnoj klasifikaciji tretira kao otrovni plin</p> |

| SUMPOR– DIOKSID | DIM |
|--|--|
| <p>Kemijska formula: SO₂ Gustoća: 2,85 [kg/m³] Izvor: Gorenje sulfidne rude, dizel emisije, požari na jalovištu TLV: 5 ppm (MDK: 4 ppm) Ceiling Limit: 10 ppm IDLH: 100 ppm Karakteristike: Težak miris po sumporu Djelovanje na organizam: Jednako kao i dušik-dioksid</p> | <p>Suspenzija sitnih čvrstih čestica i tekućine u zraku koja nastaje kao posljedica gorenja Emisija dizel mehanizacije Nusprodukt gorenja transportnih traka Čestice ugljena Obično su prisutni zagušljivi i otrovni plinovi Može biti karcinogen</p> |

KRUTE I LEBDEĆE ČESTICE

Lebdeće čestice predstavljaju složenu mješavinu organskih i anorganskih spojeva, koji mogu u zraku biti raspršeni u krutom ili kapljevitom stanju (unatoč nazivu „krute“ čestice). Uzorkovane čestice se opisuju korištenjem aerodinamičkog promjera, koji se pojednostavljeno naziva veličinom čestice. Veličina dispergiranih čestica razlikuje se preko četiri reda veličine, od nekoliko nanometara do desetaka mikrometara. Iako se čestice pojavljuju u različitim veličinama, dovoljno reprezentativan prikaz kakvoće zraka može se ostvariti pomoću dvije veličine, PM_{2,5} (sitne čestice) i PM₁₀ (krupne čestice).

OSNOVNA VELIČINA MJERENJE KONCENTRACIJE PLINOVA

Parts Per Million (PPM) – Najpreciznije mjerenje onečišćivača u atmosferi.

| % | PPM |
|-------------|--------|
| 1,0 | 10.000 |
| ,1 | 1.000 |
| ,01 | 100 |
| ,001 | 10 |
| ,0001 | 1 |

4. MJERNI UREĐAJ I OPREMA ZA MJERENJE DIMNIH PLINOVA

4.1. Opis mjernog uređaja

Ecom J2KNpro IN je višefunkcionalni analizator dimnih plinova koji radi na principu elektrokemijskih ćelija. Uređaj posjeduje pet ćelija za direktno mjerenje sadržaja O_2 , CO , NO , C_xH_x i SO_2 dok se sadržaj CO_2 i NO_x određuje računski.

Osim navedenoga, uređaj omogućava mjerenje, odnosno izračunavanje sljedećih veličina:



Slika 4. Prikaz mjernog uređaja

- temperatura okoline
- temperatura dimnog plina
- gubitak topline u dimnim plinovima
- orijentacioni stupanj korisnog djelovanja
- suvišak zraka (pretičak zraka)
- razliku tlaka u dimnjaku (indirektno brzinu strujanja dimnih plinova)
- dimni broj prema Bacharahovoj metodi

Mjerni uređaj sastoji se od dva glavna sustava:

- sustav za uzimanje uzorka
- sustav za analizu koncentracija pojedinih plinova

Oprema za mjerenje koncentracije plinova:

Prijenosni analizator dimnih plinova MADUR GA-40T plus i RBR Ecom J2KNpro IN s komponentama:

- Sonda za uzorkovanje plinova sa grijanim držačem sonde i filterom u sakupljaču kondenzata

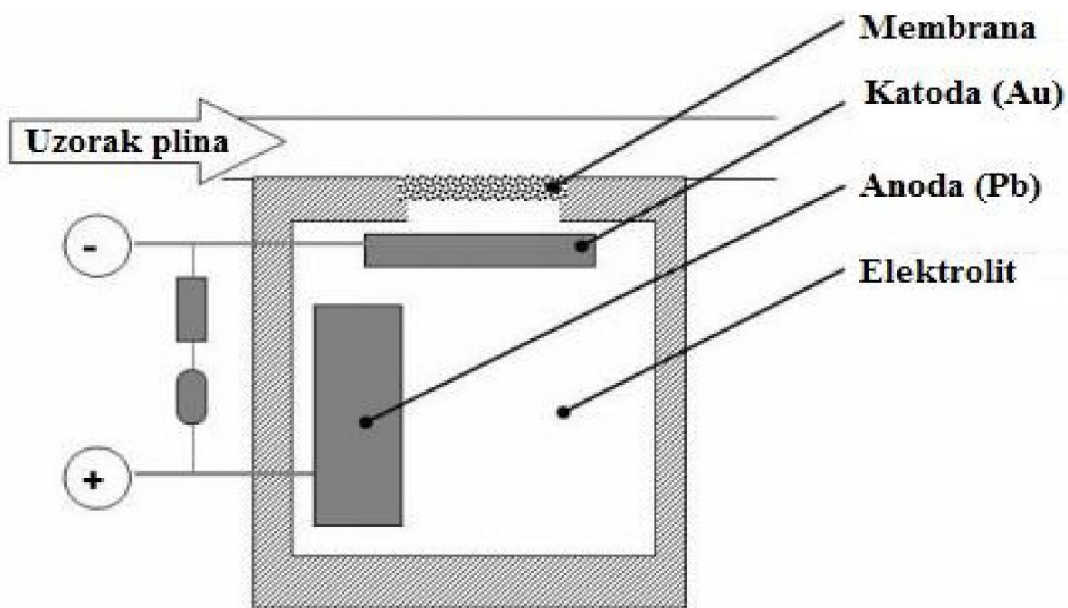
- Grijana linija za uzorkovanje plinova
- Pitotova cijev "L"

Pomoćna oprema:

- Set za kalibraciju s kalibracionim plinova NO, NO₂, CO, CO₂, O₂
- Prijenosno računalo s programom za prijenos i obradu podataka

4.2. Princip rada mjernog uređaja

Uređaj za mjerenje emisijskih veličina koji se koristi je ekstraktivni sustav i mjeri koncentraciju NO, NO₂, CO, CO₂, O₂ u suhom plinu pomoću elektrokemijskih ćelija. Ćelije su napravljene kao baterija koja se sastoji od anode (Au), katode (Pb) elektrolita (KOH ili Hcl). Plin prolazi kroz membranu, a O₂ se reducira na anodi. Nastala struja za vrijeme elektrokemijske reakcije koja se odvija između katode i anode, proporcionalna je sadržaju O₂ u otpadnom plinu.



Slika 5. Prikaz elektrokemijske ćelije

Prisutnost drugih tvari koje mogu izazvati interferenciju prilikom elektrokemijske metode su čestice, vodena para, sumporov dioksid, dušikovi oksidi, ugljikov dioksid, vodik i ugljikovodici.

U sam sustav za mjerenje postavljeni su primarni filter (20 μ m) u sakupljaču kondenzata i sekundarni filter prije pumpe analizatora, zbog sprečavanja ulazaka čestica i kondenzata do elektrokemijskih ćelija.

Vodena para se izdvaja iz plina pa u analizator ulazi suhi plin.

4.3. Kalibracija mjernog sustava

Provjera ispravnosti senzora sa kalibracionim plinovima (CRM-certificirani referentni materijal). Postupak podrazumijeva kalibraciju mjernog sustava sa bocama plinova deklarirane koncentracije. Pušta se referentni plin i simulira se mjerenje, na način da mjerni uređaj pokazuje izmjerenu koncentraciju. Ista mora odgovarati deklariranoj koncentraciji na boci uz dozvoljeno odstupanje, što ujedno predstavlja osiguranje rezultata mjerenja; primjer:

| Kalibracioni plinovi (oznaka) : | Koncentracija: | CRM Certifikat o kalibraciji: |
|---------------------------------|------------------------------|--|
| CO | 100 Mol.ppm \pm 2% rel. | Messer Croatia Plin, od 26.10.2021 Messer Schweiz AG Br.SCS 20214272 |
| NO | 200 Vol.ppm \pm 2% rel. | Messer Croatia Plin, od 26.10.2021 Messer Schweiz AG Br.SCS 20214272 |



Slika 6. Prikaz kako se kalibrira mjerni uređaj u laboratoriju

4.4. Provedba mjerenja

Mjerenje onečišćujućih tvari čije se vrijednosti svode na propisani volumni udio O_2 , obavlja se na unaprijed određenoj i pripremljenoj poziciji (mjerno mjesto).

Ukoliko je preliminarnim mjerenjima utvrđeno da imamo homogenu poziciju mjerenja, prihvatljivo je kod manjih ispusta da se sonda postavlja na sredinu odvodnog kanala. U slučaju nehomogenosti u ispustu uzima se srednja vrijednost uzoraka u više točaka po presjeku.

Neposredno prije početka samog mjerenja potrebno je definirati ulazne parametre:

- definira se vrsta goriva iz postojeće baze podataka ili se vrši unos novih goriva.
- definira se iz postojeće baze referentni volumni udio O_2 (%) ili se vrši unos volumnog udjela O_2 (%) u gorivu.

Provodi se pojedinačno polusatno (30 min) uzorkovanje, s vremenom usrednjavanja 10 sek. Ukoliko proizvodni proces to ne dopušta, što može biti slučaj kod malih uređaja za loženje, vrijeme uzorkovanja može biti i kraće od 30 min. (kod stabiliziranih vrijednosti mjernih veličina).

4.5. Standardni referentni uvjeti

Kako bi se izmjerene koncentracije onečišćujućih tvari iz nepokretnih izvora mogle usporediti sa graničnim vrijednostima emisije, ali i sa koncentracijama onečišćujućih tvari iz drugih nepokretnih izvora potrebno je svesti sve rezultate mjerenja na istu razinu. Zbog toga je propisano da se koncentracije iskazuju kao masene koncentracije, odnosno volumni udjeli pri standardnim uvjetima temperature i tlaka. Podatke standardiziramo na temperaturu od 273 K i tlak od 101,3 kPa (0°C i 1 bar).

4.6. Određivanje dimnog broja i stupnja zacrnljenja

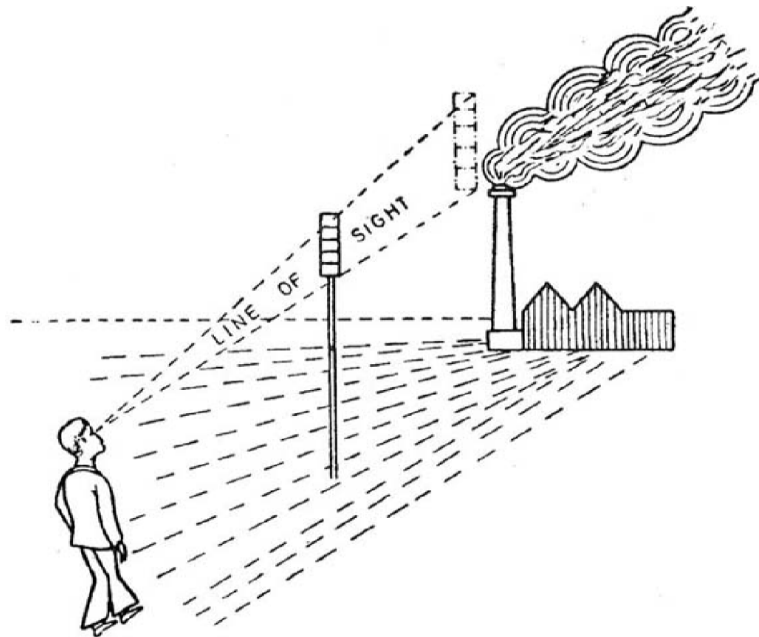
Osim masene koncentracije onečišćujućih tvari utvrđuju se i dozvoljene vrijednosti zacrnljenja i dimnog broja te toplinski gubitak otpadnog plina.

Dimni broj se vizualno određuje prema Bacharach ljestvici, a metoda se koristi kod mjerenja emisije otpadnih plinova iz ložišta na tekuća goriva (loživa ulja).

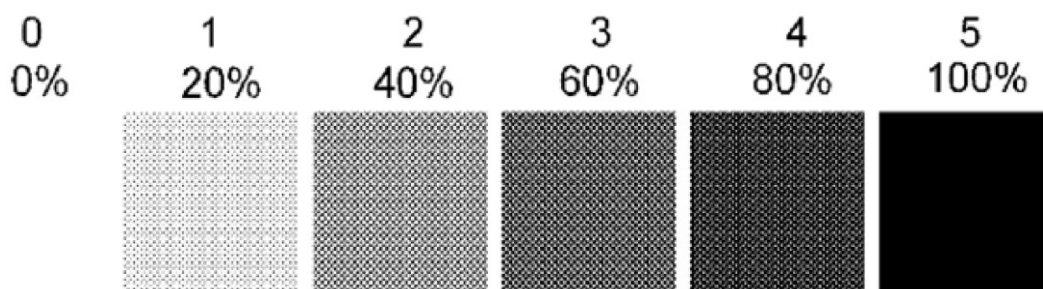


Slika 7. Prikaz Bacharachove ljestvice

Zacrnljene se vizualno određuje prema Ringelmanovoj ljestvici, a metoda se koristi pri mjerenju emisije ložišta na kruta goriva (drvo).



