



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Amoniako sintezės proceso modernizavimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Kęstutis Čeplinskas**

Projekto autorius

**Lekt. dr. Andrius Jaskūnas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Amoniako sintezės proceso modernizavimas**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija 6211EX020

---

**Kęstutis Čeplinskas**

Projekto autorius

**Lekt. dr. Andrius Jaskūnas**

Vadovas

**Doc. dr. Linas Miknius**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Kęstutis Čeplinskas

## **Amoniako sintezės proceso modernizavimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamąjo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Kęstutis Čeplinskas

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros  
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022–05–16

2022 m. kovo mėn. 04 d.

**Baigiamojo magistro projekto užduotis**

Projekto tema	Amoniako sintezės proceso modernizavimas	
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Darbo tikslas – išanalizuoti pramonėje naudojamus amoniako sintezės būdus, žinomus technologinius sprendimus, įvertinti nagrinėjamos amoniako gamybos technologijos tobulinimo galimybes.</p> <p>Darbo uždaviniai: atlikti amoniako sintezės būdų literatūros apžvalgą techniniais ir ekonominiais aspektais; atlikti technologinio proceso analizę ir vertinimą taikant pasirinktą skaičiavimo/modeliavimo/analizės metodiką ir pateikti technologijos tobulinimo galimybių vertinimą; pateikti gamybinio proceso vykdymo technologinę schemą ir papildomus brėžinius jos tobulinimui; pateikti statybinius sprendimus, finansinius ir ekonominius skaičiavimus, aplinkosauginį vertinimą bei reikalavimus dėl darbuotojų saugos ir sveikatos.</p>	
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.	
Vadovas	lekt. dr. Andrius Jaskūnas (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)	2022–03–03 (data)
Užduotį gavau:	<u>Kęstutis Čeplinskas</u> (studento vardas, pavardė)	<u>2022-03-03</u> (parašas, data)

Kęstutis Čeplinskas. Amoniakos sintezės proceso modernizavimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: Amoniakos sintezė; Geležies katalizatorius; Rutenio katalizatorius; Haber'io – Bosh'o procesas; sintezės dujos; Proceso simuliacija; Aspen Plus.

Kaunas, 2022. 88 p.

### **Santrauka**

Amoniakas – plačiai taikomas cheminis junginys. Daugiausiai jis naudojamas chemijos ir agrokultūros pramonėje. Dėl brangstančių energetikos resursų ieškomi tokie technologiniai būdai, kurie leistų pagaminti produktą naudojant mažesnius gamybos kaštus.

Magistro baigiamajame darbe atlikti AB „Achema“ gamykloje veikiančio amoniako cecho sintezės ir amoniakinio šaldymo skyrių technologinis vertinimas. Buvo sukurti minėtų skyrių modeliai „Aspen Plus“ programoje. Taip pat šiame darbe, naudojant kinetinius duomenis, buvo suprojektuota nauja technologinė amoniako sintezės linija, kuri būtų įdiegta tarp trečio ir ketvirto sintezės dujų suslėgimo laipsnių, prieš sintezės dujoms patenkant į esamą amoniako sintezės skyrių. Atlikus simuliacijas buvo įvertinti technologinių parametrų pokyčiai po rekonstrukcijos. Buvo nustatyta, kad įgyvendinus projektą, esant tokiam pačiam apkrovimui, 100 atm slėgio garų vartojimas ceche sumažėtų 2,55 t/h, taip pat panaudojus šilumą po naujos sintezės kolonos, būtų pagaminta 11 t/h garų (100 atm).

Atlikus profesinės rizikos vertinimą, įvertinus darbo higieną, saugumą ir priešgaisrinę apsaugą, atlikta darbuotojų saugos ir sveikatos analizė. Pagal sprogimą ir gaisrą sukeliančius pavojus, nustatytos sprogios ir degios zonos.

Įvertinus finansinius ir ekonominius skaičiavimus, nustatyta skysto amoniako savikaina. Atlikus skaičiavimus buvo įvertinta projekto grynoji esamoji vertė, investicijų efektyvumas, pelningumas. Įvertinus skaičiavimus rekonstrukcijai, gaunamas papildomas 3,5 mln. Eur pelnas per metus. Planuojamo projekto atsipirkimo laikas 4,3 metų.

Atlikus aplinkosauginį renovuojamos technologijos vertinimą, nustatytas daromas poveikis aplinkai. Pagrindines taršos problemas sukelia išmetimai į orą ir susidaranti katalizatoriaus atliekos, kurios vėliau utilizuojamos.

Ceplinskas Kestutis. Modernization of Ammonia Synthesis Process. Project. Master's Final Degree Project / supervisor lect. dr. Andrius Jaskūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: Ammonia synthesis; Iron catalyst; Ruthenium catalyst; Haber – Bosh process; Synthesis gas; process simulation.

Kaunas, 2022. 88 p.

### **Summary**

Ammonia is a widely used chemical compound. It is mainly used in the chemical and agricultural industries. Due to the rising cost of energy resources, technological methods are being sought that would allow the product to be produced using lower production costs.

In this master's degree thesis technological research of synthesis and refrigeration processes which take place in "Achema" factory ammonia plant was carried out. The models of these two sections were created in process modeling program "Aspen Plus". Also, the new technological line was designed by using data of reaction kinetics. This new line would be installed between third and fourth stages of synthesis gas compression before gas enters the synthesis cycle. The changes in technological parameters after reconstruction were evaluated by simulating processes. It was found that if load of plant would not change, the consumption of 100 atm pressure steam would be reduced by 2,55 t/h. As well as utilization of heat after the new synthesis column would produce 11 t/h of steam (100 atm).

The occupational safety and health analysis has been carried out on the basis of occupational risk assessment, assessment of job hygiene, safety and anti-explosion protection. Explosive and fire hazardous areas have been identified as explosive and flammable.

Estimating financial and economical calculations provides the prime price of liquid ammonia. The calculations assessed the net present value of the project, investment efficiency, profitability. After calculating the reconstruction, there are an additional 3,3 mln. Eur profit in a year. In conclusion, reconstructed ammonia synthesis technology produces higher profits. The payback period of the planned project is 4,3 years.

An environmental assessment of the refurbished technology has identified environmental impacts. The main pollution problems are caused by emissions to air and the resulting catalyst wastes, which are subsequently disposed of.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>12</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>13</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>14</b>
1.1. Amoniako gamybos ir reikšmės tendencijos.....	14
1.2. Amoniako sintezės termodinamika .....	16
1.3. Amoniako sintezės kinetika.....	17
1.3.1. Geležies katalizatoriai .....	17
1.3.2. Rutenio katalizatoriai.....	21
1.3.3. Amoniako sintezės katalizatorių aktyvumas .....	25
1.4. Amoniako gamybos technologija.....	27
<b>2. Tiriamoji dalis.....</b>	<b>29</b>
2.1. Termodinaminio metodo parinkimas .....	29
2.2. Katalizatorių kinetiniai duomenys.....	36
2.2.1. Geležies katalizatorius KMI .....	36
2.2.2. Rutenio katalizatorius.....	42
<b>3. Inžinerinė dalis.....</b>	<b>45</b>
3.1. Technologijos projektavimas.....	45
3.1.1. Sintezės kolonos modelis .....	45
3.1.2. AB „Achemoje“ esančio sintezės ciklo simuliacija .....	47
3.1.3. Naujai projektuojama sintezės kolona.....	53
3.1.4. Naujas projektas .....	60
3.1.5. Projekto įtaka amoniako sintezės ciklo technologiniams parametrams .....	63
3.1.6. Šaldymo įrenginys .....	64
3.1.7. Suvartojamo 100 atm garo kiekio pokytis po rekonstrukcijos .....	69
3.2. Finansiniai ir ekonominiai skaičiavimai.....	71
3.2.1. Projekto įgyvendinimo kaštai ir finansavimo šaltiniai .....	71
3.2.2. Tiesioginių gamybos kaštų skaičiavimas .....	72
3.2.3. Netiesioginių gamybos kaštų skaičiavimas .....	73
3.2.4. Veiklos kaštai .....	74
3.2.5. Finansinės ir investicinės sąnaudos .....	74
3.2.6. Gaminio savikaina .....	74
3.2.7. Gryųjų pinigų srautų ir pelno skaičiavimas.....	75
3.2.8. Investicijų efektyvumo vertinimas .....	75
3.2.9. Lūžio taško skaičiavimas.....	76
3.2.10. Pagrindiniai projekto ekonominiai rodikliai.....	77
3.3. Aplinkosauginis vertinimas .....	77
3.3.1. Proceso aprašymas.....	77
3.3.2. Bendrieji duomenys.....	78
3.3.3. Atliekos.....	78
3.3.4. Išmetimai į orą sintezės skyriuje .....	78
3.3.5. Aplinkosaugos vertinimo apibendrinimas .....	79
3.4. Statybiniai sprendimai .....	79

3.4.1. Bendroji dalis.....	79
3.4.2. Bendrųjų pastato inžinerinių sistemų ir technologinės įrangos sprendimai .....	79
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>80</b>
4.1. Projektuojamo objekto charakteristika .....	80
4.2. Profesinės rizikos vertinimas.....	80
Saugi gamyba .....	81
4.3. Elektrosauga .....	81
4.4. Darbo higiena .....	82
4.5. Gaisrinė sauga .....	82
<b>Išvados .....</b>	<b>84</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>89</b>



## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Įmonės separacijos proceso duomenys gauti iš agregato masės balanso .....	31
<b>2 lentelė.</b> Gryno amoniako fizikiniai parametrai įvesti rankiniu būdu.....	34
<b>3 lentelė.</b> RKS-BM termodinaminio modelio binarinių sąveikų koeficientų kitimo duomenys .....	34
<b>4 lentelė.</b> KMI katalizatoriaus eksperimentinių ir simuliacijos duomenų palyginimas .....	39
<b>5 lentelė.</b> Eksperimento ir kinetinio modelio rezultatų paklaidos.....	39
<b>6 lentelė.</b> Amoniako sintezės ciklo simuliacijos ir gamyklos duomenų palyginimas.....	50
<b>7 lentelė.</b> AVM tiekiamo į ciklą molinės sudėties pokytis po rekonstrukcijos.....	63
<b>8 lentelė.</b> Amoniako sintezės simuliacijų prieš rekonstrukciją ir po rekonstrukcijos rezultatų palyginimas.....	63
<b>9 lentelė.</b> Šaldymo įrenginio simuliacijų rezultatai.....	68
<b>10 lentelė.</b> Technologinių įrengimų vertė .....	71
<b>11 lentelė.</b> Tiesioginės išlaidos šiluminei energijai.....	73
<b>12 lentelė.</b> Gamybos kaštai .....	73
<b>13 lentelė.</b> Produkto savikainos skaičiavimų rezultatai .....	74
<b>14 lentelė.</b> Projekto ekonominio vertinimo rodikliai .....	76
<b>15 lentelė.</b> Lūžio taško skaičiavimų rezultatai .....	77
<b>16 lentelė.</b> Projekto finansiniai ekonominiai rodikliai .....	77

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Energijos kaupimo būdai pagal sukauptą energijos dydį ir jos saugojimo laiką.....	14
<b>2 pav.</b> Amoniako gamybos apimties ir skirtingų technologijų panaudojimas ateityje .....	15
<b>3 pav.</b> Atominio azoto ir vandenilio dalinio slėgio priklausomybė nuo temperatūros grynose dujose. .....	16
<b>4 pav.</b> Susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo reakcijos temperatūros (K) ir slėgio.....	17
<b>5 pav.</b> Skirtingos Fe kristalinės struktūros .....	18
<b>6 pav.</b> Išmatuotos adsorbuotos N <sub>2</sub> dalies Arenijaus priklausomybė ant gryno Ru(0001) ir Ru(0001) padengto Au paviršių [24] .....	21
<b>7 pav.</b> N <sub>2</sub> disociacijos ant skirtingų Ru(0001) aktyviųjų centrų energetinių barjerų palyginimas. Viršuje pavaizduoti energetiniai lygmenys ir pereinamosios stadijos vykstant disociacijai ant lygaus, „terasos“ tipo paviršiaus. Apačioje pavaizduoti disociacijos proceso ant „laiptuotų“ aktyviųjų centrų energetiniai lygmenys [24] .....	22
<b>8 pav.</b> Amoniako sintezės proceso potencinių energijų diagramos ant skirtingų Ru(0001) aktyviųjų centrų (viršuje – ant lygaus paviršiaus, apačioje – ant „laiptuoto“ tipo aktyviojo centro) [25] .....	23
<b>9 pav.</b> NH <sub>2</sub> * hidrinimo ir N <sub>2</sub> disociacijos ant „laiptuoto“ tipo aktyviojo centro greičių konstantos [25] .....	23
<b>10 pav.</b> Vulfo formos 2,9 nm Ru nanodalelė (atomai sudarantys B5 centrus pažymėti raudonai). TEM „laiptelio“ nuotrauka. Atomų sudarančių B5 aktyviuosius centrus skaičiaus priklausomybė nuo kristalo dydžio [26].....	24
<b>11 pav.</b> Ru katalizatoriaus vyraujančių aktyviųjų centrų ir bendro aktyvumo pokytis keičiantis amoniako gamybos proceso temperatūrai (kairėje). Aktyviųjų centrų grafiniai vaizdai (dešinėje) [27] .....	24
<b>12 pav.</b> (a) amoniako sintezės greičio, (b) amoniako skilimo greičio priklausomybės nuo chemisorbcijos entalpijos ant skirtingų metalų paviršių [29] .....	25
<b>13 pav.</b> BEP priklausomybė tarp N <sub>2</sub> adsorbcijos entalpijos ir N <sub>2</sub> disociacijos energetinio barjero ant skirtingų metalų paviršių ir skirtingo tipo aktyviųjų centrų [31].....	26
<b>14 pav.</b> Aktyviojo centro reakcijos ciklą dažnio priklausomybė nuo azoto adsorbcijos energijos [32] .....	26
<b>15 pav.</b> Amoniako gamybos technologinė linija.....	28
<b>16 pav.</b> Adiabatinio reaktoriaus su tarpiniu aušinimu ir reaktoriaus su vidiniu aušinimu schematiniai pavyzdžiai su pavaizduotu susidariusio amoniako ir temperatūros kitimo pobūdžiu .....	28
<b>17 pav.</b> Termodinaminio metodo pasirinkimo schema „Aspen Plus“ programoje įvertinat komponentų poliškumą ir simuliuojamą procesą .....	30
<b>18 pav.</b> Separacijos modelio schema „Aspen plus“ programoje naudojant modifikuotą RKS-BM modelį. ....	31
<b>19 pav.</b> Simuliacijos su skirtingais termodinaminiais modeliais ir eksperimentinių matavimų metu gautos amoniako molinės dalies H <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> – NH <sub>3</sub> – Ar – CH <sub>4</sub> sistemos garų fazėje priklausomybė nuo temperatūros esant 49 bar slėgiui .....	35
<b>20 pav.</b> Simuliacijos su skirtingais termodinaminiais modeliais ir eksperimentinių matavimų metu gautos amoniako molinės dalies H <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> – NH <sub>3</sub> – Ar – CH <sub>4</sub> sistemos garų fazėje priklausomybė nuo temperatūros esant 98 bar slėgiui .....	36
<b>21 pav.</b> Simuliacijos su skirtingais termodinaminiais modeliais ir eksperimentinių matavimų metu gautos amoniako molinės dalies H <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> – NH <sub>3</sub> – Ar – CH <sub>4</sub> sistemos garų fazėje priklausomybė nuo temperatūros esant 294 bar slėgiui .....	36

<b>22 pav.</b> Eksperimento ir simuliacijos metu nustatyta susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> mišinio tūrinio greičio esant 450 °C temperatūrai ir 107 atm slėgiui. ....	40
<b>23 pav.</b> Eksperimento ir simuliacijos metu nustatyta susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> mišinio tūrinio greičio esant 450 °C temperatūrai ir 214 atm slėgiui. ....	41
<b>24 pav.</b> Eksperimento ir simuliacijos metu nustatyta susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> mišinio tūrinio greičio esant 450 °C temperatūrai ir 320 atm slėgiui. ....	41
<b>25 pav.</b> Eksperimentinių ir pagal išvestą kinetinę lygtį suskaičiuotų amoniako sintezės su Ru/C katalizatoriumi duomenų palyginimas (taškai – eksperimentiniai duomenys, kreivės – skaičiavimų rezultatai). Kreivės a duomenys gauti esant 100 bar slėgiui, 460 °C temperatūrai, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> santykis 1,5; kreivės b duomenys gauti esant 85 bar slėgiui, 430 °C temperatūrai, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> santykis 3. ....	43
<b>26 pav.</b> Susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingam H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> santykiu, kuomet tūrinis greitis lygus 13 600 h <sup>-1</sup> , slėgis 145 bar .....	44
<b>27 pav.</b> Susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo temperatūros kuomet H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> santykis lygus 3, slėgis 145 bar, tūrinis greitis 13 600 h <sup>-1</sup> .....	44
<b>28 pav.</b> Amoniako sintezės kolonos pjūvis su schematiniu srautų judėjimo vaizdavimu [schema gauta gamykloje] .....	45
<b>29 pav.</b> Sinezės kolonos modelio schema „Aspen Plus“ programoje.....	46
<b>30 pav.</b> AB „Achemoje“ veikiančio sintezės ciklo simuliacijos „Aspen Plus“ programoje schema	49
<b>31 pav.</b> Temperatūros kitimas katalizatoriaus įkrovose projektuojamojoje sintezės kolonoje prieš (viršuje) ir po korekcijos (apačioje).....	56
<b>32 pav.</b> Projektuojamos kolonos srautų temperatūros pakeitus antros įkrovos katalizatorių į Ru/C.	57
<b>33 pav.</b> Temperatūros ir amoniako molinės dalies dujų mišinyje kitimas katalizatoriaus įkrovose projektuojamojoje sintezės kolonoje naudojant KMI katalizatorių abejose įkrovose ir antrojoje įkrovoje katalizatorių pakeitus į Ru/C .....	59
<b>34 pav.</b> Projektuojamos kolonos su kombinuoto katalizatoriaus antrąja įkrova simuliacijos schema ir srautų parametrai .....	60
<b>35 pav.</b> Temperatūros ir amoniako molinės dalies dujų mišinyje kitimas katalizatoriaus įkrovose projektuojamojoje sintezės kolonoje naudojant KMI katalizatorių abejose įkrovose, antrojoje įkrovoje katalizatorių pakeitus į Ru/C ir antroje įkrovoje pakeitus 20 % tūrio KMI į Ru/C.....	60
<b>36 pav.</b> Naujai projektuojamos technologinės linijos simuliacijos schema „Aspen Plus“ programoje .....	61
<b>37 pav.</b> Šaldymo bloko modelio prieš rekonstrukciją schema ir srautų parametrai „Aspen Plus“ programoje.....	67
<b>38 pav.</b> SD kompresoriaus turbinos galios šaltinių pasiskirstymas .....	70
<b>39 pav.</b> SD kompresoriaus turbinos galios šaltinių pasiskirstymas įvertinus bendrą suvartojamo garo balansą po rekonstrukcijos .....	70
<b>40 pav.</b> Diskontuotų bendrųjų ir metinių GPS vertės skirtingais projekto gyvavimo metais.....	76

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

RMDE – šaknis iš vidutinės kvadratinės paklaidos (angl. *root mean square error*)

MDE – vidutinė kvadratinė paklaida (angl. *mean squared error*)

MV – maitinantis vanduo

AVM – azoto vandenilio mišinys

TOF – katalizinių ciklų dažnis (angl. *turn over frequency*)

CD – cirkuliacinės dujos

GDM – garų – dujų mišinys

MDEA – metildietanolaminas

## Ivadas

Europos sąjungoje buvo sudarytas „žalioji susitarimas“, kurio tikslas iki 2050 m. užtikrinti neutralų poveikį klimatui. Taip pat šio susitarimo tikslas iki 2030 m. bent 55 % sumažinti išmetamųjų, šiltnamio efektą sukeliančių, dujų kiekį lyginant su 1990 metų išmetimais [1]. Tokie keliama tikslai paveiks daugelį pramonės šakų, kurių veikla stipriai susijusi su tradiciniais energijos resursais (nafta, gamtinės dujos, suskystintos dujos ir pan.). Amoniakos technologija yra viena iš tokių. Šiais laikais amoniakui pagaminti gamtinės dujos yra reikalingos ne tik kaip energijos šaltinis (endoterminei metano konversijai vykdyti, garų gamybai), bet ir kaip žaliava išgaunant vandenilį. Gaminant pagal esamą technologiją, susidaro dideli kiekiai anglies dioksido.

Taip pat svarbu tai, jog amoniakas yra viena svarbiausių medžiagų žemdirbystėje ir chemijos pramonėje. Amoniakas yra naudojamas gaminant visas azotines trąšas. Dėka šio cheminio junginio, žmonija sugebėjo padidinti žemdirbystės našumą augant gyventojų skaičiui pasaulyje. Amoniakos gamybos kiekiai vis auga. 2018 metais jo buvo pagaminta 230 mln. tonų, o 2021 metais 236,4 mln. tonų [2].

Kuomet yra stengiamasi pereiti prie aplinkos neteršiančių energijos šaltinių, kyla klausimas kas bus pagrindinis energijos nešiklis. Iki šiol, tai buvo naftos produktai. Dažnai kaip viena iš tinkamiausių medžiagų „žalioji“ energijos kaupimui yra pristatomas amoniakas. Svarstoma, kad amoniakas galėtų kaupti „žalią“ elektros energiją cheminio junginio pavidalu. Tuomet, įvertinus visus paminėtu aspektus, akivaizdu, jog amoniakas dėl svarbos žemdirbystėje, taip pat savo, kaip energijos nešiklio potencialo, ir toliau bus gaminamas vis didesniais kiekiais. Planuojama, kad ties 2030 metais amoniako bus pagaminta apie 290 mln. tonų [2]. Tokiu atveju būtina peržiūrėti šio produkto gamybos technologiją ir rasti sprendimą, kaip didinant gamybos apimtį visame pasaulyje, sumažinti išmetamų, šiltnamio efektą kuriančių, dujų kiekį.

Šio baigiamojo magistrinio projekto tikslas yra išanalizuoti pramonėje naudojamus amoniako sintezės būdus, žinomus technologinius sprendimus, įvertinti nagrinėjamos amoniako gamybos technologijos tobulinimo galimybes.

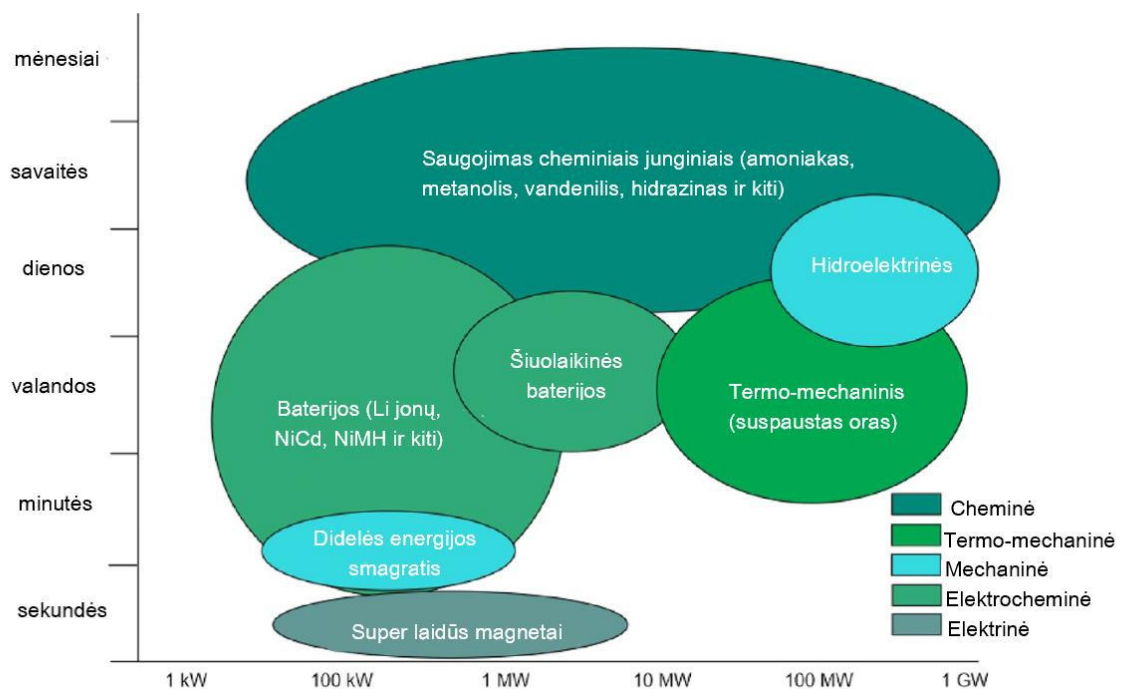
Siekiant įgyvendinti tikslą, buvo suformuoti tokie uždaviniai:

- atlikti amoniako sintezės būdų literatūros apžvalgą techniniais ir ekonominiais aspektais;
- atlikti technologinio proceso analizę ir vertinimą taikant pasirinktą skaičiavimo/modeliavimo/analizės metodiką ir pateikti technologijos tobulinimo galimybių vertinimą;
- pateikti gamybinio proceso vykdymo technologinę schemą ir papildomus brėžinius jos tobulinimui;
- pateikti statybinius sprendimus, finansinius ir ekonominius skaičiavimus, aplinkosauginį vertinimą bei reikalavimus dėl darbuotojų saugos ir sveikatos.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Amoniakos gamybos ir reikšmės tendencijos

Tyrimais nustatyta, jog jei ir toliau CO<sub>2</sub> išmetimai augs tokiu pačiu tempu, vidutinė temperatūra žemėje pakils 1,5 °C. Siekiant išvengti tokių pasekmių, energetikos šakoje stengiama pereiti prie atsinaujinančių energijos šaltinių, kurie pasižymi mažais CO<sub>2</sub> išmetimais. Pagrindiniai „žalios“ energetikos šaltiniai yra vėjo, saulės ir jūros energijos technologijos. Jos pasižymi nepastoviu energijos kiekiu, priklauso nuo oro sąlygų, nevienodai pritaikomos pasaulio regionuose. Dėl šių, panaudojimą apsunkinančių aspektų, atsinaujinančios energetikos technologijos yra neatsiejamos nuo energijos kaupimo ir saugojimo technologijų. Tik kaupiant energiją galima suvienodinti energijos tiekimą vartotojui.



1 pav. Energijos kaupimo būdai pagal sukauptą energijos dydį ir jos saugojimo laiką

Yra daug energijos kaupimo būdų, kurie pasiskirsto pagal maksimalią energijos talpą, bei energijos saugojimo trukmę. Energijos kaupimo technologijų palyginimai pavaizduoti 1 paveiksle. Kaupimas cheminių junginių forma yra universaliausias savo energijos talpa, taip pat tokiu būdu energiją galima saugoti didžiausią laiko tarpą. Kaip CO<sub>2</sub> išmetimų neturintys cheminiai junginiai, šioje technologijos šakoje išsiskiria vandenilis, amoniakas ir hidrazinas.

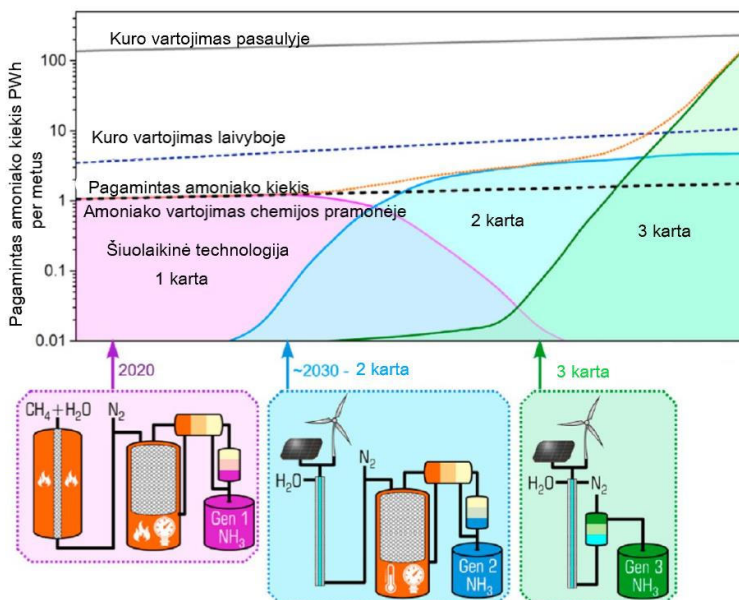
Hidrazinas pasižymi toksiškumu, reaktyvumu. Todėl jo, kaip kuro panaudojimas yra ribotas. Hidrazinas naudojamas kosmoso technologijose kaip pagalbinis kuras nenumatytais atvejais.

Vandenilis yra vienas iš dažniausiai sutinkamų junginių žemėje. Daugybė gavimo, transportavimo ir vartojimo būdų sudaro kompleksiškas vandenilio technologijos kainos, taršos, masto ir reikalavimų variacijas. Vandenilio, kaip pagrindinio energijos šaltinio, panaudojimui dar reikia išspręsti daugybę techninių ir infrastruktūros klausimų. Palyginimui su amoniaku, vandenilio saugojimas yra didelė problema, nes suskystinti šią medžiagą reikalingos didžiulės energijos sąnaudos. Dujinio vandenilio energetinis tankis yra nedidelis, lyginant su amoniaku. Vandenilio laikymas galėtų būti pigesnis tik

tuo atveju, jei būtų panaudotos požeminės saugyklos [3], tačiau tai sudėtinga saugojimo infrastruktūra. Įvertinta, kad vandenilio saugojimo išlaidos, palyginus su amoniaku, yra 26 – 30 kartų didesnės [3]. Taip pat vandenilis pasižymi kaip skvarbi molekulė, turinti itin didelę sprogumo ribą (4 – 75 %).

Pastaruoju laikotarpiu, dažnai kaip viena iš tinkamiausių medžiagų „žalios“ energijos kaupimui yra pristatomas amoniakas. Ši medžiaga gali būti laikoma skystame būvyje palyginus švelniomis sąlygomis (atšaldžius iki  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esant atmosferiniam slėgiui ar  $0,8 - 1,0\text{ MPa}$  viršslėgiui). Dėl tokių fizikinių amoniako savybių jis yra universalus ir lengvai saugojamas. Taip pat skystas amoniakas turi didesnę vandenilio tankį nei pats skystas vandenilis. Esant  $20\text{ K}$  temperatūrai, skystame vandenilyje yra  $70\text{ kg H}_2/\text{m}^3$ , tuo tarpu skystame amoniake  $300\text{ K}$  temperatūroje ir  $1,0\text{ MPa}$  slėgyje, vandenilio koncentracija yra lygi  $106\text{ kg H}_2/\text{m}^3$  [4]. Taip pat svarbu paminėti, jog amoniakas yra antra pagal gamybos kiekį cheminė medžiaga. Jo per metus pasaulyje apytiksliai pagaminama apie  $180\text{ mln t}$ . [5], todėl jau dabar egzistuoja gerai išvystyta vartojimo, transportavimo, saugojimo infrastruktūra, kuri yra geras atspirties taškas plėtojant amoniako panaudojimą energijos saugojimui.

Siekiant pereiti prie amoniako energetikos reikia peržiūrėti ir jo gamybos technologiją. Siekiant „žaliosios“ energetikos, amoniako gamyba turi pereiti prie nulinių  $\text{CO}_2$  išmetimų. Pasak Australijos mokslininkų, amoniako technologija keisis trimis etapais [6]. Šios kartos technologija naudoja metano konversijos procesą išgaunant vandenilį. Tokiu būdu gaunant vandenilį kaip šalutinis produktas išsiskiria anglies dvideginis, kuris geriausiu atveju, siekiant mažinti išmetimus, gali būti kaupiamas ir saugojamas. Tokia technologija („mėlynojo“ vandenilio) galėtų būti naudojama pereinant prie antros kartos technologijos, kurios pagrindinis principas būtų panaudoti atsinaujinančius energetikos šaltinius vandenilio gavybai iš vandens elektrolizės būdu. Toks „žalias“ vandenilis kartu su oro skaidymo būdu gautu azotu būtų naudojami kaip reagentai tradiciniame Haber‘io – Bosch‘o cikle. Galiausiai trečios kartos technologija atsisakytų ir minėto ciklo. Vandenilis būtų gaminamas elektrolizės būdu, o amoniakas – redukuojant azotą specialiose membranose.

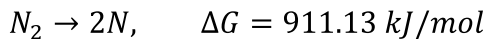


**2 pav.** Amoniako gamybos apimties ir skirtingų technologijų panaudojimas ateityje

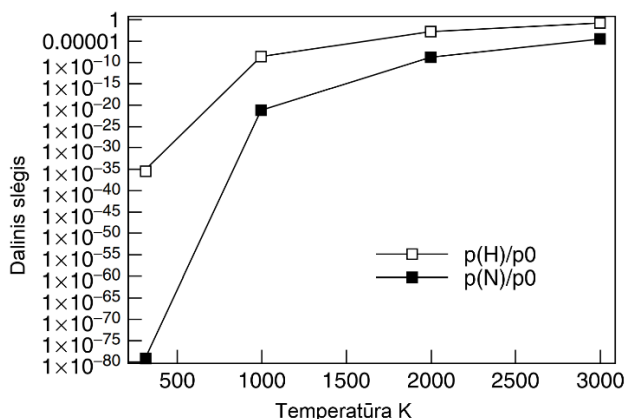
Pagrindiniai aspektai, kurie reikalauja techninių sprendimų naudojant amoniaką kaip energijos agentą, yra  $\text{NO}_x$  išmetimai, korozija, stabilumas ir vartojimo saugumas.

## 1.2. Amoniakos sintezės termodinamika

Pagrindinė priežastis, kodėl amoniako sintezė vyksta sudėtingomis sąlygomis, yra stiprus tarpatominis trigubas azoto ryšys molekulėje. Ryšio energija yra lygi 941 kJ/mol, atstumas tarp atomų 109,76 pm, pirmosios jonizacijos energija lygi 15,3 kJ/mol.



Toks didelis  $N_2$  molekulos stabilumas lemia mažą disociacijos konstantos reikšmę. Tuo pačiu tai yra paaiškinimas, kodėl amoniako sintezė negali įvykti švelniomis sąlygomis savaime. 3 paveikslėlyje pavaizduota, kaip keičiasi dalinis atominio N ir H slėgis tarp  $N_2$  ir  $H_2$  molekulių, keičiantis temperatūrai.



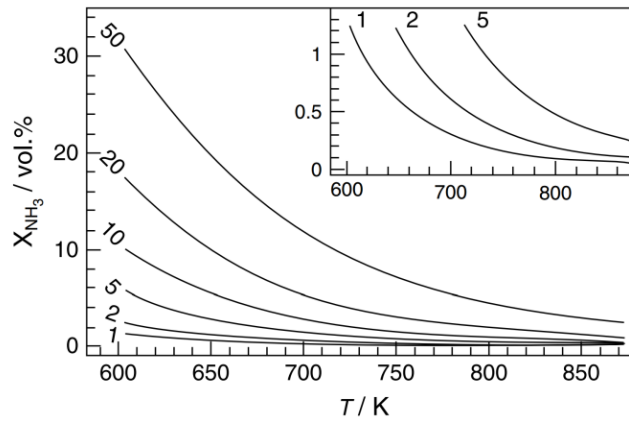
3 pav. Atominio azoto ir vandenilio dalinio slėgio priklausomybė nuo temperatūros grynose dujose.

Akivaizdu, jog be katalizatoriaus, kuris padidina disocijavusių molekulių kiekį, pritaikomų reakcijos greičių pasiekti yra neįmanoma. Taip pat matome, jog disociacija sulėtėja temperatūrai priartėjant prie 1000 K, todėl sintezės metu temperatūra neturėtų būti didesnė nei 700 K [7].

Tiriant amoniako sintezei skirtus katalizatorius, dažnai vienas iš kriterijų, siejamų su aktyvumu, yra nitridų formavimasis. Jei azoto molekulė gali chemisorbuotis ant katalizatoriaus paviršiaus, reiškia gali susidaryti aktyvios azoto atomo formos, kurios gali reaguoti su vandeniliu. Nustatyta, jog  $N_2$  chemisorbcijos šiluminis efektas stipriai priklauso nuo paviršiaus padengimo [8]. Vidutiniškai chemisorbcijos entalpijos vertė ant Fe yra apie 200 kJ/mol, ant pramonėje naudojamų katalizatorių ši vertė svyruoja nuo 50 iki 210 kJ/mol. Tokie svyravimai atsiranda dėl skirtingų katalizatoriaus paviršių struktūrų, kurios priklauso nuo sudėties, nuo redukcijos etapų. Esant mažam paviršiaus padengimui (iki 0,22  $\Theta$ ) šilumos efektas siekia 288 – 445 kJ/mol, esant dideliame padengime 136 – 122 kJ/mol. Šios vertės, palyginus su gryno geležies nitrido formavimosi entalpija, yra žymiai didesnės. Formuojantis  $Fe_4N$  fazės nitridui, šiluminis efektas lygus -48 kJ/mol [9].

Amoniakos sintezės reakcija yra egzoterminė. Gibso laisvoji energija reakcijai  $\Delta G^\circ = -32,8$  kJ/mol (esant 298 K temperatūrai). Tai reiškia, kad reakcijos pusiausvyra yra amoniako susidarymo kryptimi, todėl reakcijos vyksmą riboja reagentų atomų susidarymas. 4 paveikslėlyje pavaizduota amoniako susidarymo pusiausvyra skirtinguose slėgiuose.





**4 pav.** Susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo reakcijos temperatūros (K) ir slėgio.

Matome, jog pusiausybra būtų perstumiamą į amoniako pusę reakciją vykđant mažesnėje temperatūroje ir didesniame slėgyje (pagal La Šatelje principą). Tiesa, kinetika riboja procesą ir būtent katalizatorius nubrėžia mažiausios – optimalios temperatūros ir slėgio ribą. Kuo aktyvesnis katalizatorius, tuo mažesnėje temperatūroje ir žemesniame slėgyje gali vykti reakcija.

### 1.3. Amoniako sintezės kinetika

Amoniako sintezės metu vyksta heterogeninė katalizinė reakcija. Reakcija vyksta reagentams sąveikaujant ant kietos fazės katalizatoriaus aktyviųjų centrų. Šios sąveikos metu, dėl pasikeitusių reagentų tarpatominių jėgų, susidaro adsorbuoti tarpiniai junginiai, kuriems sureagavus susidaro amoniako molekulė. Pramonėje yra naudojami dviejų skirtingų pagrindinių komponentų katalizatoriai: geležies ir rutenio. Toliau šiame poskyryje aptariamas reakcijos mechanizmas. Etapai tiek ant vieno, tiek ant kito katalizatoriaus paviršiaus yra tokie patys, tačiau ant skirtingos prigimties katalizatorių, reakcijos žingsniai yra skirtingo pobūdžio dėl ne vienodų paviršiaus fizikinių ir geometrinių parametrų. Tai lemia skirtingus katalizatorių aktyvumus.

#### 1.3.1. Geležies katalizatoriai

Amoniako sintezė ant Fe katalizatoriaus paviršiaus vyksta etapais:

1.  $N_2 + * \rightleftharpoons * N_2$
2.  $* N_2 \rightleftharpoons 2 * N$
3.  $* N + * H \rightleftharpoons * NH + *$
4.  $* NH + * H \rightleftharpoons * NH_2 + *$
5.  $* NH_2 + * H \rightleftharpoons * NH_3 + *$
6.  $* NH_3 \rightleftharpoons NH_3 + *$
7.  $H_2 + 2 * \rightleftharpoons 2 * H$

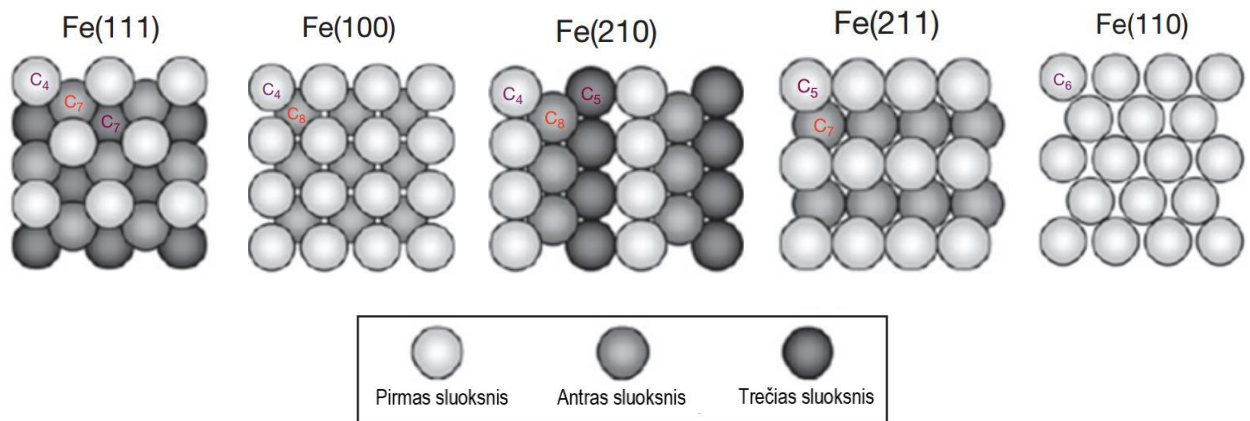
čia \* simbolizuoja katalizatoriaus aktyvųjį centrą.

Molekulinis azotas su vandeniliu adsorbuojasi ant katalizatoriaus aktyviųjų centrų ir disocijuoja. Atominis vandenilis laipsniškai jungiasi prie atominio azoto, taip susidaro tarpiniai \*NH, \*NH<sub>2</sub> junginiai. Prisijungus trečiam vandenilio atomui prie to paties azoto atomo, susidaro amoniako molekulė, kuri desorbuojasi ir taip pašalinama iš reaktoriaus kartu su dujų srautu.

Nustatyta, jog tipinėmis reakcijos sąlygomis (200 – 300 bar, 400 – 500 °C) proceso greitį lemia azoto adsorbcijos etapas. Tokios prielaidos buvo patvirtintos, kuomet buvo nustatyta, kad amoniako sintezės greitis apytiksliai lygus azoto adsorbcijos greičiui [10]. Taip pat nustatyta, jog hidrinimo etapas vyksta žymiai greičiau, palyginus su N<sub>2</sub> adsorbcija.

Tai, jog amoniako molekulė gaunama laipsniškai prisijungiant vandenilio atomams prie azoto atomo, buvo įrodyta infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodais nustatčius, jog ant katalizatoriaus paviršiaus yra tarpinių junginių NH, NH<sub>2</sub> [11]. Taip pat antrinių jonų emisijos tyrimais buvo aptiktas NH<sup>+</sup> junginys, tai patvirtino NH junginių buvimą reakcijos metu.

Molekulinis azotas adsorbuojasi esant sąlyginai žemoms temperatūroms, tačiau disociacija įvyksta tik esant aukštomis temperatūroms. Tai, kad kintant temperatūrai, azoto adsorbcijos metu susidaro skirtingi junginiai, patvirtina ir eksperimentai. Nustatyta, jog adsorbuojantis azotui 130 °C – 300 °C temperatūrų intervale, stabdoma CO adsorbcija [12]. Adsorbuojantis azotui 210 °C temperatūroje, užfiksuojamas žymiai prastesnis reakcingumas hidrinimo metu, lyginant su atvejais, kuomet azotas adsorbuojasi ties 400 °C temperatūra [13]. Atliekant eksperimentus su izotopais, buvo patvirtinta, jog žemoje temperatūroje adsorbuojasi molekulinis azotas, o aukštesnėje atominis. Paveikus Fe katalizatorių <sup>28</sup>N<sub>2</sub>/<sup>30</sup>N<sub>2</sub> mišinyje esant 350 °C temperatūrai, nebuvo užfiksuota jokių junginių, liudijančių apie azoto disociaciją. Tačiau, atlikus tokį patį eksperimentą esant 380 ir 400 °C temperatūrai, buvo užfiksuotas <sup>29</sup>N<sub>2</sub> [14]. Taip pat tyrimais įrodyta, jog azoto adsorbcija priklauso ir nuo Fe paviršiaus. Aktyviausiai azotas adsorbuojasi ant Fe (111) paviršiaus. Nustatyta, jog ant Fe (111) paviršiaus, amoniako sintezė vyksta greičiausiai lyginant su reakcija ant Fe (100) ir Fe (110) paviršių. Tam tikri paviršiaus centrai, turintys 7 kaimyninius Fe atomus (C<sub>7</sub> centrai) yra aktyviausi. Tokius centrus turi Fe (111) paviršius, o Fe (100) ir Fe (110) paviršiai neturi [15].



**5 pav.** Skirtingos Fe kristalinės struktūros

Kadangi ne bet kokia, o būtent disociatyvi azoto adsorbcija nulemia amoniako susidarymo greitį, tiriant Fe katalizatorius, buvo atliekami eksperimentai nustatant disociatyvios adsorbcijos kinetiką. Eksperimentai parodė, jog prilipimo koeficiento reikšmės tokiai adsorbcijai yra labai mažos (10<sup>-6</sup> eilės dydžiai). Nustatyta, jog disociatyvios adsorbcijos aktyvacijos energija lygi 67 kJ/mol, o adsorbcijos entalpija lygi 155 kJ/mol [10]. Gravimetriniais eksperimentais nustatyta, jog proceso aktyvacijos energija nėra pastovi. Jos reikšmė didėja, augant paviršiaus padengimo laipsniui azotu. Kuomet paviršiaus padengimo laipsnis lygus 0, aktyvacijos energija lygi 22 kJ/mol, tačiau esant aukštam padengimo laipsniui, aktyvacijos energija siekia 96 kJ/mol. Tuo tarpu desorbcijos aktyvacijos energija

augant paviršiaus padengimui, mažėja. Esant dideliam padengimo laipsniui, reikšmė siekia 230 kJ/mol ir kartu su padengimu mažėja iki 127 kJ/mol [16].

Vieni informatyviausių eksperimentų tiriant Fe kristalus, buvo paviršiaus tyrimų metodais atlikti kinetiniai azoto disociatyvios adsorbcijos bandymai ant taisyklingų, vienodos struktūros kristalų [17]. Jais buvo patvirtinta, kad azoto prilipimo koeficientas ant Fe (111) ir Fe (100) paviršių yra  $10^{-6} - 10^{-7}$  eilės dydis. Taip pat buvo patvirtinta, jog ant Fe (111) azoto disociatyvi adsorbcija vyksta 20 kartų greičiau, nei ant Fe (100). Šių eksperimentų rezultatai sutapo su gravimetrinių tyrimų rezultatais, jie taip pat parodė, kad azoto adsorbcijos aktyvacijos energija auga, didėjant paviršiaus padengimui. Tačiau vienos konfigūracijos kristalų, aktyvacijos energijų reikšmės buvo kur kas mažesnės. Ant Fe (100) paviršiaus, esant nuliniam paviršiaus padengimui, 8 kJ/mol ir 42 kJ/mol, kuomet paviršiaus padengimo laipsnis lygus 0,2. Ant Fe (111) paviršiaus, esant nuliniam paviršiaus padengimui, buvo užfiksuota neigiama aktyvacijos energijos reikšmė: -3 kJ/mol. Didėjant padengimo laipsniui, vertės pasiekė teigiamas reikšmes.

Panašūs eksperimentai buvo atlikti ir ant Fe (111), Fe (100) paviršių, kurių struktūroje buvo įterpta kalio priemaišų [18]. Buvo nustatyta, kad kalio priemaišos Fe struktūroje ženkliai padidina azoto prilipimo koeficiento reikšmes vykstant disociatyviai adsorbcijai. Ant Fe (111) paviršiaus kalio priemaišos padidino prilipimo koeficiento reikšmę 8 kartus (esant reakcijai būdingai temperatūrai), aktyvacijos energija sumažėjo iki -12 kJ/mol. Ant Fe (100) paviršiaus su kalio priemaišomis, sorbcijos koeficiento reikšmė padidėjo net 280 kartų, o aktyvacijos energija pasiekė neigiamą reikšmę, sumažėjo iki -8 kJ/mol. Šios studijos leido suprasti, jog kalio priedai, įterpiami į Fe katalizatoriaus struktūrą, leidžia pasiekti didesnius azoto adsorbcijos greičius ir sumažina dviejų skirtingų Fe paviršiaus struktūrų aktyvumą skirtumą.

Panaudojus programuojamos temperatūros desorbcijos tyrimo metodą, buvo nustatyta, kad vykstant azoto desorbcijai tuo pat metu dalis azoto atomų rekombinuoja [17]. Priėmus, jog prieš eksponentinis faktorius lygus  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  eilės dydžiui, buvo nustatyta, kad Fe (111) paviršiuje desorbcijos aktyvacijos energija yra lygi 213 kJ/mol, o Fe (100) paviršiuje, 243 kJ/mol.

Tokiais pačiais metodais nagrinėjant molekulinės adsorbcijos kinetiką esant žemoms temperatūroms, kuomet disociatyvi adsorbcija yra nereikšminga, nustatyta, jog prieš eksponentinis faktorius lygus  $2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , o aktyvacijos energija 31 kJ/mol [18]. Pastebėta, kad kalio priemaišos paviršiuje padidino aktyvacijos energijos vertę iki 44 kJ/mol. Toks efektas sutapo su polikristalinių paviršių kolorimetriais tyrimais.

Atlikus tokius adsorbcijos – desorbcijos tyrimus su vandeniliu, buvo nustatyta, kad adsorbcijos proceso šiluma tiek ant Fe (111), tiek ant Fe (100) paviršiaus, priklausomai nuo paviršiaus padengimo, auga nuo 88 iki 108 kJ/mol. Kalio priedai padidina adsorbcijos šilumą 8 – 12 kJ/mol ir 2 kartus sumažina prilipimo koeficientą [19].

Skirtingi geležies paviršiai po azoto adsorbcijos buvo tiriami mažos energijos elektronų difrakcijos metodu [17]. Eksperimentai pademonstravo, kad vykstant  $\text{N}_2$  adsorbcijai ant Fe (100) paviršiaus, nevyksta jokie paviršiaus rekonstrukcijos procesai, susidaro tvarkingai išsirikiavęs paviršius, kol ant paviršiaus susiformuoja 50 % viengubo sluoksnio. Padarytos išvados, kad Fe (100) atveju, azotas adsorbuojasi ant aktyviųjų centrų, kuriuos sudaro 4 Fe atomai. Ištyrus Fe (111) paviršių, gauti įrody-

mai, jog vykstant azoto adsorbcijai, paviršius rekonstruojasi. Didesnis azoto atomas įsiterpia į gardelės erdvę. Buvo užfiksuota, jog paviršiuje formuojasi heksagoninis sluoksnis, kurio plokštuma panašus į Fe<sub>4</sub>N (111).

### 1.3.1.1. Analitinės reakcijos greičio išraiškos Fe katalizatoriams

Labiausiai paplitusi, amoniako sintezę apibūdinanti reakcijos greičio matematinė išraiška yra Temkin'o – Pyzhev'o lygtis [7].

$$r = k_A P_{N_2} \left[ \frac{(P_{H_2})^3}{(P_{NH_3})^2} \right]^\alpha - k_B \left[ \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3} \right]^{1-\alpha}$$

Ši lygtis išvesta priimant, kad azoto adsorbcijos – disociacijos etapas apsprendžia reakcijos greitį, o katalizatoriaus paviršiaus padengimo laipsnis atominiu azotu yra didelis. Išvedant šią lygtį azoto adsorbcija yra apibūdinama izoterma, kurioje azoto adsorbcijos entalpija, kintant paviršiaus padengimui, keičiasi tiesiškai. Jei  $\alpha$  lygus 0, tuomet adsorbcijos entalpijos pokytis dėl padengimo, turi įtakos tik desorbcijos proceso aktyvacijos energijai. Jeigu  $\alpha$  lygus 1, tuomet keičiasi tik adsorbcijos aktyvacijos energija. Tokiu atveju, desorbcijos greičio konstanta išlieka pastovi keičiantis padengimui.

Daugelis mokslininkų naudojo Temkin'o – Pyzhev'o lygtį tiriant amoniako sintezės ar amoniako skilimo procesus. Buvo nustatyta, kad  $\alpha$  kinta intervale 0,5 – 0,8 [7].