Slika 8. Metoda određivanja gustoće dimnih plinova upotrebom Ringelmann-ovog dijagrama

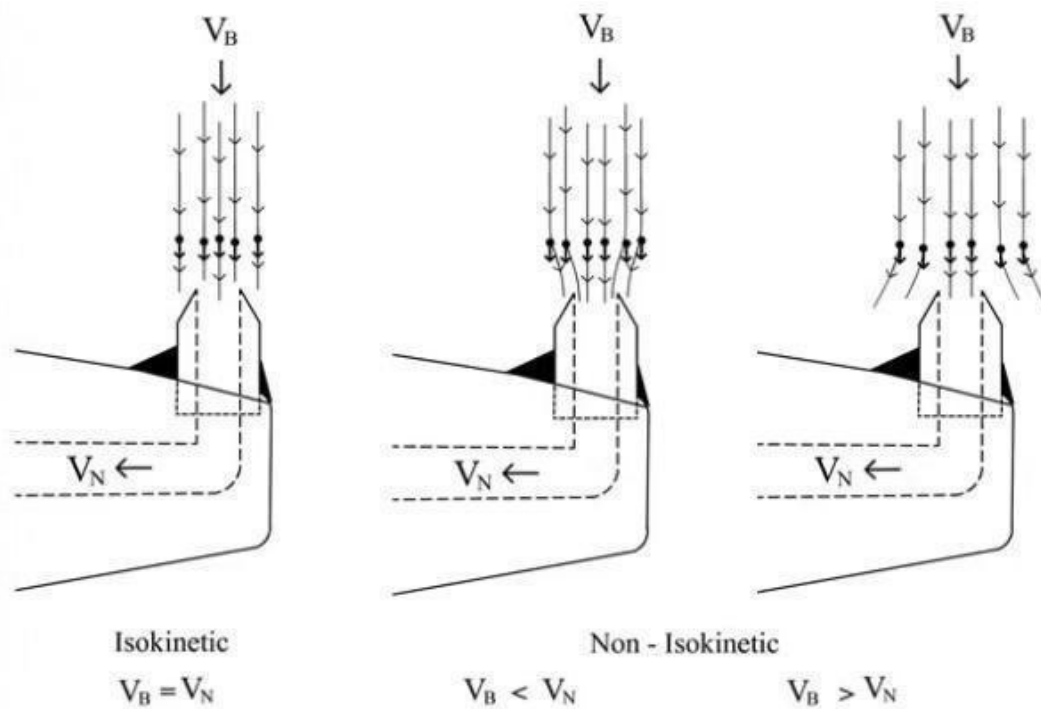


Slika 9. Ringelmann-ov dijagram za određivanje gustoće dimnih

5. MJERNI UREĐAJ I OPREMA ZA MJERENJE EMISIJA KRUTIH ČESTICA

Krute čestice su čestice bilo kojeg oblika, strukture ili gustoće raspršene u plinovitoj fazi u uvjetima prikupljanja uzorka koje se mogu prikupiti filtriranjem pod utvrđenim uvjetima nakon reprezentativnog uzorkovanja plina koji se analizira, a koji se nalaze uzlazno od filtera i na njemu se zadržavaju nakon sušenja pod utvrđenim uvjetima.

GRAVIMAT SHC 501 je prijenosni uređaj za gravimetrijsko mjerenje emisije krutih čestica uz izokinetičko odsisavanje dimnih plinova.



Slika 10. Put protoka čestica u izokinetičke i neizokinetičke mlaznice za uzrokovanje izokinetičko odsisavanje dimnog plina

Uređaj omogućava osim izdvajanja čestica mjerenje slijedećih veličina:

- brzinu strujanja plinova u kanalu
- volumen uzorkovanog plina
- temperaturu plina
- temperaturu okoline
- tlak u strujnom kanalu
- tlak okoline i dr.



Slika 11. Mjerni uređaj SICK AG

| | |
|---------------------|---|
| Proizvođač i model: | SICK AG / Gravimat SHC501 |
| Namjena: | GRAVIMAT SHC 501 je mobilni mjerni sustav za gravimetrijsko određivanje sadržaja čestica (prašine) u odvodnim (dimnim) plinovima. Prašina sadržana u plinu se izokinetički ekstrahira (pri istoj brzini protoka) pomoću sonde GS 5 filtera (unutarnja sonda filtera). Prašina se zadržava na sakupljaču prašine sa ravnim filterom. Prašina se naknadno važe. |
| Kratki opis metode: | Glava sonde GS 5 filtera s integriranim sakupljačem prašine postavlja se u odvodni kanal. Ekstrahirani protok reguliran je na takav način da brzina ulaska u otvor za usisavanje sakupljača prašine odgovara onome glavnog protoka plinova. Sve čestice prašine u djelomičnom protoku plina zadržavaju se filtrom u sakupljaču prašine. Glava sonde sadrži mjerne otvore na strani sakupljača prašine za mjerenje: brzine plina v i volumnog protoka Q te senzora za mjerenje temperature plina T u kanalu. Nakon ekstrakcije filter se odvaja zajedno sa sakupljenom prašinom. |
| Tehničke značajke: | Mjerno područje: - s LC kolektorom prašine $0,1 \dots 200 \text{ mg} / \text{m}^3$ - s HC kolektorom prašine $50. \dots 50.000 \text{ mg} / \text{m}^3$ Brzina plina u kanalu: $2 \dots 48 \text{ m} / \text{s}$ Djelomični volumni protok: $0,5 \dots 2,4 \text{ m}^3 / \text{h}$ Temperaturni raspon: do $250 \text{ }^\circ\text{C}$ bez ograničenja. Iznad $250 \text{ }^\circ\text{C}$ potreban je rashladni zrak |
| Standard: | HRN ISO ISO 9096:2017 |

5.1. Priprema kolektora prije uzorkovanja

Ovisno o brzini strujanja u samom kanalu odabire se odgovarajući promjer kolektora. Koriste se glass fibre filteri MN85/90 BF, proizvođača Machery-Nagel (ili odgovarajuće kvalitete), predviđeni za radne temperature do 500°C.

Nakon montiranja filter papira daljnji postupak kondicioniranja obuhvaća:

- sušenje u sušnici na 180 °C u trajanju od 60 minuta
- hlađenje u eksikatoru smještenom u prostoru vagaone u trajanju od min. 8 sati.
- vaganje kolektora provodi se unutar jedne minute nakon vađenja iz eksikatora, a provode se po dva dodatna čitanja u razmacima od 5 sekundi (ukupno tri odvage po kolektoru)

Kriteriji koje je potrebno provesti prije uzorkovanja:

5.2. Funkcionalni test pumpe

Provodi se neposredno prije početka uzorkovanja na mjernom mjestu i to na način se uključi uređaj odnosno vakum pumpa (radnog opsega od 0,6 do 2,4 m³/h) ali bez spajanja sonde za uzorkovanje na mjerni uređaj.

Parametri brzina plina V_{Duct} , tlak sonde p_{40} i kut nastrujavanja na sapnicu moraju biti jednaki nuli.

U suprotnom provodi se kalibracija senzora tlakova (Zero-point calibration) u uvjetima takvim da nemamo utjecaja napr.propuha, vjetra i sl. a sam postupak traje cca 5 sekundi.

5.3. Test nepropusnosti sonde

Provodi se nakon provjere pumpe na način da se spoji sonda za uzorkovanje na mjerni uređaj, te postavljanjem zaštitnog poklopca (umjesto kolektora) simulira se postupak ekstrakcije. Uključuje se uređaj (pumpa) a na displayu prati parametar Volumni protok koji mora biti 0 m³/h. Uz navedeno kontroliraju se i parametri kao kod testa pumpe samo što sada tlak sonde p_{40} mora biti manji ili jednak -400 mbara.

Provjera tlakova p_1 , p_2 , i p_3 koji služe za određivanje brzine plina u kanalu, zahtjeva zadržavanje konstantnog tlaka za p_1 cca 10 mbara, a za p_2 i p_3 tlak od -10 mbara.

5.4. Slijepi" uzorak

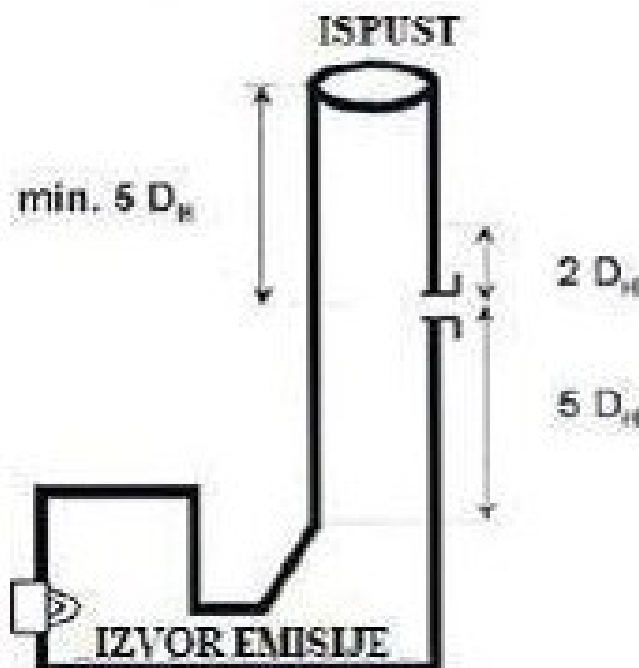
Sonda za uzorkovanje postavlja se unutar kanala pri realnim uvjetima sa pripremljenim (odvaganim) kolektorom i filterom ali bez uspostavljanja izokinetičkih uvjeta odnosno bez uključivanju pumpe s trajanjem uzorkovanja od 15 min. Nakon uzorkovanja provodi se odvaga kolektora na isti način kao i kod reprezentativnih uzoraka s mjerenja.

5.5. Provedba postupka uzorkovanja na mjernom mjestu

Uzorkovanje se obavlja na unaprijed određenoj i pripremljenoj lokaciji (mjerno mjesto) a na temelju izvršenog pregleda i preliminarnih mjerenja, te odobrenog plana mjerenja.

Dolaskom na mjerno mjesto treba:

- na odvodnom kanalu prepoznati oblik, odrediti dimenzije i moguće prepreke
- utvrditi hidraulični promjer prema izrazu



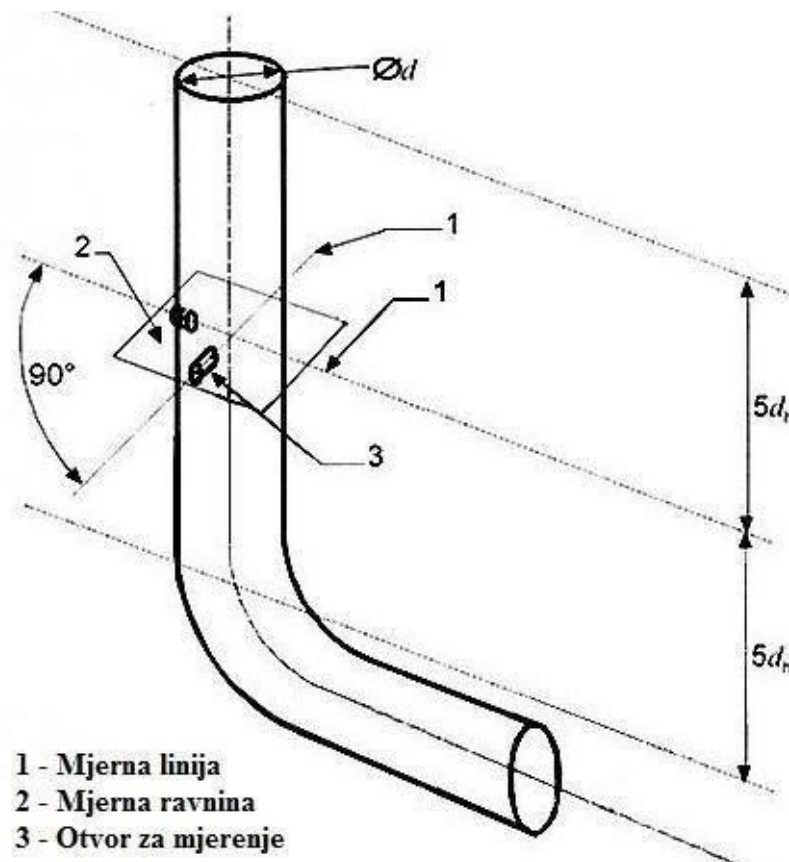
Slika 12. Shematski prikaz određivanja mjernog mjesta

$$d_h = \frac{4A_d}{O_d}$$

gdje je:

d_h - hidraulički promjer,
 A_d - površina poprečnog presjeka, O_d
- opseg

- odrediti mjesto uzorkovanja na ravnom dijelu dimnog kanala na duljini od najmanje 7 hidrauličkih promjera od mogućih prepreka i/ili promjene poprečnog presjeka dimovodnog kanala (npr. koljeno, zaklopka, ...) u smjeru toka dimnih plinova;
- ako se mjesto uzorkovanja nalazi blizu izlaza struje plina u atmosferu, udaljenost do izlaza odvodnog kanala treba biti najmanje 5 hidrauličkih promjera. Isto tako treba osigurati udaljenost mjernog mjesta do prve prepreke i/ ili promjene presjeka kanala duljinu od 5 hidrauličkih promjera - čineći tako ukupnu duljinu od 10 hidrauličkih promjera



Slika 13. Prikaz mjernog mjesta

Kada te uvjete nije moguće postići odabir mjernog mjesta obavlja se na način prikazan u tablici 1.

Tablica 1. Preporuka odabira mjernog mjesta [14] Tip prepreke u kanalu d_h idealno d_h minimalno Duljina d_h od mjernog mjesta

| Tip prepreke u kanalu | d_h idealno | d_h minimalno |
|---|---------------------------------|-----------------|
| | Duljina d_h od mjernog mjesta | |
| Koljeno ispusta | 5 d_h | 1 d_h |
| Spojnog mjesta više cijevi | 5 d_h | 1 d_h |
| Prepreke | 5 d_h | 2 d_h |
| Ventilator | 5 d_h | 2 d_h |
| Koljeno ispusta ili izlaza izvora onečišćenja | 2 d_h | 0,5 d_h |
| Izlaz ispusta | 5 d_h | 1 d_h |

Kod mjerenja emisijskih veličina za pojedini nepokretni izvor, operater je dužan osigurati da se na mjernom mjestu na odsisnom kanalu ne miješaju otpadni plinovi tog izvora s otpadnim plinovima iz drugih nepokretnih izvora.

5.6. Ocjene sukladnosti mjernog mjesta prema zahtjevima norme

- Ravni dio od $5D^1$ prije mjernog presjeka
- Ravni dio od $5D$ poslije mjernog presjeka
- Prikladni otvori za uzorkovanje
- Minimalna podna površina platforme $>4m^2$

Ukoliko nije moguće ispuniti navedene kriterije, povećava se broj mjernih točaka na mjernoj ravnini kako bi se čim više približili zahtjevima norme.

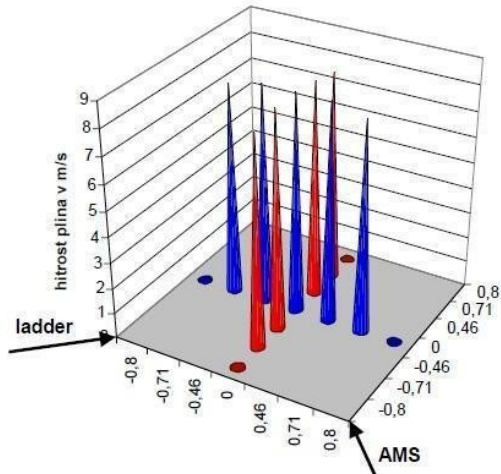
5.7. Određivanje potrebnog broja mjernih točaka i osi (linija uzorkovanja)

Ovisno o dimenziji i obliku presjeka kanala (kružni ili pravokutni), a sukladno tablicama 1. i 2. odnosno Aneksu B norme provodi se određivanje potrebnog broja mjernih točaka i osi (linija uzorkovanja).

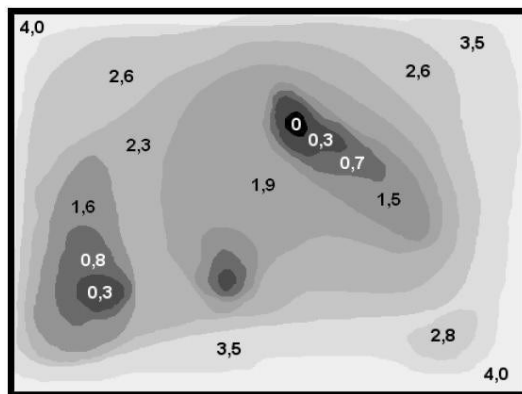
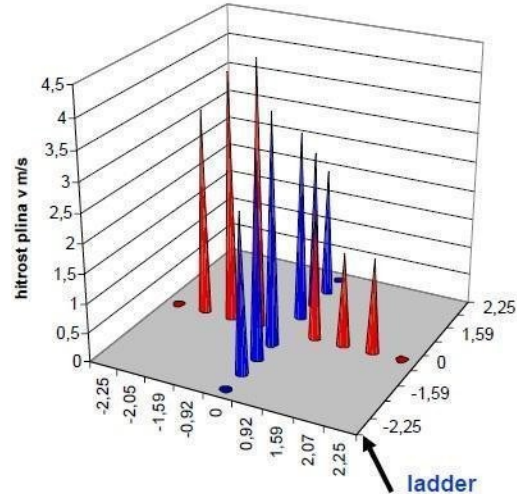
¹ D je hidraulički promjer (prema normi HRN ISO 9096:2017).

Uputno je prije početka mjerenja provesti ispitivanje homogenosti mjerne ravnine "kontrolnim" mjerenjem brzine strujanja bez montiranoga kolektora, a usput se provjerava odabrani promjer kolektora.

Waste gas is homogeneous



Waste gas is not homogeneous



5.8. Postupak uzorkovanja

- Nakon svih pripremnih radnji i spajanja kompletnog sustava za uzorkovanje ubacuje se sonda u kanal izbjegavajući fizički kontakt sa dijelovima postrojenja (dimnjaka) na način da je sapnica kolektora okrenuta prema dolje odnosno prema smjeru strujanja otpadnog plina.
- Potrebno je dobro zabrtviti priрубnicu na mjernom mjestu odnosno svesti na minimum mogućnost izlaska/ ulaska okolnog zraka.
- Postupak uzorkovanja započinje uključivanjem vakum pumpe.

- Zapisuje se vrijeme početka mjerenja, trajanje mjerenja u pojedinim točkama mjerne linije je podjednako, a kontrola i zapis podataka provodi se svakih 5 min., s time da ukupno trajanje neprekidnog uzorkovanja nije kraće od 30 min.
- Za vrijeme uzorkovanja osiguravaju se uvjeti izokinetičkog strujanja na način da se kontrolira kut nastrojavanja na kolektor koji mora biti unutar $\pm 10^\circ$, a protok $+15/-5\%$.
- Po završetku isključuje se vakum pumpa a svi relevantni podaci zapisuju se u terenski mjerni obrazac.
- Ukoliko proizvodni proces dopušta, obavljaju se tri uzorkovanja te se kao rezultat uzima njihova srednja vrijednost.
- Nakon zadnjeg uzorkovanja uputno je provesti završnu vizualnu kontrolu kolektora, isprazniti otpadni kondenzat iz posude kao i provesti kontrolu nepropusnosti sonde u cilju osiguranja kvalitete rezultata mjerenja.

Na osnovu izmjerenog sadržaja vlage određuje se gustoća uzorkovanog plina putem termodinamičkih tablica prema uputama proizvođača.

Stvarni sadržaj O_2 mjeri se analizatorom dimnih plinova, a referentni sadržaj kisika očita se iz Uredbe GVE.

Nakon provedbe uzorkovanja sva oprema se čisti a u nedostatku mogućnosti propuhavanja sa zrakom uključuje se DRY PUMP, gdje se sa svježim zrakom provodi sušenje unutar linije za uzorkovanje.

5.9. Rad na siguran način

Prilikom uzorkovanja na terenu poštuju se mjere zaštite na radu te koristi propisana zaštitna odjeća i obuća. S obzirom da se često mjerenja obavljaju i na visinama preko 10 m, postupak podizanja i spuštanja opreme provodi se sa posebno pripremljenom (fiksiranom) kolotutom i špagom s karabinom.

Opremu podiže i spušta u više navrata jedna ili više osoba koje se nalaze na tlu, a prihvaća druga osoba koja se nalazi na pristupnoj platformi. Opisani postupak je potencijalno opasan kako za ljude tako i za opremu te se njemu posvećuje posebna pažnja.

5.10. Vaganje kolektora nakon uzorkovanja

Po povratku u laboratorij provodi se postupak kondicioniranja i zatim vaganja "punih" kolektora s filterima.

Vanjski dio kolektora očisti se od eventualnih čestica čistom i suhom krpicom.

Postupak kondicioniranja punih kolektora obuhvaća:

- sušenje u sušnici na 160 °C u trajanju od 60 minuta
- hlađenje u eksikatoru smještenom u vagoni min. 8 sati.

vaganje kolektora provodi se unutar jedne minute nakon vađenja iz eksikatora, a provode se po dva dodatna čitanja u razmacima od 5 sekundi (ukupno tri odvage po kolektoru)



Slika 14. Prikaz vaganja u laboratoriju

Vaganjem izdvojenih čestica te proračunom pomoću navedenih veličina, dolazi se do masene koncentracije onečišćujućih tvari.

Uređaj prilikom rada u automatskom modu sam održava uvjete izokinetičkog uzorkovanja.

Prilikom uzorkovanja korišteni su glass fibre filteri MN 85/90 BF proizvođača Machery-Nagel,

predviđeni za radne temperature do 500 ° C.

Kontrola nepropusnosti provedena je prije i nakon svakog obavljenog mjerenja.

Maseni protok čestica računa se s obzirom na standardne uvjete suhog plina:

| | |
|--|---|
| $M_{\check{c}} = v_{pl} \times m_{\check{c}} / V_{suh} \times 3,6$ | $M_{\check{c}}$ (g/h) – maseni protok čestica v_{pl} (m/s) – brzina plina u kanalu $m_{\check{c}}$ (mg) – masa uzorkovanih čestica V_{suh} (Nm ³) – volumen suhog uzorkovanog plina |
|--|---|

Masena koncentracija čestica određuje se korekcijom na referentni sadržaj kisika:

| | |
|--|--|
| $Q_{\check{c}est} = m_{\check{c}} / V_{suh} \times (21 - O_{ref}) / (21 - O_{mj})$ | $Q_{\check{c}est}$ (mg/Nm ³) – masena koncentracija čestica O_{ref} – referentni sadržaj kisika u % O_{mj} – izmjereni sadržaj kisika u % |
|--|--|

Prema Uredbi o GVE opće GVE za ukupne praškaste tvari (krute čestice) u otpadnom plinu su [4]:

- pri masenom protoku iznad 200 g/h 50 mg/m³,
- pri masenom protoku do uključivo 200 g/h 150 mg/m³