Kai kurie mokslininkai išvedė kitokias reakcijos greičio išraiškas. Dažniausiai jos yra patobulintos Temkin'o – Pyzhev'o išraiškos priėmus tam tikras prielaidas. Priimdami, kad paviršiaus padengimo laipsnis atominiu azotu nėra didelis, Ozaki's ir kiti gavo kitą išraišką [20]:

$$r = \frac{k'_A P_{N_2} - k'_B \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3}}{\left[ 1 + K_C \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} \right]^{2\alpha}}$$

Ši lygtis grįžta į pradinę, Temkin'o – Pyzhev'o lygties išraišką, kuomet vardiklyje esantis dydis  $K_C \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} \gg 1$ . Jei ant paviršiaus labiausiai paplitęs tarpinis junginys yra NH, lygtis įgauna tokią formą [20]:

$$r = \frac{k''_A P_{N_2} - k''_B \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3}}{\left[ 1 + K_D \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}} \right]^{2\alpha}}$$

Siekiant gauti universalesnę išraišką, Nielsen'as pasiūlė tokią reakcijos greičio išraišką [21]:

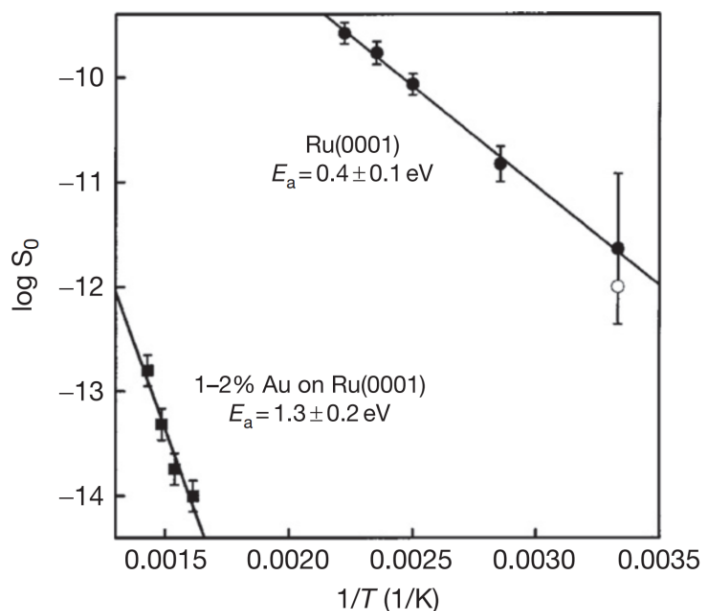
$$r = \frac{k'''_A P_{N_2} - k'''_B \frac{(a_{NH_3})^2}{(a_{H_2})^3}}{\left[ 1 + K'''_C \frac{a_{NH_3}}{a_{H_2}^\gamma} \right]^{2\alpha}}$$

Šioje išraiškoje  $a$  simbolizuoja skirtingų medžiagų aktyvumus.

### 1.3.2. Rutenio katalizatoriai

1990 metais didelį amoniako pramonininkų susidomėjimą pelnė rutenio pagrindu pagaminti katalizatoriai. Tuo metu jau buvo atlikta daugybė Fe katalizatorių tyrimų ir jie buvo pagrindiniai naudojami katalizatoriai amoniako sintezėje. Tačiau dėl Ru katalizatorių gerokai didesnio aktyvumo, ypač esant aukštomis amoniako koncentracijoms sintezės dujose, buvo pradėti aktyvūs Ru tyrimai amoniako sintezės srityje.

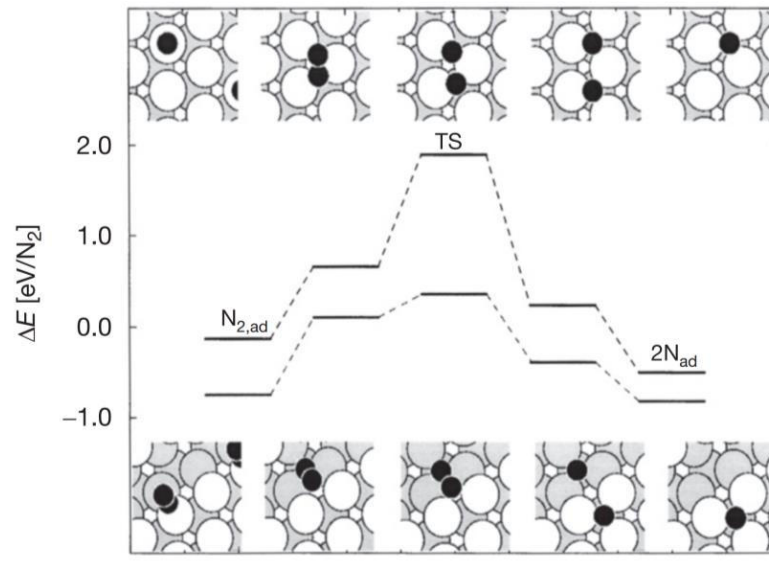
Pirminiais bandymais, siekiant nustatyti N<sub>2</sub> disociacijos greitį ant Ru paviršiaus, buvo pastebėta, jog proceso greitis nepriklauso nuo gryno Ru paviršiaus struktūros [22]. Panašiai kaip ir su Fe katalizatoriais, buvo atliekami fizikiniai paviršiaus tyrimai. Panaudojant gautus rezultatus buvo siekiama apskaičiuoti galimo Ru katalizatoriaus aktyvumą. Atliekant tyrimus buvo pastebėti tam tikri neatitikimai tarp teorinių ir eksperimentinių duomenų. Ant Ru(0001) paviršiaus eksperimentiškai nustatyta N<sub>2</sub> disociacijos energija lygi 0,4 eV. Tokia reikšmė stipriai skiriasi nuo apskaičiuoto energetinio barjero, kuris lygus 1,36 eV [23]. Buvo kartojami N<sub>2</sub> disociacijos bandymai ant Ru(0001) paviršiaus padengto auksu (Au 1 – 2 % ant paviršiaus) [24]. Au atomai išsidėstė šalia Ru aktyviųjų centrų pakeisdami bendrą paviršiaus struktūrą. Pastebėta, jog N<sub>2</sub> disociacija ant paviršiaus praturtinto Au yra beveik pilnai sustabdoma. Taigi galima sakyti, jog N<sub>2</sub> disociacijos procesas yra labai jautrus Ru paviršiaus struktūros pakitimams. Taip pat buvo padarytos išvados, kad N<sub>2</sub> disociacija didžiąja dalimi vyksta ant „laiptuotų“ aktyviųjų centrų. Nustatyta, jog būtent ant šių centrų reakcijos aktyvacijos energija yra 0,4 eV. Ant „terasos“ tipo paviršiaus defektnių aktyviųjų centrų azoto disociacijos greitis mažesnis ~10<sup>9</sup> eilės dydžiu, lyginant su vykstančia disociacija ant „laiptuotų“ aktyviųjų centrų esant 500 K temperatūrai. Minėtų dviejų tipų aktyviųjų centrų energetinių barjerų skirtumas lygus 1,5 eV. 6 paveikslėlyje pavaizduota adsorbuotos azoto dalies priklausomybė nuo temperatūros ant gryno Ru(0001) ir Au padengto Ru(0001) paviršių.



6 pav. Išmatuotos adsorbuotos N<sub>2</sub> dalies Arenijaus priklausomybė ant gryno Ru(0001) ir Ru(0001) padengto Au paviršių [24]

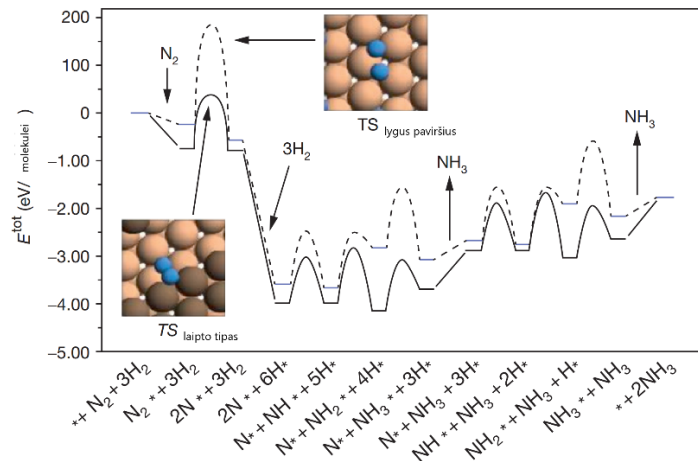
7 paveikslėlyje pateikiamas N<sub>2</sub> disociacijos energetinių barjerų palyginimas procesui vykstant ant skirtingų gryno Ru(0001) paviršiaus aktyviųjų centrų. Disociacijos ant „laiptuotų“ aktyviųjų centrų

energetinis barjeras yra labai panašaus dydžio, lyginant su pirmųjų Ru tyrimų metu gautais duomenimis. Taigi, mokslininkai skirtumą tarp apskaičiuotos ir nustatytos aktyvacijos energijos paaiškina tuo, jog reakcijos greičiai ant „laiptuoto“ tipo aktyviųjų centrų yra žymiai greitesni ir praktiškai viso ant paviršiaus adsorbuoto azoto dalis disocijuoja ant panašios struktūros centrų.



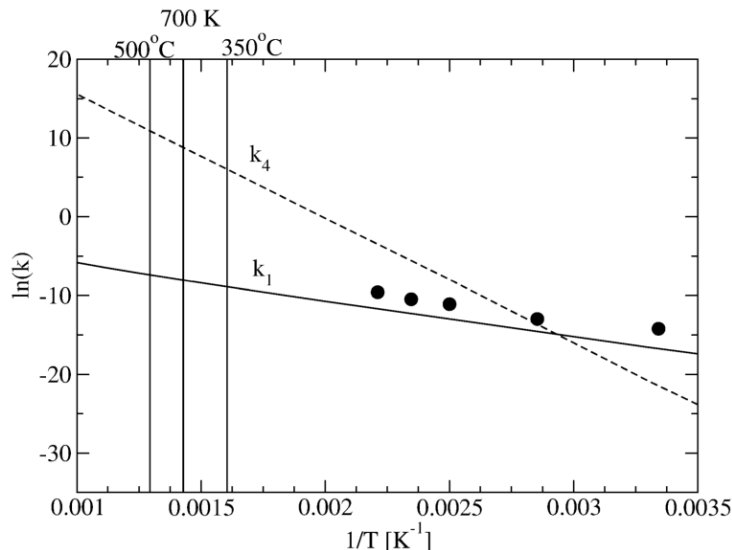
**7 pav.** N<sub>2</sub> disociacijos ant skirtingų Ru(0001) aktyviųjų centrų energetinių barjerų palyginimas. Viršuje pavaizduoti energetiniai lygmenys ir pereinamosios stadijos vykstant disociacijai ant lygaus, „terasos“ tipo paviršiaus. Apačioje pavaizduoti disociacijos proceso ant „laiptuotų“ aktyviųjų centrų energetiniai lygmenys [24]

Tyrimai parodė, jog N<sub>2</sub> molekulė disocijuoja efektyviausiai, kuomet Ru paviršiaus „laiptelio“ defekto vietoje susiformuoja trijų Ru atomų sudaromas „tuštumos“ ir „tiltelio“ aktyvieji centrai, kurie, esant šalia vienas kito, suformuoja vieną bendrą N<sub>2</sub> disociacijos aktyvųjį centrą (B5 aktyvusis centras). Tokioje konfigūracijoje N<sub>2</sub> atomai esant pereinamojoje stadijoje nesudaro jokio ryšio tarp to paties Ru atomo. Galime palyginti 7 paveikslėlyje pavaizduotus 3 – 4 etapus. Disociacijai vykstant ant „laiptelio“ defekto aktyviojo centro, atsiskyre azoto atomai atsiduria ant skirtingų „tuštumų“ aktyviųjų centrų, o kuomet azoto atomai disocijuoja ant lygaus paviršiaus, atsiskyre atomai sudaro ryšį su tuo pačiu Ru atomu. Šis esminis skirtumas paaiškina, kodėl ant lygaus Ru paviršiaus disociacijos energetinis barjeras yra didesnis. Ru atomai, esantys lygiame paviršiuje, turi mažesnę koordinacinę skaičių. Svarbu paminėti ir tai, jog Ru paviršiuje suformavus „laiptelio“ tipo defektus, sukuriama daugiau reikiamų aktyviųjų centrų, taip sumažinant disociacijos aktyvacijos energiją, tačiau visai nepaveikiamas azoto atomų adsorbcijos stiprumas. Šis aspektas yra pagrindinė priežastis, kodėl amoniako sintezės reakcija vyksta būtent ant tokio tipo aktyviųjų centrų. 8 paveikslėlyje pavaizduotos apskaičiuotos potencinės energijos diagramos vykstant amoniako sintezei ant skirtingų tipų Ru paviršių [25].



**8 pav.** Amoniako sintezės proceso potencialių energijų diagramos ant skirtingų Ru(0001) aktyviųjų centrų (viršuje – ant lygaus paviršiaus, apačioje – ant „laiptuoto“ tipo aktyviojo centro) [25]

Matome, jog vandenilio prisijungimo procesas energetiškai yra labai panašus, lyginant rezultatus, kuomet procesas vyksta ant skirtingų aktyviųjų centrų [25]. Taip yra todėl, kad ant abiejų tipų aktyviųjų centrų šio etapo pereinamoji būseną yra panaši. Galima pastebėti, jog  $\text{NH}_2^*$  tarpinio junginio hidrinimo ant lygaus Ru paviršiaus aktyviųjų centrų energetinis barjeras yra didesnis. Tačiau, kaip matome 9 paveikslėlyje, reakcijos greitį nustatantis etapas yra  $\text{N}_2$  disociacija. Paveikslėlyje pavaizduotos  $\text{NH}_2^*$  hidrinimo ir  $\text{N}_2$  disociacijos etapų greičio konstantų priklausomybė nuo temperatūros. Jei keičiantis struktūrai, keistųsi azoto atomų adsorbcijos ant Ru atomų jėga, t.y. ji didėtų, tuomet  $\text{NH}_2^*$  hidrinimo etapas galėtų tapti limituojantis. Tačiau, kaip minėta anksčiau, adsorbcijos stiprumas nesikeičia.

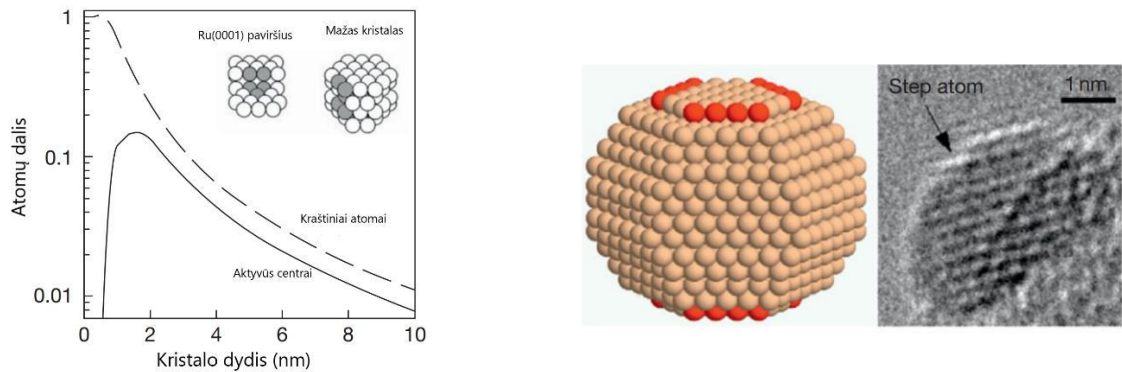


**9 pav.**  $\text{NH}_2^*$  hidrinimo ir  $\text{N}_2$  disociacijos ant „laiptuoto“ tipo aktyviojo centro greičių konstantos [25]

Minėtas skirtingas reakcingumas ant skirtingų tipų Ru aktyviųjų centrų paaiškina tam tikrus dalykus. Pirmiausia, aišku, jog  $\text{N}_2$  disociacija priklauso nuo „laiptuoto“ tipo aktyviųjų centrų skaičiaus. Kadangi ant „laiptelio“ tipo defektai dominuoja ant įvairių gryno Ru paviršių, tai paaiškina, kodėl pirmieji  $\text{N}_2$  disociacijos tyrimai pasirodė nejautrūs paviršių pasikeitimams. Tačiau vėlesni tyrimai pademonstravo didelį jautrumą paviršiaus pasikeitimams, deformuojant ar suardant „laiptuotą“ struktūrą. Dėl šios priežasties amoniako sintezės reakcija ant Ru katalizatoriaus yra labai jautri paviršiniams pasikeitimams. Kadangi nanodalelių laiptuotos struktūros tankumas paviršiuje stipriai priklauso nuo

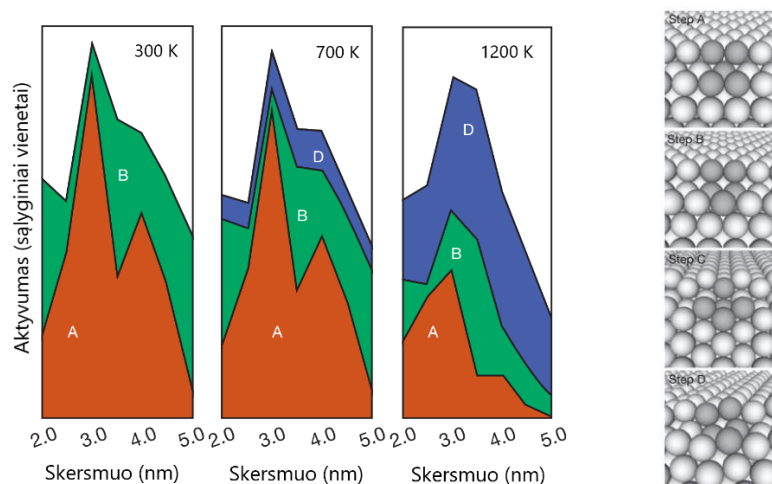
Ru kristalų dydžio, galima daryti prielaidą, jog keičiant katalizatoriaus dalelių dydį, galima keisti katalizatoriaus aktyvumą.

Buvo nustatyta, jog didžiausia tikimybė susiformuoti B5 centrams yra tuomet, kada kataliziškai aktyvaus Ru kristalo dydis priklauso intervalui nuo 1,8 iki 2,5 nm [26]. Dalelėms didėjant, tikimybė vienodu jautrumu susidaryti B5 centrams mažėja. Tiesa, esant per mažoms dalelėms, aktyvusis centras taip pat nesusiformuoja, nes kristalas turi pasiekti tam tikrą kritinį dydį.



**10 pav.** Vulfo formos 2,9 nm Ru nanodalelė (atomai sudarantys B5 centrus pažymėti raudonai). TEM „laiptelio“ nuotrauka. Atomų sudarančių B5 aktyviuosius centrus skaičiaus priklausomybė nuo kristalo dydžio [26]

Kiti mokslininkai ištyrė, kaip keičiasi bendras aktyvumas ir kokios rūšies aktyvieji centrai dalyvauja reakcijoje keičiantis kristalų dydžiui ir temperatūrai [27]. Buvo nustatyta, jog didžiausias aktyvumas pasiekiamas, kuomet kristalo dydis lygus 3 nm. Šis dydis artimas anksčiau minėtam tinkamų kristalų dydžių intervalui. Galima pastebėti, kad visus aktyviuosius centrus iki 700 K temperatūros sudaro A ir B tipo centrai (11 paveikslėlis). Pasiekus 700 K temperatūrą, A ir B centrų sumažėja ir pradeda didėti D tipo aktyviųjų centrų skaičius paviršiuje. Toks skirtingų aktyviųjų centrų kiekių pokytis, keičiantis temperatūrai, paaiškina Ru katalizatoriaus aktyvumo padidėjimą, atlikus nedidelio laipsnio sukepinimo procedūrą. Tokio proceso metu persiformuoja nedidelės kristalo struktūros.

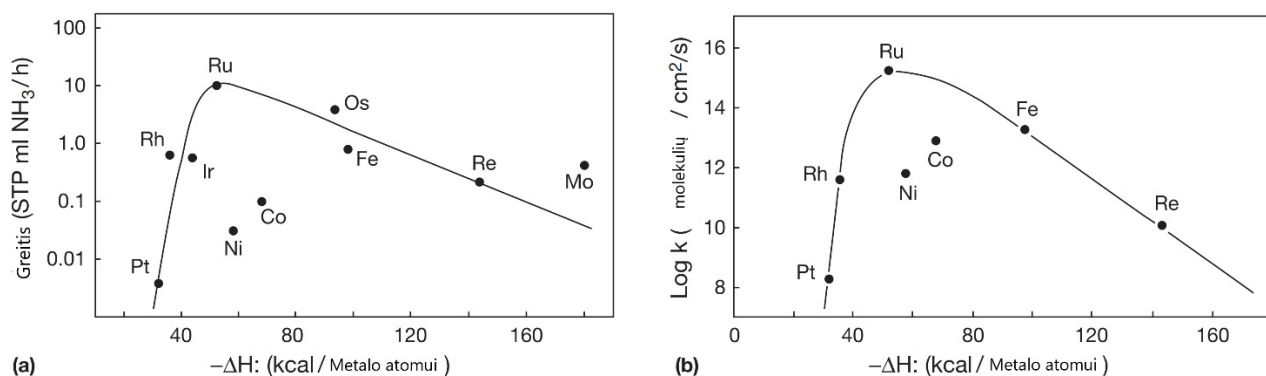


**11 pav.** Ru katalizatoriaus vyraujančių aktyviųjų centrų ir bendro aktyvumo pokytis keičiantis amoniako gamybos proceso temperatūrai (kairėje). Aktyviųjų centrų grafiniai vaizdai (dešinėje) [27]



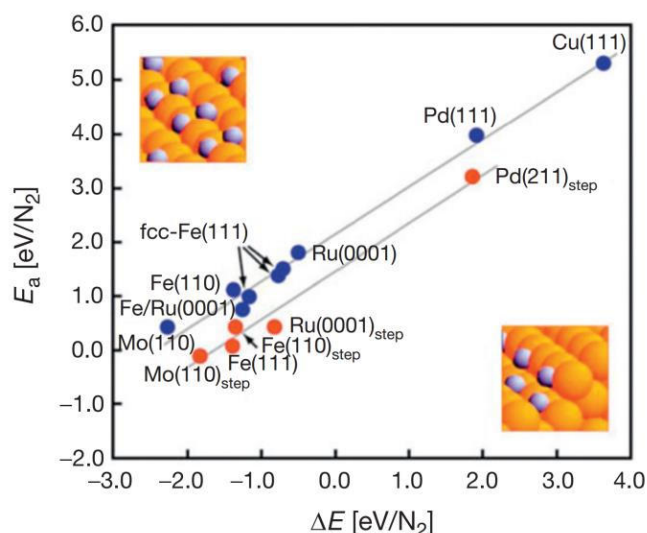
### 1.3.3. Amoniako sintezės katalizatorių aktyvumas

Dar 1911 metais Sabatier'as suformulavo vėliau jo vardu ir pavadintą principą, kuriuo vadovaujantis apibūdinamas efektyvus katalizatorius [28]. Principas teigia, jog katalizatoriaus paviršiaus sąveika su reaguojančiomis medžiagomis negali būti nei per stipri, nei per silpna. Ant labai reaktyvių metalų paviršių desorbcijos procesas yra lėtas, o ant mažiau aktyvių, šis procesas greitėja. Jei metalas bus per aktyvus, desorbcijos energetinis barjeras bus aukštas ir šis reakcijos etapas taps limituojančiu visos sintezės greitį. Jei metalas bus mažiau aktyvus, desorbcijos barjeras bus žemesnis, tačiau kiti etapai, pavyzdžiui,  $N_2$  desorbcija ar tarpinių junginių hidrinimas taps limituojančiais. Iš to seka išvada, jog egzistuoja optimalus metalo aktyvumas. Dažnai skirtingi katalizėje naudojami metalai lyginami pavaizduojant juos taip vadinamame „ugnikalnio“ kreivėje (angl. „*vulcano plot*“). Tokiose kreivėse dažniausiai vaizduojama katalizatoriaus aktyvumo parametro (aktyviųjų centrų ciklo dažnis ir pan.) priklausomybė nuo reaguojančių medžiagų sudaromo ryšio stiprumą su paviršiumi apibūdinančio parametro (adsorbcijos entalpija). Tipinė „ugnikalnio“ kreivės forma yra trikampis ar apversta parabolė. 12 paveikslėlyje pavaizduota eksperimentais gauta „ugnikalnio“ kreivė, apibūdinanti skirtingų metalų tinkamumą amoniako sintezei pagal Sabatier'as principą.



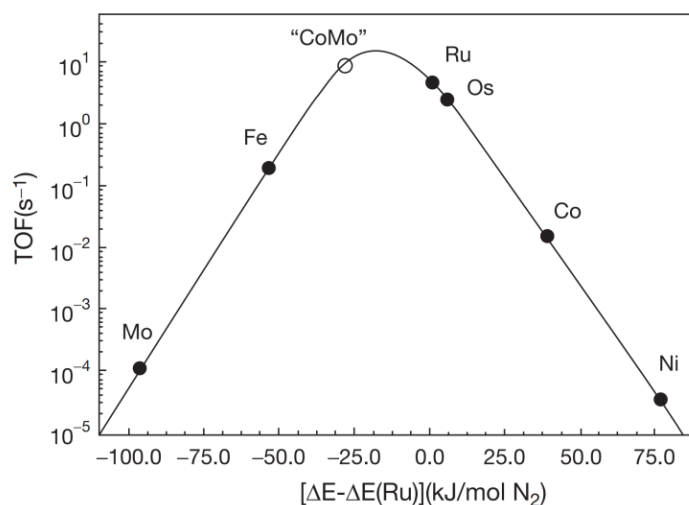
**12 pav.** (a) amoniako sintezės greičio, (b) amoniako skilimo greičio priklausomybės nuo chemisorbcijos entalpijos ant skirtingų metalų paviršių [29]

Egzistuoja tiesinė priklausomybė tarp aktyvacijos energijos (laisvoji energija) ir reakcijos (laisvosios) energijos. Ši priklausomybė dar vadinama BEP (Bronsted – Evans – Polanyi) principu [30]. Tikslios šių dviejų parametų tarpusavio priklausomybės buvo nustatytos po to, kai katalizės srityje buvo pritaikyta tankio funkcijos teorija (TFT). Tai tam tikras kvantinės mechanikos modeliavimo metodas, kuris naudojamas tirti elektroninę struktūrą kristaluose, atomuose ar molekulėse. 13 paveikslėlyje pavaizduota TFT paremtais skaičiavimais gauta BEP priklausomybė tarp  $N_2$  adsorbcijos entalpijos ir  $N_2$  disociacijos energetinio barjero ant skirtingų metalų paviršių.



**13 pav.** BEP priklausomybė tarp  $N_2$  adsorbcijos entalpijos ir  $N_2$  disociacijos energetinio barjero ant skirtingų metalų paviršių ir skirtingo tipo aktyviųjų centrų [31]

Darant prielaidas, kaip  $NH_x$  ir H atomų adsorbcijos energijos skiriasi nuo azoto adsorbcijos energijos, kuriami amoniako sintezės mikro – kinetiniai modeliai. Derinant tokių modelių duomenis su anksčiau minėtais metodais apskaičiuotų BEP priklausomybių duomenimis, galima apskaičiuoti katalizinio aktyvumo priklausomybę nuo azoto ryšio stiprumo su paviršiumi. Tokia priklausomybė pavaizduota 14 paveikslėlyje [32]. Matome, jog Fe ir Ru yra arti kreivės maksimumo. Tokie apskaičiuoti duomenys koreliuoja su 12 paveikslėlio eksperimentiniais duomenimis.



**14 pav.** Aktyviojo centro reakcijos ciklą dažnio priklausomybė nuo azoto adsorbcijos energijos [32]

Su mikro – kinetiniais modeliais išanalizavus paviršiaus padengimo ir  $N_2$  disociacijos greičio priklausomybę nuo azoto adsorbcijos energijos, tampa aišku, kad maksimalus aktyvumas galimas tik esant balansui tarp didelio  $N_2$  disociacijos greičio (mažos aktyvacijos energijos) ir didelio laisvų aktyviųjų centrų skaičiaus (mažas paviršiaus padengimas  $NH$  ir  $N$ ). 14 paveikslėlyje pavaizduotos kreivės dešinioji pusė iliustruoja atvejį, kada reakcijos greitis yra mažas dėl aukšto azoto disociacijos energetinio barjero, o kairioji pusė, kuomet reakcijos greitis per mažas dėl per didelio paviršiaus padengimo  $N$  ir  $NH$ .

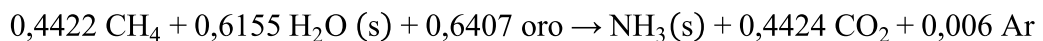
#### 1.4. Amoniakos gamybos technologija

Haber'io – Bosch'o proceso metu, amoniakas susidaro reaguojant  $H_2$  ir  $N_2$  pagal reakciją:



Tai egzotermine, pusiausviroji reakcija, vykstanti ant kietafazinio katalizatoriaus paviršiaus. Viena svarbiausių proceso sąlygų yra pašalinių, reaguoti galinčių medžiagų nebuvimas dujų mišinyje. Tam tikros medžiagos apnuodija katalizatoriaus paviršių ir sumažina aktyvumą.

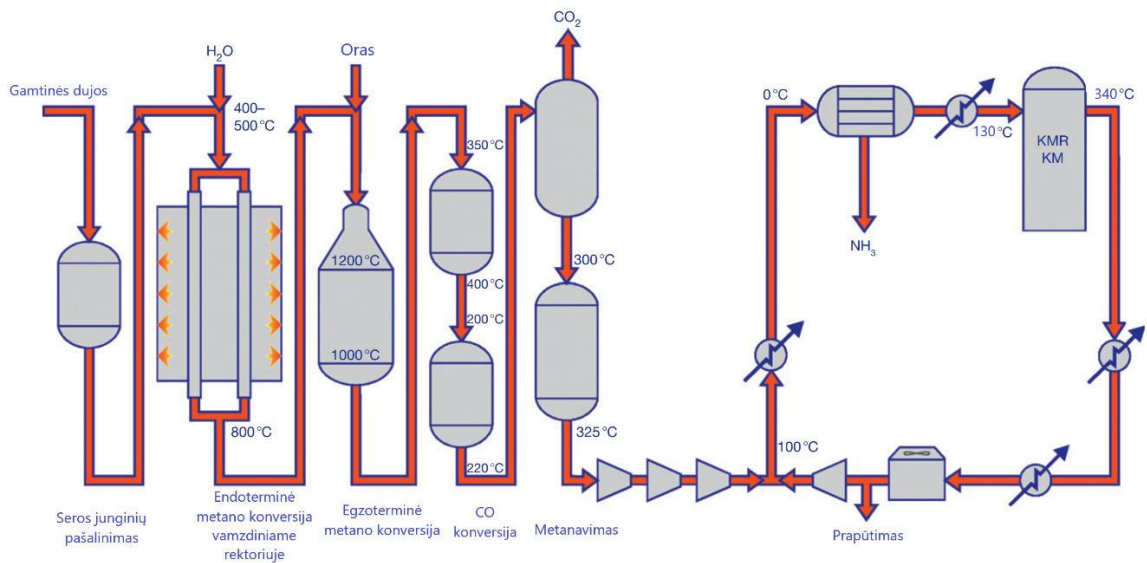
Visą amoniako gamybos procesą, įvertinant ir sintezės dujų gamybą, galima aprašyti apibendrinančia lygtimi (kuomet oro sudėtyje yra 0,2099  $O_2$ , 0,7804  $N_2$ , 0,0003  $CO_2$ , 0,0094 Ar):



Idealaus efektyvumo atveju, energiją, reikalingą pagaminti 1 toną amoniako, galima prilyginti jo sąlyginiam skilimui į vandenį ir orą. Tokiu atveju reikalinga energija yra lygi 4,73 Gcal/t amoniako (dujinio, 300K) [33]. Pramonėje naudojant Haber'io – Bosch'o ciklą visa amoniako gamybos technologija pasiekia iki 70 % tokio efektyvumo, t. y. energijos suvartojimas yra lygus apytiksliai 6,8 Gcal/t  $NH_3$ . Didžiausi energijos praradimai gaunami metano konversijos metu - apie 1,18 Gcal/t, tuo tarpu sintezės cikle praradimai siekia 0,37 Gcal/t [33].

Labiausiai paplitęs amoniako gamybos būdas pramoniniu mastu yra Haber'io – Bosch'o ciklo technologija, kurios metu yra naudojamas sintezės dujų mišinys, gautas metano konversijos būdu [33]. Tokios technologijos supaprastinta schema pavaizduota 15 paveikslėlyje. Pirmasis etapas – tai gamtinių dujų valymas nuo sieros junginių siekiant išvengti konversijos katalizatoriaus apnuodijimo siera. Antrasis – metano konversija, kurios metu gamtinės dujos yra oksiduojamos vandens garais ant Ni katalizatoriaus paviršiaus. Reakcijos metu gaunamas  $H_2$ , CO,  $CO_2$  ir  $CH_4$  dujų mišinys. Ši reakcija yra endotermine, todėl vamzdiniai reaktoriai yra patalpinti krosnyje, kurioje, deginant gamtines dujas, suteikiama reikalinga šiluma. Šio etapo metu temperatūra siekia iki 820 °C. Toliau gautas dujų mišinys keliauja į antrinės konversijos reaktorių. Reaktoriaus pradžioje dujų mišinys susimaišo su tiekiamu oru. Būtent šiame etape gaunamas reikalingas amoniako sintezei  $H_2$  ir  $N_2$  kiekių santykis. Įterpus deguonį, mišinyje buvęs metanas reaguoja pagal egzotermine reakciją susidarant  $CO_2$  ir  $H_2O$ . Reakcijos mišinio temperatūra dėl to išauga ir toliau susidaręs šilumos kiekis sunaudojamas reaktoriuje  $CH_4$  pabaigiant sureaguoti pagal endotermine reakciją. Toliau dujos tiekiamos į 4 etapą – CO konversiją. Šis etapas susideda iš aukštatemperatūrės ir žematemperatūrės vandens – dujų reakcijos. Šio proceso metu mišinyje esantis CO sureaguoja su  $H_2O$  garais, susidaro  $H_2$  ir  $CO_2$ . Kadangi visi deguonį turintys junginiai nuodija amoniako sintezės katalizatorių, reikalingas tokių junginių pašalinimas iš dujų mišinio. Tam pramonėje yra įrengiamas 5 etapas – dujų valymas nuo  $CO_2$ . Jis vykdomas absorbuojant  $CO_2$  šarminiais tirpalais ( $K_2CO_3$ ,  $NH_4OH$ ), o dažniausiai tai organinių junginių tirpalai (pvz.: metildietanolaminas). 6 etapas – metanavimo metu, likę CO ir  $CO_2$  pėdsakai pašalinami redukuojant šiuos junginius vandeniliu. Taigi po 6 etapų gaunamos sintezės dujos, kurios suslegiamos kompresoriumi 4 laipsniais, tuo tarpu, tarp suslėgimo laipsnių kondensuojant dujose esantį  $H_2O$ . Toliau sintezės dujos patenka į Haber'io – Bosch'o ciklą. Kaip buvo minėta, amoniako reakcija yra ribojama pusiausvyros, todėl reaktoriuje sureaguoja tik dalis  $H_2$  ir  $N_2$ , todėl likusi dalis, kondensacijos metu atskyrus susidariusį amoniaką ir suslėgus kompresoriumi dujas iki buvusio slėgio, vėl gražinama į reaktorių. Taip susidaro dujų ciklas, į kurį anksčiau minėtų etapų metu gautos šviežios sintezės

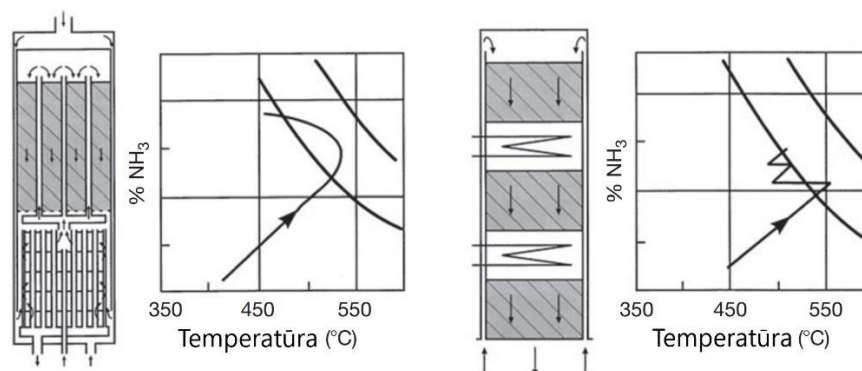
dujos ir yra įterpiamos po suslėgimo. Tokiame cikle reikalingas ir dalinis ciklinių dujų pašalinimas, siekiant išlaikyti pastovią inertinių ( $\text{CH}_4$ , Ar) ir reaguojančių dujų koncentraciją.



15 pav. Amoniakų gamybos technologinė linija

Svarbu paminėti, jog šioje technologijoje labai svarbus ir šilumos paskirstymas. Sintezės, metanavimo, metano konversijos metu gauta šiluma yra panaudojama garų gamybai, kurie naudojami konversijos reakcijoje, sukurti kompresorius, siurblius ir t.t. Gautas amoniakas, tuo tarpu, yra naudojamas kaip šaldalas kondensacijoje, dujų džiovinyje, aušinime ir pan.

Kadangi amoniako sintezė vyksta aukštame slėgyje (100 – 200 bar), vienas svarbiausių kriterijų projektuojant reaktorių, yra jo dydis. Siekiama suprojektuoti tokias reaktoriaus konfigūracijas (keičiant aušinimą, dujų paskirstymo tipą), kad reaktoriaus tūris, tuo pačiu ir reikalingas katalizatoriaus kiekis būtų kuo mažesnis. Nustatyta, jog adiabatiniame reaktoriuje dujų mišinio temperatūra pakyla 14 – 18 °C su kiekvienu susidariusio amoniako procentu. Taigi, kadangi amoniako reakcija yra egzoterminė, būtina sintezės procesą išskirstyti į etapus, o tarp jų vykdyti dujų aušinimą, taip atitraukiant mišinio būseną nuo reakcijos pusiausvyros. 16 paveikslėlyje pateikiama vidinio aušinimo ir adiabatiniame reaktoriaus su tarpiniu aušinimu dujų sudėties ir temperatūros kitimai tekant per reaktorių [34]. Antroji, adiabatiniame reaktoriaus su tarpiniu aušinimu konfigūracija yra viena dažniausiai naudojamų amoniako technologijoje šiais laikais.



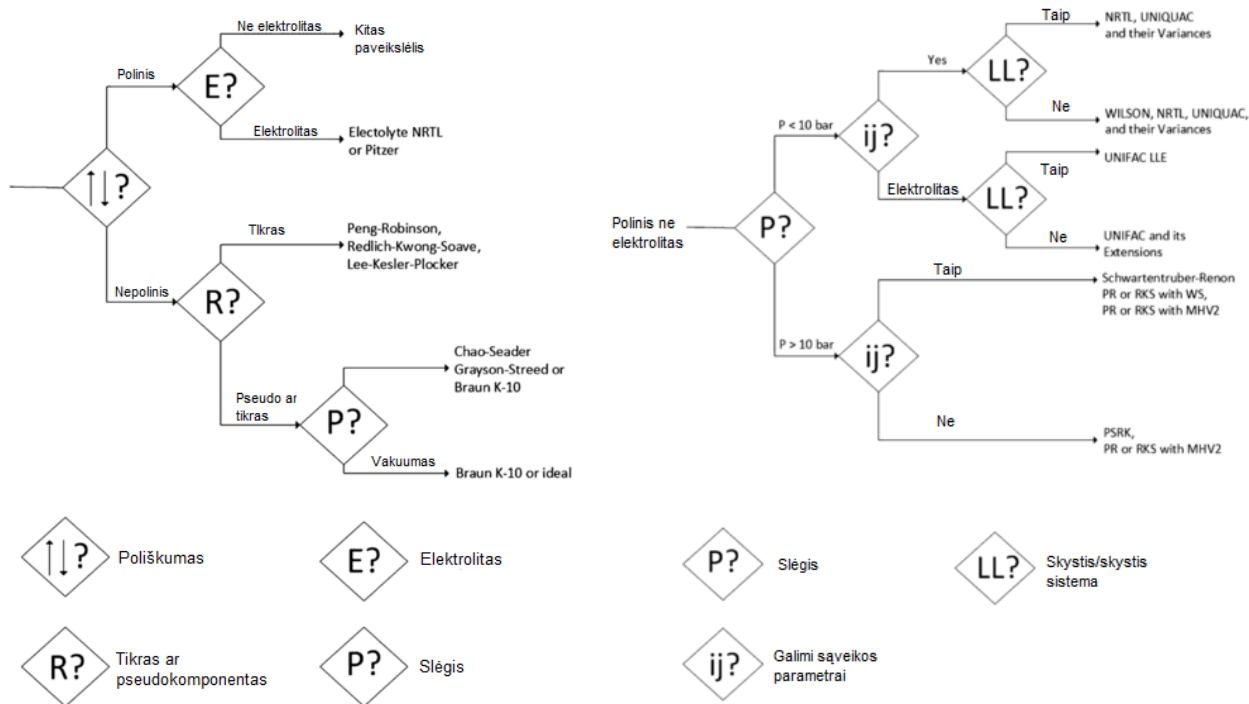
16 pav. Adiabatiniame reaktoriaus su tarpiniu aušinimu ir reaktoriaus su vidiniu aušinimu schematiniai pavyzdžiai su pavaizduotu susidariusio amoniako ir temperatūros kitimo pobūdžiu

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Termodinaminio metodo parinkimas

Vienas svarbiausių veiksnių, kuriant sėkmingą proceso simuliaciją, yra teisingo fizikinio metodo parinkimas. „Aspen Plus“ programoje reikalinga nurodyti metodą, kuriuo remiantis bus skaičiuojami visi reikalingi fizikiniai, termodinaminiai parametrai. Naudojantis metodu, programa apskaičiuoja molinius tūrius, slėgius, visus termodinaminis potencialus, mišinių tankius, aktyvumus, klampus ir t.t. Jei metodas bus neteisingas, galimi didžiuliai nuokrypiai nuo realių fizikinių parametrų verčių, todėl simuliacija gali apskaičiuoti realybės neatitinkančius masės ir energijos balansus. Simuliuojant sintezės ciklo procesą ir projektuojant sintezės koloną tinkamas metodas itin svarbus. Kadangi simuliuojant reaktorių naudojamos kinetinės lygtys, labai svarbu, kad modelis, apskaičiuodamas dujų mišinio parametrus, teisingai įvertintų komponentų tarpusavio sąveikas, nes esant skirtingoms sąveikoms medžiagų lakumai skiriasi ir panaudojus tą pačią kinetinę lygtį po integravimo galima gauti absoliučiai skirtingus atsakymus. Taip pat binarinės komponentų sąveikos turi didelę įtaką separacijos procesui. Sintezės cikle separacija vyksta dviem etapais, dviejose skirtingose temperatūrose ir aukštame slėgyje. Jei binarinė komponentų sąveika bus netinkamai įvertinta, separatoriuje gali susikondensuoti per mažai ar per daug amoniako, t. y. sistema apskaičiuos realybės neatitinkantį kondensacijos tašką. Taip pat dėl tos pačios priežasties gali kisti ir atskirtų fazių molinė sudėtis. Tokiame aukštame slėgyje kondensuojantis amoniakui ištirpsta dalis dujų. Separacijos metu atskiriamas produktas – amoniakas, tokiu būdu padidinant vandenilio ir azoto molines dalis cirkuliacinėse dujose. Dujų mišinys savo sudėtimi yra atitraukiamas nuo pusiausvyros ir jį pakoregavus šviežiomis dujomis vėl siunčiamas į reaktorių. Jei separacijos metu susikondensuos per mažai amoniako, vyks prastas produkto atskyrimas ir reakcija kolonoje prislops ar net nustos vykti. Jei amoniako susikondensuos per daug, įvyks idealus produkto atskyrimas ir bus neįmanoma pasiekti cirkuliacinių dujų realios sudėties. Taip pat bus gauti visiškai realybės neatitinkantys energetiniai kondensatorių rezultatai. Nuo separacijos priklauso ir prapūtimo dujų kiekis. Jei  $\text{CH}_4\text{-Ar-N}_2\text{-H}_2$  sistemos sąveika su amoniaku bus įvertinta neteisingai, ištirpusių dujinių komponentų kiekiai gali būti per dideli, dėl to cirkuliacinėse dujose pernelyg daug sumažėja metano ir argono (inertinių dujų), dėl to prapūtimo dujų srauto debitas gali tapti lygus nuliui. Pagal paminėtus aspektus, akivaizdu, kad separacija yra vienas iš svarbiausių procesų, lemiančių sintezės ciklo masės balansą. Šis procesas daro didžiulę įtaką siekiant konvergencijos taško simuliacijoje. Priklausomai nuo separacijos skirsis komponentų kiekiai cirkuliacinėse dujose, todėl programa kartodama skaičiavimų ciklą vis keis bendrą cirkuliacinių dujų kiekį. Vykstant skaičiavimų ciklui, keisis ir šilumokaitos parametrai. Keičiantis srautams, programa privalės surasti dar 5 papildomus šilumokaitos konvergencijos taškus (esamos gamybos sintezės ciklo simuliacijoje). Taigi dėl separacijos proceso, kitaip tariant, dėl neteisingo komponentų sąveikos įvertinimo, programai gali būti neįmanoma pasiekti konvergencijos taško arba jis bus neatitinkantis realybės. Net jei konvergencinis taškas būtų pasiektas, separacijos proceso rezultatai dėl daugybės konvergenciją išbalansuojančių šilumokaitos taškų turi netiesinę priklausomybę su kitais simuliacijos parametrais. Taigi dėl visų išvardintų aspektų labai svarbu parinkti tinkamą termodinaminį metodą siekiant sukurti veikiantį modelį.

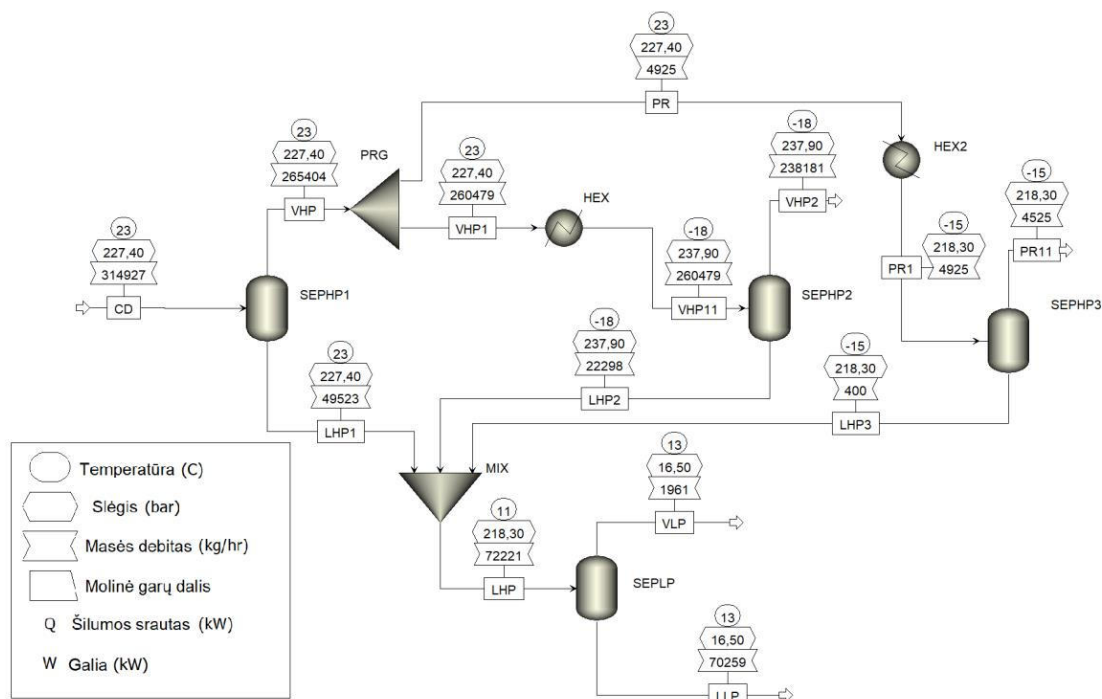
Visi termodinaminiai modeliai yra skirstomi į tam tikras grupes pagal simuliacijoje naudojamus komponentus arba pagal modeliuojamus procesus ir jų sąlygas.



17 pav. Termodinaminio metodo pasirinkimo schema „Aspen Plus“ programoje įvertinat komponentų poliškumą ir simuliuojamą procesą

Amoniakos sintezės procese dalyvauja 5 pagrindiniai komponentai:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , Ar. Amoniakas turi silpnų polinių savybių, todėl negalima sakyti, jog komponentų mišinys yra nepolinis. Proceso metu nesudaro klasikinių elektrolitinių mišinių. Didžiojoje sintezės ciklo dalyje turime gerokai didesnę slėgį nei 10 bar. Sekant schemą matome, jog tiek didesnio, tiek mažesnio slėgio atveju, susiduriame su binarinių sąveikų vertinimo klausimu. Pagal schemą, esant didesniai slėgiui, vertėtų rinktis modifikuotas Peng – Robinson‘o ir Redlich‘o – Kwong‘o – Soave būsenos lygtis. Blokuose, kur slėgis yra mažesnis, rekomenduojama skaičiavimams naudoti NRTL, UNIQUAC ir šių metodų modifikacijas.

Kaip buvo minėta anksčiau, separacijos procesas turi didelę įtaką masės balanso skaičiavimams taip pat ieškant konvergencijos taško. Dėl šios priežasties buvo sukurtas paprastas separacijos modelis, su kuriuo buvo siekiama įvertinti cirkuliacinių dujų skirtingų fazių atskyrimo procesą naudojant skirtingus termodinaminis modelius. Separacijos simuliacijos schema pavaizduota 18 paveikslėlyje. Į pirmąjį separatorių patenka iš reaktoriaus tiekiamos ataušintos dujos, kurių sudėtis molio dalimis (pagal AB „Achema“ A2 agregato masės balansą):  $\text{H}_2$  0,5076;  $\text{N}_2$  0,1672;  $\text{NH}_3$  0,1821; Ar 0,0555;  $\text{CH}_4$  0,0876. Masės debitas 314927 kg/h, absoliutus slėgis 227,4 bar, temperatūra 23 °C. Pirmajame aukšto slėgio separatoriuje (SEPHP1) įvyksta pirminės kondensacijos metu susidariusios skystos frakcijos (LHP1) atskyrimas. Toliau dalis dujinės frakcijos (VHP) yra atskiriama (PR) kaip prapūtimo dujos, kurios toliau ataušinamos iki -15 °C. Trečiajame aukšto slėgio separatoriuje (SEPHP3) atskiriama prapūtimo dujų (PR1) skystoji frakcija (LHP3). Likusi dujų dalis po pirmo kondensacijos laipsnio taip pat yra ataušinama iki -18 °C ir antrajame aukšto slėgio separatoriuje (SEPHP2) atskiriama skystoji frakcija (LHP2). Visos skystosios frakcijos sujungiamos į vieną aukšto slėgio skystos frakcijos srautą (LHP). Šis srautas yra nukreipiamas į žemo slėgio separatorių (SEPLP), kur slėgis sumažėja iki 16,5 bar. Šiame separatoriuje atsiskiria ištirpusių dujų dalis (tankinės dujos) ir skystas amoniakas su nedideliu kiekiu priemaišų.



18 pav. Separacijos modelio schema „Apsen plus“ programoje naudojant modifikuotą RKS-BM modelį.

Naudojant skirtingus termodinaminių modelių paketus buvo vertinamas susikondensavusių skystų frakcijų kiekis ir jų sudėtis. Gauti rezultatai buvo lyginami su įmonėje gautais medžiagų balansais. 1 lentelėje ir 1 priede atitinkamai pateikti įmonės srautų duomenys ir šio darbo separacijos proceso simuliacijos bandymų rezultatai.

1 lentelė. Įmonės separacijos proceso duomenys gauti iš agregato masės balanso

Srautas	Mat. vnt.	CD	LHP1	LHP2	LHP3	LLP	PR	VHP	VHP2	VLP
Temperatūra	°C	23,0	23,0	-18,0	-15,0	9,0	23,0	23,0	-15,0	9,0
Slėgis	bar	227,4	227,4	237,9	218,3	16,5	227,4	227,4	237,9	16,5
H <sub>2</sub> mol. d.		50,76%	0,77%	0,38%	0,39%	0,20%	56,36%	56,36%	60,89%	27,81%
N <sub>2</sub> mol. d.		16,72%	0,23%	0,12%	0,13%	0,01%	18,56%	18,56%	20,06%	8,47%
NH <sub>3</sub> mol. d.		18,21%	98,25%	99,01%	98,96%	99,84%	9,25%	9,25%	1,98%	38,92%
Ar mol. d.		5,55%	0,19%	0,13%	0,13%	0,02%	6,15%	6,15%	6,63%	6,90%
CH <sub>4</sub> mol. d.		8,76%	0,56%	0,36%	0,38%	0,11%	9,68%	9,68%	10,43%	17,91%
Masės debitas	kg/h	314927	43140	28519	469	70925	2666,98	2666,98	238180	2165
Masės tankis	g/cm <sup>3</sup>	0,1124	0,5904	0,6566	0,6525	0,6247	0,1026	0,1026	0,1142	0,0110
Mol. garų dalis		0,8900	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Matome, jog naudojant rekomenduojamą PR-BM (Peng – Robinson‘o su Boston‘o – Mathias‘o modifikacija) metodą, gaunamas panašus suminis aukšto slėgio skystos frakcijos kiekis. Tačiau ištirpusi dujų dalis amoniake yra didesnė daugiau nei 2,5 karto. Su tokiais duomenimis iš cirkuliacinių dujų būtų pašalinamas pernelyg didelis kiekis inertinių dujų, todėl pasiekti konvergencijos tašką, skaičiuojant cirkuliacinių dujų kiekį cikle, būtų neįmanoma net nustatius nulinį prapūtimo debitą. Dėl šios priežasties šis metodas atmetamas. Naudojant RKSMHV2 metodą, rezultatai dar stipriau nutolę nuo

įmonės duomenų. Matome, jog pirminė kondensacija skaičiuojant su šiuo metodu visiškai nevyksta, todėl šis metodas taip pat atmetamas. NRTL-RK metodas buvo panaudotas dėl to, kad jis sujungia du metodus į vieną. Esant žemesniems slėgiams ties kondensacijos riba metodas skaičiuoja duomenis pagal NRTL lygtis (taip įvertinamas medžiagų poliškumas), o esant dujų fazėms, artėjant prie krizinių parametrų visi skaičiavimai vykdomi pagal Redlich'o Kwong'o būsenos lygtį. Buvo padaryta prielaida, jog toks metodas galėtų gana tiksliai įvertinti dujų – skysčio sistemą sintezės cikle. Tačiau kaip galima spręsti iš rezultatų, šis metodas nėra tinkamas, nes, palyginus su įmonės projekto duomenimis, separacijos modelyje su NRTL-RK metodu, susikondensuoja per didelis bendras skystos frakcijos kiekis – apie 85 t amoniako, kai įmonės projekte šis kiekis yra apie 71 t (LLP). Taip pat šis modelis dar labiau nukrypsta lyginant su PR-BM dujų tirpumu amoniake. Geriausias rezultatus pavyko gauti naudojantis RKS-BM (Redlich'o – Kwong'o – Soave su Boston'o – Mathias'o alfa funkcijos modifikacija) modeliu. Šis modelis rankiniu būdu buvo pakoreguotas. Buvo pakeisti komponentų tarpusavio sąveikos stiprumą apibūdinantys koeficientai.