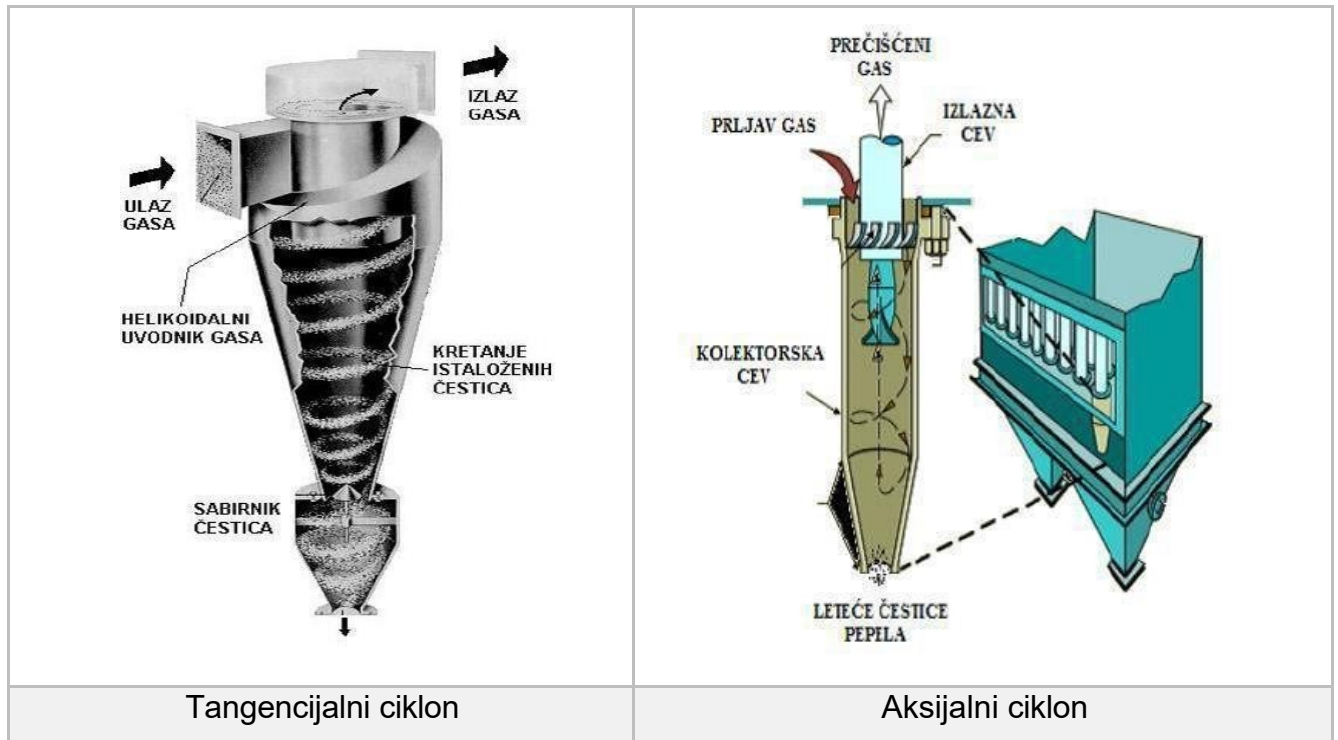
5.11. Tehnike pročišćavanja otpadnih plinova od krutih čestica

Uređaji za pročišćavanje otpadnih plinova od krutih čestica mogu se podijeliti s obzirom na princip rada na:

- gravitacijske separatore
- centrifugalne separatore
- elektrostatičke separatore
- filtre

Centrifugalni separatori

Centrifugalni separatori odvajaju krute čestice iz struje otpadnog plina uslijed djelovanja centrifugalne sile. Najčešće upotrebljavani centrifugalni separatori u industrijskim procesima su tzv. cikloni.



Cikloni su uređaji konusnog oblika. Otpadni plin uvodi se u ciklon tangencijalno te plin počinje cirkulirati unutar ciklona. Unutar ciklona, krute čestice se odvajaju, udaraju u stijenku ciklona te gube kinetičku energiju i padaju na dno ciklona u spremnik. Pri vrhu ciklona odvajaju se krupnije čestice, a pri dnu sitnije, s obzirom na veću brzinu strujanja otpadnog plina pri dnu ciklona. Pročišćeni plin diže se prema vrhu ciklona kroz cijev koja prolazi središtem ciklona, i ispušta iz uređaja u atmosferu ili na dalje pročišćavanje. Krute čestice se odvođe iz spremnika kontinuirano ili diskontinuirano.

Kako bi se povećala učinkovitost ciklona, spajaju se više ciklona, i to do nekoliko stotina ciklona u multiciklon.

Osim tangencijalnih ciklona postoji i druga izvedba ciklona, aksijalni cikloni. Za razliku od tangencijalnih, kod aksijalnih ciklona se plin uvodi od gore, kroz statičke lopatice, koje se nalaze na vrhu ciklona i koje usmjeravaju strujanje otpadnog plina kroz ciklon.

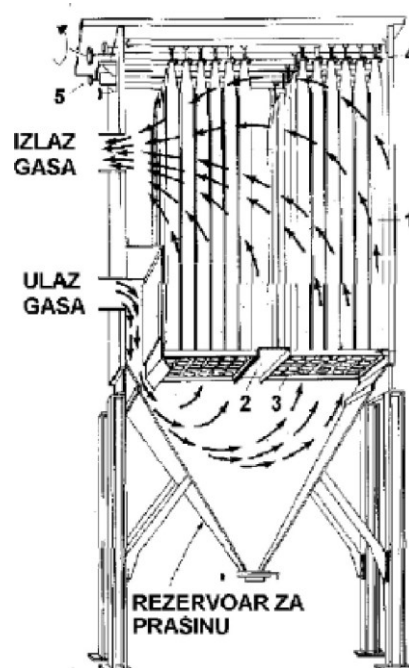
Filtri

Filtriranje je proces kod kojeg dolazi do odvajanja krutih čestica iz otpadnog plina



prolaskom kroz filtrirajući medij na kojem se one talože. Najčešće se koriste filteri sa poroznim cijevima, vrećasti filteri i filteri sa pregradom od filtrirajućeg materijala.

Kod vrećastih filtera se na kostur od žice stavlja se vreća koja je u stvari filtracijsko sredstvo. Materijali za filtriranje mogu biti pamuk, vuna, staklena vuna i dr., a njihov odabir ovisi o temperaturi, karakteristikama plina i čestica, razini vlage u prostoru i plinu. Veličina pora filtarskog sredstva definira i veličinu čestica koja se odvaja.



Slika 15. Mjerno mjesto

Učinkovitost vrećastog filtera je vrlo visoka, gotovo 99 %. Nedostatak je jedino potreba za redovitim skidanjem filtarskog sloja sa tkanine, kako bi se osigurala daljnja učinkovitost. S obzirom na način odvajanja sloja s filtra razlikujemo vrećaste

filtre sa otresanjem pomoću povratnog toka, filtre s mlaznicama, filtre s mehaničkim otresanjem, itd.

Filterski sloj je moguće skinuti sa filterskog medija jednostavnim mehaničkim otresanjem, pri čemu čestice padaju u spremnik čestica. Kod filtra sa otresanjem pomoću povratnog toka s vremena na vrijeme se propušta struja zraka pomoću ventilatora, kojom se skida filterski sloj. Razlikujemo filtre s diskontinuiranim i kontinuiranim otresanjem filterskog sloja.

6. BITNI ZAHTJEVI (KRITERIJI) ZA MJERENJA IZ ZAKONSKE REGULATIVE

6.1. Najčešći uređaji za loženje na kojima se provode mjerenje u RH

Uređaji za loženje i plinske turbine prema Uredbi o GVE se dijele prema ukupnoj ulaznoj toplinskoj snazi i vrsti goriva na način prikazan u tablici 3.

Tablica 2. Podjela uređaja za loženje prema ukupnoj ulaznoj snazi i vrsti goriva [4]

| Uređaj za loženje | Kruto gorivo i gorivo od biomase | Tekuće i plinsko gorivo |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Mali | $\geq 0,1$ do 1 MW | $\geq 0,1$ do 1 MW |
| Srednji | ≥ 1 do 50 MW | ≥ 1 do 50 MW |
| Veliki | ≥ 50 MW | ≥ 50 MW |

6.2. Učestalost mjerenja emisija za ispust nepokretnog izvora

Mjerenje emisije onečišćujućih tvari provodi se **prvim, povremenim i kontinuiranim** mjerenjem a mjerenjem pratimo parametre stanja otpadnog plina:

- sastav otpadnih plinova,
- zacrnjenje i dimni broj,
- fizikalne veličine (temperatura, tlak, vlaga, brzina strujanja i volumni protok otpadnih plinova)

Za mjerenje parametara stanja otpadnih plinova i koncentracija tvari u otpadnim plinovima koriste se metode mjerenja prema zahtjevima normi sljedećim redom prednosti:

- referentna metoda,
- CEN norme,
- ISO norme,

- nacionalne norme (npr. DIN, BS, EPA) ili preporuke i drugi tehnički dokumenti (npr. VDI).

Prvo mjerenje koje je operater dužan obaviti je ono prije puštanja pogona u rad odnosno tijekom pokusnog rada nepokretnog izvora a učestalost mjerenja emisija onečišćujućih tvari u otpadnom plinu iz nepokretnog izvora određuje se na temelju rezultata mjerenja tijekom pokusnog rada [4]. Prema Uredbi o GVE izvođenje prvih i povremenih mjerenja obuhvaća [4]:

- izradu plana mjerenja emisija onečišćujućih tvari u zrak, uključujući određivanje ciljeva mjerenja emisija tvari i zahtjeve mjernog mjesta sukladno normi HRN EN 15259,
- mjerenje koncentracije tvari u otpadnim plinovima za koje su Uredbom o GVE ili rješenjem o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša propisane GVE za nepokretni izvor,
- preračunavanje rezultata mjerenja koncentracija tvari u otpadnim plinovima na jedinicu volumena suhih ili mokrih otpadnih plinova kod normiranih uvjeta i na propisani udio kisika u otpadnim plinovima ako je udio kisika propisan Uredbom o GVE ili rješenjem o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša,
- izradu izvješća o izvršenim mjerenjima emisije onečišćujućih tvari koji mora uključivati plan te procjenu o godišnjoj emisiji onečišćujućih tvari u zrak.

Rezultati prvog i povremenog mjerenja se iskazuju kao srednje vrijednosti. Učestalost mjerenja emisije određuje se na temelju omjera između emitiranog masenog protoka ($Q_{emitirani}$) i graničnog masenog protoka ($Q_{granični}$). Granični maseni protok za pojedinu onečišćujuću tvar određen je Uredbom o GVE kao i omjer $Q_{emitirani}/Q_{granični}$ (tablica 2).

Tablica 3. Učestalost mjerenja emisije [4]

| $Q_{\text{emitirani}}/Q_{\text{granični}}$ | Učestalost mjerenja emisije |
|--|--|
| 0,1 do 1 | – povremena mjerenja, najmanje jedanput u pet godina |
| >1 do 2 | – povremena mjerenja, najmanje jedanput u tri godine |
| >2 do 5 | – povremena mjerenja, najmanje jedanput godišnje |
| >5 | – kontinuirano mjerenje |

Kontinuirana mjerenja obavljaju se automatskim mjernim sustavom (u ostatku rada: AMS) koji je napravljen od mjernih instrumenata za kontinuirano mjerenje emisijskih veličina i automatskog sustava za očitavanje mjerenih vrijednosti kao i obradu tih podataka i kontinuirani prijenos u informacijski sustav o praćenju emisija kojeg vodi HAOP. Tako izmjerene vrijednosti smatraju se trenutnim emisijskim veličinama. Rezultati mjerenja iskazuju se kao polusatne i dnevne srednje vrijednosti. Prema Uredbi o GVE AMS mora udovoljiti sljedećim svojstvima [9]:

- usklađenost s procedurom QAL 1 iz norme HRN EN 14181,
 - područje rada mjernog instrumenta mora omogućiti bilježenje svih iznosa izmjerene veličine tako da najmanja vrijednost gornje granice mjerenja bude najmanje 2,5 puta veća od GVE za mjerenu onečišćujuću tvar,
 - sustav za uzorkovanje mora osigurati dovođenje reprezentativnog uzorka u mjerni instrument (dovoljan protok, pravilno pročišćavanje, sprječavanje kondenzacije i drugo),
 - opremljenost sustavom za samoprovjeru ispravnosti rada,
 - mogućnost ručne provjere rada, ispravnosti i točnosti,
 - opremljenost sustavom za obavješćivanje o prekoračenju GVE
- $Q_{\text{emitirani}}/Q_{\text{granični}}$ Učestalost mjerenja emisije

Vlasnici/ korisnici nepokretnih izvora, koji imaju uspostavljeno kontinuirano mjerenje emisija, dužni su osigurati kontinuirani prijenos podataka o izmjerenim emisijskim veličinama računalnom mrežom u HAOP a podaci su dostupni za javnost [15].

6.3. Granične vrijednosti emisija (GVE) u otpadnom plinu

Granična vrijednosti emisija u otpadnom plinu je najveće dopušteno ispuštanje onečišćujuće tvari sadržane u otpadnom plinu iz ispusta nepokretnog izvora koja ne smije biti prekoračena tijekom uobičajenog rada [4]. GVE se izražava kao masena koncentracija onečišćujuće tvari u otpadnom plinu. GVE određene su Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora [4]. Sastav otpadnog plina ovisi o vrsti proizvodnog procesa odnosno o izvoru emisije. GVE za stacionarne izvore definiraju se u odnosu na vrstu proizvodnje pojedine grane industrije.

Uredba o GVE cjelovito uređuje vrijednosti granične vrijednosti emisija za pojedinu industriju ili tehnološki proces prema sljedećim kategorijama [4]:

- GVE za proizvodnju nemetalnih mineralnih sirovina i preradu metala,
- GVE za kemijsku i prehrambenu industriju,
- GVE hlapivih organskih spojeva za određene aktivnosti,
- GVE za uređaje za loženje i plinske turbine,
- GVE za motore s unutarnjim izgaranjem,
- GVE za postrojenja za spaljivanje otpada i postrojenja za suspaljivanje otpada

GRANIČNE VRIJEDNOSTI EMISIJA ZA MALE UREĐAJE ZA LOŽENJE

(1) GVE za male uređaje za loženje koji koriste kruta goriva i goriva od biomase, uz volumni udio kisika 7 % za ugljen i vrtložno taloženje te 11 % za drvo i biomasu su:

| Onečišćujuća tvar | GVE |
|------------------------|------------------------|
| Zacrnjenje iz dimnjaka | 1 |
| Ugljikov monoksid | 1000 mg/m ³ |

(2) GVE za male uređaje za loženje koji koriste tekuća goriva, uz volumni udio kisika 3 %, su:

| Onečišćujuća tvar | GVE |
|--|---|
| Dimni broj | 1 |
| Ugljikov monoksid | 175 mg/m ³ |
| Oksidi dušika izraženi kao NO ₂ | 250 mg/m ³ za plinsko ulje 350 mg/m ³ za loživa ulja |

(3) GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva, uz volumni udio kisika 3 %, su:

| | GVE |
|--|-----------------------|
| Dimni broj | 0 |
| Ugljikov monoksid | 100 mg/m ³ |
| Oksidi dušika izraženi kao NO ₂ | 200 mg/m ³ |

A. GVE u otpadnom plinu za ukupne praškaste tvari

| Onečišćujuća tvar | Maseni protok | GVE: mg/m ³ |
|------------------------|---------------|------------------------|
| ukupne praškaste tvari | ≤ 200 g/h | 150 |
| | > 200 g/h | 50 |

6.4. Preračunavanje vrijednosti masene koncentracije

Vrijednosti masene koncentracije onečišćujućih tvari pri mjerenju emisije otpadnih plinova preračunavaju se na masenu koncentraciju za propisani volumni udio kisika za određeni nepokretni izvor prema jednadžbi:

$$C_z = \frac{21 - V_z}{21 - V_m} C_m \quad (4)$$

gdje su:

C_z – masena koncentracija s obzirom na volumni udio određujućeg kisika (V_z)

C_m – izmjerena masena koncentracija pri izmjerenom volumnom udjelu kisika (V_m)

V_m – izmjereni volumni udio kisika [%] volumena suhog otpadnog plina

V_z – volumni udio određujućeg kisika [%] za određeni nepokretni izvor.

6.5. Vrednovanje rezultata mjerenja

Vrednovanje rezultata mjerenja emisija obavlja se usporedbom rezultata mjerenja s propisanim graničnim vrijednostima prema Uredbi o GVE.

1. Ako je najveća vrijednost rezultata mjerenja onečišćujuće tvari (E_{mj}) jednaka ili manja od propisane GVE (E_{gr}), bez obzira na iskazanu mjernu nesigurnost:

| | |
|----------------------|--|
| $E_{mj} \leq E_{gr}$ | nepokretni izvor udovoljava propisanim GVE |
|----------------------|--|

2. Ako je najveća vrijednost rezultata mjerenja onečišćujuće tvari veća od propisane GVE, ali unutar područja mjerne nesigurnosti, odnosno ako vrijedi:

| | |
|-----------------------------------|---|
| $E_{mj} - \mu E_{mj} \leq E_{gr}$ | prihvaća se da nepokretni izvor udovoljava propisanim GVE |
|-----------------------------------|---|

gdje je:

μE_{mj} – vrijednost mjerne nesigurnosti mjerenjem utvrđenog iznosa emisijske veličine onečišćujuće tvari

3. Ako je najveća vrijednost rezultata mjerenja onečišćujuće tvari umanjena za mjernu nesigurnost veća od propisane GVE, odnosno ako vrijedi:

| | |
|--------------------------------|---|
| $E_{mj} - \mu E_{mj} > E_{gr}$ | nepokretni izvor ne udovoljava propisanim GVE |
|--------------------------------|---|

7. ANALIZA PROCJENA MJERNE NESIGURNOSTI

Prilikom mjerenja masenih koncentracija onečišćujućih tvari u dimnim plinovima bitno je, uz samu vrijednost masene koncentracije dobivenu mjerenjem, iskazati i pripadajuću procijenjenu mjernu nesigurnost.

U slučaju kad su vrijednosti dobivene mjerenjem blizu onih graničnih važnu ulogu u ima iskazana mjerna nesigurnost.

Procjena mjerne nesigurnosti dijeli se na dvije vrste:

- a) Procjena mjerne nesigurnost A vrste;
- b) Procjena mjerne nesigurnost B vrste.

Procjena mjerne nesigurnosti A vrste primjenjuje se u slučajevima kad raspolažemo nizom, međusobno neovisnih, rezultata mjerenja koji su dobiveni pri istim uvjetima

mjerenja. Zasniva se na bilo kojoj statističkoj metodi obrade eksperimentalnih podataka. Procjena mjerne nesigurnosti B vrste temelji se na stručnoj prosudbi i iskustvu mjeritelja tj. iskustvu o svojstvima mjernih instrumenata, tehničkim podacima proizvođača uređaja, podacima iz umjernice, podacima iz tipnog odobrenja [14].

Za rezultate mjerenja emisija radi se procjena mjerne nesigurnosti B vrste.

Izvori mjerne nesigurnosti za rezultate mjerenja plinovitih produkata svedenih na referentni volumni udio kisika u dimnom plinu su [15]:

- a) linearnost;
- b) klizanje na nuli;
- c) klizanje na rasponu;
- d) ponovljivost mjerenja;
- e) smetnje signala;
- f) mjerna nesigurnost plina za ugađanje;
- g) interferentni plinovi;
- h) mjerna nesigurnost volumnog udjela kisika u dimnim plinovima.

a.) Mjerna nesigurnost uslijed linearosti mjernog uređaja (u_{lin}) računa se iz izraza:

$$u_{lin} = \frac{s_{lin}}{100} \cdot \frac{R}{\sqrt{3}}$$

gdje su:

u_{lin} – mjerna nesigurnost uslijed linearosti mjernog uređaja [ppm];

s_{lin} – linearnost analizatora [\pm %];

R – podešeni mjerni raspon analizatora [ppm].

b) Mjerna nesigurnost uslijed klizanja nule analizatora računa se iz izraza:

$$u_{kl,0} = \frac{s_{kl,0}}{100} \cdot \frac{R}{\sqrt{3}}$$

gdje su:

$u_{kl,0}$ – mjerna nesigurnost uslijed klizanja nule analizatora [ppm];

$s_{kl,0}$ – klizanje nule analizatora [%/dan].

c.) Mjerna nesigurnost uslijed klizanja mjernog raspona analizatora računa se iz izraza:

$$u_{kl,R} = \frac{s_{kl,R}}{100} \cdot \frac{R}{\sqrt{3}}$$

gdje su:

ukl,R – mjerna nesigurnost uslijed klizanja mjernog raspona analizatora [ppm];
 skl,R – klizanje mjernog raspona analizatora [%/dan].

d.) Mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti mjerenja računa se iz izraza:

$$u_{pon} = \frac{s_{pon}}{100} \cdot \frac{R}{\sqrt{3}}$$

gdje su:

$upon$ – mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti mjerenja [ppm];
 $spon$ – ponovljivost za mjerni raspon analizatora [%].

e.) Mjerna nesigurnost uslijed smetnji signala računa se prema izrazu:

$$u_{ss} = \frac{s_{ss}}{100} \cdot \frac{R}{\sqrt{3}}$$

gdje su:

uss – mjerna nesigurnost uslijed smetnji signala [ppm];
 sss – smetnje signala za mjerni raspon analizatora [%].

f.) Mjerna nesigurnost uslijed djelovanja interferentnog plina:

$$u_{int,i} = k_{os} \cdot \sqrt{\frac{(I_{i,max} - I_{i,u})^2 + (I_{i,min} - I_{i,u}) \cdot (I_{i,max} - I_{i,u}) + (I_{i,min} - I_{i,u})^2}{3}}$$

gdje su:

$uint,i$ – mjerna nesigurnost uslijed djelovanja interferentnog plina [ppm];
 li,min – minimalna koncentracija interferentnog plina i tijekom perioda mjerenja [ppm];
 li,u – koncentracija interferentnog plina i tijekom ugađanja analizatora [ppm];
 li,max – maksimalna koncentracija interferentnog plina i tijekom perioda mjerenja [ppm];
 kos – koeficijent osjetljivosti [ppm/ppm].

Koeficijent osjetljivosti odgovara promjeni vrijednosti mjenog plina uslijed utjecaja interferentnog plina, a računa se prema izrazu:

$$k_{os} = \frac{\Delta x_{int}}{c_{int,i}}$$

gdje su:

Δx_{int} – promjena vrijednosti mjenog plina pri koncentraciji interferentnog plina $c_{int,i}$ [ppm];
 $c_{int,i}$ – koncentracija interferentnog plina i [ppm].

Mjerna nesigurnost uslijed nesigurnosti sastava plina za ugađanje računa se prema izrazu:

$$u_x = \frac{U_x}{2 \cdot 100} \cdot x$$

gdje su:

- uu – mjerna nesigurnost uslijed nesigurnosti sastava plina za ugađanje [ppm];
- Uu – proširena standardna mjerna nesigurnost koncentracije plina za ugađanje [\pm %];
- x – mjerena vrijednost koncentracije plina [ppm].

Kombinirana mjerna nesigurnost koja objedinjuje vrijednosti mjernih nesigurnosti pojedinih

izvora računa se prema izrazu:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{lin}}^2 + u_{\text{kt},0}^2 + u_{\text{kt},k}^2 + u_{\text{pom}}^2 + u_x^2 + \sum (u_{\text{mij}})^2 + u_x^2}$$

Proširena mjerna nesigurnost dobiva se množenjem kombinirane mjerne nesigurnosti faktorom pokrivanja (k) čija je vrijednost $k = 2$.

$$U_c = u_c \cdot k$$

gdje su:

- Uc – proširena mjerna nesigurnost [ppm];
- k – faktor pokrivanja [-].

Kako se rezultati mjerenja svode na referentni udio kisika u dimnom plinu, potrebno je isto učiniti i s mjernom nesigurnosti, prema izrazu:

$$u_{\text{ref}} = \sqrt{u_c^2 \cdot \left(\frac{21 - O_{2,\text{ref}}}{21 - O_{2,\text{mj}}} \right)^2 + u_{\text{CO}_2}^2 \cdot \left(x \cdot \frac{21 - O_{2,\text{ref}}}{(21 - O_{2,\text{mj}})^2} \right)^2}$$

gdje su:

- uref – mjerna nesigurnost svedena na referentni volumni udio kisika u dimnim plinovima [ppm];
- ucO2 – kombinirana mjerna nesigurnost mjerenja volumnog udjela kisika [% vol];
- uc – kombinirana mjerna nesigurnost mjerene vrijednosti x [ppm];
- x – mjerena vrijednost [ppm];
- O2,ref – referentni volumni udio kisika u dimnim plinovima [% vol];
- O2,mj – mjereni volumni udio kisika u dimnim plinovima [% vol].

Proširena standardna mjerna nesigurnost računa se iz izraza:

$$U_{ref} = u_{ref} \cdot k$$

gdje je:

U_{ref} – proširena standardna mjerna nesigurnost [ppm].

8. PRIJAVA PODATAKA U AZO

ROO (Registar onečišćavanja okoliša) je baza podataka koja sadrži podatke prikupljene temeljem Pravilnika o registru onečišćavanja okoliša (NN br. 35/08) – dio je ISZO.

ROO jedinstveni je registr o ispuštanju, prijenosu i odlaganju onečišćujućih tvari i otpada u okoliš, u obliku javnosti dostupne baze podataka o onečišćivačima i ispuštanjima onečišćujućih tvari i otpada u okoliš (zrak, tlo i vodu) iz pojedinačnih izvora.