Redlich'o – Kwong'o – Soave su Boston'o – Mathias'o alfa funkcijos modifikacija būsenos lygties išraiška:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)}$$

čia  $p$  – dujų slėgis;  $R$  – universalioji dujų konstanta;  $T$  – temperatūra;  $V_m$  – molinis tūris;  $a$  – koreguojanti konstanta, kuria skaičiuojant įvertinamos molekulių traukos jėgos;  $b$  – tūrio korekcijos konstanta;

Gryno komponento tūrio korekcijos konstanta priklauso nuo komponento krizinių parametrų ir yra apskaičiuojama pagal išraišką:

$$b_i = f(T_i, p_i)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}}$$

Nagrinėjant dujų mišinį, jo koreguojanti tūrio konstanta  $b$  yra vidutinis dydis, priklausantis nuo mišinį sudarančių medžiagų molinės dalies ir grynų medžiagų molekulių tūrio:

$$b = \sum_i x_i b_i$$

čia  $x_i$  – komponento molinė dalis mišinyje;  $b_i$  – atitinkamo komponento tūrio korekcijos koeficientas.

Gryno komponento traukos jėgų korekcijos faktorius skaičiuojamas pagal išraišką:

$$a_i = f(T, T_c, p_{ci}, \omega_i)$$

$$a_i = \alpha_i 0,42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}}$$

$$\alpha_i = f(T)$$

Mišinio molekulių traukos jėgų korekcijos konstanta, komponento molinės dalies atžvilgiu, yra kvadratinė. Traukos jėgos korekcijos faktorius mišiniui išreiškiamas taip:



$$a = a_0 + a_1$$

$a_0$  yra standartinė sumaišymo kvadratinė funkcija:

$$a_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$a_1$  yra papildoma asimetrinė funkcija:

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left( \sum_{j=1}^n x_j \left( (a_i a_j)^{1/2} l_{ji} \right)^{1/3} \right)^3$$

čia  $k_{ij}$  ir  $l_{ij}$  – binariniai sąveikos koeficientai tarp dviejų skirtingų komponentų.

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + k_{ij}^{(3)}/T$$

$$k_{ij} = k_{ji}$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)}T + l_{ij}^{(3)}/T$$

$$l_{ij} \neq l_{ji}$$

$$l_{ij} = l_{ji} = 0$$

Norint įvertinti traukos jėgas, reikalingas  $\alpha_i$  parametras, kuris yra temperatūros funkcija. Soave, siekdamas pagerinti gryųjų komponentų garų slėgių koreliaciją, išvedė tokią lygtį:

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - T_r^1)]^2$$

$m_i$  parametras priklauso nuo medžiagos picerio kriterijaus  $\omega$ :

$$m_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,15613\omega_i^2$$

Mažos molekulinės masės dujoms ties aukšta redukuota temperatūra, naudojant Soave  $\alpha_i(T)$  funkciją, gaunami realybės neatitinkantys rezultatai. Didėjant temperatūrai, traukos jėgos tarp molekulių turėtų mažėti ir  $\alpha_i$  asimptotiškai turėtų artėti prie 0. Boston'as ir Mathias išvedė  $\alpha_i$  funkciją, skirtą temperatūroms, kurios yra didesnės nei kritinė.

$$\alpha_i(T) = [\exp[c_i(1 - T_r^d)]]^2$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2}$$

$$c_i = 1 - \frac{1}{d_i}$$

Naudojant Redlich'o – Kwong'o – Soave su Boston'o – Mathi'as alfa funkcijos modifikacijos modelį,  $\alpha_i$  reikšmė, kuomet temperatūra yra mažesnė nei kritinė, yra apskaičiuojama pagal Soave  $\alpha_i$  funkciją.

Parinkus šį modelį skaičiavimams pagal literatūros šaltinius [35] ir „Aspen Plus“ programos pavyzdines simuliacijas buvo pakoreguotos gryno amoniako fizikinės savybės ir anksčiau apibūdinti  $k_{ij}$

binarinių sąveikų parametrai. 2 lentelėje pateiktos rankiniu būdu įvestos amoniako formavimosi entalpijos, Picerio kriterijaus RKS-BM modeliui ir amoniako krizinio slėgio reikšmės, taip pat 3 lentelėje nekoreguotos ir koreguotos RKS-BM būsenos lygties  $k_{ij}$  koeficientai.

**2 lentelė.** Gryno amoniako fizikiniai parametrai įvesti rankiniu būdu

Parametras	Matavimo vnt.	Vertė
$P_c$ (RKS)	N/m <sup>2</sup>	$1,05 \cdot 10^7$
$\omega$ (RKS)	-	0,22012
$\Delta H_f$	J/kmol	$-4,59 \cdot 10^7$

**3 lentelė.** RKS-BM termodinaminio modelio binarinių sąveikų koeficientų kitimo duomenys

Komponentas i	Komponentas j	$k_{ij}$ koreguoti	$k_{ij}$ „Aspen“ vidiniai duomenys
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	0,037	0,0978
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	-0,038	-0,0222
N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	0,2765894	0,2222
N <sub>2</sub>	Ar	0	0
N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	0,025	0,0278
Ar	NH <sub>3</sub>	0,41045	-0,22
Ar	CH <sub>4</sub>	0,0252	0,0252
H <sub>2</sub>	Ar	-0,1120	-
H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	0,2622665	-
CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	0,2282545	-

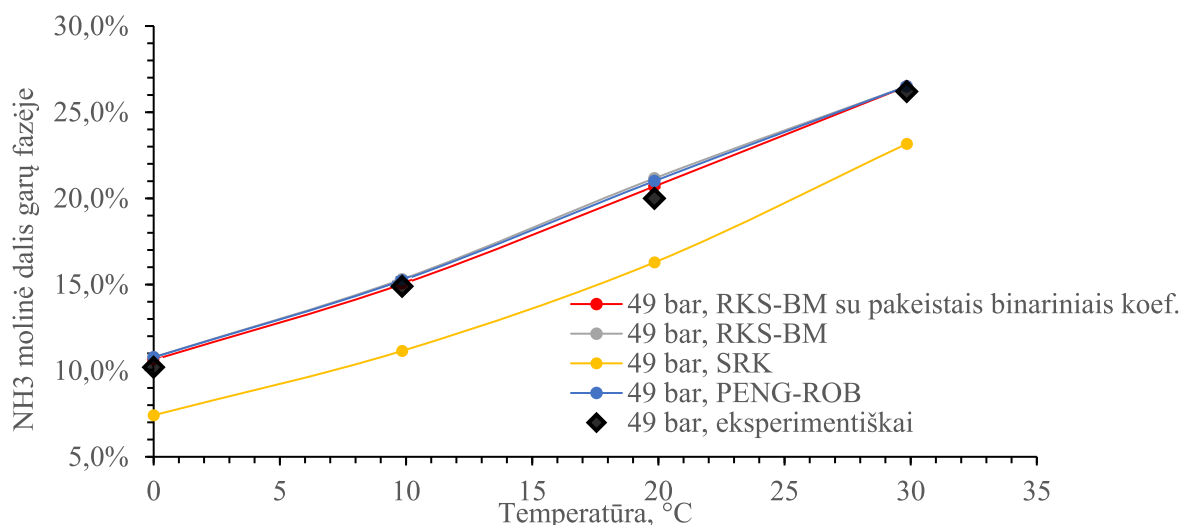
Matome, jog pradinėje stadijoje RKS-BM metodas duomenų bazėje neturi sąveikos tarp H<sub>2</sub> – Ar, H<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> – NH<sub>3</sub> apibūdinančių koeficientų. Rankiniu būdu buvo pakoreguoti visi koeficientai, išskyrus N<sub>2</sub> – Ar ir CH<sub>4</sub> – Ar porų. Buvo pridėta vandenilio ir metano sąveikų su amoniaku koeficientai, argono sąveikos su amoniaku koeficientas įgavo teigiamą reikšmę. Visų komponentų sąveikos su amoniaku koeficientai buvo padidinti. Tai reiškia, kad skaičiuojant mišinio molekulinės jėgas apibūdinantį koeficientą  $a$ , jo reikšmė bus mažesnė. Tokiu būdu modeliui nurodoma silpnesnė sąveika tarp dujinių komponentų su amoniaku. Kaip matome, iš cirkuliacinių dujų separacijos, simuliacijos rezultatų padidinti koeficientai leidžia pasiekti realias proceso metu užfiksuojamas frakcijų sudėtis ir kiekių reikšmes.

Svarbu paminėti, jog įmonės duomenys, su kuriais yra lyginami šiame tyrime atliekamų skaičiavimų rezultatai, nėra išmatuoti parametrais. Tai modeliavimų rezultatas skaičiuojant agregato srautų balansus. Modeliuojant inovaciją, absoliuti modelio duomenų ir realių išmatuotų parametrų sutaptis nėra tokia svarbi. Svarbiausia yra sukurti modelį, kuriame parametrų kitimo priklausomybės būtų artimos realių procesų dėsningumams. Taip yra todėl, kad vertinant inovaciją, svarbu paskaičiuoti ekonominę naudą, lemiančią parametrų pokytį. Apibendrinant šiuos teiginius galima daryti prielaidą, jog įmonės modelio rezultatai gali turėti tam tikrą paklaidą. Taigi lygindami šiame tyrime apskaičiuotus duomenis su įmonės skaičiavimų duomenimis, negalime sakyti, kad RKS-BM metodu apskaičiuoti rezultatai yra netinkami, galime tik spręsti, ar kuriamos simuliacijos rezultatai turi prasmę. Ištirpusių dujinių komponentų kiekiai abiem atvejais yra artimi. Šio darbo simuliacijoje užfiksuojama mažesnė suminė

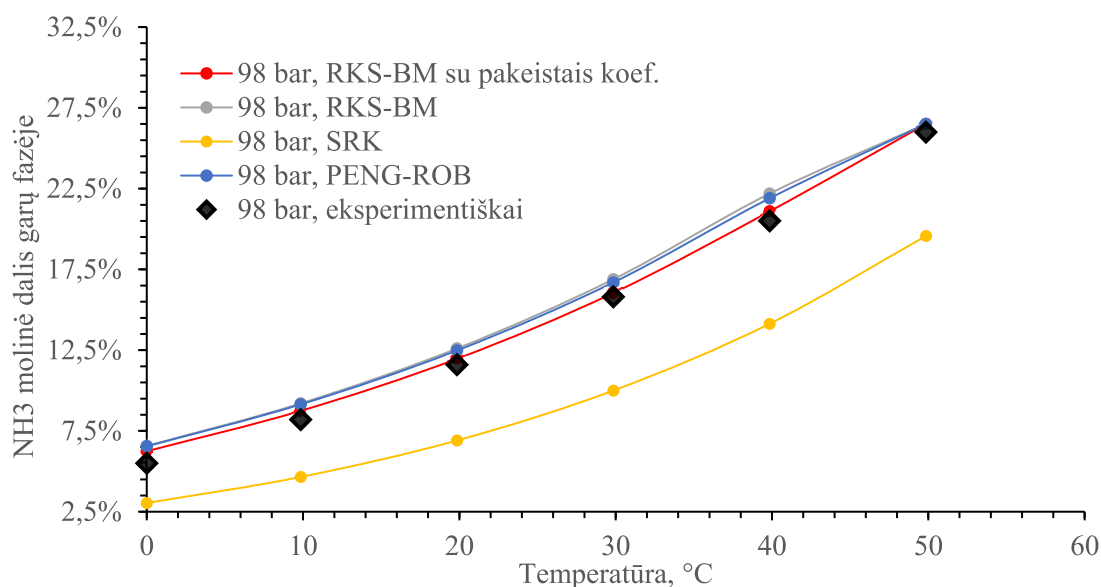
ištirpusių dujų dalis, taip pat galime matyti, kad didesnė dalis amoniako susikondensuoja pirmajame laipsnyje. Bendras sukondensuoto amoniako kiekis šiame tyrime yra mažesnis 0,94 %. Svarbu paminėti, jog amoniako gamybos metu analiziniais prietaisais matuojama amoniako tūrio dalis dujiniame sraute po pirmo kondensacijos laipsnio separatoriaus yra apie 8 %. Įvertinus šį faktą, galima teigti, jog simuliacijos duomenys yra labai artimi realiems (VHP sraute amoniako dalis 7,8 %). Apie galimas gamyklos skaičiavimų paklaidas liudija ir kiti realūs, išmatuoti dydžiai gamykloje. Cirkuliacinėse dujose (įtekančiose į reaktorių) A2 ceche amoniako koncentracija siekia apytiksliai 2,5 % (v/v), tuo tarpu simuliacijoje, ši koncentracija lygi 1,39 % (v/v). Taip pat gamykloje periodiškai vykdomos laboratorinės analizės metu nustatyta, jog iš reaktoriaus ištekančiose dujose amoniako dalis lygi 15 – 15,5 % (v/v), o skaičiuotiniuose technologijos vertinimuose po reaktoriaus amoniako dalis dujose yra 18,21 % (v/v).

Siekiant patikrinti koreguotos RKS-BM būsenos lygties tinkamumą, buvo atlikta dar viena simuliacija, kurios metu buvo tiriamas konkrečios sudėties srauto fazių atskyrimas ir rezultatai lyginami su eksperimentiniais matavimais [36]. Simuliacija buvo sudaryta iš vieno separatoriaus, į kurį įteka skirtingos temperatūros ir slėgio dujų srautas, kuriame komponentų molinės dalys yra: H<sub>2</sub> 0,4747; N<sub>2</sub> 0,1582; NH<sub>3</sub> 0,2650; Ar 0,0300; CH<sub>4</sub> 0,0720. Panaudojus simuliaciją buvo skaičiuojama amoniako molinė dalis dujinėje fazėje. 19 – 21 paveikslėliuose pavaizduotas eksperimentinių ir suskaičiuotų duomenų palyginimas.

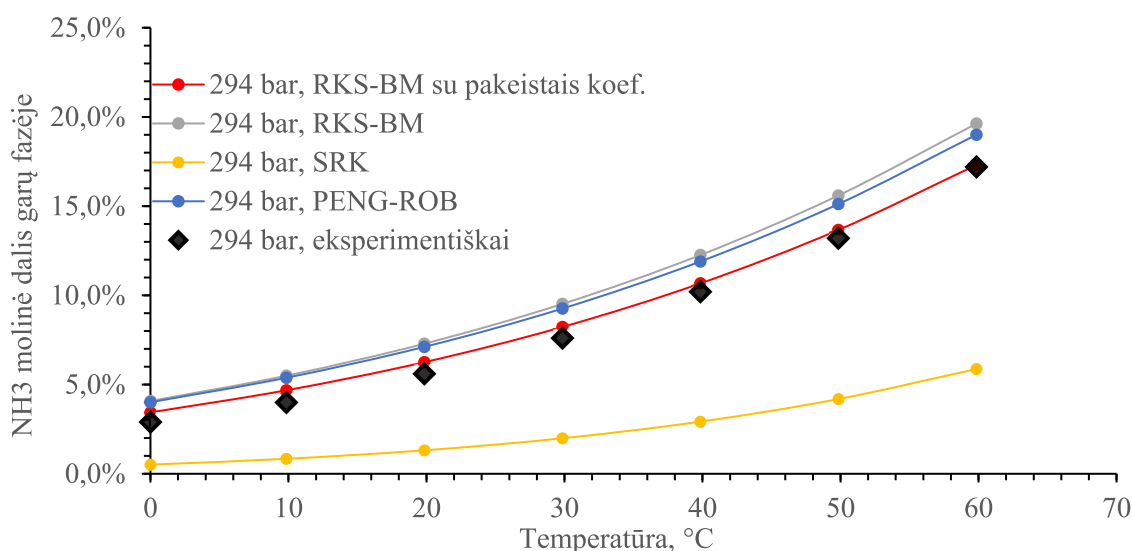
Matome, jog naudojant PENG-ROB ir nemodifikuotą RKS-BM modelius gaunami labai panašūs rezultatai. Tačiau su šiais modeliais apskaičiuoti duomenys tik žemesniame slėgyje (49 bar) yra artimi eksperimentiniams duomenims. Esant didesniam nei 100 bar slėgiui, naudojantis minėtais modeliais gaunamos didesnės amoniako molinės dalys garų fazėje. Tai reiškia, kad skaičiuojant su šiais modeliais amoniako kondensacijos procesas būtų vertinamas su paklaida, o tai lemtų viso sintezės ciklo skaičiavimų rezultatus. Palyginimui buvo panaudotas ir SRK modelis be jokių modifikacijų, matome kad šis modelis visai nėra tinkamas šio proceso skaičiavimams. Šis modelis prastai įvertina skirtingų komponentų tarpusavio sąveikas. Tuo tarpu modifikuotas RKS-BM modelis įvertina minėtas sąveikas ir tai leidžia išlaikyti skaičiuotų ir eksperimentinių duomenų sutaptį tiek žemesniame, tiek aukštesniame slėgyje.



**19 pav.** Simuliacijos su skirtingais termodinaminiais modeliais ir eksperimentinių matavimų metu gautos amoniako molinės dalies H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub> – Ar – CH<sub>4</sub> sistemos garų fazėje priklausomybė nuo temperatūros esant 49 bar slėgiui



**20 pav.** Simuliacijos su skirtingais termodinaminiais modeliais ir eksperimentinių matavimų metu gautos amoniako molinės dalies  $H_2 - N_2 - NH_3 - Ar - CH_4$  sistemos garų fazėje priklausomybė nuo temperatūros esant 98 bar slėgiui



**21 pav.** Simuliacijos su skirtingais termodinaminiais modeliais ir eksperimentinių matavimų metu gautos amoniako molinės dalies  $H_2 - N_2 - NH_3 - Ar - CH_4$  sistemos garų fazėje priklausomybė nuo temperatūros esant 294 bar slėgiui

Kadangi naudojant RKS-BM modelį apskaičiuoti amoniako kondensacijos ir separacijos procesų rezultatai yra artimi realioms dydžiams, taip pat buvo nustatytas skaičiavimų ir eksperimentinių duomenų atsikartojimas, buvo nuspręsta, kad amoniako ciklo modelio kūrimui RKS-BM metodas yra tinkamas.

## 2.2. Katalizatorių kinetiniai duomenys

### 2.2.1. Geležies katalizatorius KMI

AB „Achema“ amoniako ceche sintezės kolonoje naudojamas „Haldor Topsoe“ gamybos KMI mar­kės geležies katalizatorius. Kadangi katalizatorių cheminė sudėtis, fizikiniai ar kinetikos parametrai

yra komercinė paslaptis, sunku surasti tikslūs duomenis, kurie būtų naudojami skaičiavimams. Literatūroje pavyko surasti vieną amoniako sintezės ant Fe katalizatoriaus paviršiaus kinetinę lygtį [37]. Nurodytame literatūros šaltinyje pateikiami kinetiniai koeficientai, tinkantys apibūdinti reakcijos greičius ant pramoninių geležies pagrindu pagamintų katalizatorių.

$$r = k \left[ (K_p)^2 a_{N_2} \left( \frac{a_{H_2}^{1.5}}{a_{NH_3}^1} \right) - \left( \frac{a_{NH_3}^1}{a_{H_2}^{1.5}} \right) \right]$$

čia  $k$  – atgalinės reakcijos greičio konstanta,  $K_a$  – reakcijos pusiausvyros konstanta,  $a$  – atitinkamų medžiagų koncentracijos.

Siekiant nustatyti ar atliekant skaičiavimus, remiantis rastais kinetiniais duomenimis, gaunami amoniako išėigos rezultatai yra patikimi, buvo atliktas apskaičiuotų (teorinių) ir eksperimentinių duomenų sugretinimas. Pavyko rasti „Haldor Topsoe“ KMIR markės katalizatoriaus eksperimentinius duomenis [7]. KMIR markės katalizatorius, lyginant pagal sudėtis, yra vienodas su plačiai paplitusiu KMI katalizatoriumi  $Fe_2O_3$  90,2-97 %,  $Al_2O_3$  0,8-3 %,  $CaO$  0,8-3 %,  $K_2O$  0-0,7 %. KMIR markės katalizatorius yra iš anksto dalinai redukuotas KMI katalizatorius. Gamintojas iš anksto pagal specialią redukcijos programą paruošia katalizatorių, suformuoja oksido plėvelę ant paviršiaus ir pristato į amoniako gamybos vietą. Todėl naudojant KMIR katalizatorių sintezės kolonoje redukcijos procesas užima žymiai trumpesnę laiką. Dėl to sumažėja paleidimo kaštai, tikimybė sugadinti katalizatorių nukrypstant nuo redukcijos plano režimų. Eksperimentiniai KMIR katalizatoriaus duomenys gauti naudojant mikroreaktorių izoterminėmis sąlygomis. Jame buvo patalpinta  $1,25 \text{ cm}^3$  KMIR katalizatoriaus sumaišyto su  $1,25 \text{ cm}^3$  kvarcinio smėlio. Katalizatoriaus dalelių dydis prieš redukciją 7,6 mm, po redukcijos 0,3 – 0,8 mm. Bandymų metu įtekantis srautas buvo sudarytas iš vandenilio ir azoto mišinio santykiu  $H_2 : N_2 = 3$ .

Siekiant patikrinti kinetinės lygties rezultatus su eksperimentiniais duomenimis, buvo nuspręsta modeliuoti vieną realios sintezės kolonos lentyną, perskaičiuojant atitinkamus įtekančių sintezės dujų srautus pagal eksperimentinius tūrinius greičius. „Aspen Plus“ programoje modeliuojant įkrautinį amoniako sintezės reaktoriaus lentyną, buvo panaudotas RPLUG tipo reaktorius. Tai vamzdinio tipo įkrautinis reaktorius. Pagal AB „Achemos“ technologinius duomenis buvo nustatytas į reaktorių įkrautas katalizatoriaus kiekis (35860 kg). Žinoma, kad įmonėje naudojamo katalizatoriaus dalelių dydis prieš redukciją yra 1,5 – 3 mm. Literatūroje buvo rastas neredukuoto, savo sudėtimi panašaus Fe katalizatoriaus piltinis tankis, kuris yra lygus  $2700 \text{ kg/m}^3$  [7]. Buvo priimta, kad įmonėje naudojamo katalizatoriaus piltinis tankis prieš redukciją yra toks pats. Tokiu atveju katalizatoriaus užimamas tūris lentynoje yra lygus  $13,3 \text{ m}^3$ . Žinant katalizatoriaus tūrį ir eksperimentų tūrinius greičius buvo apskaičiuotas reikalingas dujų debitas simuliacijai. Kadangi mikro – reaktorius eksperimentų metu dirbo izoterminėmis sąlygomis, tokias pačias sąlygas parenkame ir simuliacijoje naudojamam reaktoriui. „Aspen Plus“ programoje sintezės reakcijos kinetiniai duomenys buvo aprašyti naudojant Langmuir‘o–Hinshelwood‘o–Hougen‘o–Watson‘o kinetinės išraiškos formą:

$$r = \frac{\text{(kinetinis faktorius) (varomosios jėgos išraiška)}}{\text{(adsorbcijos dedamoji)}}$$

Kinetinis faktorius:

$$k^* \left( \frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \text{ ar } k^* e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right)}$$

Varomosios jėgos išraiška:

$$k_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j}$$

Adsorbcijos dedamoji:

$$\left( \sum_{i=1}^M K_i \left( \prod_{j=1}^N C_j^{v_j} \right) \right)^m$$

čia  $C_i$  ir  $C_j$  – tai skirtingų medžiagų koncentracijų dedamosios, kurios šiuo atveju buvo išreikštos kaip atitinkamų komponentų daliniai slėgiai;  $k$  – atitinkama greičio konstanta;  $K$  – pusiausvyros konstanta;  $E$  – aktyvacijos energija;  $T$  – temperatūra;  $m$  – adsorbcijos išraiškos laipsnio rodiklis;  $\alpha_i, \beta_j$  – atitinkamų komponentų tiesioginės ir atgalinės reakcijos laipsnių rodikliai;  $v_j$  – adsorbcijos dedamosios komponento laipsnio rodiklis;

Kaip matome, KMI katalizatoriui skirtoje kinetinėje lygtyje varomosios jėgos dedamoji išreikšta panaudojant pusiausvyros konstantą  $K_p$ . Tiksliai šios konstantos vertė buvo apskaičiuota pagal Gillespie ir Beattie koreliaciją [38]:

$$\log_{10} K_p = -2,691122 \cdot \log_{10} T - 5,519265 \cdot 10^{-5} T + 1,848863 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899$$

Kinetinėje lygtyje komponentų koncentracijos išreikštos aktyvumais (lakumais):

$$a_i = f_i = y_i \cdot f_i^o; \quad f_i^o = \gamma_i \cdot P$$

Kinetinis faktorius minėtoje reakcijos greičio išraiškoje yra lygus atgalinės reakcijos (amoniako skilimo) greičio konstantai, kurios priklausomybė nuo temperatūros apibūdinama Arenijaus lygties forma:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1,72 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{40,76}{RT}}$$

Prieš eksponentinės konstantos  $k_0$  matavimo vienetai  $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{kat}})$ . o aktyvacijos energijos  $\text{kcal/mol}$ .

Atliktų skaičiavimų bei simuliacijos ir eksperimentinių rezultatų palyginimas pateikiamas 4 lentelėje. Siekiant įvertinti modelio nukrypimus nuo eksperimentinių duomenų kiekvienam matavimo taškui buvo paskaičiuota santykinė paklaida, taip pat kiekvieno slėgio matavimų serijai vidutinės kvadratinės paklaidos ir jos šaknies vertės (MSE ir RMSE rodikliai). Šie parametrai yra pateikti 5 lentelėje.

4 lentelė. KMI katalizatoriaus eksperimentinių ir simuliacijos duomenų palyginimas

T, °C	P, atm	Tūrinis greitis, h <sup>-1</sup>	Itekancio srauto debitas eksperimente, cm <sup>3</sup>	Itekancio srauto debitas simuliacijoje, m <sup>3</sup> STP/h	%NH <sub>3</sub> ištekančiame sraute (eksperimentas)	%NH <sub>3</sub> ištekančiame sraute (simuliacija be adsorbcijos)	Santykinė paklaida	%NH <sub>3</sub> ištekančiame sraute (simuliacija su adsorbcija)	Santykinė paklaida
450	320	16000	305	212504	30	30,2	0,7%	28,5	-5,0%
450	320	16400	313	217816	29,9	30,1	0,6%	28,4	-5,1%
450	320	24000	458	318756	26,7	27,7	3,7%	25,8	-3,3%
450	320	30100	574	399773	27,7	25,9	-6,3%	24,2	-12,8%
450	320	80000	1572	1062519	18,4	17,9	-2,6%	16,9	-8,1%
450	214	14000	267	185941	22,8	24,1	5,7%	22,9	0,3%
450	214	16000	305	212504	22,2	23,5	5,9%	22,2	0,0%
450	214	24000	458	318756	20	21,3	6,3%	19,9	-0,5%
450	214	27200	519	361256	19,2	20,5	6,5%	19,1	-0,3%
450	214	50000	954	664074	15,3	16,4	7,2%	15,4	0,8%
448	214	85600	1634	1136895	13,8	13,0	-5,4%	12,4	-10,2%
450	107	11600	221	154065	13,9	15,3	9,8%	14,6	5,4%
450	107	16000	305	212504	13,2	14,3	8,5%	13,6	3,2%
450	107	23500	449	312115	12,4	12,9	4,0%	12,2	-1,6%
450	107	24000	458	318756	12,5	12,8	2,5%	12,1	-3,0%
450	107	47100	899	625558	9,8	10,0	2,2%	9,5	-2,9%

Buvo pastebėta, jog modelis grąžina vertes su ne maža paklaida. Pagal RMSE matome, jog naudojantis šia lygtimi, amoniako molinė dalis po reaktoriaus lyginant su eksperimentu yra apie 1 % didesnė. Esant 214 atm slėgiui, gauname didžiausią nuokrypį – 1,18 %.

5 lentelė. Eksperimento ir kinetinio modelio rezultatų paklaidos

T, °C	P, atm	MSE (be adsorbcijos)	RMSE (be adsorbcija)	MSE (su adsorbcija)	RMSE (su adsorbcija)
450	320	0,864122	0,929582	4,029537	2,007371
450	214	1,391446	1,179596	0,336873	0,580408
450	107	0,701544	0,837582	0,201408	0,448785

Gamykloje sintezės procesas vykdomas 220 bar slėgyje. Kadangi būtent tokiaime slėgyje ruošiamasi projektuoti esamą gamykloje sintezės ciklą, 214 atm slėgio eksperimentinių duomenų imties sutaptis su skaičiavimais yra labai svarbi. Kadangi buvo užfiksuota per didelė paklaida, pradinė reakcijos greičio lygtis buvo koreguojama pridėdant adsorbcijos dedamąją ir visi skaičiavimai buvo pakartoti (4, 5 lentelės). Adsorbcijos dedamosios išraiška [7]:

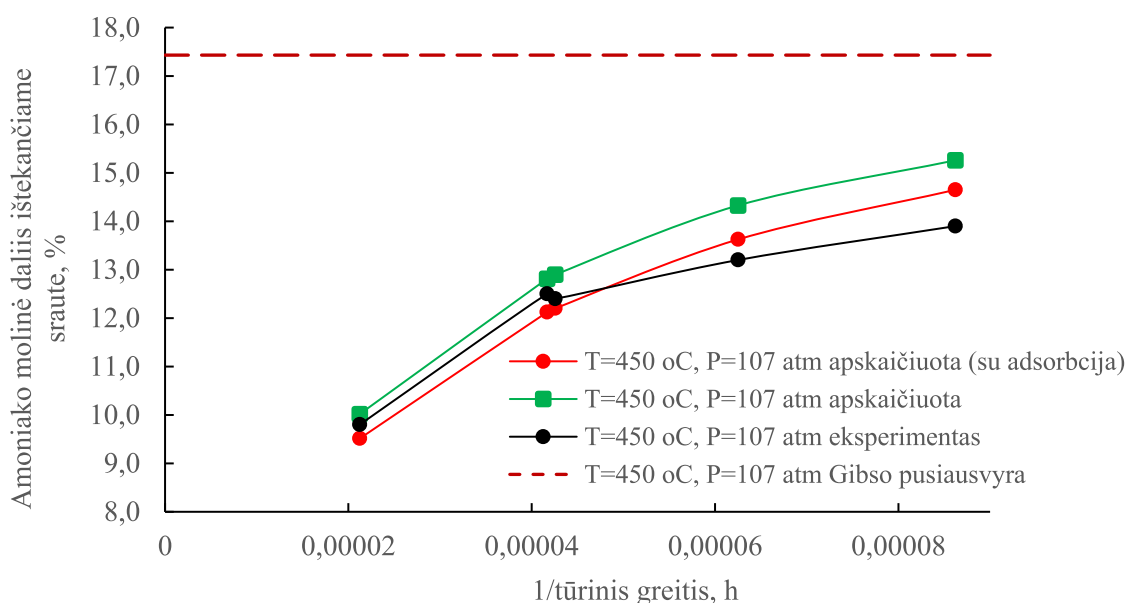
$$\text{Adsorbcijos dedamoji} = \left[ 1 + K_{ad} \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} \right]^{2\alpha}$$

čia  $\alpha$  –konstanta apibūdinanti paviršiaus padengimą,  $K_{ad}$ –adsorbcijos pusiausvyros konstanta,  $P$  – atitinkamų medžiagų daliniai slėgiai

$$\alpha = 0,654$$

$$K_{ad} = k_a \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} = 2,94 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{12104}{T}}$$

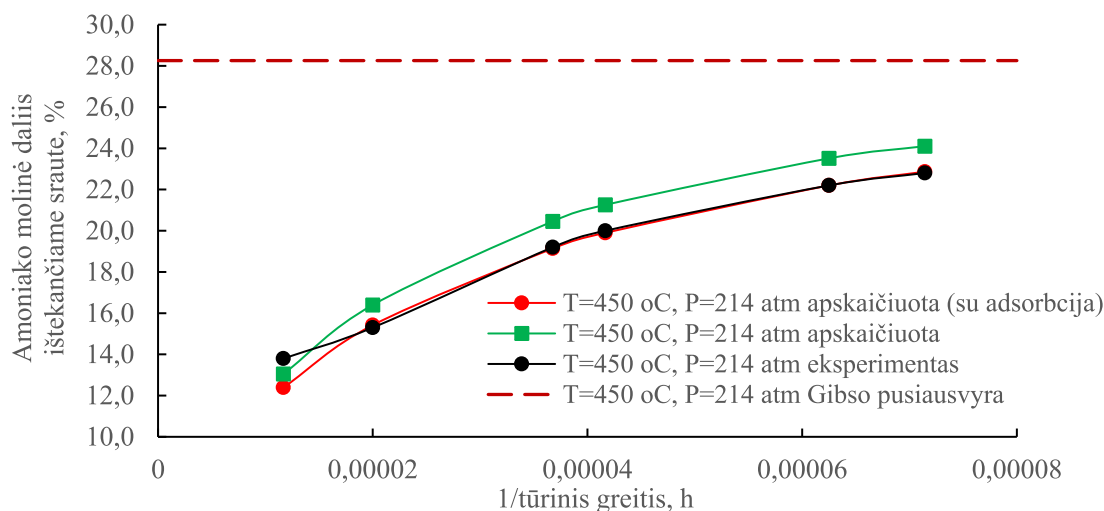
Atlikus skaičiavimus su patobulinta lygtimi buvo pastebėta, jog adsorbcijos proceso įvertinimas leido sumažinti paklaidas didžiojoje dalyje eksperimentinių imčių. Modelių ir eksperimento duomenys palyginimui grafiškai pavaizduoti 22 – 24 paveikslėliuose.



**22 pav.** Eksperimento ir simuliacijos metu nustatyta susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo  $H_2/N_2$  mišinio tūrinio greičio esant 450 °C temperatūrai ir 107 atm slėgiui.

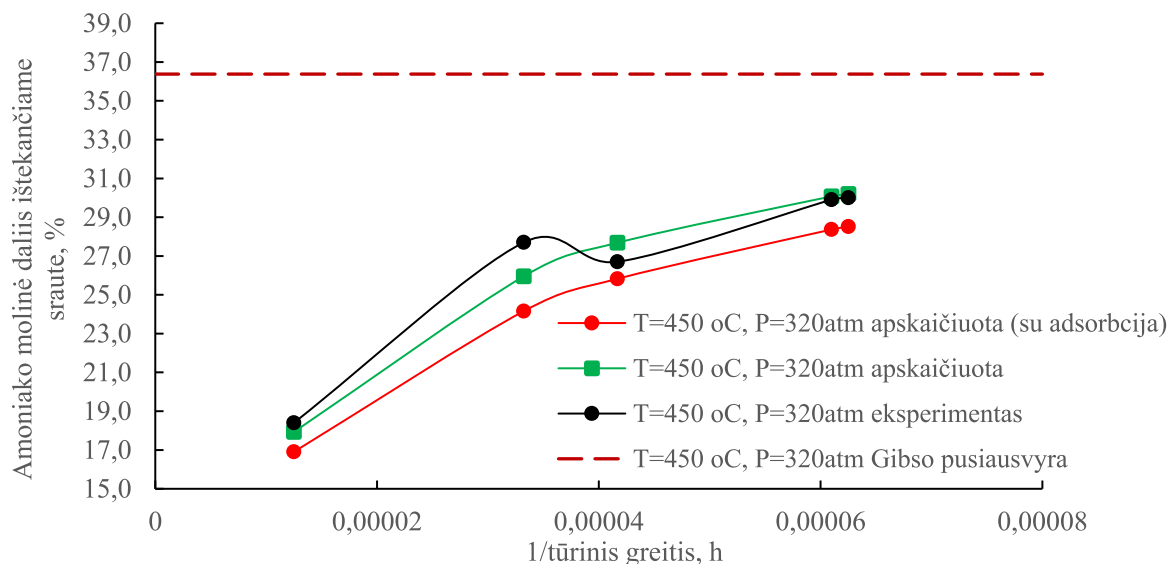
Matome, jog įvertinus adsorbcijos procesą sumažėjo reaktoriuje susidaręs amoniako kiekis ir rezultatai esant 107 atm ir 214 atm priartėjo prie eksperimentiškai nustatytų. Apie tai liudija ir RMSE rodiklis, kuris 107 atm slėgio imčiai sumažėjo dvigubai: nuo 0,837582 iki 0,448785. Kaip matome, pagal grafikus apskaičiuoti rezultatai prie 214 atm slėgio praktiškai sutampa su eksperimentiniais. Tik esant labai dideliame tūriniame greičiui užfiksuotas nuokrypis. Jei vertinsime visą duomenų imtį prie 214 atm slėgio, RMSE vertė nukrito nuo 1,179596 iki 0,580408. Tačiau jei atmestume duomenis, kuomet tūrinis greitis lygus  $85600 \text{ h}^{-1}$ , RMSE vertė, lyginant eksperimentą su patobulintu modeliu, būtų lygi 0,08021.





**23 pav.** Eksperimento ir simuliacijos metu nustatyta susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo  $H_2/N_2$  mišinio tūrinio greičio esant 450 °C temperatūrai ir 214 atm slėgiui.

Tai reiškia, kad esant mažiems ir vidutiniams tūriniais greičiams, suskaičiuotos amoniako molinės dalies vertės dujų sraute po reaktoriaus nuo realių dydžių skiriasi 0,08 %. Gamykloje, sintezės koloje, per antrą katalizatoriaus įkrovą teka visas į reaktorių įtekėjęs dujų srautas. Į reaktorių įteka apytiksliai 750000 – 800 000  $nm^3/h$ . Antroje įkrovoje yra 100 050 kg katalizatoriaus (tankis 2700  $kg/m^3$ ). Apskaičiavus gauname, kad tūrinis greitis antroje įkrovoje yra apytiksliai lygus 21000 – 22000  $h^{-1}$ . Galima daryti išvadą, jog adsorbcijos dedamąją pakoreguota kinetinė lygtis yra tinkama siekiant sumodeliuoti gamyklos reaktorių, nes darbinis tūrinis greitis yra tokioje srityje, kur pagal kinetinę lygtį apskaičiuoti duomenys sutampa su eksperimentiniais.



**24 pav.** Eksperimento ir simuliacijos metu nustatyta susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo  $H_2/N_2$  mišinio tūrinio greičio esant 450 °C temperatūrai ir 320 atm slėgiui.

Apskaičiuoti rezultatai, kuomet reakcija vyksta 320 atm slėgyje, skiriasi nuo eksperimentinių duomenų. Matome, jog eksperimento duomenys aukšto slėgio, tokio slėgio sąlygomis išsidėsto pagal skirtingą pobūdį lyginant su žemesnio slėgio rezultatais. Atlikus skaičiavimus be adsorbcijos dedamosios gaunamas eksperimentinių rezultatų vidurkis, o pridėjus adsorbcijos dedamąją apskaičiuotos susidariusio amoniako vertės yra mažesnės. Kadangi ruošiamasi kurti sintezės ciklo ir naujos sintezės

kolonos simuliacijas, šiame darbe svarbus kinetinės lygties tinkamumas 145 – 230 bar slėgio intervale. Dėl šios priežasties nagrinėjama kinetinė lygtis yra tinkama tolimesnei simuliacijai nepaisant eksperimentinių ir apskaičiuotų duomenų neatitikimo esant 320 atm slėgiui.

### 2.2.2. Rutenio katalizatorius

Rutenio katalizatoriai palyginus su geležies katalizatoriais nėra taip stipriai paplitę pramonėje. Pagrindinė priežastis – rutenio katalizatorių kaina. Tačiau, kaip buvo apžvelgta literatūros analizėje, šio metalo katalizatoriai pasižymi daug didesniu aktyvumu nei geležies katalizatoriai. Kadangi šiame darbe projektuojamas reaktorius, kuris nedalyvaus sintezės cikle, tai reiškia, kad pratekantis dujų kiekis per laiko vienetą bus mažesnis, tiksliau, lygus sintezės dujų kiekiui po metanavimo skyriaus. Aukšto slėgio amoniako sintezės cikle, esančiame gamykloje, cirkuliacinių dujų kiekis, pratekantis pro sintezės koloną, yra apytiksliai lygus 700000 nm<sup>3</sup>/h, o į ciklą tiekiamų „šviežių“ dujų, apie 200000 nm<sup>3</sup>/h. Taigi pro projektuojamą reaktorių pratekės 3,5 karto mažesnis dujų kiekis. Įvertinus tai, kad kolona dirbs mažesnio slėgio sąlygomis, galima daryti prielaidą, jog projektuojamoje kolonoje naudoti rutenio katalizatorių gali būti ekonomiškai naudinga. Kadangi sintezės reakcija naujoje kolonoje vyks mažesniame slėgyje, naudojant geležies katalizatorių, sprendžiant pagal reakcijos termodinamiką po reakcijos susidarys mažesnis kiekis amoniako. Siekiant padidinti konversijos laipsnį galima padidinti katalizinės zonos aktyvumą pakeičiant geležies katalizatorių į rutenio arba kombinuojant du katalizatorius toje pačioje kolonoje. Dėl mažesnio dujų debito, sumažėja kolonos katalizinės zonos tūris, tuo pačiu ir reikalingas katalizatoriaus kiekis. Tai reiškia, kad investicija į rutenio katalizatorių nebūtų tokia didelė lyginant su kolonos rekonstrukcija sintezės cikle. Siekiant sukurti kolonos su rutenio katalizatoriumi modelį, reikia atlikti rutenio katalizatoriaus kinetinių duomenų analizę esant sąlygoms, kuriomis dirbs projektuojama kolona. Šiam tikslui buvo tyrinėjami Ru/C katalizatoriaus kinetiniai duomenys [39]. Šio katalizatoriaus sudėtis yra panaši į komercinio Ru/C katalizatoriaus: Ru 3,2 m%, Ba/Ru 0,6 (mol/mol), Cs/Ru 1 (mol/mol), K/Ru 3,5 (mol/mol). Rutenis ir kiti priedai impregnavimo būdu buvo padengti ant grafitinės anglies. Šio katalizatoriaus piltinis tankis 590 kg/m<sup>3</sup>. Reakcijos greičio išraiška buvo nustatyta eksperimentiškai atliekant bandymus su skirtingais H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> santykiais, slėgyje nuo 50 iki 100 bar, temperatūrų intervale nuo 370 iki 460 °C:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k_f \lambda(q) \frac{(a_{N_2})^{0,5} \left[ \frac{(a_{H_2})^{0,375}}{(a_{NH_3})^{0,25}} \right] - \frac{1}{K_a} \left[ \frac{(a_{NH_3})^{0,75}}{(a_{H_2})^{1,125}} \right]}{1 + K_{H_2} (a_{H_2})^{0,3} + K_{NH_3} (a_{NH_3})^{0,2}}$$

čia  $k_f$  – atgalinės reakcijos greičio konstanta,  $K_a$  – reakcijos pusiausvyros konstanta,  $a$  – atitinkamų medžiagų aktyvumai,  $d\eta/d\tau$  – N<sub>2</sub> sureagavimo greitis,  $K_{H_2}$  – H<sub>2</sub> adsorbcijos pusiausvyros konstanta,  $K_{NH_3}$  – NH<sub>3</sub> adsorbcijos pusiausvyros konstanta,  $\lambda(q)$  – konstanta priklausanti nuo H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> santykio (1, kai santykis lygus 3 ir 3 kai santykis lygus 1,5)

Reakcijos pusiausvyros konstantos priklausomybė nuo temperatūros, kaip ir Fe katalizatoriaus atveju, yra apibūdinama pagal Gillespie ir Beattie koreliaciją [38].

Kinetinis faktorius minėtoje reakcijos greičio išraiškoje, taip pat kaip ir KMI katalizatoriui, yra lygus atgalinės reakcijos greičio konstantai, kurios priklausomybė nuo temperatūros apibūdinama Arėnijaus lygties forma:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 426 \cdot e^{-\frac{23,0}{RT}}$$

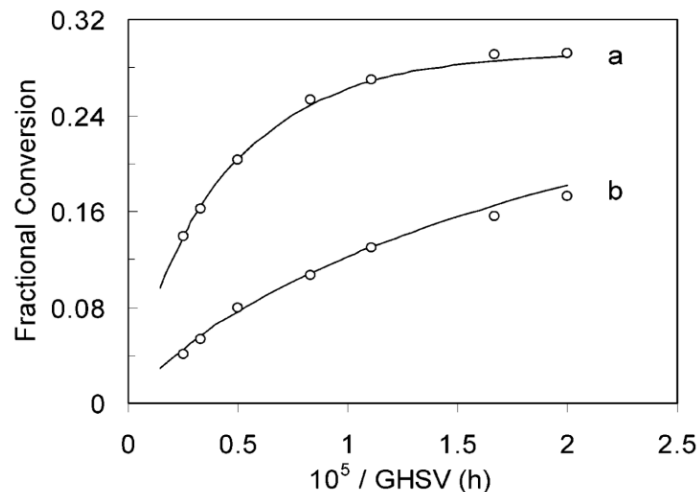
prieš eksponentinės konstantos  $k_0$  matavimo vienetai  $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{kat.}})$ . o aktyvacijos energijos  $\text{kcal/mol}$ .

$$K_{\text{H}_2} = k_{\text{H}_2} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{a\text{H}_2}}{RT}} = 3,3633 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{(-4529)}{T}}$$

$$K_{\text{NH}_3} = k_{\text{NH}_3} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{a\text{NH}_3}}{RT}} = 1,5338 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{(-3523)}{T}}$$

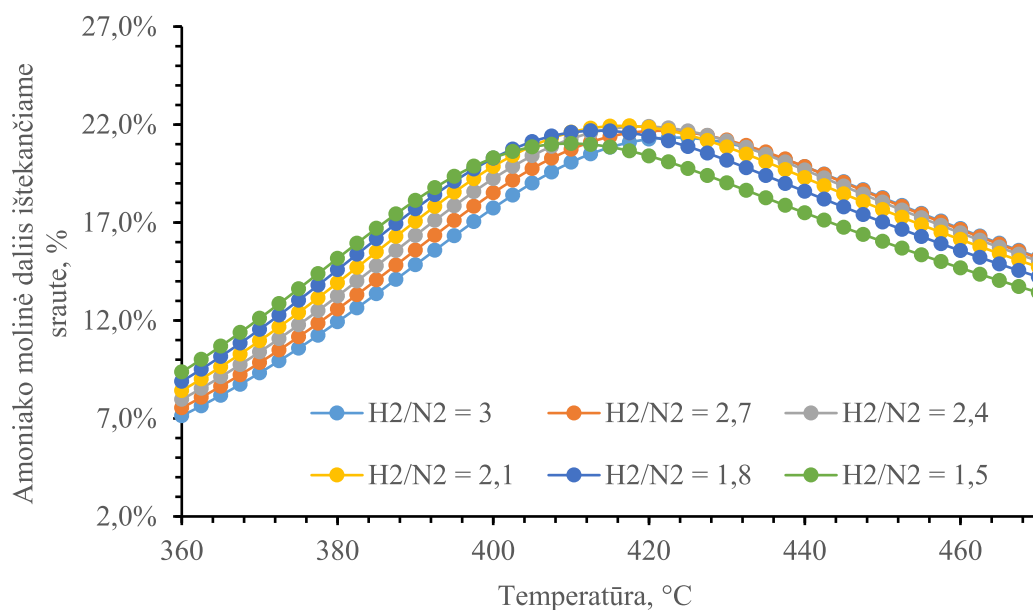
Tyrėjai kartu su kinetine lygtimi pateikia ir gautos kinetinės lygties parametrų vertinimą, optimizavimo proceso eigą, visus eksperimentinius duomenis. Taip pat pateikiamas skaičiavimų su kinetine lygtimi, skirtų apibūdinti amoniako sintezės procesą ant Ru/C katalizatoriaus paviršiaus, bei eksperimentinių duomenų palyginimas (25 paveikslėlis). Spendžiant pagal eksperimentinių ir skaičiavimų rezultatų sutaptį galima daryti išvadą, kad kinetinė lygtis Ru/C katalizatoriui yra tinkama projektuojant amoniako sintezės reaktorių, nes apskaičiuoti duomenys gana tiksliai atitinka eksperimentinius duomenis.

Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, Ru katalizatoriai pasižymi tuo, kad vandenilio adsorbcija ant paviršiaus vyksta žymiai aktyviau nei ant Fe katalizatorių. KMI katalizatoriaus adsorbcijos dedamojoje buvo vertinama amoniako adsorbcija, kuri priklauso ir nuo vandenilio kiekio mišinyje. Ru/C atveju, vertinama ir amoniako ir vandenilio adsorbcija. Reakcijos ant Ru/C katalizatoriaus kinetinėje išraiškoje yra adsorbcijos dedamoji vandenilio ir amoniako adsorbcija yra įvertinta skirtingais adsorbcijos nariais. Todėl vandenilio ir amoniako adsorbcijos procesas yra skirtingai veikiamas temperatūros pokyčio. Siekiant patikrinti kokią įtaką daro vandenilio adsorbcija, buvo atlikti susidariusios amoniako dalies priklausomybės nuo reakcijos temperatūros skaičiavimai kintant vandenilio kiekiui AVM, t. y. keičiantis  $\text{H}_2:\text{N}_2$  santykiui. Šių skaičiavimų rezultatai pateikiami 26 paveikslėlyje.



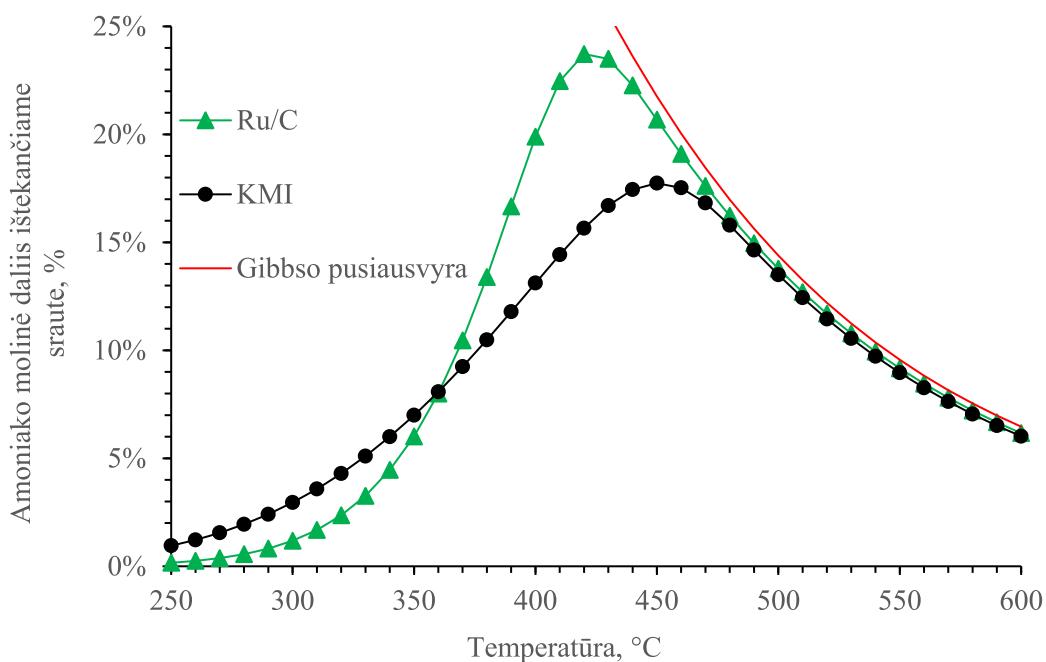
**25 pav.** Eksperimentinių ir pagal išvestą kinetinę lygtį suskaičiuotų amoniako sintezės su Ru/C katalizatoriumi duomenų palyginimas (taškai – eksperimentiniai duomenys, kreivės – skaičiavimų rezultatai). Kreivės a duomenys gauti esant 100 bar slėgiui, 460 °C temperatūrai,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  santykis 1,5; kreivės b duomenys gauti esant 85 bar slėgiui, 430 °C temperatūrai,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  santykis 3.

Matome, jog mažėjant vandenilio kiekiui AVM, reakcijos konversijos kreivės maksimumas slenka į žemesnių temperatūrų ribą. Tai reiškia, kad mažėjant vandenilio kiekiui mišinyje, adsorbcijos proceso neigiamas efektas reakcijos greičiui silpnėja.



**26 pav.** Susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingam  $H_2/N_2$  santykiui, kuomet tūrinis greitis lygus  $13\ 600\ h^{-1}$ , slėgis 145 bar

Siekiant palyginti Ru/C ir KMI katalizatorius buvo nustatyta reakcijos metu susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo reakcijos temperatūros naudojant skirtingus katalizatorius tokiomis pačiomis sąlygomis. Kadangi ruošiamasi projektuoti naują sintezės koloną, kuri dirbs žemesniame slėgyje, buvo pasirinkti tokie parametrai:  $H_2:N_2$  santykis lygus 3, slėgi 145 bar, tūrinis greitis  $13\ 600\ h^{-1}$ . Nustatytos priklausomybės su skirtingais katalizatoriais pavaizduotos 27 paveikslėlyje. Matome, jog Ru/C pasižymi žymiai didesniu aktyvumu nei KMI katalizatorius, tačiau temperatūrų intervale 250 – 350 °C, Ru/C katalizatorius pasižymi stipresne adsorbcija nei KMI katalizatorius. Tai reiškia, kad naudojant Ru/C katalizatorių, pradinės reakcijos temperatūros turėtų būti šiek tiek aukštesnės, siekiant, kad pradinėje reakcinės zonos tūrio dalyje reakcijos greitis būtų didesnis.

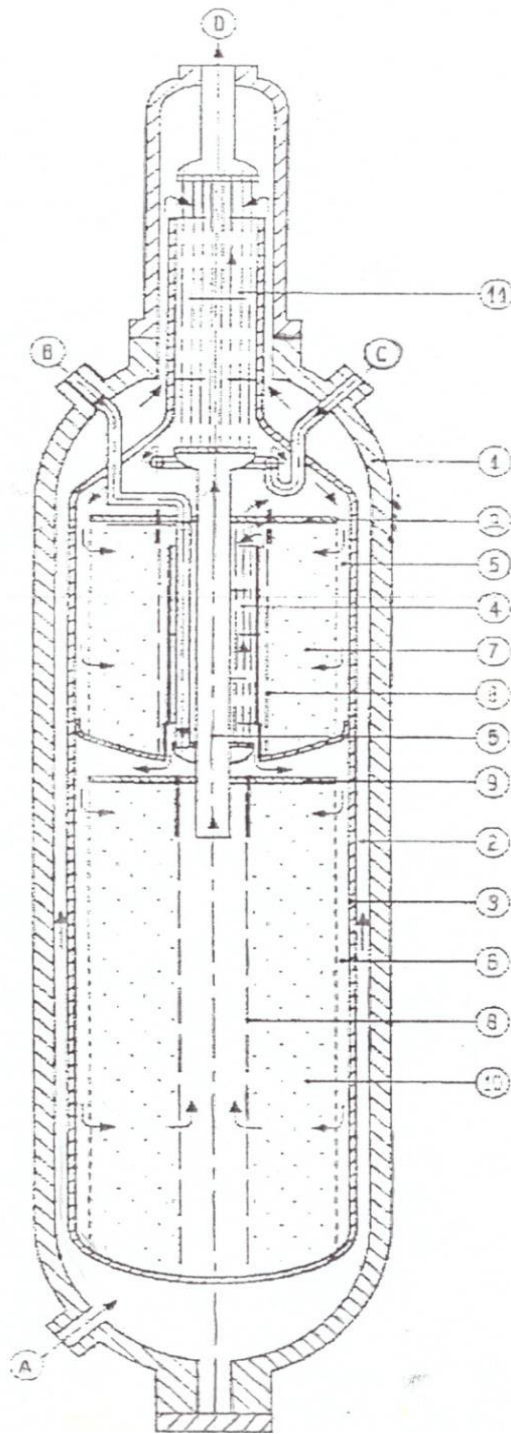


**27 pav.** Susidariusio amoniako kiekio priklausomybė nuo temperatūros kuomet  $H_2/N_2$  santykis lygus 3, slėgis 145 bar, tūrinis greitis  $13\ 600\ h^{-1}$

### 3. Inžinerinė dalis

#### 3.1. Technologijos projektavimas

##### 3.1.1. Sintezės kolonos modelis



**28 pav.** Amoniako sintezės kolonos pjūvis su schematiniu srautų judėjimo vaizdavimu

Amoniako sintezės kolona, pagal savo konstrukciją, yra sudėtingas aparatas. Jį sudaro:

1. Storasienis, aukštam slėgiui pritaikytas išorinis korpusas
2. Tarpas tarp vidinio įkrovos ir kolonos išorinio korpuso
3. Vidinis įkrovos korpusas
4. Tarpsluoksninis šilumokaitis
5. Dujų paskirstymo vamzdžiai
6. Centrinis ištekančių dujų kolektorius
7. Pirmą katalizatoriaus įkrova
8. Centrinis sietas
9. Katalizatoriaus įkrovos perdanga
10. Antra katalizatoriaus įkrova
11. Ištekančių/įtekančių dujų šilumokaitis

- A. Į koloną įtekančių dujų įvadas  
B. Aušinančių sintezės dujų įvadas į tarpsluoksninio šilumokaičio vamzdinę ertmę  
C. Aušinančių sintezės dujų įvadas į pirmą sumaišymo kamerą  
D. Iš reaktoriaus ištekančių dujų išvadas.

Dujos, prieš patenkant į koloną, yra išskirstomos į srautus (pagrindinis srautas ir du aušinantys srautai). Pagrindinis srautas į koloną patenka per pagrindinį įvadą A. Dujos teka aukštyne ertme tarp vidinio 3 ir aukšto slėgio 1 korpusų. Taip nuo perkaitimo yra apsaugomas išorinis korpusas. Toliau dujos patenka į ištekančių/įtekančių dujų šilumokaitį 11, kur yra pašildomos iš reaktoriaus ištekančiomis dujomis. Iš viršutinio šilumokaičio 11 tarpvamzdinės ertmės dujos patenka į erdvę virš pirmo katalizatoriaus sluoksnio. Katalizatorius yra sandariai pridengtas metaline plokšte 9. Dujos iš sumaišymo kameros patenka į dujų paskirstymo vamzdžius 5, sumontuotus pagal perimetrą prie išorinio katalizatoriaus dėžės krašto. Paskirstymo vamzdžiai iš katalizatoriaus pusės turi daugybę siaurų kalibruotų plyšių (perforaciją), jie apsprendžia tolygų dujų srauto paskirstymą visuose vamzdžiuose per visą katalizatoriaus sluoksnio aukštį. Per katalizatoriaus sluoksnį 7 dujos teka radialine kryptimi nuo išorės link kolonos centro. Dujos, perėjusios katalizatorių, patenka per perforuotą katalizatoriaus dėžės centrinio vamzdžio sienelę 8 į



### 3.1.2. AB „Achemoje“ esančio sintezės ciklo simuliacija

Siekiant įvertinti, kaip naujas projektas pakeis sintezės gamybos energetinius rodiklius bei masės balanso pokytį, pirmiausia buvo sukurta AB „Achema“ veikiančio sintezės ciklo simuliacija „Aspen Plus“ programoje. Simuliacijos srautų schema pateikta 30 paveikslėlyje. Schema sutampa su realiai veikiančio ciklo schema. Toliau pateikiamas gamyklos sintezės ciklo schemas aprašymas su realiais išmatuotais parametrais<sup>1</sup> ir modeliavimo metu atliktos schemas korekcijos skaičiavimams supaprastinti.

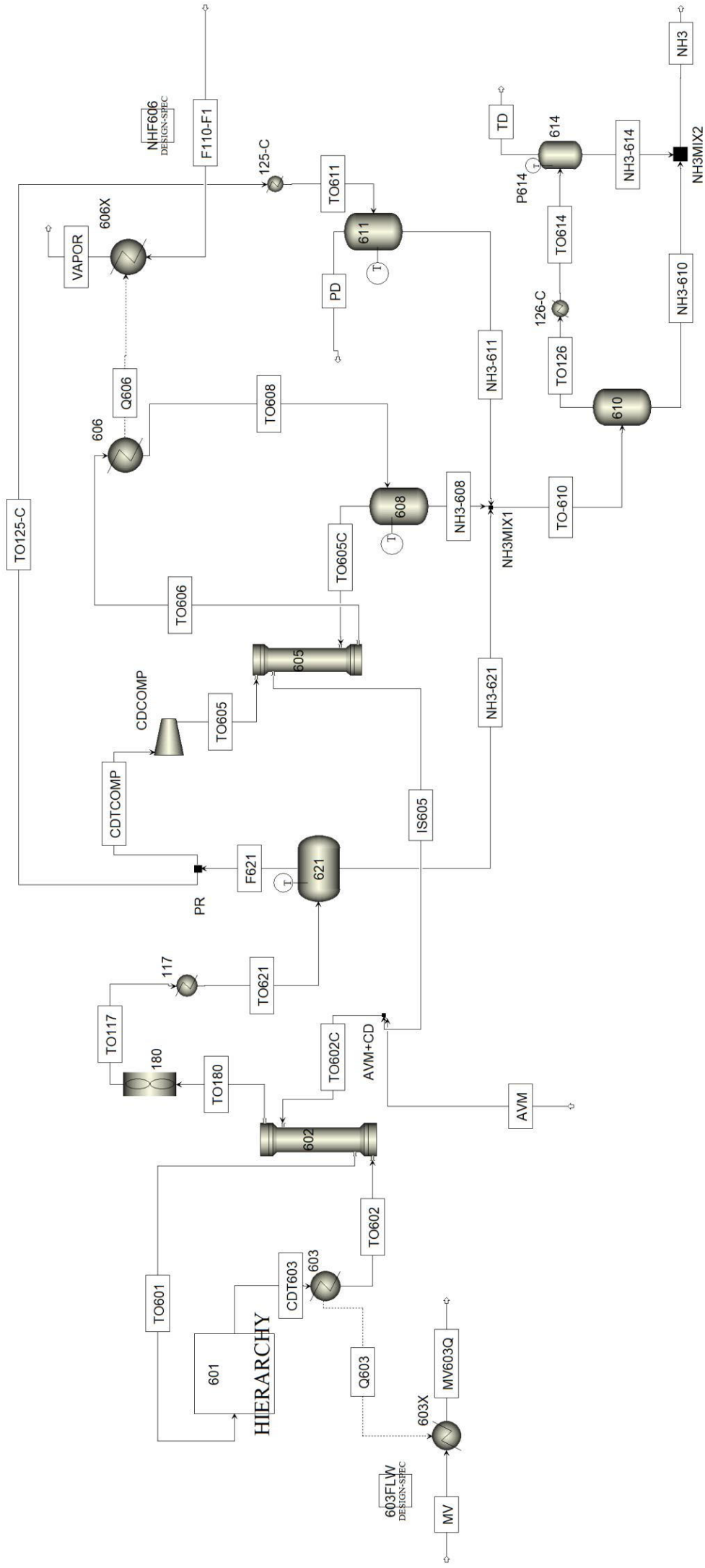
Šviežios sintezės dujos į amoniako sintezės ciklą patenka iš kompresoriaus 103-J paskutinės ketvirtos pakopos, atšaldytos šaldytuve 124-C iki 10°C temperatūros. Sinezės dujų slėgis po 4 suspaudimo laipsnio yra lygus ~22,1 MPa. Šviežios dujos yra tiekiamos į cirkuliacinių dujų liniją prieš šilumokaitį 602. Šviežių dujų sudėtyje yra 73 – 74 % vandenilio, 24 – 25 % azoto, 0,5 – 0,6 % metano, 0,3– 0,5 % argono. Tuo tarpu cirkuliacinės dujos į separatorių 608 patenka iš amoniako garintuvo 606. Čia cirkuliacinių dujų temperatūra yra lygi -12 °C (antrinės kondensacijos temperatūra). Susikondensavusio skysto amoniako lygis separatoriuje 608 palaikomas automatiškai išleidžiant skystą amoniaką į rinktuvą 610. Cirkuliacinės dujos po antrinės kondensacijos separatoriaus 608, turinčios sudėtyje 2,3 – 3,5 % tūrio amoniako, pašildomos šilumokaityje 605 iki 26 – 30 °C. Toliau dujos susimaišo su šviežiomis sintezės dujomis iš 4 kompresoriaus suspaudimo laipsnio. Gautame dujų mišinio sudėtyje yra 60 – 65 % vandenilio, 19 – 22 % azoto, 6,5 – 8 % metano, 5 – 6 % argono ir ne daugiau nei 3,5 % amoniako (gamykloje stengiamasi palaikyti amoniako koncentracija iki 2,3 – 2,5 %). Dujoms prieš patenkant į sintezės koloną 601, tolesnis cirkuliacinių dujų šildymas iki 138 – 148 °C temperatūros įvyksta šilumokaičio 602 vamzdinėje ertmėje. Jos šildomos cirkuliacinėmis dujomis, priešinga kryptimi tekančiomis iš sintezės kolonos po maitinančio vandens šildytuvo 603, šilumokaičio 602 tarpvamzdinėje ertmėje. Toliau dujos patenka į sintezės koloną per pagrindinį ir „šaltų“ srautų įvadus ir pratekėjusios pro katalizinę zoną pagal anksčiau minėtą srautų judėjimo schemą pasišalina iš reaktoriaus. Iš sintezės kolonos cirkuliacinės dujos patenka į vandens šildytuvo 603 vamzdinę ertmę, kur sintezės reakcijos šiluma išnaudojama maitinimo vandens pašildymui nuo 104 iki 308 °C. Cirkuliacinės dujos vandens šildytuve 603 ataušinamos iki 141 °C. Toliau jos teka per šilumokaičio 602 tarpvamzdinę ertmę, kurioje ataušinamos iki 54 °C, dujomis, judančiomis vamzdine ertme. Iš šilumokaičio 602 dujos teka į oru aušinamus kondensatorius 180-C, o po to į amoniako garintuvą 117 pirminei susintetinto amoniako kondensacijai. Jo vamzdeliuose cirkuliacinės dujos atšaldomos skystu amoniaku iki 16 – 24 °C. Prie šios temperatūros, esant 22 MPa slėgiui, amoniakas kondensuojasi. Susikondensavęs amoniakas separatoriuje 621 atsiskiriamas nuo cirkuliacinių dujų. Amoniako koncentracija dujose po separatoriaus 621 sumažėja iki 7 – 9 % molio dalimis. Dujos iš separatoriaus 621 patenka į kompresoriaus 103-J cirkuliacinės pakopos įsiurbimą. Iki kompresoriaus yra sumontuota atšaka į pastovaus prapūtimo sistemą. Cirkuliacinio darbo dujos, suspaustos iki 22,4 MPa slėgio, patenka atgal į sintezės ciklą, į vamzdinę šilumokaičio 605 ertmę, kur jos atšaldomos iki 14 – 16 °C temperatūros, tarpvamzdine ertme judančiu priešingos krypties cirkuliacinių dujų srautu. Po šilumokaičio 605 dujos patenka į amoniako garintuvo 606 vamzdinę ertmę ir atšaldomos iki -12 °C. Dujinio amoniako ertmėje palaikomas ne didesnis negu 0,175 MPa slėgis. Amoniakas verda tarpvamzdinėje ertmėje prie -12 °C temperatūros ir atšaldo vamzdeliuose judančias dujas. Atšaldytos cirkuliacinės dujos patenka į antrinės kondensacijos separatorių 608. Susikondensavęs skystas amoniakas atsiskiria nuo dujų. Čia cirkuliacinių dujų judėjimo ratas užsidaro ir ciklas kartojasi. Šviežias azoto – vandenilio

<sup>1</sup> Parametrai priklauso nuo aplinkos oro temperatūros, drėgmės kiekio, taip pat cecho apkrovimo. Pateikiami parametrai, kuomet oro temperatūra lygi 18,5 °C, cecho apkrovimas pagal gamtines dujas į metano konversijos reakcija: 44500 m<sup>3</sup>/h.

mišinys, įtekantis į sintezės ciklą, savo sudėtyje turi vandenilio ir azoto (santykiu 3:1). Bendrame dujų sraute yra nedidelis dujų kiekis nedalyvaujančių amoniako sintezės reakcijoje. Tai inertinės dujos – metanas ir argonas. Jų kaupimasis mažina azoto ir vandenilio dalinį slėgį. Bendras metano ir argono kiekis cirkuliacinėse dujose įėjime į sintezės koloną, numatytose proceso sąlygose, sumoje neturi viršyti 13÷17 % tūrio. Inertinių dujų koncentracija normaliose ribose palaikoma pastoviu sintezės ciklo prapūtimu ir dujų atnaujinimu. Pastovus prapūtimas vykdomas iš linijos po separatoriaus 621 nukreipiant dalį cirkuliacinių dujų iš sintezės ciklo tokiu kiekiu, kad tūrinė inertinių dujų dalis (metanas + argonas) įėjime į sintezės koloną būtų apie 13÷17 %. Dėl per didelio cirkuliacinių dujų išmetimo padidėja konvertuotų dujų nuostoliai, mažėja amoniako išeiga. O prapučiant per mažai, sintezės sistemoje kaupiasi daugiau inertinių dujų, didėja slėgis cikle, mažėja amoniako išeiga, kompresorius 103-J sunaudoja daugiau garo energijos. Prapūtimo dujos savo sudėtyje turi 7 – 9 % amoniako. Amoniako sugražinimui dujos atšaldomos. Jos patenka į kondensacinės kolonos 611 vidinį šilumokaitį, kur atšaldomos priešingos krypties srautu ir patenka į skysto amoniako šaldytuvo 125-C vamzdinę ertmę. Jame prapūtimo dujos atšaldomos tarpvamzdinėje ertmėje verdančiu amoniaku iki -25 °C temperatūros. Toliau atšaldytos prapūtimo dujos grįžta į separacinę kondensacinės kolonos 611 dalį, kur atsiskiria susikondensavęs skystas amoniakas. Dujose lieka amoniako ne daugiau 2 % tūrio. Amoniakas iš kondensacinės kolonos 611 išleidžiamas į amoniako rinktuvą 610. Prapūtimo dujos su amoniako koncentracija ne didesne negu 2 % išeina iš kondensacinės kolonos 611 per vidinį šilumokaitį, atšaldydamos šviežias priešinga kryptimi einančias prapūtimo dujas, ir su temperatūra 30 °C, slėgiu 21 MPa, išduodamos į vandenilio išskyrimo įrengimų bloką. Simuliacijoje dėl supaprastinimo skaičiavimams prieš koloną buvo sukurtas šaldytuvo blokas, atitinkantis amoniakinį šaldytuvą 125-C. Po šio šaldytuvo šaltos dujos nukreipiamos į separatorių 611, kuriame atsiskiria susikondensavęs amoniakas. Simuliacijoje nebuvo modeliuojamas šilumos atidavimas tarp prapūtimo dujų ir dujų po 125-C su skystu amoniaku. Tokia kondensacinė kolona apsunkintų skaičiavimus. Kadangi koncentruojamasi į visą ciklo darbą, o ne į konkretų įrenginį, t. y. 611 koloną, 125-C šaldytuvo bloke buvo nustatoma tokia temperatūra, kuri atitinka realiame cikle iš kolonos ištekančių dujų temperatūrą.

Skystas amoniakas, atsiskyręs separatoriuje 621, kondensacinėje kolonoje 611 ir separatoriuje 608 per atitinkamas lygio reguliavimo sistemas ir vožtuvus išduodamas į skysto amoniako rinktuvą 610. Amoniako rinktuve 610 slėgis yra sumažinamas iki 1,4 MPa. Dėl slėgio sumažėjimo ištirpusių dujų dalis amoniake sumažėja, todėl iš rinktuvo skystoje fazėje išteka 99,9 % grynumo amoniakas, o dujinėje fazėje – išsiskyrę tankinės dujos, kurių sudėtyje yra 41 – 47 % vandenilio, 13,5 – 17 % azoto, 19 – 23 % metano, 7 – 9 % argono ir nedaugiau nei 13 % amoniako. Kadangi didelę dalį sudaro vandenilis, šios dujos nukreipiamos į vandenilio išskyrimo bloką. Prieš patenkant ten, dujos yra atšaldomos iki -17 °C temperatūros amoniako garintuve, tuomet susikondensavęs amoniakas separatoriuje 614 yra atskiriamas nuo tankinių dujų ir tiekiamas į skysto amoniako liniją po rinktuvo 610. Susijungus šiems skysto amoniako srautams, gaunamas suminis pagaminto amoniako srautas, kuris teka į amoniako šaldymo bloką.





30 pav. AB „Achemoje“ veikiančio sintezės ciklo simuliacijos „Aspen Plus“ programoje schema

### 3.1.2.1. Gamyklos sintezės ciklo simuliacijos duomenų įvestis

Simuliuojant įmonėje veikiančią Haber'io – Bosch'o ciklą, siekiant priartinti modelio skaičiavimus prie realių dirbančio agregato parametrų, programoje buvo naudojamas „Rigorous“ režimas vertinant simuliacijoje naudojamus 3 šilumokaičius. Tiksli šilumos perdavimo įrenginių geometrija buvo nurodyta papildomoje „Aspen EDR“ programoje. Sukurti failai buvo priskirti prie atitinkamo šilumokaičio. Visi šilumokaičių geometriniai duomenys pateikiami 2 priede. Siekiant apskaičiuoti sumodeliuotos technologinės sintezės ciklo schemas srautų rezultatus, programoje buvo nurodomi skaičiavimams reikalingi parametrai, kurie pateikiami 3 priede.

### 3.1.2.2. Simuliacijos skaičiavimų eiga

Kadangi vertinamas procesas yra cikliškas, visi skaičiavimai nebuvo atlikti vienos integravimo sesijos metu. Pirmiausia buvo skaičiuojamas atidaryto ciklo modelis. Srautas IS605 buvo atjungtas nuo sumaišymo bloko AVM+CD. Į šį mazgą buvo prijungtas AVM ir spėjamos cirkuliacinių dujų sudėties ir kitų parametrų srautas. Taip pat 601 hierarchijos bloke (sintezės kolonoje) buvo nustatyta iš pagalbinio šildytuvo 607 ištekiančio srauto temperatūra (320 °C). Atlikus pirmą skaičiavimų ciklą, buvo gaunami pradiniai srautų, ištekiančių iš katalizatoriaus įkrovų, rezultatai. Programa viską skaičiuoja iš eilės, t. y. apskaičiuoja rezultatus viename bloke, gauna ištekiančių srautų rezultatus ir toliau su jais atlieka kito bloko skaičiavimus. Todėl pirmasis skaičiavimų ciklas yra skirtas gauti reikalingus pradinius ištekiančių srautų duomenis. Jei toks skaičiavimas nebus atliktas, sistema nieko negalės suskaičiuoti, nes sintezės reakcija tiesiog nevyks. Jei iš karto atliksime skaičiavimus uždarę visą ciklą, programa neturės į sintezės kolonos vidinį šilumokaitį įtekančio karštų dujų srauto pradinių duomenų, todėl neįvyks šilumos perdavimas į pirmą katalizatoriaus įkrovą įtekančiam srautui, todėl integruojant kinetinę lygtį bus gauta, kad amoniako sintezė nevyksta. Kadangi buvo atliktas pirmas skaičiavimų ciklas, programa gavo pradinius reakcijos duomenis. Tuomet šildytuvus 607 buvo deaktivuoti ir atliktas dar vienas skaičiavimų ciklas. Gavus atviro ciklo pradinius duomenis su spėjamu cirkuliacinių dujų srautu sumaišymo mazge AVM+CD buvo atjungiamas spėjamasis srautas ir prijungiamas cirkuliacinių dujų srautas IS605. Tokiu būdu buvo gautas uždaras ciklas. Nustačius tinkamą kiekį prapūtimo dujų buvo atliekamas dar vienas skaičiavimo ciklas, kurio metu programa ieškojo konvergencijos taško.

### 3.1.2.3. Sintezės ciklo simuliacijos rezultatai

Siekiant įvertinti, ar sukurtas amoniako sintezės ciklo modelis gali tinkamai apibūdinti realiai veikiančią ciklą gamykloje, buvo parinktas tam tikras parametrų rinkinys palyginimui. Visi parametrai ir jų reikšmės pateiktos 8 lentelėje. Tokie parametrai kaip dujų sudėtis, buvo gauti atlikus dujų laboratorinę analizę, kiti parametrai, gauti matavimo prietaisų, skirtų stebėti procesą, pagalba. Papildomai 4 priede yra pateikta simuliacijos schema su pagrindiniais srautų parametrais.

6 lentelė. Amoniako sintezės ciklo simuliacijos ir gamyklos duomenų palyginimas

Srauto parametras	Gamyklos duomenys	Simuliacijos rezultatai	Pastabos
TO601 temperatūra, °C	130	136	Išmatuota
TO601 molinė sudėtis:			
H <sub>2</sub>	64,2%	64,3%	Laboratorinė analizė
N <sub>2</sub>	20,7%	21,7%	Laboratorinė analizė

NH <sub>3</sub>	2,5%	2,2%	Laboratorinė analizė
Ar	5,6%	4,7%	Laboratorinė analizė
CH <sub>4</sub>	7,0%	7,1%	Laboratorinė analizė
CDT603 temperatūra, °C	330	329	Išmatuota
CDT603 mol sudėtis:			
H <sub>2</sub>	53,0%	53,2%	Laboratorinė analizė
N <sub>2</sub>	17,0%	18,0%	Laboratorinė analizė
NH <sub>3</sub>	15,4%	15,5%	Laboratorinė analizė
Ar	6,4%	5,3%	Laboratorinė analizė
CH <sub>4</sub>	8,2%	8,0%	Laboratorinė analizė
TO180 temperatūra, °C	62	54	Išmatuota
F621 NH <sub>3</sub> mol dalis	~8%	8,9%	Išmatuota
CDTCOMP tūrio debitas, tūkst. nm <sup>3</sup> /h (20°C, 1 atm)	600 - 650	667	Išmatuota
TO605 temperatūra, °C	37	36	Išmatuota
Šilumokaičio 602 galia MW	33,7	32,2	Galia prie gamyklos duomenų, tai maksimali šio šilumokaičio galia nurodyta įrenginio pase
Šilumokaičio 605 galia MW	11	9,7	Galia prie gamyklos duomenų, tai maksimali šio šilumokaičio galia nurodyta įrenginio pase
NH <sub>3</sub> masės debitas, kg/h	~68000	68457	
PD debitas, kg/h	4512	5041	Prapūtimo dujų debitas prie gamyklos duomenų yra iš cecho medžiagų balanso. Toks prapūtimo dujų kiekis reikalingas, kuomet cirkuliacinių dujų sudėtyje prieš sintezės koloną yra 2,86 % NH <sub>3</sub> , 7,71 % CH <sub>4</sub> , 4,6 % Ar, 64 % H <sub>2</sub> , 20,82 N <sub>2</sub> , o bendras dujų kiekis prieš cirkuliacinį kompresoriaus suspaudimo laipsnį yra 276931 kg/h (simuliacijos atitinka srautą CDTCOMP)

Matome, jog visi simuliacijoje gauti rezultatai savo reikšmėmis yra artimi gamyklos duomenims. Srauto TO601 temperatūra simuliacijoje yra 6 °C didesnė nei išmatuota gamykloje, o srauto TO180, 8 °C mažesnė. Šių srautų temperatūros priklauso nuo šilumokaičio 602 parametrų. Matome, jog pagal gamykloje esantį šio įrenginio techninį pasą, šilumokaičio maksimali galia yra lygi 33,7 MW. Ši galia priklauso nuo cirkuliacinių dujų kiekio, nuo aplinkos oro temperatūros (nes kinta įtekančio AVM temperatūra), nuo dujų sudėties. Nurodžius geometrinius duomenis simuliacijos metu buvo apskaičiuota, kad šio šilumokaičio galia yra lygi 32,2 MW. Reikšmės yra artimos, todėl galime sakyti, kad šilumokaitis pakankamai gerai apibūdina gamyboje veikiančią įrenginį, tačiau programos suskaičiuota šilumos pernaša nėra idealiai atitinkanti išmatuotus parametrus (reikalinga tikslinti geometriją, įvadų dydžius, analizuoti srauto pobūdį šilumokaityje, nes jis lemia konvekciniu būdu perduodamą šilumos kiekį). Įvertinus tai, kad gamykloje naudojamos termoporos turi ±3 °C paklaidą, galima padaryti išvadą, jog simuliacijoje šis šilumos perdavimo mazgas skaičiavimų rezultatais yra artimas realiems parametrų.

Gamykloje stebint procesus tam tikrų srautų parametrai yra analizuojami laboratorijoje. Atlikus laboratorinę analizę, buvo gauta dujų sudėtis prieš sintezės koloną ir po jos. Matyti, jog dujų sudėtis simuliacijos atveju yra labai panaši į laboratorijoje nustatytą sudėtį. Vandenilio kiekis abejuose srautuose yra panašus. Gamykloje sraute prieš koloną nustatytas per 0,3 % didesnis amoniako kiekis. Matome, jog skiriasi azoto ir argono kiekiai sraute. Šių parametrų nesutapimas priklauso nuo reformingo skyriuje palaikomo dujų ir oro santykio šachtiniame konverteryje, kuriame vykdoma egzoterminė metano konversija. Taip pat šių komponentų skirtumas gali būti paaiškintas tuo, kad skaičiavimuose naudotas RKS-BM metodas ne idealiai apibūdina Ar ir N<sub>2</sub> binarinę sąveiką su kitais komponentais. Taip pat nereikia pamiršti, jog visi laboratoriniai metodai turi savo paklaidą. Dujų sudėties nustatymas atliekamas dujų chromatografuose, tačiau mėginiai imami iš atitinkamo srauto vamzdžio analiziniuose taškuose, o gaunami rezultatai priklauso ar dujų mėginio balionas buvo švarus, ar dujų analizinis taškas buvo „prapučiamas“ srautu prieš mėginio ėmimą. Įvertinę visus įtaką rezultatams turinčius veiksnius, galima sakyti, kad simuliacijos ir išmatuotų rezultatų skirtumas nėra esminis. Taip pat pagal dujinę sudėtį galima spręsti ir apie sintezės kolonos tinkamą darbo apibūdinimą. Visų komponentų tiek simuliacijos, tiek gamyklos atveju, kiekių pokytis sraute yra labai panašus. Amoniako kiekio sraute pokytis gamykloje yra mažesnis. Mažesnė amoniako išeiiga gali būti paaiškinta tuo, kad gamykloje KMI katalizatorius naudojamas jau 15 metų ir jo aktyvumas einant laikui mažėja, taip pat, kaip matome, į reaktorių įtekančiame sraute gamybos atveju amoniako kiekis yra didesnis, o tai keičia reakcijos greitį. Kadangi simuliuojamoje sintezės kolonoje temperatūriniai režimai buvo nustatyti pagal gamybos duomenis, galima teigti, jog modelis gerai apibūdina kolonos darbą, nes išeinančių iš reaktoriaus dujų temperatūra yra lygi 329 °C. Tai taip pat parodo, jog, panaudojus vidinio kolonos šilumokačio geometrinius duomenis, pasiekiamas geras rezultatų atitikimas.

Galima pastebėti, jog po pirminės kondensacijos cirkuliacinių dujų sudėtyje amoniako kiekis simuliacijos atveju yra didesnis. Gamykloje amoniako dalis sraute apskaičiuojama automatinio analizatoriaus pagalba. Šio prietaiso paklaida yra  $\pm 0,5$  %. Tačiau šis kiekis priklauso ir nuo oro aplinkos temperatūros, nes atvėsus orui pirminė kondensacija oriniuose aušintuvuose 180 vyksta intensyviau, o temperatūra po amoniakinio išgarintuvo 117 yra žemesnė. Iš 117 aušintuvo ištekančio srauto temperatūra simuliacijoje buvo parinkta pagal gamyklos išmatuotą temperatūrą, kurios matavimo paklaida  $\pm 3$  °C. Taigi įvertinus šiuos aspektus, galima sakyti, kad gaunama panaši amoniako molinė dalis sraute po pirminės kondensacijos proceso.

Kadangi nebuvo galimybės išmatuoti cirkuliacinių dujų kiekio ceche, buvo panaudoti gamykloje gauti medžiagų balanso duomenys, pagal kuriuos cirkuliacinių dujų sudėtis priklausomai nuo cecho apkrovimo, prapūtimo kiekio, varijuoja tarp 600 000 ir 660 000 nm<sup>3</sup>/h (20°C, 1 atm). Kadangi šis kiekis priklauso nuo prapūtimo kiekio, buvo palygintas PD srauto debitas. Simuliacijoje šio srauto debitas lygus 5041 kg/h, o pagal cecho medžiagų balansą, PD debitas yra 4512 kg/h. Tačiau medžiagų balanse toks prapūtimo dujų kiekis apskaičiuotas esant skirtingai cirkuliacinių dujų sudėčiai, taip pat cirkuliuojant žymiai mažesniai kiekiui dujų cikle (simuliacijoje kg/h, o medžiagų balanse 276931 kg/h). Dėl šių priežasčių cirkuliacinių dujų kiekis simuliacijoje taip pat reikalingas prapūtimo kiekis išlaikant reikalingą dujų sudėtį yra apskaičiuoti pakankamai tiksliai.

Vienas svarbiausių parametrų yra cikle pagamintas amoniako kiekis (srautas NH<sub>3</sub>). Ceche pagaminamas amoniako kiekis svyruoja dėl daugelio tarpusavyje susijusių parametrų kitimo, tačiau vidutinis pagaminamas amoniako kiekis yra 68 t/h. Simuliacijoje apskaičiuota, kad pagaminamas amoniako kiekis cikle lygus 68,46 t/h. Šis apskaičiuotas kiekis, kaip buvo minėta anksčiau, gali būti nulemtas tam tikrų prietaisų paklaidos (dėl kurios buvo priimami netikslūs pradiniai skaičiavimo duomenys),

taip pat dėl naudojamo RKS-BM skaičiavimų metodo paklaidos, dėl netikslaus cirkuliacinių dujų kiekio. Bet koku atveju pagaminto amoniako debitas gamyboje ir simuliacijoje skiriasi tik 0,67 %, visi likę simuliacijos parametrai taip pat yra artimi gamyklos duomenims, todėl galima teigti, jog visas sukurtas amoniako sintezės ciklo modelis yra tinkamas norint įvertinti, kokią naudą esamai gamybai teiks įgyvendintas naujas sintezės projektas.

### 3.1.3. Naujai projektuojama sintezės kolona

Naujame projekte numatyta įrengti papildomą amoniako sintezės koloną tarp trečio ir ketvirto azoto-vandenilio mišinio (AVM) suspaudimo laipsnių. AVM į trečiąjį laipsnį patenka po dujų džiovavimo bloko. Po antro AVM suspaudimo laipsnio dujos yra ataušinamos amoniako garintuve ir nukreipiamos į separatorių, kur atskiriamas po antro laipsnio susidaręs amoniakas ir procesinis kondensatas. Toliau dujos nukreipiamos į rekuperatorių, kur įvyksta šilumos mainai su ištekantiomis iš džiovavimo kolonos dujomis. Po rekuperatoriaus dujos patenka į džiovavimo koloną, kur yra laistomos skystu amoniaku. Tokiu būdu dujos ataušinamos ir sukondensuojamas sraute likęs amoniakas (kurio po amoniakinio garintuvo lieka apie 2 %v dujinėje fazėje). Po šio bloko dujose lieka amoniako, tačiau šioje linijoje neatliekama dujų sudėties analizė. Pagal technologinius skaičiavimus amoniako molinė dalis po džiovavimo bloko turėtų būti mažesnė nei 1 %. Tolimesniems skaičiavimams priimta, kad amoniako molinė dalis AVM, įtekančio į trečią suspaudimo laipsnį, yra lygi 1 %. Trečiajame laipsnyje dujos suspaudžiamos iki ~15 MPa slėgio, jų temperatūra suspaudime lygi ~82 °C. Šiuo metu po trečio suspaudimo laipsnio yra įrengtas orinis aušintuvas, kuriame dujos ataušinamos iki 40 °C temperatūros, toliau jos patenka į separatorių, skirtą atskirti procesinį kondensatą. Po jo dujos patenka į ketvirto laipsnio įsiurbimą. Čia dujų slėgis siekia iki 14,5 MPa. Naujo projekto skaičiavimams buvo priimta prielaida, jog dujų slėgis, įtekantis į naują sintezės koloną, yra lygus 146 MPa.

Naujai projektuojama linija nebus ciklinė. Pagrindinis aparatas – sintezės kolona. Vienas svarbiausių uždavinių yra suskaičiuoti sintezės kolonos katalizinės zonos tūrį ir reikalingą katalizatoriaus kiekį. Taip pat nuspręsti, koks bus šiluminės energijos paskirstymas ir apskaičiuoti srautų debitus bei šilumos srautus. Prieš tai atliekant svarbu įvertinti tam tikrus cecho technologinius aspektus. Šiuo metu AB „Achema“ amoniako ceche gamybos metu susidaro daug šilumos energijos gaunamos iš proceso. Didžiausia dalis šiluminės energijos, gaunamos iš cheminių reakcijų: sintezės reakcija, egzoterminė metano konversija, CO konversija, metanavimo reakcija, yra panaudojama garo gamybai. Po egzoterminės metano konversijos, po aukštatemperatūros CO konversijos ceche įrengti garo gamybos katilai, kuriuose cirkuliuojantis maitinantis vanduo yra išgarinamas ir gaunamas 100 atm garas. CO žematemperatūros konversijos, metanavimo reakcijos ir amoniako sintezės metu gauta šiluminė energija yra panaudojama šildant maitinantį vandenį iki 308 – 315 °C temperatūros (prieš jam patenkant į garų katilus).

Projektuojant naują sintezės koloną svarbu įvertinti, kur bus panaudota reakcijos šiluma. Šiuo metu, pagal vidutinius garo išdavimus į tarp cechinį tinklą, cheminių procesų šiluma nėra išnaudojama optimaliai. Pavyzdžiui, nuo išduodamo garo kiekio priklauso reikalingo maitinančio vandens (MV) debitas. Jei MV debitas didelis, tai reiškia, kad yra reikalingas didesnis šilumos kiekis MV pašildymui. MV debitas sintezės ciklo vandens pašildytuve 603 yra pastovus, nes keičiant vandens kiekį, keičiasi ir šilumos kiekis cikle. Šis MV debitas nėra reguliuojamas dideliame intervale, jis reguliuojamas tik esant šilumos pasikeitimams cikle (oro temperatūra, prapūtimo kiekis, kompresoriaus darbas). Dėl išduodamo garo kiekio, MV debitas į 603 nekinta. Taip pat yra ir su MV šildytuvu po CO žematem-

peratūrės konversijos. Ten utilizuojama konvertuotų dujų (KD) šiluma iki pastovaus dydžio, nes toliau KD tiekiamos į metildietanolamino kaitintuvus tirpalo regeneracijos procesui. Šilumos kiekis reikalingas MV pašildyti yra reguliuojamas keičiant utilizuotos šilumos kiekį po metanavimo reakcijos. Po metanavimo reaktoriaus sintezės dujų temperatūra yra lygi  $\sim 316$  °C. Dujos tiekiamos į šilumokaitį, kuriame reguliuojant pratekėjusio MV debitą, keičiamas perduotas šilumos kiekis ir iš šilumokaičio ištekančių dujų temperatūra. Dujų temperatūra po šilumokaičio svyruoja nuo 120 iki 180 °C. Po to dujos tiekiamos į orinis aušintuvus, kur yra ataušinamos iki 30 – 40 °C temperatūros ir tiekiamos į sintezės dujų kompresorių. Kadangi po metanavimo reakcijos yra suprojektuoti oriniai aušintuvai, galima reguliuoti šilumos kiekį maitinančiam vandeniui šildyti, nes nepanaudotas šilumos kiekis bus utilizuojamas į aplinką. Įvertinus aspektą, kad dujų, tekančių į orinius aušintuvus, temperatūra yra 120 – 180 °C intervale, galima padaryti išvadą, jog būtų netikslinga šilumą, gautą naujai suprojektuotame sintezės reaktoriuje, panaudoti MV šildymui. Didelė tikimybė, kad toks šilumos kiekis būtų perteklinis ir tai reikštų dideles energijos sąnaudas šaldymo įrenginiui, siekiant ataušinti sintezės dujas po naujos kolonos ir sukondensuoti amoniaką. Dėl tokios priežasties buvo nuspręsta, kad šiluma turėtų būti panaudota garo gamybai. Toks sprendimas reiškia, kad naujos kolonos temperatūrinis režimas turės skirtis nuo dabar cikle veikiančios kolonos režimo. Dabartinėje sintezės kolonoje 601, įtekančių dujų temperatūra siekia 126 – 140 °C, o ištekančių iš kolonos 330 – 340 °C. Esant 10,5 MPa slėgiui, sočių vandens garų temperatūra yra lygi  $\sim 315$  °C. Tai reiškia, jog veikiant tokiu pačiu režimu, iš sintezės kolonos ištekančios dujos negalėtų būti efektyviai panaudotos garo gamybai dėl per mažos varomosios jėgos. Siekiant nustatyti temperatūrinį režimą, buvo sukurtas sintezės kolonos modelis priklausomai nuo į ją įtekančių dujų kiekio. Modeliuojant buvo priimtos tam tikros prielaidos.

Bendras dujų kiekis, įtekantis į cikle veikiančią sintezės koloną yra apie 770000 m<sup>3</sup>/h (priklauso nuo prapūtimo kiekio, agregato apkrovimo ir kitų veiksnių). Pagal cirkuliacinių dujų sudėtį tai atitinka 34400 kmol/h. Sinezės dujų kompresoriuje trečiu suspaudimo laipsniu optimaliomis apkrovimo sąlygomis prateka 74800 kg/h azoto – vandenilio mišinio. Šis masės debitas atitinka  $\sim 8500$  kmol/h. Palyginus dujų molinius debitus, matome, jog į naują koloną įtekantis debitas yra  $\sim 4$  kartus mažesnis. Bendras katalizatoriaus tūris esamoje sintezės kolonoje yra  $\sim 50$  m<sup>3</sup>. Jei vertintume projektuojamos kolonos dydį pagal įtekančio srauto debitą, naujos kolonos katalizatoriaus tūris turėtų būti 12,44 m<sup>3</sup>. Pirmoje esamos sintezės kolonos lentynoje yra įkrauta 35860 kg katalizatoriaus, o antrojoje 100050 kg (piltinis tankis 2700 kg/m<sup>3</sup>). Apskaičiavus gauname, kad pirmoje lentynoje yra 13,28 m<sup>3</sup>, o antroje 37,06 m<sup>3</sup> katalizatoriaus. Taigi pirmoje lentynoje esantis katalizatoriaus tūris sudaro 26,38 % bendro katalizatoriaus tūrio, o antrojoje lentynoje ši dalis lygi 73,62 %. Kadangi esamas reaktorius buvo projektuojamas detaliam skaičiuojant ir vertinant optimalų lentynų dydį ir temperatūras siekiant gauti didžiausią amoniako išėigą, priimame, kad naujai projektuojama kolona bus 2 įkrovų, o katalizatoriaus tūrio pasiskirstymas bus toks pat kaip ir dabartinėje, cikle dirbančioje kolonoje. Pirmoje lentynoje bus 3,28 m<sup>3</sup>, o antrojoje 9,16 m<sup>3</sup> KMI katalizatoriaus.

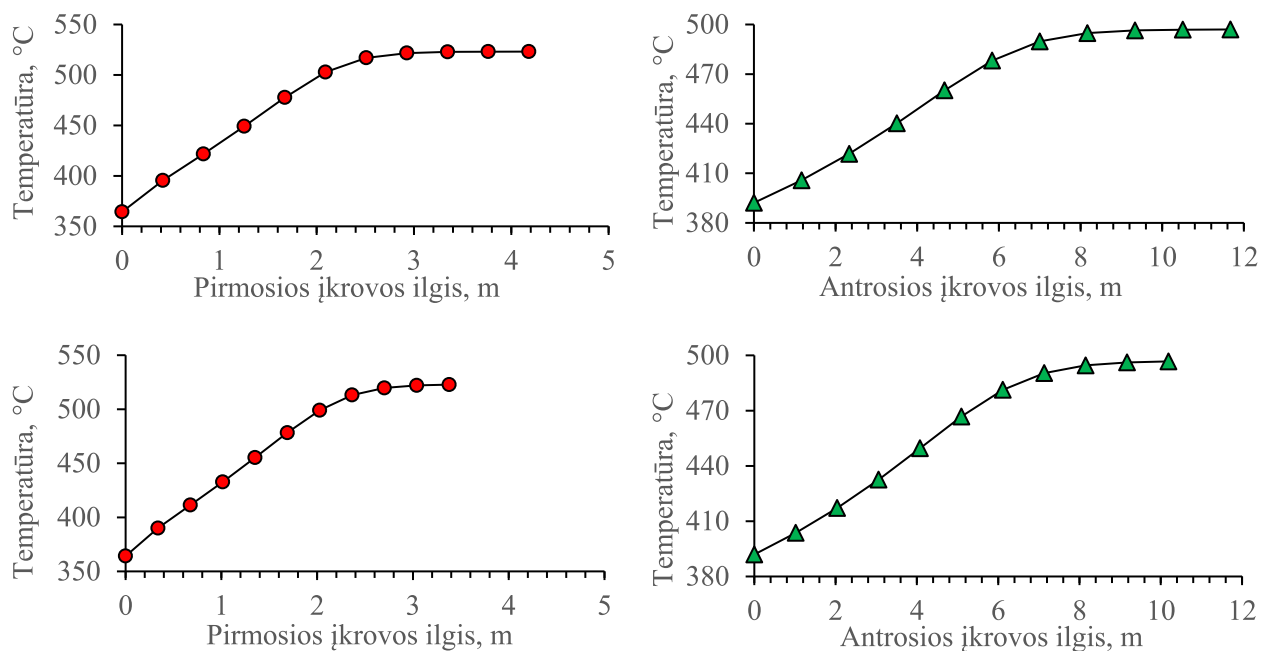
Naujoje kolonoje tekės ne cirkuliacinės dujos, o azoto – vandenilio mišinys, o tai faktorius, lemiantis didesnę susidariusio amoniako kiekį. Tačiau kitoje sverto pusėje yra mažesnis slėgis kolonoje, kuris lemia mažesnę konversijos laipsnį. Tam, kad būtų galima palyginti dabartinės ir naujai projektuojamos sintezės kolonos darbą, priimta, jog temperatūriniai režimai ties kiekvienos katalizatoriaus įkrovos pradžia bus tokie patys kaip ir esamoje kolonoje. Ties pirma lentyna apie 360 – 370 °C, ties antra 390 °C. Su šiomis prielaidomis buvo sukurtas modelis, kurio schema atitinka 29 paveikslėlyje pavaizduotą schemą. Modelyje abi katalizatoriaus įkrovos - tai du atskiri vamzdinio tipo aksialiniai

reaktoriai. Žinant kiekvienos lentynos tūrį, buvo priimta, kad lentynos diametras bus lygus 1 m. Tuomet pirmosios lentynos ilgis 4,18 m, o antrosios 11,67 m. Pirmoje lentynoje įkrauta 8862,89 kg, o antroje 24733,35 kg KMI katalizatoriaus. Nustatyta, jog kiekvienoje įkrovoje slėgio perkritis yra lygus 0,8 bar.

Norint padidinti ištekantių iš reaktoriaus dujų temperatūrą, reikia, kad šilumokaityje 122-C, būtų perduodamas mažesnis kiekis šilumos į reaktorių įtekėjusioms dujoms. Šiuo atveju nebuvo nurodyta tiksliai 122-C geometrija. Buvo nurodyta, jog pro šilumokaitį tekančių dujų tarpusavio šilumos perdavimo koeficientas  $U$  yra lygus pastoviam dydžiui,  $350 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$ . Priverstinės konvekcijos būdu perduodant šilumą tarp dujų, šis dydis yra panašus į galimą realų dydį. Taip pat šilumokaičio 122-C nustatymuose, buvo nurodytas šilumokaitos plotas, kuris yra lygus  $200 \text{ m}^2$ . Nustatytas minimalus temperatūrų skirtumas  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Šie parametrai nėra absoliučiai tikslūs, tačiau su tokiais režimais, gaunamas realus energijos srauto dydžiai. Kadangi projektuojant naują liniją svarbu įvertinti pokytį esamai sistemai, darbe nebuvo koncentruotasi į visiškai tikslus mechaninius parametrus (jei reali šilumos perdavimo koeficiento reikšmė bus kitokia, keisis šilumokaičio plotas).

Bandant atlikti simuliaciją su įvestais parametrais, pastebėta, jog reakcija nustoja vykti. Taip yra todėl, kad įtekančios dujos gauna per mažą šilumos kiekį 122-C šilumokaityje ir tokia sistema neįgalų perkopti reakcijos energetinio barjero. Tai reiškia, kad norint padidinti ištekantių iš kolonos dujų temperatūrą, privalome keisti ir įtekančių dujų temperatūrą. Didinant ją, dujos turės daugiau energijos, tačiau tuomet privalome keisti ir „šaltų“ srautų debitą, kad išlaikytume reikalingas temperatūras ties kiekvienos katalizatoriaus įkrovos pradžia. Atlikus eilę bandymų, buvo pasiektas toks parametru derinys, kuomet ištekantių dujų temperatūra lygi  $408 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tai pavyko pasiekti kuomet pradinė įtekančių dujų srauto temperatūra lygi  $215 \text{ }^\circ\text{C}$ , srautas HV606 ir HV604 sudaro 35 ir 23 % bendro įtekančio į koloną srauto (ciklo atveju 58 – 59% ir 19 %). Simuliacijos metu tokiomis sąlygomis iš kolonos ištekantių dujų sudėtyje molio dalimis yra  $\text{H}_2$  0,640;  $\text{N}_2$  0,215;  $\text{NH}_3$  0,134; Ar 0,004;  $\text{H}_2$  0,007. Tokios ištekantių dujų sudėties numatytas debitas galėtų pagaminti apie 10000 kg 100 atm garo. Įvertinus garo gamybos galimybę, buvo nuspręsta tolimesnius skaičiavimus atlikti su nustatytu nauju temperatūriniu režimu.

Atlikus skaičiavimus, taip pat įvertintas ir katalizatoriaus įkrovos efektyvumas. Kadangi modelyje naudojama kinetinė lygtis, gauta temperatūros kitimo įkrovoje kreivė. Abiejų įkrovų kreivės pavaizduotos 31 paveikslėlyje. Matome, jog kuomet įkrovose yra pagal dujų kiekį apskaičiuotas katalizatoriaus kiekis, dalis katalizatoriaus yra nereikalingas, nes reakcijos pusiausvyra pasiekama apytiksliai pratekėjus 3 metrus pirmos įkrovos ir 10 antros įkrovos. Kadangi stengiamasi įvertinti minimalų katalizatoriaus kiekį reikalingą naujajai sintezės kolonai, katalizatoriaus kiekiai buvo sumažinti. Tokiu būdu sumažėja reaktoriaus katalizatoriaus lentynų tūris ir padidėja tūrinis greitis. Srautų kiekiai į katalizatoriaus įkrovas nebuvo keičiami. Atlikus katalizatoriaus kiekio korekciją, temperatūriniai režimai visame reaktoriuje ir amoniako kiekis ištekantiame dujų sraute nepasikeitė. 31 paveikslėlyje pavaizduotas temperatūros kitimas koreguoto reaktoriaus katalizatoriaus įkrovose. Po korekcijos pirmoje įkrovoje buvo patalpinta 7160 kg ( $2,65 \text{ m}^3$ ), o antroje 21600 kg ( $8 \text{ m}^3$ ) KMI katalizatoriaus. Suminis katalizatoriaus kiekis 28760 kg ( $10,65 \text{ m}^3$ ).