Pristup bazi omogućen je na sljedećem linku Internet stranica Agencije za zaštitu okoliša RH:

<http://www.azo.hr/Default.aspx>

Podaci o ispuštanjima u zrak dostavljaju se ukoliko ukupna količina ispuštanja po onečišćujućoj tvari u organizacijskoj jedinici prelazi prag iz Priloga 2. Pravilnika o registru onečišćenja okoliša NN (3/22):

| Šifra | CAS broj | Onečišćujuća tvar ⁽¹⁾ | Prag ispuštanja/prijenosa na razini organizacijske jedinice | | |
|-------|----------|---|---|-----------------------------|-----------------|
| | | | u zrak (kg/god.) | u vode i/ili more (kg/god.) | u tlo (kg/god.) |
| 100 | | Opći pokazatelji | | | |
| 200 | | Anorganske tvari | | | |
| 201 | | Oksidi sumpora izraženi kao SO ₂ | 3.000 | - | - |
| 202 | | Oksidi dušika izraženi kao NO ₂ | 600 | - | - |
| 203 | 630-08-0 | Ugljikov monoksid (CO) | 200 | - | - |
| 204 | 124-38-9 | Ugljikov dioksid (CO ₂) | 450.000 | - | - |
| 500 | | Čestice | | | |
| 501 | | Lebdeće čestice (PM ₁₀) | 200 | - | - |

9. MJERENJE EMISIJE OTPADNIH PLINOVA NA PRIMJERU

Mjerenje emisije provedeno je na plinskom kondenzacijskom kotlu marke Vitocrossal 200 (slika 3.). Uređaj za gorivo koristi zemni plin a upotrebom kondenzacijske tehnike ne koristi samo toplinu koja nastaje pri sagorijevanju goriva, već i toplinu koja kod obične tehnologije obično ostane neiskorištena. Kondenzacijski kotlovi gotovo u potpunosti izvlače toplinu koja je sadržana u dimnim plinovima te je također pretvaraju u toplinu za grijanje. Zbog toga su Viessmann kondenzacijski kotlovi opremljeni radijalnim izmjenjivačima topline od nehrđajućeg čelika koji dimne plinove prije odvođenja u dimnjak tako rashlade da se u njima sadržana vodena para ciljano kondenzira, a oslobođena se toplina dodatno prenosi u sustav grijanja [17].



Slika 16. Plinski kondenzacijski kotao marke Vitocrossal 200, Grand Hotel Brioni Pula
Prema Uredbi o GVE plinski kondenzacijski kotao svrstava se u uređaje za loženje a daljnja klasifikacija ovisi o ukupnoj ulaznoj toplinskoj snazi i vrsti goriva. Ulazna toplinska snaga uređaja je 381 kW (= 0,381 MW) a za gorivo koristi zemni plin stoga se prema Uredbi o GVE klasificira kao mali uređaj za loženje (za zemni plin, raspon snage $\geq 0,1$ do 1 MW) [4]. Korištenje zemnog plina izaziva bitno manje emisije u okoliš u odnosu na čvrsta ili tekuća goriva, a GVE za male uređaje za loženje koji koriste 19 plinska goriva, uz volumni udio kisika 3% su propisane Uredbom o GVE a prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. GVE za male uređaje za loženje [4] GVE Dimni broj

| | GVE |
|--|-----------------------|
| Dimni broj | 0 |
| Ugljikov monoksid | 100 mg/m ³ |
| Oksidi dušika izraženi kao NO ₂ | 20mg/m ³ |

Po načelu onečišćivač plaća, vlasnik ili korisnik postrojenja koji ispušta emisiju u zrak dužan je obaviti mjerenje emisije na propisan način u odnosu na rezultate mjerenja pri pokusnom radu postrojenja. Za povremena mjerenja onečišćivač isходи uslugu ispitnog laboratorija koji je akreditiran od strane Hrvatske akreditacijske agencije. Mjerenja na uređaju Vitocrossal 200 onečišćivač mora obaviti svake tri godine a mjerenja opisana u završnom radu obavljena su sa tvrtkom EcoMission d.o.o., Odsjek za ispitivanja. Akreditirana mjerna područja za tvrtku EcoMission d.o.o. navedena su u tablici 5.

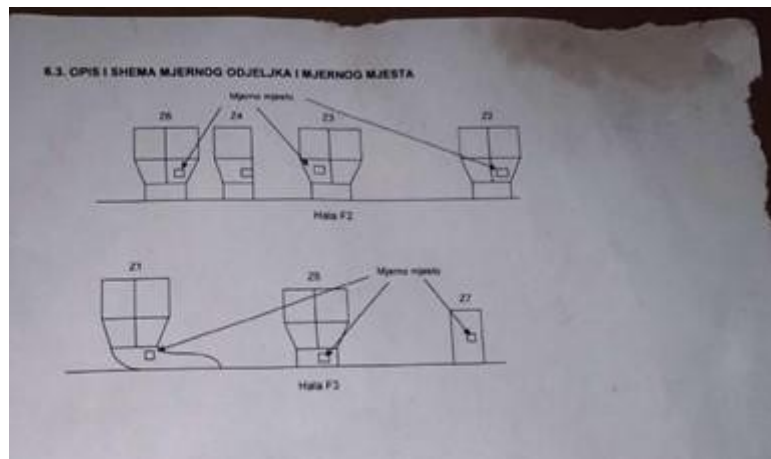
Tablica 5. Područje akreditacije

| MATERIJALI/ PROIZVODI | VRSTA ISPITIVANJA/ SVOJSTVO/ RASPON | METODA ISPITIVANJA |
|---|--|-----------------------|
| Otpadni plin | Određivanje ugljikova monoksida, ugljikova dioksida i kisika | HRN ISO 12039:2012 |
| | Određivanje dimnog broja | HRN DIN 51402:2010 |
| Otpadni plin Mali uređaji za loženje | Određivanje masene koncentracije dušikovih oksida – značajke rada automatskih mjernih metoda | HRN ISO 10849:2008 |

10. MJERENJE EMISIJE KRUTIH ČESTICA NA PRIMJERU

Dolaskom na lokaciju kotla uređaj se priprema za korištenje, obavlja se kalibracija i određuje mjerno mjesto na ispusnom kanalu kotla. Mjerno mjesto se u pravilu određuje preko hidrauličkog promjera, ali na kotlu Vitocrossal 200 to nije bilo potrebno jer kotao ima predviđeno mjesto za umetanje sonde za svrhu mjerenja emisije (slika 7.). Visina dimnjaka je 10 metara, udaljenost mjernog mjesta od kotla je 0.7 m a udaljenost do koljena je 0.1 m. Mjerenje se vršilo 22. kolovoza 2022. godine u jutarnjim satima od 09:00 sati.

Prije početka mjerenja koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnom plinu potrebno je obaviti mjerenje dimnog broja prema Bacharachovoj ljestvici. Kod uređaja koji za gorivo koriste zemni plin, dimni broj mora biti nula jer zemni plin nema boju. 2



Slika 17. Opis i shema mjernog odjeljka i mjernog mjesta



Slika 18. Sonda umetnuta u ispust

Umetanjem sonde u mjerno mjesto može započeti mjerenje emisije, mjerenje traje pola sata, a obavlja se u tri ciklusa mjerenja, sva tri u istoj mjernoj točki. Podaci se uzimaju svakih 10 sekundi, a parametre otpadnog plina koje uređaj prati su:

- volumni udio kisika i ugljikovog dioksida,
- masene koncentracije CO, NO, NO₂,
- određene fizikalne veličine (temperatura otpadnog plina, temperature zraka, tlak, temperature rosišta)

Rezultate mjerenja uređaj periodično zapisuje kao koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnom plinu. Koncentracija onečišćujućih tvari mjeri se kao masa tvari po volumenu otpadnog plina (mg/m³), a koncentracija se također može izraziti kao ppm, dijelovi na milijun (engl. parts per million), što predstavlja volumen tvari u 1 L zraka. Za usporedbu rezultata sa GVE potrebno je pretvoriti ppm u mg/m³ preko formule:

$$\text{koncentracija} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] = 0,0446 * \text{koncentracija [ppm]} * \text{molarne masa (5)}$$

Gdje je faktor 0,0446 recipročna vrijednost volumena 1 mola idealnog plina pri standardnim uvjetima. Ako se uzme za primjer da je koncentracija dušikovog dioksida NO₂, molarne mase 46,01 g/mol, = 1 ppm pri temperaturi od 0°C pri atmosferskom tlaku, tada vrijednost u mg/m³ dobijemo kao:

$$\text{koncentracija NO}_2 \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] = 0,0446 * 1 * 46,01 \text{ (6)}$$

$$\text{koncentracija NO}_2 = 2,0540 \text{ mg/m}^3 = 2 \text{ mg/m}^3 \text{ (7)}$$

Vrijednosti masene koncentracije zaokružuju se na cijeli broj. Mjerenje traje pola sata, a iz sirovih podataka određuju se tri nasumična ciklusa mjerenja u trajanju od minute i 30 sekundi (90 sekundi). Ciklus ima 9 mjernih podataka i ti se podaci svode na srednje vrijednosti.

Tablica 6. Prikaz rezultata mjerenja

| PODACI | MJERENJE 1 | MJERENJE 2 | MJERENJE 2 | PROSJEK | GVE |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|---------|-----|
| snaga [kW] | 381 | 381 | 381 | 381 | |
| protok plina [m ³ /h] | 550,6 | 568,8 | 568,9 | 562,8 | |
| protok plina [Nm ³ /h] | 475,4 | 481,1 | 477,8 | 478,8 | |
| brzina strujanja [m/s] | 3,1 | 3,2 | 3,2 | 9,5 | |
| temp. zraka [°C] | 15,69 | 15,9 | 15,93 | 15,84 | |
| temp. plina [°C] | 41,64 | 46,65 | 50,15 | 46,1 | |
| kisik O ₂ [%] | 5,42 | 5,67 | 5,5 | 5,5 | |
| CO ₂ [%] | 8,8 | 8,6 | 8,7 | 8,7 | |
| CO [mg/m ³] | 3 | 3,3 | 2,2 | 2,8 | 100 |
| NO ₂ [mg/m ³] | 45,8 | 35,2 | 42,2 | 41,1 | 200 |
| SO ₂ [mg/m ³] | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| lambda | 1,35 | 1,37 | 1,35 | 1,36 | |
| temp. rosišta [°C] | 53 | 53 | 53 | 53 | |
| dimni broj | 0 | 0 | 0 | 0,0 | 0 |
| toplinski gubici [%] | 1,3 | 1,6 | 1,8 | 1,6 | 10 |
| CO [g/h] | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 1,6 | |
| NO ₂ [g/h] | 21,8 | 16,7 | 20,1 | 19,5 | |

U tablici 6. prikazane su srednje vrijednosti za svako pojedino mjerenje odnosno za svaki ciklus. Podatci označeni žutom bojom uspoređuju s GVE određene Uredbom o GVE za male uređaje za loženje koji koriste plinska goriva, uz volumni udio kisika 3% za potrebu izvješća o emisijama iz stacionarnih izvora, a podaci su normirani na standardne referentne uvjete (temperatura 0°C i tlak od 101,3 kPa).

24

Toplinski gubitak izračunava se za svako mjerenje i svodi na srednju vrijednost. Za izračun se koristi formula (2) navedenu u poglavlju 4.4.

Na primjeru mjerenja 1, uz konstante A2 i B iz tablice 5., proračun izgleda:

$$Q_{dp} = (t_{dp} - t_z) \left[\frac{A_2}{21 - O_2} + B \right] \quad (2)$$

$$Q_{dp} = (41,64 - 15,69) * \left[\frac{0,66}{21 - 5,42} + 0,009 \right] = 1,33 \text{ \%}(8)$$

Proračun se ponavlja za svako mjerenje, a za prosjek se uzima zbroj svih rezultata podijeljen sa brojem rezultata.

Lambda (λ) je bezdimenzijska vrijednost, koja predstavlja učinkovitost sagorijevanja motora u vidu omjera zraka/goriva u ispušnim plinovima [16]. Utvrđuje se referentnom standardiziranom formulom:

$$\lambda = \frac{21}{21 - O_2[\%]} \quad (9)$$

Maseni protok ugljikovog monoksida i dušikovog dioksida dobije se umnoškom masene koncentracije [mg/m³] i normiranog protoka plina [Nm³/h], vrijednost se izračunava u gramima po satu [g/h] pa ju je potrebno pomnožiti sa 10⁻³.