**31 pav.** Temperatūros kitimas katalizatoriaus įkrovose projektuojamojoje sintezės kolonoje prieš (viršuje) ir po korekcijos (apačioje)

### 3.1.3.1. Katalizatorių kombinavimas

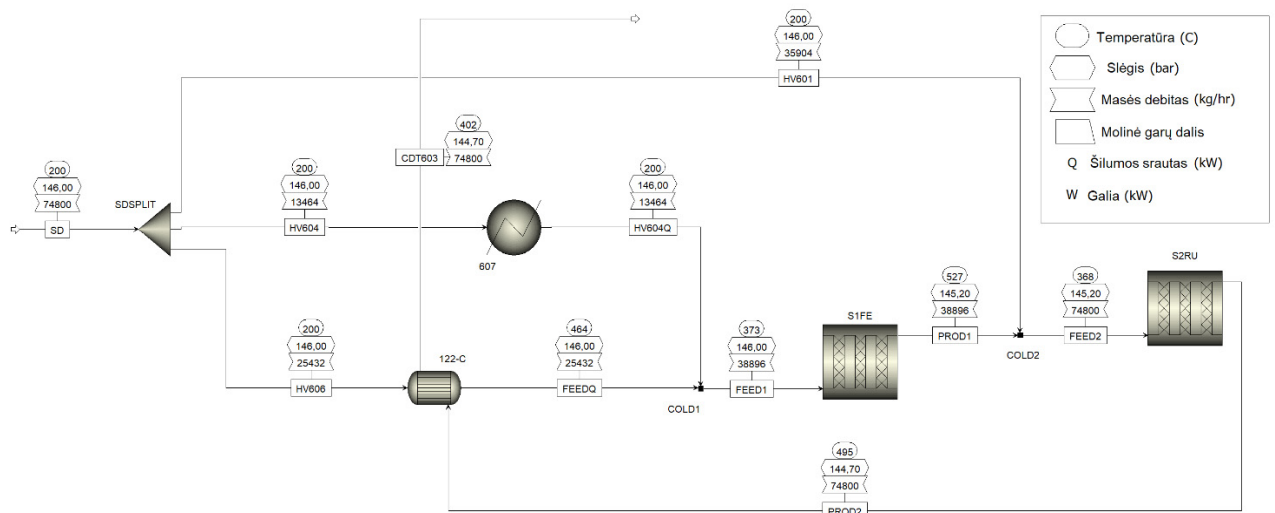
Projektuojant naują amoniako sintezės koloną, kuri dirbs žemesniame slėgyje, turėtų būti svarstomas naudojamo katalizatoriaus klausimas. Esant žemesniam slėgiui, aktyvesnis katalizatorius leistų pasiekti tą patį konversijos laipsnį esant trumpesniai kontaktavimo laikui, tai reiškia, kad sumažėtų įkrovos tūris, tuo pačiu ir visa kolona. Prieš tai buvo analizuojami du katalizatoriai: KMI ir Ru/C. Buvo nuspręsta panagrinėti, kaip keičiasi kolonos darbas kombinuojant skirtingus katalizatorius. Buvo priimta prielaida, kad panaudojus aktyvesnį katalizatorių, bus galima pasiekti didesnę amoniako išėigą, taip pat sumažinti įtekančių į reaktorių dujų temperatūrą. Kadangi įtekančias į reaktorių dujas iki reikiamos temperatūros planuojama šildyti dujomis, kurios ištekėjo iš reaktoriaus ir pratekėjo pro garo katilą, turėtų sumažėti dujų, keliaujančių į kondensaciją temperatūra, tai reikštų, jog būtų pasiekti mažesni energetiniai susidariusio amoniako atskyrimo kaštai.

Siekiant išsiaiškinti, kokią įtaką daro Ru/C katalizatoriaus panaudojimas, buvo nuspręsta atlikti skaičiavimus pilnai pakeitus KMI katalizatorių į Ru/C antroje įkrovoje. Buvo keičiamas būtent antros įkrovos katalizatorius, nes ši įkrova sudaro didžiąją dalį reaktoriaus tūrio. Buvo padaryta hipotezė, kad, panaudojus aktyvesnį katalizatorių antroje įkrovoje, sumažės reikalingas katalizatoriaus tūris, taip pat dėl didesnio aktyvumo susidarys daugiau amoniako, ištekančio srauto temperatūra bus didesnė ir dėl to bus galima mažinti įtekančio srauto temperatūrą. Iš pradžių atlikus skaičiavimus buvo pastebėta, jog užpildžius visą buvusį KMI katalizatoriaus tūrį Ru/C katalizatoriumi, įkrova buvo išnaudojama neefektyviai dėl per mažo tūrinio greičio. Pusiausvyra antroje įkrovoje buvo pasiekiam labai greitai. Prieš mažinant katalizatoriaus kiekį buvo bandoma perskirstyti srautus kolonoje, tokiu būdu pakeičiant tūrinius greičius skirtingose įkrovose. Tačiau toks srautų perskirstymas šio projekto atveju yra apribotas temperatūrinio režimo bei pradinės įtekančio į reaktorių srauto temperatūros. Pagrindinė užduotis yra paskirstyti srautą taip, kad temperatūriniai režimai būtų išlaikyti ir dėl išsiskyrusio didesnio kiekio reakcijos šilumos į koloną įtekančio srauto temperatūra būtų sumažinta. Jei didinamas srautas į antrą įkrovą, tuomet sumažėja šaltas srautas į pirmą įkrovą. Tokiu būdu padidėja



tūrinis greitis antroje įkrovoje ir sumažėja temperatūra ties antros įkrovos pradžia. Taip pat dėl sumažėjusio šalto srauto į pirmą įkrovą, padidėja pradinė temperatūra pirmos įkrovos pradžioje. Kadangi ši temperatūra padidėja, dėl sumažėjusio srauto kiekio, pirmoje įkrovoje sumažėja susidariusio amoniako kiekis. Tai pakeičia amoniako koncentracijos kitimą antroje įkrovoje. Kadangi antroji įkrova padidinus šaltą srautą į ją dirba didesnio tūrinio greičio sąlygomis, sumažėja iš įkrovos ištekantių dujų temperatūra. Nuo šio taško visi minėti temperatūros ir amoniako koncentracijos parametrai perskaičiuojami programoje dar kartą, nes pasikeičia į šilumokaitį įtekančių dujų temperatūra. Taigi galima pastebėti, kad visi sintezės kolonos parametrai yra susiję vienas su kitu ir priklausomybė nėra tiesinė. Siekiant rasti optimalų parametrų derinį, pirmiausia, buvo kreipiamas dėmesys ribojantiems parametrams. Svarbiausia buvo pasiekti kuo mažesnę įtekančių į koloną dujų temperatūrą, po to perskirstant srautus taip, kad amoniako dalis dujose po kolonos būtų kiek įmanoma didžiausia, o ištekantių dujų temperatūra nebūtų mažesnė nei 400 °C.

Atlikus eilę skaičiavimų buvo surastas optimalus taškas, kuomet antrosios įkrovos katalizatoriaus panaudojimo efektyvumas buvo didžiausias, kiek tai leido sistemą ribojančios sąlygos. Atradus optimalų tašką, reakcijos pusiausvyra buvo pasiekama srautui pratekėjus apie 70 % antrosios įkrovos tūrio. Likusi įkrovos tūrio dalis buvo pripildyta katalizatoriaus ant kurio paviršiaus reakcija nebevyko, todėl katalizatoriaus kiekis buvo sumažintas. Srautų temperatūros pavaizduotos simuliacijos schemeje 32 paveikslėlyje. SDSPLIT bloke srautai buvo padalinti: 0,19 HV604, 0,34 HV606, likusi dalis HV601. KMI katalizatoriaus kiekis pirmoje įkrovoje 5560 kg (2,65 m<sup>3</sup>), o Ru/C katalizatoriaus kiekis antroje įkrovoje 2950 kg (5 m<sup>3</sup>). Bendras katalizinės zonos tūris 7,65 m<sup>3</sup>. Lyginant su atveju kuomet buvo naudojamas tik KMI katalizatorius, katalizinės zonos tūris sumažėjo 28 %. Panaudojus Ru/C katalizatorių, SD srauto temperatūra buvo sumažinta nuo 215 iki 200 °C.



32 pav. Projektuojamos kolonos srautų temperatūros pakeitus antros įkrovos katalizatorių į Ru/C.

Temperatūros ir amoniako koncentracijos kitimo skirtingose įkrovose kreivės pavaizduotos 33 paveikslėlyje. Palyginimui pateikiami ir tik KMI katalizatoriumi užpildytų įkrovų rezultatai. Matyti, jog Ru/C katalizatoriaus panaudojimo atveju temperatūra pirmos įkrovos pradžioje yra šiek tiek aukštesnė, o antros įkrovos pradžioje žemesnė. Taip yra dėl srautų perskirstymo, siekiant padidinti tūrinį greitį antroje įkrovoje ir geriau išnaudoti Ru/C katalizatorių. Dėl padidėjusios temperatūros, pirmoje įkrovoje susidaręs amoniako kiekis sumažėjo per 0,3 %. Antroje įkrovoje katalizatoriaus įkrovoje, perskirs-

čius srautus, pradinė temperatūra sumažėjo iki 368 °C, tačiau temperatūros pokytis padidėjo, tai reiškia, kad antroje įkrovoje susidarė didesnis kiekis amoniako. Kreivėse matome, kad panaudojus Ru/C katalizatorių amoniako kiekis ištekančiame sraute padidėjo ~1 %, o PROD2 srauto temperatūra išliko panaši. Dar vienas labai svarbus aspektas, kurį galima pamatyti iš pavaizduotų kreivių X paveikslėlyje, yra adsorbcijos proceso įtaka reakcijai. Matome, jog ties pirmais trimis metrais antros įkrovos ilgio amoniako kitimo įkrovoje kreivės polinkio kampas su x ašimi yra mažesnis lyginant su kreive, gauta naudojant KMI. Kuomet srautas prateka keturis metrus įkrovos ilgio, naudojant Ru/C, kreivės polinkio kampas staiga padidėja ir yra žymiai didesnis už KMI katalizatoriui priskiriamos kreivės polinkio kampą. Tuo tarpu naudojant KMI katalizatorių, kreivės polinkio kampas beveik nesikeičia iki to momento, kuomet reakcijos greitį pradeda riboti pusiausvyra. Toks susidariusio amoniako kiekio kitimas įkrovoje, naudojant Ru/C, gali būti paaiškinamas adsorbcijos proceso įtaka reakcijos greičiui. Pradžioje adsorbcija vyksta intensyviai, nes temperatūra sąlyginai žema ir reakcijos greitis pradinėje katalizinės zonos dalyje yra mažesnis nei naudojant KMI katalizatorių. Tačiau kuomet pasiekiami riba, kai varomosios jėgos dedamoji dėl padidėjusios temperatūros persveria adsorbcijos įtaką, reakcijos greitis staiga išauga ir dėl didesnio aktyvumo polinkio kampas staiga padidėja. Svarbu pastebėti ir tai, kad, naudojant Ru/C katalizatorių, katalizinės zonos pabaigoje reakcijos pusiausvyra pasiekiami staiga, o naudojant KMI katalizatorių iš lėto. Įvertinus paminėtus aspektus, galima padaryti tam tikras išvadas apie KMI ir Ru/C katalizatorių kombinavimą.

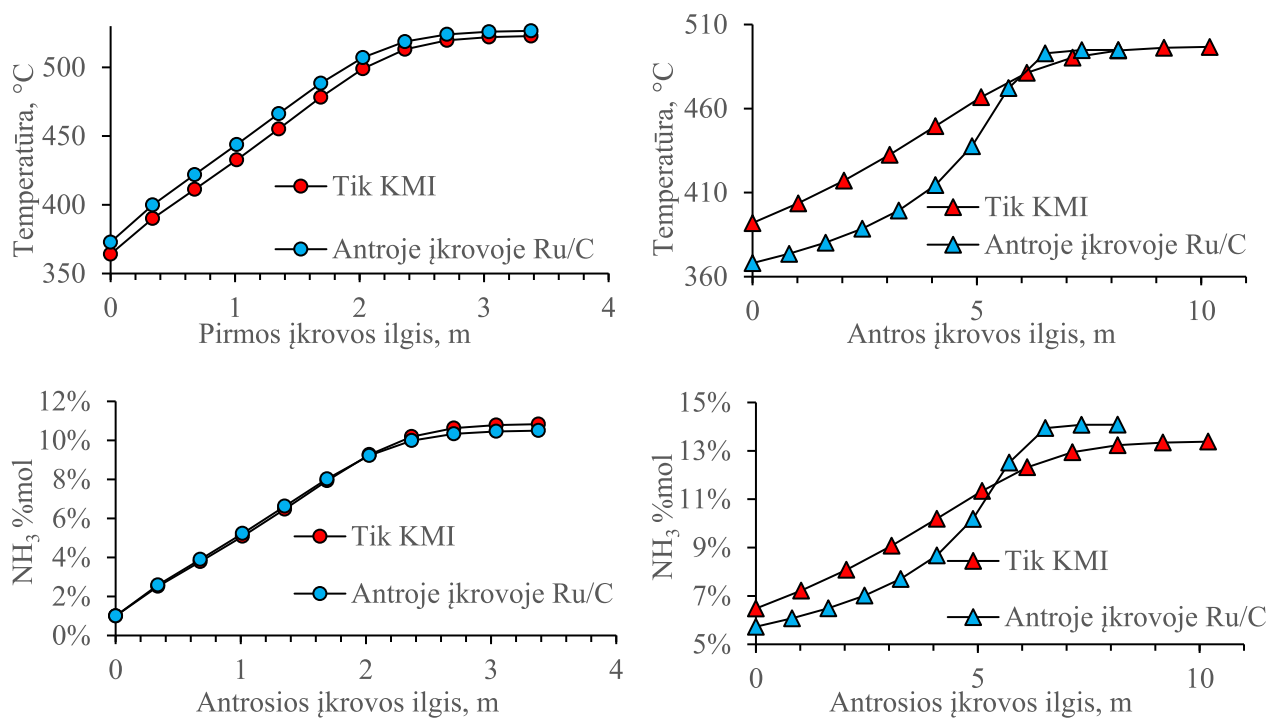
Atrodytų, jog galimas toks scenarijus, kuomet aktyvesnį Ru/C katalizatorių būtų galima nedideliais kiekiais patalpinti kiekvienos įkrovos pradžioje, tokiu būdu sumažinant įtekančio į reaktorių srauto temperatūrą, nes aktyvesnis katalizatorius padėtų reakcijai „startuoti“ greičiau pakeldamas srauto temperatūrą prieš dujoms patenkant ant KMI katalizatoriaus paviršiaus. Tačiau kaip parodė pastarosios simuliacijos rezultatų analizė, toks scenarijus būtų neefektyvus, nes, patalpinus Ru/C pradžioje įkrovos, dėl žemos temperatūros reakcijos greitį stabdytų adsorbcijos procesas. Taigi patalpinę aktyvesnį ir brangesnį katalizatorių ne tik nesumažintume SD srauto temperatūrą, bet ir nepasiektume didesnio konversijos laipsnio, kadangi pusiausvirąją amoniako koncentraciją kiekvienos katalizinės zonos pabaigoje lemtų KMI katalizatorius.

Dėl adsorbcijos efekto neprotinga būtų Ru/C katalizatorių talpinti į pirmą lentyną. Į koloną įtekančiame AVM didžiausią dalį sudaro vandenilis, todėl adsorbcija pirmoje įkrovoje būtų aktyvi ir stabdytų reakciją.

Buvo padarytos išvados, jog geriausia Ru/C katalizatorių kombinuoti su KMI, talpinant šiuos du katalizatorius toje pačioje įkrovoje, tačiau pirmas sluoksnis turėtų būti KMI, o antras Ru/C. Tokiu būdu užpildžius įkrovą, pradžioje medžiagos reaguos ant KMI katalizatoriaus paviršiaus, adsorbcijos proceso įtaka reakcijos greičiui bus nežymi. Srautas, pratekęs pro KMI katalizinę zoną, nebus pasiekęs pusiausvyros, tačiau mišinio temperatūra bus pakilusi ties tokia riba, kuomet adsorbcija ant Ru/C katalizatoriaus yra prislopusi. Komponentams patekus į Ru/C katalizinę zoną, reakcija pabaigę vykti ant aktyvesnio katalizatoriaus paviršiaus, tokiu būdu tokio paties tūrio įkrovoje susidarant didesniame kiekiui amoniako. Būtent tokia konfigūracija buvo analizuojama ir šiame darbe. Kadangi Ru katalizatorius yra brangus<sup>2</sup>, buvo nuspręsta KMI katalizatorių keisti tik antrosios įkrovos gale. Buvo pakeista 20 % antrosios įkrovos tūrio (pašalinta 1,6 m<sup>3</sup>, 4320 kg KMI katalizatoriaus ir pridėta 944 kg Ru/C). Iš pradžių Ru/C sluoksnio katalizatorius kaip ir ankstesnių simuliacijų metu buvo išnaudojamas neefektyviai. Pusiausvyra Ru katalizatoriaus sluoksnyje buvo pasiekiami per greitai, nes srauto

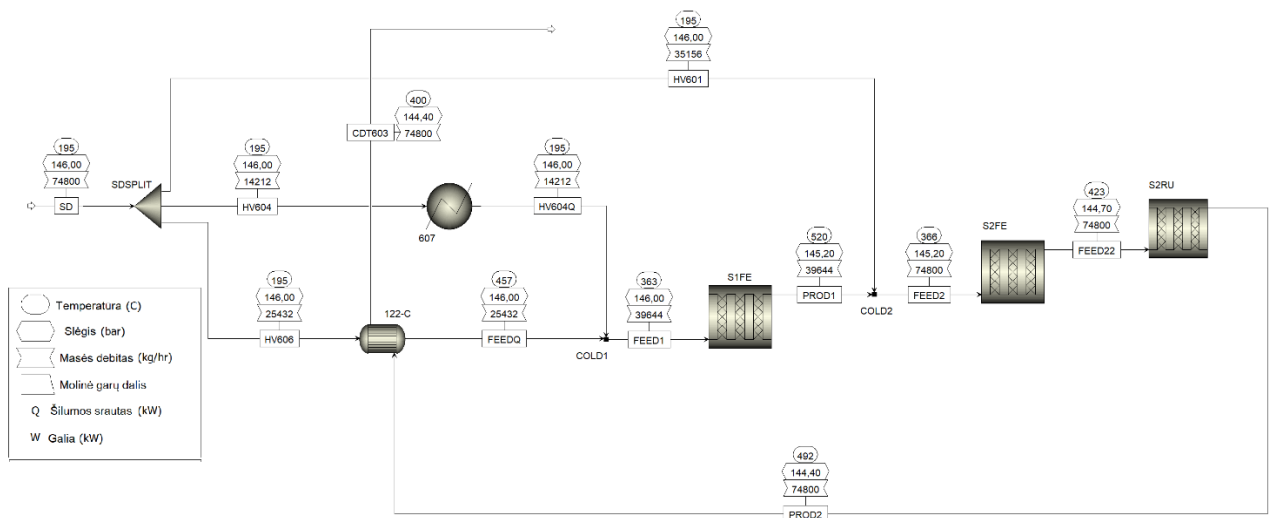
<sup>2</sup> Gryno Ru kaina ~20000 Eur/kg [54], Geležies rūdos kaina ~130 \$/t [55].

debitas buvo per mažas tokiam aktyviam katalizatoriui, taip pat srauto temperatūra po KMI sluoksnio buvo per aukšta. Dėl šių priežasčių buvo keičiama SD srauto temperatūra ir paskirstymo santykis bloke SDSPLIT: 19,5 % HV604, 34 % HV606, likęs kiekis HV601. SD srauto temperatūrą pavyko sumažinti iki 195 °C. Perskirsčius srautus, buvo pastebėta, jog tiek pirmos, tiek antros įkrovos galinėje tūrio dalyje reakcija nebevyksta dėl pasiektos pusiausvyros. Ši tūrio dalis buvo žymiai mažesnė nei prieš srautų perskirstymą. Tolimesnio srautų perskirstymo nebuvo galima atlikti, nes padidinus šaltą srautą (HV601) į antrą įkrovą temperatūra COLD2 sumaišymo taške buvo per žema ir susidariusio amoniako dalis sraute PROD2 pradėjo mažėti. Dėl šios priežasties buvo sumažintas katalizinės zonos tūris pašalinant dalį KMI katalizatoriaus iš pirmosios ir antrosios įkrovų. Po visų korekcijų, KMI katalizatoriaus kiekis pirmoje įkrovoje 5560 kg, o antros įkrovos pradžioje 14880 kg. Pirmosios įkrovos tūris 2,06 m<sup>3</sup> KMI, antrosios 5,51 m<sup>3</sup> KMI ir 1,6 m<sup>3</sup> Ru/C. 34 paveikslėlyje pavaizduota simuliacijos schema ir srautų parametrai.

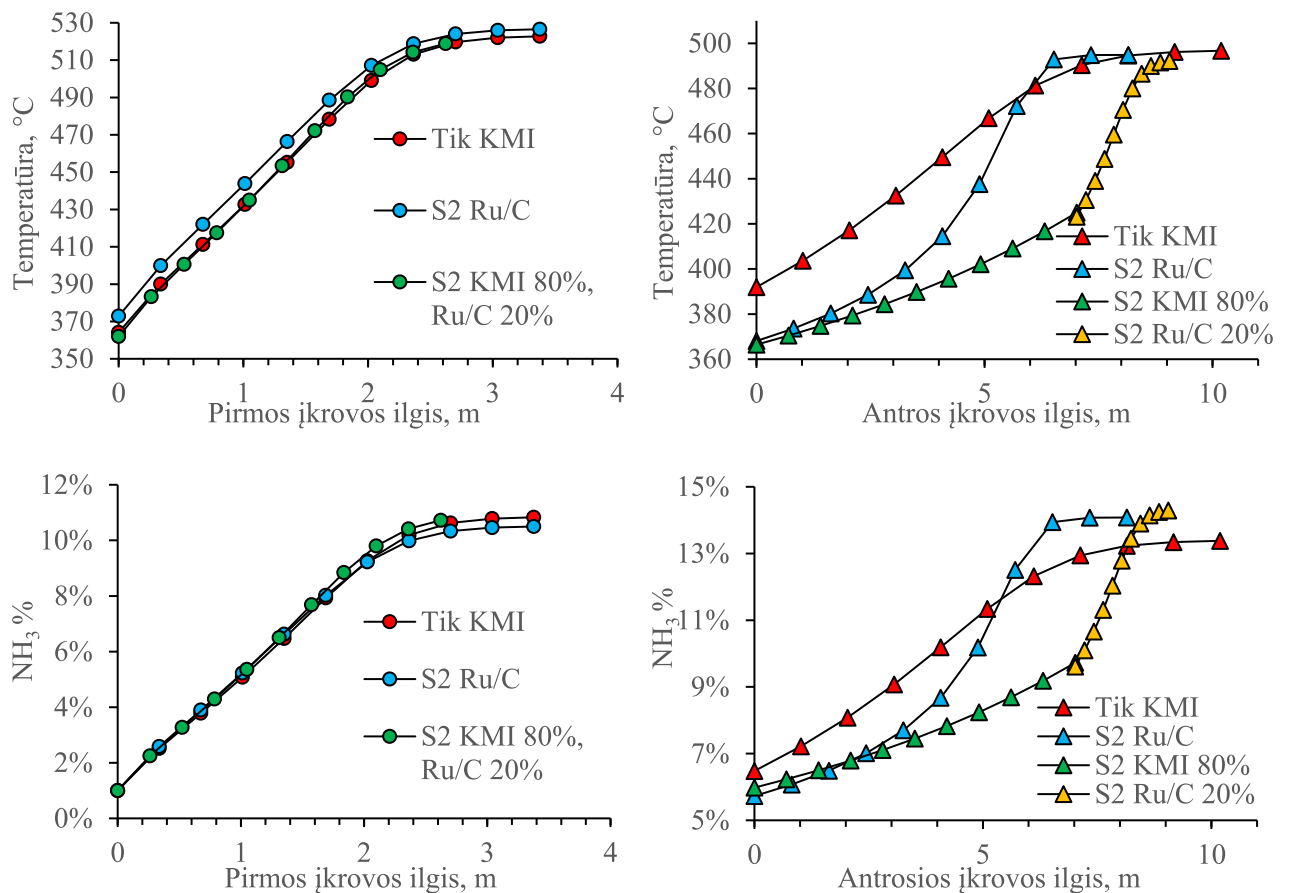


**33 pav.** Temperatūros ir amoniako molinės dalies dujų mišinyje kitimas katalizatoriaus įkrovose projektuojamoje sintezės kolonoje naudojant KMI katalizatorių abejose įkrovose ir antrojoje įkrovoje katalizatorių pakeitus į Ru/C

Srautų temperatūrų kitimas įkrovos viduje kartu su amoniako molinės dalies kitimu pavaizduotas 35 paveikslėlyje. Sprendžiant pagal gautas kreives, galima padaryti išvadą, jog toks katalizatorių kombinavimo būdas ir kiekių santykis yra efektyvesnis lyginant su ankstesne simuliacija. Šios simuliacijos metu buvo panaudota 68 % mažiau Ru/C katalizatoriaus negu atveju, kada Ru/C katalizatoriumi buvo užpildyta visa antroji įkrova. Nepaisant mažesnio kiekio teisingas dviejų katalizatorių panaudojimas leido išlaikyti tokias pačias pradines temperatūras ties kiekviena įkrova, pasiekti didesnę amoniako koncentraciją iš reaktoriaus išstakančiame sraute (14,29 mol%), taip pat pavyko papildomai sumažinti SD srauto temperatūrą ir sumažinti bendrą kolonos katalizinės zonos tūrį nuo 10,65 m<sup>3</sup> (tik KMI atvejis) iki 9,17 m<sup>3</sup>. Tolimesniems technologinės linijos skaičiavimams buvo pasirinkta naudoti būtent šią naujos sintezės kolonos konfigūraciją.



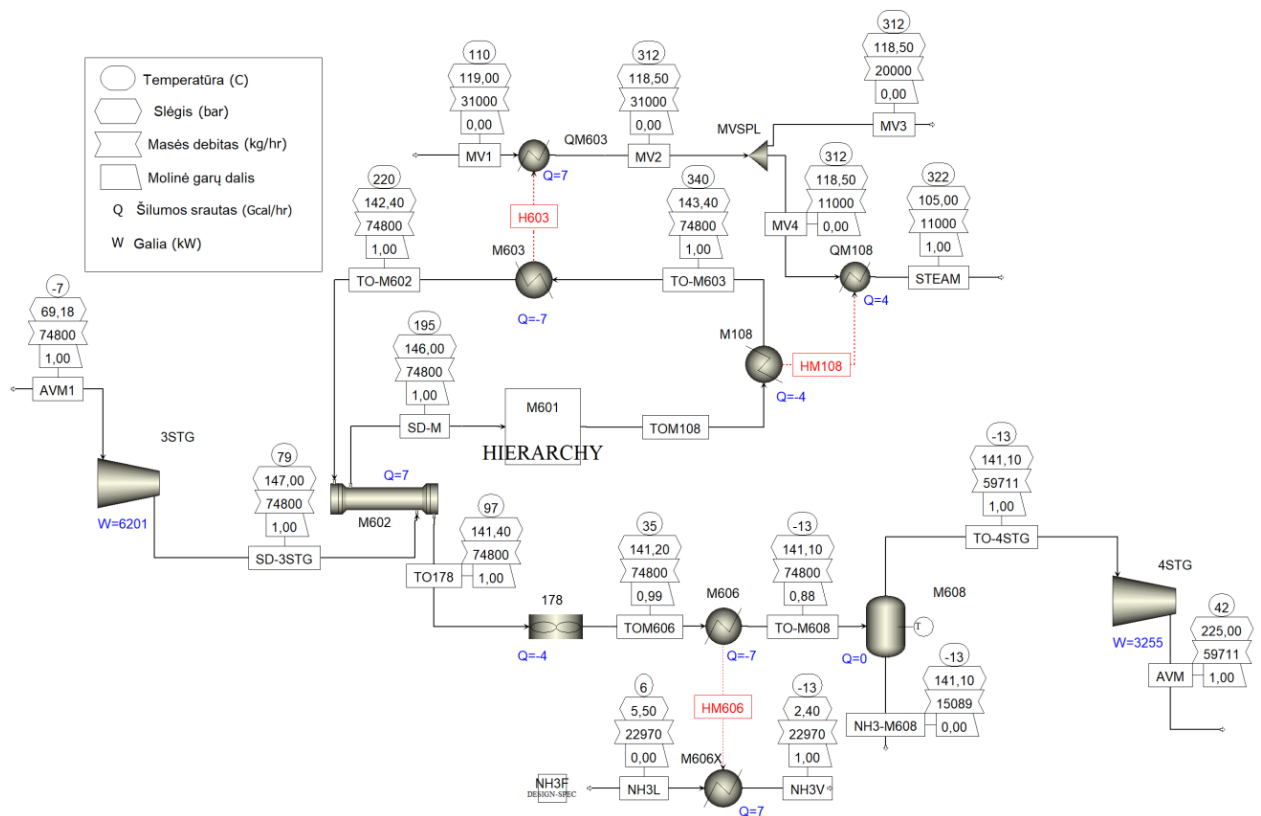
34 pav. Projektuojamos kolonos su kombinuoto katalizatoriaus antrąja įkrova simuliacijos schema ir srautų parametrai



35 pav. Temperatūros ir amoniako molinės dalies dujų mišinys kitimas katalizatoriaus įkrovose projektuojamoje sintezės kolonoje naudojant KMI katalizatorių abejose įkrovose, antroje įkrovoje katalizatorių pakeitus į Ru/C ir antroje įkrovoje pakeitus 20 % tūrio KMI į Ru/C

### 3.1.4. Naujas projektas

Atlikus naujos sintezės kolonos projektavimą toliau galima skaičiuoti naujo projekto technologinę liniją. 36 paveikslėlyje pateikiama projekto simuliacijos schema ir srautų parametrai.



36 pav. Naujai projektuojamos technologinės linijos simuliacijos schema „Aspen Plus“ programoje

Srautas AVM1 po dujų džiovinimo įrenginio patenka į sintezės dujų kompresoriaus 3 suspaudimo laipsnio įsiurbimo kamerą. Čia dujų sudėtis molinėmis dalimis: dujos po trečio suspaudimo laipsnio (SD-3STG) patenka į šilumokaitį M602, kuriame dujos pašildomos TO-M602 srautu iki numatytos įtekančių į sintezės koloną dujų temperatūros (195 °C). Toliau dujos patenka į sintezės koloną M601. Atidarius hierarchijos bloką M601 išvystume 34 paveikslėlyje pavaizduotą schemą ir srautų parametrus. Įvykus reakcijai, dujos iš sintezės kolonos teka į garo gamybos katilą M108. Kadangi šioje projektavimo stadijoje nėra tikslo nustatyti tikslių šilumokaičio geometrinių duomenų, buvo panaudoti du pašildytuvo bloka. Bloke M108 dujų temperatūra buvo sumažinta nuo 400 iki 340 °C. Buvo parinktas realiai pasiekiamas temperatūros perkrytis (išlaikoma pakankama varomoji jėga) dujoms pratekėjus pro garų katilą. Šiame bloke išmatuojamas šilumos kiekis gautas iš dujų. Šilumos srautas nukreipiamas į kitą pašildytuvą, kuriame visas šilumos kiekis suteikiamas nustatytam vandens debitui. Buvo apskaičiuota, kad dujų suteikta šilumos energija yra pakankama norint išgarinti 11 t maitinančio vandens, kuomet garų slėgis yra lygus 10,5 MPa. Po M108, dujos teka į MV pašildytuvą M603. Čia tokiu pačiu principu nustatomas perduodamas šiluminės energijos srautas maitinančiam vandeniui. Šiame taške svarbu parinkti kuo didesnę įmanomą dujų temperatūros perkrytį, nes, panaudojus dalį AVM amoniako, cikle sumažės tiekiamų šviežių dujų srautas, tai reiškia, kad pasikeis cirkuliacinių dujų kiekis, todėl sumažės ir entalpijos srautas po cikle esančios sintezės kolonos. Dėl to sumažės MV debitas į 603 šilumokaitį sintezės cikle. Dalis to srauto turės būti kompensuota. Nustatčius kuo didesnę temperatūros perkrytį tarp srautų TO-M603 ir TO-M602, daugiau MV debito bus galima kompensuoti. Tačiau iš kitos pusės šiame taške yra vienas apribojimas nustatantis maksimalų temperatūros perkrytį. Srauto TO-M602 temperatūra turi būti pakankamai aukšta, kad užtektų energijos pašildyti į reaktorių atitekančias dujas iki 195 °C. Įvertinant abu paminėtus faktorius, buvo nustatyta, kad mažiausia galima srauto TO-M602 temperatūra yra 220 °C. Esant parinktam temperatūrų perkryčiui, papildomai pašildytuvą QM603 pakaitins 20 t MV. Kaip buvo minėta anksčiau, dujos

srautu TO-M602 patenka į šilumokaitį M602, atiduoda šilumos energiją ir ataušta iki 97 °C. Toliau dujos tiekiamos į orinį aušintuvą 178, kuriame dujos ataušinamos iki 35 °C. Šis aušintuvas nėra naujas įrenginys. Tai šiuo metu gamykloje veikiantis įrenginys, skirtas ataušinti dujas po 3 laipsnio suspaudimo prieš patenkant į 4 laipsnį. Šis aušintuvas naujame projekte būtų pritaikytas kaip kondensatorius. Po šio įrenginio dujose molinė garų dalis lygi 0,99. Toliau dujos tiekiamos į amoniakinį šaldytuvą, kur yra atšaldomos iki -13 °C išgarinant skystą amoniaką. Čia tokiu pačiu principu kaip ir MV pašildymo atveju buvo nustatytas reikalingas amoniako kiekis norint atšaldyti dujas iki reikiamos temperatūros. Į šaldytuvą būtų tiekimas amoniakas iš šaldymo įrenginio pirmosios išsiplėtimo talpos, kurioje amoniako slėgis lygus ~5,5 bar, temperatūra ~6 °C. Dujinis amoniakas iš išgarinimo įrenginio M606X patenka į antrą šaldymo įrenginio išsiplėtimo talpą, kurioje slėgis lygus 2,4 bar. Dėl šios priežasties į įrenginį M606 įtekantis skystas 6 °C temperatūros amoniakas išgarintuve dėl sėgio sumažėjimo atšąla iki apytiksliai -13 °C temperatūros. Dėl sumažėjusios temperatūros ir išgarinimo šilumos kiekio siekiant ataušinti 74800 kg dujų užtenka ~ 23 000 kg skysto amoniako.

Atšaldžius dujų srautą iki reikiamos temperatūros, dujos srautu TO-M608 patenka į separatorių M608. Jame adiabatinio fazių atskyrimo metu susikondensavęs skystas amoniakas atskiriamas nuo dujų srauto. Apskaičiuota, kad naujo projekto linijoje būtų galima pagaminti 15 t/h amoniako. Šis amoniakas įdiegus projektą srautu NH<sub>3</sub>-M608 būtų tiekiamas į sintezės ciklo simuliacijoje paminėtą amoniako rinktuvą 610. Jame, slėgiui sumažėjus iki 14 bar, išsiskirs ištirpusios dujos. Apskaičiuota, jog po separatoriaus M608 dujų sraute TO-4STG molinė amoniako dalis yra lygi 2,87 %. Šiuo metu amoniako molinė dalis AVM yra lygi 1 %, taigi įdiegus projektą, amoniako kiekis „šviežiose“ dujose padidėja beveik 3 kartus. Tai turės įtakos technologiniams parametrams sintezės cikle.

Dar vienas svarbus pasikeitimas įdiegus naują technologinę liniją – tai dujinio srauto į 4 suspaudimo laipsnį (TO-4STG) debitas. Dėl susidariusio amoniako atskyrimo, srauto debitas nuo 74800 kg/h sumažėja iki 59711 kg/h (nuo 204697 nm<sup>3</sup>/h iki 159510 nm<sup>3</sup>/h). Pasikeitus įtekančio į ketvirto laipsnio įsiurbimą srauto parametrams, būtina įvertinti, kaip pasikeis kompresoriaus darbas. 5 priede pateikiamos sintezės dujų kompresoriaus ketvirto laipsnio darbo kreivės. Darbo kreivės gautos atliekant eksperimentus su sintezės dujų kompresoriumi (juodi taškai) ir skaičiavimus. Įsiurbimo sąlygos: slėgis 145 bar, temperatūra 30 °C. Kiekviena darbo kreivė atitinka skirtingą kompresoriaus apsisukimų skaičių („1“ = 11400 aps./min, „10“ – 9600 aps./min, „nominalios sąlygos“ = 10600 aps./min). Žalia linija kreivėse pažymėtas srautas prieš rekonstrukciją. Tokiomis įsiurbimo sąlygomis, AVM slegiant iki 227 kg/cm<sup>3</sup>, politropinis koeficientas yra lygus 0,76, o ketvirto laipsnio darbo ratui reikalinga galia ~4,3 MW.

Tačiau įgyvendinus planuojamą projektą, sumažėjus dujų debitui įsiurbime būtina kompresoriaus darbo rato rekonstrukcija, nes, sprendžiant pagal darbo kreives, kompresoriaus 4 laipsnis pasieks pompažinį režimą. Srautas po kompresoriaus pažymėtas raudona ištisine linija. Darbas negali būti stabilizuotas keičiant apsisukimų skaičių ir dėl per artimos pompažinės ribos esant tokiam debitui, ir dėl to, kad keisis visų kitų suspaudimo laipsnių parametrai, o tai reiškia, kad pasikeistų slėgis naujai projektuojamoje sintezės kolonoje, tuo pačiu išsiderintų temperatūrinis režimas. Naujo projekto simuliacijos skaičiavimuose, kompresoriaus nustatymuose, politropinio koeficiento vertė buvo parinkta 0,7. Esant tokiai koeficiento vertei, norint suslėgti srautą TO-4STG iki 225 bar reikalinga galia yra lygi ~3,26 MW. Taigi sintezės dujų kompresoriaus ketvirtame laipsnyje, įgyvendinus projektą, būtų galima sumažinti vartojamą galia ne mažiau 1 MW.

Taip pat svarbu paminėti, kad sumažėjus dujų temperatūrai iki -13 °C įsiurbime, dujos suspaudime nėra tokios aukštos temperatūros kaip prieš projektą (92 °C), jų temperatūra net esant tokiam žemam priimtam politropiniam koeficientui, yra lygi 39 °C. Atlikus darbo rato rekonstrukciją politropinis koeficientas turėtų didėti, todėl temperatūra sumažėtų. Tokiu atveju orinis aušintuvas po ketvirto laipsnio suspaudimo būtų nereikalingas, jis galėtų būti panaudotas kartu su 178 oriniu aušintuvu prieš amoniako išgarintuvą M606.

Įdiegus projektą pasikeis AVM, tekančio į sintezės ciklą sudėtis. 7 lentelėje pateiktos komponentų molinės dalys sraute prieš ir po rekonstrukcijos.

**7 lentelė.** AVM tiekiamo į ciklą molinės sudėties pokytis po rekonstrukcijos

AVM po 4 laipsnio molinė sudėtis	Prieš rekonstrukciją	Po rekonstrukciją
H <sub>2</sub>	73,41%	71,75%
N <sub>2</sub>	24,60%	24,11%
NH <sub>3</sub>	1,00%	2,89%
Ar	0,40%	0,49%
CH <sub>4</sub>	0,59%	0,77%

### 3.1.5. Projekto įtaka amoniako sintezės ciklo technologiniams parametrams

Siekiant nustatyti, kaip pasikeis gamykloje veikiantis sintezės ciklas įdiegus projektą, buvo atliktos simuliacijos su jau anksčiau aprašytu ciklo modeliu. Buvo išlaikomi tokie patys įvesties parametrai, išskyrus AVM sudėtį. Sintezės ciklo parametrų pokytis nurodytas 8 lentelėje. Simuliacijos srautų būsenos parametrai pateikti 6 priede.

**8 lentelė.** Amoniako sintezės simuliacijų prieš rekonstrukciją ir po rekonstrukcijos rezultatų palyginimas

Srauto parametras	Prieš rekonstrukciją	Po rekonstrukcijos	Skirtumas
TO601 temperatūra, °C	136	138	2
TO601 debitas, kg/h	370102	292572	77530
TO601 molinė sudėtis:			
H <sub>2</sub>	64,3%	63,6%	0,8%
N <sub>2</sub>	21,7%	22,9%	1,2%
NH <sub>3</sub>	2,2%	2,7%	0,5%
Ar	4,7%	4,6%	0,1%
CH <sub>4</sub>	7,1%	6,3%	0,8%
CDT603 temperatūra, °C	329	324	5
CDT603 mol sudėtis:			
H <sub>2</sub>	53,2%	52,8%	0,4%
N <sub>2</sub>	18,0%	19,5%	1,5%
NH <sub>3</sub>	15,5%	15,4%	0,0%
Ar	5,3%	5,2%	0,1%
CH <sub>4</sub>	8,0%	7,1%	0,9%
TO180 temperatūra, °C	54	52	2
NH <sub>3</sub> išgarintuvo 117 galia kW	2813	2253	560
F621 NH <sub>3</sub> mol dalis	8,9%	8,9%	0

CDTCOMP tūrio debitas, nm <sup>3</sup> /h (20°C, 1 atm)	667221	516244	150977
CDCOMP galia, kW	2412	1869	543
MV debitas į 603 šilumokaitį, kg/h	183369	137787	45582
Šilumokaičio 602 galia MW	32,2	25,4	6,8
Šilumokaičio 603 galia MW	47,8	35,9	11,9
Šilumokaičio 605 galia MW	9,7	7,6	2,1
NH <sub>3</sub> išgarintuvo 606 galia MW	11,92	9,01	2,91
NH <sub>3</sub> debitas į 606, kg/h	35500	27000	8500
NH <sub>3</sub> masės debitas, kg/h	68457	53061	15396
PD debitas, kg/h	5041	5054	13
Bendras ceche pagamintas NH <sub>3</sub> kiekis, kg/h	68457	68150	307

Atlikus pirmus simuliacijos skaičiavimus su naujos sudėties AVM cikle, nustatyta, kad dėl pasikeitusio šviežių dujų kiekio, sumažėjo cirkuliacinių dujų debitas (srautas CDTCOMP debitas sumažėjo 151000 nm<sup>3</sup>/h). Atliekant simuliaciją prapūtimo dujų kiekis nebuvo keičiamas. Metano dalis sraute TO601 nukrito iki 6,6 %, NH<sub>3</sub> molinė dalis ištekančiose iš reaktoriaus dujose išlieka panaši, o pagamintas amoniako debitas sumažėja iki ~53 t/h. Kompresoriaus cirkuliacinio laipsnio galia nukrito iki 1870 kW. Išlaikant tokią pačią srauto TO602 temperatūrą, 45582 kg/h sumažėjo pašildomo MV debitas. Kaip buvo apskaičiuota, naujai projektuojamoje linijoje bus papildomai pašildoma 20 t/h MV, likęs kiekis būtų kompensuojamas efektyviau panaudojant šilumos energiją po metanavimo skyriaus. Tokioje konfigūracijoje įdiegus naują projektą bendrai būtų pagaminama 68 t/h amoniako, t. y. toks pats kiekis kaip ir prieš rekonstrukciją. Esant tokiam režimui, našumas nebūtų padidintas, tačiau sintezės kompresorius vartotų mažiau energijos cirkuliaciniame ir ketvirtame laipsnyje. Cirkuliaciniame laipsnyje būtų sutaupyta 543 kW galios. Taigi bendrai sintezės kompresoriaus vartojama galia sumažėtų nemažiau 1,5 MW. Matome, jog sumažėtų ir energijos sąnaudos antrinėje kondensacijoje. Amoniako išgarintuve 606 po rekonstrukcijos 8,5 t/h sumažėja amoniako debitas iš šaldymo įrenginio. Tačiau, kaip buvo nustatyta anksčiau, naujoje technologinėje linijoje, šaldytuve M606, bus reikalingas papildomas amoniako kiekis norint atšaldyti dujų srautą ir atskirti susidariusį amoniaką. Apskaičiuota, jog į M606 reikalingas amoniako debitas yra lygus 23 t/h. Taigi apibendrinat gauname, jog po rekonstrukcijos papildomai susidarys apie 14,4 t/h dujinio amoniako. Siekiant įvertinti, kaip pasikeis šaldymo įrenginio darbas ir kokie papildomi energetiniai resursai bus reikalingi, buvo atlikti atitinkami skaičiavimai.

### 3.1.6. Šaldymo įrenginys

Buvo sukurta papildoma šaldymo skyriaus simuliacija. 37 paveikslėlyje pateikta amoniakinio šaldymo technologinė schema.

Horizontalios cilindrinės plėtimosi talpos 110-F, 111-F, 112-F tarpusavyje sujungtos galais. Skystas amoniakas iš rinktuvo 610 (srautas NH<sub>3</sub>-610) išduodamas į plėtimosi talpą 110-F. Į ją tiekiamas amoniakas iš 614 separatoriaus (kiekis įvertintas sraute NH<sub>3</sub>-610) ir vandenilio išskyrimo įrenginio (srautas NH<sub>3</sub>-V). Plėtimosi talpoje 110-F palaikomas slėgis 5,5 bar.

Dalis skysto amoniako iš 110-F išleidžiama į plėtimosi talpą 111-F, kurioje palaikomas slėgis lygus 2,4 bar. Kita amoniako dalis iš plėtimosi talpos 110-F naudojama: cirkuliacinių dujų šaldymui sintezės skyriuje šaldytuve 606; sintezės dujų šaldymui SD kompresoriaus šaldytuve 129-C; cirkuliacinių

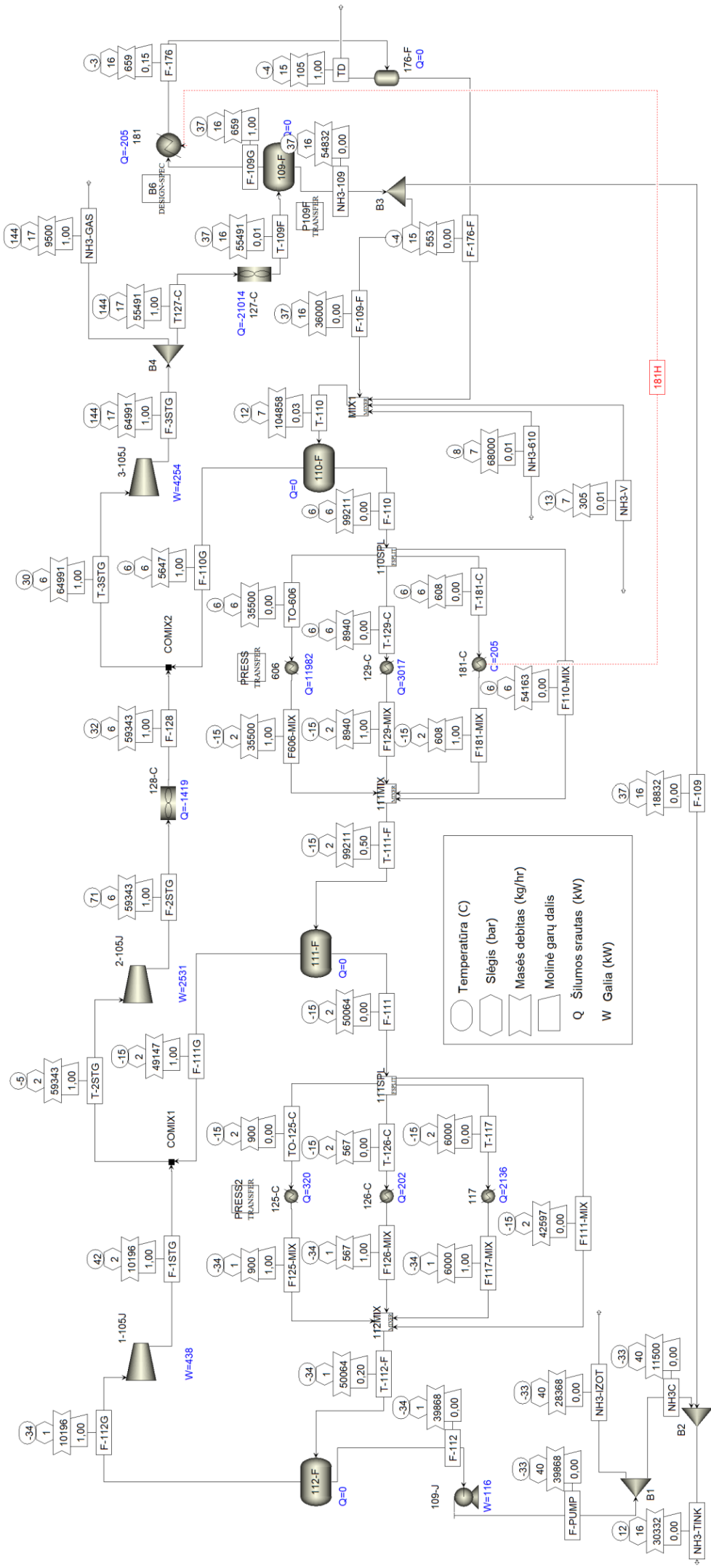


dujų šaldymui amoniakiniame šaldytuve 117-C; dar viena nedidelė dalis skysto amoniako nukreipiama į tankinių dujų šaldytuvą 181-C. Skystas amoniakas iš 111-F nukreipiamas: į 112-F, kurioje palaikomas amoniako slėgis ne daugiau kaip 1,05 bar ir atitinkamai amoniako virimo temperatūra pasiekama ne aukštesnės kaip minus 33 °C; į prapūtimo dujų šaldytuvą 125-C; į tankinių dujų šaldytuvą 126-C; į cirkuliacinių dujų aušintuvą 117-C.

Iš šaldytuvų 125-C, 126-C ir 117-C amoniakas patenka į žemesnio slėgio plėtimosi talpą 112-F. Slėgis talpoje 112-F ir atitinkamai amoniako kompresoriaus 105-J įsiurbime reguliuojamas keičiant turbinos sukimosi greitį. Iš talpos 112-F atšaldytas skystas amoniakas su temperatūra ~ -34 °C siurbliu 109-J išduodamas į atmosferinę amoniako saugyklą (srautas NH<sub>3</sub>-IZOT). Dujinis amoniakas iš plėtimosi talpų 110-F, 111-F, 112-F teka į kompresoriaus 105-J atitinkamai III, II ir I pakopų įsiurbimą. Išcentrinis kompresorius 105-J, skirtas dujinio amoniako, susidariusio verdant skystam amoniakui plėtimosi talpose 110-F, 111-F, 112-F, nusiurbimui, suspaudimui ir išdavimui į kondensatorių 127-C. Oru aušinamuose kondensatoriuose 127-C dujinis amoniakas atšaldomas, kondensuojasi ir patenka į rinktuvą 109-F. Po 3 suspaudimo laipsnio amoniako (srautas F-3STG) slėgis lygus 16,7 bar, temperatūra ~ 150 °C. Iš talpos 109-F skystas amoniakas išduodamas į 110-F arba į sumaišymo mazgą. Rinktuve 109-F kaupiasi nesikondensuojančios dujos, kuriose yra daug amoniako. Šio amoniako kondensavimui inertinės dujos atšaldomos amoniako šaldytuve 181-C iki -4 °C temperatūros, o susikondensavęs amoniakas separatoriuje 176-F atskiriamas nuo dujų. Amoniakas iš 176-F (srautas F-176-F) išduodamas į plėtimosi talpą 110-F, o inertinės dujos patenka į amoniako atplovimo įrenginį (srautas TD). Prieš kondensatorių 127-C yra linija dujinio amoniako išdavimui į bendrovės tinklą (srautas NH<sub>3</sub>-GAS). Išduodamas kiekis varijuoja tarp 6000 – 14000 kg/h. Skaičiavimams buvo panaudotas dažniausiai išduodamas kiekis 9500 kg/h. Technologinėje schemoje numatyta galimybė tiekti „šiltą“, -5 - 15 °C temperatūros skystą amoniaką į bendrovės tinklą (NH<sub>3</sub>-TINK). Šiam tikslui yra šalto ir šilto amoniako sumaišymo mazgas (B2), į kurį tiekiamas skystas, šaltas, 30 °C temperatūros amoniakas iš siurblio 109-J (srautas NH<sub>3</sub>C) ir šiltas, 40 °C temperatūros amoniakas iš rinktuvo 109-F (srautas F-109). Abu srautai susimaišo ir gautas skystas amoniakas išduodamas į bendrovės tinklą.

Kuriant šio skyriaus simuliaciją, amoniako debitai į šaldytuvus 125-C, 126-C, 129-C buvo nustatyti pagal cecho medžiagų balansą (900 kg/h, 567 kg/h, 8940 kg/h atitinkamai). Šių debitų vertės yra mažos, todėl šaldymo įrenginio skaičiavimų paklaida dėl jų nėra didelė (patikrinus su šiais debitaus nustatytus ir ciklo simuliacijose apskaičiuotus šiluminius srautus, buvo nustatyta, kad jų skirtumas labai nedidelis). Amoniako srautas į šaldytuvą 117-C buvo nustatytas pagal šilumos srautą ciklo simuliacijoje. Debitas į 181-C apskaičiuotas su „*design spec*“ funkcija nustatant, kad TD srauto temperatūra būtų lygi -4 °C. Amoniako kiekis į išgarintuvą 606 buvo nurodytas pagal anksčiau apskaičiuotą debitą sintezės ciklo prieš rekonstrukciją simuliacijoje (35,5 t/h). Šaldymo blokas buvo simuliuojamas nustatant išduodamo iš cecho amoniako kiekius pagal dažniausiai pasitaikantį scenarijų gamybos metu. Skysto amoniako debitas į tinklą (NH<sub>3</sub>-TINK) ~30 t/h, į izoterminę saugyklą ~28 t/h (NH<sub>3</sub>-IZOT), dujinio amoniako debitas ~9,5 t/h (NH<sub>3</sub>-GAS). Amoniako kompresoriaus poitropiniai koeficientai: I laipsniui 0,75, II laipsniui 0,78, III laipsniui 0,78. Kompresoriaus skaičiavimams buvo naudojamas politropinis GPSA metodas. Atlikus simuliacijos skaičiavimus, buvo nustatyta, kad I laipsnyje nuo 1 bar iki 2,4 bar suslegiama apie 10 t dujinio amoniako, kompresoriaus laipsnio galia lygi 442 kW, II laipsnyje nuo 2,4 bar iki 5,5 bar slegiama 59 t amoniako, galia reikalinga suspaudimui 2567 kW, III laipsnyje nuo 5,5 iki 16,7 bar slegiama 65 t amoniako, suspaudimo galia 4385 kW. Taigi esamos gamybos metu bendras dujinio amoniako kiekis šaldymo įrenginyje yra 65 t, o bendra suspaudimui reikalinga galia esant tokiam skysto amoniako paskirstymui šaldytuvuose yra 7223 kW.