Vrijednosti masene koncentracije ugljikova monoksida i dušikova dioksida treba preračunati na masenu koncentraciju za propisani volumni udio kisika, koji za mala ložišta na plin iznosi 3%, prema formuli (4) iz poglavlja 4.5. Preračunavanje vrijednosti masene koncentracije. Na primjeru mjerenja 1, s podacima za izmjerenu masenu koncentraciju CO proračun za normiranu masenu koncentraciju izgleda:

$$C_z = \frac{21 - V_z}{21 - V_m} C_m \quad (4)$$

$$C_z = \frac{21 - 3}{21 - 5,4} * 3 = 3,5 \text{ mg/m}^3_N \quad (10)$$

Takve se vrijednosti koriste za izradu izvješća koji se šalje u HAOP. Izvješće se podnosi u obliku tablice 10.

Rezultati mjerenja emisije na kotlu Vitocrossal 200 su u skladu s propisanim GVE.

Tablica 7. Konačan prikaz rezultata

| <i>Broj mjerenja:</i> | | <i>1.</i> | <i>2.</i> | <i>3.</i> | <i>prosjeak</i> |
|---|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Parametar | Jedinica | | | | |
| Temperatura zraka | °C | 15,69 | 15,9 | 15,93 | 16 |
| Tlak zraka | hPa | 1013 | | | 1013 |
| Temperatura plina | °C | 41,64 | 46,65 | 50,15 | 46,1 |
| Apsolutna vlaga | % | 14,4 | 14,2 | 14,4 | 14,3 |
| Ugljikov (IV) oksid CO ₂ | % | 8,8 | 8,6 | 8,7 | 8,7 |
| Zadani volumni udio O ₂ | % | 3 | | | 3 |
| Izmjereni volumni udio O ₂ | % | 5,4 | 5,7 | 5,5 | 5,5 |
| Promjer mjerne površine | m | 0,250 | | | 0,250 |
| Mjerna površina na mjernom mjestu | m ² | 0,0491 | | | 0,0491 |
| Broj mjernih točaka | | 1 | | | 1,0 |
| Položaj mjerne točke | mm | 125 | | | 125,0 |
| Ugljikov (II) oksid CO, norm. na 0°C, 101,3kPa | mg/m ³ | 3,0 | 3,3 | 2,2 | 2,8 |
| Ugljikov (II) oksid CO, norm. na O ₂ , suhi plin | mg/m ³ _N | 3,5 | 3,9 | 2,6 | 3,3 |
| Oksidi dušika kao NO ₂ norm. na 0°C, 101,3kPa | mg/m ³ | 45,8 | 35,2 | 42,2 | 41,1 |
| Oksidi dušika kao NO ₂ norm. na O ₂ , suhi plin | mg/m ³ _N | 52,9 | 41,3 | 49,0 | 47,8 |
| Dimni broj | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Toplinski gubici | % | 1,3 | 1,6 | 1,8 | 1,6 |

11. RAZVOJ TEHNOLOGIJA ZA SMANJENJE EMISIJA

11.1. Katalitička Redukcija (SCR i NSCR)

Katalitička redukcija predstavlja jednu od najvažnijih tehnologija za smanjenje emisija dušikovih oksida (NO_x) iz ispušnih plinova industrijskih postrojenja i motornih vozila. Ova tehnologija koristi katalizatore za provođenje kemijskih reakcija koje smanjuju NO_x na molekularni dušik (N₂) i vodu (H₂O), čime se postiže značajno smanjenje štetnih emisija.

11.1.1. Principi Katalitičke Redukcije

Katalitička redukcija može se podijeliti u dva glavna procesa: selektivna katalitička redukcija (SCR) i neselektivna katalitička redukcija (NSCR). Oba procesa imaju za cilj smanjenje NO_x emisija, ali se razlikuju u uvjetima reakcije i tipu korištenih katalizatora.

Selektivna Katalitička Redukcija (SCR):

U SCR procesu, NO_x se reducira pomoću reducirajućeg agensa, kao što je amonijak (NH₃) ili urea (CO(NH₂)₂), u prisustvu katalizatora na bazi vanadija, titana ili zeolita. Reakcije koje se odvijaju unutar SCR sustava uključuju:

1. Reakcija:

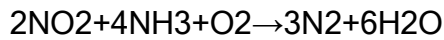


Objašnjenje:

- **NO** je dušikov oksid (jedan od NO_x spojeva).
- **NH₃** je amonijak, koji služi kao reducirajući agens.
- **O₂** je kisik iz zraka.
- **N₂** je molekularni dušik, neškodljiv plin koji čini 78% atmosfere.
- **H₂O** je voda.

U ovoj reakciji, dušikov oksid (NO) se reducira pomoću amonijaka (NH₃) u prisustvu kisika (O₂) na katalizatoru. Proizvodi reakcije su molekularni dušik (N₂) i voda (H₂O). Ova reakcija je ključna jer uklanja NO, koji je štetan zagađivač, iz ispušnih plinova.

2. Reakcija:

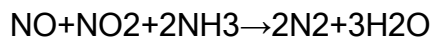


Objašnjenje:

- **NO₂** je dušikov dioksid, drugi važan NO_x spoj.
- Ostali reaktanti i produkti isti su kao u prvoj reakciji.

Ovdje dušikov dioksid (NO₂) reagira s amonijakom (NH₃) i kisikom (O₂), pri čemu se također dobivaju molekularni dušik (N₂) i voda (H₂O). Ova reakcija uklanja NO₂ iz ispušnih plinova, smanjujući zagađenje.

3. Reakcija:



Objašnjenje:

- Ovdje imamo kombinaciju NO i NO₂ kao reaktanata, zajedno s amonijakom (NH₃).

Ova reakcija je posebno korisna jer smanjuje i NO i NO₂ istovremeno. Oba spoja reagiraju s amonijakom da bi se formirali molekularni dušik i voda.

Ključne Napomene:

- **SCR Proces:** Sve ove reakcije odvijaju se u SCR sustavu, gdje katalizator omogućava bržu i učinkovitu reakciju između NO_x i NH₃.
- **Redukcija NO_x:** Cilj svih ovih reakcija je smanjenje NO_x u ispušnim plinovima, jer su NO i NO₂ glavni uzroci zagađenja zraka, koji pridonose kiselim kišama i stvaranju smoga.
- **Uloga Katalizatora:** Katalizator u SCR sustavu pomaže u smanjenju energije aktivacije za ove reakcije, omogućujući im da se odvijaju na nižim temperaturama nego što bi to bilo moguće bez katalizatora. To čini proces učinkovitijim i ekonomičnijim.

Termodinamički Aspekti:

- **Gibbsova Slobodna Energija (ΔG):** Ove reakcije su spontane (negativna ΔG) pri tipičnim radnim temperaturama SCR sustava (200-400°C).
- **Entalpija (ΔH):** Reakcije su egzotermne, što znači da oslobađaju toplinu, doprinoseći učinkovitosti cijelog procesa.

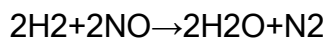
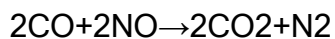
Ove reakcije ilustriraju kako SCR sustavi djelotvorno smanjuju emisije NO_x, pretvarajući ih u bezopasne plinove (N₂ i H₂O).

U ovom procesu, termodinamički faktori poput entalpije i Gibbsove slobodne energije igraju ključnu ulogu. Reakcije su egzotermne, s negativnim promjenama Gibbsove slobodne energije, što ukazuje na spontanu prirodu reakcija pri radnim temperaturama od 200 °C do 400 °C. Visoka učinkovitost SCR-a postiže se zahvaljujući selektivnosti reakcije prema NO_x, dok se neželjene reakcije poput oksidacije amonijaka (NH₃ slip) minimiziraju kontrolom operativnih uvjeta .

Neselektivna Katalitička Redukcija (NSCR):

NSCR sustav, za razliku od SCR-a, koristi smjesu goriva bogatu reducirajućim agensima (npr. CO, H₂, CH₄) u prisustvu katalizatora. Ove smjese mogu biti prirodno prisutne u ispušnim plinovima ili se dodaju kao dio kontroliranog procesa. Primarni katalizatori za NSCR uključuju plemenite metale poput platine (Pt) i rodija (Rh).

Reakcije koje se odvijaju u NSCR sustavu uključuju:



NSCR reakcije također su egzotermne, ali zahtijevaju visoke temperature (u rasponu od 800 °C do 1000 °C) kako bi se osigurala visoka učinkovitost. Termodinamička analiza pokazuje da povećanje temperature značajno snižava Gibbsovu slobodnu energiju, čineći reakcije povoljnijima na visokim temperaturama. Međutim, izazov u NSCR sustavu je održavanje odgovarajućeg omjera goriva i zraka kako bi se

osigurala optimalna redukcija NO_x bez značajnog stvaranja CO ili nepotpunih produkata sagorijevanja .

11.1.2. Dizajn i Optimizacija Katalizatora

Dizajn i optimizacija katalizatora ključni su za učinkovitost i dugovječnost selektivne (SCR) i ne selektivne (NSCR) katalitičke redukcije. Katalizatori su središnji dio ovih sustava, odgovorni za ubrzavanje kemijskih reakcija koje smanjuju emisije dušikovih oksida (NO_x). Različiti materijali, njihove kemijske i fizičke karakteristike, te specifične prilagodbe za industrijske primjene čine ovu tematiku složenom, ali izuzetno važnom za postizanje ekoloških standarda.

Vrste Katalizatora u SCR Sustavima

1. Katalizatori na Bazi Vanadija:

Katalizatori na bazi vanadija (V₂O₅) na titanskom dioksidu (TiO₂) su najčešće korišteni u SCR sustavima. Oni su učinkoviti u radnom temperaturnom rasponu od 300 do 400 °C. Vanadij djeluje kao aktivna komponenta, dok TiO₂ služi kao nositelj koji stabilizira katalizator i pruža veliku površinu za reakciju.

- **Prednosti:**

- Visoka učinkovitost u uklanjanju NO_x.
- Dobra otpornost na trovanje sumpornim spojevima (SO₂).
- Relativno niska cijena.

- **Nedostaci:**

- Ograničenja pri nižim temperaturama (<300 °C), gdje učinkovitost opada.
- Toksičnost vanadij oksida, što zahtijeva pažljivo rukovanje i odlaganje.

2. Zeolitni Katalizatori:

Zeoliti su mikroporozni materijali koji se često koriste kao katalizatori zbog svoje visoke površine i sposobnosti selektivnog prijenosa molekula. Zeolitni katalizatori, posebno oni modificirani metalima poput bakra (Cu-ZSM-5) i željeza (Fe-ZSM-5), pokazali su izvanrednu učinkovitost u SCR sustavima.

- **Prednosti:**

- Visoka selektivnost za NOx pri širokom temperaturnom rasponu (150-600 °C).
- Bolja otpornost na trovanje amonijakom (NH₃ slip).
- Mogućnost rada pri nižim temperaturama, što ih čini pogodnim za postrojenja s promjenjivim radnim uvjetima.

- **Nedostaci:**

- Složenost proizvodnje i visoki troškovi.
- Mogućnost dealkilacije, što može smanjiti dugotrajnu stabilnost.

3. Katalizatori na Bazi Tungstena i Molibdena:

Katalizatori koji sadrže tungsten (WO₃) ili molibden (MoO₃) dodani su u vanadij-titan sustave kako bi poboljšali otpornost na trovanje i proširili radni temperaturni raspon. Ovi katalizatori često se koriste u kombinaciji s vanadijem.

- **Prednosti:**

- Poboljšana otpornost na sumporne spojeve.
- Širi radni temperaturni raspon.

- **Nedostaci:**

- Složeniji proces proizvodnje.
- Potencijalna toksičnost, posebno kod molibdenovih spojeva.

Vrste Katalizatora u NSCR Sustavima

1. Katalizatori na Bazi Plemenitih Metala:

NSCR sustavi obično koriste katalizatore na bazi plemenitih metala kao što su platina (Pt), paladij (Pd) i rodij (Rh). Ovi metali su visoko aktivni u promoviranju redukcije NOx pri visokim temperaturama, obično iznad 800 °C.

- **Prednosti:**

- Izuzetno visoka aktivnost i selektivnost.
- Mogućnost rada pri vrlo visokim temperaturama, što ih čini pogodnim za aplikacije poput motornih ispušnih sustava.

- **Nedostaci:**

- Visoka cijena plemenitih metala.

- Ograničena dostupnost sirovina.
- Osjetljivost na trovanje fosforim i olovnim spojevima.

Optimizacija Dizajna Katalizatora

Optimizacija katalizatora za specifične industrijske primjene zahtijeva pažljivo balansiranje između nekoliko faktora:

1. Aktivnost Katalizatora:

- Postizanje visoke aktivnosti za ciljanu reakciju uz minimalne nuspojave.
- Primjena modifikatora ili promotora (npr. aditivi poput WO_3) kako bi se povećala učinkovitost u specifičnim uvjetima.