Siekiant patikrinti, ar modelis esant tokiai konfigūracijai atitinka realią padėtį gamyboje pagal suvartojamą energiją, buvo paskaičiuota amoniako kompresoriaus 105-J turbinos generuojama galia. Žinoma, kad, esant panašiam apkrovimui ir anksčiau minėtam išduodamo skysto amoniako paskirstymo scenarijui, į kompresoriaus 105-J turbiną yra tiekama apie 42 – 43 t 40 bar slėgio garo, kurio temperatūra 362 °C. Po garo turbinos yra įrengta vakuuminė zona, kur garas yra kondensuojamas, todėl garo slėgis po turbinos sumažėja iki 25 kPa. Žinoma, jog garo turbinų naudingumo koeficientas būna apie 90 % esant pilnam aprovimui, jei apkrovimas sumažėja iki 80 %, efektyvumas išauga iki 96 – 97 % [40]. Atlikus skaičiavimus su 0,9 politropinio koeficiento verte ir anksčiau minėtais garo slėgio kitimo parametrais, buvo gauta, jog vartojant vidutinį kiekį, t. y. 42,5 t/h garo, turbinos generuojama galia yra lygi 7377 kW. Matome, jog parinkus apytikslį gamyboje suvartojamą garo kiekį ir šaldymo įrenginio darbo charakteristiką, kompresoriaus vartojama ir turbinos generuojama galia skiriasi tik 2 %. Iš to galima daryti išvadą, kad šaldymo bloko simuliacija pakankamai gerai apibūdina realiai veikiančią šaldymo technologinę liniją ir yra tinkama modeliuoti situaciją, kurioje skaičiavimams būtų nurodomi nauji, po rekonstrukcijos numatyti šaldymo bloko parametrai.



37 pav. Šaldymo bloko modelio prieš rekonstrukciją schema ir srautų parametrai „Aspen Plus“ programoje

Igyvendinus projektą, atsiras dar viena papildoma skysto amoniako linija iš talpos 110-F į amoniakinį šaldytuvą M606 (projektuojama linija). Šis amoniakas bus skirtas atšaldyti dujas prieš 4 SD suspaudimo laipsnį ir atskirti naujoje sintezės kolonoje susidariusį amoniaką. Kaip buvo įvertinta anksčiau, dujoms atšaldyti bus reikalingas papildomas 14,4 t/h amoniako debitas. Tai reiškia, kad kompresoriaus 105-J II laipsnio įsiurbime dujinio amoniako kiekis padidės 14,4 t/h. Siekiant įvertinti, kaip pasikeis suvartojama kompresoriaus galia, simuliacijoje numatytu kiekiu buvo padidinamas amoniako debitas į šaldytuvą 606. Kadangi orinis aušintuvas 128-C visuomet dirba maksimaliu režimu, kitai simuliacijai buvo priimta, kad jame šilumos kiekis sumažės tokiu pačiu dydžiu, t. y. 1419 kW.

Simuliacijoje prieš rekonstrukciją srauto NH<sub>3</sub>-TINK temperatūra buvo reguliuojama „šalto“ amoniako srautu „NH<sub>3</sub>C“ (nustatytas pastovus dydis 11,5 t/h) ir šaldymo įrenginio apkrovimu, srautu F-109-F. Padidinant F-109-F srautą, padidėja cirkuliuojančio amoniako kiekis šaldymo įrenginyje, dėl to padidėja energetinės sąnaudos kompresoriui 105-J, kondensatoriui 127-C, tačiau sumažėja srauto F-109 kiekis, todėl kinta išduodamo į tinklą amoniako NH<sub>3</sub>-TINK temperatūra. Atlikus šaldymo įrenginio simuliaciją su padidėjusiu dujinio amoniako kiekiu ir tokiu pačiu šaldymo įrenginio apkrovimu (F-109-F 36 t/h), buvo nustatyta, kad srautas NH<sub>3</sub>-TINK padidėjo iki 42795 kg/h (nes padidėjo kiekis į amoniako rinktuvą 109-F), šio srauto temperatūra nuo 12 °C pakilo iki 20 °C. Srauto NH<sub>3</sub>-IZOT kiekis sumažėjo iki 15914 kg/h. Gamyboje, tokiu atveju, būtų peržengiamos nustatytos išduodamo amoniako parametrų ribos. Amoniakas į tinklą NH<sub>3</sub>-TINK negali būti aukštesnės nei 15 °C temperatūros, o srauto NH<sub>3</sub>-IZOT kiekis į izotermą, negali būti mažesnis nei 18 t/h, nes šis srautas yra tiekiamas ilgu vamzdynu, kuriame esant per mažam debitui, skystas amoniakas pradeda virti ir susidaro slėgio svyravimai vamzdyne. Atlikus NH<sub>3</sub>-TINK srauto temperatūros ir šaldymo įrenginio apkrovimo korekcijas buvo gauti skaičiavimų rezultatai ir pokytis prieš/po rekonstrukcijos, kurie pateikiami 9 lentelėje. Simuliacijos schema su srautų parametrais pateikta 7 priede.

**9 lentelė.** Šaldymo įrenginio simuliacijų rezultatai

Parametras	Prieš rekonstrukciją	Po rekonstrukcijos	Po rekonstrukcijos optimizavus išdavimą	Pokytis prieš/po rekonstrukcijos	Pokytis prieš/po rekonstrukcijos (su optimizuotais parametrais)
I laipsnio galia, kW	438	436	420	2	18
NH <sub>3</sub> kiekis I laipsnio įsiurbime, kg/h	10196	10147	9774	49	422
Temperatūra I laipsnio įsiurbime, °C	-34	-34	-34	0	0
Temperatūra I laipsnio suspaudime, °C	43	42	42	1	1
II laipsnio galia, kW	2531	3118	3078	587	547
NH <sub>3</sub> kiekis II laipsnio įsiurbime, kg/h	59343	73677	72783	14334	13440
Temperatūra II laipsnio įsiurbime, °C	-5	-7	-7	2	2

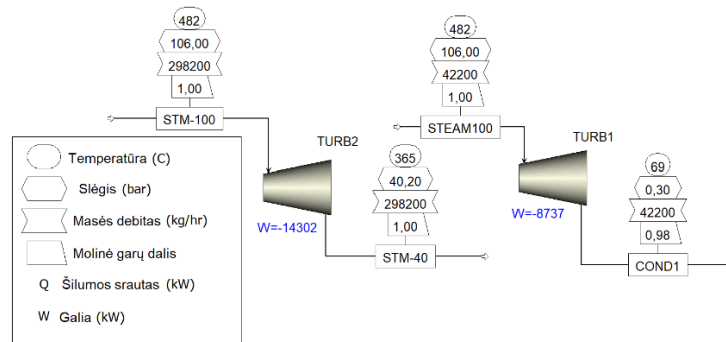
Temperatūra II laipsnio suspaudime, °C	71	68	68	3	3
III laipsnio galia, kW	4254	5405	5281	1151	1027
NH <sub>3</sub> kiekis III laipsnio įsiurbime, kg/h	64991	81223	79444	16232	14453
Temperatūra III laipsnio įsiurbime, °C	30	34	34	4	4
Temperatūra III laipsnio suspaudime, °C	144	150	149	6	5
F-128 temperatūra, °C	32	37	37	5	5
Kondensatoriaus 127-C galia, kW	21014	27493	26799	6479	5785
Bendra kompresoriaus 105-J galia, kW	7223	8959	8779	1736	1556
Šaldymo įrenginio apkrovimas pagal srauto F-109-F debitą, kg/h	36000	51500	44300	15500	8300
NH <sub>3</sub> kiekis III laipsnio įsiurbime, nm <sup>3</sup> /h (20 °C, 1 atm)	90976	113696	111207	22720	20231

9 lentelėje taip pat pateikiami simuliacijos metu apskaičiuoti parametrai optimizavus amoniako išdavimą, t. y. sumažinant apkrovimą pagal F-109-F srautą ir tiekiant daugiau „šilto“ amoniako į gamyklos tinklą, o į izotermą tiekiamo amoniako debitas sumažinamas iki 20 t/h (minimalus 18 t/h). Matome, jog įgyvendinus rekonstrukciją sintezės skyriuje, bendra kompresoriaus 105-J galia išaugs 1736 kW (optimizuoto išdavimo atveju 1556 kW). Kondensatoriaus 127-C galia padidės 6479 kW (optimizavus išdavimą 5785 kW). Įvertinus šaldymo įrenginio parametrus po rekonstrukcijos galima daryti išvadą, jog po rekonstrukcijos, sintezės dujų kompresoriuje bus sutaupoma mažiausiai 1,5 MW galios, tačiau kadangi reikės atskirti naujoje linijoje susidariusį amoniaką, kompresoriaus 105-J galia padidės apie 1,74 MW. Todėl padidės garo sąnaudos amoniako kompresoriaus turbinoje, o SD kompresoriaus turbinoje regulatoriaus pagalba pasikeis garo paskirstymas į kondensaciją ir 4,0 MPa garo kolektorių. Jei vertintume reikalingą energiją amoniako kompresoriui garo kiekiu, vartojamas 4,0 MPa garo debitas padidėtų 9,2 t/h.

### 3.1.7. Suvartojamo 100 atm garo kiekio pokytis po rekonstrukcijos

Sintezės dujų turbina turi tarpinio garo slėgio reguliatorių „ASCANIA“. Šio reguliatoriaus dėka, dalis turbinoje atidurbusio garo yra išduodama į garo kolektorių, kuriame palaikomas 4,0 MPa slėgis (šis garas vartojamas MV siurblio turbinai, MDEA tirpalo siurbliui, GDM mišiniui, procesinio kondensato distiliacijai, likusių kompresoriui turbinose, taip pat išduodamas į tarpgamyklinį tinklą), o kita

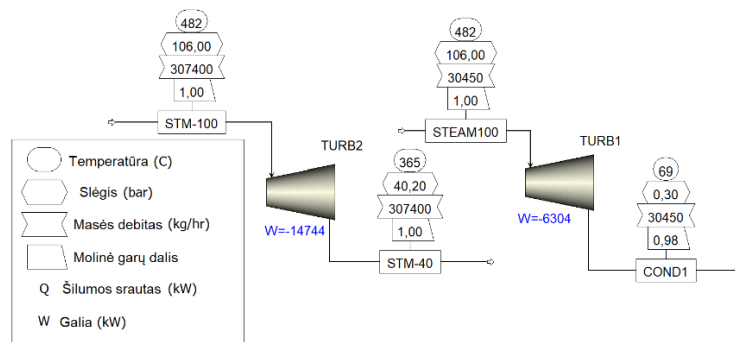
dalį nukreipiama į garo kondensatorių. Priimanant, kad kompresoriaus turbinos politropinis koeficientas yra lygus 0,9, buvo apskaičiuotas galios pasiskirstymas SD kompresoriuje, pagal tai kaip reguliatorius paskirto įtekantį į turbiną garą (naudojant STEAMNBS vandens parametrų duomenis). Šiuo metu SD kompresoriaus 103-J suminė vartojama galia yra apie 23 MW. Į turbiną patenka apie 340 t/h 105 bar slėgio perkaitinto, 482 °C temperatūros garo. Apie 42 t/h reguliatoriaus nukreipiama į kondensatorių, o likusi dalis, 298 t/h, į 40 bar slėgio kolektorių. 38 paveikslėlyje pavaizduotas SD kompresoriaus turbinos garo ir galios pasiskirstymas. Garas, kuris atlieka darbą kol slėgi nukrenta iki 40,2 bar, sugeneruoja 14,3 MW galią, o likęs garo kiekis nukreiptas į kondensatorių, 8,74 MW.



38 pav. SD kompresoriaus turbinos galios šaltinių pasiskirstymas

Įvykdžius planuojamą rekonstrukciją, SD kompresoriaus vartojama galia sumažės ne mažiau 1,5 MW. Apskaičiavus nustatyta, jog tokiu atveju, vartojamas 100 atm garo kiekis sumažės nuo 340,4 t/h iki 333,2 t/h, nes reikalingas garo debitas į kondensatorių sumažės nuo 42,2 t/h iki 35 t/h. Tačiau šiuo atveju dar nevertinamas papildomas 40 bar slėgio garo poreikis amoniako kompresoriaus 105-J turbinai.

Kompresoriui 105-J papildomai reikės 9,2 t/h 40 bar slėgio garo, todėl būtent toks kiekis prisidės prie garo įtekančio į SD kompresoriaus turbiną debito. Tačiau, kadangi garas skirtas kompensuoti 40 bar slėgio garo kiekį taip pat atlieka darbą SD kompresoriaus turbinoje, garo debitas į kondensatorių po 103-J turbinos sumažės 4,55 t/h. Apskaičiuota, jog norint pasiekti reikalingą 40 bar slėgio garo kiekį ir išlaikyti tokią pačią SD kompresoriaus galią, bendras 100 atm garo suvartojimas bus lygus 337,85 t/h, 307,4 t/h nukreipiant į 40 bar garo kolektorių, o 30,45 t/h tiekiant į kondensatorių (39 paveikslėlis).



39 pav. SD kompresoriaus turbinos galios šaltinių pasiskirstymas įvertinus bendrą suvartojamo garo balansą po rekonstrukcijos

Įvertinus garo perskirstymą, galima padaryti pagrindinę rekonstrukcijos naudą atspindinčią išvadą. Po rekonstrukcijos panaudojant reakcijos šilumą papildomai bus pagaminta 11 t/h 100 atm garo, taip pat pasikeitus energijos suvartojimui SD ir amoniako kompresoriuose, suvartojamo 100 atm garo kiekis sumažės nuo 340,4 iki 337,85 t/h, todėl susumavus gaunama, jog pagalbiniame katile reformingo skyriuje gaminamas 100 atm garo kiekis sumažės ne mažiau nei 13,55 t/h.

### 3.2. Finansiniai ir ekonominiai skaičiavimai

#### 3.2.1. Projekto įgyvendinimo kaštai ir finansavimo šaltiniai

Siekiant įvertinti planuojamą projektą ekonomine prasme, pirmiausia nustatomi projekto kaštai. Juos sudarys išlaidos patirtos įsigyjant naujus įrengimus, taip pat atsiskaitant už atliekamus montavimo ir parengimo eksploatavimui darbus. Šiuo atveju, diegiant inovaciją, bus keičiama tik technologija, todėl nebus vertinamas trumpalaikis turtas. Naujojo projekto realizavimui reikalinga papildoma amoniako sintezės kolona. Projektuojamas žemesnio slėgio sintezės blokas bus sudarytas ir iš daugiau įrenginių (šilumokaičiai, separatorius), todėl bus reikalingas ir naujas vamzdynas jungiantis visus bloko įrengimus, papildomas vamzdynas apšildymo sistemoms. Taip pat bus reikalinga nauja reguliavimo sistema (laidų tinklas elektriniams signalas perduoti, bei kontrolės – matavimo prietaisų suslėgto oro sistema). Planuojamo projekto kaštai pateikiami 10 lentelėje.

10 lentelė. Technologinių įrengimų vertė

Ilgalaikis turtas	Įsigijimo vertė, Eur	Įrengimo darbų vertė, Eur	Įrengimo darbų koeficientas
Sintezės kolona M601	1 800 000	720 000	1,4
Vamzdynas	500 000	150 000	1,3
Šilumokaitis M602	800 000	560 000	1,7
Katalizatorius	1 000 000	-	-
MV šildytuvas M603	200 000	160 000	1,8
Separatorius M608	280 000	112 000	1,4
Garų katilas M108	700 000	420 000	1,6
Sintezės kompresoriaus rekonstrukcija	500 000	400 000	1,8
Amoniakinis šaldytuvas M606	200 000	100 000	1,5
<b>Viso:</b>	<b>5 980 000</b>	<b>2 622 000</b>	-
<b>Bendra ilgalaikio turto vertė, Eur:</b>	<b>8 602 000</b>		

Lentelėje atskirai suskaičiuota visų aparatų įrengimo vertė. Jos skaičiavimui buvo panaudoti įrengimo darbų vertės koeficientai, kurie apibūdina, kiek kartų galutinė aparato, paruošto darbui, kaina skiriasi nuo įsigijimo vertės. Viso ilgalaikio turto vertės ir atitinkami įrengimo darbų koeficientai buvo gauti iš gamyklos. Katalizatoriaus įkrovimo darbai yra įvertinti sintezės kolonos M601 parengimo kaštuose. Įrengimo darbų kainoje yra įvertintas aparatų pamatų paruošimas, elektrinė dalis, šilumos izoliavimo darbai, matavimo prietaisų prijungimas, reikalingų aptarnavimui konstrukcijų sumontavimas, darbininkų darbas, darbų draudimo išlaidos.

Projekto kaštus sudarys investicijos į ilgalaikį turtą (10 lentelė). Projekto kaštams padengti bus naudojami du finansavimo šaltiniai. Vienas iš jų, įmonės akcininkų kapitalas, kitas, banko paskola, kurios

planuojamas atidavimo laikotarpis – 5 metai. Planuojama, kad 50 % biudžeto sudarys akcininkų kapitalas (4 301 000 Eur), o likusią dalį, paskola iš banko (4 301 000 Eur).

### **3.2.2. Tiesioginių gamybos kaštų skaičiavimas**

Pagrindinis amoniako cecho produktas yra skystas amoniakas, kuris išduodamas į gamyklos tinklą. Atlikus planuojamą rekonstrukciją, amoniako būtų pagaminama tiek, pat kiek ir prieš ją, 595 680 tonų per metus.

Buvo įvertinta kokio dydžio aktyvų reikės žaliavoms, technologijos energetikai, darbo užmokesčiams. Kaip pagrindinės žaliavos amoniako gamyboje yra išskiriamos gamtinės dujos, atmosferos oras ir vanduo. Gamtinės dujos gaunamos iš tinklo, oras iš aplinkos, o vanduo iš upės. Oras į technologiją įterpiamas kompresoriaus pagalba. Kadangi, kompresorius yra varomas garo turbinos, jo darbas yra įvertintas suvartojamų gamtinių dujų kiekiu skirtu šiluminei energijai. Iš upės gaunamas vanduo keliauja į vandens paruošimo skyrių, kur yra apdorojamas ir tiekiamas į gamybą, todėl vandens vienetas turi tam tikrus kaštus, kurie toliau bus įvertinti skaičiuojant proceso išlaidas energijai. Gamtines dujas AB „Achema“ perka biržos kaina. Pagal 2022 metų gegužės 29 dienos duomenis, gamtinių dujų kaina biržoje siekia 0,3084 Eur/m<sup>3</sup> [41]. Apskaičiuota, jog metinės išlaidos žaliavoms lygios 120,3 mln. Eur. 8 priede pateikiamos apskaičiuotos išlaidos žaliavoms.

Ceche yra 48 tiesiogiai su produkto gamyba susijusių darbininkai. Visi jie išskirstyti į 4 pamainas. Toks valandinis darbo užmokestis nustatytas įvertinus naktinį darbą ir viršvalandžius. Tiesiogiai su gamyba susijęs darbuotojas per metus uždirba apytiksliai 28 tūkst. Eur (brutto), per mėnesį dirba apie 182,5 valandos, tarp kurių, tam tikra dalis yra šventinėmis dienomis, bei naktimis. Įvertinus tokį darbo pobūdį, buvo gautas vidutinis valandinis atlyginimas. Įstatymo įpareigotas darbdavys už darbuotojus privalo mokėti 1,79 % bendro darbo užmokesčio. Amoniako gamyba vyksta visus metus be sustojimo, todėl skaičiuojant bendrą tiesiogiai su gamyba susijusių darbuotojų darbo užmokesčio fondą, buvo priimta, kad nepriklausomai nuo konkrečių žmonių, per metus 12 sąlyginių žmonių (t. y. pamaina) dirbs 8760 valandų per metus. Apskaičiuotas darbininkų užmokesčio fondas pateikiamas 9 priede. Planuojama, jog įgyvendinus projektą, darbuotojų darbo užmokestis nesikeis ir jis sudarys 1,37 mln Eur.

Toliau buvo įvertinta amoniako gamyboje suvartojamą elektros energiją. Ši energija reikalinga sukurti vandens, MDEA tirpalo, tepalų ir kitus siurblius, apšvietimui, apšildymui, kontrolės prietaisų veikimui, aušinančių ventiliatorių sukimui. Nustatyta, jog vidutiniškai cecho vartojama elektros galia yra 7 MW. Elektros energijos kainos duomenys buvo gautos gamykloje. Projektuojant naujos technologinės linijos parametrus, buvo nustatyta, jog energijos suvartojimas nesikeis ir sudarys 15,3 mln. Eur. 10 priede pateikiamos tiesioginės išlaidos elektros energijai.

Gamtinės dujos amoniako gamyboje naudojamos ne tik kaip žaliava, jos taip pat naudojamos kaip sudeginimo dujos gaunant reikalingą šiluminę energiją pirminiam metano konversijos procesui, taip pat garo gamybai ir įvairių srautų šildymui. 11 lentelėje pateikiamos išlaidos šiluminei energijai gauti.



**11 lentelė.** Tiesioginės išlaidos šiluminei energijai

Produktas	Gamybos apimtis, vnt.	Gamtinių dujų sunaudojimo norma, m <sup>3</sup> /t	Gamtinių dujų kaina, Eur/m <sup>3</sup>	Gamtinių dujų poreikis, m <sup>3</sup>	Energijos kaštai, Eur
<b>Prieš rekonstrukciją</b>					
Amoniakas	595680	350,00	0,3084	208 488 000	64 296 766
<b>Po rekonstrukcijos</b>					
Amoniakas	595680	329,08	0,3084	196 024 710	60 453 143

Kaip buvo apskaičiuota technologijos po rekonstrukcijos įvertinime, įgyvendinus projektą bus sutaupoma mažiausiai 13,55 t/h 100 atm garo. Tai reiškia, jog pagalbinis garo katilas turės gaminti mažiau garo ir todėl vartos mažiau gamtinių dujų. Gamykloje nustatyta, jog norint pagaminti 1 t 100 atm garo, reikia sudeginti 105 m<sup>3</sup> gamtinių dujų. Taigi per valandą bus sutaupoma 1422,75 m<sup>3</sup> gamtinių dujų. Kadangi per valandą pagaminama 68 tonos amoniako, 1 tonai amoniako bus sutaupoma 20,92 m<sup>3</sup> gamtinių dujų. Atlikus skaičiavimus, buvo nustatyta, jog po rekonstrukcijos šiluminei energijai išlaidos sumažės apie 3,8 mln. Eur per metus.

### 3.2.3. Netiesioginių gamybos kaštų skaičiavimas

Toliau įvertinamas su gamyba netiesiogiai susijusių išlaidų dydis. Šioms išlaidoms priskiriamas įrangos nusidėvėjimas, darbo užmokestis netiesiogiai su gamyba susijusiems darbuotojams, išlaidos įrenginių remontui, vidaus transporto išlaidos, pastatų remonto išlaidos, pagalbinių medžiagų kaštai. Vertinant įrengimų nusidėvėjimą, buvo skaičiuojamas tik naujų įrenginių nusidėvėjimas. Buvo pasirinkta nusidėvėjimo sumą skaičiuoti pagal tiesiogiai proporcingo nusidėvėjimo metodą, kuomet likvidavimo vertė visiems įrenginiams sudaro 4 % nuo įsigijimo vertės. Visų įrenginių amortizaciniai atskaitymai pateikiami 11 priede. Kitos netiesioginės išlaidos buvo įvertintos priimant, kad jos sudaro 10 % išlaidų vertės žaliavoms. Tokiu atveju likusių netiesioginių išlaidų dalis metams yra lygi 12 032 680 Eur. Šią sumą suapvaliname iki 12 mln. Eur. Ši suma, tai netiesioginiai gamybos kaštai prieš rekonstrukciją. Prie šios sumos pridėjus naujos įrangos nusidėvėjimo sumą, gauname netiesioginius gamybos kaštus po rekonstrukcijos, kurie yra lygūs 12 331 200 Eur. Netiesiogines išlaidas susumavus su tiesioginėmis išlaidomis, galima suskaičiuoti bendrus gamybos kaštus (12 lentelė).

**12 lentelė.** Gamybos kaštai

Kaštų rūšys	Gamybos kaštai, Eur
	Gaminys amoniakas
<b>Prieš rekonstrukciją</b>	
Pagrindinės medžiagos	120 326 804
Šiluminė energija technologijai	64 296 766
Elektros energija	15 330 000
Gamybos darbininkų užmokestis	1 366 560
Atskaitymai mokesčiams	24 188
Gamybinės netiesioginės išlaidos	12 000 000
Iš viso gamybos kaštų, Eur	199 977 758
Produkcijos gamybos planas, t/metus	595680
Gaminio gamybinė savikaina, Eur/t	335,7
<b>Po rekonstrukcijos</b>	

Pagrindinės medžiagos	120 326 804
Šiluminė energija technologijai	60 453 143
Elektros energija	15 330 000
Gamybos darbininkų užmokestis	1 366 560
Atskaitymai mokesčiams	24 188
Gamybinės netiesioginės išlaidos	12 331 200
Iš viso gamybos kaštų, Eur	196 134 135
Produkcijos gamybos planas, t/metus	595680
Gaminio gamybinė savikaina, Eur/t	329,3

### 3.2.4. Veiklos kaštai

Veiklos kaštai, tai išlaidos susijusios su gamybos administravimu. Veiklos kaštai apibūdina administracinių patalpų išlaikymo kaštus, produkcijos tiekimo tinklu išlaidas. Buvo priimta, kad veiklos kaštai sudaro 10 % gamybos kaštų.

$$n_{\text{veiklos.kaštai}} = 0,1 \cdot n_{\text{gamybos}}$$

$$n_{\text{veiklos.kaštai}} (\text{iki rekonstr.}) = 0,07 \cdot 199\,977\,758 = 7\,999\,110 \text{ Eur}$$

Planuojamas pagaminti produkto kiekis per metus 595680 t. Taigi prieš rekonstrukciją, veiklos sąnaudos tenkančios vienai tonai amoniako yra lygios 13,43 Eur. Gamybos pobūdis po rekonstrukcijos nepakinta, keičiasi tik energetiniai rodikliai. Todėl darome prielaidą, kad veiklos kaštai po rekonstrukcijos nekinta.

### 3.2.5. Finansinės ir investicinės sąnaudos

Kaip buvo paminėta anksčiau, pusė projekto biudžeto sudarys banke skolinti aktyvai. Priėmus, kad paskola bus atiduota 5 metų laikotarpyje, o metinės palūkanos bus lygios 3,4 %, buvo sudarytas palūkanų mokėjimo ir paskolos grąžinimo planas (12 priedas). Matome, jog investicijų sąnaudos yra labai nedidelės palyginti su gamybos kaštais. Todėl gaminio savikainos skaičiavimams priimame, jog investicinės veiklos sąnaudos 1 t amoniako bus lygios pirmų metų palūkanų dydžiui.

### 3.2.6. Gaminio savikaina

Žinodami gamybos, veiklos ir investicinės veiklos kaštus, galime paskaičiuoti 1 tonos amoniako savikainą.

13 lentelė. Produkto savikainos skaičiavimų rezultatai

Gaminys	Gamybinė savikaina, Eur/t	Veiklos sąnaudos, Eur/t	Investicinės veiklos sąnaudos, Eur/t	Pilnoji savikaina, Eur/t
<b>Prieš rekonstrukciją</b>				
Amoniakas	335,7	13,43	-	349,13
<b>Po rekonstrukcijos</b>				
Amoniakas	329,3	13,43	0,24	342,97

### 3.2.7. Grynujų pinigų srautų ir pelno skaičiavimas

Kadangi po rekonstrukcijos kinta tik energetiniai rodikliai, galime įvertinti sąnaudų pokytį po projekto įgyvendinimo. Skaičiavimų rezultatai pateikiami 13 priede. Matome, kad išlaidos pagrindinėms medžiagoms nekinta, nes po rekonstrukcijos pagaminamas toks pats kiekis produkto. Po rekonstrukcijos gaunamos papildomos pajamos tik dėl mažesnio energijos (garo pavidalu) suvartojimo. Dalį pajamų mažina papildomos išlaidos amortizacijai. Įvertinus papildomas pajamas, buvo apskaičiuoti projekto grynujų pinigų srautai, kurie pateikiami 14 priede.

### 3.2.8. Investicijų efektyvumo vertinimas

Efektyvumo rodikliai praktikoje naudojami kaip absoliutaus ir lyginamojo efektyvumo kriterijai lyginant investicinius projektus – efektyvius ir neefektyvius. Antroji grupė atmetama, o pirmoji tampa tolimesnio vertinimo objektu. Skaičiuojant projekto efektyvumo vertinimo rodiklius, būtina įvertinti laiko veiksni, todėl projekto grynuosius pinigų srautus reikia diskontuoti. Grynieji pinigų srautai diskontuojami pagal vidutinius svertinius kapitalo kaštus, t. y. diskonto norma bus lygi vidutiniams svertiniams kapitalo kaštams.

Vidutiniai svertiniai kapitalo kaštai – visų projekto investicijų finansavimo šaltinių kainų svertinis vidurkis:

$$KK = \sum_{i=1}^n w_i r_i$$

čia:  $w_j$  - finansavimo šaltinių dalis kapitalo struktūroje;  $r_i$  - finansavimo šaltinio kaina.

Kaip buvo minėta anksčiau, 50 % projekto biudžeto sudarys skolintas kapitalas, o likusi 50 %, akcininkų kapitalas. Nuosavo kapitalo kaina yra kapitalo savininkų pageidaujamas pelningumas. Priimame, kad nuosavo kapitalo kaina bus lygi 12 % nuo investuojamos sumos.

Skolinto kapitalo kaina (SKK) apskaičiuojama:

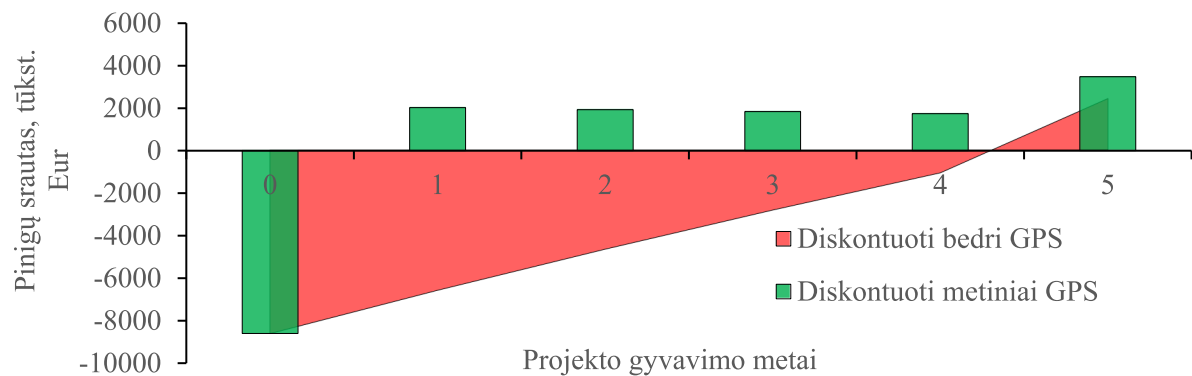
$$SKK = (1 - t) \times i$$

kur:  $t$  - yra pelno mokesčio tarifas 15 %,  $i$  – paskolos palūkanų norma.

Paskolos palūkanų norma yra lygi 3,4 %. Tuomet skolinto kapitalo kaštai bus lygūs 2,9 %. Taigi, vidutiniai svertiniai kapitalo kaštai planuojamam projektui bus lygūs 7,45 %.

$$KK = 0,5 \cdot 0,12 + 0,5 \cdot 2,9 = 0,0745$$

Žinant diskonto normą, toliau apskaičiuoti GPS ir diskontuoti GPS. Skaičiavimų rezultatai pateikiami 15 priede.



**40 pav.** Diskontuotų bendrųjų ir metinių GPS vertės skirtingais projekto gyvavimo metais

Vertinant projekto ekonominį tikslumą, skaičiuojami šie rodikliai:

- Diskontuotas investicijų atsipirkimo laikas (T),
- Grynoji esamoji vertė (GEV),
- Vidinė pelno norma (IRR)
- Pelningumo indeksas skaičiavimas (PI)

Pelningumo indeksas parodo santykinį projekto pelningumą arba dabartinę pelno vertę, tenkančią dabartinių išlaidų vienam piniginiam vienetui. Projektas yra priimtinas, jei PI yra didesnis už vienetą. Kuo jis didesnis, tuo projektas yra patrauklesnis. Visi apskaičiuoti rodikliai pateikiami 14 lentelėje.

**14 lentelė.** Projekto ekonominio vertinimo rodikliai

Rodikliai	Matavimo vienetai	Reikšmės
Diskontuotas atsipirkimo laikas	metai	4,3
Vidinė pelno (grąžos) norma (IRR)	%	17%
Grynoji esamoji vertė (GEV)	Eur	2 423 558
Pelningumo indeksas (PI)	koeficientas	1,28

Matome, jog projektas atsiperka per 4,3 metų, vidinė pelno norma yra didesnė už vidutinius svertinius kapitalo kaštus, o GEV yra teigiamas dydis. Įvertinę gautus rodiklius, galima daryti išvadą, jog projektas yra priimtinas.

### 3.2.9. Lūžio taško skaičiavimas

Lūžio taškas - tai tokia gamybos ir pardavimų apimtis, kuriai esant bendrosios pajamos lygios bendriesiems gamybos kaštams (kintamų ir pastovių kaštų sumai), o įmonės pelnas lygus nuliui. Nėra duomenų, kokia pelno dalis po trąšų pardavimo gamykloje tenka amoniako cechui, todėl gaminio kaina lūžio taško skaičiavimams buvo priimta lygi 400 Eur/t. Žinoma, jog amoniako savikaina po rekonstrukcijos yra lygi 329 Eur/t.

**15 lentelė.** Lūžio taško skaičiavimų rezultatai

<b>Rodikliai</b>	<b>Amoniakas</b>
Pastoviųjų kaštų suma, priskirta gaminiui, Eur	8 602 000
Gaminio kaina, Eur	400
Gaminio kintamieji kaštai, Eur	329
Lūžio taškas, t	121 155
Pardavimų planas, t	595 680

**3.2.10. Pagrindiniai projekto ekonominiai rodikliai**

Pagrindiniai pelningumo ir gražos rodikliai išreiškiami procentais. Visos jų reikšmės ir pokyčiai nurodyti 16 lentelėje.

**16 lentelė.** Projekto finansiniai ekonominiai rodikliai

<b>Rodikliai</b>	<b>Baziniais metais</b>	<b>Projekte</b>	<b>Pokytis</b>
Amoniako pardavimo apimtis, tonomis 5 metais	595680	595680	0
Amoniako kaina už toną, Eur	400	400	0
Pardavimų pajamos, tūkst. Eur	238272	238272	0
Gamybos kaštai, tūkst. Eur	199978	196134	-3843,623
Gaminio pilnoji savikaina, Eur/t	349,13	342,97	-6,16
Grynasis pelnas, tūkst. Eur	25584	28876	3291,9
Papildomas pelnas įgyvendinus projektinius sprendimus, tūkst. Eur	-	3292	-
Investicijų apimtis, tūkst. Eur	-	8602	-
Bendras pelningumas, %	16,1	17,7	1,6
Grynasis pelningumas, %	10,7	12,1	1,38
Investicijų graža, %	-	38,3	-
Projekto kapitalo kaštai, %	-	7,45	-
Projekto investicijų diskontuotas atsipirkimo laikas, metais	-	4,3	-
Projekto grynoji esamoji vertė, tūkst. Eur	-	2424	-
Vidinė pelno norma, %	-	16,5%	-
Pelningumo indeksas	-	1,282	-

**3.3. Aplinkosauginis vertinimas****3.3.1. Proceso aprašymas**

Į sintezės aukšto slėgio kontūrą iš sintezės dujų kompresoriaus kartu su dujomis, dalyvaujančiomis amoniako susidarymo reakcijoje, patenka ir nereikalingos, inertinės dujos. Gamybos proceso metu, inertinių dujų koncentracija aukšto slėgio kontūre didėja. Inertinės dujos iš cirkuliacinio kontūro šalinamos per pastovaus prapūtimo liniją. Pastovaus prapūtimo dujų sudėtyje yra daug degių dujų, todėl jos gali būti naudojamos gamybos procese kaip kuras. Tačiau pastovaus prapūtimo dujų sudėtyje taip pat yra ir iki 10 % amoniako, bei 62 % vandenilio. Todėl prapūtimo dujos iki sudeginimo yra valomos

nuo amoniako ir vandenilio. Tai atliekama vandenilio atskyrimo bloko įrengimuose. Pastovaus prapūtimo dujos nuo amoniako valomos vandeniui. Išvalytose dujose amoniako randama ne daugiau 50 ppm. Pastovaus prapūtimo dujose, perėjusiose pusiau laidžias membranas, vandenilio lieka iki 17 %. Šios sudėties dujos sudeginamos kaip kuras pagalbinio garo katilo krosnyje metano konversijos skyriuje. Sumažėjus skysto amoniako slėgiui nuo ~220 MPa iki ~1,5 MPa, skysto amoniako rinktuve iš amoniako išsiskiria ištirpusios dujos. Šaldant amoniaką, jis iš vienos talpos pilamas į kitą, kurioje yra vis mažesnis slėgis. Mažėjant slėgiui mažėja dujų tirpumas skystame amoniake, todėl dujos išsiskiria iš amoniako. Šios dujos vadinamos tankinėmis dujomis. Jose yra iki 13 % amoniako. Visos tankinės dujos nukreipiamos į vandenilio atskyrimo bloką amoniako pašalinimui. Išvalytos nuo amoniako, dujos sudeginamos kaip kuras metano konversijos skyriuje. Sustojus amoniako gamybai, nutraukiamas dujų tiekimas. Iš aukšto slėgio kontūro darbinės dujos išleidžiamos į fakelą, kuriame sudega. Fakelo įrenginys priklauso metano konversijos skyriui, todėl čia jo išmetimai nevertinami.

### **3.3.2. Bendrieji duomenys**

Sintezės dujų gamyboje pagrindinė naudojama žaliava yra gamtinės dujos. Apie 95 % gamtinių dujų sudaro metanas, kuris pagal CLP reglamentą priskiriamas labai degioms medžiagoms. Ši žaliava taip pat yra ir energijos reikalingos procesui šaltinis. Duomenys apie produkciją, kuro, energijos suvartojimą ir žaliavas pateikiami 16 – 18 prieduose.

### **3.3.3. Atliekos**

Sintezės skyriuje keičiant mechanizmų tepalus, atidirusius katalizatorius, nuolatos prižiūrint gamyboje naudojamus įrenginius, susidaro įvairios atliekos. Tokios atliekos rūšiuojamos ir laikomos tam skirtose identifikuotose vietose, bei taroje. Išrūšiuotos atliekos perduodamos į atliekų saugojimo vietas. Taip pat atliekos gali būti atiduodamos specialioms atliekų tvarkymo įmonėms. Naudojamame katalizatoriuje yra pereinamųjų metalo oksidų, kurie gali būti išgaunami ir naudojami tolimesniam perdirbimui. Panaudoto katalizatoriaus keitimas vyksta kas tam tikrą laikotarpį. Atidirbęs katalizatorius yra gražinamas gamintojui, kuris pakartotinai perdirba metalus ir kitas sudėtines dalis. Atliekų sąrašas ir jų tvarkymo būdai nurodyti 19 priede.

Redukuojant naują katalizatorių susidaro amoniako vanduo. Jis vamzdžiais tiekiamas į amoniako vandens cechą. Ruošiant amoniako peršaldymo bloką remontui, visas jame esantis amoniakas tiekiamas į skysto amoniako sandėlius, esančius amoniako vandens ceche. Prapūtimai azotu vykdomi išmetant dujas į fakelo įrenginį.

### **3.3.4. Išmetimai į orą sintezės skyriuje**

Ruošiant įrengimus remontui, jų vidinės ertmės prapučiamos azotu nuo degių dujų. Prapūtimo dujos išmetamos per vietinę žvakę į atmosferą (teršalų išmetimo kodinis Nr. 392). Jos techninės charakteristikos surašytos 20 priede. Paleidžiant cechą, po ilgesnio negu 24 val. stovėjimo, darbui pajungiamas paleidžiamasis dujų kaitintuvas. Jo vamzdiniai gyvatukai kaitinami atvira ugnimi. Paleidžiamojo dujų kaitintuvo viduje deginamos gamtinės dujos. Susidarę dūmai išmetami į kaminą (kodinis Nr. 353). Jo techniniai duomenys aprašyti 20 priede. Visi išmetamų į aplinko orą teršalų kiekiai nurodyti 21 priede.

### **3.3.5. Aplinkosaugos vertinimo apibendrinimas**

Atlikus amoniako sintezės skyriaus poveikio aplinkai vertinimą, galime teigti, jog proceso metu nesusidaro dideli kiekiai kietos agregatinės būsenos atliekų, nes pagrindinės tokio tipo atliekos yra katalizatoriai, kurie yra perdirbami. Taip pat nesusidaro ir pavojingų nuotekų, tačiau išmetami tam tikri taršalų kiekiai į orą cecho paleidimo metu.

## **3.4. Statybiniai sprendimai**

### **3.4.1. Bendroji dalis**

Amoniako sintezės skyriaus technologinės linijos modernizacija vykdoma Jonalaukio kaime, Jonavos rajone, AB „Achema“ teritorijoje. Įmonės sklype įrengti geležinkelio bėgiai, taip pat teritorijoje išasfaltuoti keliai, kuriais naudojasi sunkiasvoris autotransportas, rangovai privažiavimams prie bendrą gamyklinių vamzdynų, taip pat įmonės darbuotojai. Šalia asfaltuotų kelių yra įrengti šaligatviai. Jie yra apie 1 m pločio ir skirti darbuotojams patekti iki darbo vietos. Amoniako sintezės skyriaus technologiniai įrengimai yra išdėstyti 27336 m<sup>2</sup> plote. Sklypas išasfaltuotas dėl patogaus privažiavimo prie įrengimų. 22, 23 prieduose pateikiami amoniako cecho sklypą ir esančių pastatų, įrengimų charakterizuojantys parametrai.

### **3.4.2. Bendrųjų pastato inžinerinių sistemų ir technologinės įrangos sprendimai**

Siekiant kuo efektyviau panaudoti sklypo plotą, visas sklypas yra padalintas į atskirus korpusus. Kiekvienam įrenginiui yra priskirta tam tikra ploto dalis, taip užtikrinant esamą vietą praėjimui tarp įrenginių, taip pat vietą, skirtą kiekvieno įrenginio aptarnavimui. Vidutiniškai įrenginiai minimaliai turi 3 m atstumą vienas nuo kito. 24 priede pateiktas įrenginių, sudarančių technologinę liniją, sąrašas. Pagrindinės inžinerinės sistemos esančios sklype: vandentiekio, gamtinių dujų ir elektros įvadai. Šios sistemos pavaizduotos sklypo plane. Nagrinėjamo skyriaus įrenginių vaizdas iš šono ir iš priekio pavaizduotas atitinkamuose brėžiniuose, vaizdas iš viršaus visų cecho įrenginių komponavimo brėžinyje, kuriame raudonai pažymėti nauji įrenginiai. Nuspręsta, jog jie būtų statomi tarp šaldymo ir metanavimo blokų. Toks išdėstymas paringtas dėl patogaus skysto amoniako linijų įrengimo, taip pat trumpiausio vamzdynų ilgio nuo naujų įrenginių iki sintezės dujų kompresoriaus. Dar vienas svarbus aspektas, lėmęs tokios pozicijos pasirinkimą, tai šalia esančioje estakadoje nutiesti maitinančio vandens ir garo kolektoriai, prie kurių būtų prijungtos atitinkamos naujos linijos.

Naują įrangą sudaro: sintezės kolona M601; šilumokaitis M602; MV šildytuvas M603; separatorius M608; garo katilas M108; amoniakinis šaldytuvas M606.

#### **4. Darbuotojų sauga ir sveikata**

Šiame skyriuje aptariama esamos gamybos darbų saugos situacija. Rekonstravus gamybą neatsiranda papildomų grėsmių rūšių. Taigi ir po projekto įgyvendinimo, siekiant apsaugosi darbuotojų sveikatą, bus naudojamos tos pačios prevencinės priemonės ir principai.

##### **4.1. Projektuojamo objekto charakteristika**

Naujai projektuojamas objektas – tai papildomas amoniako sintezės blokas. Nauji įrengimai statomi lauke arti kompresijos skyriaus, taip siekiant sumažinti vamzdynų ilgį. Amoniako sintezė vyksta panaudojant azoto ir vandenilio mišinį (santykiu 1:3). Procesas vyksta aukštame slėgyje (apie 15 MPa projektuojamame bloke ir apie 22 MPa esamame sintezės cikle). Pralaidų metu gali susidaryti sprogūs vandenilio – oro mišiniai, į aplinką gali patekti dujinis ar skystas amoniakas, taip pat svarbu paminėti, jog susidarant amoniakui išsiskiria didelis šilumos kiekis.

Amoniako sintezės skyriuje galimi rizikos veiksniai: aukštas dujų srauto slėgis (iki 23 MPa); karštas vanduo (iki 315 °C temperatūros); elektriniai įrenginiai; karšti ir šalti indų ir vamzdynų paviršiai; triukšmas; chemiškai aktyvios medžiagos; degios ir sprogios medžiagos.

Remiantis specialiųjų žemės naudojimo sąlygų įstatymo priedu, sanitarinės apsaugos zonos dydis yra 500 m už įmonės teritorijos [42].

##### **4.2. Profesinės rizikos vertinimas**

Rizikos vertinimas atliekamas šiais etapais: parengiamieji darbai; rizikos veiksnių tyrimas; rizikos dydžio nustatymas; rizikos sumažinimas arba pašalinimas; rizikos stebėjimas.

Norint įvertinti profesinę riziką, reikėtų pradėti nuo rizikos veiksnių identifikavimo. Tai nuodugni kenksmingų veiksnių darbo vietoje analizė. Nustatyta, jog darbo vietoje darbuotojas veikiamas ergonominiais, fizikiniais, cheminiais ir fizikiniais veiksniais [43].

Visi pagrindiniai kylantys pavojai surašyti projektuojamo objekto charakteristikoje. Siekiant išvengti pavojaus ir užtikrinti saugias darbo sąlygas, kiekvienas darbuotojas privalo: vykdyti saugios eksploatacijos instrukcijų reikalavimus; visą laiką būti atidus ir atsargus; darbo metu turėti dujokaukę ir apsauginį šalną; dėvėti darbui tinkamus drabužius ir avalynę, bei kitas apsaugines priemones; gamybinėse patalpose naudoti šalną, akinius ir kur reikalinga, garsą izoliuojančias priemones; žinoti ir laikytis saugos ženklinių reikalavimų; neužsiimti pašaliniais darbais; visada suteikti pirmąją pagalbą; neleisti pažeisti saugos darbe kitiems, dirbantiems jo darbo vietoje. Profesinės rizikos vertinimo tikslas yra ištirti galimą riziką darbe ir numatyti prevencijos priemones. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis įvertinimas pateiktas 25 priede [44], [45], [46], [47], [48], [49]. Norint nustatyti pastatų, patalpų, išorinių įrenginių kategorijas pagal sprogimo ir gaisro pavojų, pirmiausia atsižvelgiama į medžiagų gaisrinio pavojingumo rodiklius, kurie pateikiami 26 priede. 27 priede pateikiamos nustatytos amoniako sintezės lauko aikštelės, centrinio valdymo pulto patalpos administraciniame pastate ir kompresorinės pastato kategorijos pagal gaisro ir sprogimo pavojų. Įvertinant vykstančius procesus ir naudojamas medžiagas, minėtos erdvės, atitinkamai pagal sprogios aplinkos susidarymo priežastis ir dažnumą, priskiriamos sprogimui pavojingoms zonoms.



## Saugi gamyba

Norint, jog gamybos procesas būtų saugus, būtina įvertinti procesus vykšančius naujajame bloke. Būtina atsižvelgti, kad procese dalyvaus didelis kiekis degių ir žmonėms kenksmingų medžiagų. Šalia technologinių įrenginių gali susidaryti pralaidos, kurių metu išsiveržia didelis kiekis žalingų medžiagų, gali susidaryti sprogūs mišiniai ar kilti gaisrai. Dėl technologijoje naudojamų elektrinių įrengimų, atsiranda elektros srovės pavojus. Siekiant, jog tokioje aplinkoje kiekvienas darbuotojas išliktų sveikas ir saugus, nepriklausomai nuo jo pareigų ar lyties, visi darbuotojai privalo būti apmokyti ir instrukuoti, o darbai vykdomi pagal darbo planus ir instrukcijas.

Dirbant privaloma laikytis sekančių reikalavimų: kiekvienas cecho darbuotojas privalo turėti asmeninę pažymėjimą, leidžiantį dirbti savarankiškai; darbo vietoje esančiose instrukcijose ir reglamentuose, atsiradus procesų pokyčiams, nustatyta tvarka privaloma vykdyti pakeitimus ar papildymus; darbo vietoje privalo būti darbo vietos instrukcijos, visos reikalingos technologinės schemas, taip pat visos privalomos darbų saugos ir priešgaisrinės saugos instrukcijos; užtikrinti kontrolinių matavimo prietaisų, automatinio reguliavimo sistemų, signalizacijos ir blokuočių tvarkingą techninę būklę; užtikrinti vamzdynų ir įrengimų tvarkingą techninę būklę; periodiškai tikrinti saugos vožtuvų būklę; visus remonto darbus vykdyti pagal numatytas instrukcijas; aptarnaujantis personalas privalo periodiškai tikrinti mašinų ir vamzdynų vibracijas, pastoviai kontroliuoti besisukančių mechanizmų darbą; rūkyti tik tam skirtose vietose; vietose, kur galimas sprogimo pavojus, nenaudoti prietaisų galinčių sukelti kibirkščiavimą; šaltuoju metų laikotarpiu, privaloma palaikyti nepertraukiamą aparatų, vamzdynų, matavimo ir automatikos prietaisų apšildymą; turi būti užtikrintas visų elektros įrenginių žemiminimas; lengvai užsidegančias medžiagas laikyti tam skirtose vietose; visi darbuotojai privalo būti aprūpinti reikalingomis asmeninėmis priemonėmis, taip pat turi būti užtikrintas efektyvus jų naudojimas; privaloma periodiškai tikrinti priešgaisrinių sistemų veikimą.

Siekiant apsaugoti žmonių sveikatą ir įrengimų būklę, nagrinėjamame skyriuje yra įrengti apsauginiai vožtuvai, kurių srautai sujungiami į vieną apsauginę talpą. Taip pat proceso srautai ir įrengimų darbas yra nuolat kontroliuojamas matavimo prietaisų, reguliuojančių vožtuvų pagalba. Naudojamos termostatos visuose srautų vamzdynuose, taip pat aparatuose. Jos indikuoja srauto ar aparato korpuso temperatūrą. Taip pat vamzdynuose ir visuose aparatuose yra įrengti monometrai. Reguluojančių vožtuvų pagalba yra valdomas slėgis, skystų medžiagų lygis talpose, srautų debitai.

### 4.3. Elektrosauga

Svarbu įvertinti erdves, kuriose dirbs elektriniai įrenginiai. Erdvėse, kur gali susidaryti sprogi aplinka, visi elektros įrenginiai privalo būti parinkti pagal „specialiųjų patalpų ir technologinių procesų elektros įrenginių taisyklės“. 27 priede pateikti objektai su priskirtomis zonomis pagal sprogimo pavojų. Renkant elektrinį įrenginį, kuris dirbs 2 zonoje pagal sprogimo pavojų, jis turi priklausyti II įrangos grupei ir būti 3G kategorijos. Tai reiškia, kad toks įrenginys būtų tinkamas naudoti tokioje aplinkoje, kur gali susidaryti užsiliepsnojančių dujų, garų arba lašelių ir oro mišinių [50].

Svarbu, jog visi 400 V ir aukštesnės įtampos kintamosios srovės elektriniai įrenginiai, taip pat 440 V ir aukštesnės įtampos nuolatinės srovės įrenginiai būtų įžeminti ar įnulinti. Jei elektriniai įrenginiai dirba pavojingose ir labai pavojingose patalpose ar lauke, 50 V ir aukštesnės įtampos kintamosios srovės ir aukštesnės kaip 75 V įtampos nuolatinės srovės įrenginiai taip pat privalo būti įžeminti arba įnulinti.

Žmogus pradeda jausti 0,5 – 1,5 mA srovę. Tekant 10 – 15 mA srovei prasideda raumenų spazmai. Tekant 20 – 25 mA srovei paralyžiuojamos raumenys, jaučiasi stiprūs skausmai sąnariuose. 90 – 100 mA srovė yra mirtina.

#### **4.4. Darbo higiena**

Darbo higiena – tai sritis, tirianti darbo proceso ir gamybinės aplinkos veiksnių poveikį žmogaus organizmui ir numatanti priemones profesiniam susirgimui išvengti. Kiekvienai darbo vietai yra nustatomi higieniniai ergonominiai reikalavimai. Turi būti įvertinta kenksmingos darbo aplinkos veiksniai bei darbo proceso organizavimo būdai. Darbo kenksmingumas įvertinamas pagal darbo aplinkos oro cheminės taršos ir kenksmingų fizikinių, biologinių veiksnių rodiklius.