2. Termička Stabilnost:

- Osiguranje dugotrajne stabilnosti katalizatora pri visokim radnim temperaturama.
- Koristi se otpornijih nositelja poput $\alpha-Al_2O_3$ za poboljšanje stabilnosti.

3. Otpornost na Trovanje:

- Dizajn katalizatora otpornih na deaktivatore kao što su sumporni spojevi i čestice prašine.
- Dodavanje zaštitnih slojeva ili odabir katalizatora s visokom otpornosti na onečišćenje.

4. Struktura i Poroznost:

- Optimizacija porozne strukture katalizatora kako bi se povećala dostupna površina za reakcije i omogućio bolji prijenos reaktanata do aktivnih mjesta.
- Povećanje mikro- i mezopora radi poboljšanja difuzije i smanjenja blokade pora.

5. Prilagodba za Specifične Emisije:

- Katalizatori se dizajniraju prema specifičnom sastavu ispušnih plinova i operativnim uvjetima postrojenja.
- Optimizacija smjese reaktanata i uvjeta za postizanje maksimalne redukcije NO_x uz minimalni utrošak NH_3 ili drugog reducirajućeg agensa.

Ove reference pružaju dublje razumijevanje materijala i procesa koji su temelj dizajna i optimizacije katalizatora za SCR i NSCR sustave.

11.1.3. Primjena u Različitim Industrijama

Selektivna katalitička redukcija (SCR) i neselektivna katalitička redukcija (NSCR) su ključne tehnologije za smanjenje emisija NO_x u raznim industrijama. Ove tehnologije mogu se prilagoditi specifičnim operativnim uvjetima svake industrije, uzimajući u obzir različite tehničke parametre kao što su radne temperature, vrsta goriva, i specifičnosti emisija. Ovdje ćemo prikazati primjenu SCR i NSCR tehnologija u energetsom sektoru, cementnoj industriji i rafinerijama.

1. Energetski Sektor

Energetski sektor, koji uključuje termoelektrane na ugljen, plin i naftu, suočava se s izazovom značajnih emisija NO_x zbog visokotemperaturnog izgaranja fosilnih goriva.

SCR Tehnologija:

- **Optimalne Radne Temperature:** U termoelektranama, optimalna radna temperatura SCR sustava je između 300 i 400 °C, što omogućava visoku učinkovitost redukcije NO_x. U slučajevima gdje su temperature niže (npr. u postrojenjima s plinskim turbinama), koristi se Low-Temperature SCR tehnologija koja radi na temperaturama od 180 do 300 °C.
- **Vrsta Goriva:** Pri korištenju ugljena kao goriva, SCR sustavi moraju biti otporni na trovanje sumpornim spojevima (SO_x), koji se javljaju kao nusproizvodi izgaranja. Dodavanje molibdena ili tungstena u katalizatore pomaže u smanjenju trovanja.
- **Specifičnosti Emisija:** Emisije iz termoelektrana često uključuju visoke koncentracije NO_x, čestica prašine i SO_x. Katalizatori se moraju prilagoditi za visoke NO_x emisije i optimizirati za minimiziranje amonijaka (NH₃) koji nije potpuno reagirao, poznatog kao NH₃ slip.

NSCR Tehnologija:

- NSCR tehnologija je manje uobičajena u energetsom sektoru, ali se može koristiti u specifičnim aplikacijama, poput malih kotlova ili motora s unutarnjim izgaranjem, gdje su operativne temperature više i gdje se mogu primijeniti katalizatori na bazi plemenitih metala.

2. Cementna Industrija

Cementne peći su značajan izvor NO_x emisija zbog visokih temperatura i oksidacijskih uvjeta potrebnih za proizvodnju klinkera.

SCR Tehnologija:

- **Optimalne Radne Temperature:** SCR sustavi u cementnim pećima djeluju na temperaturama između 300 i 400 °C. Međutim, zbog ekstremnih radnih uvjeta, potrebno je osigurati termičku stabilnost katalizatora.
- **Vrsta Goriva:** Cementne peći koriste različite vrste goriva, uključujući ugljen, petrokoks, pa čak i otpadne materijale. Ovi gorivi izvori mogu dovesti do varijacija u sastavu emisija, zahtijevajući fleksibilnost u dizajnu katalizatora kako bi se nosili s promjenama u SO_x i prašinskim opterećenjima.
- **Specifičnosti Emisija:** Cementne peći proizvode značajne količine prašine i čestica, što može blokirati ili deaktivirati katalizatore. Stoga je bitno koristiti katalizatore s visokom poroznošću i otpornost na mehaničke trošenja.

NSCR Tehnologija:

- NSCR tehnologija može se primijeniti u situacijama gdje se koriste rotacijske peći s relativno visokim udjelima ugljikovodika u gorivu. Visoka radna temperatura i oksidacijski uvjeti omogućuju učinkovitu redukciju NO_x, ali je potrebno pažljivo upravljanje procesom kako bi se izbjeglo stvaranje sekundarnih zagađivača.

3. Rafinerije

Rafinerije su složeni sustavi koji emitiraju NO_x kao rezultat izgaranja ugljikovodika u procesnim pećima, reaktorima i kotlovima.

SCR Tehnologija:

- **Optimalne Radne Temperature:** U rafinerijama, SCR sustavi obično rade na temperaturama između 250 i 400 °C, ovisno o točki primjene unutar procesa. U procesu kao što je katalitički kraker, SCR sustavi se često integriraju s uređajima za kontrolu prašine kako bi se minimiziralo trošenje katalizatora.
- **Vrsta Goriva:** Rafinerije koriste ugljikovodike različitih lanaca, od metana do teških ostataka, što rezultira širokim spektrom NO_x emisija. SCR katalizatori u rafinerijama često moraju biti otporni na onečišćenja koja mogu uključivati sumpor, vanadij i nikl.
- **Specifičnosti Emisija:** Specifičnost rafinerijskih emisija zahtijeva prilagodbu SCR sustava za različite operativne uvjete, poput visokih koncentracija SO_x, što može zahtijevati dodatne tretmane za zaštitu katalizatora, kao što je upotreba pred-filtera ili dodatnih adsorpcijskih slojeva.

NSCR Tehnologija:

- NSCR tehnologija se primjenjuje u rafinerijskim motorima ili malim kotlovima gdje je potrebna visoka učinkovitost pri višim temperaturama. Katalizatori na bazi plemenitih metala poput rodija i platine su najčešće korišteni zbog svoje sposobnosti da reduciraju NO_x u oksidacijskom okruženju.

12. ZAKLJUČAK

Zaključak ovog diplomskog rada temelji se na provedenim mjerenjima emisija otpadnih plinova iz nepokretnih izvora, uz poseban fokus na usklađenost sa zakonskom regulativom i važećim tehničkim smjernicama u Republici Hrvatskoj. U radu su obrađeni ključni aspekti mjerenja onečišćujućih tvari u zrak, kao što su NO_x, CO, CO₂, O₂, SO₂, dimni broj, stupanj zacrnjenja i krute čestice. Metodologija mjerenja, uključujući odabir mjernih mjesta, učestalost mjerenja te sam postupak uzorkovanja, detaljno su prikazani i analizirani kroz praktične primjere.

Rezultati mjerenja provedeni na stvarnim ispuštima, kao što su mala ložišta na ekstra lako loživo ulje i ispusti iz dimnjaka, pokazali su da se koncentracije otpadnih plinova nalaze unutar zakonski propisanih graničnih vrijednosti emisija (GVE). Zakonska regulativa, kako je definirana Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, postavila je jasne smjernice za praćenje i ograničavanje emisija. Rad se oslanja na te propise, uključujući norme za odabir mjernih uređaja, provođenje mjerenja i prikaz rezultata, te je svaki korak ispitivanja usklađen s tim standardima. Primjenom odgovarajuće tehnologije za smanjenje emisija, poput katalitičke redukcije, napredne filtracije, te zadržavanja ugljika, emisije štetnih plinova su smanjene na razinu koja zadovoljava zakonske okvire. Ovi rezultati potvrđuju hipotezu postavljenu u uvodnom dijelu rada – da primjena naprednih tehnologija u kombinaciji s akreditiranim postupcima mjerenja može značajno smanjiti emisije i osigurati usklađenost s važećom regulativom. Procjena mjerne nesigurnosti, koja je također obrađena u ovom radu, dodatno je potvrdila točnost i pouzdanost dobivenih rezultata. Iako su u svakom mjernom postupku prisutne određene nesigurnosti, one su u ovom slučaju svedene na minimalnu razinu zahvaljujući pravilnoj kalibraciji uređaja i preciznoj provedbi postupaka uzorkovanja. Time su rezultati dobiveni mjerenjem u potpunosti vjerodostojni i prikladni za daljnju analizu i izvještavanje prema nadležnim institucijama, kao što je Hrvatska agencija za okoliš i prirodu (HAOP). Općenito, zaključuje se da su rezultati ispitivanja u skladu s očekivanjima postavljenima u ciljevima rada te u potpunosti odgovaraju zakonskim normama. Ovaj rad pruža značajan doprinos razumijevanju i primjeni mjernih tehnologija za emisije otpadnih plinova, te nudi smjernice za buduće istraživanje i unapređenje tehnologija za smanjenje emisija u industrijskim procesima.

LITERATURA

Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., & Berti, F. (1998). "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review." *Applied Catalysis B: Environmental*, 18(1-2), 1-36.

Chen, J., & Yang, R. T. (1997). "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Oxygen-Rich Metal Oxides." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(11), 4925-4930.

Heck, R. M., Farrauto, R. J., & Gulati, S. (2009). *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*. Wiley-Interscience.

Klimkiewicz, M., & Gryglewicz, G. (2008). "Optimization of SCR Catalyst for NO_x Reduction in Cement Plants." *Catalysis Today*, 137(1), 285-290.)

Moulijn, J. A., van Diepen, A. E., & Kapteijn, F. (2001). "Catalytic DeNO_x: A Review of Catalysis and Technology." *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2), 1-36.

Sachtler, W. M. H., & Ichikawa, M. (1992). "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons." *Advanced Catalysis*, 38, 69-107.

Sorrels, J. L., *et al.* (2015). "Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled." *US EPA Air Pollution Control Technology Fact Sheet*, EPA-452/F-03-015.

Wachs, I. E., & Roberts, C. A. (2010). "Monolayer transition metal oxide catalysts." *Chemical Society Reviews*, 39(12), 5002-5017.)

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Preporuka odabira mjernog mjesta [14] Tip prepreke u kanalu dh idealno dh minimalno Duljina dh od mjernog mjesta | 21 |
| Tablica 2. Podjela uređaja za loženje prema ukupnoj ulaznoj snazi i vrsti goriva [4] | 28 |
| Tablica 3. Učestalost mjerenja emisije [4] | 29 |
| Tablica 4. GVE za male uređaje za loženje [4] GVE Dimni broj | 39 |
| Tablica 5. Područje akreditacije | 39 |
| Tablica 6. Prikaz rezultata mjerenja | 42 |
| Tablica 7. Konačan prikaz rezultata | 44 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. Utjecaj industrije na okoliš | 2 |
| Slika 2. Kontrolni organ obavlja inspekcije | 5 |
| Slika 3. Prikaz procesa izgaranja | 7 |
| Slika 4. Prikaz mjernog uređaja | 11 |
| Slika 5. Prikaz elektrokemijske ćelije | 12 |
| Slika 6. Prikaz kako se kalibrira mjerni uređaj u laboratoriju | 13 |
| Slika 7. Prikaz Bacharachove ljestvice | 15 |
| Slika 8. Metoda određivanja gustoće dimnih plinova upotrebom Ringelmann-ovog dijagrama | 15 |
| Slika 9. Ringelmann-ov dijagram za određivanje gustoće dimnih | 15 |
| Slika 10. Put protoka čestica u izokinetičke i neizokinetičke mlaznice za uzrokovanje | 16 |
| Slika 11. Mjerni uređaj SICK AG | 17 |
| Slika 12. Shematski prikaz određivanja mjernog mjesta | 19 |
| Slika 13. Prikaz mjernog mjesta | 20 |
| Slika 14. Prikaz vaganja u laboratoriju | 24 |
| Slika 15. Mjerno mjesto | 27 |
| Slika 16. Plinski kondenzacijski kotao marke Vitocrossal 200 | 38 |
| Slika 17. Opis i shema mjernog odjeljka i mjernog mjesta | 40 |
| Slika 18. Sonda umetnuta u ispuh | 40 |