Cheminės nuodingos medžiagos gali patekti į žmogaus organizmą kvėpuojant, kartu su vandeniu, maistu, per odą ir jį apnuodyti. Didžiausia tikimybė apsinuodyti yra įkvėpiant su oru nuodingų dujų arba nesilaikant asmeninės higienos reikalavimų.

Darbo aplinkos oro užterštumas chemine medžiaga turi būti kiek galima mažesnis net ir tais atvejais, kai cheminės medžiagos koncentracija neviršija jos ribinio dydžio. Tai labai svarbu, jei darbuotoją veikia kelios cheminės medžiagos vienu metu arba jų poveikyje yra dirbamas fiziškai sunkus darbas. Nustatyti cheminių medžiagų ribiniai dydžiai yra tokie, kad beveik visi žmonės gali dirbti, nepatirdami cheminės medžiagos poveikio sveikatai [44]. 28 priede pateikiamos visos pagrindinės naudojamos medžiagos projekte ir jų ribinės koncentracijos.

Norint išvengti pavojų, darbuotojai apmokinami pirmos pagalbos ir instruktuojami kaip naudotis apsaugos priemonėmis prieš pradėdant darbą. Remiantis HN98:2014 [47], nustatoma regos darbų kategorija ir projektuojamo objekto norminė apšvieta. Duomenys pateikti 29 priede. Svarbūs darbo patalpos šiluminiai parametrai yra: oro temperatūra, santykinis oro drėgnumas bei oro judėjimo greitis. Atsižvelgiant į metų laiką (šiltasis ar šaltasis), darbų kategoriją ir darbo patalpos šiluminius parametrus, sudaromos darbo patalpoms komfortinės sąlygos [51] (30 priedas). Centriniam valdymo pulte operatoriai atlieka lengvą Ib kategorijos darbą, kadangi patiriamos nedidelės fizinės įtampos sėdint ar vaikstant.

#### **4.5. Gaisrinė sauga**

Gaisrinė sauga nustato reikalingus sprendimus dėl gaisrų ir sprogimų prevencijos. Projektuojamoje amoniako sintezės technologijoje, galimi skysčių ir dujų gaisrai. Norint išvengti gaisro ar jo plitimo, pasitelkiamos tokios priemonės: gesintuvai; gaisriniai hidrantai; dėžės su smėliu ar sorbentu; gaisrinės saugos sistemos. Vandentiekio tinklas turi būti techniškai sutvarkytas. Kiekvienas darbuotojas turi būti apmokytas pagal gaisrinės saugos instrukcijų reikalavimus. Darbuotojai privalo dirbti tik su tvarkinga darbo įranga, žinoti pagrindines naudojamų ir susidarančių medžiagų pavojingumo charakteristikas, baigus darbą turi susitvarkyti darbo vietą ir išjungti elektrinius prietaisus. 31 priede nurodyta, kokią medžiagą reikia naudoti gesinant skirtingų klasių gaisrus. Gesintuvai turi būti laikomi lengvai prieinamose ir matomose vietose. Statomi gaisrinių čiaupų spintelėse arba prie jų. Laikomi taip, kad matytųsi užrašai. Gesintuvų tipas ir skaičius nustatomas atsižvelgiant į galimo gaisro klasę, gesinimo medžiagos tinkamumą gaisrui gesinti, maksimalų gesinimo plotą, patalpų pavojingumo gaisrui ir

sprogimui kategoriją, jose naudojamų ir laikomų medžiagų fizikines ir chemines savybes [52]. Projektuojant šią liniją, yra reikalingi: nešiojami miltelių bei putų gesintuvai; vandens hidrantai; smėlio dėžės su kastuvais bei nedegiu audiniu; priešgaisrinis azotas vandenilio dujų gesinimui. Saugos priemonės dirbant su gesintuvais: putų gesintuvais draudžiama gesinti elektros įrenginius; naudojantis putų gesintuvu, saugotis, kad nepatektų į akis; naudojantis miltelių gesintuvais, naudoti respiratorius ir akinius; naudojantis angliarūgštės gesintuvais, mūvėti pirštines, nes gesintuvas stipriai atšąla.

Evakuacinis planas pakabinamas gerai matomose vietose, kiekviename pastato aukšte. Pagrindinis evakuacijos kelias turi būti pažymėtas ištisine linija, atsarginis punktyru. Pagrindinį evakuacijos kelią žmonių evakavimo plane būtina nurodyti per laiptines, apsaugotas nuo dūmų ir vedančias į pirmą pastato aukštą. Kompresorinės evakuacijos planas nurodytas 32 priede.

## Išvados

1. Remiantis literatūros šaltiniais, buvo atlikta pagrindinių amoniako gamybos aspektų ir naudojamų technologijų analizė. Aptarta sintezės proceso kinetika, taip pat apžvelgtos naujausios amoniako gamybos bei panaudojimo tendencijos. Padarytos išvados, jog amoniako gamyba tik augs dėl didėjančio vartojimo ir papildomų panaudojimo būdo energetikoje. Artimiausiu metu įmonės gaminančios amoniaką pagal tradicinę technologiją, privalės keisti gamybos būdus mažindami šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimus.
2. Buvo sukurti gamykloje veikiančios amoniako sintezės ciklo ir šaldymo skyrių modeliai „Aspen Plus“ programoje. Atlikus simuliacijas buvo įvertinta veikianti technologija ir modelio skaičiavimų atitikimas. Naudojant kinetinius duomenis, buvo suprojektuota nauja technologinė amoniako sintezės linija, kuri būtų įdiegta tarp trečio ir ketvirto sintezės dujų suslėgimo laipsnių prieš sintezės dujoms patenkant į esamą amoniako sintezės skyrių. Nustatyta, jog naujoje sintezės kolonoje bus kombinuojamas geležies ir rutenio katalizatoriai, o katalizinės zonos tūris lygus 9,17 m<sup>3</sup>. Taip pat įvertinti technologinių parametru pokyčiai po rekonstrukcijos. Įgyvendinus projektą, bus reikalinga sintezės kompresoriaus ketvirto laipsnio darbo rato rekonstrukcija. Sinezės kompresoriaus vartojama galia sumažės 1,0 MW, o amoniako kompresoriaus galia padidės 1,8 MW. Buvo nustatyta, kad įgyvendinus projektą, esant tokiam pačiam cecho apkrovimui, 100 atm slėgio garų vartojimas ceche sumažėtų 2,55 t/h, taip pat panaudojus šilumą po naujos sintezės kolonos, būtų pagaminta 11 t/h garų (100 atm). Sudeginamų gamtinių dujų kiekis per metus sumažėtų 12,5 mln. m<sup>3</sup>.
3. Atlikus visus skaičiavimus, buvo suprojektuota ir nubraižyta modernizuoto amoniako sintezės proceso technologinė schema.
4. Pagal technologinį patobulinimą, pateikti statybiniai sprendimai. Nustatyta vieta, kur bus statomi nauji įrengimai. Nubraižyti brėžiniai: cecho komponavimas (vaizdas iš viršaus), sklypo planas, sintezės skyriaus vaizdas iš šono ir iš priekio. Taip pat atliktas projekto finansinis ir ekonominis įvertinimas. Nustatyta, kad investicijos į rekonstrukciją yra lygios 8,6 mln. Eur. Po projekto įgyvendinimo, gaminant 1 toną produkto, sutaupoma 30,78 Eur. Grynas pelnas padidėja 3,3 mln. Eur. Planuojama, kad investicijos atsipirks po 4,3 m. Atliktas aplinkosauginis vertinimas. Kadangi sintezės skyriuje pagrindinė taršą sudaro išmetimai į orą, kurie vyksta cecho paleidimo metu, papildomų taršos šaltinių neatsiranda. Dėl papildomo katalizatoriaus panaudojimo, padidėja būsimas utilizuojamas katalizatoriaus kiekis. Pateikti darbuotojų saugos ir sveikatos reikalavimai, kurie keliami projektuojamai gamybos linijai. Nustatytos galimos profesinės rizikos ir numatytos prevencinės priemonės joms mažinti. Pateikiama informacija apie gamyboje naudojamas kenksmingas medžiagas ir jų ribines vertes.

## Literatūros sąrašas

1. A European Green Deal | European Commission [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-06-03]. Prieiga per: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en).
2. Global ammonia annual production capacity | Statista [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-06-03]. Prieiga per: <https://www.statista.com/statistics/1065865/ammonia-production-capacity-globally/>.
3. Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store POLICY BRIEFING. In . 2020. .
4. DJINOVIĆ, P. - SCHÜTH, F. Energy Carriers Made from Hydrogen. In *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* [interaktyvus]. 2015. p. 183–199. Prieiga per doi: <10.1016/B978-0-444-62616-5.00012-7>.
5. Updating the literature: Ammonia consumes 43% of global hydrogen – Ammonia Energy Association [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-17]. Prieiga per: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/updating-the-literature-ammonia-consumes-43-of-global-hydrogen/>.
6. MACFARLANE, D.R. et al. A Roadmap to the Ammonia Economy. In *Joule* [interaktyvus]. 2020. Vol. 4, no. 6, p. 1186–1205. [žiūrėta 2022-05-17]. Prieiga per doi: <10.1016/J.JOULE.2020.04.004>.
7. AIKA, K. et al. *Ammonia: catalysis and manufacture* [interaktyvus]. 2012. ISBN 978-3-642-79199-4.
8. WEDLER, G. et al. The adsorption states of nitrogen on polycrystalline iron films. In *Surface Science* [interaktyvus]. 1975. Vol. 47, no. 2, p. 592–604. Prieiga per doi: <10.1016/0039-6028(75)90204-6>.
9. KING, D.A. (David A. - WOODRUFF, D.P. Surface properties of electronic materials. In [interaktyvus]. 1988. p. 474. [žiūrėta 2022-05-17]. Prieiga per: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:19074216](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:19074216).
10. EMMETT, P.H. - BRUNAUER, S. The Adsorption of Nitrogen by Iron Synthetic Ammonia Catalysts. In *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 1934. Vol. 56, no. 1, p. 35–41. [žiūrėta 2022-05-19]. Prieiga per doi: <10.1021/JA01316A011/ASSET/JA01316A011.FP.PNG\_V03>.
11. NAKATA, T. - MATSUSHITA, S. Infrared studies of intermediates of the ammonia synthesis on iron. In *Journal of Physical Chemistry* [interaktyvus]. 1968. Vol. 72, no. 2, p. 458–464. [žiūrėta 2022-05-19]. Prieiga per doi: <10.1021/J100848A011/ASSET/J100848A011.FP.PNG\_V03>.
12. HUANG, Y.Y. - EMMETT, P.H. The inhibition by nitrogen of the chemisorption of carbon monoxide on an unpromoted iron catalyst. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 1972. Vol. 24, no. 1, p. 101–105. Prieiga per doi: <10.1016/0021-9517(72)90013-9>.
13. TAKEZAWA, N. Hydrogenation of nitrogen chemisorbed in different states on an iron synthetic ammonia catalyst. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 1972. Vol. 24, no. 3, p. 417–423. Prieiga per doi: <10.1016/0021-9517(72)90125-X>.
14. MORIKAWA, Y. - OZAKI, A. Displacement of adsorbed nitrogen accompanied by isotopic mixing over unpromoted iron. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 1968. Vol. 12, no. 2, p. 145–149. Prieiga per doi: <10.1016/0021-9517(68)90088-2>.
15. DUMESIC, J.A. et al. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles: II. Structure sensitivity of ammonia synthesis. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 1975. Vol. 37,

no. 3, p. 503–512. Prieiga per doi: <10.1016/0021-9517(75)90185-2>.

16. SCHOLTEN, J.J.F. et al. Chemisorption of nitrogen on iron catalysts in connection with ammonia synthesis. Part 1.—The kinetics of the adsorption and desorption of nitrogen. In *Transactions of the Faraday Society* [interaktyvus]. 1959. Vol. 55, no. 0, p. 2166–2179. [žiūrėta 2022-05-19]. Prieiga per doi: <10.1039/TF9595502166>.

17. BOZSO, F. et al. Interaction of nitrogen with iron surfaces: I. Fe(100) and Fe(111). In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 1977. Vol. 49, no. 1, p. 18–41. Prieiga per doi: <10.1016/0021-9517(77)90237-8>.

18. ERTL, G. et al. Adsorption of nitrogen on potassium promoted Fe(111) and (100) surfaces. In *Surface Science* [interaktyvus]. 1982. Vol. 114, no. 2–3, p. 527–545. Prieiga per doi: <10.1016/0039-6028(82)90703-8>.

19. ERTL, G. et al. The influence of potassium on the adsorption of hydrogen on iron. In *Surface Science* [interaktyvus]. 1981. Vol. 111, no. 2, p. L711–L715. Prieiga per doi: <10.1016/0039-6028(80)90700-1>.

20. Kinetics and mechanism of the ammonia synthesis. In *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [interaktyvus]. 1960. Vol. 258, no. 1292, p. 47–62. [žiūrėta 2022-05-19]. Prieiga per doi: <10.1098/RSPA.1960.0174>.

21. NIELSEN, A. et al. Rate equation and mechanism of ammonia synthesis at industrial conditions. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 1964. Vol. 3, no. 1, p. 68–79. Prieiga per doi: <10.1016/0021-9517(64)90094-6>.

22. SCHWEGMANN, S. et al. The adsorption of atomic nitrogen on Ru(0001): geometry and energetics. In *Chemical Physics Letters* [interaktyvus]. 1997. Vol. 264, no. 6, p. 680–686. Prieiga per doi: <10.1016/S0009-2614(96)01394-2>.

23. MORTENSEN, J.J. et al. Alkali promotion of N<sub>2</sub> dissociation over Ru(0001). In *Physical Review Letters* [interaktyvus]. 1998. Vol. 80, no. 19, p. 4333–4339. Prieiga per doi: <10.1103/PhysRevLett.80.4333>.

24. DAHL, S. et al. Role of steps in N<sub>2</sub> activation on Ru(0001). In *Physical Review Letters* [interaktyvus]. 1999. Vol. 83, no. 9, p. 1814–1817. Prieiga per doi: <10.1103/PHYSREVLETT.83.1814>.

25. LOGADÓTTIR, Á. - NØRSKOV, J.K. Ammonia synthesis over a Ru(0001) surface studied by density functional calculations. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 2003. Vol. 220, no. 2, p. 273–279. Prieiga per doi: <10.1016/S0021-9517(03)00156-8>.

26. JACOBSEN, C.J.H. et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [interaktyvus]. 2000. Vol. 163, no. 1–2, p. 19–26. Prieiga per doi: <10.1016/S1381-1169(00)00396-4>.

27. GAVNHOLT, J. - SCHIØTZ, J. Structure and reactivity of ruthenium nanoparticles. In *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* [interaktyvus]. 2008. Vol. 77, no. 3, p. 035404. [žiūrėta 2022-04-19]. Prieiga per doi: <10.1103/PHYSREVB.77.035404/FIGURES/14/MEDIUM>.

28. SABATIER, P. Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse. In *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* [interaktyvus]. 1911. Vol. 44, no. 3, p. 1984–2001. [žiūrėta 2022-04-19]. Prieiga per doi: <10.1002/CBER.19110440303>.

29. AIKA, K.-I. et al. Published by the Chemical Society of Japan AMMONIA SYNTHESIS OVER

RHODIUM, IRIIDIUM AND PLATINUM PROMOTED BY POTASSIUM. In *CHEMISTRY LETTERS*. 1973. p. 161–164. .

30. EVANS, M.G. - POLANYI, M. On the introduction of thermodynamic variables into reaction kinetics. In *Transactions of the Faraday Society* [interaktyvus]. 1937. Vol. 33, p. 448–452. Prieiga per doi: <10.1039/TF9373300448>.

31. LOGADOTTIR, A. et al. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano plot for ammonia synthesis over transition metal catalysts. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 2001. Vol. 197, no. 2, p. 229–231. Prieiga per doi: <10.1006/JCAT.2000.3087>.

32. JACOBSEN, C.J.H. et al. Catalyst design by interpolation in the periodic table: Bimetallic ammonia synthesis catalysts [2]. In *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2001. Vol. 123, no. 34, p. 8404–8405. Prieiga per doi: <10.1021/JA010963D>.

33. NIELSEN, A.Sud. Ammonia. In [interaktyvus]. 1995. [žiūrėta 2022-05-17]. Prieiga per doi: <10.1007/978-3-642-79197-0>.

34. JACOBSEN, C.J.H. et al. Optimal Catalyst Curves: Connecting Density Functional Theory Calculations with Industrial Reactor Design and Catalyst Selection. In *Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 2002. Vol. 205, no. 2, p. 382–387. Prieiga per doi: <10.1006/JCAT.2001.3442>.

35. MASUOKA, H. et al. Application of the Perturbation Theory to Vapor-Liquid Equilibria of Systems Containing a Polar Substance. In *Journal of Chemical Engineering of Japan* [interaktyvus]. 1977. Vol. 10, no. 6, p. 482–484. Prieiga per doi: <10.1252/jcej.10.482>.

36. REDDY, K. V. - HUSAIN, A. Vapor-Liquid Equilibrium Relationship for Ammonia in Presence of Other Gases. In *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* [interaktyvus]. 1980. Vol. 19, no. 4, p. 580–586. Prieiga per doi: <10.1021/I260076A013>.

37. DYSON, D.C. - SIMON, J.M. A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst. In *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* [interaktyvus]. 1968. Vol. 7, no. 4, p. 605–610. Prieiga per doi: <10.1021/I160028A013>.

38. GILLESPIE, L.J. - BEATTIE, J.A. The thermodynamic treatment of chemical equilibria in systems composed of real gases. I. An approximate equation for the mass action function applied to the existing data on the haber equilibrium. In *Physical Review* [interaktyvus]. 1930. Vol. 36, no. 4, p. 743–753. Prieiga per doi: <10.1103/PHYSREV.36.743>.

39. ROSSETTI, I. et al. Kinetic study of ammonia synthesis on a promoted Ru/C catalyst. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* [interaktyvus]. 2006. Vol. 45, no. 12, p. 4150–4155. Prieiga per doi: <10.1021/ie051398g>.

40. BLAŽEVIĆ, S. et al. Comparison of energy flow stream and isentropic method for steam turbine energy analysis. In *Acta Polytechnica* [interaktyvus]. 2019. Vol. 59, no. 2, p. 109–125. Prieiga per doi: <10.14311/AP.2019.59.0109>.

41. Natural Gas PRICE Today | Natural Gas Spot Price Chart | Live Price of Natural Gas per Ounce | Markets Insider [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-29]. Prieiga per: <https://markets.businessinsider.com/commodities/natural-gas-price>.

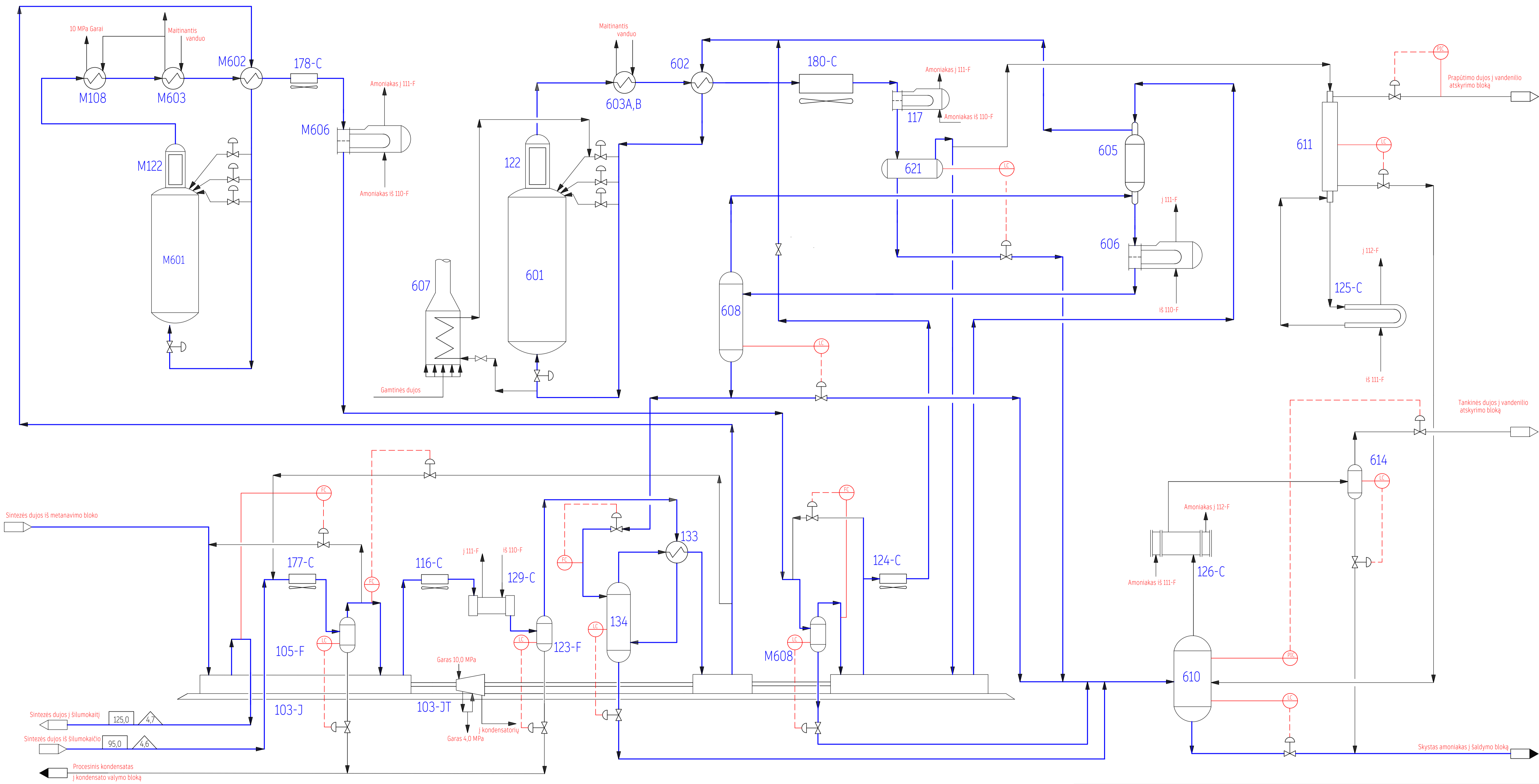
42. XIII-2166 Lietuvos Respublikos specialiųjų žemės naudojimo sąlygų įstatymas [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/46c841f290cf11e98a8298567570d639>.

43. A1-457/V-961 Dėl Profesinės rizikos vertinimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo [interaktyvus].

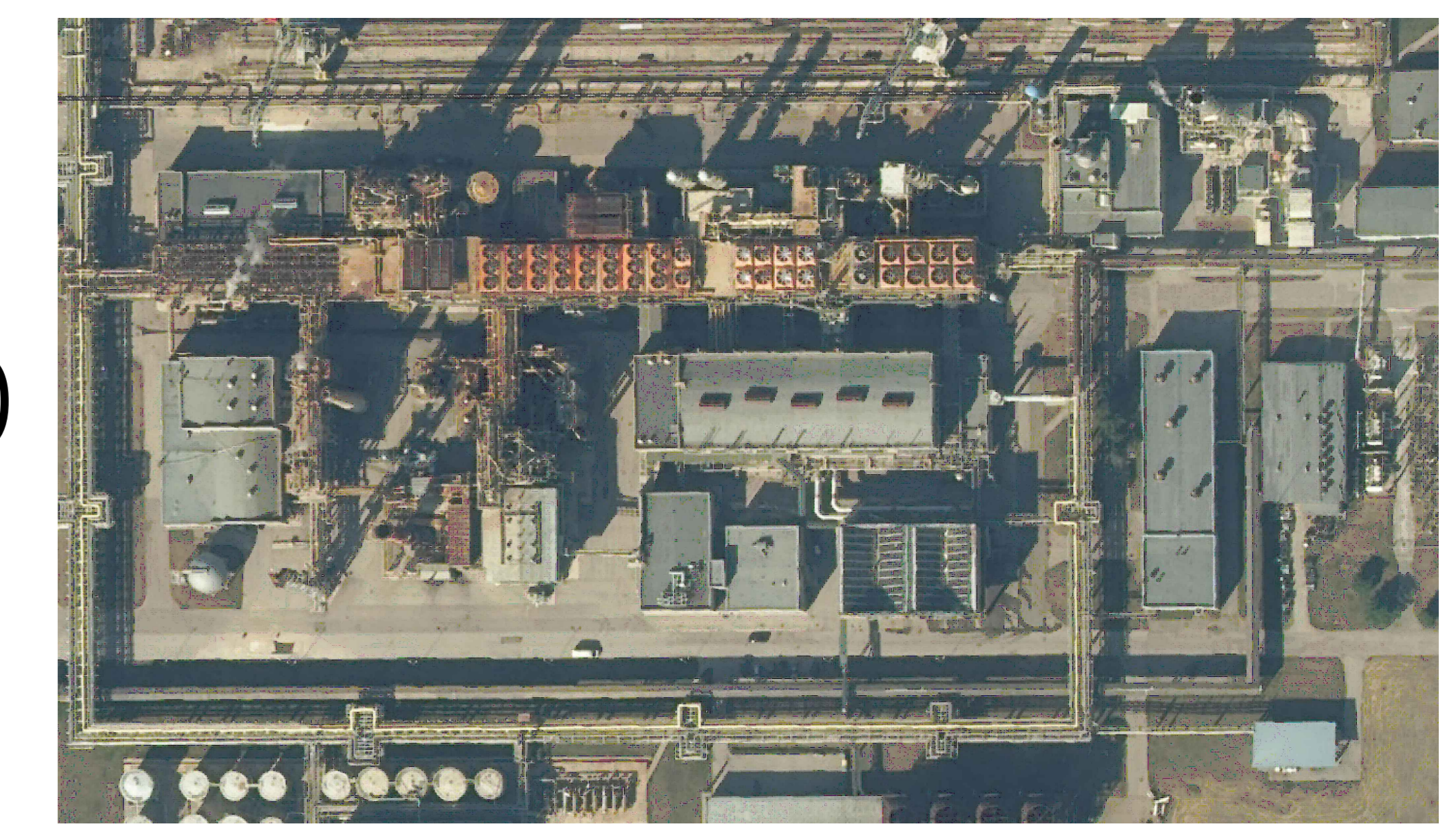
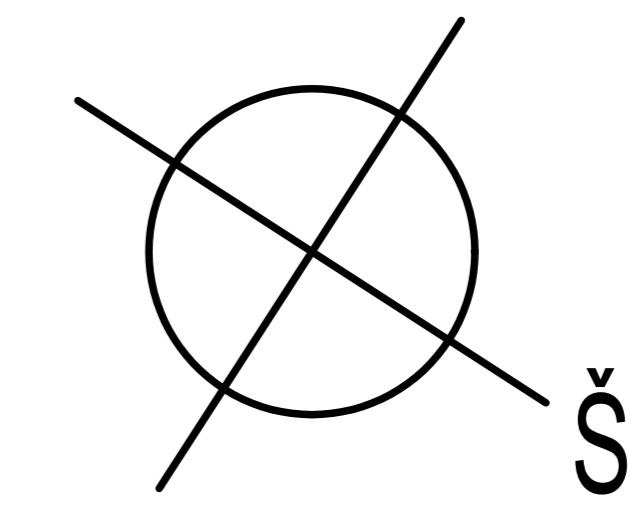
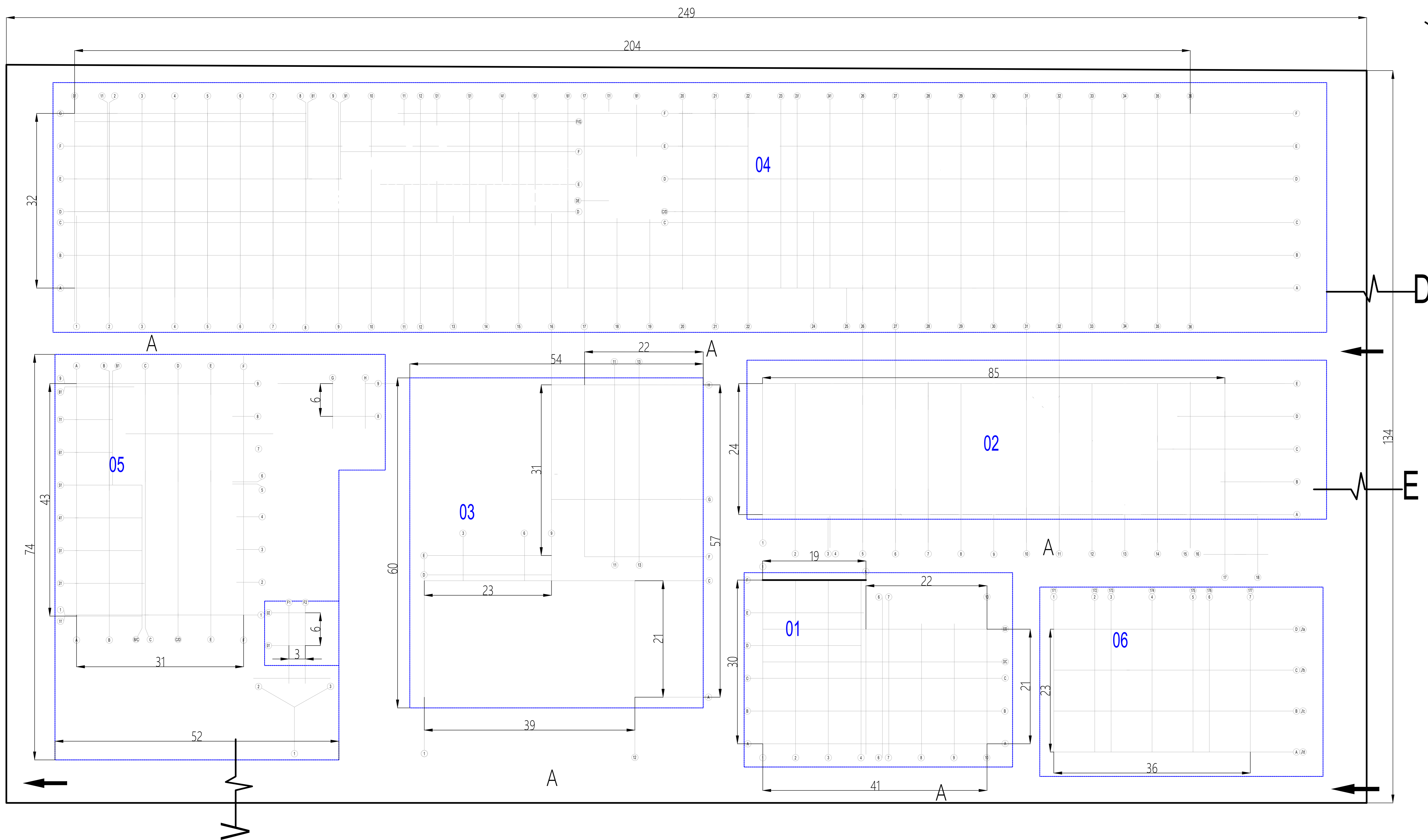
- [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.435935?jfwid>.
44. V-824/A1-389 Dėl Lietuvos higienos normos HN 23:2011 „Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai. ... [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920>.
45. 403 Dėl Slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>.
46. V-604 Dėl Lietuvos higienos normos HN 33:2011 "Triukšmo ribiniai dydžiai gyvenamuosiuose ir visuomeninė... [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.402074>.
47. 277 Dėl Lietuvos higienos normos HN 98 : 2000 "Natūralus ir dirbtinis darbo vietų apšvietimas. Apšvie... [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.101854/asr>.
48. A1-103/V-265 Dėl Darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>.
49. V-592/A1-210 Dėl Ergonominių profesinės rizikos veiksnių tyrimo metodinių nurodymų patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.260443?jfwid=32wf948v>.
50. 1-22 Dėl Elektros įrenginių įrengimo bendrųjų taisyklių patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.418124>.
51. V-770 Dėl Lietuvos higienos normos HN 69:2003 "Šiluminis komfortas ir pakankama šiluminė aplinka darbo ... [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.230880>.
52. 1-338 Dėl Gaisrinės saugos pagrindinių reikalavimų patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.388658/asr>.
53. A1-262 Dėl Darbuotojų, dirbančių potencialiai sprogioje aplinkoje, saugos nuostatų patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-31]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.263216/asr>.
54. Ruthenium price | Umicore Precious Metals Management | Umicore [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-22]. Prieiga per: <https://pmm.umicore.com/en/prices/ruthenium/>.
55. Iron Ore - 2022 Data - 2007-2021 Historical - 2023 Forecast - Price - Quote - Chart [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-22]. Prieiga per: <https://tradingeconomics.com/commodity/iron-ore>.



- M01 Amoniakos sintezės kolona
- M602 Sintezės dujų šilumokaitis
- 607 Paleidimo pašildytuvas
- 122 II sintezės kolonoje įmontuotas šilumokaitis
- 601 Sintezės kolona
- 103-JT Sintezės dujų kompresoriaus garo turbina
- 123-F II laipsnio separatorius
- 180-C Cirkuliacinių dujų aušinimo oru blokas
- 621 I laipsnio kondensacijos skysto amoniako separatorius
- 605 Cirkuliacinių dujų šilumokaitis
- 126-C Tankinių dujų amoniakinis šaldytuvas
- 611 Prapūtimo dujų kondensacinė kolona
- M603 Maitinančio vandens šildytuvas
- M606 Skysto amoniako išgarintuvas
- 105-F I laipsnio separatorius
- M122 II sintezės kolonoje įmontuotas šilumokaitis
- 103-J Sintezės dujų kompresorius su cirkuliaciniu laipsniu
- 129-C Sintezės dujų tarp laipsnis šaldytuvas
- 603A,B Maitinančio vandens šildytuvai
- 178-C Sintezės dujų šaldytuvas po I sintezės kolonos
- 608 II laipsnio kondensacijos skysto amoniako separatorius
- M608 Kondensacijos po I sintezės kolonos separatorius
- 606 Skysto amoniako išgarintuvas
- 610 Tankinių dujų separatorius
- 125-C Skysto amoniako rinktuvas
- 611 Prapūtimo dujų amoniakinis šaldytuvas
- M108 Garų gamybos katilas
- 134 Amoniakos atplovimo kolona
- 133 Sintezės dujų šilumokaitis
- 177-C Sintezės dujų šaldytuvas po I suspaudimo laipsnio
- 116-C Sintezės dujų šaldytuvas po II suspaudimo laipsnio
- 602 Sintezės dujų šilumokaitis
- 180-C Cirkuliacinių dujų aušinimo oru blokas
- 621 I laipsnio kondensacijos skysto amoniako separatorius
- 124-C Sintezės dujų šaldytuvas po IV suspaudimo laipsnio
- 606 Skysto amoniako išgarintuvas
- 614 Tankinių dujų separatorius
- 125-C Skysto amoniako rinktuvas
- 117 Amoniakinis šaldytuvas



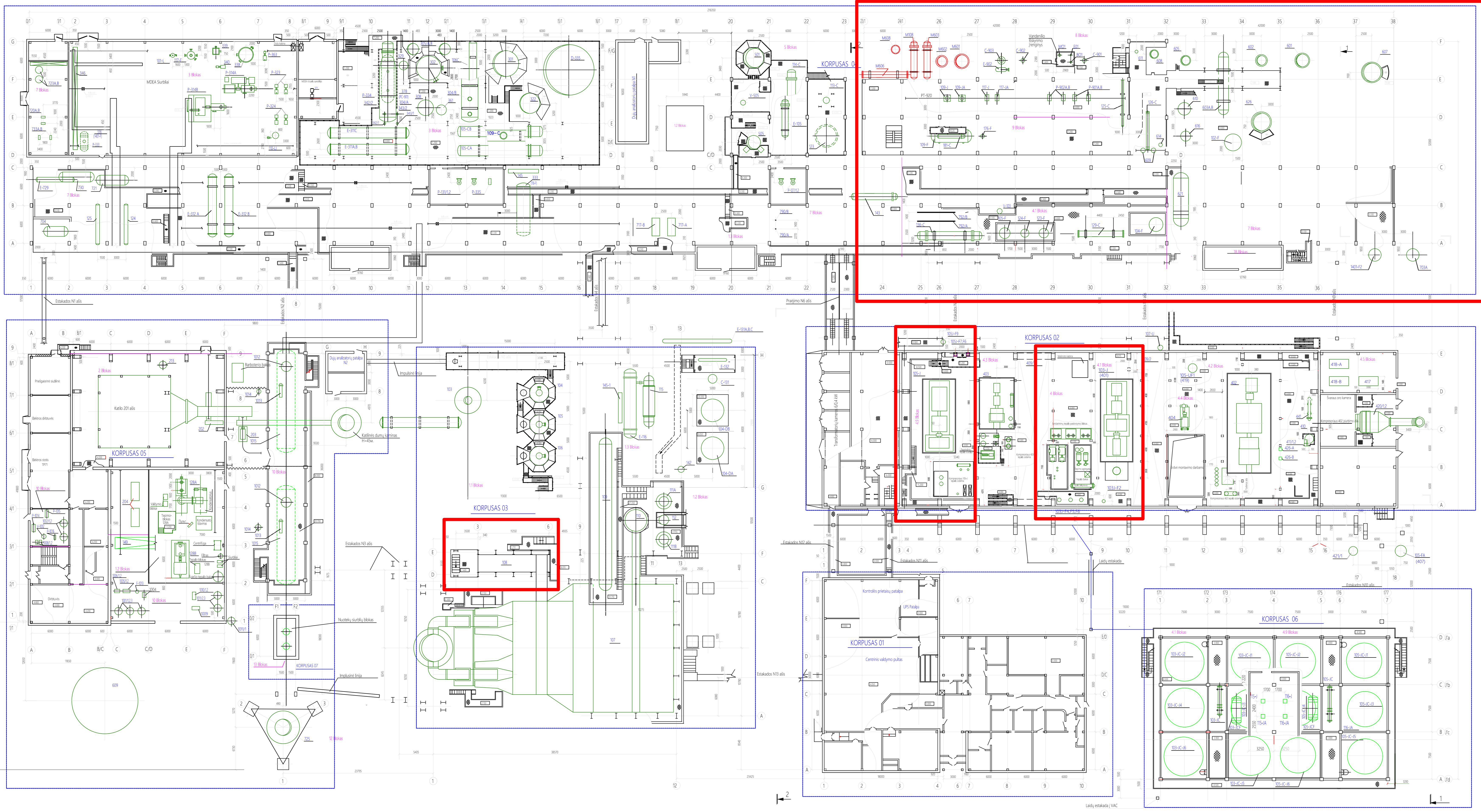
Grupė	KTU Cheminės Technologijos fakultetas			MAGISTRO BAIGIAMASIS PROJEKTAS	
TMC-0	Studentas	Kęstutis Čeplinskas		Amoniakos sintezės proceso modernizacija	
	Vadovas	Lekt. dr. A. Jaskūnas			
	Recenzentas	Doc. dr. L. Miknius			
				Modernizuoto amoniako sintezės proceso technologinė schema	Laida 0
Pr. etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra				Lapas
MBP	LT-50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas			2022-MBP-CTF	Lapų 1 5



Pastatų, statinių eksplikacija			
Eil. Nr	Pavadinimas	Žymuo	Plotas, m <sup>2</sup>
1	Administracinis pastatas	KORPUSAS 01	1032
2	Kompresorinė	KORPUSAS 02	2040
3	Reformingo skyriaus lauko įrengimai	KORPUSAS 03	1500
4	Dujų valymo, metanavimo, šaldymo bloko, sintezės lauko įrengimai.	KORPUSAS 04	6528
5	Siurblinė ir vandens korekcijos blokas. Dirbtuvės. Katilinė	KORPUSAS 05	1400
6	Sintezės dujų ir amoniako kompresorių vakuuminio ištraukimo blokas	KORPUSAS 06	828

- Sutartiniai žymėjimai
- A** Asfalto danga
  - D** Gamtinių dujų įvadas
  - V** Vandentiekio įvadas
  - E** Elektros įvadas

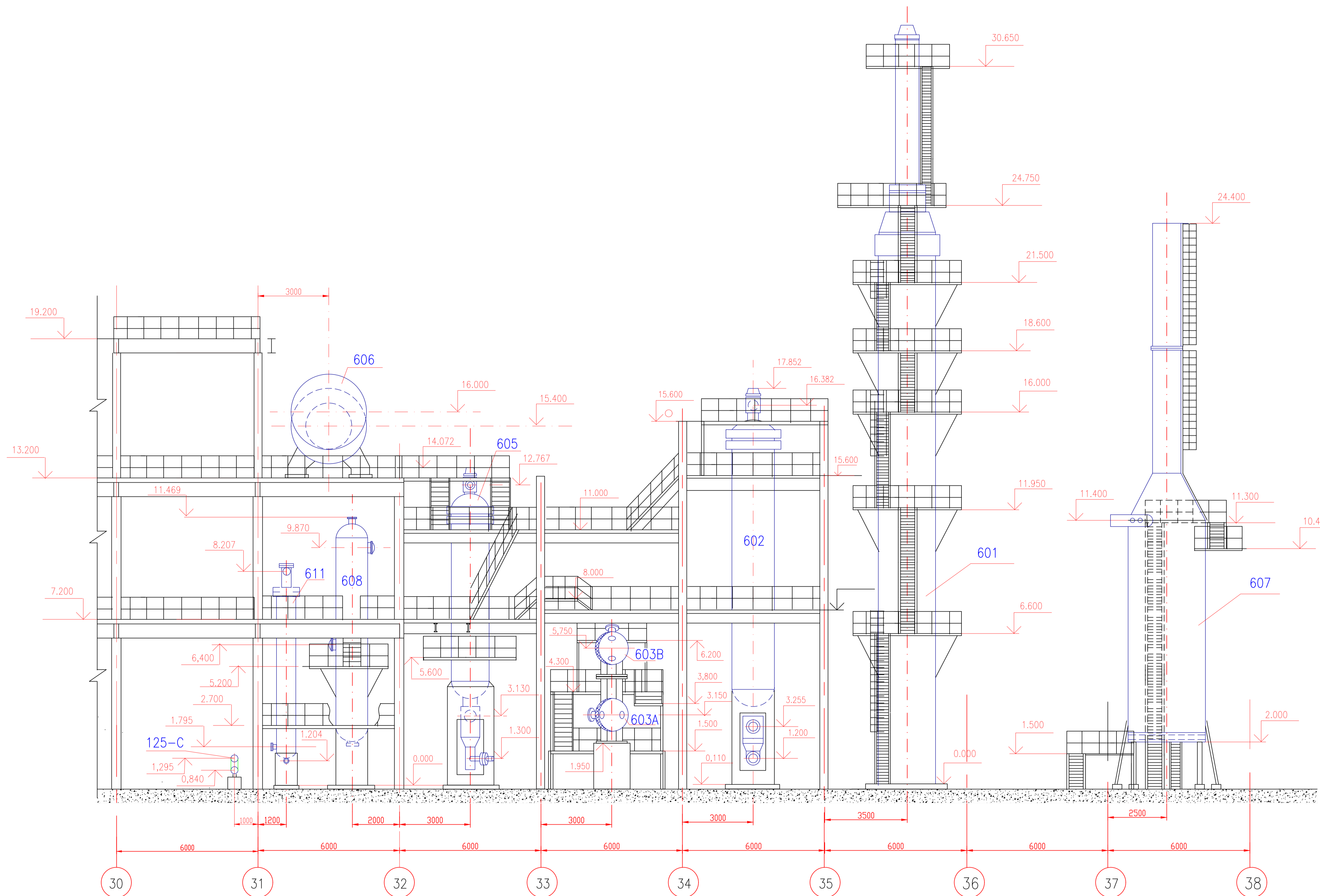
Grupė	KTU Cheminės Technologijos fakultetas		MAGISTRO BAIGIAMASIS PROJEKTAS	
TMC-0	Studentas	Kęstutis Čepinskas		
	Vadovas	Lekt. dr. A. Jaskūnas		
	Recenzentas	Doc. dr. L. Miknius		
	Konsultantė	Lekt. dr. O. Vilčionienė		
Pr. etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra		Amoniako cecho sklypo planas	
MBP	LT-50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas		2022-MBP-CTF	Lapas 2 / Lapų 5



Įrenginių eksplikacija			
Eil. Nr	Pavadinimas	Žymuo	Kiekis
1	Sintezės kolona	601	1
2	Cirkuliacinių dujų šilumokalis	602	1
3	Cirkuliacinių dujų šilumokalis	605	1
4	Maitinančio vandens šildytuvas	603 A/B	2
5	Prapūtimo dujų kondensacinė kolona	611	1
6	Pirminės kondensacijos separatorius	621	1
7	Antrinės kondensacijos separatorius	608	1
8	Atšaldytų tankinių dujų separatorius	614	1
9	Tankinių dujų šildytuvas	126-C	1
10	Amoniaکو rinktuvas	610	1
11	Šaldymo įrenginio amoniako rinktuvas	109-F	1
12	Tankinių dujų šildytuvas	181-C	1
13	Prapūtimo dujų šildytuvas	125-C	1
14	Sintezės dujų amoniakinis šildytuvas	129-C	1
15	Amoniaکو siurbiai	109-J	1
16	Amoniaکو kompresorius	105-J	1
17	Sintezės dujų kompresorius	103-J	1
18	Pagalbinis garo katilas	108	1
19	Sintezės kolona	M601	1
20	Sintezės dujų šilumokalis	M602	1
21	Maitinančio vandens šildytuvas	M603	1
22	Garo katilas	M108	1
23	Sintezės dujų separatorius	M608	1
24	Sintezės dujų šildytuvas	M606	1

Bloko Nr.	Bloko pavadinimas	Korpuso numeris
1.1	Sieros valymas	601/03
1.2	Metano konversija	601/03
1.2	Garo stėgio redukcijos blokas	601/04
1.2	Maitinančio vandens tiekimo blokas	601/05
1.3	CO konversija su procesinio kondensato valymo bloku	601/03
2	Paleidimui skirta katilinė	601/05
3	Anglies dioksido valymas MDEA tirpalu	601/04
4	Kompresijos blokas:	601/02
4.1	Sintezės dujų kompresija	
4.2	Technologinio oro kompresija	
4.3	Gamtinių dujų kompresija	
4.4	Azoto kompresija	
4.5	KMP oro kompresija ir ir oro valymas	
5	Metanavimas	601/04
6	Amoniaکو sintezė	601/04
7	Bendracetinių įrenginių estakada	601/04
8	Vandenilio išskyrimo įrenginys	601/04
9, 4.9	Šaldymo įrenginys su 105-J kompresoriumi	601/04
10	Deaeracijos įrenginys. Vandens korekcijos blokas	601/05
4.1, 4.9	Kompresorių 103-J ir 105-J vakuuminis ištraukimas	601/06
12	Fakelo įrenginys	601/05
13	Nutekamųjų vandenų siurblinė	601/07
17	Tepimo punktas	601/04
18	Priešgaisrinė patalpa	

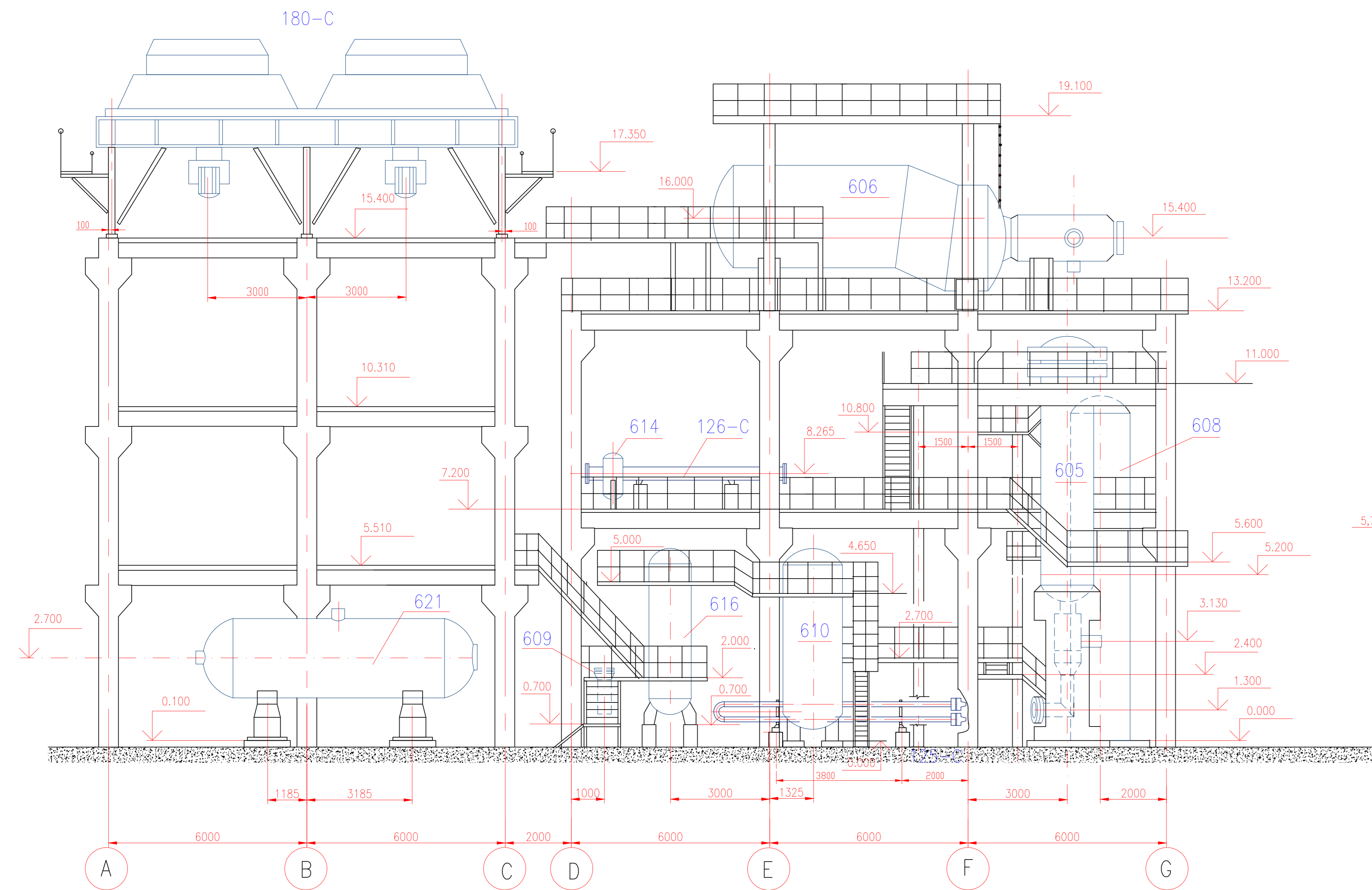
Grupė	KTU Cheminės Technologijos fakultetas		MAGISTRO BAIGIAMASIS PROJEKTAS	
TMC-0	Studentas	Kęstutis Čeplinskas	Amoniaکو sintezės proceso modernizacija	
	Vadovas	Lekt. dr. A. Jaskūnas		
	Recenzentas	Doc. dr. L. Miknius		
	Konsultantė	Lekt. dr. O. Vilioniėnė		
Pr. etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra		Cecho pastatų ir lauko įrengimų išdėstymas.	Laida
MBP	LT-50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas		Vaizdas iš viršaus.	O
		2022-MBP-PCT		Lapas
				3
				Lapų
				5



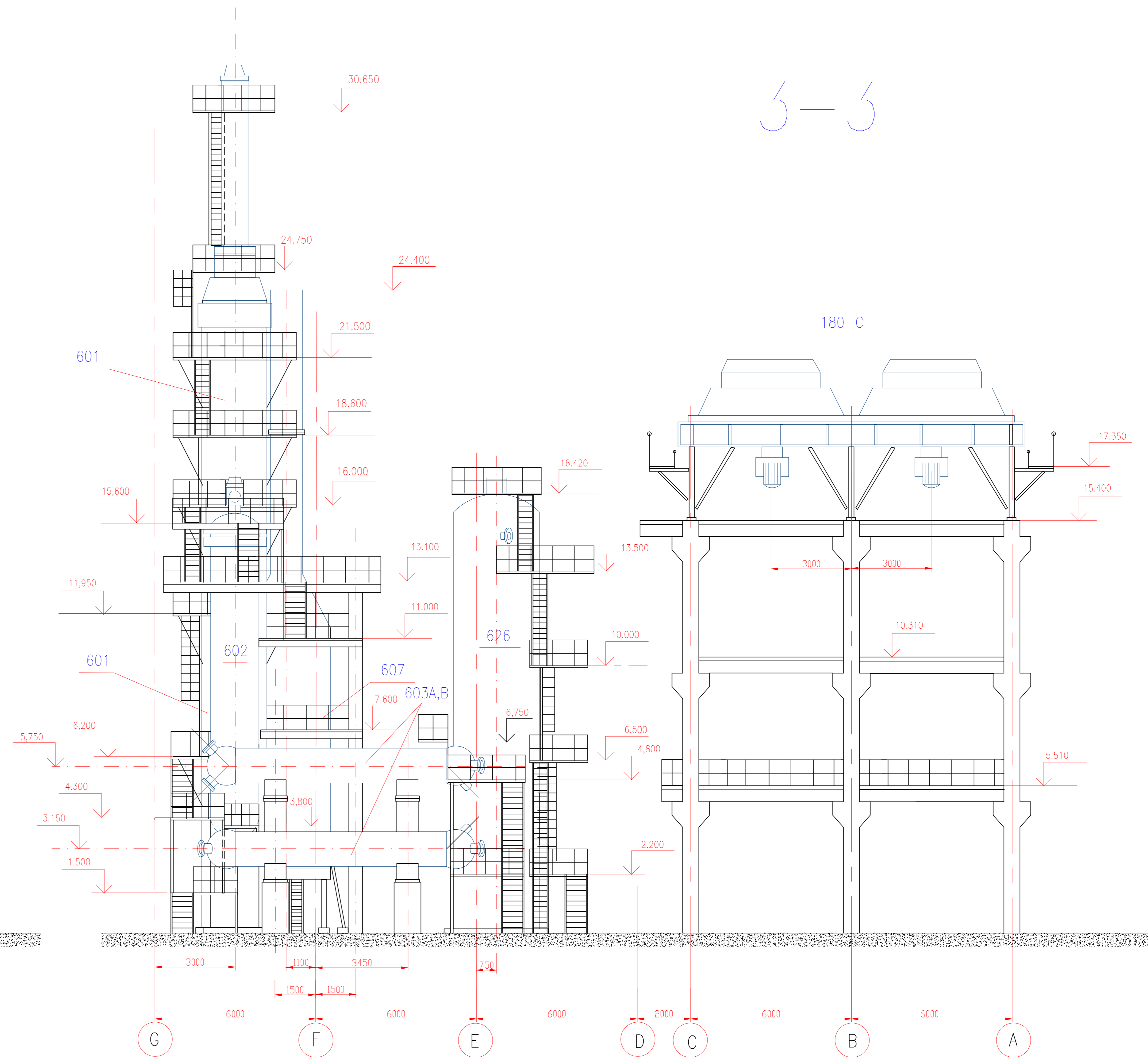
Įrenginių eksplikacija			
Eil. Nr	Pavadinimas	Žymuo	Kiekis
1	Sintezės kolona	601	1
2	Cirkuliacinių dujų šilumokaitis	602	1
3	Cirkuliacinių dujų šilumokaitis	605	1
4	Maitinančio vandens šildytuvas	603	1
5	Prapūtimo dujų kondensacinė kolona	611	1
6	Antrinės kondensacijos separatorius	608	1
7	Paleidimo šildytuvas	607	1
8	Prapūtimo dujų šaldytuvas	125C	1
9	Cirkuliacinių dujų šaldytuvas	606	1

Grupė	KTU Cheminės Technologijos fakultetas	MAGISTRO BAIGIAMASIS PROJEKTAS	
TMC-0	Studentas Kęstutis Čeplinskas Vadovas Lekt. dr. A. Jaskūnas Recenzentas Doc. dr. L. Miknius Konsultantė Lekt. dr. O. Vilčiniienė	Amoniaiko sintezės proceso modernizacija	
Pr. etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra LT-50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas	Amoniaiko sintezės įrenginių vaizdas iš priekio tarp ašių 30 - 38	Laida O
MBP		2022-MBP-CTF	Lapas 4
			Lapų 5

2-2



3-3



Įrenginių eksplikacija			
Eil. Nr	Pavadinimas	Žymuo	Kiekis
1	Sintezės kolona	601	1
2	Cirkuliacinių dujų šilumokaitis	602	1
3	Cirkuliacinių dujų šilumokaitis	605	1
4	Maitinancio vandens šildytuvas	603 A/B	2
5	Pirminės kondensacijos separatorius	621	1
6	Antrinės kondensacijos separatorius	608	1
7	Amoniaکو rinktuvas	610	1
8	Prapūtimo dujų šaldytuvas	125-C	1
9	Cirkuliacinių dujų šaldytuvas	606	1
10	Tankinių dujų šaldytuvas	126-C	1
11	Magnetinis filtras	609	1
12	Tankinių dujų separatorius	614	1
13	Orinis aušintuvas	180-C	1
14	Drenažinė talpa	616	1
15	Paleidimo pašildytuvas	607	1
16	Dujų iš apsauginių vožtuvų separatorius	626	1

Grupė	KTU Cheminės Technologijos fakultetas	MAGISTRO BAIGIAMASIS PROJEKTAS	
TMC-0	Studentas Kęstutis Čepinskas Vadovas Lekt. dr. A. Jaskūnas Recenzentas Doc. dr. L. Miknius Konsultantė Lekt. dr. O. Viliūnienė	Amoniaکو sintezės proceso modernizacija	
Pr. etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra LT-50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas	Amoniaکو sintezės įrenginių vaizdas iš šono tarp ašių A - G	Laida 0
MBP		2022-MBP-CTF	Lapas 5

Priedai

1 Priedas. Amoniako separacijos bandymai naudojant skirtingus termodinaminius modelius

Srautas	CD	LHP	LHP1	LHP2	LHP3	LLP	PR	PR1	PR11	VHP	VHP1	VHP2	VHP11	VLP	
		MIX	SEHP1	SEHP2	SEHP3	SEPLP	PRG	HEX2	SEHP3	HEX2	SEHP3	PRG	HEX	SEHP2	HEX
I bloką	SEHP1	SEPLP	MIX	MIX	MIX		HEX2	SEHP3	HEX2	SEHP3	PRG	HEX	HEX	SEPHP2	
Koreguotas RKS-BM															
Temperatūra	23,0	10,8	23,0	-18,0	-15,0	13,2	23,0	-15,0	-15,0	23,0	23,0	-18,0	-18,0	13,2	
Slėgis	227,4	218,3	227,4	237,9	218,3	16,5	227,4	218,3	218,3	227,4	227,4	237,9	237,9	16,5	
H <sub>2</sub> mol. d.	50,76%	0,84%	1,04%	0,42%	0,42%	0,03%	57,24%	57,24%	60,65%	57,24%	57,24%	60,84%	57,24%	26,59%	
N <sub>2</sub> mol. d.	16,72%	0,31%	0,38%	0,16%	0,16%	0,02%	18,85%	18,85%	19,97%	18,85%	18,85%	20,03%	18,85%	9,69%	
NH <sub>3</sub> mol. d.	18,21%	98,15%	97,77%	98,99%	98,98%	99,85%	7,84%	7,84%	2,38%	7,84%	7,84%	2,06%	7,84%	44,38%	
Ar mol. d.	5,55%	0,16%	0,20%	0,09%	0,09%	0,01%	6,25%	6,25%	6,62%	6,25%	6,25%	6,64%	6,25%	4,95%	
CH <sub>4</sub> mol. d.	8,76%	0,53%	0,61%	0,34%	0,34%	0,09%	9,82%	9,82%	10,39%	9,82%	9,82%	10,42%	9,82%	14,40%	
Masės debitas	314927	72221	49523	22298	400	70260	4925	4925	4525	265404	260479	238181	260479	1961	
Masės tankis	0,1125	0,4631	0,4521	0,4921	0,4888	0,4517	0,0986	0,1122	0,1051	0,0986	0,0986	0,1140	0,1220	0,0109	
Mol. garų dalis	0,8847	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,9434	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9404	1,0000	
NRTL-RK															
Temperatūra	23,0	12,9	23,0	-18,0	-15,0	-1,3	23,0	-15,0	-15,0	23,0	23,0	-18,0	-18,0	-1,3	
Slėgis	227,4	218,3	227,4	237,9	218,3	16,5	227,4	218,3	218,3	227,4	227,4	237,9	237,9	16,5	
H <sub>2</sub> mol. d.	50,76%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	59,99%	59,99%	64,73%	59,99%	59,99%	65,06%	59,99%	0,00%	
N <sub>2</sub> mol. d.	16,72%	5,81%	4,25%	9,48%	8,85%	1,74%	18,99%	18,99%	19,79%	18,99%	18,99%	19,79%	18,99%	29,91%	
NH <sub>3</sub> mol. d.	18,21%	77,10%	80,15%	69,95%	71,09%	86,12%	6,95%	6,95%	1,88%	6,95%	6,95%	1,62%	6,95%	23,65%	
Ar mol. d.	5,55%	5,17%	3,72%	8,58%	7,99%	3,01%	5,88%	5,88%	5,72%	5,88%	5,88%	5,65%	5,88%	18,00%	
CH <sub>4</sub> mol. d.	8,76%	11,92%	11,89%	11,98%	12,08%	9,13%	8,19%	8,19%	7,88%	8,19%	8,19%	7,87%	8,19%	28,44%	
Masės debitas	314927	104294	71066,1	32603,1	624,464	84861,4	4925	4925	4300,54	243861	238936	206333	238936	19432,3	
Masės tankis	0,1180	0,5180	0,5035	0,5732	0,5684	0,5854	0,0965	0,1096	0,0981	0,0965	0,0965	0,1059	0,1192	0,0185	
Mol. garų dalis	0,8461	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,9268	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9221	1,0000	

Srautas	PR-BM															
	CD	LHP	LHP1	LHP2	LHP3	LLP	PR	PR1	PR11	VHP	VHP1	VHP2	VHP11	VLP	Iš bloko	Į bloką
	SEPHP1	SEPLP	MIX	MIX	MIX	SEPLP	HEX2	SEPHP3	HEX2	SEPHP3	PRG	HEX	PRG	HEX	SEPLP	SEPHP2
Temperatūra	23,0	5,6	23,0	-18,0	-15,0	5,6	23,0	-15,0	-15,0	23,0	23,0	-18,0	-18,0	5,6		
Slėgis	227,4	218,3	227,4	237,9	218,3	16,5	227,4	218,3	218,3	227,4	227,4	237,9	237,9	16,5		
H <sub>2</sub> mol. d.	50,76%	1,47%	1,92%	0,91%	0,89%	0,04%	55,68%	55,68%	60,22%	55,68%	55,68%	60,45%	55,68%	23,03%		
N <sub>2</sub> mol. d.	16,72%	0,30%	0,41%	0,17%	0,17%	0,01%	18,36%	18,36%	19,87%	18,36%	18,36%	19,95%	18,36%	4,76%		
NH <sub>3</sub> mol. d.	18,21%	95,14%	94,51%	95,93%	96,07%	99,14%	10,53%	10,53%	3,44%	10,53%	10,53%	3,09%	10,53%	34,80%		
Ar mol. d.	5,55%	1,52%	1,47%	1,60%	1,50%	0,45%	5,96%	5,96%	6,33%	5,96%	5,96%	6,34%	5,96%	17,78%		
CH <sub>4</sub> mol. d.	8,76%	1,56%	1,70%	1,39%	1,36%	0,36%	9,47%	9,47%	10,14%	9,47%	9,47%	10,17%	9,47%	19,63%		
Masės debitas	314927	71443,5	39631	31268,9	543,659	66792,9	4925	4925	4381,34	275296	270371	239102	270371	4650,64		
Masės tankis	0,1207	0,5690	0,5474	0,6024	0,5979	0,5639	0,1085	0,1238	0,1127	0,1085	0,1085	0,1226	0,1350	0,0135		
Mol. garų dalis	0,9086	0,0019	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,9234	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9199	1,0000		
RKSMHV2																
Temperatūra	23,0	-18,1	-	-18,0	-15,0	-36,2	23,0	-15,0	-15,0	23,0	23,0	-18,0	-18,0	-36,2		
Slėgis	227,4	218,3	227,4	237,9	218,3	16,5	227,4	218,3	218,3	227,4	227,4	237,9	237,9	16,5		
H <sub>2</sub> mol. d.	50,76%	19,47%	0,00%	19,50%	17,65%	1,04%	50,76%	50,76%	58,67%	50,76%	50,76%	58,82%	50,76%	46,62%		
N <sub>2</sub> mol. d.	16,72%	9,76%	0,00%	9,77%	9,06%	1,23%	16,72%	16,72%	18,55%	16,72%	16,72%	18,51%	16,72%	22,32%		
NH <sub>3</sub> mol. d.	18,21%	59,04%	0,00%	59,00%	62,14%	94,45%	18,21%	18,21%	7,72%	18,21%	18,21%	7,70%	18,21%	6,89%		
Ar mol. d.	5,55%	3,55%	0,00%	3,55%	3,32%	0,58%	5,55%	5,55%	6,08%	5,55%	5,55%	6,07%	5,55%	7,92%		
CH <sub>4</sub> mol. d.	8,76%	8,18%	0,00%	8,18%	7,84%	2,69%	8,76%	8,76%	8,98%	8,76%	8,76%	8,91%	8,76%	16,26%		
Masės debitas	314927	82529	0	81302	1227	52880	4925	4925	3698	314927	310002	228700	310002	29649		
Masės tankis	0,1284	0,4013	0,0000	0,4288	0,4319	0,4972	0,1284	0,1456	0,1194	0,1284	0,1284	0,1303	0,1594	0,0121		
Mol. garų dalis	1,0000	0,0456	-	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8072	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,7951	1,0000		

## 2 Priedas. Sintezės ciklo simuliacijoje naudotų šilumokaičių geometriniai duomenys

Nr. pagal schemą	Aparatas	Medžiagos	Techninė charakteristika
122-C	Sintezės kolonos vidinis šilumokaitis	Nerūdijantis plienas 08X18H10T	Korpusinis aparatas, Ø vidinis 1000 mm Aukštis 9564 mm Vamzdeliai 12 × 1,5 × 7664 mm 1800 vnt. Šilumokaitos plotas 475 m <sup>2</sup> Vamzdelių eigų skaičius: 1 Vamzdelių išdėstymas: 30 – trikampis (atstumas tarp centrų 15 mm) Aparatas neturintis pertvarų
602	Cirkuliacinių dujų šilumokaitis	Vamzdeliai – anglinis plienas	Vertikalus korpusinis šilumokaitis Ø vidinis 1800 mm Aukštis bendr. 17890 mm Sienelės storis 160 mm; Šilumokaitos plotas 2890 m <sup>2</sup> Vamzdeliai 12 × 1,5 × 8780 mm 8934 vnt. Vamzdelių eigų skaičius: 1 Vamzdelių išdėstymas: 30 – trikampis (atstumas tarp centrų 15 mm) Neturintis pertvarų Vidaus tūris 27 m <sup>3</sup> Vamzdelių tūris 7 m <sup>3</sup>
605	Cirkuliacinių dujų šilumokaitis	Vamzdeliai – anglinis plienas	Vertikalus korpusinis aparatas Ø vidinis - 1600 mm H bendr.- 14770 mm F 1570 m <sup>2</sup> Vamzdeliai 12 × 1,5 × 5965 mm 7101 vnt. Vamzdelių eigų skaičius: 1 Vamzdelių išdėstymas: 30 – trikampis (atstumas tarp centrų 15 mm) Neturintis pertvarų Tūris 6 m <sup>3</sup>

## 3 Priedas. Sintezės ciklo simuliacijoje įvesti parametrai

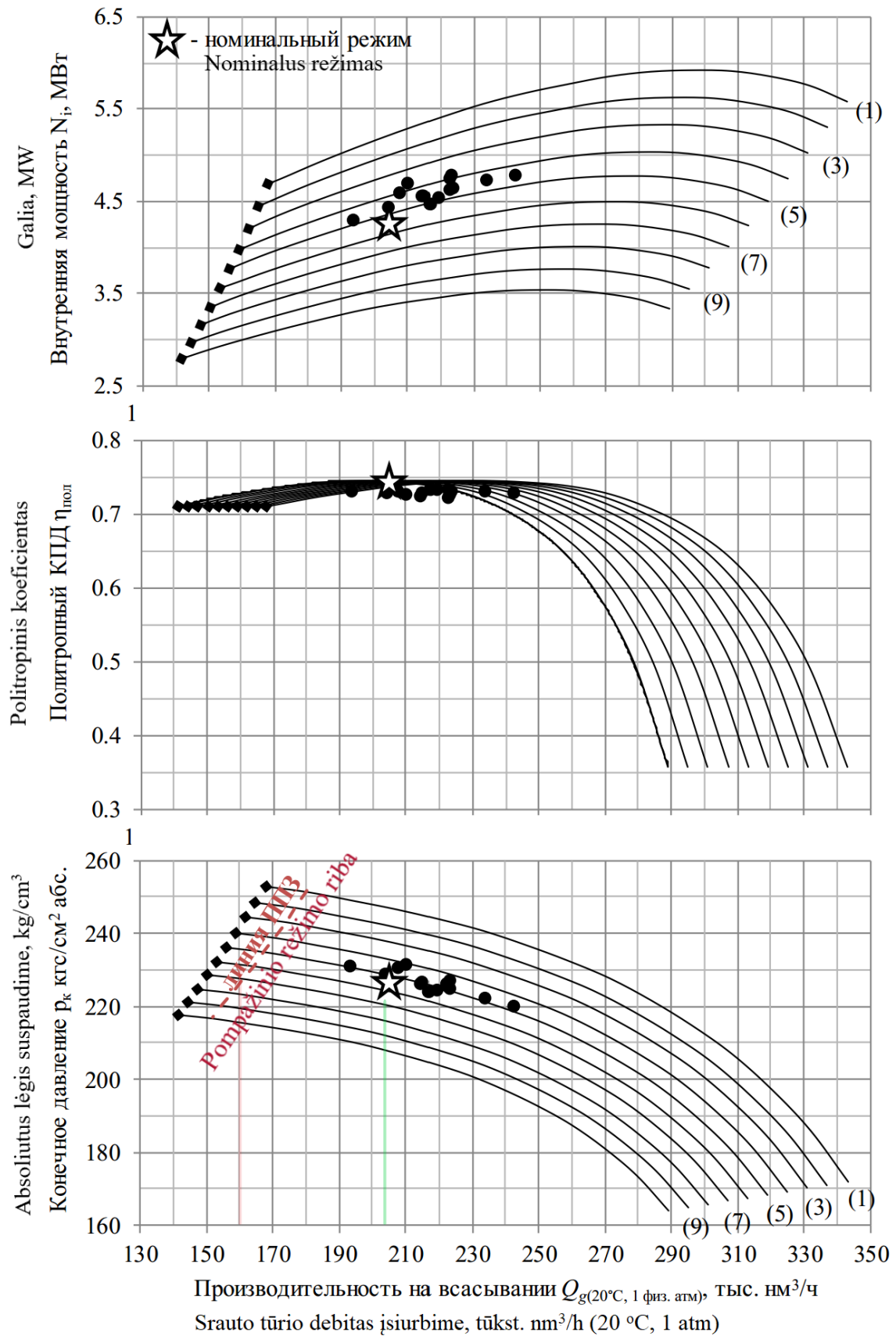
- Įvesti 3 šilumokaičių geometriniai duomenys
- Įtekančio „šviežių“ dujų srauto (AVM) temperatūra 38 °C, slėgis 225 bar, masės debitas 74500 kg/h, molinė sudėtis vieneto dalimis H<sub>2</sub> 0,7341; N<sub>2</sub> 0,246; NH<sub>3</sub> 0,01; Ar 0,004; CH<sub>4</sub> 0,0059.



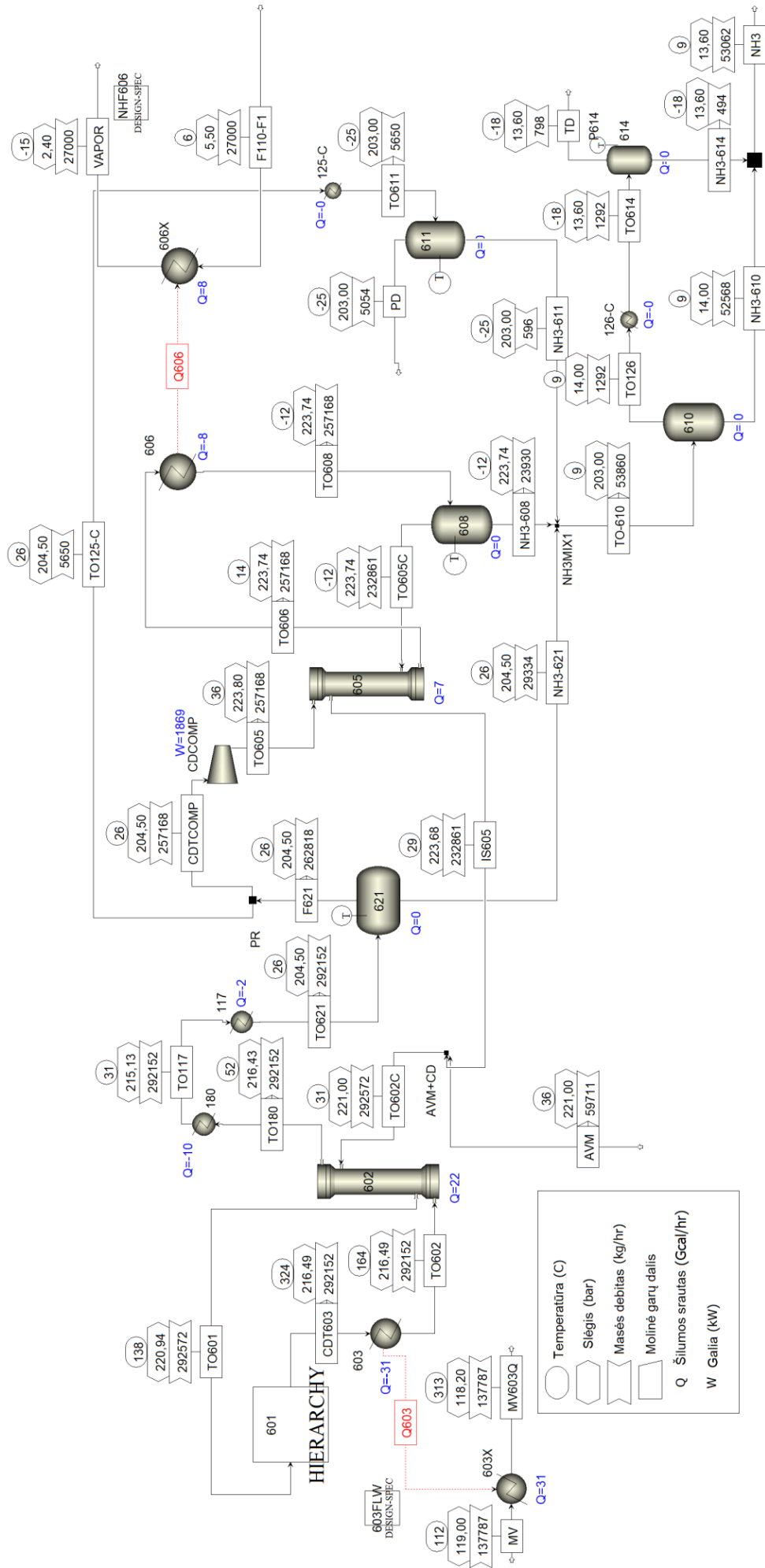
- Cirkuliacinių dujų srauto po antrinės kondensacijos tekančio iš 605 šilumokaičio spėjamieji duomenys: temperatūra 26 °C, slėgis 220 bar, masės debitas 250200 kg/h, molinė sudėtis vieno dalimis H<sub>2</sub> 0,6089 ; N<sub>2</sub> 0,2006; NH<sub>3</sub> 0,026; Ar 0,0625; CH<sub>4</sub> 0,102.
- Sintezės dujų kompresoriaus 103 – J cirkuliacinio laipsnio suspaudimo linijos slėgis 223,8 bar. Pasirinkta kompresoriaus skaičiavimus atlikti naudojant politropinį koeficientą pagal GPSA metodą. Cirkuliacinio laipsnio politropinis koeficientas 0,81 (nustatytas pagal kompresoriaus darbo kreives).
- Visiems separatoriams (621, 608, 611, 614) nustatytas adiabatinis fazių atskyrimas, slėgis separatoriuje nustatomas automatiškai panaudojus „*Transfer*“ funkciją. Pagal šią funkciją nustatyta, kad separatoriaus slėgis yra lygus ištekančio dujinio srauto slėgiui. Pakeitus kompresoriaus parametrus ar pasikeitus srautų slėgiams, separatoriaus slėgis automatiškai pasikeičia.
- Pirmo laipsnio kondensatorius, orinis aušintuvas 180 nebuvo detalizuojamas programoje, t.y. nebuvo nurodyta tiksli geometrija. Kadangi gamykloje jis visuomet dirba maksimaliu režimu, jo nustatymuose buvo nurodyta reikalinga ištekančio srauto temperatūra, kuri atitinka realią išmatuotą temperatūrą gamykloje (apie 30 °C).
- Amoniako garintuvui 117 taip pat buvo nustatyta pastovi ištekančio cirkuliacinių dujų srauto temperatūra. Šiame įrenginyje dujos atiduoda savo šilumą tekėdamos vamzdeliais, kurie būna apsemti skystu amoniaku. Dėl šios priežasties temperatūros skirtumas tarp įeinančio dujų srauto gali būti valdomas tiekiamo skysto amoniako debitu, tačiau, kuomet amoniakas pilnai apsemta vamzdelius, temperatūros skirtumas tarp įtekančio-ištekančio srauto nekinta (jei nesikeičia įtekančio srauto temperatūra). Taigi buvo priimta, kad šiam įrenginiui bus nustatytas nekintantis temperatūrų skirtumas tarp įtekančio ir ištekančio dujų srauto.
- Konvergencijos skaišiavimų metodai: recirkuliaciniams srautams buvo naudojamas tiesioginis metodas su 0,01 tolerancijos riba, „*design spec*“ funkcijos skaičiavimams buvo paliktas „*Secant*“ metodas.
- Amoniakiniam 606 buvo nustatyta, kad ištekančių dujų temperatūra būtų lygi -12 °C.
- Reaktoriaus pirmoje lentynoje įkrauta 35860 kg, o antrojoje įkrovoje 100050 kg KMI katalizatoriaus. Srautai reaktoriuje paskirstyti taip, kad ties pirmos įkrovos pradžia dujų srauto temperatūra lygi 370 °C, ties antros įkrovos pradžia 390 °C (atitinka gamyklos duomenis)
- Maitinantis vanduo įtekantis į 603 šilumokaitį yra 112 °C, slėgis 119 bar.
- Dujų srauto TO602 temperatūra 164 °C (pagal gamyklos duomenis)



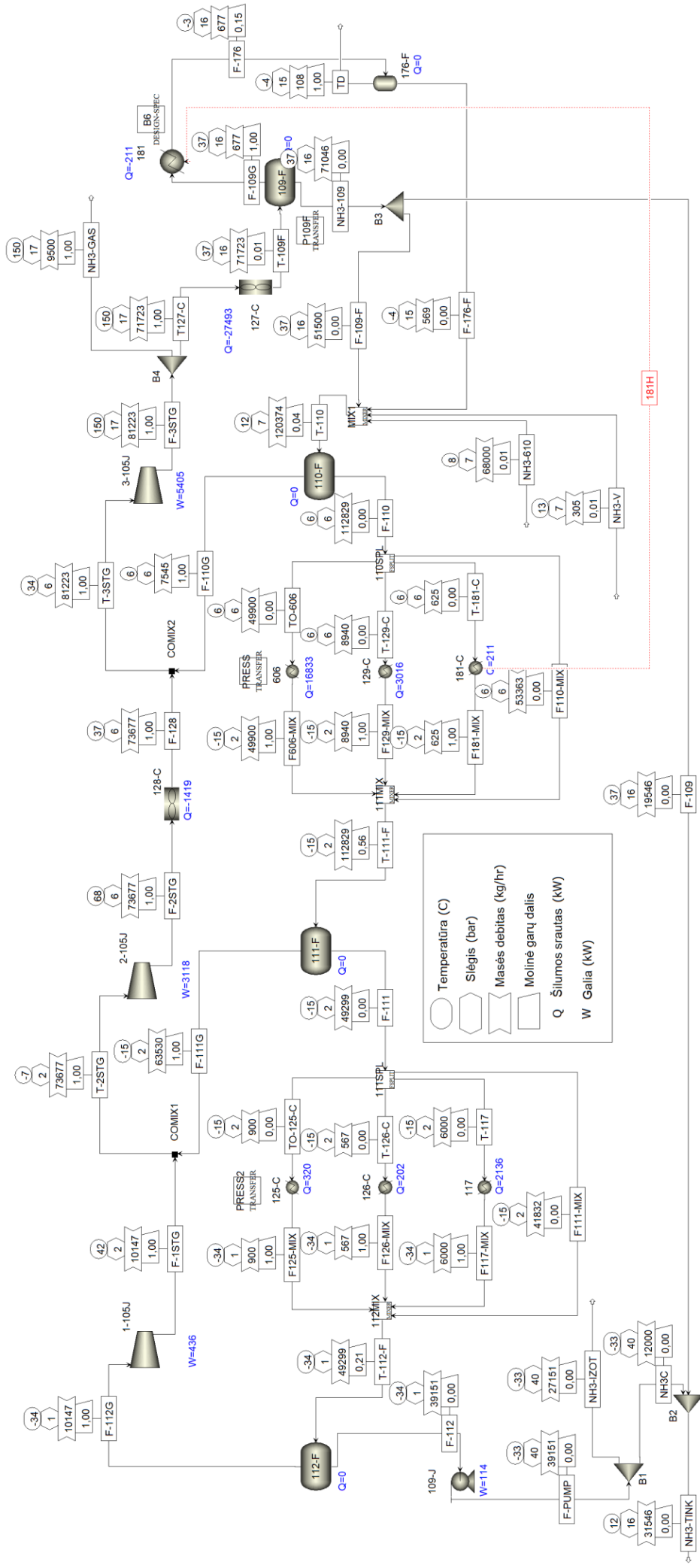
**5 Priedas. Sintezės dujų kompresoriaus 4 suspaudimo laipsnio darbo kreivės. Srautas suspaudime prieš rekonstrukciją (žalia), srautas po rekonstrukcijos (raudona)**



**6 Priedas. Sintezės ciklo simuliacijos srautų parametrai igyvendinus rekonstrukciją.**



7 Priedas. Šaldymo bloko modelio po rekonstrukciją schema ir srautų parametrai „Aspen Plus“ programoje.



## 8 Priedas. Išlaidos žaliavoms

Medžiagos (žaliavos) pavadinimas	Gamybos planas, tonos	Medžiagų sunaudojimo norma gaminiui, m <sup>3</sup>	Medžiagos kaina, Eur/m <sup>3</sup>	Medžiagos poreikis, m <sup>3</sup>	Medžiagų kaštai	
					Gaminio, Eur/t	viso, Eur
<b>Amoniakas</b>	595680					
Gamtinės dujos		655	0,308	390 170 400	202,00	120 326 804

## 9 Priedas. Tiesioginės išlaidos darbo užmokesčiui

Darbininkų skaičius pamainoje	Valandinis atlyginimas, Eur	Gamybos proceso trukmė, val.	Bendras darbo užmokestis, Eur	Atskaitymai VSD, GF, I-DIF Eur
12	13	8760	1 366 560	24188

## 10 Priedas. Tiesioginės išlaidos elektros energijai

Įrengimų variklių suminis aktyvinis galingumas, kW,	Įrengimų metinis efektyvus darbo laikas, val.	Elektros energijos poreikis, kWh	Elektros 1 kWh kaina, Eur	Išlaidos elektros energijai, Eur
7000	8760	61320000	0,25	15 330 000

## 11 Priedas. Naujos įrangos nusidėvėjimo skaičiavimai

Ilgalaikis turas	Įsigijimo vertė, Eur	Normatyvinė eksploataavimo trukmė, metai	Nusidėvėjimo suma, Eur metams					Likutinė vertė, Eur
			1	2	3	4	5	
Sintezės kolona	1 800 000	15	115 200	115 200	115 200	115 200	115 200	<b>1 224 000</b>
Vamzdynas	500 000	15	32 000	32 000	32 000	32 000	32 000	<b>340 000</b>
Šilumokaitis M602	800 000	15	51 200	51 200	51 200	51 200	51 200	<b>544 000</b>
Katalizatorius	1 000 000	8	120 000	120 000	120 000	120 000	120 000	<b>400 000</b>
MV šildytuvas M603	200 000	15	12 800	12 800	12 800	12 800	12 800	<b>136 000</b>
Separatorius M608	280 000	15	17 920	17 920	17 920	17 920	17 920	<b>190 400</b>
Garų katilas M108	700 000	15	44 800	44 800	44 800	44 800	44 800	<b>476 000</b>
Sintezės kompresoriaus rekonstrukcija	500 000	15	32 000	32 000	32 000	32 000	32 000	<b>340 000</b>

Amoniakinis šaldytuvas M606	200 000	15	12 800	12 800	12 800	12 800	12 800	12 800	<b>136 000</b>
<b>Viso:</b>	<b>4 300 000</b>		<b>331 200</b>	<b>331 200</b>	<b>331 200</b>	<b>331 200</b>	<b>331 200</b>	<b>331 200</b>	<b>2 644 000</b>

**12 Priedas. Palūkanų mokėjimo ir paskolos gražinimo planas.**

Rodiklis	Projekto gyvavimo metai				
	1	2	3	4	5
Paskolos suma, Eur	4 301 000	3 440 800	2 580 600	1 720 400	860 200
Metinė palūkanų norma, proc.	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Palūkanos, Eur	146 234	116 987	87 740	58 494	29 247
Paskolos padengimas, Eur	860 200	860 200	860 200	860 200	860 200

**13 Priedas. Sąnaudų pasikeitimas, įgyvendinus projektą.**

Sąnaudų rūšis	Išlaidos/sąnaudos prieš rekonstrukciją/modernizaciją		Išlaidos/sąnaudos po rekonstrukcijos		Išlaidų/sąnaudų pokytis gaminio vienetui, Eur/t
	Viso sąnaudų, Eur	Sąnaudos, tenkančios produkcijos vienetui, Eur/t	Viso sąnaudų, Eur	Sąnaudos, tenkančios produkcijos vienetui, Eur/t	
Išlaidos pagrindinėms medžiagoms	120 326 804	202,00	120 326 804	202,00	0,00
Energijos išlaidos (garui)	64 296 766	107,94	60 453 143	101,49	6,45
Amortizacija (nusidėvėjimas)	0	0,00	331200	0,56	-0,56
Amoniako gamybos apimtis prieš projektą, t	595680				
Amoniako gamybos apimtis projekte, t	595680				
Viso išlaidų ekonomija gaminio vienetui (be amortizacijos), Eur/t	5,90				
Viso išlaidų ekonomija (nuostolis), Eur:					3 512 423

#### 14 Priedas Projekto grynujų pinigų srautų (GPS) skaičiavimas

Rodiklis	Projekto gyvavimo metai					
	0	1	2	3	4	5
Papildomai gauta pelno suma dėl einamųjų išlaidų pasikeitimo (be amortizacijos) gaminio vienetui, Eur/vnt.	0	6,45	6,45	6,45	6,45	6,45
Projektinė amoniako gamybos apimtis, t	595 680	595 680	595 680	595 680	595 680	595 680
Papildomai gauta pelno suma, Eur	0	3 843 623	3 843 623	3 843 623	3 843 623	3 843 623
Finansinė ir investicinė veikla	0	146 234	116 987	87 740	58 494	29 247
Pelnas įvertinus finansinės veiklos sąnaudas, Eur	0	3 697 389	3 726 636	3 755 882	3 785 129	3 814 376
Pelno mokesčio suma, Eur	0	554 608	558 995	563 382	567 769	572 156
Papildomai gauta pelno suma, atskaičius pelno mokesčių, Eur	0	3 142 781	3 167 640	3 192 500	3 217 360	3 242 220
Amortizacijos (nusidėvėjimo) pasikeitimas, Eur	0	331 200	331 200	331 200	331 200	331 200
Mokesčių sumažėjimas dėl amortizacijos, Eur	0	49 680	49 680	49 680	49 680	49 680
Pagrindinės veiklos grynieji einamieji pinigų srautai gamyboje, Eur	0	3 192 461	3 217 320	3 242 180	3 267 040	3 291 900
Finansinės veiklos sąnaudų eliminavimas	0	1 006 434	977 187	947 940	918 694	889 447
Investicijos į ilgalaikį turtą (pagrindinį kapitalą), Eur	-8 602 000					2 644 000
<b>Bendri projekto GPS</b>	<b>-8 602 000</b>	<b>2 186 027</b>	<b>2 240 133</b>	<b>2 294 240</b>	<b>2 348 346</b>	<b>5 046 453</b>



**15 Priedas. Projekto paprasti ir diskontuoti grynieji pinigų srautai (GPS)**

Projekto metai	Paprasti GPS		Diskontuoti GPS	
	metiniai GPS	bendri GPS	metiniai GPS	bendri GPS
0	- 8 602 000	- 8 602 000	-8 602 000,00 €	-8 602 000,00 €
1	2 186 027	- 6 415 973	2 029 736,77 €	-6 572 263,23 €
2	2 240 133	- 4 175 840	1 931 267,42 €	-4 640 995,81 €
3	2 294 240	- 1 881 601	1 836 503,14 €	-2 804 492,67 €
4	2 348 346	466 746	1 745 417,47 €	-1 059 075,21 €
5	5 046 453	5 513 198	3 482 632,92 €	2 423 557,72 €

**16 Priedas. Duomenys apie produkciją.**

Pavadinimas	Mato vnt.	Kiekis per metus
Amoniakas	tonos	595680

**17 Priedas. Kuro ir energijos vartojimas.**

Energetiniai ir technologiniai ištekliai	Matavimo vnt.	Sunaudojamas kiekis per metus	Išteklių gavimo šaltiniai
Elektros energija	MWh	61320	Išoriniai elektros tinklai, gamyklos teritorijoje esančios jėgainės
Gamtinės dujos šiluminei energijai	mln. m <sup>3</sup>	196	Iš dujotiekio

**18 Priedas. Duomenys apie naudojamą žaliavas.**

Žaliavos, cheminės medžiagos ar preparato pavadinimas	Kiekis per metus	Cheminės medžiagos ar preparato klasifikavimas ir ženklavimas		
		kategorija	pavojaus nu- roda	rizikos frazės
Gamtinės dujos	586 mln. m <sup>3</sup>	labai degi	labai degi	R11, R15, R17
Vanduo garų gamybai	2510 tūkst. t	nepavojingas	-	-
Vanduo produkcijai	590 tūkst. t	nepavojingas	-	-
Oras	604 tūkst. t	nepavojingas	-	-

### 19 Priedas. Atliekos ir jų tvarkymas.

Technologinis procesas	Atliekos					Atliekų saugojimas objekte		Numatomi atliekų tvarkymo būdai
	Pavadinimas	kiekis	agregatinis būvis	kodas pagal atliekų sąrašą	Pavojingumas	laikymo sąlygos	didžiausias kiekis (t/m)	
		t/m						
Amoniako sintezė	katalizatorius	157	kietas	160802	Nepavojingas	Nesandėliuojamos, išvežamos 1 kartą per 15 metus	10,5 t	R4 (atlieka gamintojas)
Mašinų tepimas	Panaudoti tepalai	6,0	skystas	130205	H14 pavojingos aplinkai	Nesandėliuojamos, išvežamos 1 kartą per 3 metus	1,0	R13
Mašinų aptarnavimas	Tepaluoti skudurai	1,2	-	150202	H14 pavojingos aplinkai	Laikomi specialiuose konteineriuose, išvežami kas 1 mėnesį.	1,2	R13

### 20 Priedas. Stacionarių aplinkos oro taršos šaltinių fiziniai duomenys

Pavadinimas	Nr.	Taršos koordinatės	Šaltinis aukštis, m	Angos skersmuo, m	Srauto greitis, g/s	Temperatūra, °C	Debitas, Nm <sup>3</sup> /s	Teršalų išmetimo trukmė, val/metus
Paleidžiamasis dujų kaitintuvas	353	1316/1825	24,4	1,02	2,72	850	2,22	48
Vietinė žvakė	392	1910/1230	25,0	0,2	0,45	18	0,014	-

## 21 Priedas. Tarša į aplinkos orą

Veiklos rūšis	Cechas ar gamybos pavadinimas	Taršos šaltinis		Teršalai		Leidžiama tarša		
		Pavadinimas	Nr.	Pavadinimas	Kodas	Mato vnt.	Maksimali riba	Metinė t/metus
Amoniako gamyba	Amoniako cechas. Sintezės blokas	Dujų kaitintuvas 607	353	Azoto oksidai	6044	mg/m <sup>3</sup>	286,5	0,11
			353	Anglies oksidas	6069	mg/m <sup>3</sup>	256,8	0,098
			353	Sieros dvideginis	6051	mg/m <sup>3</sup>	3,15	0,0012
Amoniako gamyba	Amoniako cechas. Sintezės blokas	Vietinė žvakė	392	Amoniakas	134	mg/m <sup>3</sup>	10785,7	0,026
			392	Metanas	4940	mg/m <sup>3</sup>	42,9	0,0001

## 22 Priedas. Bendrieji sklypo rodikliai

Pavadinimas	Mato vienetas	Kiekis	Pastabos
Sklypo plotas	m <sup>2</sup>	27336	-
Asfalto danga	m <sup>2</sup>	14 000	-
Sklypo užstatymo intensyvumas	%	48,7	-

## 23 Priedas. Sklype esantys pastatai ir įrenginiai

Pavadinimas	Žymuo	Plotas, m <sup>2</sup>
Administracinis pastatas	KORPUSAS 01	1032
Kompresorinė	KORPUSAS 02	2040
Reformingo skyriaus lauko įrengimai	KORPUSAS 03	1500
Dujų valymo, metanavimo, šaldymo bloko, sintezės lauko įrengimai	KORPUSAS 04	6528
Siurblinė ir vandens korekcijos blokas. Dirbtuvės. Katilinė	KORPUSAS 05	1400
Sintezės dujų ir amoniako kompresorių vakuuminio ištraukimo blokas	KORPUSAS 06	828

## 24 Priedas. Technologinės įrangos sąrašas

Sklype esančią technologinę įrangą sudaro:

- Dujų pašildytuvas, kuris pastatytas ant metalinių atramų 2 m nuo žemės paviršiaus. Pašildytuvo aukštis 24,4 m. Įrenginys turi 3 aikšteles, kurios įrengtos 1,5 m, 10,4 m ir 11,3 m aukščio atžymose.
- Sintezės kolona. Šis įrenginys pritvirtintas tiesiogiai prie žemės paviršiaus. Kolonos aukštis 30,7 m. Kolona turi 7 aikšteles, kurios įrengtos 6,6 m, 11,95 m, 16 m, 18,6 m, 21,5 m ir 24,75 m aukščio atžymose.
- Cirkuliacinių dujų šilumokaitis. Tai - 17,8 m aukščio įrenginys, turintis 2 aikšteles, atitinkamai 8 m ir 15,6 m aukščio atžymose.
- Maitinančio vandens pašildytuvas – įrenginys sumontuotas ant 2 m aukščio aikštelės. Įrenginio aukštis 4 m. Šalia šilumokaičio yra dvi aptarnavimo aikštelės 4,3 m ir 6,2 m aukščio atžymose.
- Cirkuliacinių dujų šilumokaitis. Tai 13 m aukščio įrenginys, turintis 4 aikšteles 5,6 m, 7,2 m, 11 m ir 12,7 m aukščio atžymose.
- Antrinis skysto amoniako separatorius. Tai 11,5 m aukščio įrenginys pritvirtintas ant metalinės pakylės ir turintis 2 aikšteles, kurios sumontuotos 5,2 m ir 7,2 m aukščio atžymose.
- Prapūtimo dujų kondensacinė kolona. Įrenginys pastatytas ant metalinės pakylės 1 m aukštyje. Jos aukštis 8,2 m. Šalia kondensacinės kolonos, 7,2 m aukštyje įrengta aikštelė.
- Prapūtimo dujų skysto amoniako išgarintuvas. Tai gulsčias aparatas, pastatytas ant metalinės pakylės, kurios aukštis apie 0,4 m, ilgis apie 5 m.

## 25 Priedas. Rizikos veiksnių identifikavimas ir kiekybinis įvertinimas [44], [45], [46], [47], [48], [49]

Rizikos veiksnys, keliantis pavojų saugai ir sveikatai	Rizikos veiksnio atsiradimo ar veikimo vieta	Rizikos veiksnio dydis, matavimo vienetas	Rizikos veiksnio leidžiamas dydis, ribinė vertė, matavimo vienetas	Rizikos veiksnio poveikio trukmė, dažnis	Prevencijos priemonės
<b>Fizikiniai veiksniai</b>					
Statinės elektros pavojus	Technologiniai įrenginiai	-	-	Nuolatos	Naudoti įžeminimą ir įnulinimą

Triukšmas	Kompresijos skyrius, sintezės skyrius	90 dBA	87 dBA	Vykstant gamybai	Apsauginės ausinės ar ausų kaiščiai
Apšvieta	Įrengimų aikštelės	300 lx	200 lx	Nuolatos	Rizika priimtina
Aukšta temperatūra	Technologiniai įrenginiai	500 °C	45 °C	Vykstant gamybai	Įrenginių izoliacija, futeruotės.
<b>Cheminiai veiksniai</b>					
Amoniakas (NH <sub>3</sub> )	Technologiniai įrenginiai	2 mg/m <sup>3</sup>	14mg/m <sup>3</sup> (IPRD)	Vykstant gamybai	Izoliuojanti dujokaukė
Vandenilis (H <sub>2</sub> )	Technologiniai įrenginiai	-	-	Vykstant gamybai	Izoliuojanti dujokaukė
Metanas (CH <sub>4</sub> )	Technologiniai įrenginiai	55 mg/m <sup>3</sup>	300 mg/m <sup>3</sup>	Vykstant gamybai	Izoliuojanti dujokaukė
<b>Fiziniai veiksniai</b>					
Slėginiai indai	Technologiniai įrenginiai	230 bar	0,5 bar	Vykstant gamybai	Apsauginiai vožtuvai, patikros
Besisukančių įrengimų dalys	Amoniakos siurblys	-	-	Vykstant gamybai	Pakankama darbo erdvė; įrenginių techninės būklės tikrinimas ir palaikymas; atitvarų ir apsaugų naudojimas
<b>Ergonominiai veiksniai</b>					
Netinkama poza	Centrinis valdymo pultas	Sėdimas darbas 80 % darbo laiko	Sėdimas darbas 25% darbo laiko	Pamainos metu	Specialios pertaukos (kas 2 valandas po 10 min)

## 26 Priedas. Medžiagų gaisrinio pavojingumo rodikliai

Medžiagos pavadinimas	Sunaudojama (pagaminama) per parą	Pliūpsnio temperatūra, °C	Sprogumo ribos		Savaiminio užsidegimo temperatūra, °C
			apatinė	viršutinė	
Gamtinės dujos	~1500000 m <sup>3</sup>	-188	5	15	530
Vandenilis	~111000 kg	-	4	77	510
Amoniakas	~1632000 kg	-	16	28	650

## 27 Priedas. Pastatų ir išorinių įrenginių kategorijos pagal sprogo ir gaisro pavojų [53]

Objekto, kuriam suteikiama kategorija, klasifikuojama pavojinga vieta, pavadinimas	Pastatų, patalpų kategorijos pagal sprogo ir gaisro pavojų	Sprogimui pavojinga zona	Sprogimo ir gaisro atžvilgiu pavojingų mišinių kategorija	Požymis, nulemiantis kategoriją, pavojingos zonos vietą
Amoniako sintezės technologiniai lauko įrenginiai	A <sub>sgi</sub>	2 – oji zona	IIC – TI – IIA – TI	Dirbant normaliuoju režimu sprogi aplinka nesusidaro. Lengvai užsiliepsnojantis medžiagų mišinys gali susidaryti avarijų metu.
Administracinis pastatas, centrinio valdymo pulto patalpa	E <sub>g</sub>	-	-	Naudojamos nedegios medžiagos, patalpa nepriskiriama jokiai kategorijai.
Kompresorinės pastato	A <sub>sg</sub>	2 – oji zona	IIA – TI	Dirbant normaliuoju režimu sprogi aplinka nesusidaro. Lengvai užsiliepsnojantis medžiagų mišinys gali susidaryti avarijų metu.

## 28 Priedas. Medžiagos su kuriomis susiduriama technologijoje ir jų ribinės koncentracijos

**Amoniakas** (CAS – 7664 – 41 – 7). Toksiškas, gali būti skystos arba dujinės fazės. Normaliomis sąlygomis yra aštraus kvapo, degios dujos, su oru sudarančios sprogstančius mišinius. Sprogstamumo ribos 15 – 28 % tūrio (ore). IPRD – 14 mg/m<sup>3</sup>, TPRD – 36 mg/m<sup>3</sup>. Amoniakas labiausiai dirgina viršutinius kvėpavimo takus, esant didelei koncentracijai, sužadina centrinę nervų sistemą ir sukelia traukulius.

**Azotas.** Bespalvės, bekvapės, inertinės dujos. Azotas yra pagrindinis oro komponentas, sudarantis 78 % oro tūrio. Azoto koncentracija ore padidėja ten, kur technologiniai aparatai ir vamzdynai yra prapučiami azotu. Tradiciniu požiūriu azotas nėra nuodas, tačiau rizika padidėja tada, kai azoto koncentracija ore viršija 80 %. Tokiu būdu ore deguonies lieka 18 % ir tai kelia grėsmę žmogui. Oro, kuriame yra sumažėjęs deguonies kiekis, įkvėpimas sukelia sąmonės netekimą po vieno ar dviejų įkvėpimų. Kvėpuodamas asmuo nejaučia, kad deguonies ore yra mažiau.

**Vandenilis.** Bespalvės, bekvapės, lengvai užsidegančios dujos. Savaiminio užsidegimo temperatūra 400 °C. Sprogstamumo ribos mišiniuose su oru 4,1 – 74,2 % tūrio. Vandenilis nėra nuodingos dujos, tačiau esant didesnei koncentracijai, sumažėja deguonies koncentracija ore.

**Metanas.** Bespalvės, bekvapės dujos. Dega beveik nematoma liepsna. Susimaišiusios su oru, sprogstą. Sprogstamumo ribos 5 – 15% tūrio. Pavojingos, kai koncentracija yra didelė, nes išstumia iš oro deguonį.

**Katalizatoriai.** Tai medžiagos pagreitinančios chemines reakcijas, o pačios pasiliekančios nepakitusios. Žmogaus sveikatai yra žalingos įvairių katalizatorių dulkės.

### 29 Priedas. Projektuojamo objekto regos darbų kategorija ir norminė apšvieta

Vieta	Regos darbų charakteristika	Mažiausio matomo objekto dydis, mm	Regos darbų kategorija	Mažiausia ribinė vertė, lx	Natūralus apšvietimas, NAK, proc.	Vykdomų darbų rūšys
Centrinis valdymo pultas	Vidutiniškai tikslūs	0,5 – 1,0	IV	300	3	Darbas prie videoterminalų
Technologinių įrengimų aikštelės	Netikslūs	Daugiau kaip 5,0	VI	100	3	Veikiančių lauko įrengimų apžiūra

### 30 Priedas. Darbo patalpos komfortinės sąlygos.

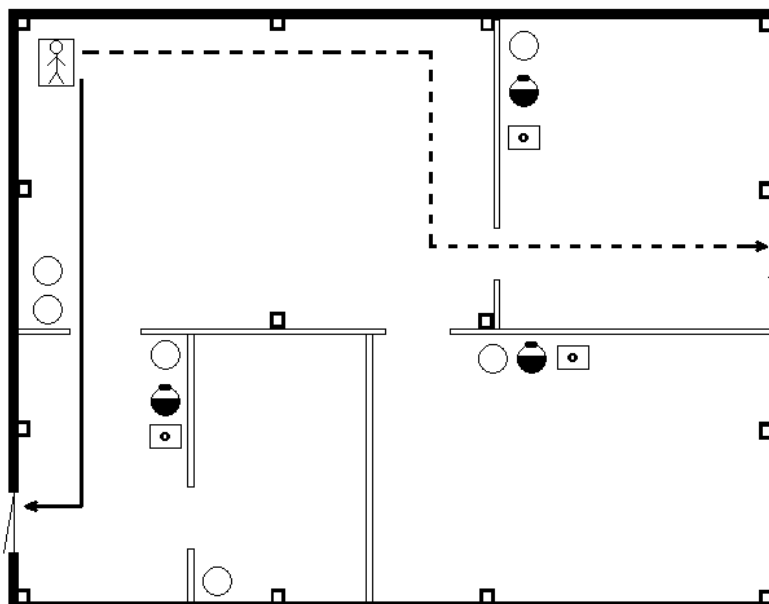
Metų laikotarpis	darbų kategorija	Oro temperatūra, °C	Oro santykinis drėgnumas, %	Oro judėjimo greitis (ne daugiau kaip), m/s
Šaltasis	Ib	21 - 23	40 - 60	0,1
Šiltasis	Ib	22 - 24	40 - 60	0,2

### 31 Priedas. Gaisro klasė ir gesinimui tinkanti medžiaga [52]







Gaisro klasė	Gaisro Charakteristika	Gesinimo medžiaga					
		Vanduo	Putos	Dujos	Milteliai		
					ABC tipo	BC tipo	D tipo
A	Kietųjų medžiagų gaisrai	+	+	-	++	-	-
B	Skystųjų arba galinčių suskystėti kietųjų medžiagų gaisrai	-	++	+	++	++	-
C	Dujų gaisrai	-	-	+	++	++	-
D	Metallų gaisrai	-	-	-	-	-	++

„++“ veiksmingiausia; „+“ veiksminga; „-“ ne tokia veiksminga.

### 32 Priedas. Kompresorių salės evakuacijos planas



#### Sutartiniai žymėjimai:

-  Jūs esate čia
-  Gesintuvas
-  Gaisrinis čiaupai
-  Gaisrinės signalizacijos jungiklis
-  Pagrindinis evakuacijos kelias
-  Atsarginis evakuacijos kelias